

INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTICULA NO PROCESSO DE COLAGEM DE FITAS DE ALUMINA

F. P. Santos (1), E. Gambin (2), R. M. Rocha (2)

¹ Escola de Engenharia de Lorena-EEL-USP

² Instituto de Aeronáutica e Espaço-Divisão de Materiais (AMR)

Pça. Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50-S. José dos Campos-SP-12228-904

rosa.rocha11@gmail.com

RESUMO

A técnica de colagem de fitas (tape casting) foi utilizada para produzir substratos de Al_2O_3 . Características dos pós, como área específica e distribuição do tamanho de partículas, afetam a formulação das suspensões para o processo de colagem de fitas. O presente trabalho traz um estudo da formulação em meio aquoso com pós de alumina com diferentes características de tamanho de partícula e morfologia. Foram utilizadas duas aluminas de fabricantes diferentes, com distribuição de tamanho de partícula diferente, uma sub-micrométrica e outra micrométrica. Foi utilizado meio aquoso e ligante de emulsão de látex acrílico como base para a preparação das suspensões. Foram avaliadas suspensões com diferentes concentrações de carga de sólidos, medido o potencial zeta e viscosidade das suspensões. A suspensão preparada com a alumina micrométrica necessitou de uma menor concentração de sólidos, menor concentração de ligante e dispersante na sua formulação em relação a suspensão com alumina sub-micrométrica para obtenção de fitas com boas características.

Palavras-chave: Al_2O_3 , colagem de fitas, tamanho de partículas, sinterização.

INTRODUÇÃO

Tape Casting (colagem de fitas) é uma técnica que permite a obtenção de placas cerâmicas de baixa espessura e com grande área superficial ⁽¹⁾. As placas obtidas neste processo podem ser aplicadas na indústria eletroeletrônica e em eletrodos de célula combustível, por exemplo. A colagem de fita pode ser dividida em duas etapas básicas: o preparo de uma suspensão e a colagem desta sobre uma superfície fixa ou móvel.

O preparo da suspensão é a fase mais crítica do processo, já que suas características influenciam no arranjo das partículas a verde e isso determina o comportamento durante a sinterização e as propriedades finais da fita ⁽²⁾. Uma suspensão cerâmica pode ser definida como uma mistura de pó e líquido, aquoso ou não, com uma eventual adição de aditivos, orgânicos ou inorgânicos ⁽³⁾.

Em geral as suspensões para *Tape Casting* são feitas com solvente orgânico, porém a volatilidade e a toxicidade dos solventes orgânicos são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde além de serem de difícil reciclagem. Por isso o desenvolvimento de um sistema usando água como solvente é desejável, pois as suspensões aquosas têm a vantagem de não ser inflamável nem tóxico e mais viável economicamente ⁽⁴⁾.

Para bons resultados é necessário que o pó esteja bem disperso e a suspensão apresente boa estabilidade, e isso é obtido com a adição de defloculantes, sendo que os orgânicos possuem poder defloculante mais elevado ⁽⁵⁾. Um defloculante bastante utilizado para dispersão de alumina é o Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz), que é um dispersante polieletrólito a base de ácido carbônico que tem sido usado com sucesso para dispersar alumina ⁽⁶⁾.

A estabilidade da suspensão está relacionada com as forças de atração entre as partículas e isso é controlado pelo estudo do potencial zeta relacionado à alteração de pH na solução ^(7,8). O potencial zeta é uma propriedade física que é exibida por qualquer partícula em suspensão e é sensível a mudanças de pH de acordo com o material analisado.

O presente trabalho traz um estudo da formulação em meio aquoso com pós de alumina com diferentes características de tamanho de partícula e morfologia. Para isso foi avaliado a influencia do Dolapix CE 64 na suspensão das aluminas e por conseqüência nas características das fitas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados os pós comerciais de Al_2O_3 CT-3000 SG-Almatis- e APC 3017 da Alcoa-Brasil. O solvente utilizado foi H_2O deionizada. O defloculante foi o Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz) que é um polieletrólito a base de ácido carbônico. O ligante utilizado foi à base de emulsão de látex acrílico Mowilith DM 765 (Clariant) que consiste em pequenas partículas de polímero dispersas em água, sendo o sólido correspondente a 50% em peso. Os pós de Al_2O_3 e a emulsão de látex (Mowilith) foram analisados para a determinação da distribuição do tamanho de partícula pela técnica de espalhamento de luz dinâmica (equipamento: NanoPlus-Particulate Systems).

Antes do preparo da suspensão é necessário que o pó de alumina fique numa estufa à 110° por 24h para que seque totalmente. Na Tabela I estão listadas as composições testadas com a % de sólidos em massa e em volume. O dispersante é misturado à água para então ser misturado ao pó de alumina num pote com bolas de alumina, que em seguida é vedado e levado ao moinho de bolas por 24 h para homogeneização da mistura. Foram testadas as adições de 0,5 e 1,0 % em massa de dolapix em relação a Al_2O_3 na suspensão inicial.

Tabela I- Formulações das fitas de Al_2O_3 a base de água.

código	% Al_2O_3 etapa 1	% aglomerante etapa 2	% sólidos na suspensão	
			% massa	% vol.
80-7	80,0	7,0	76,98	50,10
80-10		10,0	75,87	50,09
83-7	83,0	7,0	79,57	53,90
83-10		10,0	78,30	53,54

Terminado o tempo de mistura o conteúdo do pote é transferido para um béquer que então recebe a quantidade de ligante desejado e misturado num agitador magnético por 20 min. Em seguida a suspensão é levada para a colagem da fita em um equipamento de tape casting (TTC-1200 Table Top Tape Caster). O processo de colagem de fita utiliza um filme (mylar recoberto com silicone) da esteira à uma velocidade de 36 cm/min e é deixada secando a temperatura ambiente. Após

secagem, a fita é removida do filme e cortada em placas de 2,5 x 2,5 cm. Estas placas são medidas e pesadas para a determinação da densidade a verde. A queima dos orgânicos foi realizada em forno mufla (EDG3-PS) com programa de aquecimento de 1 °C/min até 1000 °C e patamares a 200°C/2h, 300 °C/1h. Para a determinação desta programação, foi realizada análise termogravimétrica (TG-Perkin Elmer) em duas composições, 83-7 e 83-10 da alumina CT300. Terminada a remoção dos orgânicos, as fitas foram sinterizadas em forno de resistência Kanthal à 1550°C/1h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Foram medidas as densidades a verde das placas pelo método geométrico e das placas sinterizadas foi determinada pelo método de Arquimedes. O estudo do potencial zeta com variação do pH foi feito para o ligante Mowilith e para o pó de Al₂O₃ disperso em água deionizada sem defloculante e com 0,5 % e 1,0 % de defloculante (Dolapix). Para realizar os testes da Al₂O₃ foram preparadas soluções contendo 2 g de pó cerâmico, 18 g de água e 0,5 % e 1,0 % em massa de Dolapix em relação à alumina. O defloculante Dolapix foi diluído para facilitar a adição nas suspensões de Al₂O₃, sendo preparada uma solução com 2 % em massa do defloculante. O equipamento utilizado para os ensaios foi o NanoPlus zeta/nano particle analyzer (Particulate Systems).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 é apresentada a distribuição do tamanho de partículas das Al₂O₃ e do Mowilith. No estudo de distribuição de partículas ficou claro que tanto a Al₂O₃ CT-3000 quanto o Mowilith apresentam tamanhos reduzidos de suas partículas, menores que 0,5 µm e uma distribuição coerente e uniforme das partículas. A distribuição da alumina APC-3017 já se encontra numa escala micrométrica com tamanho médio de partícula superior a 1 µm.

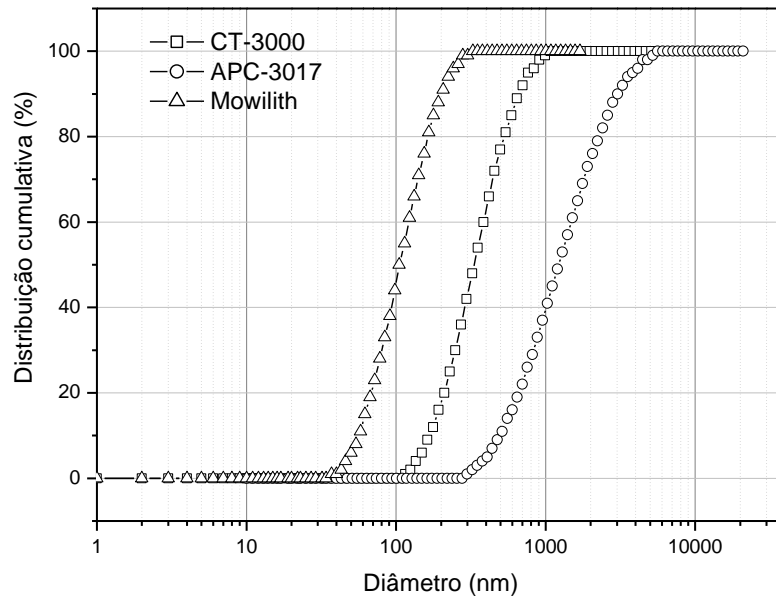


Figura 1 – Distribuição de tamanho de partículas do ligante Mowilith e das Aluminas CT-3000 e APC-3017.

O tamanho médio de partícula dos materiais e o tamanho a 10, 50 e 90 % da curva de distribuição estão apresentados na Tabela II.

Tabela II: Distribuição de tamanho de partículas dos pós de Al_2O_3 e do Mowilith.

Material	D médio (nm)	D 10%- (nm)	D (50%) (nm)	D (90%) (nm)
CT-3000	388,0	173,8	329,0	635,0
APC-3017	1534,7	558,1	1216,6	2804,7
Mowilith	121,8	55,2	105,0	199,1

Na Fig. 2 estão representadas as variações de Potencial Zeta com o pH e do Mowilith e da Al_2O_3 sem dolapix e com adições de 0,5 e 1,0 %. A Fig. 2a corresponde as curvas da CT-3000 e a Fig. 2b da APC-3017. Com estas curvas, pode se avaliar o efeito do Dolapix na superfície das aluminas e o que se espera da interação alumina-Dolapix-Mowilith com a mudança de pH na suspensão. Preparando suspensões próximas do pH 8, observa-se o potencial da CT-3000 variando de -30 a -45 mV para adições de 0,5 e 1,0 de dolapix respectivamente. A APC-3017 valores de potencial em modulo maiores, variando de -40 a -50 mV.

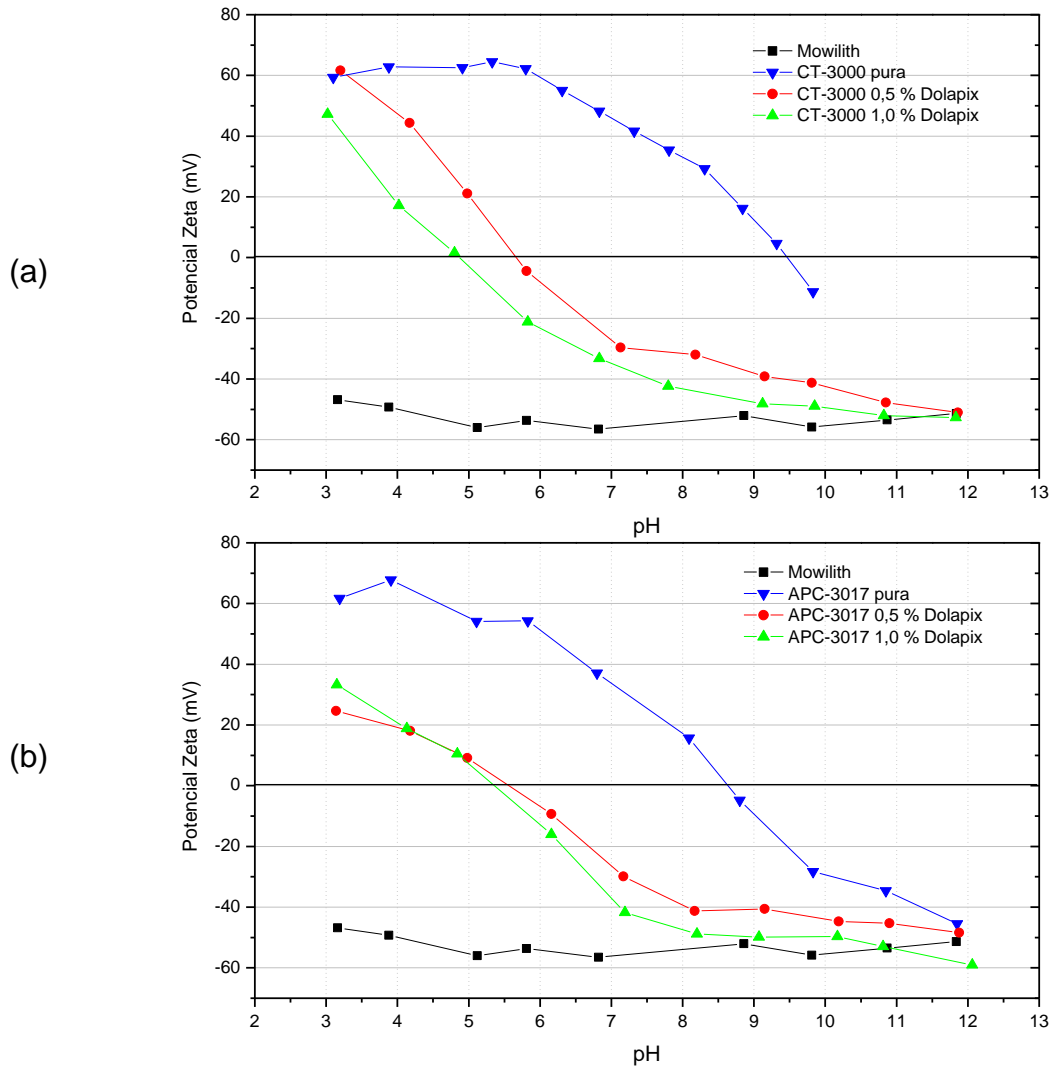


Figura 2 – Variação de Potencial Zeta com pH para as amostras de Al₂O₃ pura e com 0,5 e 1,0 % de Dolapix e ligante Mowilith: (a) Al₂O₃ CT-3000 e (b) APC - 3017.

Na Tabela III estão apresentados o ponto isoelétrico das aluminas puras e com 0,5 e 1,0 % de Dolapix.

Tabela III- Valores do potencial isoelétrico das Al₂O₃ puras e com adição de Dolapix.

Material	Ponto isoelétrico (pH)	
	CT-3000	APC-3017
Al ₂ O ₃ Pura	9,47	8,64
Al ₂ O ₃ -0,5% Dolapix	5,68	5,62
Al ₂ O ₃ -1,0-% Dolapix	4,87	5,47
Mowilith	0,0	

As fitas produzidas com melhores resultados finais de flexibilidade, sem rachaduras e floculação na suspensão foram produzidas com as seguintes composições:

CT-3000: a concentração de 83 % de sólidos e adição de 7% de ligante. A adição de 0,5 % de dolapix gerou uma suspensão floculada, apresentando uma fita com muitos defeitos (Fig 3^a). No entanto a adição de 1,0 % de dispersante proporcionou uma fita homogênea e sem rachaduras (Fig. 3b)

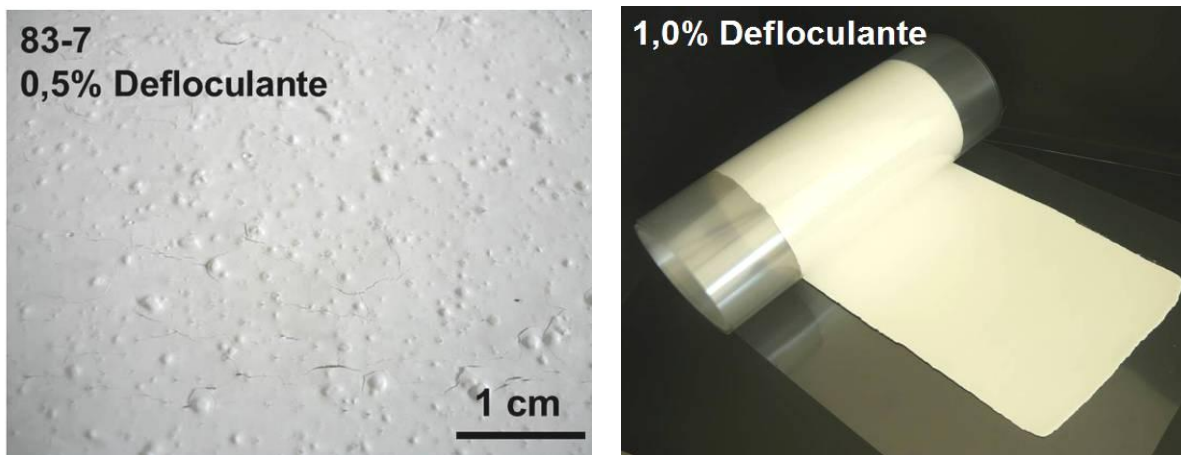


Figura 3- Imagens de fitas de Al_2O_3 CT-3000 com ligante Mowilith e 0,5 e 1,0 % de dispersante.

APC-3017: Para a alumina micrométrica foi necessária uma concentração inicial de sólidos de 80% em massa e 7% de ligante. A adição de 1,0% de ligante levou a uma fita sem defeitos, porém muito aderida ao substrato plástico, dificultando a remoção da fita. Já com 0,5 % de ligante a fita apresentou fácil destacamento do substrato (Fig. 4).

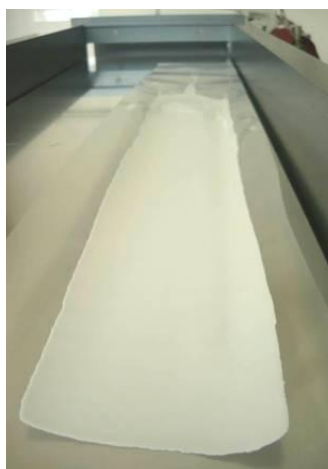


Figura 4- Imagem da fita de Al_2O_3 APC-3017 com 7% de ligante Mowilith e 0,5 % de dispersante.

Na Fig. 5 são apresentadas as curvas de TG das fitas 83-7 e 83-10 da CT-3000. Observa-se que a perda de massa total ocorre abaixo de 550 °C e os valores estão próximos dos teóricos. Foram identificados três pontos com taxa máxima de perda de massa a 250, 350 e 500 °C. Com estas informações, foi estabelecido o programa de aquecimento para a etapa de remoção de orgânicos das fitas.

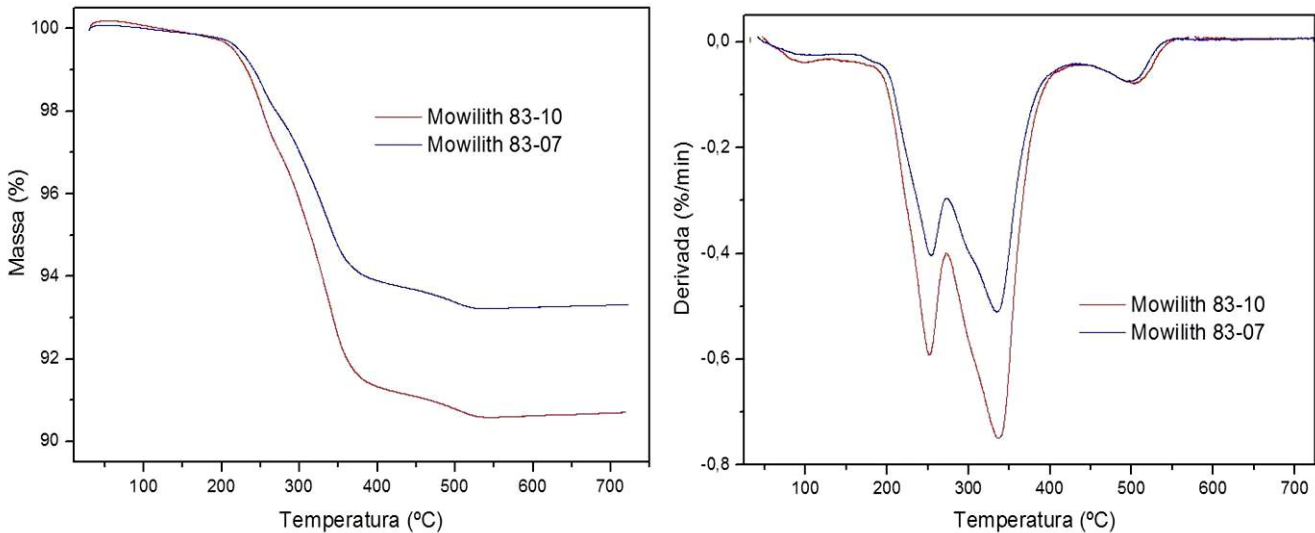


Figura 5- Curva de TG e curva de derivada das fitas 83-10 e 83-7 da CT-3000.

Seguindo o programa de remoção de orgânicos e sinterização a 1550 °C/1h foram obtidas placas cerâmicas para determinação da densidade a verde e sinterizada (Fig. 6)

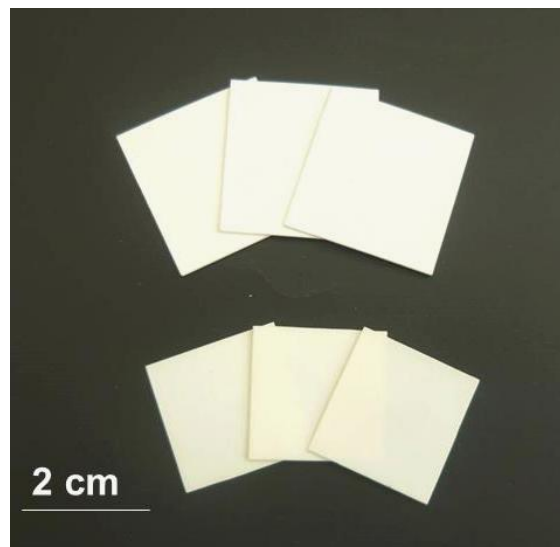


Figura 6 – Placas de Al_2O_3 a verde e após sinterização a 1550 °C/ 1h.

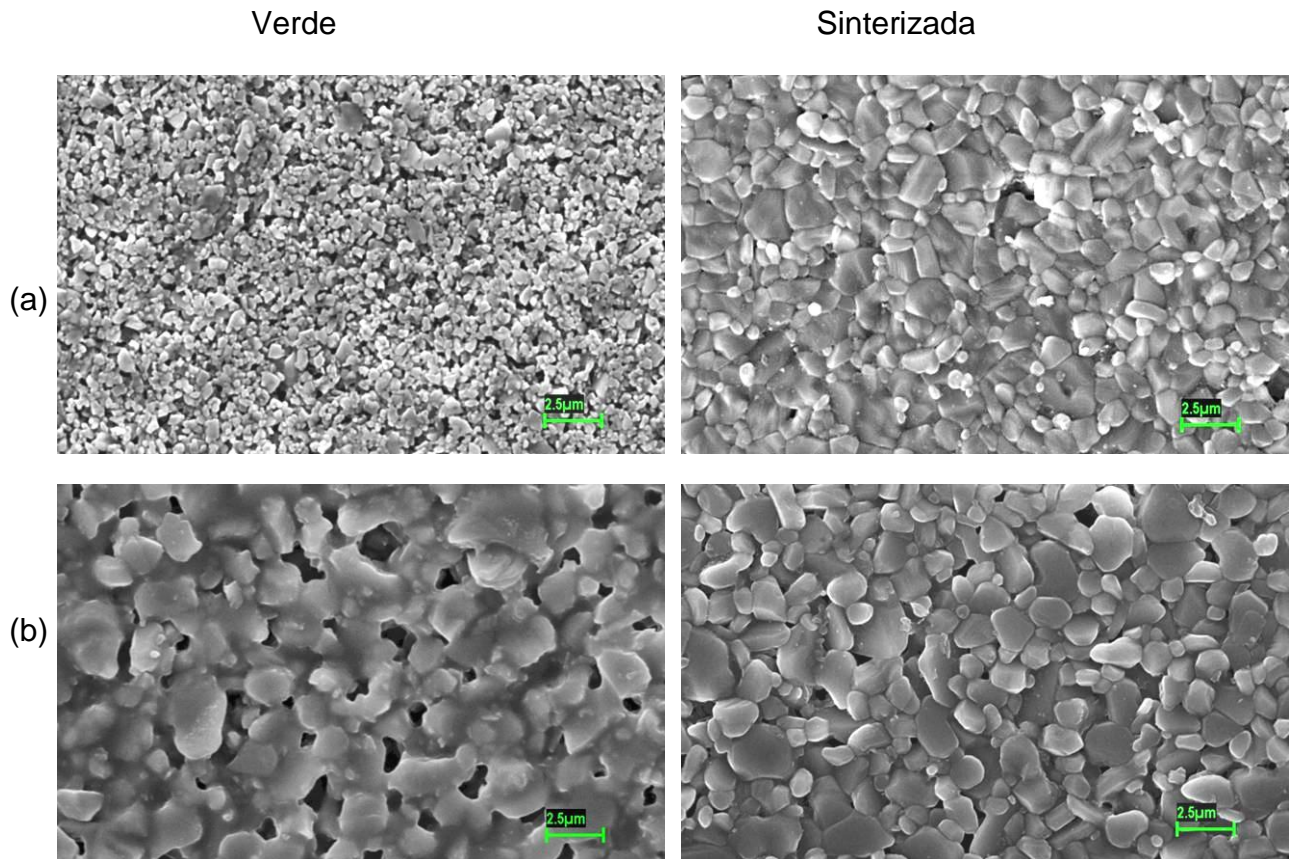


Figura 7 – Micrografias das placas a verde e sinterizada: (a) CT 3000, (b) APC 3017.

Na Fig. 7 são apresentadas micrografias de MEV das superfícies das placas das duas aluminas a verde e sinterizada. Pode-se observar a diferença no tamanho de partícula das aluminas nas fitas a verde e o tamanho de grãos após a sinterização. Na fita a verde da APC -3017 observa-se mais facilmente a presença do ligante, indicando que a concentração de 7% ainda possa ser alta para esta alumina. Ambas as aluminas apresentam microestrutura homogênea após sinterização, sem crescimento anormal dos grãos. No entanto a microestrutura da APC-3017 apresenta mais aberta com maior presença de porosidade.

Na Tabela IV são apresentados os valores de densidade a verde e sinterizada para as duas aluminas. A densidade a verde das duas fitas ficaram bem próximas, indicando um bom nível de empacotamento das partículas. No entanto a densidade da APC-3017 sinterizada ficou bem inferior a CT -3000. Esta baixa densificação pode ter sido causada pela baixa reatividade desta alumina.

Tabela IV- Resultados de densidade a verde e densidade hidrostática das fitas obtidas com a CT -3000 e APC- 3017.

<i>Fita</i>		<i>Densidade a Verde</i>		<i>Densidade Hidrostática</i> <i>1550 °C/1h</i>	
		<i>g/cm³</i>	<i>%DT</i>	<i>g/cm³</i>	<i>%DT</i>
CT-3000	83-7	2,32 ± 0,02	58,4	3,74 ± 0,05	94,2
APC-3017	80-7	2,36 ± 0,04	59,3	3,16 ± 0,03	79,4

CONCLUSÕES

Foram obtidas fitas de Al₂O₃ pela técnica de *tape casting*, utilizando elevada concentração de sólidos e aplicação de emulsão de látex acrílico como aglomerante, utilizando duas aluminas diferentes em distribuição de tamanho de partícula. As fitas apresentaram boa flexibilidade com espessuras relativamente altas (~ 500 µm), que puderam ser cortadas e sinterizadas sem apresentar empenamento. Foi necessária a adição de dispersante na concentração de 1,0 % em relação a Al₂O₃ CT-3000 para garantir que a fita não trincasse durante a secagem, e 0,5 % para a APC-3017 para que a fita não ficasse aderida ao substrato plástico do processo. A fita com a CT-3000 apresentou densificação de 94,2 % da DT, ao passo que a APC-3017 apresentou apenas 79,4 %.

AGRADECIMENTOS

Projeto MAEAR Finep: 01.12.0211.00 e bolsa de iniciação científica CNPQ: 161235/2012-3.

REFERENCIAS

- [1] HORTZA, D. "ARTIGO REVISÃO: Colagem de Folhas Cerâmicas"; Cerâmica, v. 43 p. 283-284, 1997.

- [2] DIAS, T.; SOUZA, D. P. F., "Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita"; Revista Matéria, v. 13, n. 3, p. 448-461, 2008.
- [3] DINGER, D. R., "Rheology for ceramists", Kearney: Morris Publishing, 2002.
- [4] YUPING, Z.; DONGLIANG, J.; GREIL, P., "Tape casting of aqueous Al₂O₃ slurries"; Eur. Ceram. Soc., p. 1691, 2000.
- [5] GOMES, C. M. "Avaliação do comportamento reológico de suspensões cerâmicas triaxiais utilizando abordagem do delineamento de misturas". Dissertação de mestrado. Florianópolis, 2004.
- [6] RAO, S. P.; TRIPATHY, S. S.; RAICHUR, A. M., "Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64", Colloids. Surf. A, p. 553, 2007.
- [7] ZHANG, N.; LIANG, B.; CUI, X.; KAN, H.; LIU, H., "Effect of Polyacrylic Acid Addition on Rheology of SiC-Al₂O₃-ZrO₂(3Y) Mixed Suspensions" Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2013.
- [8] RAHAMAN, M. N., "Ceramic Processing": Boca Raton, FL.: Taylor and Francis, 2007.

EFFECT OF PARTICLE SIZE ON THE ALUMINA TAPE CASTING PROCESS

ABSTRACT

Tape Casting technique was applied to produce Al₂O₃ substrates. Powder characteristics such as specific area and particle size distribution affects the slurries formulation used in tape casting. The present work studies the formulation in aqueous medium with alumina powders with different particle size and morphology. Two aluminas from different manufacturer were used, with different particle size distributions, one sub-micrometric and other micrometric. Aqueous medium and an acrylic latex emulsion were used as the base for the slurries preparation. Slurries with different solid concentration and binder were produced. Slurries prepared with the micrometric alumina need lower solids concentration, binder and dispersant in its formulation so that tapes with good physical aspects could be obtained.

Key-words: Alumina, tape casting, slurry formulation.