

Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita

Thiago Dias¹, Dulcina P. F. de Souza¹

¹Laboratório de Preparação e Caracterização Elétrica de Cerâmicas – LaPCEC – DeMA/UFSCar Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPG-CEM / UFSCar CP: 676. Rod. Washington Luis, Km 235 – São Carlos – SP.

e-mail: thiagodias@iris.ufscar.br, dulcina@power.ufscar.br

RESUMO

Placas cerâmicas densas, com espessuras variando entre 10 µm e ~ 1 mm, podem ser obtidas pela técnica de colagem fita que é uma técnica de conformação cerâmica, de custo relativamente baixo. A etapa mais crítica deste processo de conformação é a preparação de suspensões com elevado teor de sólidos, ~ 30% em massa, e, também, elevado teor de aditivos orgânicos, tais como ligante e plastificante. Dentre os vários produtos cerâmicos que podem ser produzidos pela técnica de colagem de fita, substratos eletrônicos e eletrólitos planares para pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) destacam-se pelo elevado consumo e pelo valor agregado, respectivamente. Neste trabalho, a quantidade apropriada de aditivos em suspensões de alumina e suspensões de zircônia estabilizada com ítria (8 e 10% em mol) foi determinada através da avaliação do comportamento reológico das suspensões. Embora exista semelhança no tamanho médio de partículas das matérias primas, foi determinado que cada matéria prima necessita de quantidade específica de aditivos orgânicos para conferir às suspensões o comportamento pseudoplástico. Placas obtidas pela colagem das suspensões foram analisadas antes e após a sinterização. Os resultados obtidos mostram que a densidade, o tamanho de grão e a distribuição de poros são sensíveis ao teor de ligante. O tamanho de grão das placas é menor que os grãos desenvolvidos em peças obtidas por prensagem e, por consequência, a incidência de poros intragranulares também é muito menor.

Palavras-chaves: colagem de fita, zirconia, alumina, PaCOS, substratos.

Ceramic sheets obtained by tape casting

ABSTRACT

Dense ceramic sheets with thickness range between 10 µm and 1 mm can be obtained through tape casting that is a low cost ceramic forming technique. The critical step of this forming process is the preparation of suspension with high solid content, 30 weight %, and also high content of organic additives like as binder and plasticizer. Among the several ceramics products that can be produced through tape casting, electronic substrates and planar electrolytes for solid oxide fuel cells (SOFCs) stand out because of high consumption and the aggregate value, respectively. In this work the appropriated amount of additives for alumina and yttria stabilized zirconia (8 and 10 mol%) suspensions was determined through the rheological behavior. Although the raw materials possess similar average particle size it was found that specific amount of organics additives is required for each suspension for developing pseudoplastic behavior. Sheets prepared through tape casting were analyzed before and after sintering. The results show that the density, grain size, and pores distribution are sensitive to the binder amount. The sheet grain size is smaller than that one developed in ceramic body prepared through pressing and, consequently, smaller is the incidence of intragrain pores.

Keywords: tape casting, zirconia, alumina, SOFC, substrates.

1 INTRODUÇÃO

A Figura 1 é uma representação do processo de colagem de fitas e ilustra os princípios básicos envolvidos. A formação da fita tem início com o preenchimento do reservatório por uma suspensão de viscosidade moderada (~2000 mPa.s). No fundo do reservatório, existe uma abertura limitada pela altura da lâmina niveladora (*doctor blade*), que pode ser ajustada com o auxílio de um micrômetro. Sob o reservatório, uma superfície coletora (esteira) move-se com velocidade constante, previamente estabelecida. A altura da

lâmina niveladora, a velocidade com que a superfície coletora passa sob o reservatório e a viscosidade da suspensão são parâmetros decisivos na determinação da espessura de fitas cerâmicas [1]. Outras variáveis importantes no processo são profundidade do reservatório e forma da base da lâmina niveladora. Para acelerar a secagem, pode ser empregada uma câmara de secagem em que a fita recém conformada é exposta a fluxo de ar com temperatura controlada. Dentro dessa câmara há também a possibilidade de aquecer-se toda a base, acelerando ainda mais a secagem.

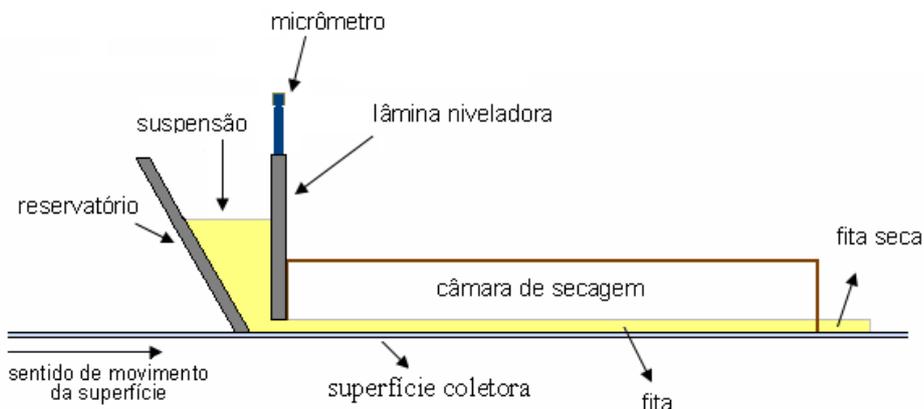


Figura 1: Processo de colagem de fitas cerâmicas.

Suspensões para colagem de fita são basicamente constituídas de pó cerâmico, solvente, dispersante, ligante e plastificante. Anti-espumantes e agentes de molhamento são também utilizados, principalmente, em suspensões aquosas. O processo de obtenção de suspensões para colagem de fita é composto por três etapas fundamentais: formulação, preparo e caracterização reológica.

A etapa de formulação começa com a escolha dos componentes a serem utilizados e termina com a determinação da concentração de cada componente na suspensão. Essas concentrações devem ser fixadas visando características específicas das suspensões e dos corpos conformados, conhecendo de que maneira os componentes da suspensão se relacionam. Em geral, são utilizadas suspensões com elevado teor de sólidos (pó cerâmico), acima de 30 % em massa, para que a retração de secagem não seja acentuada. Elevados teores de ligantes são utilizados para que a fita obtida tenha elevada resistência à verde.

A etapa com maior influência sobre as características da fita verde é a de preparo das suspensões. Nesta etapa, os componentes da suspensão devem ser distribuídos homogeneamente e, para isso, o preparo de suspensões, mais comumente utilizado, ocorre em duas fases principais. Na primeira, o pó cerâmico é disperso por meios mecânicos numa solução de solvente e dispersante. O impedimento à reaproximação das partículas ocorre pela ação do dispersante, através do mecanismo de estabilização estérica ou eletrostática [2-4]. A ação dos dois mecanismos ao mesmo tempo, estabilização eletroestérica, também pode ocorrer. Na segunda etapa são adicionados o ligante e o plastificante. Em colagem de fita, é muito marcante a relação entre processamento e microestrutura do produto final, por isso, é fundamental que os componentes estejam homogeneamente distribuídos e as partículas cerâmicas bem dispersas, possibilitando, dessa forma, a obtenção de peças com elevada densidade a verde [5].

Para maior controle de todo o processo de colagem e reprodutibilidade de resultados, as suspensões devem ser submetidas à caracterização de seu comportamento reológico. Apesar da elevada carga de sólidos necessária, as suspensões devem apresentar viscosidade suficiente para que possam fluir durante o processo de colagem. É desejável o comportamento pseudoplástico em que a viscosidade diminui quando submetida à tensão de cisalhamento que ocorre quando a suspensão passa sob a lâmina niveladora. Após a colagem, a fita não é mais exposta à força de cisalhamento e a viscosidade aumenta novamente, preservando a uniformidade da fita [6].

O processo de colagem de fita é uma técnica de conformação de baixo custo que permite obter corpos planos de área elevada e espessuras variando entre 10 μm e pouco mais que 1 mm. Muito utilizada para produção de substratos eletrônicos e dispositivos multicamadas, essa técnica pode ser utilizada na conformação de sensores de oxigênio e, também, de eletrólitos e anodos de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS).

A literatura que aborda a colagem de fitas cerâmicas possui uma quantidade bastante significativa de artigos sobre fitas de alumina, de zircônia e também de compósitos alumina/zircônia multicamadas. Placas de alumina obtidas por colagem de fita são muito utilizadas na indústria eletrônica, como substratos eletrônicos [7, 8]. Corpos de zircônia estabilizada obtidos por colagem de fitas são muito estudados como eletrólitos de

pilhas PaCOS [9-11]. Alumina e zircônia têm coeficientes de expansão térmica e retrações de queima diferentes o que estimula tensões residuais em estruturas laminares, criadas entre as camadas (zircônia/alumina+zircônia) ou dentro do compósito (alumina-zircônia) levando ao reforço do material, promovendo aumento da resistência mecânica, resistência à abrasão e resistência ao choque térmico [12-14].

Para ser utilizado como eletrólito em pilhas PaCOS, um material, além de elevada condutividade iônica, compatibilidade química e térmica com os materiais dos eletrodos, deve apresentar elevada densidade ($\geq 90\%$ da densidade teórica) evitando que ocorra fluxo de gás entre os eletrodos e ser o mais fino possível a fim de minimizar perdas ôhmicas (resistência por área específica) [15]. A zircônia estabilizada com ítria (ZEI) é o material mais utilizado como eletrólito em pilhas PaCOS e apresenta boa estabilidade química tanto em ambiente oxidante como redutor e boa condutividade iônica nas condições de operação da pilha [16]. A dopagem da zircônia com pequenas quantidades de ítria (3-10% mol) tem grande efeito sobre a condutividade iônica da zircônia devido à estabilização da estrutura cúbica e ao aumento da concentração de vacâncias de oxigênio podendo assim ocorrer rápida migração de íons oxigênio através de saltos sobre distâncias maiores que a interiônica, possível como resultado da ordenação de defeitos [17].

Neste trabalho, foram preparadas suspensões não aquosas de zircônia com 8 %mol de ítria (ZEI-8), de zircônia com 10% mol de ítria (ZEI-10) e de alumina. Essas suspensões tiveram concentrações variadas de ligantes, foram submetidas à análise de comportamento reológico e posteriormente conformadas por colagem de fitas. Foi analisado o efeito das diferentes concentrações de ligante sobre a densidade e microestrutura de corpos sinterizados. Paralelamente, foi realizada uma análise comparativa entre corpos obtidos por colagem de fitas e por prensagem de pó com relação à densidade e à microestrutura.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Para estudar o efeito do pó de diferentes materiais, com tamanhos médios de partículas próprios, sobre a suspensão e, conseqüentemente, sobre corpos verdes e sinterizados, foram preparadas suspensões de zircônia com 8 (ZEI-8) e 10 %mol (ZEI-10) de ítria, ambas da Tosoh e suspensões de alumina A1000 da Alcoa. Os tamanhos médios de partículas encontrados foram: 0,30 μm para ZEI-8, 0,66 μm para ZEI-10 e de 0,50 μm para alumina.

Para o preparo das suspensões, foi utilizado como solvente uma mistura azeotrópica de etanol e xilol na proporção de 50:50 em massa. O dispersante utilizado foi o fosfato éster (Huntsman), escolhido após testes utilizando outro dispersante, Triton X100 (Merck). O ligante utilizado foi o polivinil butiral, PVB (Aldrich) com massa molecular variando entre 90.000 e 120.000. Como plastificante foi utilizada uma mistura de polietileno glicol, PEG 600 (Rieder de Haën) e benzil butil ftalato (Aldrich). A escolha do sistema de dois solventes, etanol + xilol, foi devido à eficiência do etanol em dissolver o PVB e devido ao xilol apresentar taxa de secagem mais lenta que o etanol, evitando o surgimento de cascas na superfície da fita colada.

2.2 Preparo de suspensões

A obtenção de fitas altamente densas exige a utilização de suspensões com elevada carga de sólidos. Elevada carga de pó implica em apropriada quantidade de dispersante. Para facilitar a manipulação das fitas verdes, essas são feitas flexíveis o que exige elevado teor de ligantes e, conseqüentemente, de plastificantes na suspensão. Portanto, o preparo de suspensões para colagem de fita é bastante complexo e, é constante a busca por formulações, novos aditivos e suas combinações com o objetivo de obter avanços no desempenho de produtos.

O preparo das suspensões para os três materiais utilizados neste trabalho (ZEI-8, ZEI-10 e alumina) seguiu o procedimento composto por duas etapas principais. Na primeira, em um jarro de polipropileno contendo meios de moagem de zircônia, solvente e dispersante, foi adicionado o pó e realizado moagem por 4 horas. Na segunda etapa, o ligante e os plastificantes em quantidades apropriadas foram adicionados ao jarro e misturados durante 24 horas. A seqüência de adição dos componentes na suspensão é muito importante para que seja evitada a competição de adsorção entre dispersante e ligante pela superfície das partículas.

2.3 Viscosidade

A caracterização das suspensões foi realizada por medidas de viscosidade em viscosímetro Haake Viscotester 550 com sistema cone-placa e sensor PK100D utilizando o intervalo de taxa de cisalhamento de 0 a 3000 s^{-1} .

Para determinar a melhor condição de dispersão das partículas de pó na suspensão contendo todos os componentes, o teor de dispersante foi aumentado partindo de uma quantidade inicial. Após cada adição de dispersante, a suspensão foi mantida em moagem por 30 min e, em seguida, foi feita nova medida de viscosidade. Para esse ensaio os demais componentes tiveram suas concentrações mantidas constantes.

O efeito do teor de ligante PVB em suspensões de alumina e de zircônia foi analisado em suspensões submetidas à vácuo para promover eliminação de bolhas de ar. As medidas de viscosidade foram realizadas imediatamente antes da colagem e foram fundamentais para a reprodutibilidade dos resultados e para obtenção de informações do comportamento reológico da suspensão durante a colagem.

2.4 Colagem de fita

Para a conformação das fitas foi utilizado o equipamento Tape Casting Machine TTC-1200 (Richard E. Mistler, Inc.). Os parâmetros de colagem, tais como altura da lâmina niveladora em relação à superfície coletora e a velocidade com que esta desliza sob a lâmina, foram ajustados em função da espessura da fita pretendida. Quanto à suspensão, a condição para colagem foi a de que não se deformasse por ação da gravidade após a colagem. A secagem foi realizada ao ar sem utilização de aquecimento.

2.5 Corpos sinterizados

As fitas secas foram separadas do filme coletor e cortadas em forma de placas medindo 2,0 x 2,0 cm². As peças verdes foram levadas ao forno e sinterizadas a 1600 °C por 1 hora ao ar seguindo uma programação com taxa de aquecimento lenta (30 °C/h) até 400 °C para eliminação gradual de orgânicos evitando o surgimento de trincas. Os corpos planos sinterizados foram submetidos à medida de densidade geométrica e tiveram suas microestruturas analisadas em microscópio eletrônico de varredura (Philips XL30 FEG) após polimento e ataque térmico a 1500 °C por 6 min. As microestruturas dos corpos obtidos por colagem foram comparadas às de corpos obtidos por prensagem isostática a 200 MPa e também sinterizados a 1600 °C por 1 h ao ar.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Dispersão

Uma suspensão bem dispersa é requisito básico para se produzir fitas cerâmicas homogêneas. Na busca por melhores resultados de dispersão, foram realizados testes com ZEI-8 em álcool isopropílico utilizando separadamente fosfato éster (FE) e Triton X-100. É importante salientar que a separação de aglomerados em partículas primárias é realizada por meios mecânicos através da moagem cabendo ao dispersante se sobrepôr à tendência natural das partículas de se agruparem. Foi facilmente observado a maior eficiência do fosfato éster na dispersão concordando com K. Plucknett [18]. Esse resultado pode ser explicado pelos mecanismos de dispersão envolvidos. O fosfato éster apresenta como mecanismo de dispersão a estabilização estérica e eletrostática, conhecida como eletroestérica. O Triton X-100, que apresenta cadeias longas, age apenas por estabilização estérica [19]. Devido aos bons resultados obtidos na dispersão de ZEI-8, o fosfato éster foi escolhido em suspensões de ZEI-10 e de alumina.

3.2 Viscosidade das suspensões

Colagem de fita é a única técnica de processamento de materiais cerâmicos em que a gravidade e o encolhimento do sistema orgânico durante a secagem promovem o empacotamento através de um processo evaporativo. Os componentes orgânicos têm a função de viabilizar a conformação da fita e de participar do processo de densificação a verde. O dispersante deve garantir a distribuição homogênea das partículas sólidas na suspensão, mas é importante observar se ocorre algum tipo de interação entre dispersante e os demais aditivos orgânicos, por exemplo, ligante e plastificante e, caso ocorra, quais mecanismos estão envolvidos. Para isso, a viscosidade de uma suspensão de alumina, com teor variável de fosfato éster (FE), mantendo inalteradas as concentrações dos demais componentes, foi medida em função da taxa de cisalhamento (Figura 2). A concentração de ligante utilizada foi de 15% da massa de pó. Como pode ser observado na Figura 2, o aumento na concentração de dispersante altera a viscosidade da suspensão de tal modo que a curva de viscosidade para 0,87% em peso de FE em relação à massa de pó apresentou menores valores. Também é observado na Figura 2 o comportamento pseudoplástico da suspensão que é caracterizado pela diminuição dos valores de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento [20].

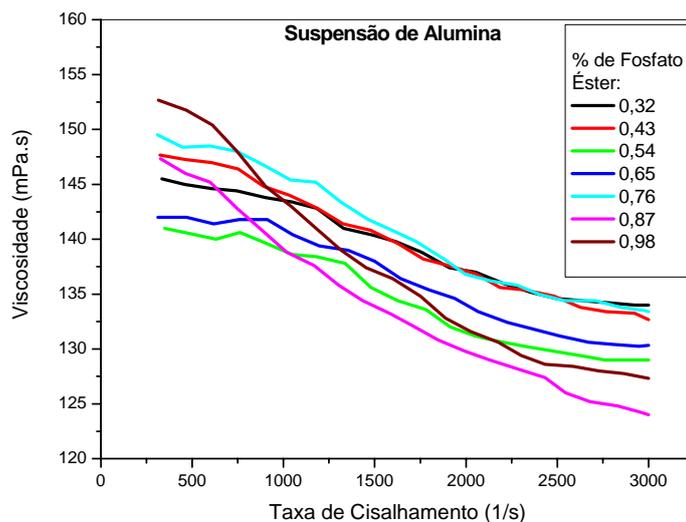


Figura 2: Viscosidade da suspensão de alumina em função da taxa de cisalhamento e do teor de dispersante fosfato éster (FE).

A Figura 3 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento e do teor de FE para suspensão de ZEI-8 mantendo constantes as concentrações dos demais componentes. A concentração de PVB utilizada foi de 26%. Observa-se que o aumento na concentração de FE altera a viscosidade da suspensão. A curva de viscosidade da suspensão contendo 0,7% de FE apresentou valores menores de viscosidade na maior parte do intervalo em que o comportamento pseudoplástico é observado.

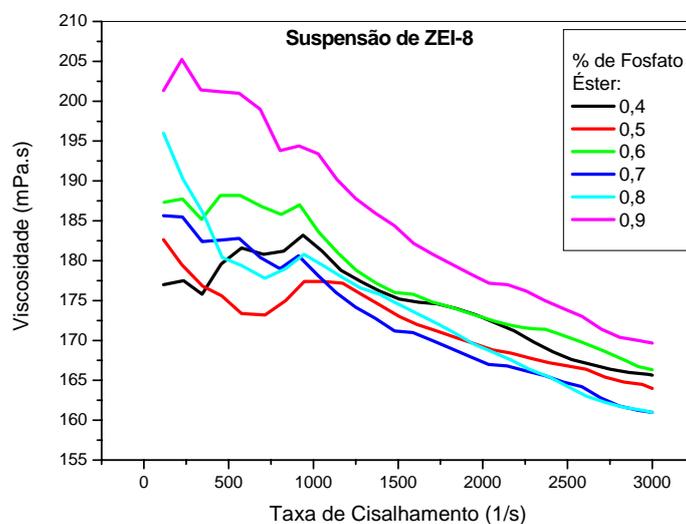


Figura 3: Viscosidade da suspensão ZEI-8 em função da taxa de cisalhamento e do teor do dispersante fosfato éster (FE).

A Figura 4 mostra o mesmo ensaio feito para ZEI-10 utilizando a concentração de ligante de 15% da massa de pó utilizada. Observa-se que entre as curvas que apresentaram valores mais baixos de viscosidade, teores de FE entre 0,94 e 1,41%, houve pequena diferença entre esses valores. No entanto, o teor de 1,26% de FE leva a comportamento pseudoplástico mais intenso.

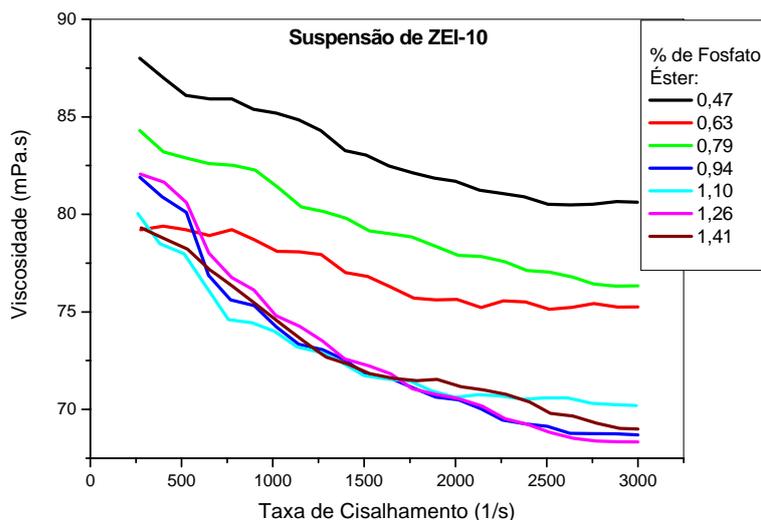


Figura 4: Viscosidade da suspensão ZEI-10 em função da taxa de cisalhamento e do teor do dispersante fosfato éster (FE).

Os resultados apresentados nas Figuras 2, 3 e 4 podem ser interpretados da seguinte forma: uma quantidade de dispersante foi utilizada nos três casos para garantir um estágio inicial de dispersão. Após a adição do ligante, este é adsorvido na superfície disponível das partículas, isto é, nas regiões não ocupadas pelas moléculas do dispersante. Portanto, o dispersante adicionado subsequentemente ao ligante, tem pouca probabilidade de ser adsorvido à superfície das partículas e, por consequência, seu efeito sobre a reologia da suspensão pode ser encarado como resultante de interações químicas entre dispersante e os demais aditivos orgânicos.

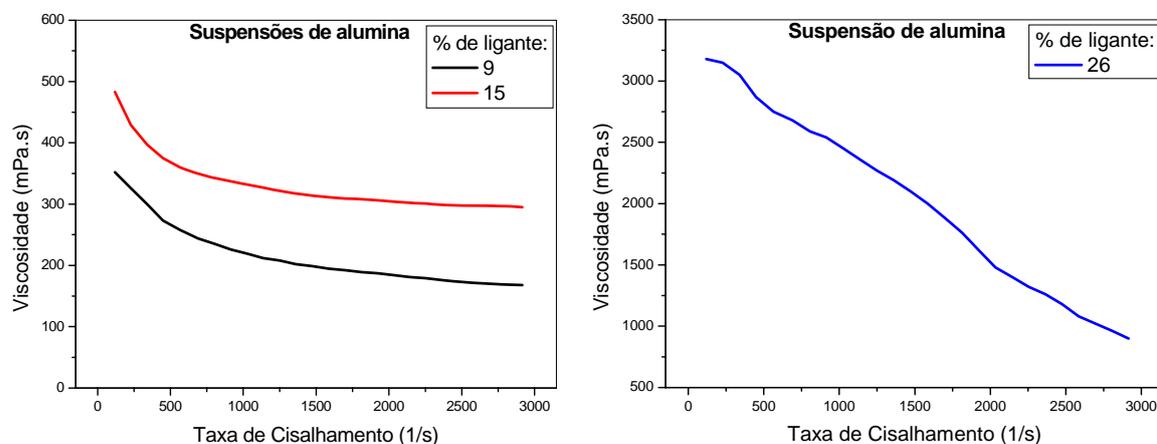


Figura 5: Viscosidade de suspensões de alumina com diferentes teores de PVB.

A fita verde pode ser considerada uma matriz polimérica impregnada com uma grande quantidade de material cerâmico. Sendo a única fase contínua, o ligante é responsável por propriedades da fita verde como resistência mecânica, flexibilidade, plasticidade, laminalidade, tenacidade, durabilidade. A massa molecular do polímero tem grande influência sobre a viscosidade da suspensão. Quanto menor a massa molecular do polímero, menor o comprimento de suas cadeias, resultando em menor viscosidade quando dissolvido. A suspensão resultante tenderá a ter menor viscosidade permitindo dessa forma maior carga de sólidos. Por outro lado, polímeros de baixa massa molecular resultam no enfraquecimento da fita exigindo maior quantidade de ligante [21]. Para se conhecer a influência que a concentração de ligante exerce sobre o comportamento reológico de suspensões de alumina e de ZEI a serem submetidas à colagem de fita, foram

feitas medidas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de suspensões em que a concentração de ligante variou, mas as concentrações dos demais componentes foram mantidas constante. Na Figura 5 é mostrado o comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento de suspensões de alumina com diferentes teores de PVB. Nota-se aumento progressivo dos valores da viscosidade com o aumento do teor de ligante de 9 para 26% em peso em relação à massa de pó. É interessante notar a diferença de intensidade do efeito pseudoplástico nas suspensões da Figura 5. A suspensão com maior teor de ligante apresenta comportamento pseudoplástico muito mais intenso.

As Figuras 6 e 7 mostram o comportamento reológico das suspensões ZEI-8 e ZEI-10, respectivamente. Observa-se que o aumento do teor de ligante promove valores maiores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento. As composições ZEI-8 (Fig. 6) apresentaram comportamento pseudoplástico semelhante. A Figura 7 mostra que o aumento do teor de PVB de 15 para 20% nas suspensões de ZEI-10, altera a intensidade com que o comportamento pseudoplástico ocorre em baixas e em elevadas taxas de cisalhamento.

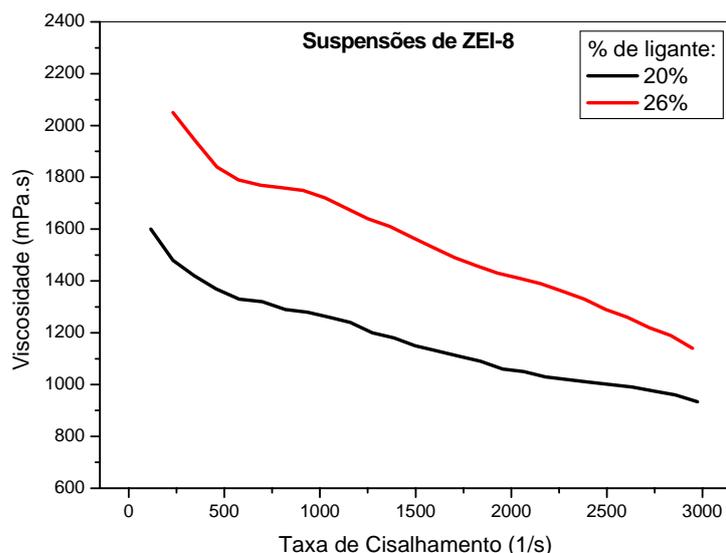


Figura 6: Viscosidade da suspensão de zircônia ZEI-8 com diferentes teores de PVB.

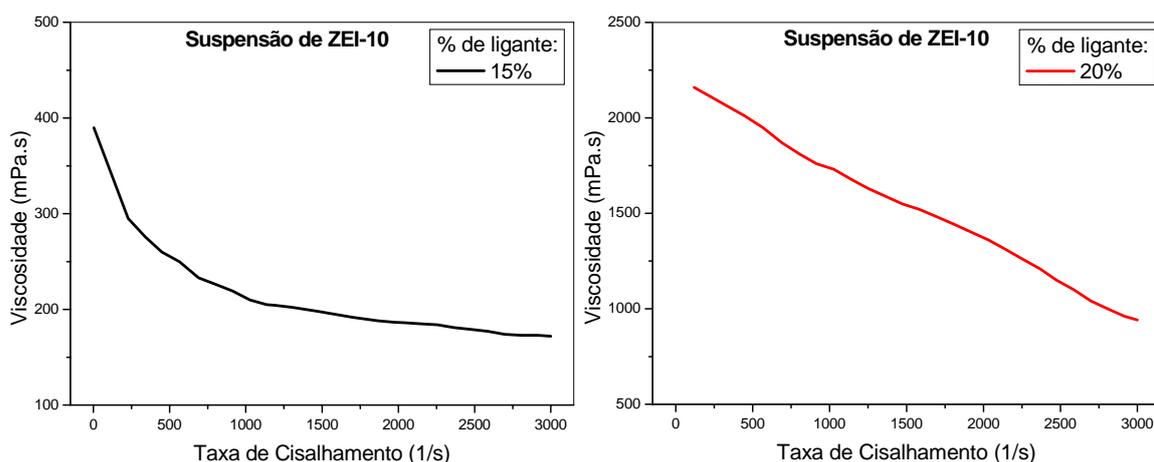


Figura 7: Viscosidade da suspensão de zircônia ZEI-10 variando teor de PVB.

3.3 Queima de fitas cerâmicas

O processo de queima de fitas cerâmicas tem início com a eliminação lenta dos constituintes orgânicos. As taxas de aquecimento foram rigorosamente controladas para evitar a criação de defeitos. Para isso foram utilizadas lentas taxas de aquecimento até 400°C. A eliminação dos aditivos orgânicos aproxima

diferentes teores de PVB. Na micrografia obtida por prensagem, Figura 9-A, são observados poros intragranulares e poucos poros entre os grãos. Por outro lado, nas micrografias obtidas por colagem, Figuras 9-B a 9-D, é observada pequena incidência de poros intragranulares e grandes poros intergranulares. A baixa incidência dos poros intragranulares é atribuída ao pequeno crescimento de grão que ocorreu nas amostras obtidas por colagem, comparadas com a amostra obtida por prensagem. Outro aspecto interessante é que a porosidade aumenta com o teor de ligante, o que está em acordo com valores obtidos de densidade, Tabela 1. Porém, são observados poros com contornos em que os vértices são bem definidos sugerindo que grãos foram arrancados durante o polimento (“pull out”).

A Figura 10-A mostra a microestrutura de amostra de ZEI-8 obtida por prensagem em que é observada microestrutura isenta de defeitos de conformação e com poucos poros entre os grãos. As micrografias das Figuras 10-B e 10-C são de amostras de ZEI-8 coladas com teores de PVB de 15 e 26% respectivamente. O teor de 15% de PVB originou microestrutura bastante porosa com grandes poros entre os grãos, concordando com o baixo valor de densidade apresentado na Tabela 1. Porém, 26% de PVB gerou uma microestrutura muito mais densa com crescimento de grão semelhante ao da amostra prensada, contudo poros intragranulares são observados além de pequenos defeitos de conformação.

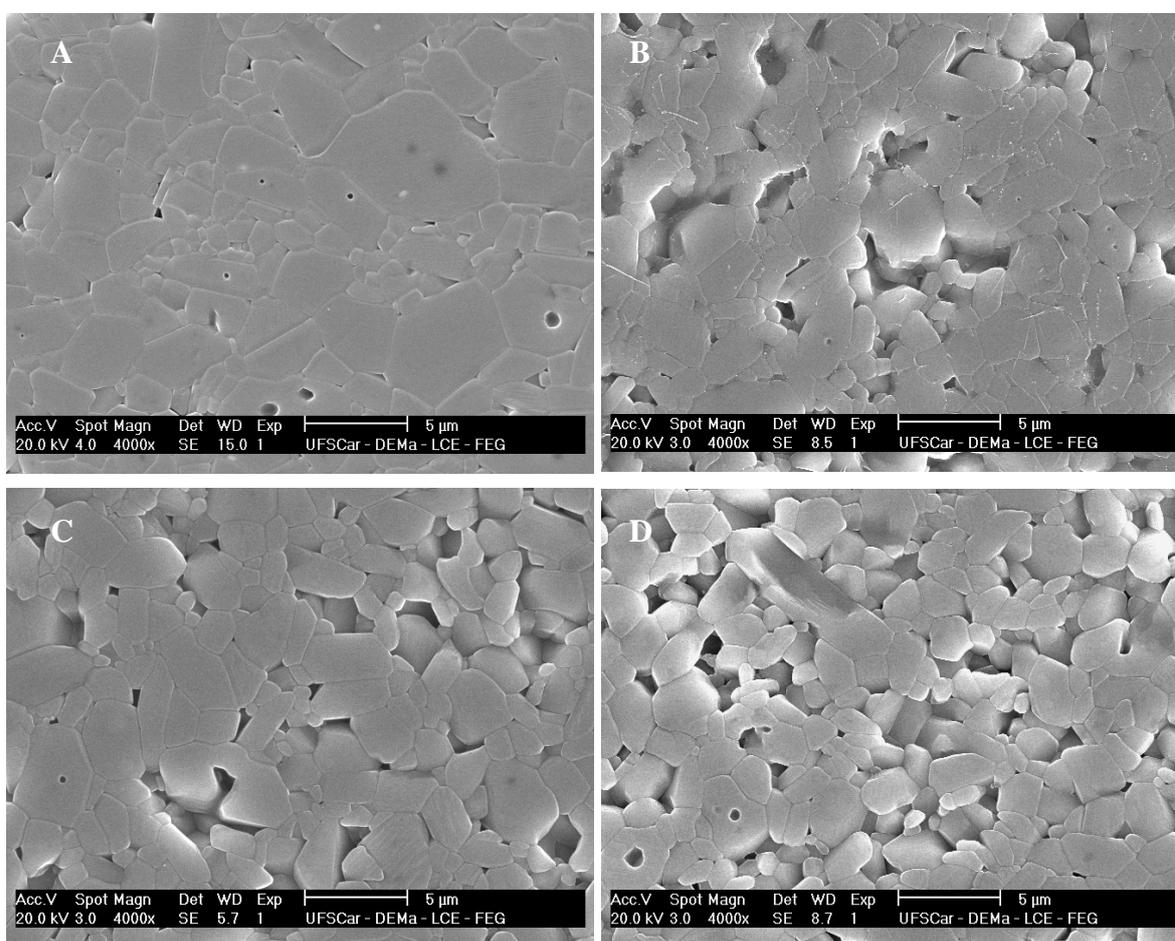


Figura 9: Micrografias de alumina: **A)** amostra obtida por prensagem de pó; **B)** amostra colada (9%PVB); **C)** amostra colada (15%PVB) e **D)** amostra colada (26%PVB).

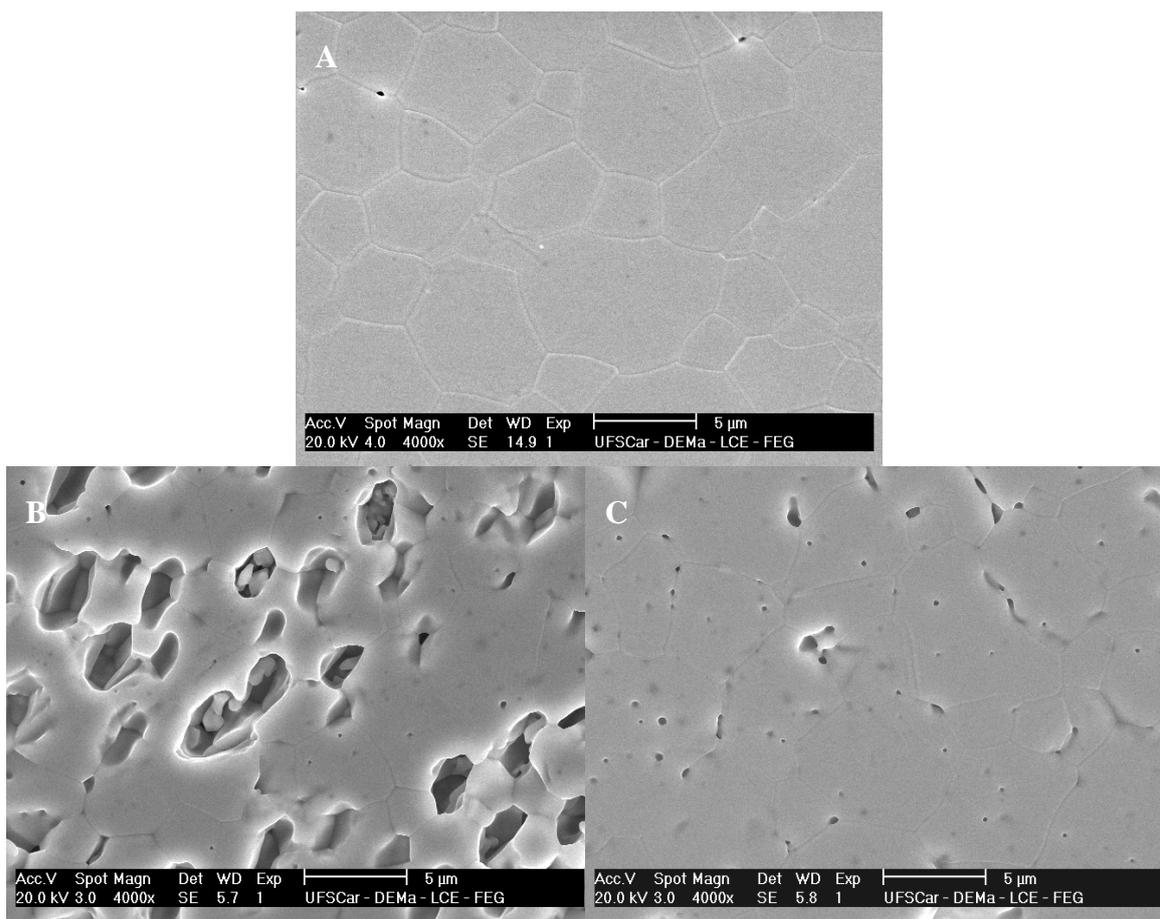


Figura 10: Micrografias de ZEI-8: **A)** amostra obtida por prensagem; **B)** e **C)** amostras obtidas por colagem a partir de suspensões com 15% e 26% PVB respectivamente.

A Figura 11-A apresenta micrografia de amostra de ZEI-10 obtida por prensagem de pó e nota-se que a porosidade dessa amostra é devido a poros intragranulares. Na Figura 11-B é mostrada a microestrutura de amostra obtida de fita de ZEI-10 com 15% de PVB. É observada a presença de poros intra e intergranulares. O tamanho de grão na amostra obtida por colagem é menor do que na amostra obtida por prensagem, como ocorreu em amostras de alumina, Figura 9.

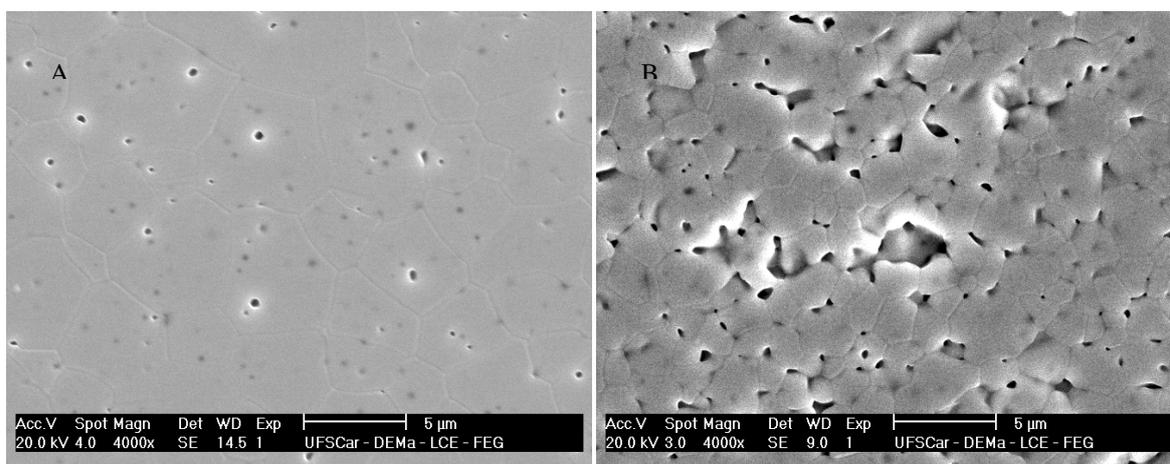


Figura 11: Micrografias de ZEI-10: **A)** amostra obtida por prensagem; **B)** amostra obtida por colagem de suspensão contendo 15% PVB.

As microestruturas mostradas nas Figuras 9 a 11 revelam a presença de porosidade nas amostras obtidas por colagem. A otimização da densificação envolve obrigatoriamente ajustes na formulação da suspensão, na distribuição granulométrica favorecendo o empacotamento das partículas e nas condições de secagem. Experimentos estão em andamento visando obter corpos com densidade superior a 95% da densidade teórica

É importante salientar que o princípio de Arquimedes também foi utilizado para medida da densidade das amostras sinterizadas obtidas por colagem. Na Tabela 2 são comparados os valores de porcentagem da densidade teórica obtidos pelo princípio de Arquimedes e pelo método geométrico. Nota-se que os valores obtidos pelo princípio de Arquimedes são mais elevados, entretanto os valores obtidos pelo método geométrico são mais representativos das microestruturas observadas por MEV mostradas nas Figuras 9, 10 e 11. Dessa forma, assim como observado por B. Bitterlich et al [22], o princípio de Arquimedes deve ser utilizado com cautela para determinação da densidade de amostras de baixa espessura, aproximadamente <math> < 300\mu\text{m}</math>, elevada razão área/espessura, aproximadamente >math> > 700\text{ mm}</math> e baixa massa tais como as obtidas por colagem de fita.

Tabela 2: Valores de porcentagem da densidade teórica obtidos pelo princípio de Arquimedes e pelo método geométrico de amostras sinterizadas a 1600 °C / 1 h obtidas por colagem com diferentes concentrações de ligante.

Material	Teor de PVB (% em massa)	% Densidade Teórica (geométrico)	% Densidade Teórica (Arquimedes)
Alumina	9	85	92
	15	85	95
	26	76	95
ZEI-8	15	76	81
	26	85	96
ZEI-10	15	86	94

Amostras de ZEI-8 e ZEI-10 obtidas a partir de suspensões contendo 20% de PVB apresentaram um comportamento anômalo em relação à densificação. Em ambas foi detectada uma nítida interface dividindo a amostra, ao longo da espessura, em duas camadas contendo acentuada diferença de compactação. A Figura 12 mostra o perfil das amostras obtidas por MEV com baixo aumento. É observado que a parte inferior da fita, a que fica em contato com a superfície coletora durante a colagem, ver Figura 1, apresenta maior porosidade.

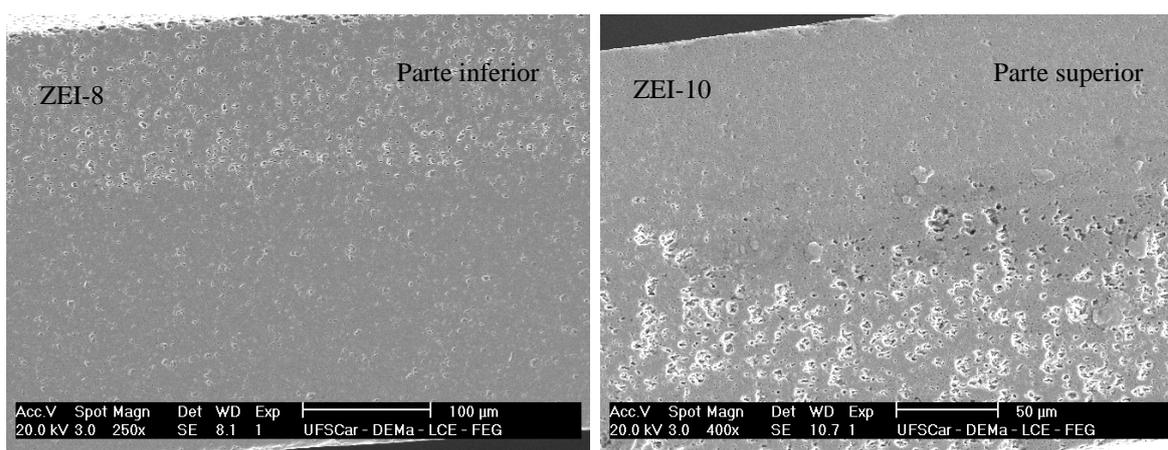


Figura 12: Perfil da espessura de amostras obtidas por colagem de suspensões ZEI-8 e ZEI-10 contendo 20% PVB.

A diferença na porosidade ao longo da espessura de amostras ZEI-8 e ZEI-10 obtidas a partir de suspensões com 20% de PVB pode ser consequência da dificuldade de eliminação de solvente da região inferior da fita devido à acentuada impermeabilização da face superior. Importante enfatizar que a secagem ocorre somente pela face superior visto que a esteira polimérica é impermeável. Para confirmar esta suposição, as superfícies superior e inferior de fitas verdes (antes da queima) ZEI-8 e ZEI-10 contendo 20% PVB e ZEI-8 contendo 26% PVB, foram analisadas em microscópio ótico (Olympus BX60M). As imagens da Figura 13 mostram que para ZEI-8 com 26% não houve diferença acentuada entre as texturas das duas superfícies superior e inferior. Para essa composição também não houve a ocorrência de porosidade desigual em amostras sinterizadas. No entanto, as imagens óticas de fitas verdes ZEI-8 e ZEI-10 com 20% de PVB mostram que as faces inferior e superior apresentam texturas completamente distintas como mostra a Figura 14. Nos dois casos, a superfície superior não apresenta a mesma porosidade observada na superfície inferior. Portanto, experimentos adicionais são necessários para determinar a peculiaridade da interação dos aditivos orgânicos quando o teor de PVB é igual a 20%.

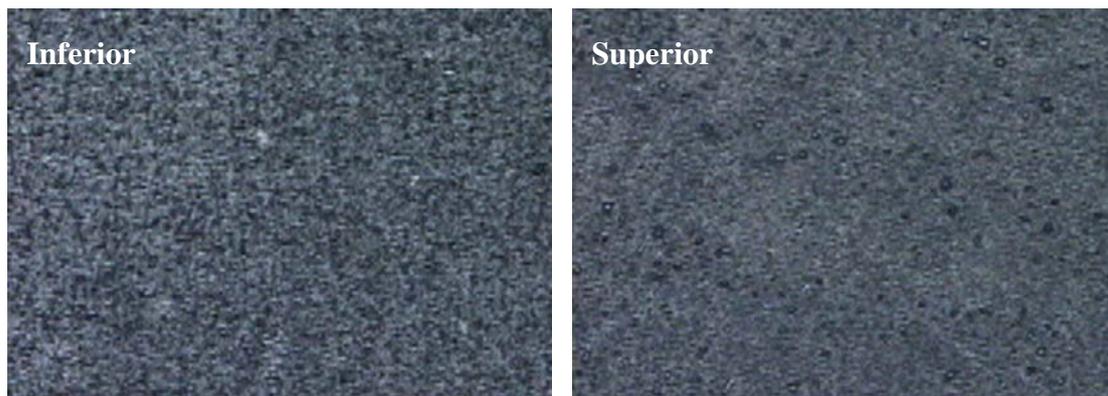


Figura 13: Superfícies inferior e superior de fita ZEI-8 com 26% de PVB.

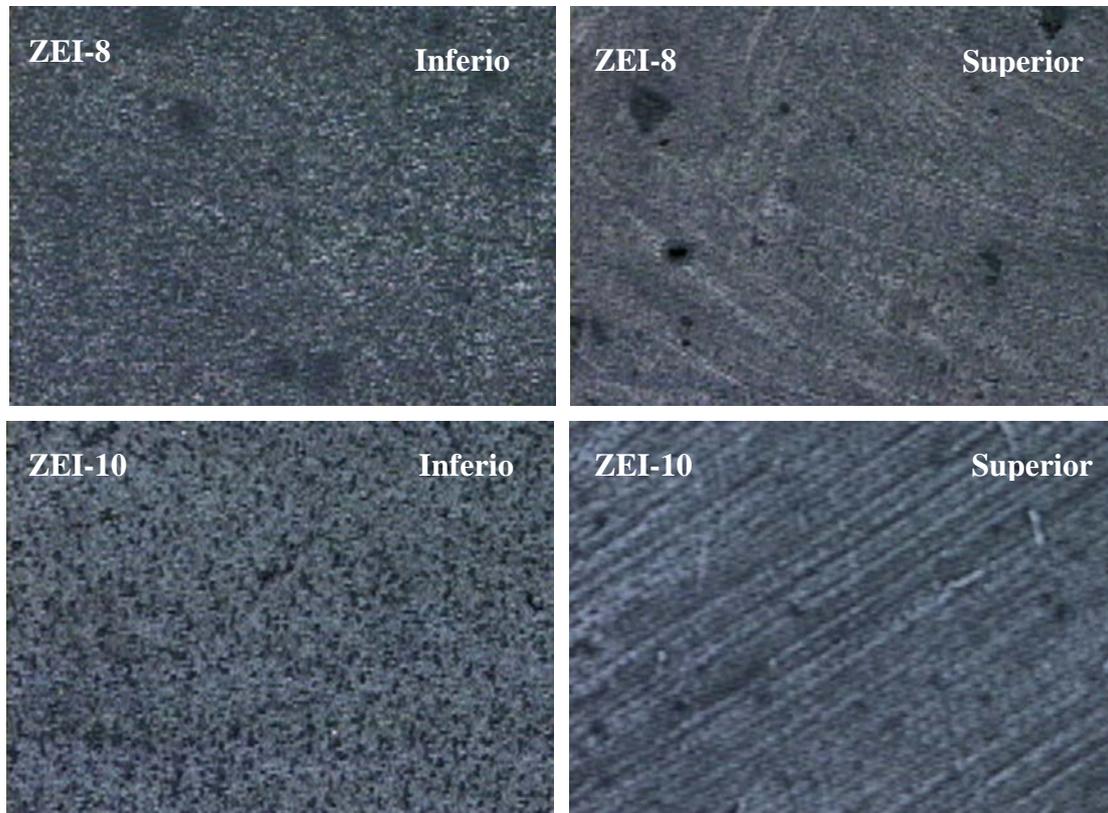


Figura 14: Superfícies inferior e superior de fita ZEI-8 e ZEI-10 preparadas com suspensão contendo 20% PVB.

4 CONCLUSÃO

O preparo de suspensões para colagem de fitas cerâmicas é marcado pelo conhecimento do papel de cada componente da suspensão. A distribuição homogênea e a concentração dos aditivos, bem como a interação entre eles, são fatores determinantes da qualidade do produto final. O fosfato éster se mostrou eficiente na dispersão de pós tanto de zircônia estabilizada como de alumina. O comportamento reológico de suspensões para colagem de fita é influenciado pelo teor de ligantes sendo que quanto maior o teor de ligante mais acentuado é o comportamento pseudoplástico e a viscosidade. Embora exista semelhança no tamanho médio de partículas das matérias primas, cada matéria prima necessita de quantidade específica de aditivos orgânicos para conferir às suspensões o comportamento pseudoplástico. A densidade, o tamanho de grão e a distribuição de poros das peças sinterizadas são sensíveis ao teor de ligante. O tamanho de grão das placas é menor que os grãos desenvolvidos em peças obtidas por prensagem e, por consequência, a incidência de poros intragranulares também é muito menor. Maiores valores de densidade de peças obtidas por colagem devem ser obtidos tornando o empacotamento das partículas mais efetivo.

5 AGRADECIMENTOS

Aos recursos financeiros concedidos pelo CNPq e Programa PROCAC/MCT.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] MISTLER, R.E., SHANEFIELD, D.J., RUNK, R.B., “Tape casting of ceramics”, In: G. Onoda e L. Hench, *Ceramic Processing Before Firing*, capítulo 30, Ed. Wiley Interscience, pp. 411-448, 1978.
- [2] ORTEGA, F.S., PANDOLFELLI, V., C., RODRIGUES, J.A., DE SOUZA, D.P.F., “Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte I – Fundamentos”, *Cerâmica*, v. 43, n. 279, pp. 5-10, 1997.
- [3] ORTEGA, F.S., PANDOLFELLI, V.C., RODRIGUES, J.A., DE SOUZA, D.P.F., “Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte II - Mecanismos de estabilidade eletroestérica e estérica”, *Cerâmica*, v. 43, n. 280, pp. 77-83, 1997.
- [4] ORTEGA, F.S., PANDOLFELLI, V.C., RODRIGUES, J.A., DE SOUZA, D.P.F., “Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte III - Mecanismos de estabilização eletroestérica de suspensões com alumina”, *Cerâmica*, v. 43, n. 281-282, pp. 113-119, 1997.
- [5] MORENO, R., “The role of slip additives in tape- casting technology: Part I – solvents and dispersants”, *American Ceramic Society Bulletin*, v. 71, n. 10, pp. 1521-1531, 1992.
- [6] SEAL, A., CHATTOPADHYAY, D., DAS SHARMA, A., SEN, A., MAITI, H.S., “Influence of ambient temperature on the rheological properties of alumina tape casting slurry”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, pp. 2275–2283, 2004.
- [7] GREENWOOD, R., ONCARI, E.R., GALASSI, C., “Preparation of concentrated aqueous alumina suspensions for tape casting”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 17, pp. 1393-1401, 1997.
- [8] ALBANO, M.P., GARRIDO, L.B., “Influence of the slip composition on the properties of tape-cast alumina substrates”, *Ceramics International*, v. 31, pp. 57–66, 2005.
- [9] MONTINARO, D., SGLAVO, V.M., BERTOLDI, M., ZANDONELLA, T., ARICÒ, A., FARO, M.L., ANTONUCCI, V., “Tape casting fabrication and co-sintering of solid oxide “half cells” with a cathode–electrolyte porous interface”, *Solid State Ionics*, v. 177, pp. 2093–2097, 2006.
- [10] HAN, M., TANG, X., YIN, H., PENG, S., “Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs”, *Journal of Power Sources*, v. 165, pp. 757–763, 2007.
- [11] MUKHERJEE, A., MAITI, B., DAS SHARMA, A., BASU, R.N., MAITI, H.S., “Correlation between slurry rheology, green density and sintered density of tape cast yttria stabilized zirconia”, *Ceramics Internacional*, v. 27, pp. 731-739, 2001.

- [12] CHARTIER, T., MLERLE, D., BESSON, J.L., “Laminar ceramic composites”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 15, pp. 101-107, 1995.
- [13] TOSCHI, F., MELANDRI, C., PINASCO, P., RONCARI, E., GUICCIARDI, S., PORTU, G., “Influence of residual stresses on the wear behavior of alumina/alumina-zirconia laminated composites”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 86, n. 9, pp. 1547-1553, 2003.
- [14] LAMBRINOU, K., LAUWAGIE, T., CHALVET, F., DE PORTU, G., TASSINI, N., PATSIAS, S., LUBE, T., VAN DER BIEST, O., “Elastic properties and damping behavior of alumina–alumina/zirconia laminates”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, pp. 1307–1311, 2007.
- [15] WILL, J., MITTERDORFER, A., KLEINLOGEL, C., PERENDNIS, D., GAUCKLER, L.J., “Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, v. 131, pp. 79-96, 2000.
- [16] CHEN, X.J., KHOR, K.A., CHAN, S.H., YU, L.G., “Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte”, *Materials Science and Engineering A*, v. 335, pp. 246–252, 2002.
- [17] LUO, J., ALMOND, D. P., STEVENS, R., “Ionic mobilities and association energies from an analysis of electrical impedance of ZrO_2 - Y_2O_3 alloys”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 7, pp. 1703-1708, 2000.
- [18] PLUCKNETT, K.P., CÁCERES, C.H., WILKINSON, D.S., “Tape casting of fine alumina/zirconia powders for composite fabrication”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 77, n. 8, pp. 2137-2144, 1994.
- [19] KUMARI, K.G.V., SASIDHARAN, K., SAPNA, M., NATARAJAN, R., “Dispersion and rheological studies of Y–PSZ tape casting slurry”, *Bulletin Materials Science*, v. 28, n. 2, pp. 103–108, 2005.
- [20] LEWIS, J.A., “Colloidal processing of ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 10, pp. 2341–2359, 2000.
- [21] MISTLER, R.E., TWINAME, E.R., “*Tape casting, theory and practice*, primeira edição, Ed. The American Ceramic Society, 2000.
- [22] BITTERLICH, B., LUTZ, C., ROOSEN, A., “Rheological characterization of water-based slurries for the tape casting process”, *Ceramics International*, v. 28, pp. 675–683, 2002.