

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CONFORMAÇÃO VISCOPLÁSTICA POR ROLOS A FRIO E
CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTRATOS DE ALUMINA

Laís Koshimizu

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli.

Agência Financiadora: CAPES

SÃO CARLOS – SP
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CONFORMAÇÃO VISCOPLÁSTICA POR ROLOS A FRIO E
CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTRATO DE ALUMINA

Laís Koshimizu

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção do
título de MESTRE EM ENGENHARIA
DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

Agência Financiadora: CAPES

SÃO CARLOS – SP

2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

K862cv

Koshimizu, Laís.

Conformação viscoplástica por rolos a frio e
caracterização de substratos de alumina / Laís Koshimizu --
São Carlos : UFSCar, 2008.

122 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2008.

1. Cerâmica (Tecnologia). 2. Processamento cerâmico.
3. Filmes finos. 4. Alumina. I. Título.

CDD: 620.14 (20^a)

DEDICATÓRIA

Agradeço aos meus pais, Luiz e Olga, ao meu irmão Daniel, a minha prima Maysa e aos meus tios, Orminda e Masato, por todo apoio, carinho e colaboração para a realização deste trabalho e conclusão de mais uma etapa da minha vida.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais com ênfase em Cerâmica pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCar (2005)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LAÍS KOSHIMIZU

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 20 DE MARÇO DE 2008.

BANCA EXAMINADORA:

MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI
ORIENTADOR
PPG-CEM / UFSCar

RUTH HERTA GOLDSCHMIDT ALIAGA KIMINAMI
PPG-CEM / UFSCar

CARLOS ALBERTO FORTULAN
USP / EESC

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Márcio R. Morelli, pela orientação, suporte e amizade durante esses anos, nos quais pude contar com sua ajuda para desenvolver e concluir esse mestrado.

Ao Sr. Walter Mariano pelas sugestões, presteza nos favores, colaboração e amizade, que foram fundamentais no desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Tomaz Ishikawa pela amizade e suporte ao longo de tantos anos.

Aos Prof. Dr. João Baldo e Profa. Dra. Ruth Kiminami pelas contribuições nesta dissertação.

A todos os professores do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) que de alguma forma contribuíram na minha formação profissional ou neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos A. Fortulan e ao técnico Sr. José Carlos Risardi do Departamento de Engenharia Mecânica da EESC/USP pela solicitude nos favores.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Sra. Helena Racy, Sr. Geraldo Biason, Sr. Silvio Calciolari, Sr. Leomar Scarpa, Sr. José Silva, Sr. José Binotto, Sr. Heitor pela ajuda sempre que necessária.

A amiga e colega de trabalho, Cláudia Gibertoni, pelos conselhos, auxílio, amizade e companheirismo em todas as ocasiões.

Ao colega de trabalho, Márcio Yasuda, pelo suporte, sugestões e ajuda com os ensaios, os quais foram imprescindíveis para a realização deste trabalho.

A colega de pós-graduação, Pollyane Souto, pela disponibilidade e gentileza na realização dos ensaios.

A amiga Cássia de Paula, por todo o amparo, preocupação e carinho, que foram essenciais durante todos esses anos de convivência.

Aos colegas da pós-graduação, Juliano Marini, Fábio Passador, Jonas Pinelli, Alberto Sakata, Eduardo Marconato, Altino Silva, Marcio Kobayashi, Vito Alencar, Carlos Lepri, Haroldo Hasegawa, Fernando Moretti, Marcelo Koga,

César Beatrice, Giordano Rocco pela colaboração e convívio nas disciplinas e pelos momentos de descontração.

Aos funcionários da secretaria da pós-graduação (PPGCEM), Fernando Aracati e José Fracacio Netto, pelo auxílio e pela amizade.

Aos colegas Klebson Silva e Joelmir Arcanjo pela colaboração na parte experimental deste trabalho.

Aos queridos amigos de São Carlos, Alexandre Vilela, Eric Tsai, Bruno Tokeiama, Bruno Portes, Bruno Gilioli, Charles Bezerra, Fernando Zacchi, Marcelo Zanin, Marina Moura, Gabriel Fachini pelo carinho, companhia e amizade, os quais foram indispensáveis, principalmente nos momentos mais difíceis.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) pela oportunidade e infra-estrutura para o desenvolvimento deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior (Capes) pela bolsa concedida.

E a todos aqueles que, porventura, deixei de citar aqui, no entanto, não são menos importantes para mim.

RESUMO

Foram conformados substratos cerâmicos de alumina pelo processo de conformação viscoplástica por rolos a frio em uma faixa de espessura entre 100 e 200 μm , a qual apresenta grande interesse tecnológico para aplicações eletro-eletrônicas. Dentre as diversas técnicas de conformação cerâmica, o processamento viscoplástico tem demonstrado grandes vantagens, permitindo a conformação de corpos cerâmicos com propriedades mecânicas superiores, quando comparadas às obtidas por técnicas tradicionais, como a extrusão ou mais complexas, como a colagem de fita (“tape casting”). Neste âmbito, o objetivo deste trabalho foi verificar o potencial da conformação viscoplástica por rolos a frio, como técnica para obtenção de substratos de fina espessura, a partir de massa plástica de alta alumina preparada em misturador tipo sigma e extrudada a vácuo. Dessa forma, parâmetros de processo, tais como velocidade dos rolos de conformação e espessura dos substratos, foram avaliados, bem como as etapas de secagem e queima. As amostras finais foram caracterizadas quanto à microestrutura, densidade e porosidade aparente, retração volumétrica de queima, líquido penetrante e rugosidade superficial. Os resultados mostraram que velocidades dos rolos laminadores em torno de 15 a 18 rpm proporcionaram a obtenção de substratos livres de macrodefeitos. Além disso, não houve uma correlação direta entre a espessura dos substratos e as características finais após sinterização, e não ocorreu orientação preferencial das partículas com a deformação da massa plástica. Densidades superiores a 95% da densidade teórica foram atingidas, produzindo amostras translúcidas e com grande homogeneidade de tamanho de grão. Após o estabelecimento das melhores condições de preparação dos substratos de alumina, estas foram aplicadas na preparação de substratos de zircônia com reprodutibilidade dos resultados, demonstrando que a conformação por rolos a frio de massas viscoplásticas pode ser um processo alternativo para a fabricação de substratos cerâmicos.

VISCOPLASTIC CONFORMATION BY COLD ROLL PRESSING AND CHARACTERIZATION OF ALUMINA SUBSTRATES

ABSTRACT

Alumina ceramic substrates were conformed by viscoplastic conformation by cold roll pressing in a range of thickness between 100 and 200 μm , which one presents a great technology interesting for eletro-eletronic applications. Among all the techniques of ceramic conformation the viscoplastic processing shows great advantages, allowing the conformation oh ceramic bodies with superior mechanical properties, when compared to the bodies conformed by traditional techniques, such as extrusion, or more complex as tape casting. In this scope, the objective of this work was to verify the potential of viscoplastic conformation by cold roll pressing as a technique to obtain thin substrates, from a high alumina plastic mass prepared in a sigma mixer and extruded by vacuum. In this way, parameters process such as the speed of the rollers and the thickness of the substrates were evaluated, as well as the stages of shrinkage and firing. The final samples were characterized by determination of the microstructure, apparent density and porosity, volume retraction, penetrating liquid and surface roughness. The results showed that the speed of rollers around 15 and 18 rpm provided substrates without the presence of macro defects. Moreover, there's no correlation between the thickness of the substrates and the final characteristics after sinterization, and there's no preferential orientation of the particles when the mass of submitted to plastic deformation. Density superior to 95% of theoretical density were achieved, producing translucent samples and a great homogeneity of the grain size. After the establishment of best conditions for preparation of alumina substrates, they have been applied in the preparation of zirconia substrates with reproducibility of the results, showing that the viscoplastic processing by roll pressing can be an alternative process for the manufacture of ceramic substrates.

PUBLICAÇÕES

KOSHIMIZU, L.; MORELLI, M. R. Conformação viscoplástica de massas cerâmicas. In: 4º SEMINÁRIO DA REDE PACOS, 2006, Piracicaba.

SUMARIO

	Pág
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMARIO	xi
INDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Processamento cerâmico.....	3
2.2 Métodos de conformação cerâmica	5
2.2.1 Prensagem.....	6
2.2.2 Colagem de barbotina	6
2.2.3 Colagem de fita (“tape casting”).....	7
2.3 Métodos de conformação plástica cerâmica	9
2.3.1 Extrusão	10
2.3.2 Injeção.....	10
2.3.3 Processamento Viscoplastico	11
2.4 Etapas do processamento de massas plásticas cerâmicas	13
2.4.1 Massas plásticas	13
2.4.2 Obtenção de massas plásticas	16
2.4.3 Efeito do vácuo em massas plásticas	19
2.4.4 Conformação por Rolos	20
2.4.5 Secagem	21
2.4.6 Queima.....	24
2.4.6.1 Defeitos	25
2.5 Principais fatores na tecnologia de conformação por rolos a frio.....	26
2.5.1.1 Empacotamento e distribuição de tamanhos de partículas	26
2.5.1.2 Modelos de empacotamento de partículas	27

2.5.1.3 Reologia de suspensões	30
2.5.1.4 Interação entre partículas	38
2.5.1.5 Forças de superfície.....	39
2.5.2 Aditivos	40
2.5.2.1 Dispersante.....	43
2.5.2.2 Surfactante.....	44
2.5.2.3 Modificadores de viscosidade	45
2.5.2.4 Efeito dos polímeros	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 Matérias-primas.....	51
3.2 Processamento de massa plástica.....	52
3.3 Laminação por rolos a frio	53
3.4 Secagem e estocagem dos corpos laminados	55
3.5 Queima.....	55
3.6 Outros métodos de processamento cerâmico	56
3.7 Caracterização dos substratos	57
3.7.1.1 Difractometria de raios X	57
3.7.1.2 Sedimentometria	60
3.7.1.3 Análise térmica	61
3.7.1.4 Análise térmica diferencial (ATD).....	61
3.7.1.5 Análise termo gravimétrica (TG)	62
3.7.1.6 Caracterização física.....	63
3.7.1.7 Densidade aparente.....	63
3.7.1.8 Porosidade aparente.....	63
3.7.1.9 Absorção de água.....	64
3.7.1.10 Retração volumétrica.....	64
3.7.1.11 Perda ao fogo	64
3.7.1.12 Líquidos penetrantes	65
3.7.1.13 Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	65
3.7.1.14 Análise de rugosidade	66
3.7.1.15 Caracterização microestrutural.....	66
3.7.1.16 Microscopia óptica.....	67
3.7.1.17 Microscopia eletrônica de varredura.....	67

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5 CONCLUSÕES	105
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
APÊNDICE A	113
APÊNDICE B	121

INDICE DE TABELAS

	Pág
Tabela 2.1 Principais aditivos e suas funções nas massas cerâmicas [29]	42
Tabela 2.2 Ligantes aquosos para massa plástica cerâmica [5].	47
Tabela 2.3 Ligantes não aquosos para massa plástica cerâmica [5].	48
Tabela 3.1 Os fornecedores, as concentrações e as funções das matérias-primas utilizadas para a obtenção da massa plástica de alumina para conformação de substratos por rolos a frio.	51
Tabela 3.2 Características físicas da alumina A1000 utilizada para a conformação de substratos por rolos a frio.	52
Tabela 4.1 Comparação entre os resultados de densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente para os substratos desenvolvidos por Pardo [10] a partir de suspensões concentradas de alumina A17, velocidade dos rolos de 17 e queimados a 1600°C por 100 minutos (A1) e os substratos deste trabalho com alumina A1000, velocidade dos rolos de 18 rpm e queimados a 1600°C por 60 minutos (A2).	80
Tabela 4.2 Medidas de rugosidade em substratos conformados com velocidade dos rolos de 15 e 25 rpm	85

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág
Figura 2.1 Fluxograma de processamento cerâmico [1].	4
Figura 2.2 Perfil esquemático do processo de colagem de fita [5].	8
Figura 2.3 Produção industrial pelo processamento viscoplástico [10].	12
Figura 2.4 Curva típica de tensão versus deformação para massas plásticas cerâmicas [11].	14
Figura 2.5 Efeito do teor de água no comportamento tensão x deformação para peças de massa plástica de alumina [11].	15
Figura 2.6 Seção transversal de uma maromba a vácuo, onde a seção <i>A</i> é a câmara de alimentação, <i>B</i> é a placa perfurada, <i>C</i> é o parafuso sem fim, <i>D</i> é a lâmina, <i>E</i> é parafuso, <i>F</i> é o bocal, <i>G</i> é a câmara a vácuo. [4].	19
Figura 2.7 Etapas de processamento de uma massa plástica (Processamento Viscoplástico) [10].	20
Figura 2.8 Distorções no produto que foi seco de maneira desuniforme e pela não uniformidade da peça antes da secagem [1].	23
Figura 2.9 Influência da presença de partículas sólidas sobre as linhas de fluxo, onde em (a) não há partículas dispersas no fluido, em (b) há uma partícula de tamanho médio, em (c) uma partícula grande, e em (d) há um conjunto de partículas pequenas [10].	34
Figura 2.10 Comportamentos básicos de fluídos: (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento [19].	35
Figura 2.11 Comportamentos reológicos dependentes do tempo [10].	37
Figura 2.12 Diferentes comportamentos do surfactante em solução e em superfícies apolar e polar [5].	44
Figura 3.1 Fluxograma representativo de processamento cerâmico por uma rota alternativa para obtenção e conformação de massas plásticas.	53
Figura 3.2 Calandra utilizada para a laminação a frio.	54
Figura 3.3 Dispositivo inversor de freqüência, responsável pelo controle da velocidade do moinho de facas e do dispositivo de laminação.	54

Figura 3.4 Curva de queima (Tempo x Temperatura) para os substratos de alumina conformados por rolos a frio.	55
Figura 3.5 Ilustração de emissão de raios X por um átomo ao incidir sobre o mesmo um elétron de alta energia [32].	58
Figura 3.6 Espectro de emissão de raios X de molibdênio. Os dois picos correspondem às transições $K\alpha$ e $K\beta$ [32].	59
Figura 3.7 Atuação de um cristal monocromador de feixe. Os pontos pretos representam a rede cristalina. A linha tracejada 1 representa um feixe incidente e as linhas 2 e 3 difrações a diferentes ângulos em função do comprimento de onda do feixe incidente (1). As linhas cheias representam os detalhes em função do ângulo de incidência (θ), de difração (2θ) e da diferença de caminho ($n \lambda$) óptico em função do plano de difração (d) [32].	60
Figura 3.8 Diagrama esquemático dos principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura [32].	68
Figura 3.9 Volume de interações e regiões onde são detectados elétrons secundários, retroespalhados e raios X [32].	70
Figura 4.1 Difratoograma do pó de alumina utilizado na obtenção da massa plástica para conformação de substratos por rolos a frio.	73
Figura 4.2 Curva de distribuição de tamanho de partículas do pó de alumina utilizado na obtenção da massa plástica para conformação dos substratos por rolos a frio.	74
Figura 4.3 Gráfico de Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (TG).	75
Figura 4.4 Gráfico de % da densidade teórica (DT) x Velocidade dos rolos para substratos de alumina conformados por rolos a frio e queimados a 1600°C.	76
Figura 4.5 Gráfico da % da densidade teórica (DT) x Temperatura de queima para substratos de alumina conformados por rolos a frio com velocidade de 12 rpm.	77
Figura 4.6 Gráfico de Porosidade aparente (PA) x Velocidade dos rolos para substratos de alumina conformados por rolos a frio e queimados a 1600°C.	78
Figura 4.7 Gráfico da Retração volumétrica (RV) x Velocidade dos rolos para substratos de alumina conformados por rolos a frio e queimados a 1600°C.	79

Figura 4.8 Gráfico de Densidade aparente (DA) x Espessura da amostra dos substratos de alumina a verde, conformados por rolos a frio com velocidade variando entre 12, 15 e 25 rpm, e espessura de 0,20 e 0,24 mm.....	81
Figura 4.9 Gráfico de Densidade aparente (DA) x Espessura da amostra para substratos de alumina conformados por rolos a frio e queimados a 1600°C, com velocidade variando entre 12, 15 e 25 rpm, e espessura de 0,14 e 0,20 mm..	82
Figura 4.10 Substrato de alumina com defeitos superficiais (trincas e estrias) conformado por rolos a frio com velocidade de 8 rpm e a verde.....	83
Figura 4.11 Substrato de alumina conformado por rolos a frio com defeitos superficiais após a queima a 1600°C.....	83
Figura 4.12 Substrato de alumina conformada por rolos a frio e a verde, com empenamento devido às retrações de secagem.....	84
Figura 4.13 Grau de translucidez de um substrato de alumina conformado por rolos a frio com velocidade de 8 rpm com 0,19 mm de espessura e queimado a 1600°C.....	85
Figura 4.14 Substrato de alumina conformado por rolos a frio com velocidade de 15 rpm e com 0,16 mm de espessura submetida ao ensaio de líquidos penetrantes sem presença de falhas.....	86
Figura 4.15 Substrato de alumina conformado por rolos a frio com velocidade de 8 rpm e com 0,74 mm de espessura submetida ao ensaio de líquidos penetrantes com absorção de azul de metileno ao longo da superfície.....	86
Figura 4.16 Micrografia óptica com 10x de magnificação do substrato de alumina com 0,74 mm de espessura conformado por rolos a frio com velocidade de 8 rpm e queimado a 1600°C, submetido ao ensaio de líquidos penetrantes.....	87
Figura 4.17 Micrografia óptica com 50x de magnificação do substrato de alumina com 0,74 mm de espessura conformado por rolos a frio com velocidade de 8 rpm e queimado a 1600°C, submetido ao ensaio de líquidos penetrantes.....	88
Figura 4.18 Micrografia óptica com 20x de magnificação do substrato de alumina com 0,21 mm de espessura conformado por rolos a frio com velocidade de 12 rpm e queimado a 1600°C, submetido ao ensaio de líquidos penetrantes.....	88

Figura 4.19 Substratos de alumina conformados por rolos a frio com velocidade de 15 rpm com diferentes espessuras (a) 0,70 mm; (b) 0,18 mm e queimadas a 1600°C.....	89
Figura 4.20 Micrografia da superfície do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, queimado a 1600°C e 0,18 mm de espessura.	90
Figura 4.21 Micrografia da superfície do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, queimado a 1600°C e 0,70 mm de espessura.	91
Figura 4.22 Micrografia da superfície do substrato de alumina conformado com velocidade de 18 rpm, queimado a 1600°C e 0,21 mm de espessura.	92
Figura 4.23 Micrografia da superfície do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, queimado a 1700°C e 0,16 mm de espessura.	93
Figura 4.24 Micrografia da superfície do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, queimado a 1600°C em microondas e 0,15 mm de espessura.....	94
Figura 4.25 Micrografia da superfície da amostra de alumina conformada pelo método de prensagem, queimado a 1600°C.	95
Figura 4.26 Gráfico da % da densidade teórica (DT) x Temperatura de queima para a amostra da massa plástica de alumina extrudada a vácuo.	96
Figura 4.27 Micrografia da superfície da amostra da massa plástica de alumina extrudada a vácuo e queimada a 1600°C, que é utilizada para conformar substratos por rolos a frio.	97
Figura 4.28 Micrografia da superfície do substrato de alumina conformado por colagem de fita e queimada a 1600°C.....	98
Figura 4.29 Micrografia da superfície de fratura do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, queimado a 1600°C e 0,18 mm de espessura.....	99
Figura 4.30 Micrografia de superfície e da fratura do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, 0,18 mm de espessura e a verde. ..	100
Figura 4.31 Micrografia de superfície e da fratura do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, 0,18 mm de espessura e queimado a 700°C.....	100

Figura 4.32 Micrografia de superfície e da fratura do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, 0,18 mm de espessura e queimado a 1200°C.	101
Figura 4.33 Micrografia de superfície e da fratura do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, 0,18 mm de espessura e queimado a 1400°C.	101
Figura 4.34 Micrografia de superfície e da fratura do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, 0,18 mm de espessura e queimado a 1600°C.	102
Figura 4.35 Amostra de alumina conformada por rolos a frio por meio da junção de 3 substratos com espessura de 0,25 mm com velocidade dos rolos de 15 rpm e queimadas a 1600°C.....	102
Figura 4.36 Micrografia óptica com 10x de magnificação do substrato de alumina triplo a partir da junção de 3 substratos com 0,25 mm de espessura conformado por rolos a frio com velocidade de 15,00 rpm e queimado a 1600°C, submetido ao ensaio de líquidos penetrantes.	103
Figura 4.37 Micrografias da superfície do substrato triplo conformado com velocidade de 15 rpm, queimado a 1600°C e 0,25 mm de espessura.	104

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de substratos cerâmicos numa faixa de espessura abaixo de 1,0 mm apresenta grande interesse tecnológico. É possível projetar componentes cerâmicos de fina espessura em grande escala mantendo um bom desempenho, que podem ser utilizados em aplicações eletro-eletrônicas, tais como componentes para células a combustível de eletrólito sólido, ou membranas catalíticas.

Dentre as diversas técnicas de conformação cerâmica, o processamento viscoplástico tem mostrado muitas vantagens por permitir a obtenção de peças cerâmicas de modo simples e economicamente viável, ao contrário de outras técnicas mais sofisticadas que, muitas vezes, envolvem equipamentos complexos, reagentes tóxicos e alto custo de produção.

As massas plásticas, normalmente são preparadas por meio da mistura do pó, aditivos e água, o que, na maioria das vezes ocasiona a aglomeração das partículas do pó, no entanto a correta seleção de aditivos seguida de um intenso cisalhamento pode promover a obtenção de uma massa mais homogênea.

Esta é uma rota alternativa de conformação de substratos cerâmicos, relativamente simples, porém recente, e apesar de ser atrativa economicamente para a aplicação em processos industriais, não há muitos registros em literatura sobre as principais variáveis envolvidas neste processamento a frio por rolos, nem das características físicas e microestruturais dos substratos obtidos.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi estudar o processo de conformação viscoplástica (VPP) como método de preparação de substratos de fina espessura (< 1 mm), bem como das condições de secagem e parâmetros de queima.

Assim, ênfase foi dada à utilização de massas plásticas de alumina e às correlações entre as variáveis experimentais do processo e as características finais dos corpos sinterizados. Para tal, foram analisadas as características físicas como densidade e porosidade aparente, retração volumétrica, perda ao fogo, rugosidade e presença de trincas, além da caracterização microestrutural

por meio de análises de micrografias obtidas por microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), líquidos penetrantes e porosimetria por intrusão de mercúrio.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A conformação viscoplástica por rolos a frio é uma técnica recente, dessa forma, a literatura referente a este assunto ainda é bastante escassa.

O presente trabalho buscou reunir os principais fatores que interferem na tecnologia de conformação viscoplástica por rolos a frio. Dentre eles, a revisão de literatura dará ênfase a métodos de conformação cerâmica, obtenção de massas plásticas e aditivos de processamento.

2.1 Processamento cerâmico

A tecnologia de processamento cerâmico é utilizada para produzir produtos comerciais que diferem no tamanho, formato, detalhes, complexidade, composição, estrutura, custo entre outros fatores [1].

As funções dos produtos cerâmicos são intimamente dependentes da composição química e das estruturas atômica e microscópica, as quais determinam suas propriedades. A composição cerâmica varia amplamente, e tanto materiais óxidos como não óxidos são utilizados [1].

O processamento cerâmico pode ser considerado como uma seqüência das operações que transformam as matérias-primas por meio de um número de estágios intermediários até obtenção do produto final [2]. No desenvolvimento e produção da maioria das cerâmicas, é necessário um controle extraordinário dos materiais e do processamento a fim de minimizar os defeitos microestruturais [1].

O processamento cerâmico é feito a partir da mistura de um ou mais tipos de matérias-primas, líquidos e aditivos. O material inicial deve ser beneficiado química e fisicamente por operações como trituração, moagem, lavagem, dissolução química, flotação, separação magnética, dispersão, mistura, classificação, desaeração e filtração. O método de conformação usado dependerá da consistência do sistema (suspensão, pasta, massa plástica ou material granular) para produzir um dado formato de composição e

microestrutura particulares. A secagem remove parte ou todo o líquido residual do processamento. O material final é então, comumente tratado termicamente a fim de produzir uma microestrutura sinterizada (Figura 2.1) [1].

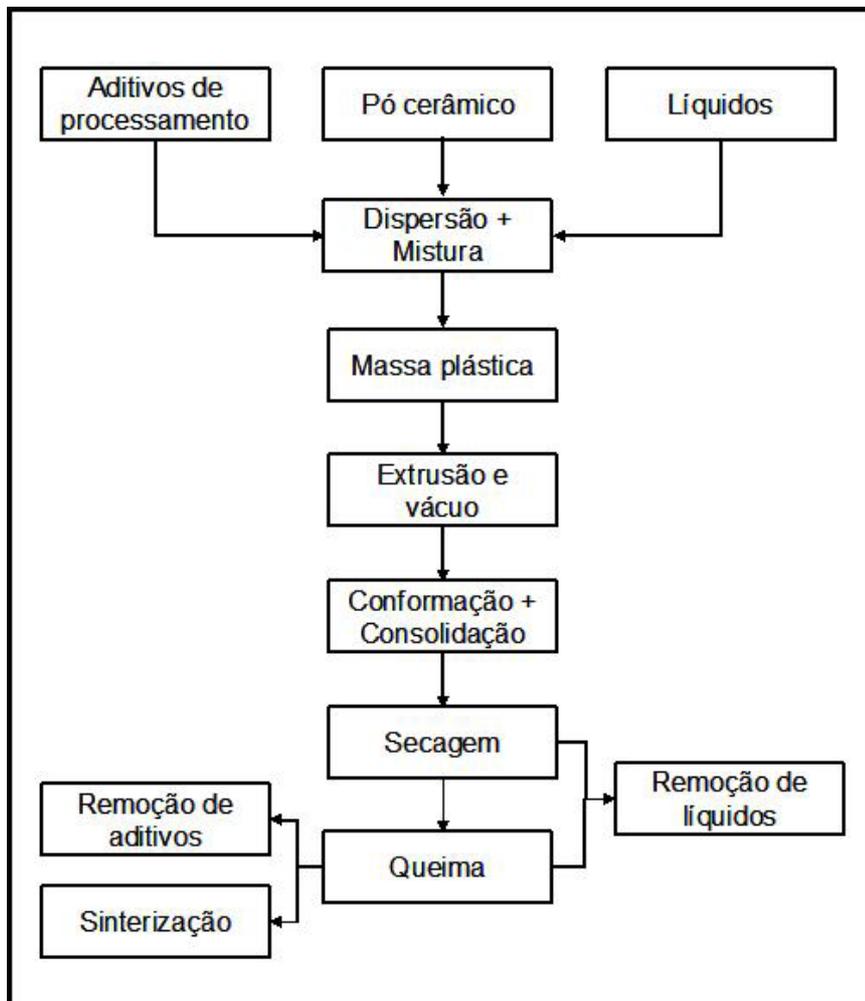


Figura 2.1 Fluxograma de processamento cerâmico [1].

A conformação transforma o material inicial processado numa forma consolidada com tamanho, geometria, densidade e microestrutura particulares. A seleção do método de conformação depende de muitos fatores como tamanho e formato, características superficiais, tolerância nas especificações, características microestruturais, produtividade, considerações mercadológicas, como capitais de investimento, e impacto ambiental [1].

Um controle cuidadoso da densidade e microestrutura da peça a verde é necessário para obter o desempenho final do produto, porque defeitos grandes introduzidos durante a conformação não são comumente eliminados quando o produto é queimado. Uma superfície lisa é normalmente desejada e pode ser essencial para alguns produtos. A resistência do produto a verde deve ser suficiente para o manuseamento e posteriores etapas de acabamento. A reprodutibilidade das dimensões do produto também é muito importante na produção industrial. O tamanho e a densidade a verde da peça devem ser controlados para manter uma retração constante entre o produto formado e o queimado [1].

A produtividade é aumentada quando a cerâmica pode ser conformada num formato aproximado ao final, de tal modo que a subsequente usinagem e acabamento superficial sejam mínimos. A fácil manufatura, a adaptação à produção em massa, o capital de investimento adquirido, e o lucro de produção são importantes para a produtividade. O método de conformação impacta diretamente na produtividade, na qualidade e no custo do produto final [1].

2.2 Métodos de conformação cerâmica

A facilidade com que os metais podem ser calandrados, estampados, forjados e dobrados em formatos complexos resulta da ductilidade inerente dos cristais individuais que compõem o material metálico. Cada cristal individual pode se deformar com a aplicação de uma força e reter seu novo formato quando esta é removida. Os cristais cerâmicos são frágeis e normalmente rompem, principalmente quando estão sob tensão. Por este motivo, uma massa densa de cristais cerâmicos (policristalina) não pode ser conformada pelos mesmos métodos que os metais [3].

Os métodos de conformação de peças cerâmicas são divididos basicamente em quatro classes baseadas na consistência da mistura: via seca por prensagem, conformação plástica por extrusão ou injeção, via líquido por colagem de fita ou colagem de barbotina e fusão (vidros e materiais refratários eletrofundidos) [4].

2.2.1 Prensagem

A prensagem a seco é um dos métodos mais populares de conformação, uma vez que envolve uma tecnologia relativamente simples com elevada produtividade [5]. Além disso, permite a conformação de peças extensas e com retrações de secagem desconsideráveis [1].

Este método consiste pela compactação e moldagem simultânea de um material em pó ou granular confinado numa matriz rígida ou num molde flexível [1]. Nesta operação utilizam-se massas granuladas e com baixo teor de umidade [6].

Diversos tipos de prensas são utilizados, como hidráulica, hidráulica-mecânica e isostática, podendo ser uni ou biaxial e ainda ter dispositivos de vibração, vácuo e aquecimento [6]. A prensagem em matriz de metal rígido, é comumente utilizada para produzir peças com espessura maior que 0,5 mm. Já a prensagem isostática é utilizada para formatos com uma das dimensões alongada e seção transversal espessa [1].

2.2.2 Colagem de barbotina

O método de colagem de barbotina é utilizado para moldar diferentes tipos de peças cerâmicas. Esta técnica é aplicada a toda peças de geometria complexa e com larga tolerância dimensional, tais como louças domésticas e objetos artísticos [4].

A colagem de barbotina é um processo de filtração, no qual uma suspensão de um pó, normalmente a base de água, denominada barbotina, é vertida em um molde de gesso ou resina porosa, cuja microporosidade cria forças de capilaridade que removem o líquido da suspensão. Quando o líquido é sugado pelo molde, as partículas do pó são sedimentadas na parede e uma camada consolidada é formada gradualmente adquirindo a configuração interna do molde. Quando a espessura desejada é obtida, o processo de colagem é finalizado ou pela retirada do excesso de barbotina, ou deixando as

camadas se juntarem no centro da peça formando um corpo sólido. Depois de certo período de secagem, a peça moldada pode ser retirada do molde para posterior secagem e queima [7].

As vantagens do método de colagem de barbotina são, principalmente, as peças com geometrias complexas que podem ser moldadas e a boa homogeneidade do material alcançada. Além do mais, o material do molde (gesso) é de baixo custo. As desvantagens são que para uma larga escala de produção requer muitos moldes e uma grande área para trabalho [7].

2.2.3 Colagem de fita (“tape casting”)

O processo de colagem de fita é especialmente adequado para a conformação de filmes finos cerâmicos, é um método vantajoso por produzir áreas relativamente largas de fina espessura, com densidade elevada e uniforme antes da queima [8]. As partes finas de cerâmicas com formatos complexos podem ser conformadas por meio da estampagem de fitas pré-secas de cerâmica plástica. Esta é uma importante tecnologia para a fabricação de peças complexas de cerâmica eletrônica [3].

A colagem de fita consiste na preparação de uma suspensão composta pelo pó cerâmico disperso em um solvente com elevado teor de aditivos, dispersantes, ligantes e plastificantes. Esta suspensão é despejada em uma superfície plana que pode ser móvel ou não [8]. Logo acima e paralelamente a esta superfície está localizada uma lâmina rígida (“doctor blade”), a qual espalha a suspensão formando uma fina camada de espessura uniforme (Figura 2.2). A separação entre a lâmina e a superfície determina a espessura do filme [3].

Após a deposição da suspensão, os solventes evaporam, deixando o filme a verde seco com uma espessura entre 30-1000 μm o qual é retirado da superfície e cortado no formato desejado. Após a remoção de dos solventes, os filmes a verde são sinterizados [8].

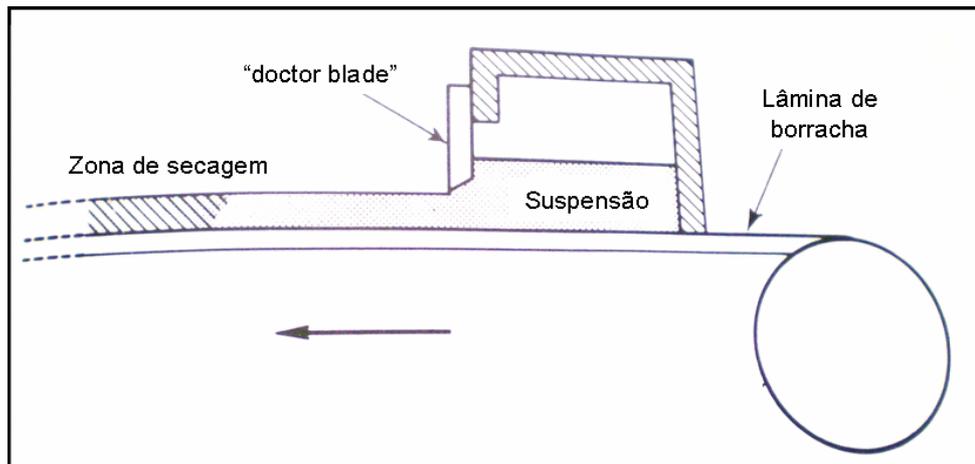


Figura 2.2 Perfil esquemático do processo de colagem de fita [5].

O sistema de colagem de fita é classificado de acordo com o tipo de solvente, a base de água ou de orgânicos. Geralmente são usados solventes orgânicos, os quais possuem baixo ponto de ebulição e previnem a hidratação do pó cerâmico, mas requerem cuidados especiais com relação à toxicidade e inflamabilidade [8].

A baixa evaporação e aglomeração devido às pontes de hidrogênio tornam os sistemas aquosos menos atrativos. Estes sistemas a base de água são preferíveis em termos de toxicidade, meio ambiente e custo, porém comumente resultam em microestruturas muito heterogêneas [8].

Uma vez que para diversas aplicações os substratos de fina espessura (< 5,0 mm) são requeridos, é muito importante buscar um método de conformação cerâmica que satisfaça as exigências com relação às dimensões e formato do produto final.

Assim, o método de conformação por prensagem muitas vezes não é atrativo, já que para a aplicação deste processo é aconselhável que o produto apresente uma relação largura/espessura máxima de 1,75, sendo a ideal igual a 0,45. Tal relação deve ser respeitada a fim de assegurar que a pressão seja aplicada uniformemente em toda a peça para evitar gradientes de densificação (heterogeneidades), bem como trincas e empenamentos durante a queima. Dessa forma, espessuras de substratos inferiores a 5,0 mm limitam a largura da peça no máximo em 8,75 mm.

Tendo em vista que o método de colagem de barbotina também não é apropriado, já que esse método de conformação não proporciona um bom controle dimensional, e que o processo de colagem de fita apresenta alto custo devido aos reagentes, bem como a toxicidade e complexidade resultantes do uso desses componentes, um processo de conformação interessante para a obtenção de substratos é o que utiliza massas plásticas cerâmicas.

2.3 Métodos de conformação plástica cerâmica

A conformação plástica cerâmica consiste na produção de uma peça na forma desejada a partir de uma massa plástica constituída pelo pó e aditivos, a qual é deformável sobre pressão. Para sistemas constituídos de materiais plásticos, como as argilas, a mistura ocorre com a adição de água e, em alguns casos, alguns tipos de aditivos. Entretanto, para sistemas constituídos de materiais não plásticos, tais como óxidos puros ou materiais covalentes, é necessária a adição de um componente orgânico para desenvolver a plasticidade na massa [1]. A maior dificuldade para sistemas de materiais não plásticos é a remoção do material orgânico (aditivos) antes da queima, além da adequação da sua quantidade para proporcionar uma elevada densidade a verde.

Para o processamento de massas plásticas cerâmicas são necessários alguns requisitos mecânicos. O primeiro é fluidez, o material tem que ser plástico o suficiente, durante o processamento, para obter a forma desejada com a aplicação de pressão. O segundo é resistência a úmido, ou seja, depois que o material é moldado, deve ser resistente o suficiente para não deformar devido ao seu próprio peso ou tensões devido ao manuseamento [5].

A massa utilizada na conformação plástica cerâmica é usualmente constituída por partículas finas que apresentam resistência suficiente para manter a forma do produto durante o manuseio anterior à secagem. A plasticidade é controlada pela quantidade de água ou modificador de viscosidade e é influenciado pela estrutura coloidal da massa, um valor excessivo deste pode levar a ruptura. O teor de água ou solvente presente

também influencia o comportamento do corpo durante a secagem e também suas propriedades após queima. Durante a conformação plástica, as partículas coloidais em camadas são orientadas pelas tensões de cisalhamento [2].

A extrusão e a moldagem por injeção são os métodos mais comuns de conformação plástica, entretanto a conformação viscoplástica vem sendo destaque em pesquisas tecnológicas na última década como uma rota alternativa de produção de substratos cerâmicos.

2.3.1 Extrusão

A extrusão é um método de conformação plástica no qual a massa plástica é colocada numa extrusora, também conhecida como maromba, onde esta é compactada e forçada por um pistão ou eixo helicoidal, através de um bocal com o formato desejado. Como resultado, obtém-se uma coluna extrudada, com seção transversal no formato e nas dimensões desejadas. Em seguida, essa coluna é cortada, obtendo-se peças com formatos regulares como tijolos vazados, blocos, tubos entre outros [6].

Esta é uma técnica limitada para objetos de seção transversal constante, e é mais indicada para corpos com elevada simetria [5].

A extrusão pode ser também uma etapa intermediária do processo de conformação, seguida de prensagem após corte da coluna extrudada, como é o caso para a maioria das telhas [6].

2.3.2 Injeção

O método de injeção é utilizado na conformação de peças com formato complexo, e é também muito empregado na produção em escala industrial de inúmeras peças cerâmicas pequenas, como ferramentas de corte, bocais de soldagem, entre outras [5].

Normalmente, é o último método de conformação cerâmica a ser escolhido. O método de injeção é utilizado quando nenhum outro pode produzir o grau de complexidade necessário, quando o volume de produção é grande, e quando o custo da matriz é justificado. Esta técnica é especialmente atrativa para operações quando há muita usinagem a verde, além disso, apresenta um potencial para eliminar as variações na densidade a verde e acompanhar as distorções durante a queima [5].

Este processo é limitado para partes que tenham uma das dimensões da ordem de 1 cm de espessura [5]. Assim, este método não é apropriado para a produção substratos de fina espessura.

Tendo em vista as características físicas do produto estudado nesse trabalho (substratos de fina espessura, menor que 1 mm), foi necessário buscar uma rota alternativa para a sua conformação, uma vez que os métodos de conformação cerâmica tradicionais não se adequam as necessidades requeridas.

2.3.3 Processamento Viscoplastico

O processamento viscoplastico (“Visco-Plastic Processing” - VPP) é uma técnica atual que tem sido desenvolvida para produzir cerâmicas com melhores propriedades, por meio da diminuição do tamanho dos defeitos microestruturais. Uma das principais causas desses defeitos está na aglomeração que ocorre espontaneamente em pós cerâmicos finos [9]. O VPP foi criado por Derek Birchallm no “Centre of Particulate Materials” em um projeto colaborativo entre “Ceramic Research” e a Universidade de Keele, na Inglaterra [10].

O método VPP de conformação é apropriado para a maioria dos pós cerâmicos, e pesquisas têm sido desenvolvidas a fim de determinar as quantidades ideais dos polímeros e solventes necessários para o processamento, de modo que o comportamento reológico elimine os aglomerados [9].

A chave para o sucesso do VPP encontra-se na conformação da mistura com quebra de aglomerados e na prevenção de reaglomeração pelo uso de polímeros orgânicos. O efeito arranjo/desarranjo das partículas, devido às cargas superficiais, é modificado pelo revestimento polimérico, evitando assim a aglomeração excessiva.

Os produtos obtidos por VPP oferecem grande resistência e homogeneidade, além de melhor tenacidade, quando comparados com os produtos convencionais, e um bom acabamento da superfície final [9]. A melhora nas propriedades permite a confecção de componentes com formas complexas, peso reduzido e espessura de parede mais fina, sem comprometer o desempenho [9]. O processo é rápido e, geralmente, envolve baixa quantidade de aditivos aquosos e poliméricos. A redução no peso e o uso de poucos aditivos têm ainda vantagens econômicas e ambientais [10].

A massa plástica formada pela mistura pó/polímero/solvente tem alta resistência, tanto depois da queima, quanto no estado a verde. Logo, os componentes no processo podem ser manuseados e trabalhados com baixas perdas. Esse processo novo de conformação plástica utilizado para modelar o material a verde é facilmente mecanizado, como apresentado na Figura 2.3.



Figura 2.3 Produção industrial pelo processamento viscoplástico [10].

As possíveis aplicações do VPP ainda estão sendo exploradas, mas as oportunidades são bastante promissoras no processamento de materiais cerâmicos nas seguintes áreas: corpos de fornos, refratários especiais, colete blindado, louças, placas de revestimento para chão, teto e paredes, compósitos, cerâmicas de estrutura de engenharia, eletrocerâmicas, biocerâmicas, filtros metálicos e elementos térmicos [9]. O processamento viscoplástico foi patenteado e tem sido aplicado com sucesso para uma série de cerâmicas refratárias e industriais [10].

2.4 Etapas do processamento de massas plásticas cerâmicas

2.4.1 Massas plásticas

As cerâmicas tradicionais a base de matérias-primas argilosas apresentam comportamento plástico, uma vez que suas partículas possuem morfologia de placas como as argilas cauliníticas e são hábeis para deslizar umas sobre as outras devido à água retida nos interstícios, que age como um lubrificante [11]. Assim, minerais quando misturados com água desenvolvem uma plasticidade que permite ser conformado em diversos formatos. Entretanto, os materiais não argilosos não apresentam essa mesma característica, sendo necessária à adição de algum material orgânico solúvel, preferencialmente em água. Esses aditivos podem ser classificados como ligantes ou lubrificantes, de acordo com a função que desempenha no processo [3].

Quando necessário, plastificantes devem ser adicionados. A medida e controle da plasticidade são essenciais para alcançar boas condições de fabricação, formatos corretos e menor tempo de processamento [11].

A principal característica da massa plástica cerâmica é a plasticidade, a qual é definida como a capacidade de um corpo em se deformar sem romper quando aplicada uma tensão, e reter tal deformação quando essa força é retirada [1].

A ausência de argilas ou outra matéria-prima inorgânica plástica requer grandes quantidades de aditivos orgânicos. O uso desses aditivos implica na necessidade de uma longa etapa para remoção desses compostos com a possibilidade de formação de trincas, como também em medidas de precaução a fim de evitar poluição ambiental durante a degradação dos orgânicos, o que conseqüentemente aumenta o custo na fabricação de componentes [12].

O comportamento plástico de uma massa cerâmica é ainda controlado por diversos fatores, entre eles, a fração volumétrica, o formato e a distribuição de tamanho de partículas, o tipo da força predominante entre as partículas, a química de superfície, a densidade de empacotamento, e o comportamento reológico da fase líquida. O controle das propriedades da fase líquida é crítico para o sucesso do processo. Em geral, a massa deve ser mais viscosa quanto menor a taxa de cisalhamento. Tal comportamento, geralmente é previsto por meio de curvas de tensão versus deformação (Figura 2.4). Até o ponto A (limite de escoamento) o material apresenta comportamento elástico. Acima desse limite, um aumento contínuo da tensão induz a deformação plástica. Finalmente, no ponto B (deformação máxima) uma falha estrutural irá ocorrer [11].

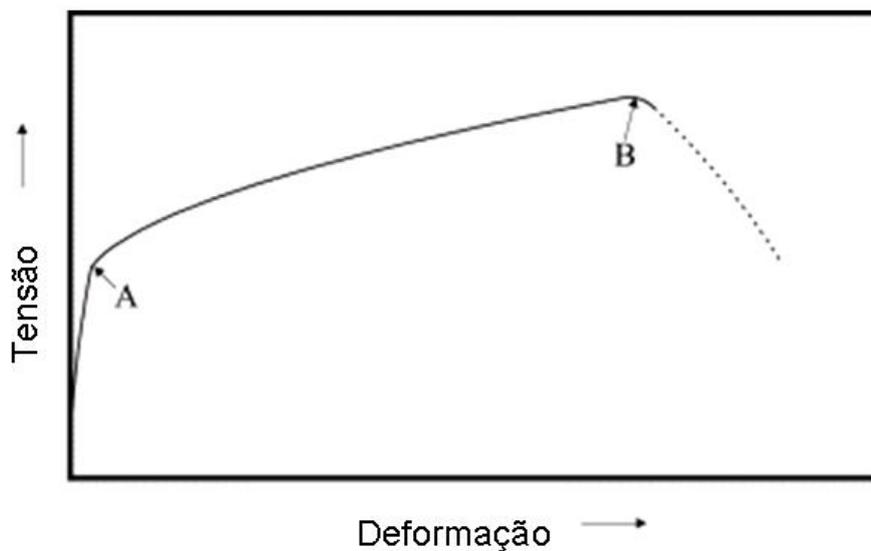


Figura 2.4 Curva típica de tensão versus deformação para massas plásticas cerâmicas [11]

Ribeiro e colaboradores [11] concluíram que a ruptura normalmente ocorre com a deformação entre 50-55% para diversas composições de massas plásticas cerâmicas. Dessa forma, os ajustes necessários das características da massa devem ser feitos de modo a otimizar o processo.

O material deformado deve ser estável e reter elasticamente sua nova forma. Para tanto, a massa deve apresentar uma tensão de escoamento alta o suficiente para suportar seu próprio peso e as forças surgidas durante seu manuseio [13].

As partículas no corpo cerâmico plástico estão ligadas entre si ou forçadas a permanecerem próximas, com o auxílio dos aditivos. O corpo pode ser considerado uma rede, uma vez que a presença de tensões de contato e atrito proporciona o suporte das cargas e a presença de tensão de escoamento. Essa estrutura reage à tensão aplicada, ou seja, sob cisalhamento a rede de partículas pode expandir ou contrair [4].

A Figura 2.5 mostra curvas de tensão versus deformação para formulações de massas plásticas de alumina com diferentes níveis de umidade [11].

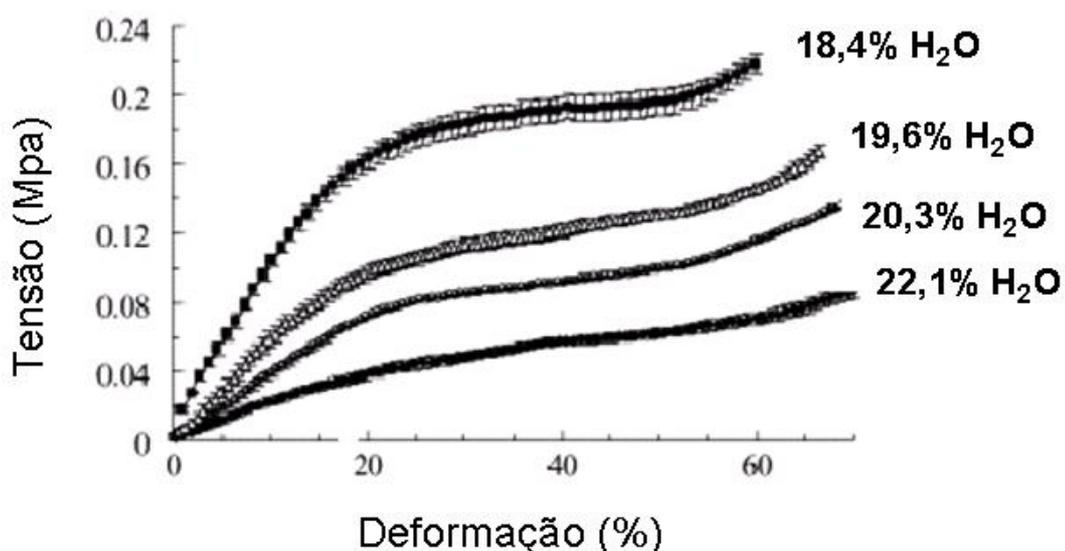


Figura 2.5 Efeito do teor de água no comportamento tensão x deformação para peças de massa plástica de alumina [11].

Pode-se verificar que pequenas variações na quantidade de umidade da ordem de 1% induzem fortes mudanças no comportamento plástico. Em geral, menores teores de umidade suportam níveis maiores de tensão antes da ruptura, mas tornam-se mais curtas, apresentando menor deformação na região plástica [11].

O início da seção de empescoçamento deve corresponder à formação de trincas na parede devido às tensões geradas nessa região. De fato, o filme líquido que envolve as partículas atua como lubrificante e permite o seu rearranjo durante a deformação, enquanto mantém as partículas unidas devido à força de capilaridade. Entretanto, quando a tensão aplicada excede a força de capilaridade, a água tende a sair enquanto o ar entra nos poros da parede do corpo deformado [11].

2.4.2 Obtenção de massas plásticas

Conforme já foi apresentada, a massa plástica é processada a partir da adição de veículos, ligante, plastificante e lubrificante ao pó cerâmico. Os teores de veículos utilizados, no caso a água varia entre 15 e 25% em peso, para pós com tamanho médio de $1,0 \mu\text{m}$ [13,14]. O ajuste adequado destes permite aperfeiçoar as condições de processamento e também obter produtos finais com melhores propriedades [14,15].

Dentre os aditivos utilizados, encontram-se: os ligantes, que servem para dar resistência a úmido durante a conformação e resistência a seco depois da secagem; os lubrificantes que reduzem as forças de atrito presentes durante a conformação, diminuindo as pressões aplicadas; a água que promove a plasticidade nesses materiais orgânicos [3].

A seleção apropriada dos materiais plastificantes é baseada na compatibilidade entre os materiais orgânicos e a cerâmica ou o sistema água-cerâmica. A habilidade de cada material orgânico em satisfazer as várias funções e a facilidade de remover esses aditivos após a conformação são fatores importantes. A quantidade e o tipo de impurezas inorgânicas presentes

nos aditivos orgânicos devem ser levados em consideração, uma vez que impurezas permanentes introduzidas por ligantes orgânicos podem comprometer as propriedades do produto final e anular o benefício da alta pureza do material inicial. O custo e a possível toxicidade dos materiais plastificantes também são fatores importantes a serem considerados [3].

Massas cerâmicas com elevado conteúdo de sólidos são importantes para processos como extrusão, injeção e “jiggering”. Essas são usualmente preparadas por meio da mistura manual do pó cerâmico com água e ligantes poliméricos. Tais técnicas requerem grandes maquinários para uma mistura intensa, etapa na qual podem ocorrer problemas como a contaminação, a distribuição heterogênea dos ligantes e da umidade, e a eliminação de aglomerados duros [16].

A mistura mecânica intensa é desejada para garantir uma boa homogeneidade na massa. Na realidade, essa é a fase mais importante para o sucesso ou não do processo, pois se a mistura não for apropriada, a massa plástica não será adequada para a conformação [17].

Após a conformação é muito importante assegurar que o corpo a verde seja homogêneo, porque muitas propriedades do produto sinterizado são afetadas pelas características do produto a verde, como a uniformidade na densidade e nas retrações de secagem e queima [18].

A etapa de adição de plastificante, mistura do pó cerâmico com água e outros aditivos orgânicos, também é crítica para o sucesso da conformação plástica, uma vez que a água e aditivos devem ser removidos antes da queima total da peça. Dessa maneira, somente o necessário é utilizado para desenvolver a plasticidade mínima requerida pelo processo. Uma grande quantidade de água ou material orgânico pode causar empenamento e retração excessiva quando são removidos durante a secagem; enquanto muito pouca água poderá provocar o desmoronamento das partes e a necessidade de pressões maiores na conformação [3].

A seqüência de mistura inicia-se com a agitação do pó cerâmico seco. Adiciona-se, então, o solvente ou a combinação de solventes com algum aditivo (plastificante, ligante ou ambos). Aplica-se elevado cisalhamento, com o

intuito de quebrar os aglomerados, e os aditivos restantes são incorporados, em agitação contínua [1]. No momento em que a quantidade adequada de água, previamente determinada, é adicionada, a massa parecerá seca. Entretanto, conforme o plastificante entra na solução, a mistura reduz seu volume e finalmente se torna uma massa plástica. Uma mistura prolongada provavelmente é acompanhada por ressecamento, o que leva a perda da plasticidade devido ao aquecimento e evaporação dos líquidos. Conforme a mistura e o ressecamento ocorrem, as partículas ficam cada vez menores. Quando são de um tamanho da ordem de alguns milímetros ou menor, a consistência está apropriada [17].

Esse processamento resulta na tendência à formação de estruturas tridimensionais que é inerente aos materiais e ocasionada pela atuação das forças de Van der Waals, devido à interação entre dipolos elétricos, presentes no interior das partículas [19]. Os aditivos ligantes atuam de modo a favorecer a adesão das partículas com o intuito de fornecer resistência mecânica à massa plástica [19,20].

A aglomeração, apesar de propiciar resistência mecânica à massa, pode ser acompanhada pelo surgimento de características indesejáveis nos corpos cerâmicos: modificação do comportamento reológico, impacto sobre a microestrutura do corpo conformado e consumo excessivo de solvente [20,21].

O efeito sobre a microestrutura pode afetar a densidade e o tamanho do maior defeito presente no corpo cerâmico, com influência negativa sobre as propriedades do produto sinterizado.

O consumo excessivo de solvente durante a mistura acarreta na necessidade de maiores cuidados durante a remoção deste (etapa de secagem), além de impacto sobre a retração do corpo após a sinterização e, conseqüentemente, maior variação dimensional [10].

2.4.3 Efeito do vácuo em massas plásticas

Para uma massa plástica industrial é difícil remover os últimos traços de ar adsorvidos por meios usuais. Isso provoca uma não homogeneização na estrutura e uma redução na densidade aparente. Portanto, o tratamento a vácuo de massas plásticas tem-se tornado comum [4].

O ar em massas plásticas difunde-se através da estrutura com extrema lentidão. Sua rápida remoção exige a fragmentação das partículas em tamanhos menores e a colocação desses no vácuo, enquanto são deformados e consolidados [4].

Essa operação é realizada em uma maromba (extrusora de rosca ou pistão) a vácuo, esquematizada na Figura 2.6. A massa é alimentada na câmara *A* com a quantidade adequada de água, em seguida, é trabalhada e então forçada através da placa perfurada *B* pelo parafuso sem fim *C*. Quando os pequenos pedaços de massa emergem da placa perfurada, são novamente fragmentados pela lâmina *D*. Caem então, na câmara *G*, a qual é mantida em vácuo. Nessa câmara a massa é trabalhada e consolidada em uma estrutura homogênea sem ar e extrudada pelo parafuso *E* através do bocal *F* [4].

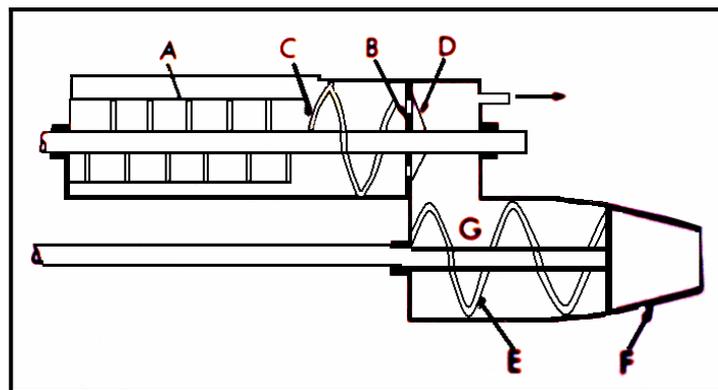


Figura 2.6 Seção transversal de uma maromba a vácuo, onde a seção *A* é a câmara de alimentação, *B* é a placa perfurada, *C* é o parafuso sem fim, *D* é a lâmina, *E* é parafuso, *F* é o bocal, *G* é a câmara a vácuo. [4].

A massa tratada a vácuo é, em geral, mais plástica, permitindo que massas não argilosas possam ser trabalháveis [4].

2.4.4 Conformação por Rolos

As etapas do processamento viscoplástico para a conformação de substrato a partir de uma massa plástica envolvem basicamente a preparação e homogeneização da massa, a conformação a frio por rolos, seguida de adequação da forma e tamanho dos substratos, secagem e queima (Figura 2.7).

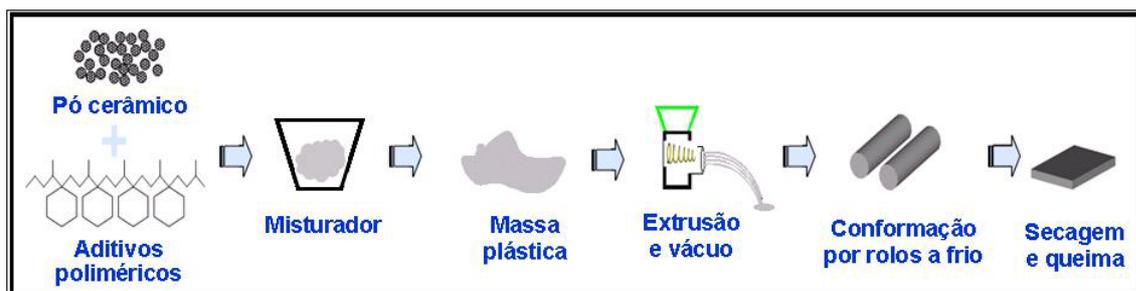


Figura 2.7 Etapas de processamento de uma massa plástica (Processamento Viscoplástico) [10].

A conformação se caracteriza por [10]:

- Produção de lâminas finas com espessura entre 0,5 a 10 mm;
- Modelagens e conformações contínuas em uma única etapa de processamento;
- Produção de componentes cerâmicos tendo várias geometrias e estruturas, tais como tiras contínuas, materiais de multicamadas (podendo ser monofásico ou com diferentes tipos de materiais), estruturas com canais e ocas, entre outros;
- Modelagem e aplicação simples em grande escala industrial;

- Definição específica de propriedades do material por meio da seleção apropriada de grupos diferentes de aditivos e parâmetros de rolos;
- Alta flexibilidade durante o uso;
- Processo econômico em comparação a outros processos que envolvem modelagem.

Neste processo, a massa (pó, aditivos e solvente) sofre cisalhamento, e este se dá pela deformação da massa entre os dois rolos. Vale lembrar que esse tipo de processamento também pode ser responsável por desaglomerar os pós cerâmicos finos, prevenindo que os substratos tenham defeitos microestruturais, além do fato da espessura do substrato ser controlada por meio da abertura entre rolos e, também, de a massa poder ser moldada no formato desejado (cortados na forma de discos, por exemplo). Convém ressaltar que a eficiência de desaglomeração depende de alguns fatores, como a abertura entre os rolos e também a velocidade deles, e se o processo é a frio ou a quente (similar à calandragem de borrachas). O solvente utilizado normalmente é a água.

2.4.5 Secagem

O processo de secagem corresponde à remoção do líquido de um material poroso por meio de seu transporte e evaporação em um meio gasoso insaturado, que envolve o material, ou, em alguns casos, um líquido dessecativo. É uma operação importante anterior à queima no processamento de materiais plásticos [1].

Enquanto os ditames da economia requerem a secagem mais rápida possível, uma programação de secagem demasiadamente rápida pode causar retração diferencial de tal ordem a produzir trincas. O movimento de ar tem duas finalidades no processo de secagem, fornecer calor à peça cerâmica como compensação para o resfriamento por evaporação, e eliminar o vapor de água formado [4].

A maioria dos processos cerâmicos necessitam da adição de água para a preparação do material a ser conformado. Uma vez que as peças serão queimadas em elevadas temperaturas após a conformação, a evaporação da água pode causar uma explosão na peça, por isso essa água deve ser removida de maneira controlada antes da queima. Além da eliminação da água, o processo promove um aumento da resistência mecânica a verde da peça cerâmica. Durante a secagem, os ligantes orgânicos utilizados para a conformação podem sofrer transformação (polimerização), promovendo o endurecimento da peça [1].

A remoção da água das peças cerâmicas pode ser feita apenas na superfície por meio da evaporação. A água do interior das peças deve se deslocar até a superfície por escoamento através de canais interligados. Ambos os procedimentos, evaporação ou escoamento até a superfície, são acelerados com o aquecimento. Além do mais, a taxa de evaporação da água é aumentada também em ambientes com baixa umidade e movimentos rápidos do ar pela superfície da peça [3].

Durante a secagem ocorre a retração da peça, uma vez que as partículas individuais são separadas por filmes finos de água, e com a remoção desse líquido, ocorre a conseqüente diminuição da distância de separação entre essas no corpo cerâmico [1]. Quanto maior for a quantidade de água adicionada para a conformação da peça, maior será a retração de secagem durante a sua retirada. Esta retração deve ser levada em conta no dimensionamento da peça [3].

Se a taxa de evaporação da água da superfície de uma peça seca é maior que a taxa que a água pode escoar ou difundir através dos poros do interior para a superfície, a interface ar/água irá mover para o centro e a superfície da peça secará mais rápido que o interior. Esta condição leva a uma retração da camada superficial da peça, enquanto que o interior mantém-se da mesma forma e uma rede de tensão de ruptura certamente ocorrerá na superfície. Uma situação similar pode se desenvolver numa peça com seção transversal fina e grossa. Neste caso, a seção fina secará completamente

antes da grossa, e a diferença na retração entre elas poderá ocasionar trincas [3].

A solução para esse problema encontra-se na inibição da evaporação rápida da água da superfície da peça, enquanto uma grande quantidade de água permanece em seu interior. Tal procedimento pode ser feito com o aquecimento da peça num ambiente fechado cuja umidade relativa inicial é alta. Quanto maior a umidade do ar que circula pela peça durante o processo de secagem, menor será a taxa de evaporação na superfície. A combinação de um aquecimento brando para promover o escoamento pela superfície, com elevada umidade para suprimir a evaporação, resulta numa situação na qual a taxa desses dois processos é praticamente igual, e a peça seca uniformemente. Conforme a secagem vai progredindo, a temperatura pode ser gradualmente aumentada e a umidade diminuída, de forma que a evaporação e o escoamento mantenham-se razoavelmente elevados. O estágio final da secagem ocorre na temperatura de ebulição da água. Este deve resultar numa peça seca livre de trincas de retração [3].

A secagem não uniforme de uma peça uniforme pode gerar retração diferencial e, conseqüentemente, defeitos no produto. Assim como a restrição mecânica durante esse processo pode acarretar tensões e trincas na peça (Figura 2.8).

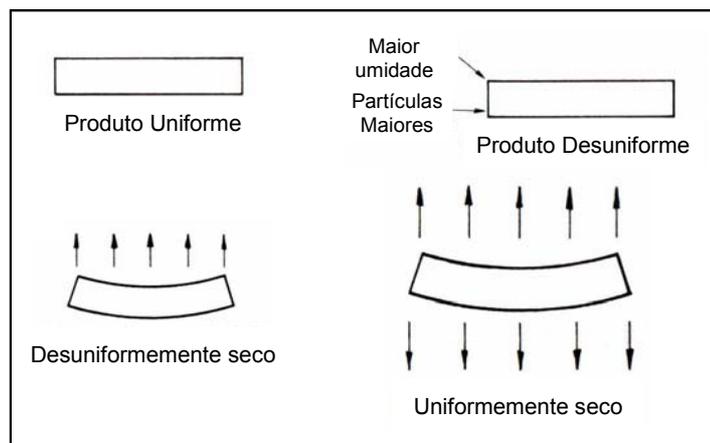


Figura 2.8 Distorções no produto que foi seco de maneira desuniforme e pela não uniformidade da peça antes da secagem [1].

O atrito de contato entre um suporte rígido e o produto (durante a retração) propicia a presença de trincas, especialmente quando o corpo é pesado e a superfície é rugosa. Tal restrição também pode ser causada entre seções do material com secagem em diferentes taxas, em seções transversais não uniformes e quando o material adere a um material poroso [1].

2.4.6 Queima

A queima de peças cerâmicas é uma das etapas mais importantes do processo de produção. É durante a queima que as peças a verde são maturadas (consolidadas), isto é, que as propriedades do produto cerâmico são desenvolvidas. Diversos tipos de fornos são utilizados para a queima, além de variar o combustível e a atmosfera [3].

A densificação do corpo cerâmico pode ser realizada de duas maneiras: com muita ou pouca formação de fase líquida. Em ambos os casos, o resultado final da queima é o mesmo, redução ou eliminação dos poros acompanhada de retração e aumento na densidade, e o coalescimento dos grãos cristalinos individuais ou minerais constituintes [3].

Durante a etapa de queima, é necessário um cuidado especial utilizando-se baixas taxas de aquecimento com o intuito de garantir a eliminação total dos materiais orgânicos, não removidos durante a secagem, cuja temperatura de decomposição ocorre normalmente até aproximadamente 600°C. Feita a eliminação dos aditivos orgânicos, o aquecimento pode ser realizado utilizando-se maiores taxas de aquecimento até a temperatura de sinterização do material, com o devido cuidado para evitar excessivas tensões térmicas que podem causar trincas na peça [1].

Conforme a temperatura aumenta, as impurezas carbonáceas são eliminadas e os sulfatos começam a se decompor. Todos esses processos produzem gases que podem escapar da peça pela superfície passando através de poros interconectados. Existem algumas composições cerâmicas tais como os triaxiais que, com o aquecimento alguns minerais começam a quebrar em

novas formas, e o fundido presente reage com os minerais em decomposição para formar a fase líquida. Se a formação dessa fase líquida prosseguir o suficiente para bloquear os poros antes dos gases serem eliminados, o corpo irá inchar, ocasionando um processo não desejável. Conforme a temperatura aumenta, mais líquido se forma e este começa a arrastar os grãos não fundidos por forças de tensão da superfície, causando a retração e um aumento na densidade. Se a formação da fase líquida for muito grande, inclusive a elevadas temperaturas ou por um longo tempo durante a queima, boa parte da massa tornar-se-á líquida a ponto de não suportar seu próprio peso. Nesse caso a massa deformará ou desmoronará e a peça perderá sua função [3].

Quando o grau de consolidação correto é atingido, ou seja, a densidade e a porosidade estão adequadas, a peça é resfriada. O resfriamento faz com que a fase líquida torne-se rígida e forme uma estrutura forte (vítrea) com os grãos cristalinos remanescentes [3].

Corpos cerâmicos de componentes puros, como os óxidos refratários (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO) de elevada pureza não apresentam o mecanismo de sinterização por fase líquida durante a queima, e são consolidados por meio da difusão de íons, de forma a reduzir a energia superficial das partículas, a porosidade e desenvolver resistência mecânica.

2.4.6.1 Defeitos

Grandes defeitos determinam muitas propriedades nas cerâmicas, e uma completa compreensão sobre seus mecanismos de formação, particularmente no processamento antes da queima, é muito importante para o desenvolvimento de cerâmicas melhores [23].

Um compacto do pó homogêneo e livre de defeitos é geralmente visto como o ponto crítico para a produção de cerâmicas mecanicamente resistentes. Se esta solicitação for atendida, a resistência da cerâmica deve melhorar drasticamente, desde que nenhum defeito novo seja introduzido no corpo durante os subseqüentes tratamentos, tais como usinagem e

sinterização. A compreensão total é extremamente necessária a respeito da natureza dos defeitos e não uniformidade do pó compacto [23].

Recentemente, vários defeitos têm sido analisados em corpos cerâmicos a verde por meio de novas técnicas de caracterização. Estas técnicas buscam avaliar a presença de agregados de pós finos, partículas enormes de baixíssima densidade, segregação do ligante da superfície de grânulos atomizados (“spray-dried”), vazios lineares nos contornos dos grânulos, orientação das partículas dentro dos grânulos e dos corpos a verde, e estrutura anisotrópica de empacotamento em pó compacto, entre outros. Grandes vazios são diretamente gerados durante o processo de conformação e são prejudiciais a maioria das propriedades nas cerâmicas após sinterização [23].

2.5 Principais fatores na tecnologia de conformação por rolos a frio

A compreensão dos parâmetros que influenciam as interações entre as superfícies das partículas e a solução aquosa promove uma melhoria no controle do comportamento das massas cerâmicas, uma redução na quantidade de aditivos orgânicos para obter a plasticidade adequada, e um aumento na qualidade do material sinterizado [12].

2.5.1.1 Empacotamento e distribuição de tamanhos de partículas

O princípio do empacotamento de partículas consiste basicamente na seleção de tamanhos adequados de partículas, e na proporção entre as quantidades desses tamanhos, visando obter compactos com densidade controlada [19].

Um pó bem caracterizado é necessário para aumentar a confiabilidade do processamento. Para alcançar um empacotamento de partículas efetivo, o pó deve possuir um tamanho médio de partículas pequeno. Entretanto, quanto menor o tamanho, maior a área superficial da partícula, o que não é

conveniente, uma vez que maiores retrações são produzidas e maiores concentrações de aditivos são necessárias [24].

Os conhecimentos sobre empacotamento de partículas têm sido utilizados em diversos tipos de processamento cerâmico, uma vez que proporciona importante propriedade aos compactos. Distribuições de tamanho de partículas que favorecem a obtenção de compactos densos apresentam algumas vantagens em relação às estruturas com menor grau de empacotamento, como menor retração durante a queima e melhor sinterabilidade. Quando os poros na estrutura são menores, estes podem ser eliminados mais facilmente. A obtenção de materiais isentos de macroporos e, portanto com maior resistência mecânica também é favorecida por um elevado empacotamento de partículas. Pode-se controlar ainda o tamanho e formato de poros intersticiais do compacto, de modo a se obter velocidades de secagem e permeabilidade mais elevadas, o que em geral é conseguido em estruturas com baixa densidade de empacotamento [19].

Em linhas gerais, um empacotamento denso de partículas consiste em uma estrutura de partículas grandes cujos interstícios são preenchidos por partículas menores, criando novos interstícios que serão preenchidos por partículas ainda menores, e assim sucessivamente. Este empacotamento é diretamente influenciado por alguns fatores, como a correta seleção de tamanhos, o formato e a rugosidade superficial das partículas [19].

Diversos modelos matemáticos de distribuição de tamanho de partículas foram criados com o intuito de maximizar a densidade de empacotamento dos compactos. Dentre estes, os modelos de Alfred e Andreasen estão entre os mais conhecidos. Há ainda o modelo de Furnas, o qual considera as partículas individualmente [19].

2.5.1.2 Modelos de empacotamento de partículas

Modelo de Andreasen

O modelo de Andreasen foi baseado em uma condição de similaridade entre partículas grandes e partículas menores distribuídas ao seu redor, a qual pode ser relacionada a uma série de potências resultando na Equação 2.1 [25]:

$$\frac{\text{CPFT}}{100} = \left(\frac{D}{D_L} \right)^q \quad (2.1)$$

Onde,

- CPFT é a porcentagem acumulada de partículas menores que tamanho D;
- D é o diâmetro da partícula;
- D_L é o tamanho da maior partícula do sistema;
- q é o módulo de distribuição.

Simulações computacionais mostraram que um valor de $q = 0,37$ é o que proporciona a máxima densidade de empacotamento [25].

O modelo de Andreasen admite que em uma distribuição existam partículas sucessivamente menores, e assume que a inexistência de um diâmetro mínimo de partícula, em que CPFT se iguala à zero, não altera significativamente a densidade de empacotamento [25].

Modelo de Alfred

Dinger e Funk reconheceram que a inexistência de partículas infinitamente pequenas podia acarretar desvios significativos no empacotamento de partículas previsto. Deste modo, incorporando ao modelo de Andreasen um valor mínimo de tamanho de partícula, que é uma característica de sistemas reais, desenvolveram o modelo de Alfred, expresso pela Equação 2.2 [25]:

$$\frac{\text{CPFT}}{100} = \left(\frac{D^q - D_s^q}{D_L^q - D_s^q} \right) \quad (2.2)$$

Onde,

- D_s é o diâmetro da menor partícula do sistema;
- CPFT é a porcentagem acumulada de partículas menores que tamanho D ;
- D é o diâmetro da partícula;
- D_L é o tamanho da maior partícula do sistema;
- q é o módulo de distribuição.

Nota-se que se o valor de D_s for igual à zero, a equação se reduz ao modelo de Andreasen. A equação de Alfred é considerada atualmente o modelo de empacotamento de partículas mais adequado a sistemas reais [25].

Modelo de Furnas

Furnas desenvolveu procedimentos diferentes para o cálculo do volume aparente de misturas binárias e de outras mais complexas. O tratamento é típico para distribuições discretas e o empacotamento máximo ocorre quando as partículas finas preenchem completamente os vazios entre as maiores [25].

A proporção entre os vários tamanhos de partículas envolvidas numa distribuição de máxima densidade forma uma progressão geométrica de acordo com a Equação 2.3,

$$CPFT = \frac{D_p^{\log r} - D_s^{\log r}}{D_l^{\log r} - D_s^{\log r}} \times 100 \quad (2.3)$$

Onde,

- CPFT é a porcentagem acumulada de partículas menores que o tamanho D_p ;
- D_p é o diâmetro da partícula;
- D_s é o tamanho da menor partícula do sistema;
- D_l é o tamanho da maior partícula do sistema;

- r é o quociente entre o volume das partículas retidas em uma malha de peneira e o volume na malha imediatamente inferior [25].

Segundo Dinger e Funk, “distribuições de tamanhos de partículas dentro de sistemas particulados representam papel determinante no processamento de muitos produtos cerâmicos” [10].

Dentre as propriedades do produto afetadas estão: a porosidade, a densidade e a resistência mecânica. Além destas, as características como a viscosidade da suspensão, permeabilidade e taxa de secagem são dependentes da distribuição de tamanho de partículas [10].

Os empacotamentos reais de partículas monodispersas (apenas um diâmetro de partícula) ocorrem, geralmente, de modo aleatório, com fatores de empacotamento (razão entre o volume efetivamente ocupado pelas partículas e o volume total, o efetivo mais os poros) entre 0,60 e 0,64 do volume total. Estruturas ordenadas, como a hexagonal ou cúbica de face centrada, podem apresentar fator de empacotamento máximo de 0,74. Outros fatores, além do ordenamento estrutural, influenciam a eficiência de empacotamento. Dentre estes, a existência de distribuições de tamanhos e características morfológicas das partículas podem alterar significativamente o empacotamento efetivo de um produto cerâmico [10].

Fatores de empacotamento superiores a 0,74 podem ser obtidos pela combinação de monodispersões. Para tanto, é importante que os interstícios gerados pelo empacotamento das maiores partículas sejam preenchidos por partículas de diâmetros inferiores ao espaço disponível. Em caso oposto, ocorre a diminuição da eficiência de empacotamento [10].

2.5.1.3 Reologia de suspensões

A reologia é a ciência que estuda o comportamento viscoso de fluídos. Pode ser definida também como o estudo do comportamento de um fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada

tensão ou solicitação mecânica externa. Os materiais em questão podem ser líquidos, sólidos ou gases importando, entretanto, que sejam homogêneos para que possam ser aplicados os modelos matemáticos adequados. No caso de suspensões, é necessário que a determinação do comportamento reológico seja efetuada em um volume muito maior do que o volume da partícula sólida envolvida [26].

Para empregar uma suspensão a base de água em processamento de materiais cerâmicos é muito importante desenvolver um sistema de aditivos compatível com a água e que promova propriedades desejáveis do produto intermediário ao final, de acordo com a sua aplicação. Alguns critérios comuns incluem a estabilidade e a resistência a verde suficiente do produto seco [27].

Por meio do controle das propriedades reológicas da suspensão, preparadas com o sistema de ligantes adequado e com o ajuste meticuloso de dispersante, o uso desses aditivos torna-se viável para o processamento [27].

A estabilidade de uma suspensão coloidal, com forças repulsivas entre partículas deve consolidar uma estrutura densamente compactada. Porém, considerando uma suspensão instável, na qual as interações atrativas dominam, deve ocorrer a ruptura dessas estruturas [28].

Existem vários fatores que podem afetar a estabilidade de uma suspensão coloidal de pós cerâmicos em água, como a força iônica, a presença de óxidos com diferentes cargas superficiais, a natureza e a quantidade de agentes superficiais ativos, a fração de sólidos e a temperatura [28].

A grande variação nas formulações de massas cerâmicas plásticas sugere que os materiais encontrados nos processos industriais apresentam um comportamento de fluxo variado. A operação satisfatória desses processos requer um conhecimento das propriedades de fluxo desses materiais, nas condições de operação. Quando a operação de tais processos é realizada sem o referido conhecimento, mas apenas com a tentativa de adaptar o material a ser processado ao equipamento disponível, ou vice-versa, as dificuldades para o acerto do processo certamente são maiores.

A simples variação da taxa de aplicação da pressão e quantidade de aditivo orgânico utilizado pode alterar muito o comportamento reológico de uma massa cerâmica a base de óxido, em certas condições. O material pode apresentar um comportamento dilatante a menores taxas de aplicação de pressão, e esse comportamento pode ser alterado para o de um sólido plástico, na mesma taxa pelo aumento da porcentagem de aditivo orgânico, ou ainda pela elevação da taxa de aplicação de pressão com menor porcentagem de aditivo orgânico [29].

No processamento de massas cerâmicas, algumas características de fluxo são desejáveis e outras não. O caráter pseudoplástico do aditivo orgânico pode favorecer o comportamento pseudoplástico da massa cerâmica. Isto significa que a viscosidade da massa cerâmica é reduzida com o aumento da taxa de cisalhamento aplicada e, portanto o processo de deformação é facilitado. Por outro lado, o comportamento dilatante não é desejável, pois inviabiliza a obtenção do corpo cerâmico.

As considerações sobre o comportamento reológico devem levar em conta a plasticidade da massa cerâmica produzida, uma vez que, para o mesmo comportamento, podem ocorrer situações em que essa propriedade não é adequada, levando a deformação da peça. Isto pode ocorrer quando se utiliza uma porcentagem elevada de água ou aditivos orgânicos na preparação de massas cerâmicas. O comportamento, sendo pseudoplástico, irá diferir apenas na magnitude das pressões envolvidas, se comparado com o comportamento numa situação com menor teor de água ou aditivos, mas a plasticidade poderá ser inadequada [29].

As propriedades de fluxo se tornam mais importantes no desenvolvimento de cerâmicas especiais, e, em muitos casos, de cerâmica tradicional, pois não é possível prever tal comportamento pela análise das características dos materiais envolvidos devido à complexidade das relações. Entretanto, um histórico do comportamento de materiais similares, nas mesmas condições de processamento, pode ser útil para análise dos modelos possíveis. Como citado, o comportamento reológico pode inviabilizar a obtenção do corpo cerâmico, além de estar relacionado com os defeitos do produto final [29].

É razoável supor que uma modificação no perfil de escoamento acarrete alterações nos valores de viscosidade da suspensão, com incremento da dificuldade de escoamento (maior viscosidade). Os principais fatores que influenciam a viscosidade de uma suspensão são [26]:

- Concentração volumétrica de sólidos;
- Características do meio líquido;
- Temperatura.

Segundo Ozkan e colaboradores [26], cada suspensão poderá apresentar uma concentração de sólido-limite, onde o fluxo é cessado. Isso ocorre quando uma rede contínua de partículas que se tocam cobre todo o volume da suspensão. O aumento da concentração de sólidos é acompanhado por desvios do comportamento reológico newtoniano. O comportamento passa a depender de fatores adicionais e entre eles podemos destacar:

- Características físicas das partículas (tamanho, área superficial específica, distribuição granulométrica, densidade, forma e/ou rugosidade);
- Tipo de interação entre as partículas (atração ou repulsão).

A Figura 2.9 apresenta a influência do tamanho das partículas sob o fluxo da suspensão. Na Figura 2.9 (a) onde não há partículas dispersas no fluido o fluxo é contínuo; já na (b) uma partícula com um tamanho médio representa uma certa resistência à passagem do fluido; na (c) essa resistência é maior, uma vez que o tamanho da partícula também é maior; e na (d) um conjunto de partículas pequenas pode se comportar como uma partícula grande na resistência ao fluxo do fluido.

Em altas concentrações de sólidos, o termo suspensão não é necessariamente utilizado. Pode-se utilizar o termo compacto úmido de partículas sólidas.

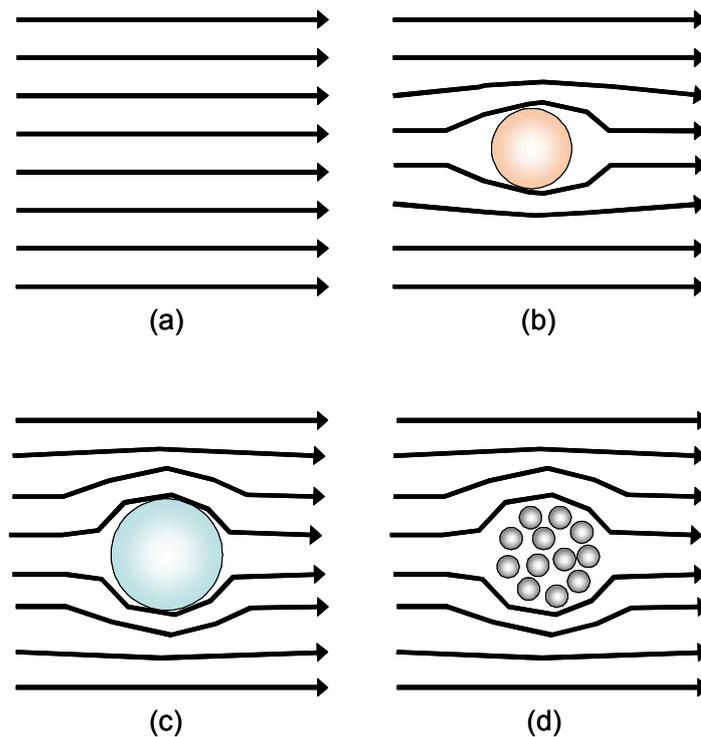


Figura 2.9 Influência da presença de partículas sólidas sobre as linhas de fluxo, onde em (a) não há partículas dispersas no fluido, em (b) há uma partícula de tamanho médio, em (c) uma partícula grande, e em (d) há um conjunto de partículas pequenas [10].

Na Figura 2.10 são apresentados alguns comportamentos possíveis de serem verificados para fluidos [10]. Nem todos os comportamentos reológicos apresentam uma relação linear entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, como os fluidos newtonianos (curva 1 na Figura 2.10). Deste modo, a viscosidade aparente, que é definida como a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, passa a depender da taxa de cisalhamento e de outros fatores, como o tempo. O fluido de Bingham difere do newtoniano por apresentar uma tensão de escoamento, necessária para o início da deformação do fluido (curva 2 na Figura 2.10). Quando a viscosidade aparente diminui com o acréscimo na taxa de cisalhamento, o fluido é denominado pseudoplástico (curva 3 na Figura 2.10). O comportamento inverso, isto é, o aumento da viscosidade aparente com o acréscimo da taxa de cisalhamento, é denominado dilatante (curva 5 na Figura 2.10) [10].

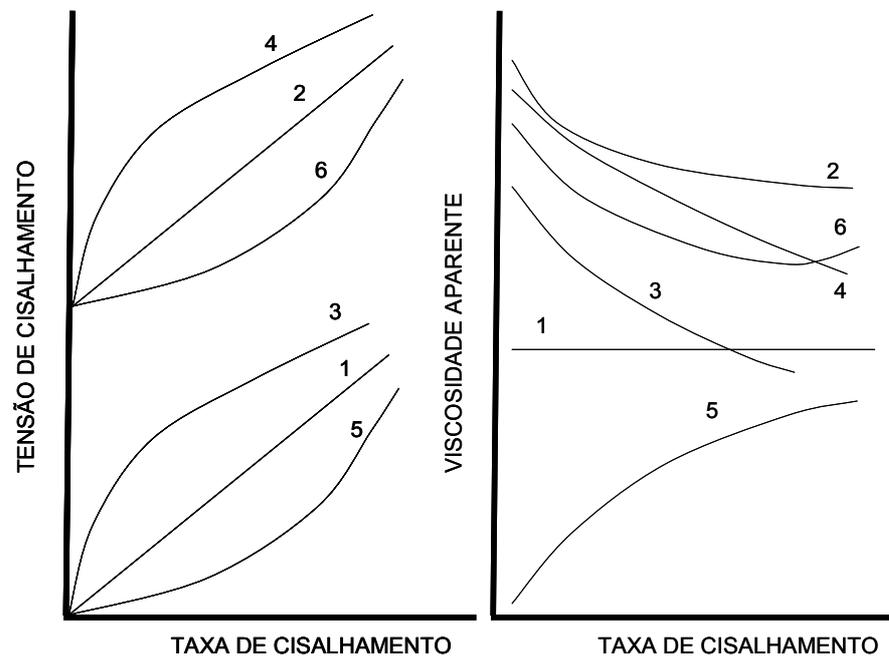


Figura 2.10 Comportamentos básicos de fluídos: (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento [19].

Podem ser observados também comportamentos dilatante e pseudoplástico com tensão de escoamento (curvas 6 e 4, respectivamente, na Figura 2.10). Em todos esses casos, a variação da viscosidade aparente em função da taxa passa a fornecer parâmetros de grande interesse e seu valor necessita ser acompanhado de informações sobre a taxa de cisalhamento em que foi medida e também, se possível, do histórico de cisalhamento do material [10].

O comportamento pseudoplástico pode ser causado por diversos fatores, dentre os quais se encontram as características físicas das partículas, o tipo de interação entre as partículas e a sua concentração, o peso molecular e a conformação de moléculas do dispersante presente no meio [10].

O formato das partículas pode favorecer o comportamento pseudoplástico de suspensões. Partículas assimétricas tendem a se opor ao fluxo em baixas

taxas de cisalhamento. Por outro lado, em altas taxas, as forças hidrodinâmicas podem ser fortes o suficiente para alinharem as partículas, causando a diminuição da viscosidade aparente da suspensão. Outra característica que favorece a pseudoplasticidade é a área superficial das partículas. Suspensões contendo partículas de elevada área superficial tornam-se mais susceptíveis aos fenômenos de superfície, que podem gerar aglomeração e favorecer o comportamento em questão [19]. Outro fator que deve ser considerado é a presença de aglomerados fracos na suspensão. O aumento da taxa de cisalhamento acarreta normalmente o rompimento destes aglomerados e a diminuição da viscosidade aparente [10].

O comportamento dilatante também é normalmente associado a suspensões altamente concentradas, devido à proximidade das partículas. Enquanto que em baixas taxas de cisalhamento o fluxo é relativamente fácil, o aumento da taxa é acompanhado pelo incremento da dificuldade de fluxo em suspensões altamente concentradas. Deste modo, fatores como rugosidade da partícula, distribuições de tamanhos de partículas estreitas e forças de repulsão pronunciadas entre as partículas favorecem esse comportamento reológico [19].

Dentre os diversos comportamentos reológicos apresentados na Figura 2.10, três exibem tensão de escoamento. Neste caso, a tensão aplicada deve ultrapassar um valor mínimo para que o fluxo se inicie. A tensão de escoamento é fundamental para o processamento de corpos cerâmicos, que necessitam manter seu formato após a conformação. Esta tensão pode ainda ser originada a partir da aglomeração das partículas do fluido e de outros fatores como o formato assimétrico de partículas, a rugosidade das mesmas e a presença de aditivos poliméricos com cadeias longas distribuídas pelo líquido [10].

Além dos comportamentos anteriormente apresentados, que são independentes do tempo, há também os que dependem do tempo e do histórico de cisalhamento (Figura 2.11) [10].

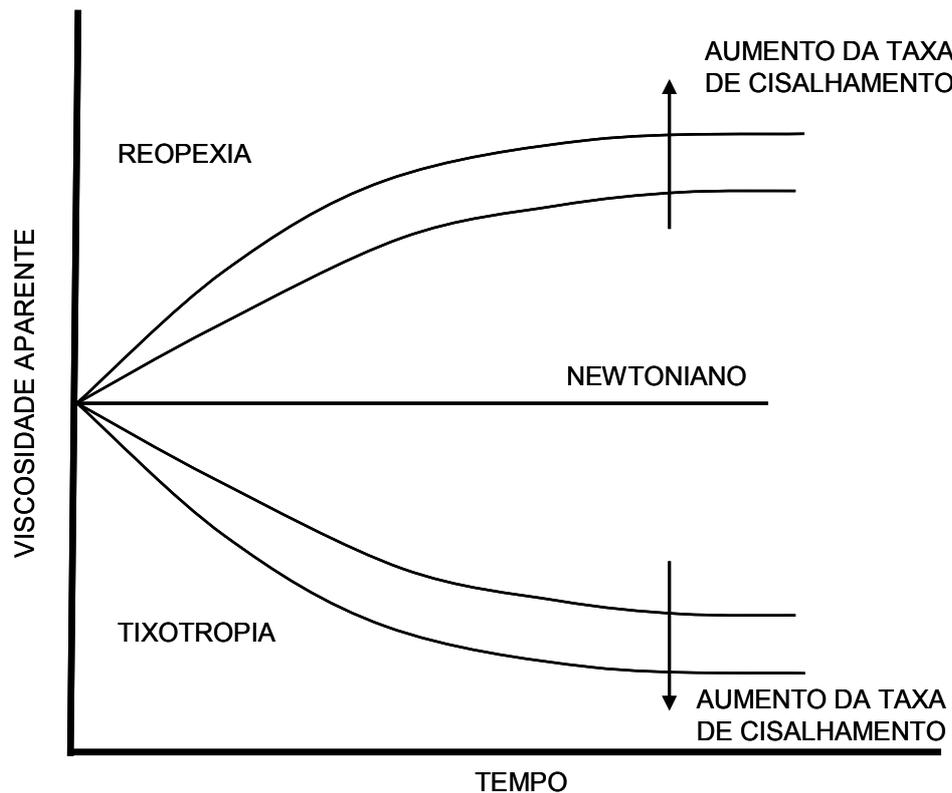


Figura 2.11 Comportamentos reológicos dependentes do tempo [10].

O comportamento reológico no qual ocorre a diminuição da viscosidade com o aumento do tempo de cisalhamento é denominado tixotrópico. O comportamento inverso é denominado reopéxico. A tixotropia ocorre normalmente em estruturas gelificadas ou aglomeradas, e consiste na quebra dessas estruturas após um período de tempo sob uma taxa de cisalhamento [10].

A reopexia está associada ao aumento da intensidade de colisões após um período de tempo sob uma taxa de cisalhamento constante que, deste modo, favorece a formação de estruturas tridimensionais e aumento do diâmetro efetivo das partículas do sistema, com conseqüente aumento de viscosidade. Esses comportamentos podem também ser associados ao efeito da taxa e tempo de cisalhamento aplicado sobre a tendência de aglomeração e reaglomeração da suspensão cerâmica. O histórico de cisalhamento influencia consideravelmente esses dois comportamentos e, normalmente, os mesmos

fatores que favorecem a reopexia podem, em condições de cisalhamento diferentes, favorecer a tixotropia [10].

2.5.1.4 Interação entre partículas

A resistência dos materiais cerâmicos é limitada pela presença de trincas ou defeitos. Tais defeitos, normalmente são causados pelos aglomerados resultantes dos primeiros estágios do processamento que levam a um empacotamento não homogêneo na compactação dos pós e deixam vazios após a queima. Um método efetivo de minimizar o tamanho e a quantidade de aglomerados, e também o de misturar os pós homoganeamente, é dispersar as partículas num líquido na forma de suspensão [5].

Partículas sólidas tendem a sedimentar por possuírem densidade maior que a do líquido, que deve ser utilizado para suspendê-las. O movimento browniano, entretanto, manterá as partículas suspensas se forem suficientemente pequenas, neste caso diz que a suspensão é estável [5].

Para uma melhor compreensão da estabilidade da suspensão é necessário considerar as forças que atuam nas partículas, que podem ser atrativas ou repulsivas. Se forem repulsivas as partículas são mantidas separadas e as pequenas permanecem dispersas por longos períodos. Entretanto, se as forças forem atrativas, a formação de aglomerados pode aumentar de modo que seja suficiente para sedimentar [5].

O comportamento das partículas dispersas é então determinado pelas forças que agem entre elas, chamadas forças superficiais. Além da estabilidade da suspensão, as forças superficiais afetam a reologia. Ambos são fatores importantes quando se referem ao processamento cerâmico de suspensões. As forças entre as partículas dependem da natureza do líquido, ou seja, trocando o solvente pode-se controlar as forças e, então, a estabilidade e a reologia da dispersão [5].

2.5.1.5 Forças de superfície

A força entre dois corpos resulta da soma das forças interatômicas que agem entre os átomos do material envolvido [5].

As forças interatômicas podem ser classificadas nos seguintes tipos:

- Coulombiana que é a de longo alcance;
- De Van der Waals, força que possui longo alcance em escala atômica, mas curto alcance para escala macroscópica;
- De curto alcance, resultantes de trocas ou não de elétrons, ligação covalente, ponte de hidrogênio, repulsão.

Quando todas as forças interatômicas são somadas, forças de curto alcance geram forças de curto alcance, e contribuem somente com a interação de átomos muito próximos. Assim, somente os átomos da superfície ou interface entre os materiais resultam nessas forças. Entretanto esse efeito, às vezes pode propagar por muitos diâmetros atômicos ou moleculares no líquido [5].

A força de Van der Waals é inversamente proporcional à distância entre os átomos, somando todos os átomos do corpo esse alcance aumenta significativamente. Mas, ainda são os átomos mais próximo que predominam nessa soma, ou seja, os mais próximos à superfície do corpo, e a força resultante é uma função da separação superficial [5].

Interações de Coulomb aumentam entre cargas, que normalmente se encontram na superfície do corpo [5].

É comum assumir que a força total entre duas interfaces é obtida pelo soma de diferentes componentes. Segundo Terpstra e colaboradores [5], de acordo com Boris Derjaguin, esses componentes são independentes, e a soma é uma boa aproximação.

2.5.2 Aditivos

Os aditivos orgânicos compreendem uma classe muito ampla de materiais, que normalmente são utilizados como elementos auxiliares nos processos de conformação cerâmica [29].

Os aditivos orgânicos são de extrema importância no processamento de cerâmicas em geral, pois atuam de forma benéfica em vários aspectos; melhoram a plasticidade de algumas massas e contribuem para aumentar a resistência a verde do corpo cerâmico obtido. Dessa forma, as possibilidades de aplicação são muito extensas em razão dos diversos tipos existentes [29]. Estes incluem ligantes, modificadores de viscosidade, dispersantes, floculantes e lubrificantes. Os ligantes têm pelo menos duas funções, proporcionar resistência ao corpo úmido ou seco, e aumentar a viscosidade do solvente. Eles também podem atuar como dispersantes ou floculantes, e lubrificantes. Para um ligante ser utilizado é preciso caracterizar sua reologia, seu comportamento durante a combustão e sua resistência a verde [5].

Os ligantes orgânicos, plastificantes e lubrificantes, são constituintes essenciais no processamento de óxidos, e o seu uso visa reproduzir o comportamento do sistema argila-água, no qual a argila possui a capacidade de desempenhar a função desses aditivos [29].

A quantidade de líquido e as composições dos aditivos de processamento diferem de acordo com o método de conformação. O peso molecular e a concentração do ligante são importantes para desenvolver a reologia adequada e outras propriedades [1].

A quantidade adequada de ligante a ser adicionada deve ser determinada experimentalmente. Quando não há ligante suficiente, o corpo a verde resultante desenvolve trincas. Quando a quantidade é muito elevada, o corpo apresenta muitos poros. Para reduzir a temperatura de transição vítrea (T_g) do ligante para a temperatura ambiente ou menor é utilizado também um plastificante [24].

O sistema ligante mais plastificante não pode aderir fortemente à superfície do corpo, e deve se decompor sem deixar resíduo. Além disso,

há um valor otimizado de flexibilidade que é obtido quando o sistema ligante-plastificante é selecionado e as concentrações relativas ajustadas apropriadamente. Se a concentração do plastificante for aumentada progressivamente para melhorar a flexibilidade, a porosidade irá decair até os poros desaparecerem. Uma adição exagerada resulta em um aumento da distância entre as partículas, e a densidade a verde diminui [24].

A maioria dos processos cerâmicos envolve o uso de ligantes orgânicos dispersos num líquido, seja em água ou solvente orgânico, ou num líquido como emulsão. O líquido é necessário para uma dispersão uniforme do ligante entre as partículas. Pela evaporação do líquido, o ligante orgânico fica retido no corpo, fornecendo pontes orgânicas entre as partículas, originando assim a resistência a verde no corpo cerâmico. Se forem eliminados na sinterização ou numa calcinação prévia, os aditivos orgânicos não provocam efeitos danosos nas propriedades dos corpos obtidos. [29].

A maioria dos ligantes são polímeros de cadeias longas, formados por pequenas unidades, denominadas monômeros, as quais são unidas entre si por ligações covalentes. O monômero é a menor unidade que caracteriza a estrutura química de uma molécula. O grande aumento na viscosidade de um líquido, com a adição de um ligante, é resultado da presença de cadeias lineares e longas na estrutura química do mesmo [29].

Plastificantes são substâncias orgânicas com baixo peso molecular quando comparados aos ligantes solúveis em um mesmo tipo de líquido. Após a secagem, ligante e plastificante são intimamente misturados. Os plastificantes quebram os alinhamentos próximos e as ligações das moléculas de ligante, aumentando assim a flexibilidade e trabalhabilidade do material [24].

Os lubrificantes são geralmente ceras ou óleos solúveis em água, utilizados com o intuito de favorecer o escorregamento entre as partículas [29]. Os principais aditivos utilizados na obtenção de massas cerâmicas, bem como suas funções na mistura, estão descritos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Principais aditivos e suas funções nas massas cerâmicas [29]

Aditivo orgânico	Função
Ligante	Fornecer resistência a verde
Lubrificante	Permitir escorregamento entre as partículas
Plastificante	Melhorar a flexibilidade dos filmes ligantes
Defloculante	Dispersão das partículas, controle da carga superficial
Agente molhante	Reduzir tensão superficial do líquido
Anti-espumante	Evita formação de espuma
Anti-estático	Controle da carga eletrostática entre as partículas

Um ligante de médio-alto peso molecular é necessário em uma massa plástica com elevada concentração de pó, pois esta possui uma resistência apropriada, viscosidade aparente, e pseudoplasticidade, e porque a permeabilidade do líquido e migração do ligante no corpo deve ser baixa [1].

Uma parte crítica com relação ao uso de ligantes é a combustão completa na produção de cerâmica de alta qualidade. Em ar, não há problema exceto para o carboximetilcelulose de sódio e algumas gomas naturais, as quais deixam resíduos inorgânicos contaminantes, contendo íons Na^+ , K^+ , P^+ entre outros. Em atmosfera inerte ou redutora, a maioria dos ligantes deixa alguns remanescentes carbonáceos, a exceção é o acrílico, o qual possui uma combustão pura.

O processamento viscoplástico requer a utilização de vários aditivos, normalmente poliméricos, para que seja possível a manufatura da massa plástica de modo prático, reprodutível e obedecendo às variáveis de processo. A finalidade da adição desses produtos químicos é facilitar a conformação e propiciar a obtenção de cerâmicas com homogeneidade microestrutural sem a incorporação de defeitos que afetem as propriedades do corpo [1].

Muitos dos aditivos, normalmente utilizados em conformação líquida de materiais cerâmicos, são também aplicados em conformação plástica, onde as massas comportam-se como “suspensões de elevada concentração de partículas”.

2.5.2.1 Dispersante

Num processamento de cerâmica coloidal, as partículas devem primeiramente estar dispersas num líquido. Isto possibilita a homogeneização e a mistura de diferentes partículas, se necessário. Para isso, é preciso avaliar as condições de solução do líquido para que a suspensão seja estável, ou seja, arranjar um ou mais mecanismos de força repulsiva que superem a atração de Van der Waals, enquanto evita outras atrações como ligações de polímeros, forças de capilaridade ou efeito hidrofóbico. A dispersão, normalmente requer também uma força de energia mecânica para romper os agregados existentes [5].

Devido à tendência das partículas se aglomerarem (principalmente as finas), torna-se necessária para a mistura de um pó fino a um líquido, a utilização de aditivos dispersantes, para estabilizar a suspensão cerâmica e evitar a aglomeração das partículas da suspensão [5].

Os aditivos dispersantes baseiam-se normalmente em três diferentes mecanismos de estabilização: eletrostático, estérico e eletroestérico. A aglomeração de partículas está associada à força de Van der Waals, de atração eletrostática, um valor de energia potencial de atração (U_A). Quando as partículas se aproximam, ocorre uma diminuição dessa energia potencial do sistema, tornando este a força motriz da aglomeração. Os aglomerados formados, nesse caso, são bastante estáveis e denominados primários [19].

Para se conseguir a adequada dispersão de partículas, é necessário compensar as forças de atração que estão sempre presentes. As forças de repulsão atuam de forma a modificar o estado de dispersão original de partículas em um meio, quando um líquido está presente. Estas forças podem se originar de três mecanismos de estabilização [19]:

- Desenvolvimento de cargas elétricas na partícula devido à interação da superfície com o meio líquido (eletrostático);
- Adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento (estérico);

- Adsorção de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (eletroestérico).

2.5.2.2 Surfactante

A palavra surfactante é uma contradição ao termo agente ativador de superfície, o qual remete a tendência dessas moléculas em adsorver na superfície. Isto ocorre porque os surfactantes possuem uma cabeça polar ou hidrofílica que é solúvel em água, mas não em óleo, e uma cauda apolar, a qual é hidrofóbica, preferindo um ambiente apolar à água. Quando presente em solução, ele pode formar micelas ou dupla camada. Já em superfícies, ele adsorve com a parte hidrofílica se a superfície é polar, e hidrofóbica se for apolar. Isto ocorre, se a superfície tiver natureza oposta a do solvente, ou seja, a adsorção é forte para uma superfície hidrofóbica na água ou superfície hidrofílica num líquido apolar (Figura 2.12) [5].

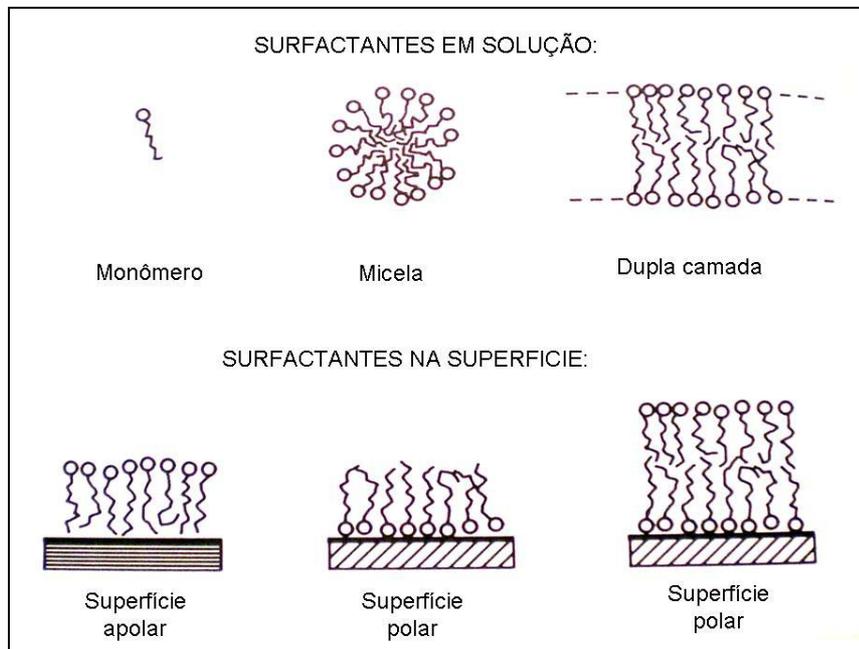


Figura 2.12 Diferentes comportamentos do surfactante em solução e em superfícies apolar e polar [5].

Uma quantidade adequada de surfactante iônico dissolvido em água deve adsorver as partículas pela cauda hidrofóbica, formando uma camada e expondo os grupos com cargas a fase aquosa. Isto deve remover a interação hidrofóbica e promover repulsão através de uma camada dupla elétrica, estabilizando assim a suspensão. O mesmo surfactante pode agir de modo inverso se for adicionado a um meio estável de partículas hidrofílicas, cuja carga é de polaridade oposta. Ele pode adsorver com seu grupo iônico da cabeça, neutralizar a carga da superfície e fazer a superfície hidrofóbica, aglomerando as partículas. Esse efeito contrário pode acontecer com partículas suspensas em líquidos apolares [5].

Tipicamente, há certa concentração acima da qual a monocamada de surfactante adsorve e as moléculas alongadas são orientadas perpendicularmente a superfície.

Com baixas concentrações, há uma cobertura com uma monocamada, com a possibilidade de existir moléculas de surfactante paralelas à superfície. Já com elevadas, é possível obter uma segunda monocamada adsorvida na primeira, geralmente na orientação oposta [5].

A adsorção de surfactante pode afetar outras forças entre as superfícies, em particular a de Van der Waals. Se o indicador do surfactante é intermediário entre o da partícula e do solvente, uma camada adsorvida de surfactante irá enfraquecer a atração. Além disso, uma espessura limitada de monocamadas adsorvidas evita que as partículas da superfície cheguem próximas à região onde a força de Van der Waals é mais forte, efeito conhecido por estabilização estérica. Mantendo-se as partículas levemente separadas deve ser suficiente para prevenir a aglomeração [5].

2.5.2.3 Modificadores de viscosidade

Os modificadores de viscosidade (classificados como ligantes, plastificantes, ou floculantes) são adicionados à suspensão com a função de formar uma rede tridimensional entre as partículas ou aumentar a viscosidade

do fluido (veículo), propiciando assim o aumento da tensão de escoamento e viscosidade [10].

A adição destes agentes promove vários outros efeitos, tais como: melhorar o molhamento e dificultar a sedimentação. Dentre os principais requisitos a serem considerados na seleção estão [10]:

- Compatibilidade com o sistema (partículas, solventes);
- Capacidade de agir como auxiliar na estabilização;
- Produção do efeito lubrificante entre as partículas;
- Não interferência na evaporação do solvente ou na saída do ar preso à massa;
- Queima fácil, sem deixar resíduo;
- Efetividade em baixas concentrações.

Há vários tipos de substâncias, naturais ou sintéticas, que podem ser utilizadas como modificadores de viscosidade. Usualmente, são constituídos de moléculas poliméricas de cadeia longa, cujo esqueleto é formado por átomos como carbono, oxigênio e nitrogênio, ligados covalentemente. Tais moléculas são absorvidas na superfície das partículas e formam “pontes orgânicas” entre elas. Os grupos funcionais podem ser não iônicas, catiônicos ou aniônicos. A maioria consiste de moléculas não iônicas ou fracamente aniônicas [10].

Ligantes orgânicos são dissolvidos ou dispersos em água como emulsão. Ligado à cadeia principal estão os grupos laterais localizados em intervalos freqüentes ao longo do comprimento da molécula. A natureza química dos grupos laterais determina que tipo de líquido poderá dissolver o ligante. Se o grupo lateral for polar, a solubilidade em água pode ser promovida [24].

O comportamento reológico de massas plásticas contendo ligantes é complexo e as massas usualmente exibem alta viscosidade. Na maioria dos casos, a adição de ligantes é acompanhada por aumento da viscosidade e mudança de comportamento de newtoniano (água pura) para pseudoplástico [30].

A caracterização reológica dos polímeros inclui a determinação do tipo de viscosidade e grau de viscoelasticidade. A maioria dos ligantes está disponível em uma variedade de classes de viscosidade, Tabela 2.2. Quanto maior o grau de viscosidade do polímero, menor a quantidade necessária para obter uma dada viscosidade da solução. Existe uma relação entre as propriedades da solução e a resistência a verde. Geralmente, quanto maior o grau de viscosidade, maior é o peso molecular do polímero. Também, quanto maior o peso molecular, maior a tendência de o polímero apresentar comportamento viscoelástico. Um alto grau de elasticidade da fase ligante pode ser vantajoso se uma elevada recuperação elástica é desejada na massa depois de conformada [5].

Na Tabela 2.2 são apresentados os principais tipos de ligantes utilizados em massas plásticas cerâmicas para sistemas aquosos.

Tabela 2.2 Ligantes aquosos para massa plástica cerâmica [5].

Ligante	Grau de viscosidade	Tipo eletroquímico
Goma arábica	Muito baixo	Aniônico
Dextrina	Muito baixo	Aniônico
Lignosulfonatos	Muito baixo – baixo	Não iônico
Poli(vinilpirolidina)	Muito baixo – baixo	Não iônico
Poli(vinil álcool)	Muito baixo – médio	Não iônico
Acrilatos	Muito baixo – médio	Aniônico
Amido	Baixo - alto	Não iônico
Poli(vinil imina)	Baixo - alto	Catiônico
Metilcelulose	Baixo - alto	Aniônico
Poliacrilamida	Baixo – muito alto	Não iônico
Carboximetilcelulose de sódio	Médio – muito alto	Aniônico
Poli(etileno óxido)	Médio – muito alto	Não iônico
Alginatos	Médio – muito alto	Aniônico
Gomas naturais	Alto – muito alto	Varia

Já para sistemas não aquosos são utilizados os ligantes descritos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Ligantes não aquosos para massa plástica cerâmica [5].

Ligante	Solvente
Polimetilmetacrilato (PMMA), polimetilacrilato (PMA), polibutilmetacrilato (PBMA), polietilmetacrilato (PEMA)	Acetona, álcool, glicol, alguns hidrocarbonetos
Polivinilbutiral (PVB)	Vários
Celulose (etil, metil, acetato, butirato)	Vários
Poli(etileno oxido) (PEO)	Água e orgânico polar
Pirrolidona	Água e orgânico polar
Poliestireno (PS)	Acetona e hidrocarbonetos
Piche	Hidrocarbonetos
Resina de silicone	Não solúvel
Cera, óleo, goma, resina	Vários

Segundo Wright e Reed [31], o excesso de moléculas de dispersantes age como lubrificante entre moléculas poliméricas e pode bloquear a adesão entre os polímeros e adsorção desses sobre as partículas.

2.5.2.4 Efeito dos polímeros

A presença de polímero pode afetar as forças de superfície de várias maneiras. Considerando as forças entre superfícies separadas por uma solução de polímero, é importante saber se as moléculas do polímero são adsorvidas ou não pela superfície, o que depende se o segmento da molécula de polímero prefere estar em contato com a superfície ou com o solvente. A adsorção tende a ocorrer quando a solubilidade do polímero é baixa. Por outro

lado, o polímero é menos propício a ser adsorvido por um bom solvente que tenha uma alta afinidade pelos seus segmentos [5].

O efeito mais simples de adsorção de polímero é recobrir partículas com uma camada polimérica, promovendo a estabilização estérica. Se o polímero é adsorvido suficientemente, a espessura do recobrimento é suficiente para manter as partículas separadas através de repulsão estérica entre as camadas de polímero, e nessa separação a força de Van der Waals é muito fraca para causar adesão entre as partículas. Para partículas pequenas, o movimento Browniano é suficiente para mantê-las suspensas indefinidamente [5].

A estabilização estérica requer adsorção de uma camada de polímero razoavelmente denso por cada partícula. Uma boa adsorção pode ser alcançada mesmo com atrações fracas, vindas de diversos segmentos da superfície para atrair a molécula. Adsorções muito fortes de segmentos podem ser prejudiciais, porque se o segmento do polímero se prender forte e irreversivelmente a primeira superfície que encontrar, um outro fica impossibilitado para adsorção pela vizinhança, e, comparativamente, pode resultar em um recobrimento pobre. Fracas adsorções permitem alguma mobilidade na superfície e um rearranjo dos segmentos adsorvidos para acomodar posterior adsorção até que seja formada uma camada densa [5].

Há outro possível efeito resultante de adsorção forte a baixa concentração de polímero, particularmente com polímero de alto peso molecular. Este possibilita que uma molécula do polímero possa ser adsorvida por mais de uma partícula simultaneamente, assim formando uma ligação que as prende juntas. Tal efeito, ligação de floculação, normalmente é indesejada no processamento cerâmico (Figura 2.13) [5].

O uso de copolímero em bloco pode provocar esse problema. Essas moléculas consistem em duas cadeias diferentes de polímeros enxertadas juntas, por isso sustentam uma similaridade com surfactantes anfífilos. Se um copolímero em bloco é dissolvido num líquido que seja um bom solvente para uma de suas extremidades, mas um pobre solvente para a outra, a segunda irá ter uma tendência maior de adsorver partículas, enquanto o restante das moléculas estende-se no solvente. Assim, uma cobertura de polímero não

adsorvido e não ligado é preso à partícula, prevenindo efetivamente a aproximação de outras partículas. Entretanto, o copolímero em bloco tende a ser mais difícil para sintetizar, e por isso este é mais caro e está menos disponível que o homopolímero [5].

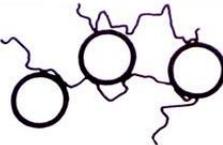
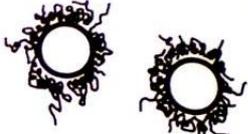
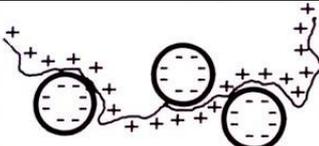
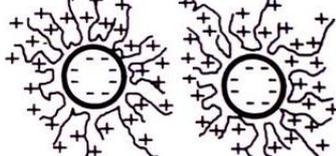
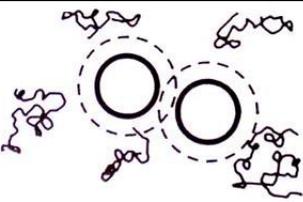
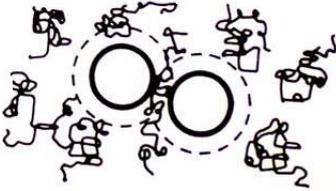
	Atração	Repulsão
Polímero Adsorvido	 <p>Ligação de floculação</p>	 <p>Estabilização estérica</p>
Poli eletrólito	 <p>"colar"</p>	 <p>Estabilização eletrostática</p>
Polímero Não Adsorvido	 <p>Vazio de floculação</p>	 <p>Vazio de estabilização</p>

Figura 2.13 Tipos de forças entre as partículas na presença de polímeros [5].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas

Para este trabalho foram utilizadas massas plásticas de alumina. As massas de alumina foram escolhidas para o estudo das variáveis do processamento viscoplástico na obtenção de substratos. A escolha da alumina se deve a sua refratariedade e baixa deformação a quente (características favoráveis para componentes de fina espessura), além da disponibilidade comercial e baixo custo.

Os aditivos utilizados na preparação da massa foram carboximetilcelulose (CMC), ácido oléico e parafina. Os respectivos fabricantes, as concentrações em peso e as funções das matérias-primas encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Os fornecedores, as concentrações e as funções das matérias-primas utilizadas para a obtenção da massa plástica de alumina para conformação de substratos por rolos a frio.

Matéria-prima	Fornecedor	Concentração	Função
Alumina A1000	Almatis	73%peso	Cerâmica
Ácido oléico	Synth	1%peso	Lubrificante
Carboximetilcelulose	Synth	1%peso	Plastificante
Emulsão de parafina	Móbil oil	10%peso	Lubrificante
Água	-	15%peso	Solvente

Análises de caracterização também foram realizadas por sedimentometria e difração de raios X, para a determinação da curva de distribuição de tamanho de partículas e verificação da fase cristalina principal (α -Al₂O₃) e/ou presença de fases secundárias (por exemplo γ -Al₂O₃), respectivamente.

As características físicas da matéria-prima, pó de alumina estão descritas na Tabela 3.2, de acordo com o fornecedor.

Tabela 3.2 Características físicas da alumina A1000 utilizada para a conformação de substratos por rolos a frio.

Pureza	99,8 %
Densidade	3,99 g/cm ³
Área superficial	8,2 m ² /g

Posteriormente, devido à possibilidade da aplicação deste processo com outras matérias-primas foram preparados também substratos de zircônia baseados nos parâmetros estabelecidos na conformação por rolos a frio da alumina. Os resultados obtidos para os substratos de zircônia são apresentados no Apêndice A.

3.2 Processamento de massa plástica

A obtenção da massa plástica envolveu a adição de veículos e aditivos ao pó cerâmico, com um intenso cisalhamento para a obtenção de uma massa plástica homogênea. Para tanto, fez-se necessário a adequação dos aditivos à matéria-prima. A mistura foi feita num misturador do tipo sigma, no qual foi adicionado, primeiramente, o CMC ao pó de alumina, e na seqüência, sob agitação, os demais aditivos líquidos, emulsão de parafina e ácido oléico. A Figura 3.1 ilustra o fluxograma do processamento da massa plástica.

A vantagem desta rota proposta reside, primeiramente, no fato de que a correta seleção dos aditivos reduz não somente a sua quantidade como o volume de água utilizado para desenvolver a plasticidade necessária. Dessa forma há um menor teor de água para ser eliminado durante a secagem, que é uma etapa complexa e que adiciona custo considerável ao processo. Pelo mesmo motivo, a menor concentração de aditivos pode ser apontada como outra vantagem desta técnica de processamento.

Após a obtenção da massa plástica, foram avaliados alguns parâmetros de processamento como velocidade dos rolos de laminação, espessura do corpo de prova e métodos de secagem.

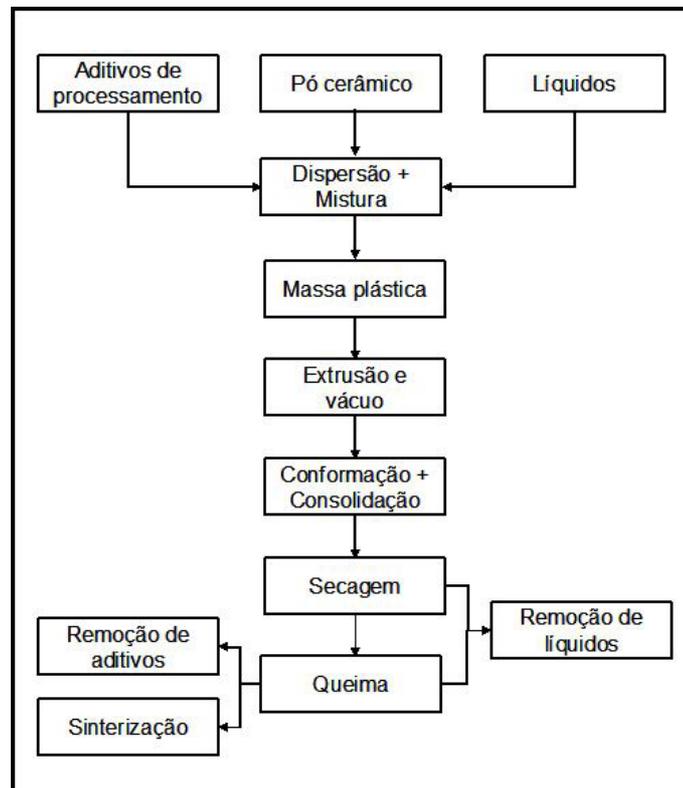


Figura 3.1 Fluxograma representativo de processamento cerâmico por uma rota alternativa para obtenção e conformação de massas plásticas.

3.3 Laminação por rolos a frio

O dispositivo para a laminação por rolos a frio, também denominado calandra foi instalado num equipamento da Lieme (Figura 3.2). O inversor de frequência permite o controle e a variação da rotação, no dispositivo de laminação, entre 0 e 60 rpm (Figura 3.3). A distância de separação entre os rolos pode ser ajustada manualmente, com distância máxima de 5 mm.

A conformação teve início com a passagem da massa plástica pelo dispositivo, com a maior distância de separação entre rolos possível (aproximadamente 10 mm). Para a obtenção de menores espessuras, a distância de separação entre os rolos foi reduzida manualmente até o alcance do valor desejado de espessura do corpo cerâmico, com nova passagem do material entre os rolos. Os substratos foram cortados com o auxílio de um dispositivo de faca de aço ferramenta nas seguintes dimensões, 3x8cm e 6x6cm, e a espessura variou entre 100 e 1000 μm .



Figura 3.2 Calandra utilizada para a laminação a frio.



Figura 3.3 Dispositivo inversor de frequência, responsável pelo controle da velocidade do moinho de facas e do dispositivo de laminação.

3.4 Secagem e estocagem dos corpos laminados

Após a conformação por rolos a frio, os substratos de alumina obtidos foram mantidos em superfícies planas para a secagem e posterior queima. As condições do local de armazenagem foram medidas com um termo-higrômetro da marca Quimis. A temperatura variou entre 25 e 27°C e a umidade relativa foi da ordem de 60%. Os substratos ficaram pelo menos durante 48 horas nessas condições antes da queima.

Foram testados diversos materiais como suporte e maneiras para a disposição das amostras para secagem: transparências de polipropileno (transparência para retro projetor), vidro temperado, filme de teflon, isopor, recipientes plásticos tampados.

3.5 Queima

As amostras foram queimadas em um forno elétrico Lindberg ao ar. A curva de queima está representada na Figura 3.4.

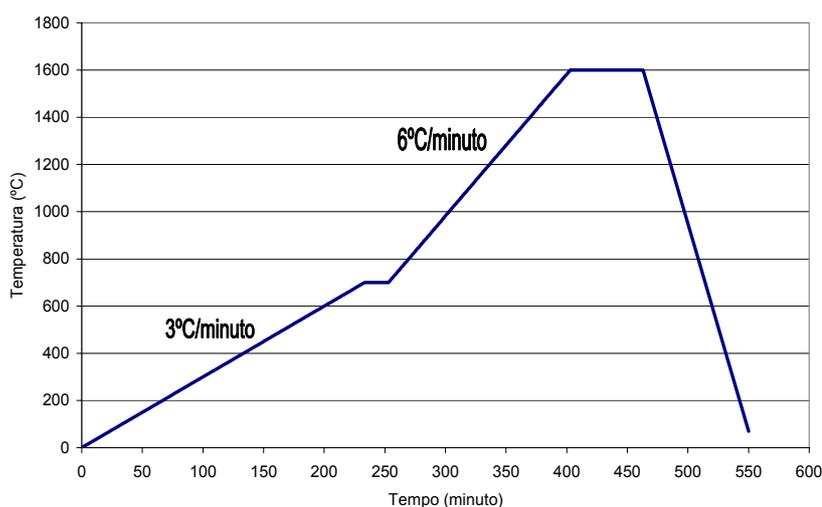


Figura 3.4 Curva de queima (Tempo x Temperatura) para os substratos de alumina conformados por rolos a frio.

A rampa de aquecimento foi de 3°C/minuto até 700°C, com patamar de 20 minutos para a saída dos compostos voláteis, e 6°C/minuto até 1600°C, com patamar de 1h. Após o patamar em 1600°C as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente.

Esta curva foi estabelecida respeitando-se a saída de materiais voláteis (aditivo de conformação), cujas temperaturas foram observadas por análise térmica.

Alguns substratos foram queimados em forno microondas (Cober Electronics Inc, Normwalk, CT) do Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais em Microondas do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCar). A potência utilizada foi de 1,8kW por 30 minutos, frequência do forno foi de 2,45 GHz até 1650°C.

3.6 Outros métodos de processamento cerâmico

A fim de se fazer uma comparação com relação às propriedades finais de amostras de alumina conformados por rolos a frio com outros métodos de processamento cerâmico, foram preparadas também amostras de alumina com as técnicas de prensagem, extrusão e colagem de fita. A matéria-prima utilizada foi a mesma, alumina A1000 da Almatiss.

As peças prensadas foram conformadas com dimensões de 1,17 x 29,7 x 0,78 mm, após queima a 1600°C em forno elétrico durante 1 hora. As extrudadas são amostras da mesma massa plástica de alumina utilizada para os substratos conformados por rolos a frio, e que foi extrudada a vácuo, e queimadas sob as mesmas condições, a 1600°C por 1 hora com patamar de 20 minutos a 700°C para a eliminação dos compostos voláteis. Já as peças conformadas por colagem de fita apresentam as seguintes dimensões, 1,01mm de espessura e 40,6 mm de diâmetro e queimadas a 1600°C.

3.7 Caracterização dos substratos

A caracterização foi realizada por meio de difratometria de raios X e sedimentometria da matéria-prima e por análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG) para a massa plástica de alumina.

A caracterização física dos substratos conformados por rolos a frio foi por medidas de densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água, retração volumétrica e perda ao fogo. A massa dos substratos foi determinada em uma balança analítica, e a largura, comprimento e espessura foram medidos com paquímetro e micrômetro Mitutoyo, em 3 regiões distintas da amostra para cada dimensão.

Além disso, foram feitos também ensaios de líquidos penetrantes, análise de rugosidade, porosimetria por intrusão de mercúrio, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura para a caracterização microestrutural das amostras.

3.7.1.1 Difratometria de raios X

Essa técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina.

Em equipamentos analíticos a geração de raios X ocorre pelo bombardeamento de um alvo (fonte) com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre o alvo, estes elétrons provocam a emissão de fóton de radiação X, com características (intensidade e comprimento de onda) dependentes do alvo que está sendo bombardeado. Como o feixe de elétrons que atinge o alvo emissor de raios X é de alta energia, elétrons próximos ao núcleo (camada K) são ejetados para regiões afastadas do mesmo, seguindo-se um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção daquele elétron. Assim um elétron da camada L passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo

elétron da camada K, e ao fazer isto libera energia na forma de um fóton de radiação X. A Figura 3.5 apresenta, de forma simplificada e esquemática, este mecanismo:

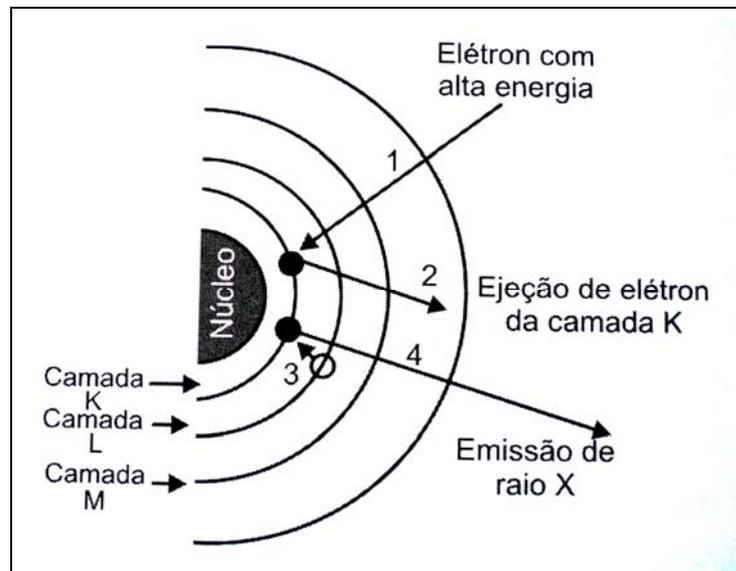


Figura 3.5 Ilustração de emissão de raios X por um átomo ao incidir sobre o mesmo um elétron de alta energia [32].

Uma vez que cada camada eletrônica possui diversos subníveis, diversas emissões são possíveis em termos de energia. Assim, um espectro e emissão contínua de baixa intensidade, associada aos picos de maior intensidade de emissão (Figura 3.6).

Da mesma forma que em técnicas espectroscópicas, as técnicas de raios X também exigem que o feixe de radiação seja monocromático. Assim, de forma equivalente ao ultravioleta, onde a movimentação de prismas permite que apenas faixas estreitas de comprimento de onda incidam sobre a amostra, na difração de raios X existem as seguintes alternativas:

(a) a mais simples é através da utilização de fontes com bandas de emissão intensas, as quais podem ser filtradas (no espectro de emissão da Figura 3.6, a banda $K\alpha$ poderia ser filtrada de toda a emissão situada à sua esquerda via utilização de filtro de zircônio);

(b) pela utilização de fontes radioativas como cobalto;

(c) e pela utilização de um cristal analisador com estrutura bem definida, que atuaria como uma grande difração.

Este último é o monocromador mais utilizado em equipamentos de raios X e utiliza o efeito de difração para gerar um feixe monocromático.

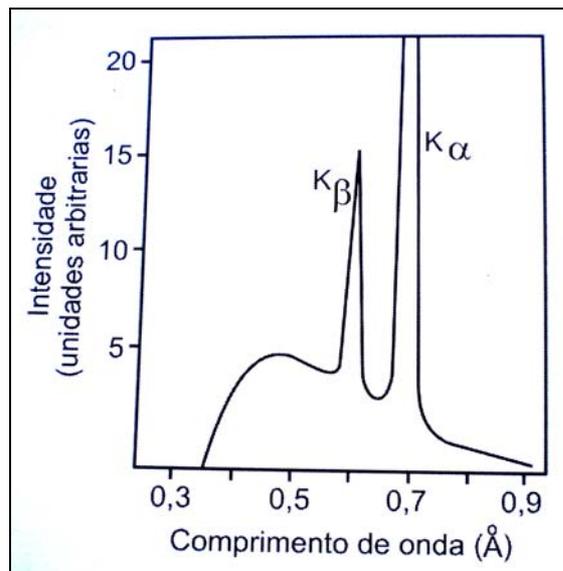


Figura 3.6 Espectro de emissão de raios X de molibdênio. Os dois picos correspondem às transições $K\alpha$ e $K\beta$ [32].

Seu funcionamento segue a Lei de Bragg (Equação 3.1).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.1)$$

Onde:

- n é a ordem de difração;
- λ é o comprimento de onda da radiação incidente;
- d é o espaço interplanar do cristal;
- θ é o ângulo de difração.

Tais parâmetros estão esquematizados na Figura 3.7 [32].

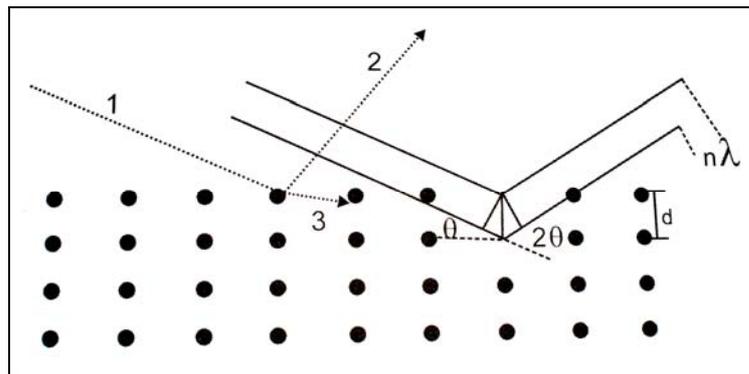


Figura 3.7 Atuação de um cristal monocromador de feixe. Os pontos pretos representam a rede cristalina. A linha tracejada 1 representa um feixe incidente e as linhas 2 e 3 difrações a diferentes ângulos em função do comprimento de onda do feixe incidente (1). As linhas cheias representam os detalhes em função do ângulo de incidência (θ), de difração (2θ) e da diferença de caminho ($n\lambda$) óptico em função do plano de difração (d) [32].

Para a identificação das fases cristalinas presentes no pó de alumina foi utilizado o difratômetro de raios X Rigaku Geigerflex do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCar).

O difratograma de raios X da matéria-prima óxido de alumina foi obtido nas seguintes condições: tensão de aceleração dos elétrons: 40 Volts, corrente de elétrons: 25 mA, distância em 2θ percorrida: 5° a 100° , passo da varredura: $0,032^\circ$, velocidade de varredura: $2^\circ/\text{min}$.

3.7.1.2 Sedimentometria

Para verificar a distribuição granulométrica da matéria-prima alumina utilizou-se a técnica de sedimentação em um equipamento Sedigraph

Micromeritics - MODEL 5000ET do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa / UFSCar).

Para a realização do ensaio a amostra foi colocada em ultra-som (Vibracel – Sony) por 3 minutos para a desaglomeração das partículas. A proporção foi de 3g do material, 20ml de água e 5 gotas de defloculante poliacrilato de amônia.

3.7.1.3 Análise térmica

A análise térmica é definida como “um grupo de técnicas por meio da qual uma propriedade de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera especificada”. Esta definição implica que três critérios devem ser satisfeitos para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica:

- (a) uma propriedade física deve ser medida;
- (b) a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura;
- (c) a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura.

A análise térmica é aplicada a uma grande variedade de materiais e para o desenvolvimento de uma enorme variabilidade de estudos [32].

3.7.1.4 Análise térmica diferencial (ATD)

A análise térmica diferencial (ATD) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência (termicamente inerte) é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A temperatura é medida por

termopares conectados aos suportes metálicos das cápsulas de amostra e do material de referência, ambos contidos no mesmo forno [32].

3.7.1.5 Análise termo gravimétrica (TG)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica na qual a variação na massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composições químicas, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc.

Os experimentos para se avaliar as variações da massa de um dado material em função da temperatura são executados mediante uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massas de amostra, variadas razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperaturas específicas). As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final [32].

A análise térmica diferencial e a análise termogravimétrica foram feitas com o intuito de verificar a temperatura na qual ocorre a eliminação dos compostos voláteis, os aditivos, para o estabelecimento da curva de queima dos substratos de alumina.

O ensaio foi realizado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM/UFSCar) com o equipamento da TA Instruments (modelo HiRes TGA 2950); a atmosfera utilizada foi ar, mistura de oxigênio e nitrogênio, e a taxa de aquecimento foi de 5°C/minuto até 900°C.

3.7.1.6 Caracterização física

As medidas de densidade e porosidade aparentes e absorção de água foram realizadas utilizando-se a técnica de imersão, baseada no Princípio de Arquimedes. Os corpos-de-prova foram submersos em água, por 24 horas, à temperatura ambiente; mediu-se então a massa imersa M_i (com a amostra suspensa dentro da água) e a massa úmida M_U (enxugando levemente sua superfície para retirada do excesso de água).

Após a secagem das amostras, realizada em estufa, a 110°C, foi medida a massa seca M_S .

3.7.1.7 Densidade aparente

A densidade aparente foi calculada a partir da Equação 3.2.

$$DA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho (g / cm^3) \quad (3.2)$$

Onde:

- ρ é a densidade da água

3.7.1.8 Porosidade aparente

A porosidade aparente foi obtida com a Equação 3.3.

$$\%PA = \frac{M_U - M_S}{M_U - M_I} \times 100 \quad (3.3)$$

3.7.1.9 Absorção de água

A absorção de água foi obtida com a Equação 3.4.

$$\%AA = \left(\frac{M_U - M_S}{M_S} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

3.7.1.10 Retração volumétrica

A retração volumétrica de queima (RV) foi calculada percentualmente pela relação da Equação 3.5:

$$\%RV = \left(\frac{V_0 - V_1}{V_1} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

Onde:

- V_0 é o volume do corpo seco;
- V_1 é o volume do corpo final queimado.

3.7.1.11 Perda ao fogo

O percentual da perda ao fogo (PF) foi calculada pela Equação 3.6 [33]:

$$\%PF = \left(\frac{M_0 - M_1}{M_0} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

Onde:

- M_0 é a massa inicial do corpo a verde;
- M_1 é massa do corpo queimado.

3.7.1.12 Líquidos penetrantes

O ensaio de líquido penetrante é um método de ensaio não-destrutivo usado para detectar defeitos de rupturas em superfícies, tais como fendas, que não são detectáveis a olho nu. Um fluido penetrante é aplicado na superfície do material, o qual penetra no defeito. Após algum tempo, o fluido é removido da superfície, e os defeitos que estavam nas regiões onde o fluido penetrou se tornam visíveis.

Os substratos de alumina conformados por rolos a frio foram submersos em azul de metileno diluído em água por cerca de 30 minutos, e posteriormente enxaguados para a retirada do excesso de tinta das peças. Após a lavagem, foram colocados na estufa por 24 horas para secagem completa.

3.7.1.13 Porosimetria por intrusão de mercúrio

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio é utilizado para obter informações sobre a estrutura porosa dos materiais.

Para a maioria dos materiais o ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido, θ , é maior que 90° (o mercúrio não molha o sólido) pelo que é necessário aplicar uma pressão, P , para forçar o mercúrio a entrar nos poros. Em condições de equilíbrio, a força aplicada iguala a força devida à tensão superficial, γ (que tende a manter o mercúrio fora do poro), ou seja:

$$\pi r_p^2 P = -2 \pi r_p \gamma \cos\theta \quad (3.7)$$

ou,

$$r_p = - \frac{2 \gamma \cos\theta}{P} \quad (3.8)$$

Onde:

- r_p é o raio do poro.

Esta equação mostra que com o aumento da pressão, o mercúrio é intrudido em poros sucessivamente menores. Na prática, para cada valor de pressão, é registrado o volume de mercúrio intrudido [34].

O ensaio de porosimetria de intrusão de mercúrio para os substratos de alumina conformado por rolos a frio foi realizado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa / UFSCar) com um porosímetro da marca Porosimeter American Instrument Company (Modelo No 571118, Range 0-5000 Psi).

3.7.1.14 Análise de rugosidade

Para avaliar o grau de irregularidade na superfície das amostras, 4 amostras de alumina conformadas por rolos a frio foram submetidas a análise de rugosidade.

O ensaio foi realizado no Centro de Caracterização de Materiais (CCDM/UFSCar) em 4 amostras. O equipamento utilizado foi um rugosímetro Mitutoyo modelo SJ-201P.

3.7.1.15 Caracterização microestrutural

O tamanho da estrutura a ser analisada geralmente determina o tipo de instrumento a ser utilizado. Microscópios ópticos garantem a visualização de detalhes em escala micrométrica, enquanto que os eletrônicos de varredura de alta resolução, cujo feixe é produzido por emissão de campo (FESEM), podem resolver detalhes menores que 1 nanômetro [32].

3.7.1.16 Microscopia óptica

Para a percepção correta da estrutura de um objeto, é essencial que esta produza variações de intensidade luminosa ou de cor na imagem, que são as únicas características principais a considerar quando se pretende selecionar um sistema de microscopia para observar a morfologia de um objeto. A resolução máxima do microscópio óptico é cerca de $0,1 \mu\text{m}$ e está limitada pela natureza da luz. A formação da imagem e o contraste que ela apresenta dependem da forma como se dá a interação entre a luz e o objeto de estudo.

Os substratos de alumina conformados por rolos a frio submetidos à microscopia óptica não sofreram nenhum tipo de preparação, embutimento, lixamento e/ou polimento, ataque térmico ou químico. Tais amostras foram apenas submetidas ao ensaio de líquidos penetrantes em azul de metileno, lavadas e secas [32].

A observação em microscópio óptico foi realizada para averiguar a razão pela qual algumas regiões do substrato absorveram o azul de metileno, utilizado como líquido penetrante, enquanto outras não.

As micrografias foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCar) por meio de análise de imagens obtidas por microscopia óptica (Olympus - modelo BX60M) com auxílio de uma câmera (Sony – modelo CCD – IRIS/RGB).

3.7.1.17 Microscopia eletrônica de varredura

As várias técnicas de microscopia eletrônica são hoje as principais ferramentas disponíveis para o estudo da estrutura fina e da morfologia de materiais. Diferentemente do microscópio óptico, que usa luz para formação de imagem, os microscópios eletrônicos utilizam elétrons. Várias são as vantagens em se utilizar um microscópio eletrônico em relação ao óptico. A principal delas

é a resolução, definida como a menor distância entre dois pontos da amostra que podem ser visualizados como dois pontos distintos na imagem.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é, sem dúvida, o mais versátil, devido as suas várias características. É geralmente utilizado para o estudo de estruturas superficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As imagens têm alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco. São imagens tridimensionais e, portanto, mais fáceis de interpretar que as imagens de projeção de microscopia de transmissão. O MEV também produz imagens de alta resolução, o que garante obter alta ampliação de detalhes próximos sem perda de nitidez. A preparação de amostras e a obtenção de imagens são relativamente simples. A combinação destas características justifica o fato do MEV ser hoje um dos equipamentos mais utilizados na pesquisa de materiais.

A Figura 3.8 apresenta um diagrama esquemático dos componentes de um MEV.

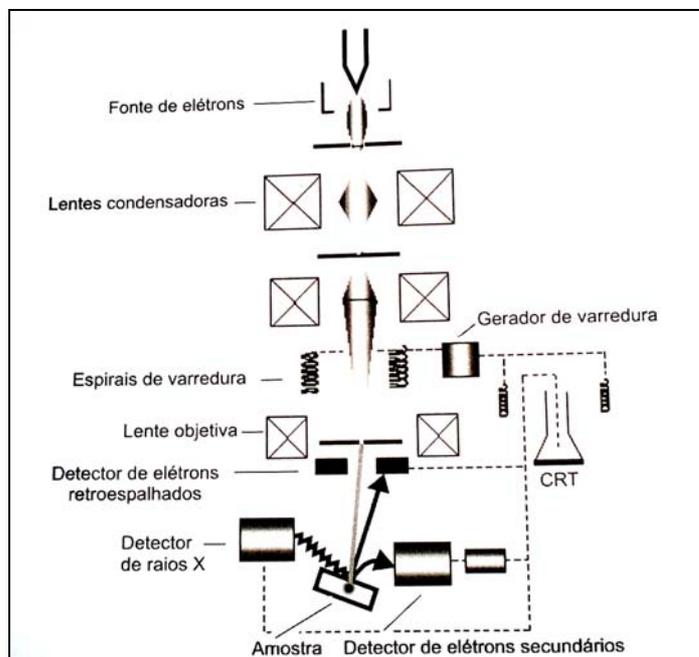


Figura 3.8 Diagrama esquemático dos principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura [32].

A coluna do microscópio consiste de uma fonte de elétrons, lentes eletromagnéticas e bobinas de varredura, operando sob vácuo. A fonte de elétrons, normalmente um tipo de filamento de tungstênio, produz elétrons que são acelerados a uma energia na faixa de 1 a 40 keV, com corrente entre 10⁻⁶ e 10⁻¹² A. o diâmetro de feixe produzido diretamente pela fonte de elétrons convencional é muito grande para gerar uma imagem definida em alta ampliação. As lentes eletromagnéticas, em conjunto com os diafragmas, são usadas para reduzir o diâmetro do feixe e localizá-lo sobre a superfície da amostra. Ao atingir a amostra, o feixe de elétrons deve ter tamanho menor que 10 nm e corrente suficiente para formar uma imagem definida. As bobinas de varredura têm a função de defletir o feixe e controlar sua varredura sobre a superfície da amostra.

No microscópio eletrônico de varredura, a imagem é formada coletando-se um sinal particular em função da posição do feixe sobre a amostra. No caso da detecção de elétrons secundários, que são os formadores mais comuns de imagem, é produzido um sinal elétrico a cada ponto varrido na superfície da amostra. Ao mesmo tempo, este sinal é varrido através da tela de um tubo de raios catódicos (CRT), enquanto o brilho deste sinal é modulado por um amplificador de corrente do detector. A varredura do feixe de elétrons sobre a amostra é, portanto, sincronizada com a varredura do sinal intensificado no CRT, preservando assim a correspondência espacial entre a amostra e a imagem.

A determinação da ampliação da imagem é extremamente simples, uma vez que esta não envolve lentes. A ampliação linear é obtida pela razão entre o comprimento da varredura do sinal gerado na CRT e o comprimento da varredura do feixe sobre a amostra. Assim, uma área varrida na amostra de 100 μm de comprimento e apresentada em uma imagem com 10 cm de comprimento na tela de um monitor, corresponde a uma ampliação de 1000 vezes.

A irradiação da amostra com elétrons provoca a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e de raios X, além dos outros sinais já mencionados. Os microscópios eletrônicos de varredura normalmente possuem

detectores de elétrons secundários e retroespalhados para a obtenção de imagens, que são os sinais mais rotineiramente usados no estudo de materiais.

Um aspecto importante na microscopia de varredura é o volume de interação. Este está relacionado com o volume que o feixe efetivamente interage ao incidir sobre um ponto na superfície da amostra. Simulações Monte-Carlo, assim como experimentos diretos, mostram que os elétrons são espalhados dentro de regiões que tem formato de pêra, como a apresentada na Figura 3.9.

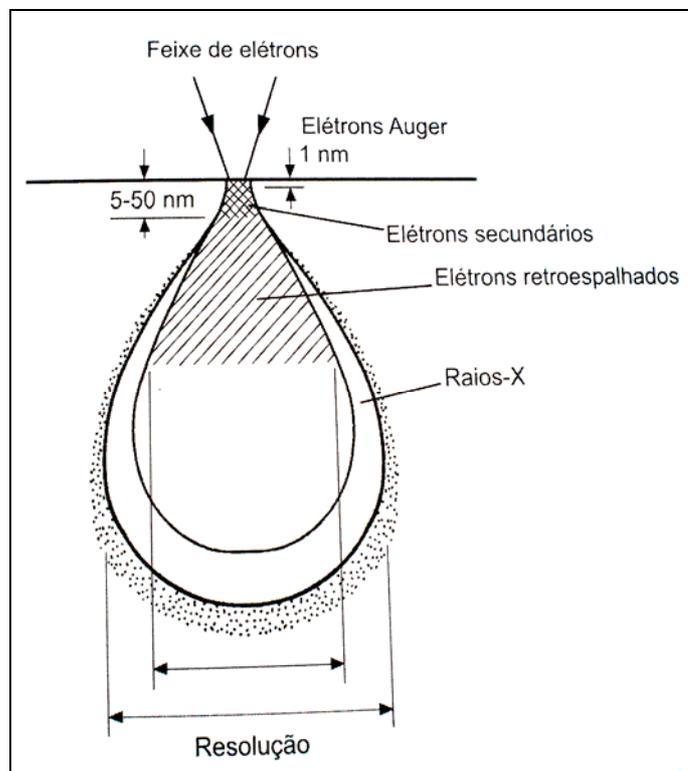


Figura 3.9 Volume de interações e regiões onde são detectados elétrons secundários, retroespalhados e raios X [32].

Cálculos da interação do feixe eletrônico como sólido demonstram que o volume de interação aumenta com a voltagem de aceleração e com a diminuição do número atômico da amostra, podendo atingir dimensões de alguns microns. Entretanto, apenas a radiação que consegue escapar da superfície e ser detectada irá determinar a resolução espacial da imagem. Esta

nova região da amostra define o volume de amostragem, que por sua vez depende do tipo de sinal e da composição da amostra.

A resolução espacial é, portanto, determinada pelo tamanho da região da amostra onde o sinal é gerado. Como elétrons secundários têm baixa energia, somente poderão escapar da amostra aqueles que forem gerados próximos à superfície.

Por outro lado, elétrons retroespalhados têm alta energia e mesmo aqueles produzidos de profundidade de 1 μm ou mais são capazes de escapar e serem detectados. Devido a esta diferença nos volumes de amostragem, a resolução espacial de imagens de elétrons retroespalhados é sempre menor que a de elétrons secundários, em condições idênticas de análise. Além disso, imagens de retroespalhados contêm informações sobre as camadas mais profundas da amostra [32].

A caracterização microestrutural foi feita no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCar) por meio de análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Philips - modelo XL30 FEG).

As amostras de substratos de alumina analisados por MEV foram os conformados com velocidade dos rolos laminadores de 15 e 18 rpm; substrato a verde e substratos queimados a 700°C, 1200°C, 1400°C, 1600°C, 1700°C. Substratos queimados em forno elétrico ao ar e em forno de microondas; e amostras da mesma alumina conformada por prensagem, extrusão e colagem de fita também foram observadas.

A preparação das amostras resumiu-se ao recobrimento da peça com ouro, sem polimento ou ataque químico. Para a revelação dos grãos, os substratos foram submetidos a tratamento térmico numa temperatura de 100°C abaixo da sua temperatura de queima durante 15 minutos. Tanto superfície quanto a seção de fratura foram observadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a verificação das fases cristalinas presentes no pó de alumina utilizado para a obtenção da massa plástica para conformação de substratos por rolos a frio o material foi submetido à técnica de difração de raios X. Por meio do difratograma apresentado na Figura 4.1, pode-se verificar que a principal fase cristalina presente no material é $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é a fase desejada para este trabalho. Dentro do poder de detecção da técnica não observou-se a presença de fases secundárias.

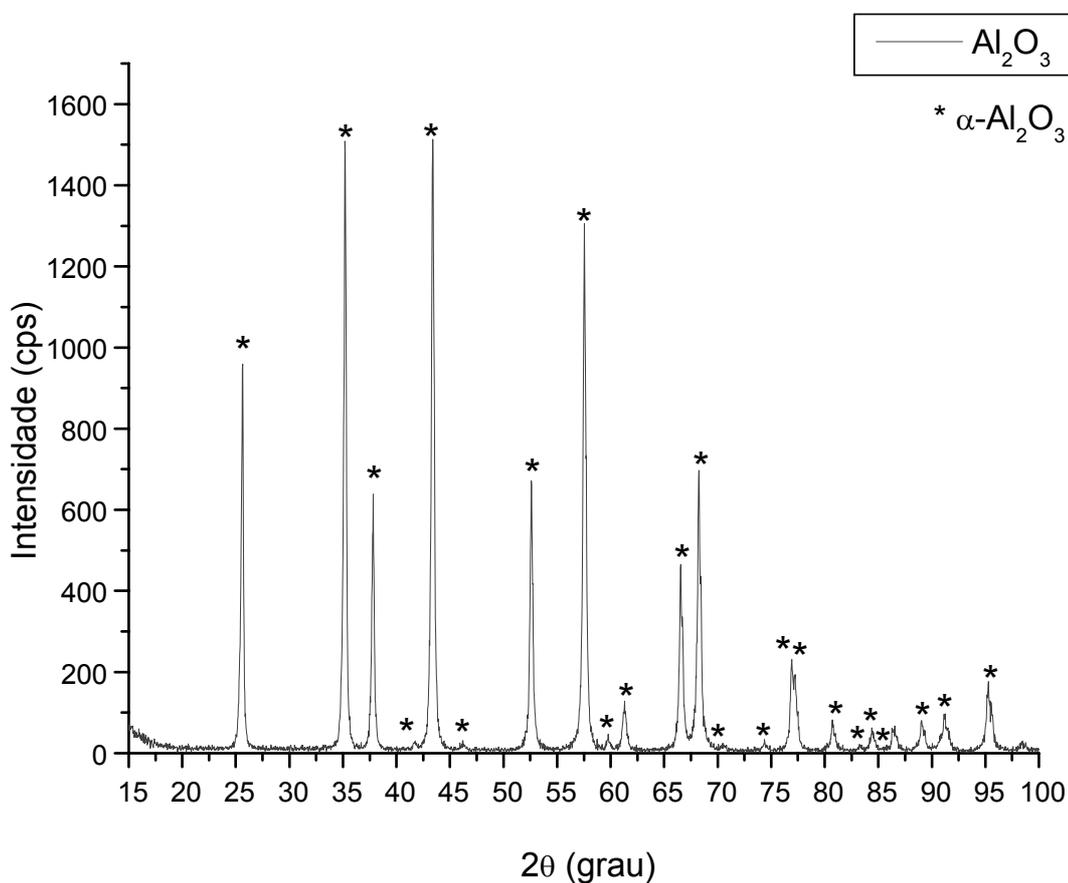


Figura 4.1 Difratograma do pó de alumina utilizado na obtenção da massa plástica para conformação de substratos por rolos a frio.

Para a avaliação da distribuição granulométrica das partículas da matéria-prima alumina foi realizada o ensaio de sedimentação. O tamanho médio de partículas do pó de alumina foi de $0,50\ \mu\text{m}$. A curva de distribuição de tamanho de partículas encontra-se na Figura 4.2.

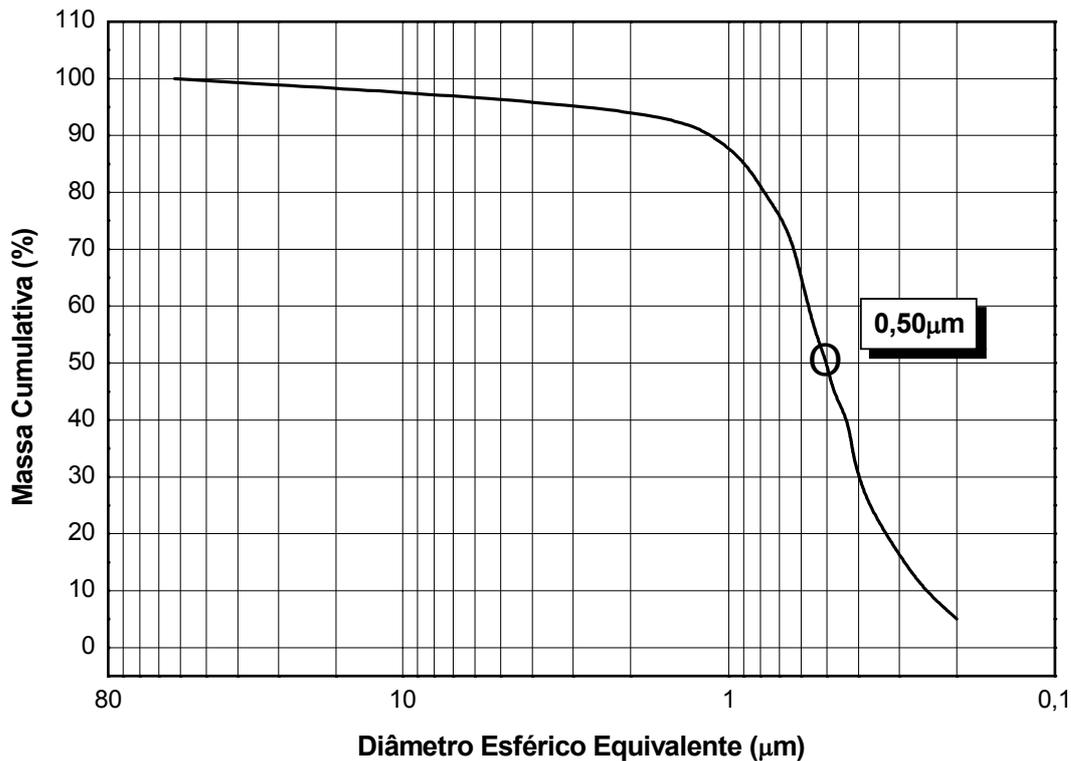


Figura 4.2 Curva de distribuição de tamanho de partículas do pó de alumina utilizado na obtenção da massa plástica para conformação dos substratos por rolos a frio.

Utilizando o modelo de Alfred (Equação 2.2) para distribuição de tamanho de partículas e os dados fornecidos pela curva de sedimentometria ($D_s=0,2\ \mu\text{m}$; $D_L=60\ \mu\text{m}$), foi obtido o valor para o módulo de distribuição q igual a 0,43. Uma vez que o valor ideal de q para se obter um empacotamento máximo de partículas é 0,37 [10], a distribuição do tamanho médio de partículas da matéria-prima alumina encontra-se próxima ao valor máximo.

O valor da área superficial do pó de alumina igual a $8,2 \text{ m}^2/\text{g}$ mostrou que a matéria-prima apresenta reatividade. Desta forma, devido à fina distribuição do tamanho de partículas e boa área superficial, a alumina foi utilizada como recebida, sem passar por nenhuma etapa de moagem e/ou peneiramento.

A fim de estabelecer a curva de queima, análises térmicas, análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG), foram realizadas para a massa plástica de alumina utilizada.

Com a curva da análise térmica diferencial pode-se observar que o intervalo de temperatura na qual ocorre a eliminação dos compostos orgânicos termina por volta dos 650°C . Os picos endotérmicos a aproximadamente 134°C , 245°C e 400°C referem-se a decomposição e volatilização do ácido oléico, emulsão de parafina e carboximetilcelulose, respectivamente. Dessa forma, para garantir a saída de todos os voláteis um patamar de 20 minutos foi estabelecido a 700°C . O gráfico com as curvas de ATD e TG é apresentado na Figura 4.3.

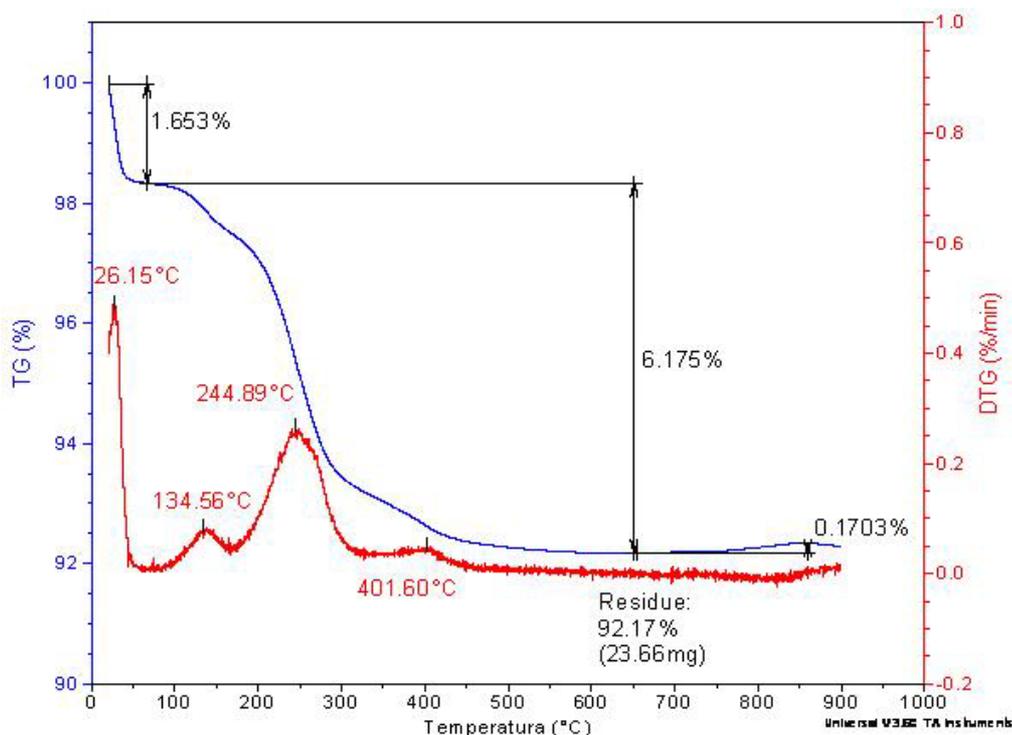


Figura 4.3 Gráfico de Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (TG).

Neste trabalho foram realizadas medidas de densidade aparente (DA) dos substratos conformados nas dimensões de 3x8cm e 6x6cm para as diversas velocidades utilizadas, 8, 12, 15, 18 e 25 rpm. A espessura dos substratos variou entre 100 e 1000 μm .

Conforme o gráfico da Figura 4.4, pode-se observar que a variação na velocidade dos rolos não influenciou significativamente na % da densidade teórica, já que tais valores variaram entre 83 e 90%. A velocidade de 12 rpm resultou numa densidade de 88% da densidade teórica da alumina, e a velocidade de 8 e 15 rpm em torno de 83% para amostras com dimensão de 3x8 cm; já para 6x6 cm, a velocidade de 18 rpm obteve 90% da densidade teórica, enquanto 15 rpm, 84%%.

Da mesma maneira, a dimensão dos substratos não afetou na densidade final dos substratos, uma vez que para uma mesma velocidade esses valores foram bem próximos.

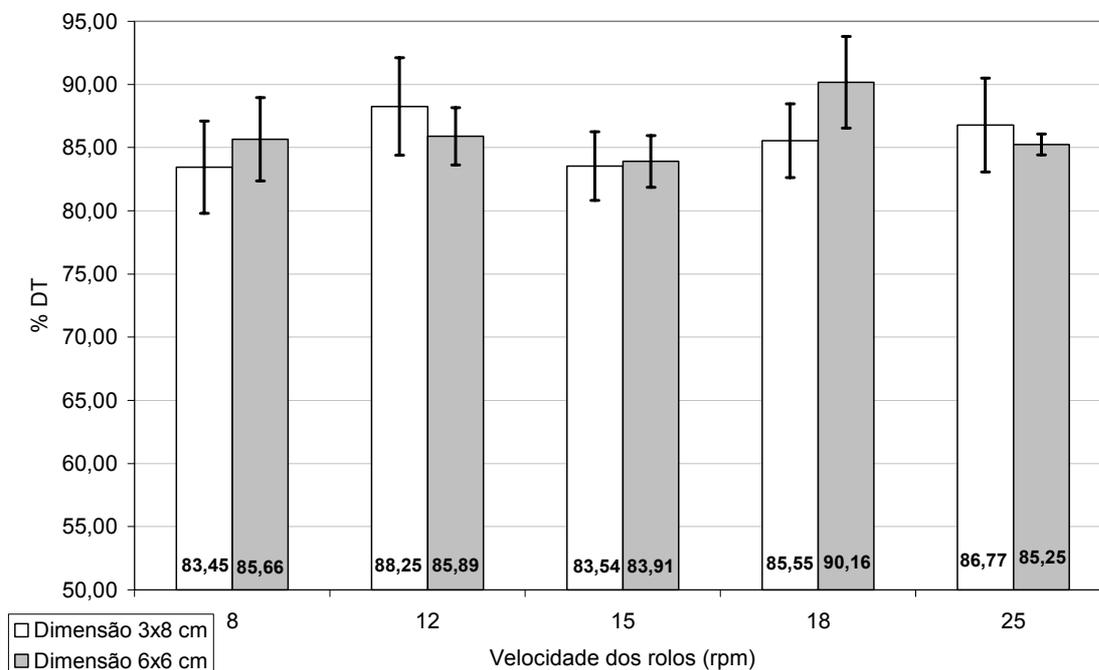


Figura 4.4 Gráfico de % da densidade teórica (DT) x Velocidade dos rolos para substratos de alumina conformados por rolos a frio e queimados a 1600°C.

Vale ressaltar que a temperatura ideal para a queima de alumina situa-se entre 1650-1700°C. A temperatura de 1600°C foi preferida por não densificar totalmente as amostras, o que poderia sobrepor alguma influência causada pela velocidade de conformação dos rolos nas propriedades finais dos substratos. Foram realizados testes a 1550°C e 1650°C durante 4 hora de queima a fim de verificar a influência da temperatura de queima na densidade do corpo (Figura 4.5).

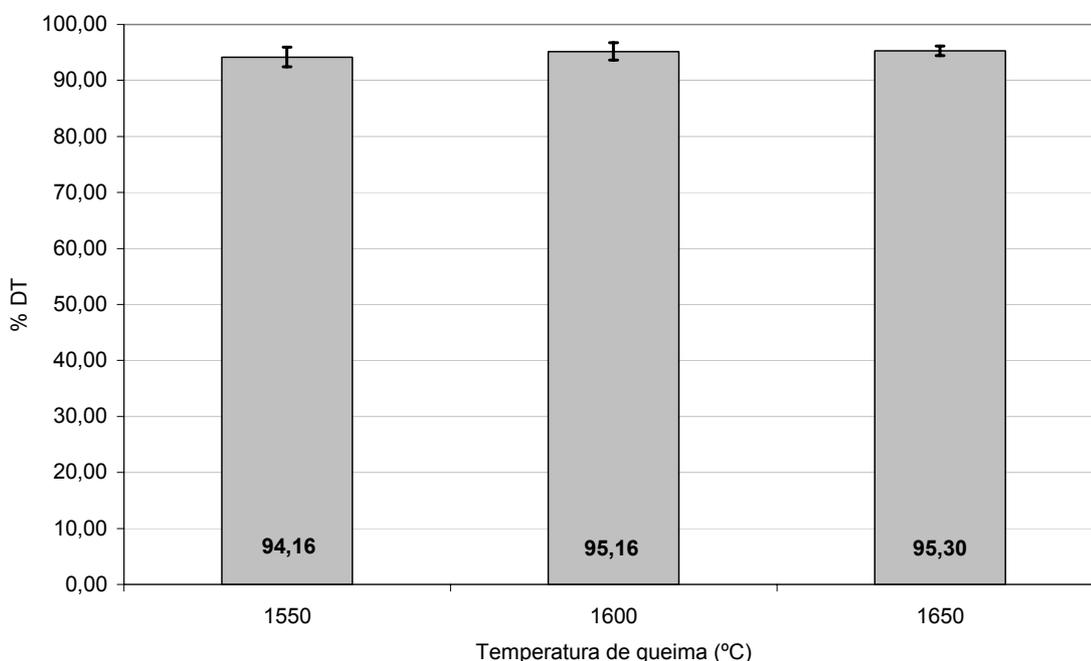


Figura 4.5 Gráfico da % da densidade teórica (DT) x Temperatura de queima para substratos de alumina conformados por rolos a frio com velocidade de 12 rpm.

A porosidade aparente (PA) variando com a velocidade dos rolos laminadores está ilustrada na Figura 4.6. Maiores valores de PA foram obtidos para amostras conformadas com velocidade de 15 rpm, já os menores foram com 12 rpm. Diferentes dimensões do substrato não afetaram de maneira

expressiva os valores da porosidade aparente, exceto para a velocidade de 18 rpm.

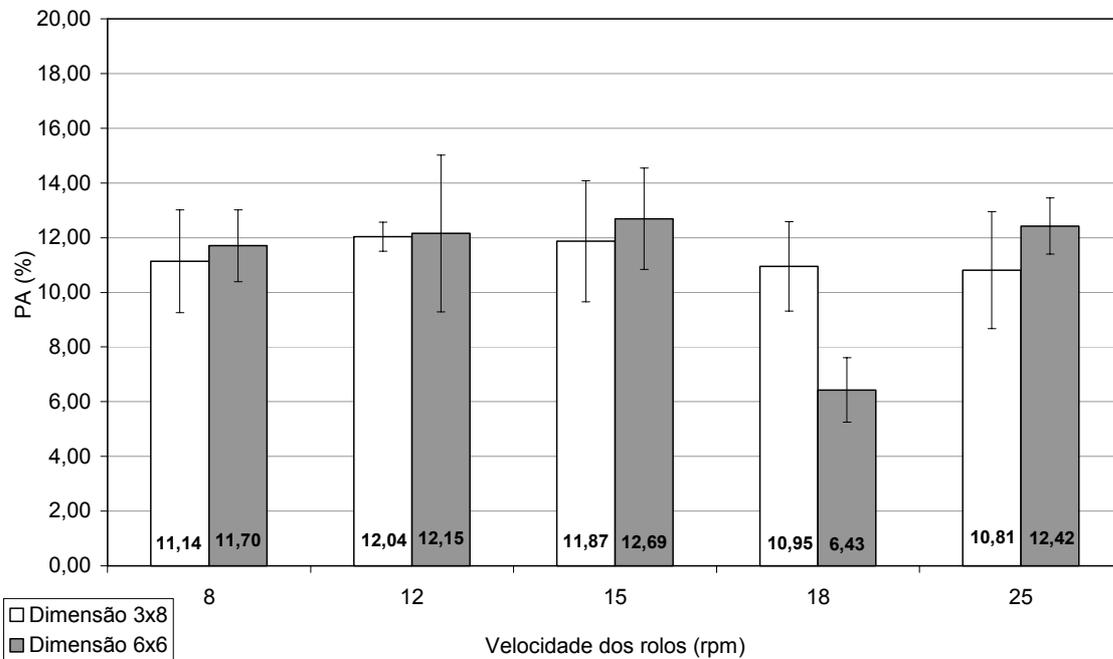


Figura 4.6 Gráfico de Porosidade aparente (PA) x Velocidade dos rolos para substratos de alumina conformados por rolos a frio e queimados a 1600°C.

A retração volumétrica de queima a 1600°C (RV) das amostras de ambas as dimensões, 3x8 e 6x6 cm, para as diversas velocidades dos rolos laminadores está representada na Figura 4.7. Para a velocidade de 25 rpm não houve valor para a retração volumétrica dos substratos de 6x6cm porque as amostras quebraram, e, portanto não foi possível obter as dimensões das peças queimadas.

Tanto a largura, quanto o comprimento retraíram por volta de 15,00%, no entanto a retração na espessura variou de acordo com o valor inicial, sendo que quanto maior a espessura, maior a retração.

Não houve uma variação relevante nas retrações entre as diferentes dimensões para a mesma velocidade. O que pôde ser notado é que tais

valores foram menores para as amostras com dimensão de 3x8 cm. Isto ocorreu porque as amostras com dimensão de 3x8 cm são, em geral, mais finas que as de 6x6 cm. O gráfico mostra também que para a velocidade de 15 rpm a retração volumétrica dos substratos foi a menor entre todas. Visto que a densidade das mesmas também foi a menor, Figura 4.4, era esperada uma menor retração, pois quanto menor a densificação, menor a retração sofrida durante o processo de queima.

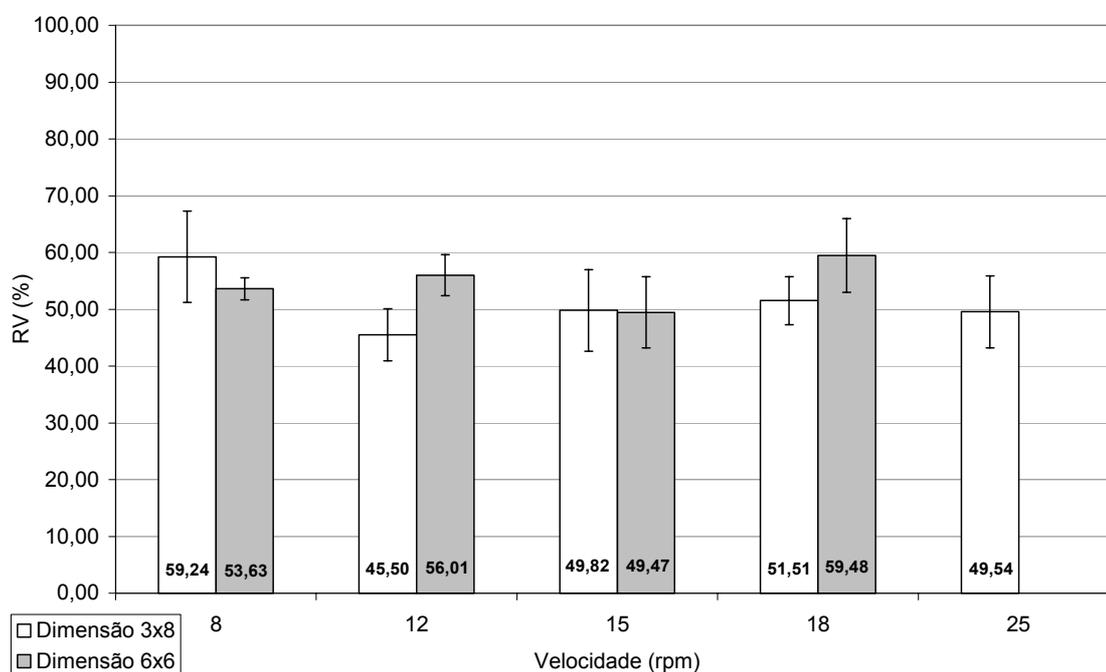


Figura 4.7 Gráfico da Retração volumétrica (RV) x Velocidade dos rolos para substratos de alumina conformados por rolos a frio e queimados a 1600°C.

Pardo [10] desenvolveu em seu trabalho substratos de alumina pelo mesmo método de conformação viscoplástica. No entanto foram utilizados diferentes matérias-primas e aditivos de processamento, além de uma outra rota para obtenção da massa plástica, a partir de suspensão superconcentrada.

De acordo com os seus resultados, a Tabela 4.1 mostra os valores obtidos para os substratos produzidos com alumina A17, viscocrete e

hidroxipropilmetilcelulose como matérias-primas, conformados com velocidade dos rolos de 17 rpm e queimados a 1600°C durante 100 minutos (A1) [10], de modo a compará-los com os resultados dos substratos desenvolvidos nesse trabalho com alumina A1000, ácido oléico, emulsão de parafina, CMC, velocidade dos rolos de 15 rpm e queimado a 1600°C (A2).

Tabela 4.1 Comparação entre os resultados de densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente para os substratos desenvolvidos por Pardo [10] a partir de suspensões concentradas de alumina A17, velocidade dos rolos de 17 e queimados a 1600°C por 100 minutos (A1) e os substratos deste trabalho com alumina A1000, velocidade dos rolos de 18 rpm e queimados a 1600°C por 60 minutos (A2).

Propriedade	A1 [10]	A2
Densidade aparente (g/cm ³)	3,95	3,54
Absorção de água (%)	4,05	2,08
Porosidade aparente (%)	16,00	7,38

Comparando os resultados obtidos em ambos os trabalhos, os substratos A1 ficaram mais densos, embora apresente uma porosidade aparente e absorção de água maior que as A2. A maior densificação se deve ao maior intervalo de tempo de queima a 1600°C, já que as A1 ficaram 100 minutos, enquanto as A2, 60 minutos.

Com intuito de avaliar a influência da espessura das amostras em sua densidade final, as Figura 4.8 e Figura 4.9 representam a densidade aparente de substratos conformados com velocidade dos rolos variando entre 12, 15 e 25 rpm e espessuras a verde de 0,20 e 0,24 mm, e espessuras queimadas a 1600°C de 0,14 e 0,20 mm.

Tais gráficos mostram que a velocidade dos rolos não afetou drasticamente a densidade final dos corpos para uma mesma espessura. Entretanto, espessuras mais finas, em geral, alcançaram maior densidade para

as mesmas condições de processamento (velocidade dos rolos laminadores e temperatura de queima).

Pode-se observar também que existe uma tendência da densidade ser maior para a velocidade de 25 rpm, diminuir para a velocidade de 15 rpm e aumentar novamente para a de 12 rpm. De fato, esse comportamento já era esperado. Conforme ilustra o gráfico de densidade aparente, Figura 4.4, a densidade média dos substratos de alumina para a velocidade de 15 rpm foi a menor, representando um valor inferior entre todas as outras velocidades de conformação avaliadas neste trabalho.

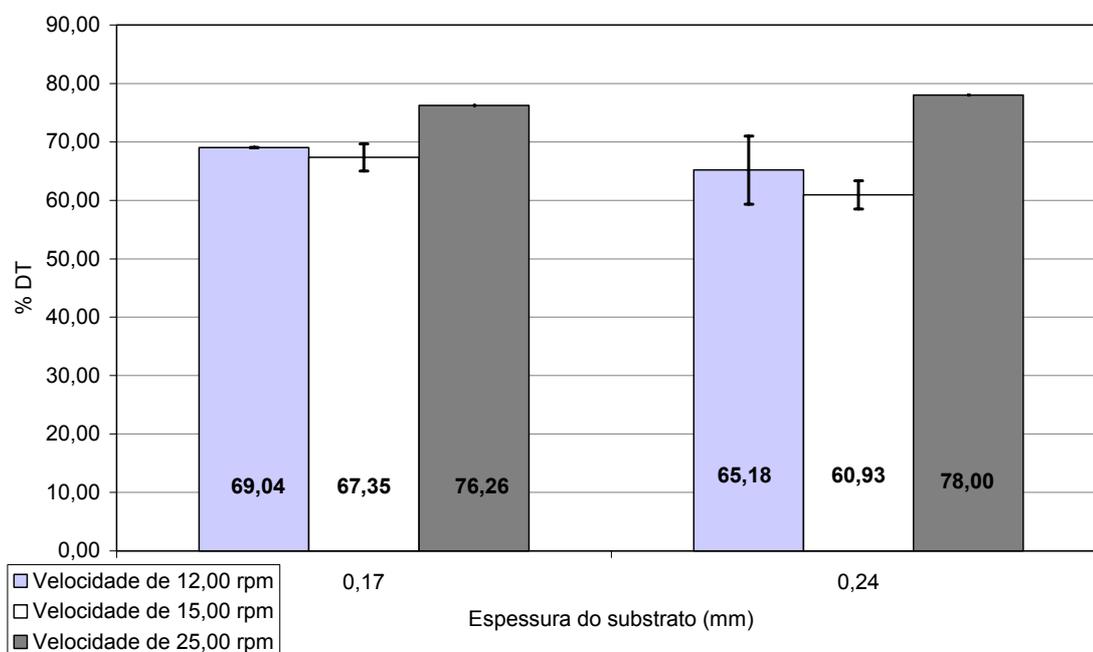


Figura 4.8 Gráfico de Densidade aparente (DA) x Espessura da amostra dos substratos de alumina a verde, conformados por rolos a frio com velocidade variando entre 12, 15 e 25 rpm, e espessura de 0,20 e 0,24 mm.

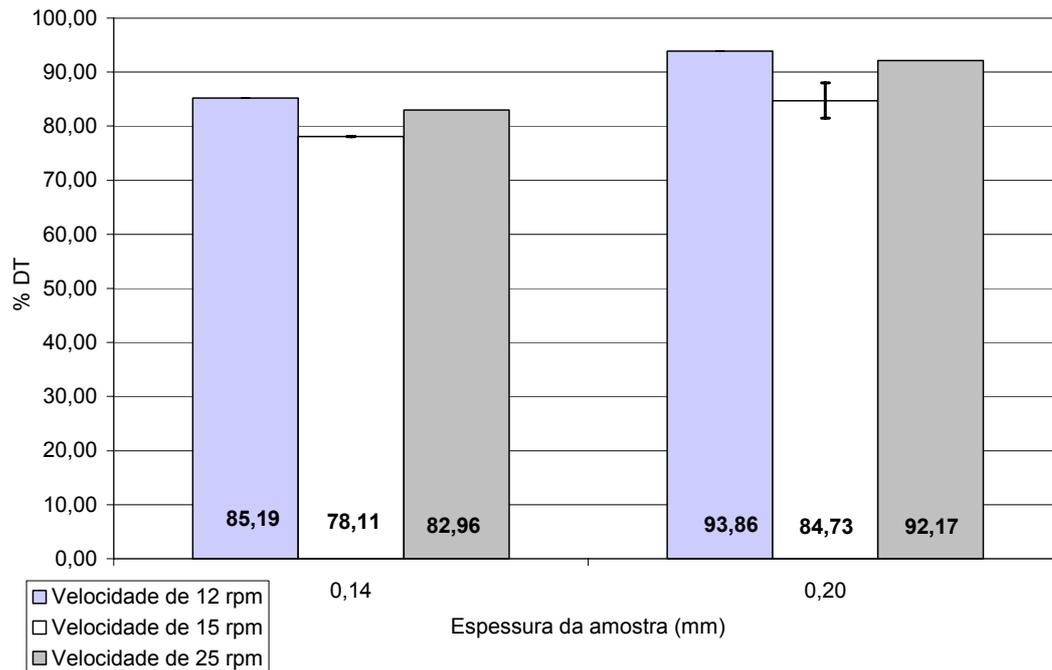


Figura 4.9 Gráfico de Densidade aparente (DA) x Espessura da amostra para substratos de alumina conformados por rolos a frio e queimados a 1600°C, com velocidade variando entre 12, 15 e 25 rpm, e espessura de 0,14 e 0,20 mm.

O valor de perda ao fogo variou entre 13,5%, para a velocidade de 12 rpm até 19,9% para 25 rpm, no entanto estes valores foram os mais discrepantes, já para as demais velocidades ele variou entre 15,5% e 17,5%. Tais diferenças podem ser justificadas devido à variação na umidade relativa do ar no ambiente de trabalho, o que pode ter ressecado mais a massa plástica de alumina durante o seu manuseamento e conformação, provocando uma menor perda ao fogo devido a menor quantidade de água presente.

Um dos fatores determinante para a escolha da velocidade mais adequada dos rolos laminadores para a conformação dos substratos de alumina foi a menor presença de defeitos na superfície visíveis a olho nu. Velocidades mais baixas, como 8 rpm, ocasionaram estrias e rugosidades na superfície da amostra, a Figura 4.10 ilustra um substrato a verde com defeitos superficiais. Tais defeitos não são eliminados da superfície durante a queima,

conforme mostra a Figura 4.11 de um substrato queimado a 1600°C. Dessa forma fez necessária a escolha correta dos parâmetros de processamento a fim de se obter substratos com o melhor acabamento superficial.

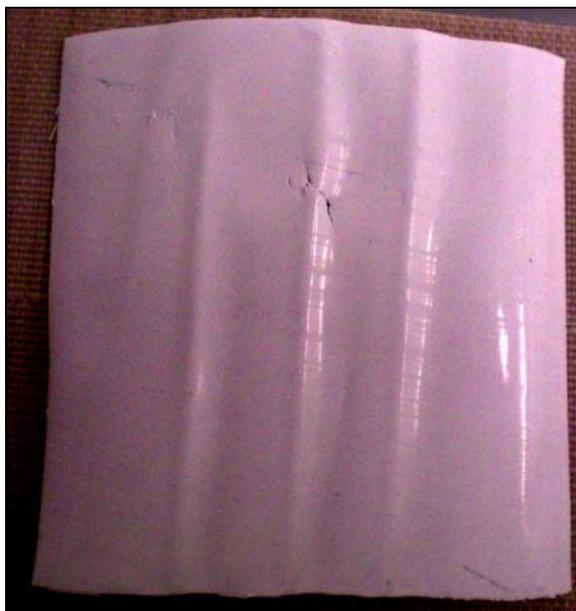


Figura 4.10 Substrato de alumina com defeitos superficiais (trincas e estrias) conformado por rolos a frio com velocidade de 8 rpm e a verde.



Figura 4.11 Substrato de alumina conformado por rolos a frio com defeitos superficiais após a queima a 1600°C.

A armazenagem num recipiente fechado dos substratos conformados por rolos a frio foi de extrema importância para evitar a formação de trincas e empenamentos devido às retrações de secagem. A Figura 4.12 apresenta um substrato que não foi seco em recipiente fechado e empenou. Isto ocorreu porque a espessura da amostra é muito pequena em relação ao seu comprimento, e suas retrações também são muito diferentes, resultando no empenamento da peça.



Figura 4.12 Substrato de alumina conformada por rolos a frio e a verde, com empenamento devido às retrações de secagem.

Os substratos de alumina conformados por rolos a frio neste trabalho apresentaram diversas espessuras, variando desde 0,13 a 0,75 mm de espessura. As amostras com espessura menor que 0,30 mm apresentaram certa translucidez, sendo que quanto mais fina, mais translúcida. A Figura 4.13 ilustra um substrato conformado com velocidade de 8 rpm e 0,19 mm de espessura e seu grau de translucidez.



Figura 4.13 Grau de translucidez de um substrato de alumina conformado por rolos a frio com velocidade de 8 rpm com 0,19 mm de espessura e queimado a 1600°C.

A rugosidade foi medida em 5 direções aleatórias de 4 amostras. Conforme os valores apresentados na Tabela 4.2 é possível verificar que a velocidade de 25 rpm promoveu uma menor rugosidade nas amostras, tanto a verde quanto após sinterizada. Uma vez que a velocidade dos rolos está associada à tensão de cisalhamento sobre a massa durante a conformação, a maior pressão aplicada no filme possivelmente promoveu uma maior desaglomeração da massa, reduzindo a rugosidade na superfície dos substratos.

Tabela 4.2 Medidas de rugosidade em substratos conformados com velocidade dos rolos de 15 e 25 rpm

Velocidade dos rolos	15 rpm	15 rpm	25 rpm	25 rpm
Amostra	A verde	Queimado	A verde	Queimado
Medida na região 1 (μm)	0,50	0,33	0,21	0,31
Medida na região 2 (μm)	0,51	0,31	0,26	0,31
Medida na região 3 (μm)	0,49	0,42	0,21	0,34
Medida na região 4 (μm)	0,54	0,43	0,19	0,28
Medida na região 5 (μm)	0,52	0,37	0,20	0,54
Média	0,51	0,37	0,21	0,36
Desvio padrão	0,02	0,05	0,03	0,11

Além da rugosidade medida com um rugosímetro, amostras com diferentes espessuras, 0,16 e 0,74 mm foram submetidas ao ensaio de líquidos

penetrantes a fim de verificar a presença de trincas e defeitos na superfície.

Por meio da Figura 4.14 pode-se constatar que não há defeitos superficiais presentes na amostra mais fina, uma vez que não houve absorção de tinta azul de metileno pela superfície. Já a Figura 4.15 mostra a mais espessa, com pequenas e dispersas regiões com absorção da tinta. Tal fato pode ter ocorrido uma vez que amostras com espessuras menores possuem uma menor probabilidade de apresentar defeitos. Sobretudo, pode-se observar uma penetração uniforme ao longo de toda a amostra, o que reflete em uma distribuição homogênea de poros abertos.

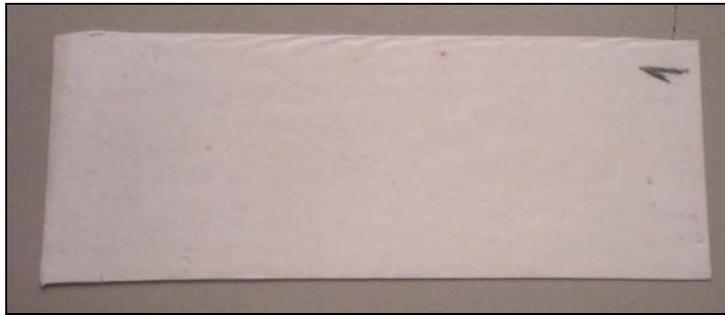


Figura 4.14 Substrato de alumina conformado por rolos a frio com velocidade de 15 rpm e com 0,16 mm de espessura submetida ao ensaio de líquidos penetrantes sem presença de falhas.



Figura 4.15 Substrato de alumina conformado por rolos a frio com velocidade de 8 rpm e com 0,74 mm de espessura submetida ao ensaio de líquidos penetrantes com absorção de azul de metileno ao longo da superfície.

A fim de verificar a presença de defeitos superficiais nos substratos de alumina conformados por rolos a frio, foram realizados também o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio e as micrografias por microscopia óptica nessas amostras submetidas ao ensaio de líquidos penetrantes. O intuito foi investigar as causas da absorção do azul de metileno.

O ensaio de porosimetria de intrusão de mercúrio revelou uma porosidade muito baixa em ambos os substratos. O substrato mais fino obteve uma porosidade na ordem de $0,003 \text{ g/cm}^3$ de mercúrio penetrado, e o mais espesso foi de $0,004 \text{ g/cm}^3$. Dessa forma a absorção de azul de metileno não está relacionada com a porosidade aberta das amostras, já que ambas apresentaram uma porosidade muito baixa e valores bem próximos e apenas a mais espessa absorveu a tinta.

A microscopia óptica foi feita na amostra de alumina mais espessa que absorveu azul de metileno. Como mostram as Figura 4.16 e Figura 4.17, a absorção da tinta ocorreu na região onde há a presença de uma microtrinca.



Figura 4.16 Micrografia óptica com 10x de magnificação do substrato de alumina com 0,74 mm de espessura conformado por rolos a frio com velocidade de 8 rpm e queimado a 1600°C , submetido ao ensaio de líquidos penetrantes.



Figura 4.17 Micrografia óptica com 50x de magnificação do substrato de alumina com 0,74 mm de espessura conformado por rolos a frio com velocidade de 8 rpm e queimado a 1600°C, submetido ao ensaio de líquidos penetrantes.

Também foi analisado um outro substrato de alumina, com 0,21 mm de espessura, conformado por rolos a frio e com velocidade de 12 rpm (Figura 4.18).

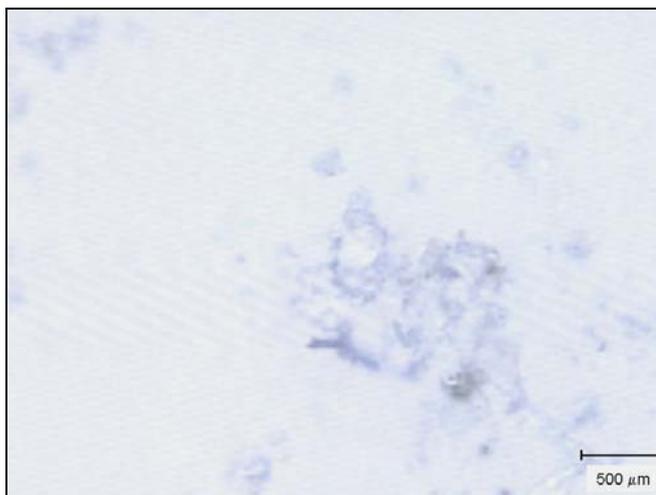


Figura 4.18 Micrografia óptica com 20x de magnificação do substrato de alumina com 0,21 mm de espessura conformado por rolos a frio com velocidade de 12 rpm e queimado a 1600°C, submetido ao ensaio de líquidos penetrantes.

Conforme mostra a micrografia, a absorção de azul de metileno está relacionada à presença de defeitos na superfície da amostra.

A análise microestrutural também foi feita por meio de MEV com amostras conformadas com 0,70 mm e 0,18 mm de espessura, Figura 4.19 (a) e (b), respectivamente. Além desses substratos conformados por rolos a frio com velocidade de 15 rpm, também foram obtidos outros com velocidade de 18 rpm, além das amostras pelos métodos de prensagem, extrusão e colagem de fita. Foram variadas também as temperaturas de queima, 700°C, 1200°C, 1400°C, 1600°C e 1700°C, bem como as condições de queima, forno elétrico e forno microondas.

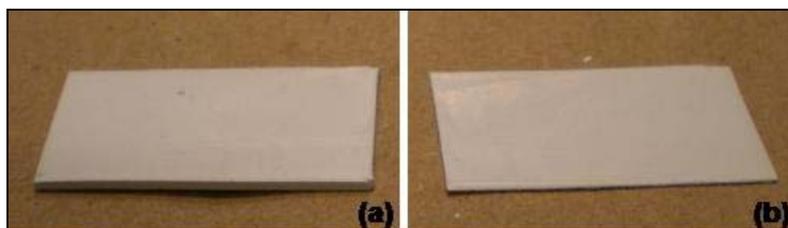


Figura 4.19 Substratos de alumina conformados por rolos a frio com velocidade de 15 rpm com diferentes espessuras (a) 0,70 mm; (b) 0,18 mm e queimadas a 1600°C.

Para a análise microestrutural dos substratos conformados por rolos a frio foi realizada microscopia eletrônica de varredura nas amostras.

Todas as micrografias de MEV estão apresentadas com dois aumentos diferentes na seguinte ordem, 5000x e 20000x de magnificação.

A Figura 4.20 ilustra as micrografias dos substratos de menor espessura (0,18 mm), enquanto a Figura 4.21, a de maior espessura (0,70 mm).

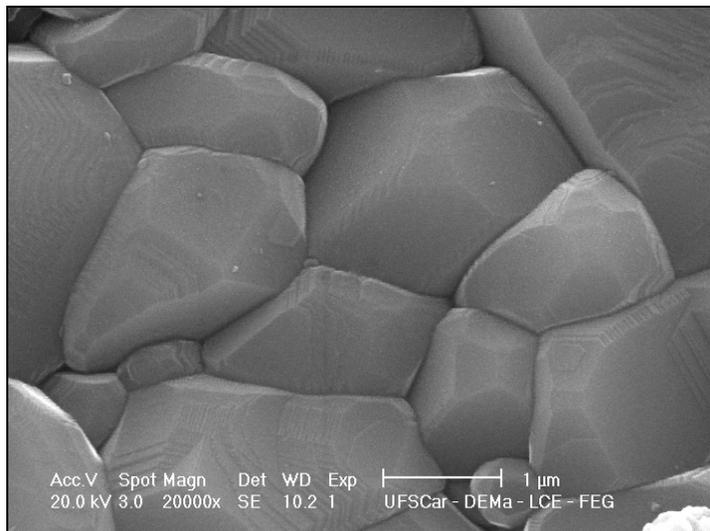
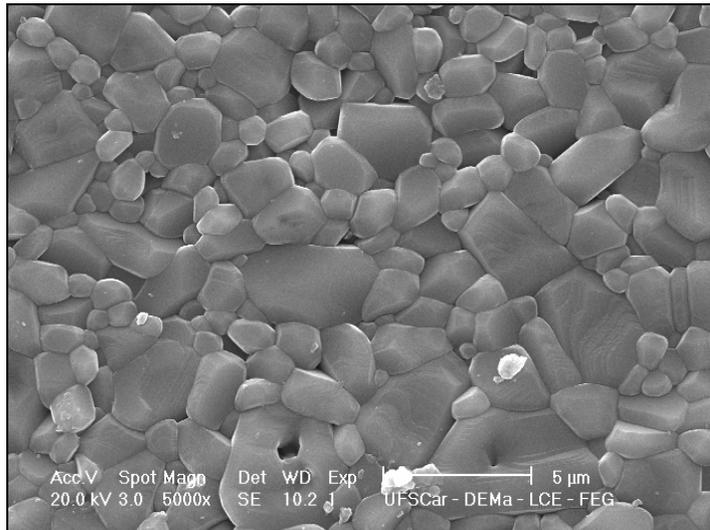


Figura 4.20 Micrografia da superfície do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, queimado a 1600°C e 0,18 mm de espessura.

Pode-se notar que a espessura da amostra não afetou a microestrutura final do produto, uma vez que ambas apresentam tamanho, distribuição e formato de grãos homogêneos.

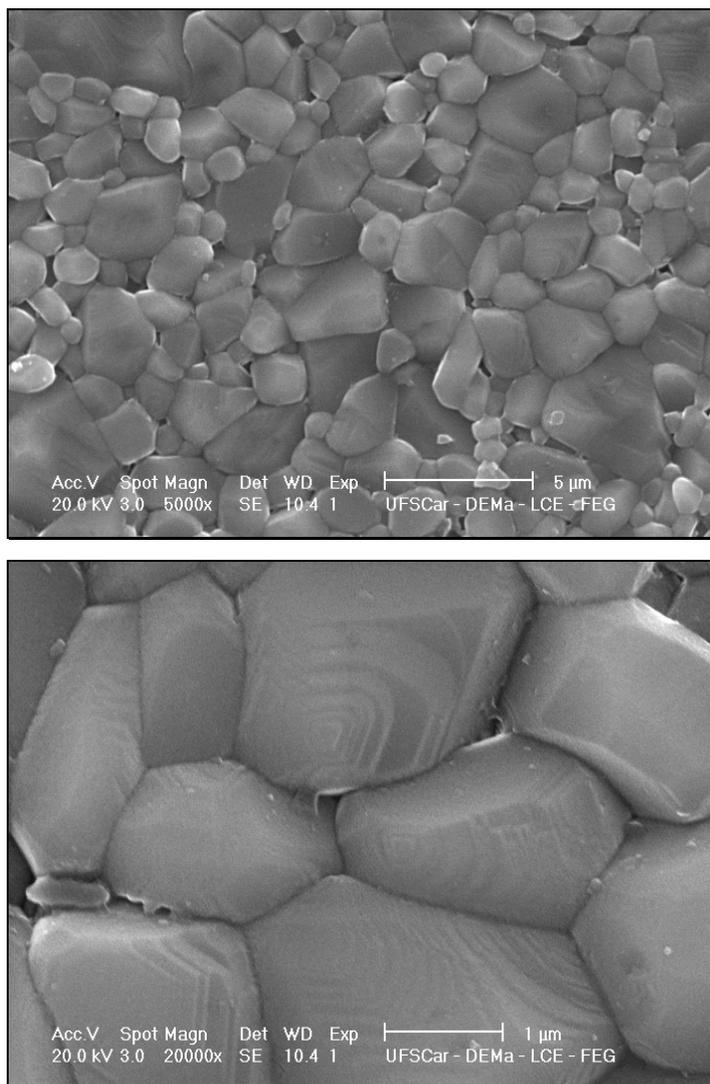


Figura 4.21 Micrografia da superfície do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, queimado a 1600°C e 0,70 mm de espessura.

Assim como a espessura, a velocidade dos rolos laminadores não influenciou de maneira significativa a microestrutura, como pode ser constatado pela Figura 4.22 para um substrato conformado com velocidade dos rolos de 18 rpm. Tanto formato, quanto distribuição e tamanho dos grãos estão bem semelhantes as das micrografias dos substratos conformados com velocidade dos rolos laminadores de 15 rpm.

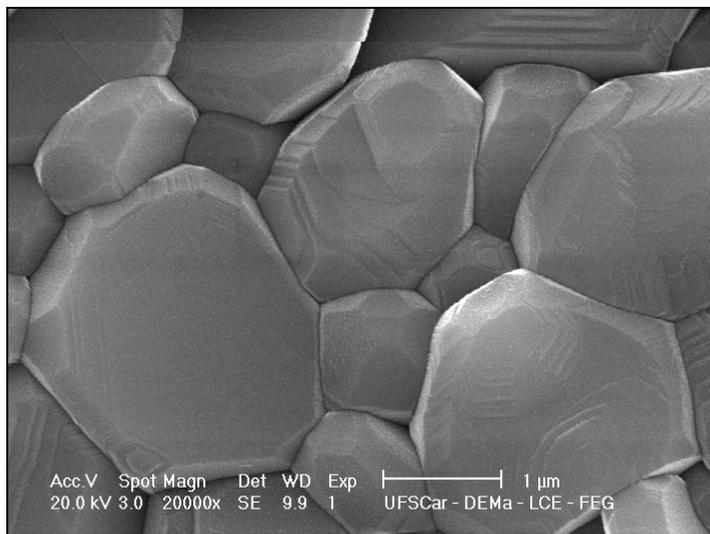
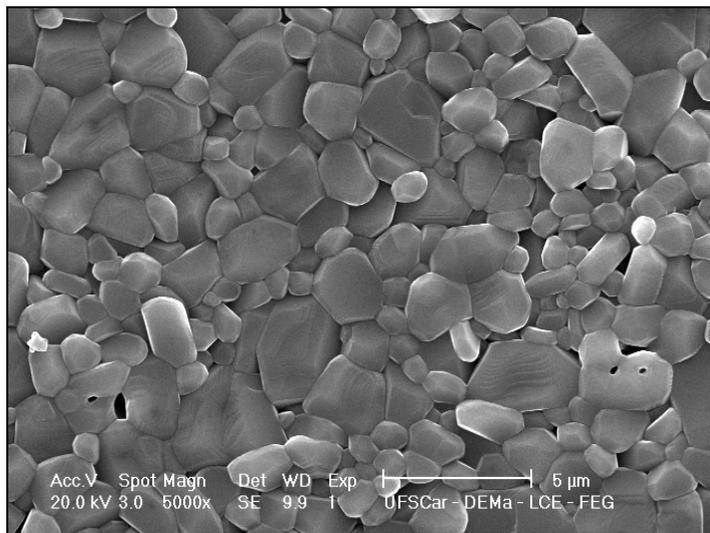


Figura 4.22 Micrografia da superfície do substrato de alumina conformado com velocidade de 18 rpm, queimado a 1600°C e 0,21 mm de espessura.

Além da velocidade dos rolos laminadores, foram avaliadas diferentes condições de queima. A Figura 4.23 representa um substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm e queimado a 1700°C. Já a Figura 4.24 mostra um substrato conformado com velocidade de 15 rpm, porém queimado a 1600°C em forno microondas.

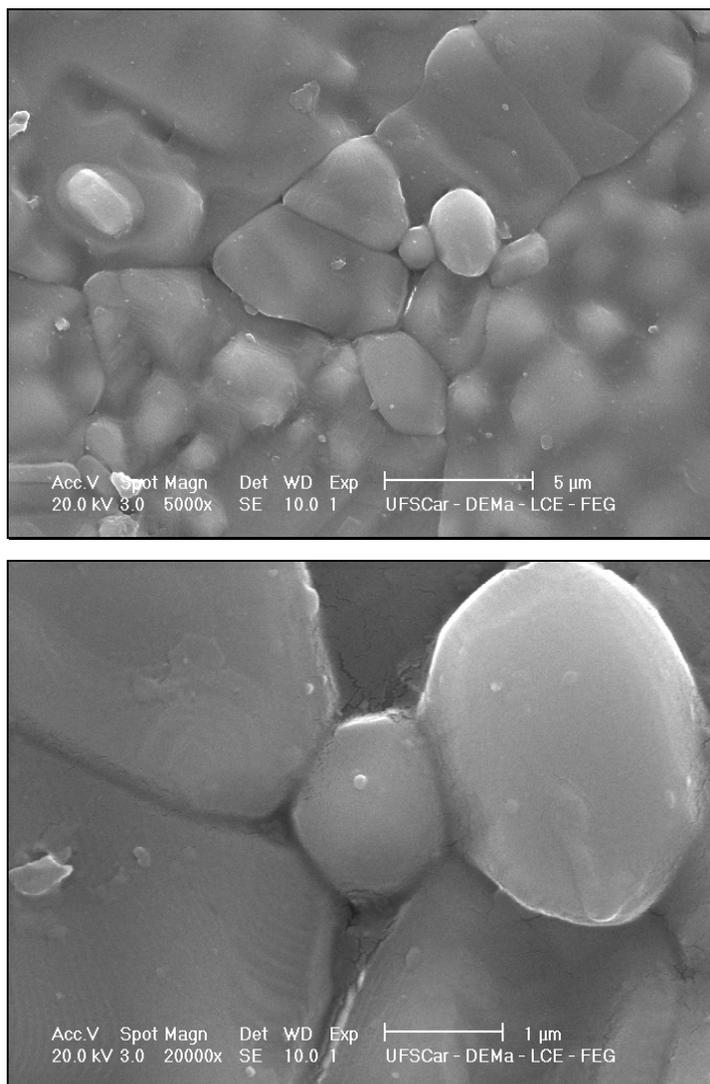


Figura 4.23 Micrografia da superfície do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, queimado a 1700°C e 0,16 mm de espessura.

Já as mudanças nas condições de queima modificaram a microestrutura final quando comparada à das queimadas a 1600°C em forno elétrico. A queima a 1700°C resultou em um maior crescimento de grãos (Figura 4.23), já para a queima em forno microondas houve a formação de grãos pequenos e grandes e com poros internos (Figura 4.24).

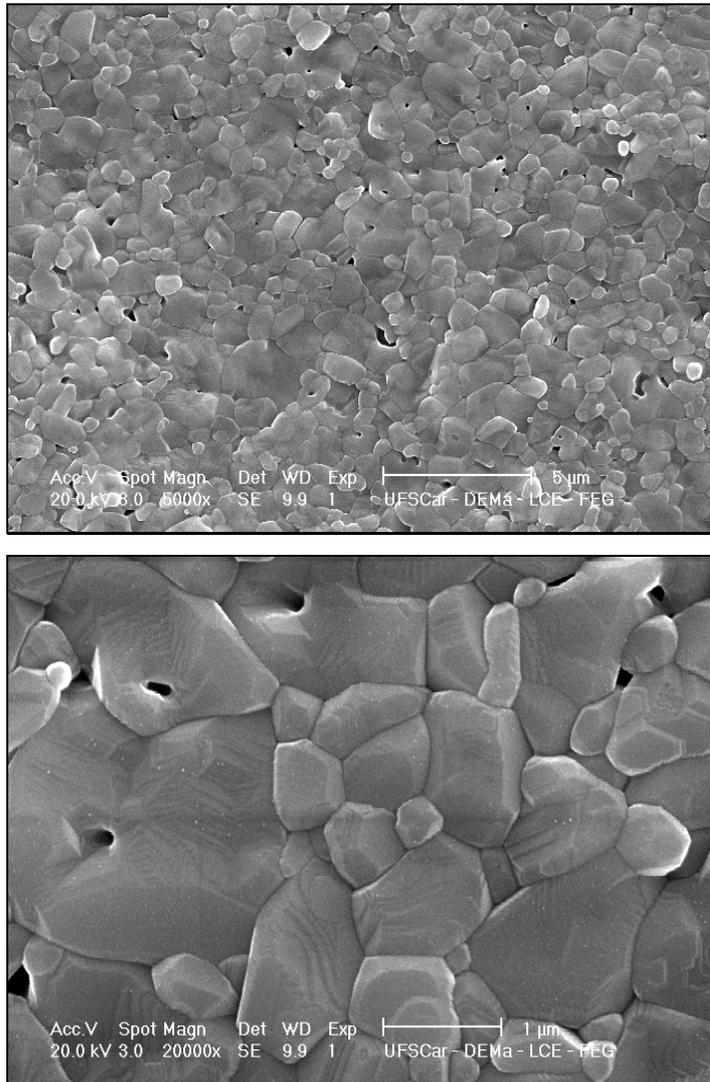


Figura 4.24 Micrografia da superfície do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, queimado a 1600°C em microondas e 0,15 mm de espessura.

Buscando uma completa investigação do melhor método de conformação cerâmica para o processamento de substratos de fina espessura, foi realizada também a caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura de amostras obtidas por outras técnicas de processamento (prensagem, extrusão e colagem de fita), para comparação com os resultados obtidos para os substratos conformados por rolos a frio.

A amostra conformada pelo método de prensagem apresentou uma microestrutura inferior à obtida pela conformação por rolos a frio, com maior crescimento de grãos e elevada porosidade (Figura 4.25). Devido a não homogeneidade na distribuição da pressão e no empacotamento das partículas deste processo, maiores vazios entre as mesmas foram formados. Tal fato confirma que o método de prensagem não é adequado para a conformação de substratos de fina espessura, por isso a necessidade de buscar um outro processo como rota alternativa para a obtenção deste tipo de produto.

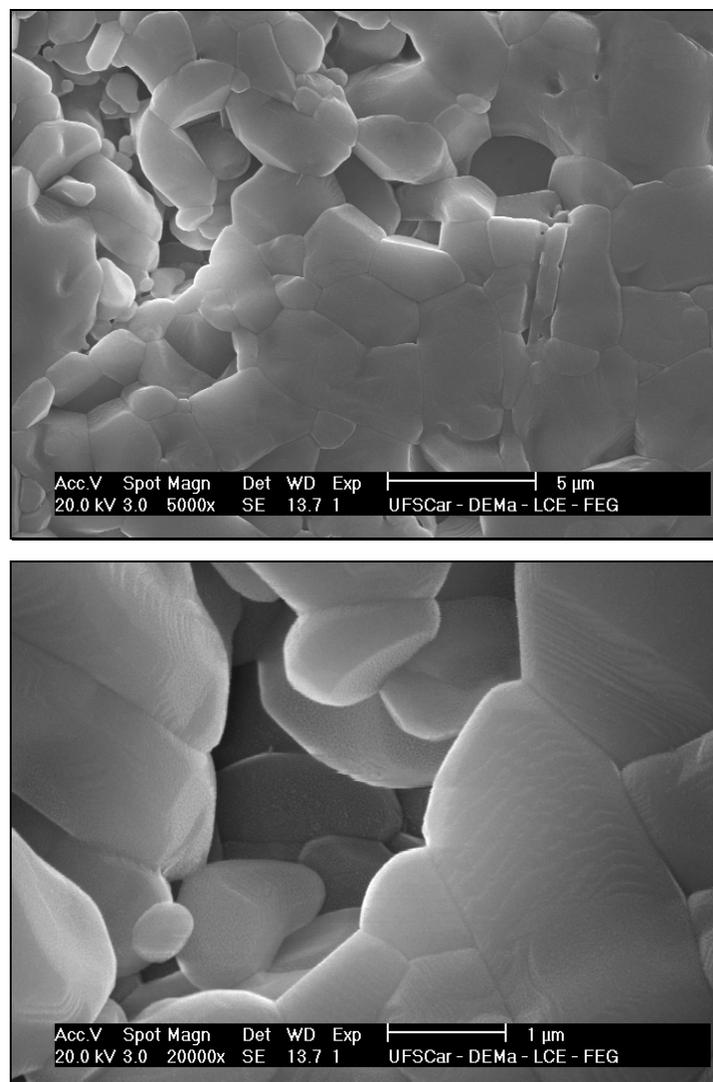


Figura 4.25 Micrografia da superfície da amostra de alumina conformada pelo método de prensagem, queimado a 1600°C.

A massa plástica de alumina utilizada para conformar os substratos por rolos a frio foi submetida à extrusão a vácuo para a retirada do ar. Uma amostra desse material extrudado foi queimada com a mesma curva de queima dos substratos, entretanto com patamares de 1 hora a 1550°C, 1600°C e 1650°C.

A Figura 4.26 representa o gráfico de % da densidade teórica x Temperatura de queima. Como já era esperado, um maior valor de temperatura de queima, resulta num corpo mais denso, devido à proximidade a temperatura ideal para sinterização da alumina. Quando comparado aos resultados para a % da densidade teórica dos substratos de alumina, Figura 4.5, os valores da densidade para a massa plástica de alumina extrudada são menores, para as 3 temperaturas de queima, o que comprova que a conformação por rolos a frio é um método que proporciona melhores propriedades ao produto final.

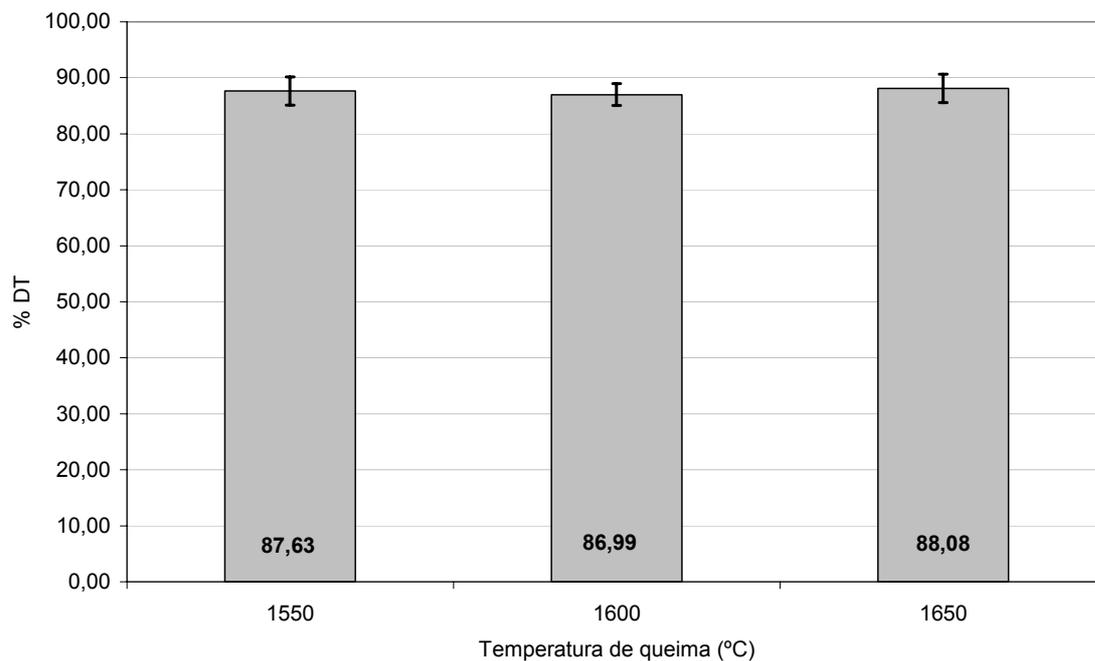


Figura 4.26 Gráfico da % da densidade teórica (DT) x Temperatura de queima para a amostra da massa plástica de alumina extrudada a vácuo.

A microscopia eletrônica de varredura para as amostras de massa plástica de alumina extrudada (Figura 4.27) e para os substratos conformados por colagem de fita (Figura 4.28) foi realizada nas mesmas condições que a dos substratos conformados por rolos a frio, ou seja, recobrimento com ouro da amostra queimada e tratada termicamente, sem qualquer outro tipo de processo de preparação.

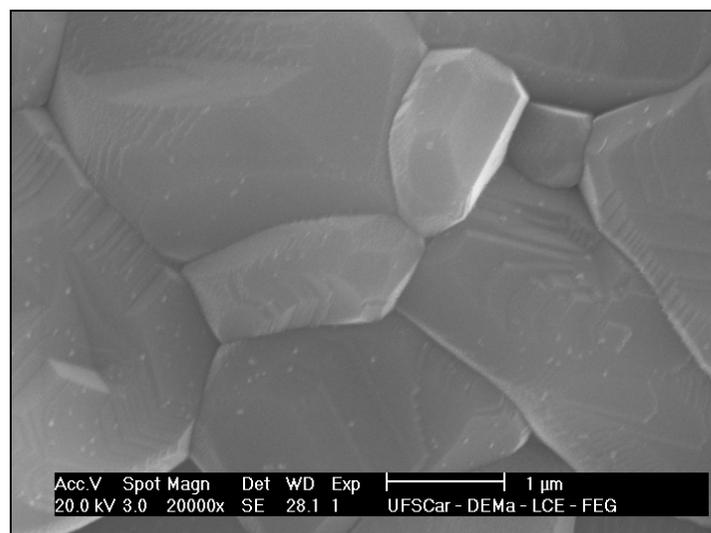
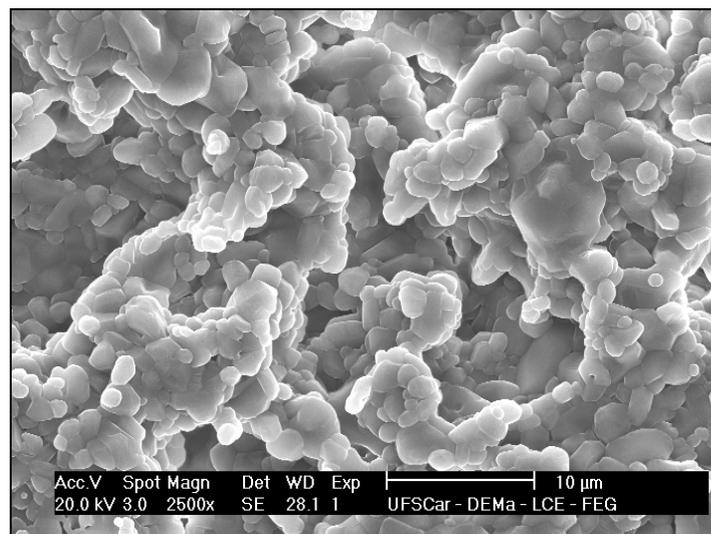


Figura 4.27 Micrografia da superfície da amostra da massa plástica de alumina extrudada a vácuo e queimada a 1600°C, que é utilizada para conformar substratos por rolos a frio.

Pelas micrografias da amostra extrudada observa-se a formação de uma rede tridimensional pelos grãos. Além disso, é possível notar a presença de muitos vazios entre essas redes e uma distribuição heterogênea de seus diferentes tamanhos de grãos. Tais vazios justificam a menor densidade apresentada pelas amostras extrudadas em relação às conformadas por rolos a frio. Este fato pode estar relacionado a diferentes empacotamentos de partículas.

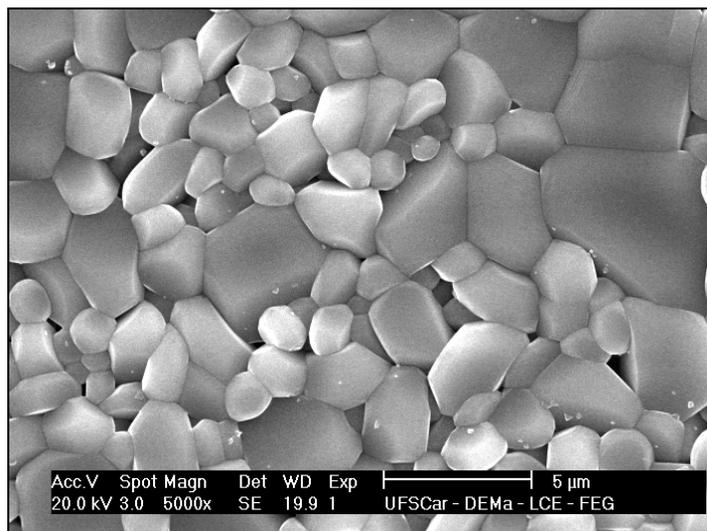
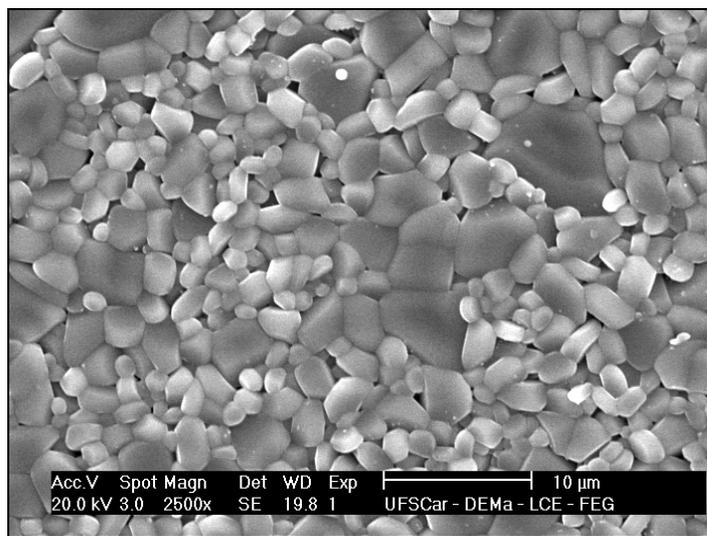


Figura 4.28 Micrografia da superfície do substrato de alumina conformado por colagem de fita e queimada a 1600°C.

A microestrutura do substrato conformado por colagem de fita apresenta características semelhantes aos substratos conformados por rolos a frio, dois tamanhos de grãos distribuídos de maneira uniforme, com a presença de poucos e pequenos vazios. A desvantagem deste processo reside na complexidade e toxicidade dos aditivos empregados.

De maneira análoga, as micrografias de superfície de fratura mostraram que a espessura do substrato não modificou significativamente a microestrutura, ao contrário das mudanças nas condições de queima e na velocidade dos rolos.

Comparações entre as micrografias da superfície e da superfície de fratura de uma mesma amostra estão representadas pela Figura 4.20 e Figura 4.29, respectivamente. O tamanho dos grãos em ambas as micrografias é bem semelhante, a diferença se encontra no formato, já que os grãos da superfície são mais arredondados, enquanto os da fratura apresentam as arestas mais pontiagudas.

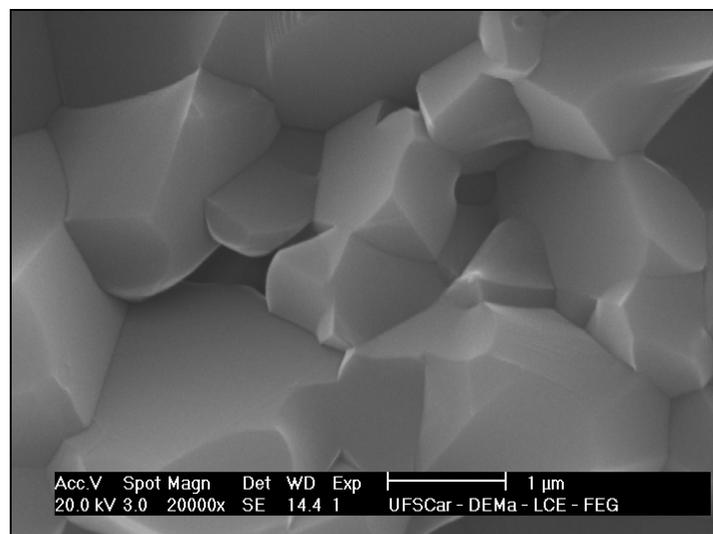


Figura 4.29 Micrografia da superfície de fratura do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, queimado a 1600°C e 0,18 mm de espessura.

A Figura de 4.30 a 4.34 mostra, respectivamente, a evolução das microestruturas da superfície e da fratura, das amostras de 0,18 mm de espessura, conformadas com velocidade de 15 rpm verde e com diversas condições de queima, 700°C, 1200°C, 1400°C, 1600°C.

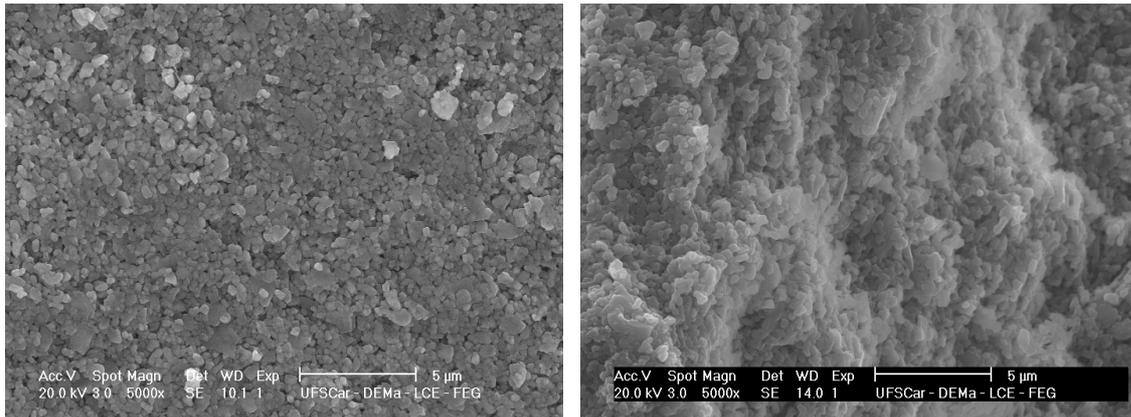


Figura 4.30 Micrografia de superfície e da fratura do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, 0,18 mm de espessura e a verde.

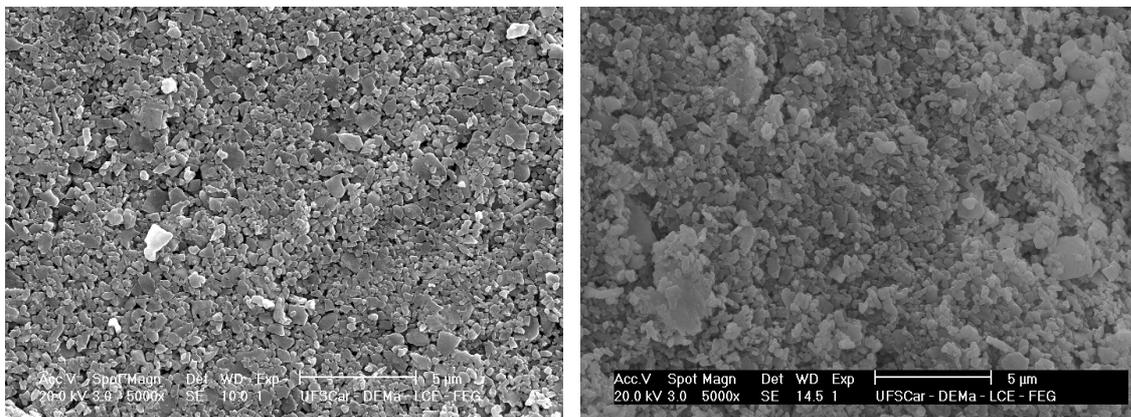


Figura 4.31 Micrografia de superfície e da fratura do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, 0,18 mm de espessura e queimado a 700°C.

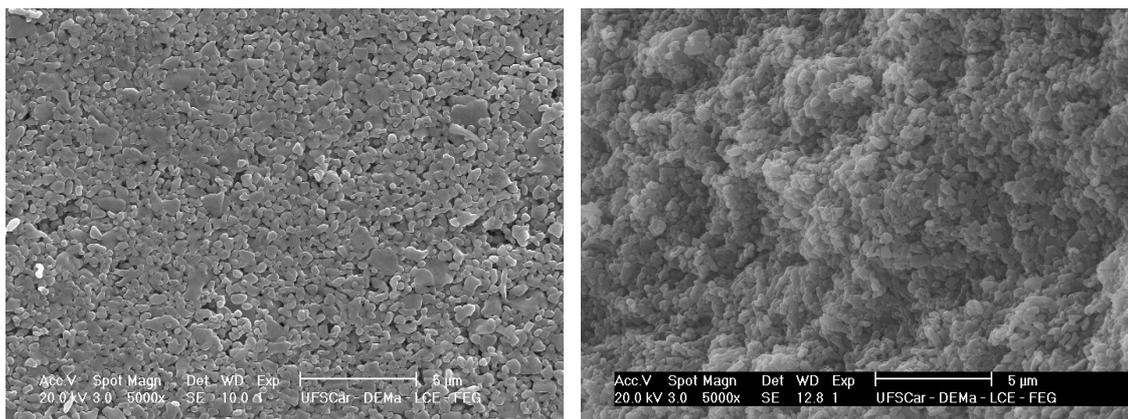


Figura 4.32 Micrografia de superfície e da fratura do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, 0,18 mm de espessura e queimado a 1200°C.

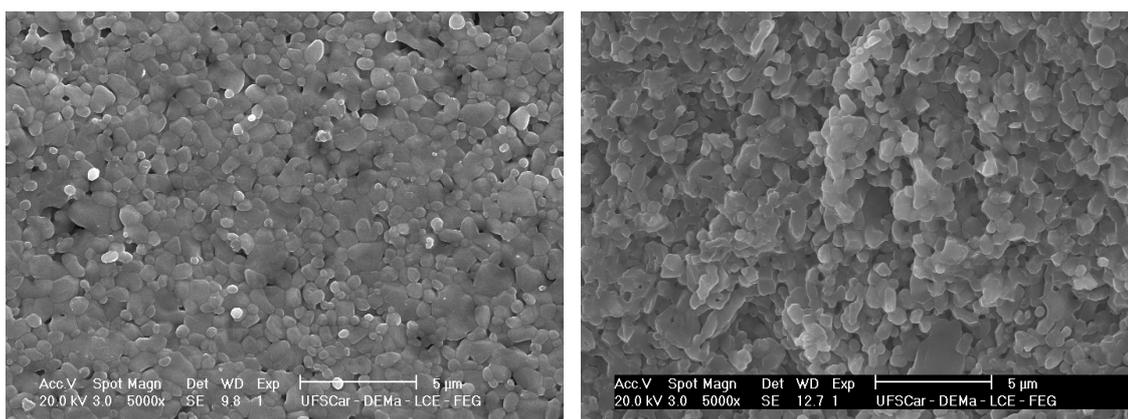


Figura 4.33 Micrografia de superfície e da fratura do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, 0,18 mm de espessura e queimado a 1400°C.

O comportamento das microestruturas de superfície e fratura para as diversas temperaturas de queima foi semelhante ao do substrato queimado a 1600°C, conforme pode ser visto na Figura 4.34..

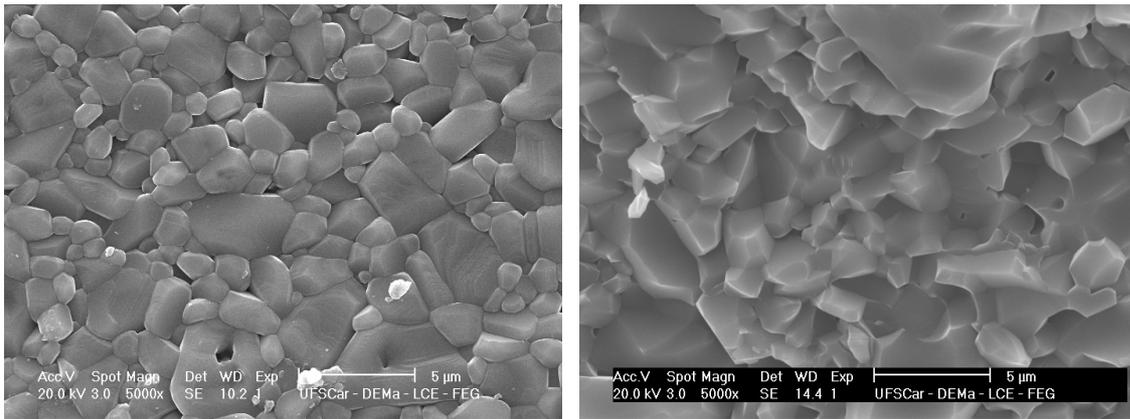


Figura 4.34 Micrografia de superfície e da fratura do substrato de alumina conformado com velocidade de 15 rpm, 0,18 mm de espessura e queimado a 1600°C.

Foi obtido também um substrato triplo o qual consistia na união de 3 peças com espessura de 0,25 mm que foram calandradas juntos, com a abertura dos rolos laminadores igual a dos substratos individuais, 0,25 mm (Figura 4.35).



Figura 4.35 Amostra de alumina conformada por rolos a frio por meio da junção de 3 substratos com espessura de 0,25 mm com velocidade dos rolos de 15 rpm e queimadas a 1600°C.

Foi realizada a micrografia óptica da fratura de um substrato triplo de alumina conformado por rolos a frio que foi submetido ao ensaio de líquidos penetrantes com o intuito de verificar se ocorreu a junção dos substratos ou se

há uma interface de separação entre cada um deles. A Figura 4.36 mostra que não há a presença de 3 camadas distintas. Tal fato ocorreu devido a uma compactação efetiva a ponto de formar um substrato único com microestrutura homogênea.

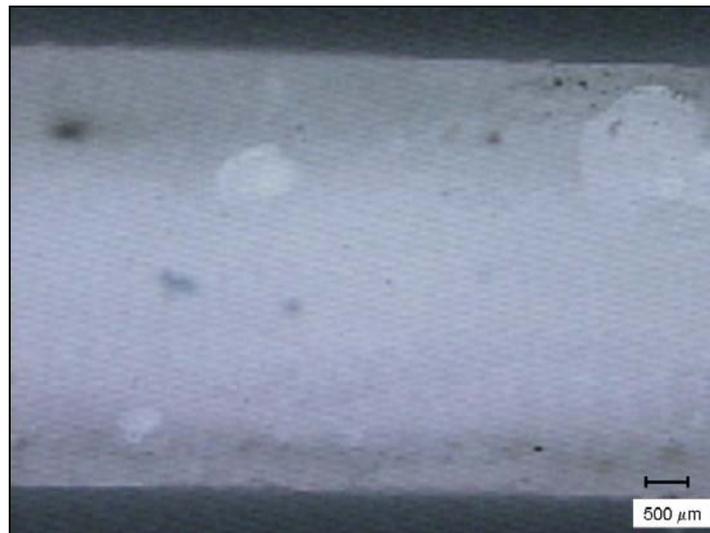


Figura 4.36 Micrografia óptica com 10x de magnificação do substrato de alumina triplo a partir da junção de 3 substratos com 0,25 mm de espessura conformado por rolos a frio com velocidade de 15,00 rpm e queimado a 1600°C, submetido ao ensaio de líquidos penetrantes.

Foi realizada também a microscopia eletrônica de varredura, Figura 4.37 deste substrato triplo de alumina conformado por rolos a frio, na qual pode ser observado que microscopicamente não há evidências que revelem as camadas da junção entre os substratos, ou seja, é visto uma microestrutura homogênea com tamanho e distribuição de grãos homogênea.

A possibilidade da conformação de substratos de fina espessura (translúcidos) e a junção destes em um único corpo cerâmico torna este processamento (VPP) uma rota alternativa para o desenvolvimento de substratos multicamadas e híbridos (camada densa e camada porosa) para diversas aplicações.

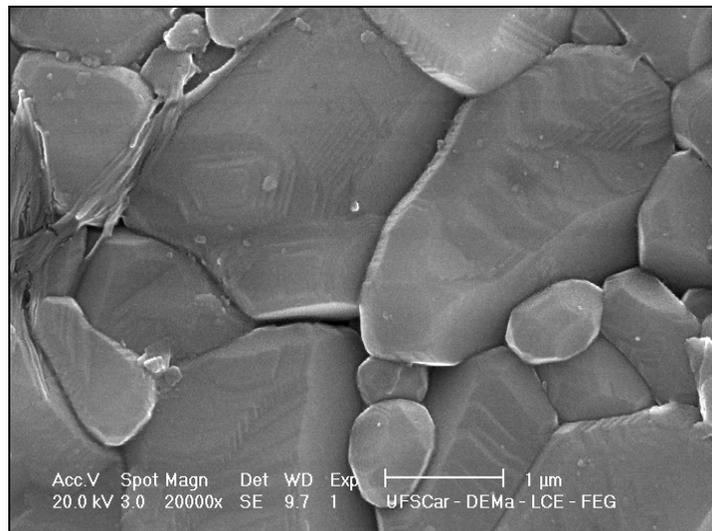
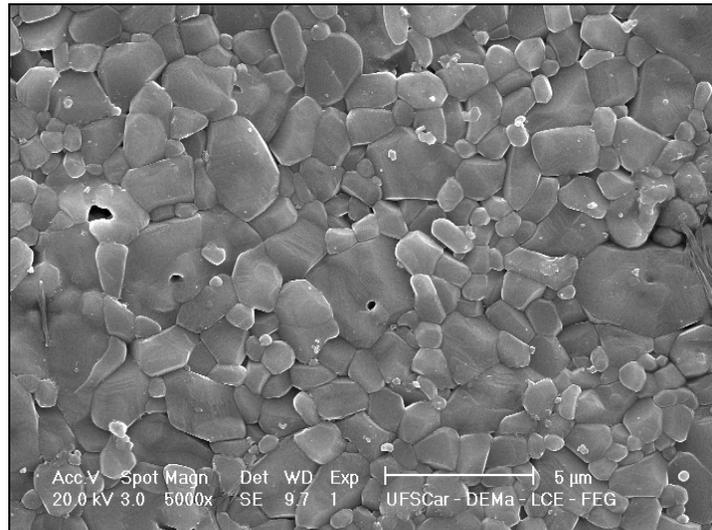


Figura 4.37 Micrografias da superfície do substrato triplo conformado com velocidade de 15 rpm, queimado a 1600°C e 0,25 mm de espessura.

O Apêndice B apresenta os substratos desenvolvidos neste trabalho comparativamente aos substratos fabricados por Derek Birchallm no “Centre of Particulate Materials”, Inglaterra, que foram cedidos gentilmente como forma de contribuição a esta pesquisa.

5 CONCLUSÕES

Com o método de processamento viscoplástico foram conformados substratos de alumina de fina espessura, variando de 100 a 1000 μm , confirmando a viabilidade do processo para a obtenção do produto em questão neste projeto. Além disso, foi possível obter substratos múltiplos, compostos por mais de um substrato superposto e co-laminado.

Com relação à dimensão do substrato, foi possível notar que quanto maior a espessura, maior foi a sua retração. E as amostras com dimensão 3x8 cm foram mais finas, uma vez que era mais difícil desenvolver filmes finos e largos para obter substratos de 6x6 cm.

De acordo com as micrografias, diferentes espessuras não afetaram na microestrutura final, entretanto quanto menor a sua espessura, menor a probabilidade de apresentar defeitos, como foi comprovado o ensaio de líquidos penetrantes. O ensaio de líquidos penetrantes juntamente com microscopia óptica revelou que a absorção do azul de metileno ocorreu na região das microtrincas na superfície do substrato.

Para os resultados de densidade aparente, porosidade aparente e perda ao fogo não houve nenhum tipo de tendência com a variação na velocidade dos rolos, sendo que os valores variaram aleatoriamente e de maneira não significativa.

Com a análise macroscópica, concluiu-se que velocidades medianas dos rolos, 15 e 18 rpm, foram as que resultaram em amostras com melhor acabamento superficial, entretanto, em escala microscópica, o ensaio de rugosidade mostrou que uma velocidade maior como 25 rpm provocou menor rugosidade, devido a maior tensão de cisalhamento que esta aplica na massa plástica durante a conformação. Os defeitos adquiridos durante o processamento não são eliminados com a queima.

A temperatura de queima influenciou a microestrutura final do produto, quanto maior esta, maior o crescimento dos grãos. Já para a mesma temperatura de 1600°C, a queima em forno microondas promoveu um crescimento mais controlado dos grãos, resultando em tamanhos menores, e

formação de poros internos, com distribuição homogênea do tamanho de grãos.

O método de prensagem apresentou uma microestrutura heterogênea, com grãos em diferentes tamanhos e formatos, além da presença de muitos vazios. Já a extrusão resultou em uma microestrutura com rede tridimensional formada por diversos tamanhos e formatos de grão distribuídos heterogeneamente e com muitos vazios entre eles. A técnica de colagem de fita foi a que mostrou uma microestrutura mais semelhante com a da dos substratos conformados por rolos a frio, entretanto a desvantagem desse processo é a toxicidade e complexidade dos aditivos necessários.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a viabilidade do processo para novas matérias-primas, incluindo argilas plásticas.
- Estudar materiais formadores de poros e a obtenção de substratos porosos pela técnica de conformação viscoplástica.
- Testar a conformação de substratos híbridos com diferentes matérias-primas e de camadas densas e porosas.
- Estudar a caracterização dos substratos dupla camada.
- Estudar a influência dos parâmetros de secagem, como controle da temperatura e umidade, nas características finais dos substratos.
- Variar e estudar a influência da variação do diâmetro dos rolos laminadores na espessura e propriedades dos substratos.
- Avaliar a resistência mecânica de substratos puros e híbridos preparados por conformação viscoplástica.
- Estudar a influência da queima em forno microondas nas propriedades do produto final.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] REED, J. **Principles of ceramic processing**. 2 ed. John Wiley & Sons, 1995. 658p.
- [2] MESQUITA, F. A.; MORELLI, M. R. Plastic forming of Al₂O₃ ceramic substrates. **Journal of Materials Processing Technology**, v.143-144, p.232-236, 2003.
- [3] JONES, J. T.; BERARD, M. F. **Ceramics, Industrial processing and testing**. Second edition. Iowa State University Press/Ames, 1993. 304p.
- [4] NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgar Blucher/Edusp, 1973. 324p.
- [5] TERPSTRA, P.; VRIES, D.; PEX. P. P. A. C. **Ceramic processing**. 1 ed. Chapman&Hall, 1995. 217p.
- [6] ABCERAM. **Definição e classificação de materiais cerâmicos**. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2007.
- [7] KERAM. **Processamento de colagem de barbotina**. Disponível em: <<http://www.keram.se/sv/pdf/slamgjutning.pdf>>. Acesso em: 22 de setembro de 2006.
- [8] ALBANO, M. P., GARRIDO, L. B. Influence of the slip composition on the properties of tape-cast alumina substrates. **Ceramic International**, v.32, p.67-574. 2006.
- [9] VISCOUSPLASTIC PROCESSING. **Processamento viscoplástico**. Disponível em: <<http://ceram.co.uk/vpp>>. Acesso em: 10 dez 2006.
- [10] PARDO, A. F. R. **Processamento viscoplástico e conformação cerâmica por rolos a frio a partir de suspensões concentradas de alumina**. 2005. 153p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [11] RIBEIRO, M. J., FERREIRA, J. M., LABRINCHA, J. A. Plastic behavior of different ceramic pastes processed by extrusion. **Ceramics International**. Vol. 31, no. 4, p.515-519. 2005

- [12] VANDENEDEE, V., MOORTGAT, G., CAMBIER, F. Characterisation of alumina pastes for plastic moulding. **Journal of the european ceramic society**, v.17, p.225-231, 1996.
- [13] SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras: fundamentos**. Volume 1. São Paulo: Edgar Blucher/Edusp, 1975. 340p.
- [14] THOMSON, J. J. Forming thin ceramics. **Ceramic Bulletin**, v.42, n. 9, p. 480-481, 1963.
- [15] WHITE, J. F.; CLAVEL, A. L. Extrusion properties of non-clay oxides. **Ceramic Bulletin**, v. 42, n. 11, p. 698-701, 1963.
- [16] PRABHAKARAN, K.; ANANTHAKUMAR, S.; PAVITHRAN, C. Preparation of extrudable alumina paste by coagulation of electrosterically stabilized aqueous slurries. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, p.153-158, 2002.
- [17] KINGERY, W. D. **Ceramic processing**. John Wiley & Sons, 1960.
- [18] BESSHI, T. et al. The extrusion of alumina composite billets. **Journal of materials processing technology**, v.100, p.47-52, 2000.
- [19] OLIVEIRA, I. R. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazenda Arte Editorial, 2000. 224 p.
- [20] DAVIES, J.; BINNER, J. G. P. Plastic forming of alumina from coagulated suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, p.1569-1577, 2000.
- [21] KAYA, C.; BUTLER, E. G. Plastic forming and microstructural development of α -alumina from highly compacted green bodies using extrusion. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, p.1917-1926, 2002.
- [22] YE, H. et al. Plastic forming of zirconia from coagulated suspensions. **Key Engineering Materials**, p.280-283, 2005.
- [23] HAUSNER, H.; MESSING, G.L.; HIRANO, S. Ceramic processing science and technology. **The American ceramic society**, p.820, 1995.
- [24] HOTZA, D., GREIL, P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. **Materials science and engineering**, v.A202, p.206-217, 1995.

- [25] ORTEGA, F. S. et al. **Influência dos modelos de Alfred e de Andreasen sobre a microestrutura e densidade a verde de compactos cerâmicos obtidos por colagem ou prensagem.** Scielo Brasil. Disponível em: <<http://www.scielo.br>>. Acesso em: 22 de setembro de 2006.
- [26] OZKAN, N. Et al. Rheological analysis of ceramic pastes. **Journal of the European Ceramic Society**, v.19, p.2883-2891, 1999.
- [27] LEBEAU, J. M.; BOONYONGMANEERAT, Y. Comparison study of aqueous binder systems for slurry-based processing. **Materials science and engineering**, v.A458, p.17-24, 2007.
- [28] TARI, G.; OLHERO, S. M.; FERREIRA, J. M. F. Influence of temperature on the colloidal processing of electrostatically stabilised alumina suspensions. **Journal of materials processing technology**, v.137, p.102-109, 2003.
- [29] MARTINS, C. A. **Propriedades reológicas de massas cerâmicas.** 1986. 273f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [30] MORENO, R. The role of slip additives in tape casting technology: Part II – binders and plasticizers. **American Ceramic Society Bulletin**, v.71, n.11, p.1647-1657, 1992.
- [31] WIGHT Jr., J.F.; REED, J.S. Polymer-plasticized ceramic extrusion. **Ceramic Bulletin**, v.80, n.4, p.31-35, 2001.
- [32] CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2004. 448p.
- [33] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6220:** material refratário: determinação da massa específica aparente, massa específica aparente da parte sólida, absorção de água, porosidade aparente e total. Rio de Janeiro, 1980.
- [34] MOURA, J. M.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*. **Silva Lus.**, dic. 2002, vol.10, no.2, p.207-216. ISSN 0870-6352.

APÊNDICE A

Tendo em vista que substratos densos de zircônia são de grande interesse tecnológico para a aplicação como eletrólito sólido em células a combustível foi testado a viabilidade de conformar substratos de fina espessura por rolos a frio de óxido de zircônia.

As características da matéria-prima zircônia encontram-se na Tabela A.1.

Tabela A.1 Características da matéria-prima zircônia utilizada na conformação de substratos por rolos a frio.

Fornecedor	Tosoh
Densidade	6,05 g/cm ³
Área superficial	7,0 m ² /g
Composição	95% ZrO ₂ , 5% Y ₂ O ₃

Os aditivos, bem como as concentrações utilizadas para a obtenção da massa plástica de zircônia, foram os mesmos que os da massa plástica de alumina, conforme descritos na Tabela A.2.

Tabela A.2 Fornecedores e concentração dos aditivos utilizados para a obtenção de massa plástica de zircônia para conformação de substratos por rolos a frio.

Matéria-prima	Fornecedor	Concentração
Ácido oléico	Synth	1% peso
Carboximetil celulose	Synth	1% peso
Emulsão de parafina	Móbil oil	10% peso
Água	-	15% peso

Para a caracterização do pó de zircônia foram obtidos o difratograma de raios X e a curva de distribuição de tamanho de partículas por sedimentometria, como mostram a Figura A.1 e a Figura A.2.

O difratograma de raios X da matéria-prima óxido de zircônia foi obtido nas seguintes condições: tensão de aceleração dos elétrons: 40 Volts, corrente de elétrons: 25 mA, distância em 2θ percorrida: 5° a 120° , passo da varredura: $0,032^\circ$, velocidade de varredura: $1^\circ/\text{min}$.

A principal fase identificada foi a zircônia cúbica.

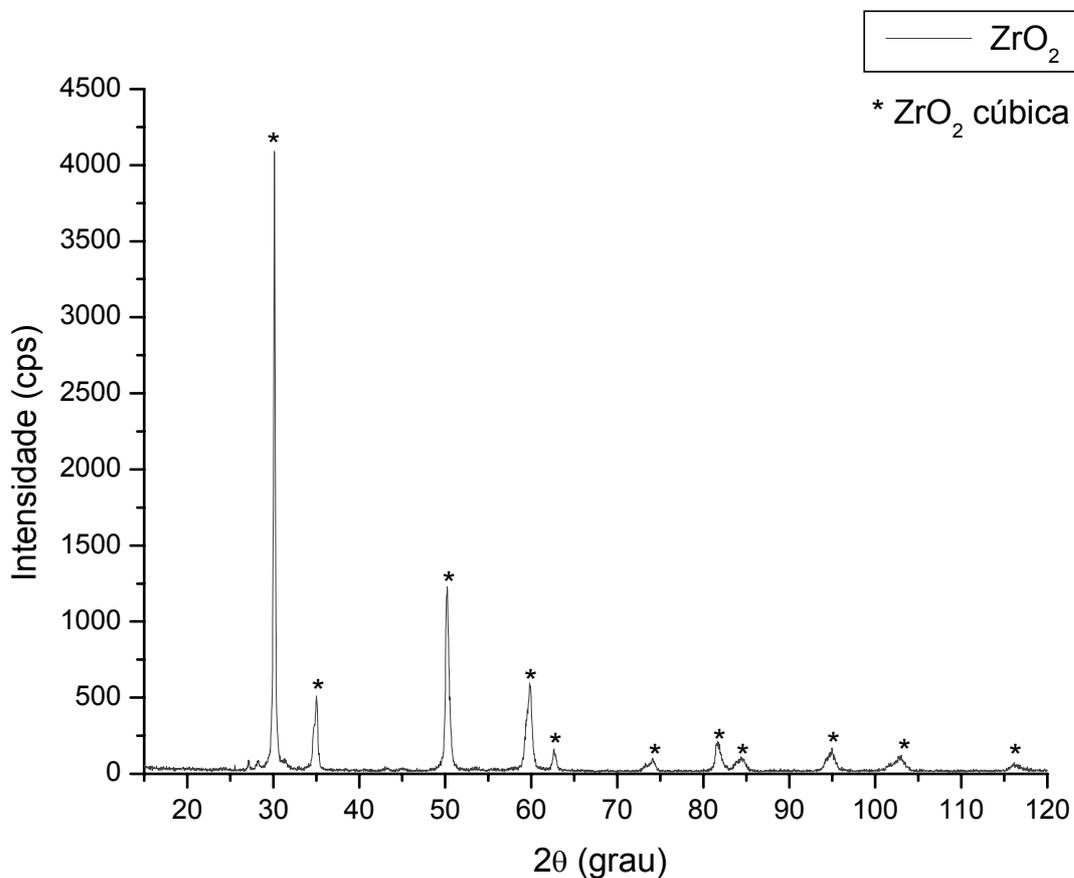


Figura A.1 Difratograma de raios X do pó de alumina utilizado na obtenção da massa plástica para conformação de substratos por rolos a frio.

Da mesma maneira, o ensaio de sedimentometria foi realizado de tal qual para a alumina, a amostra foi colocada em ultra-som (Vibracel – Sony) por

3 minutos para a desaglomeração das partículas, e a proporção foi de 3g do material, 20ml de água e 5 gotas de defloculante poliacrilato de amônia.

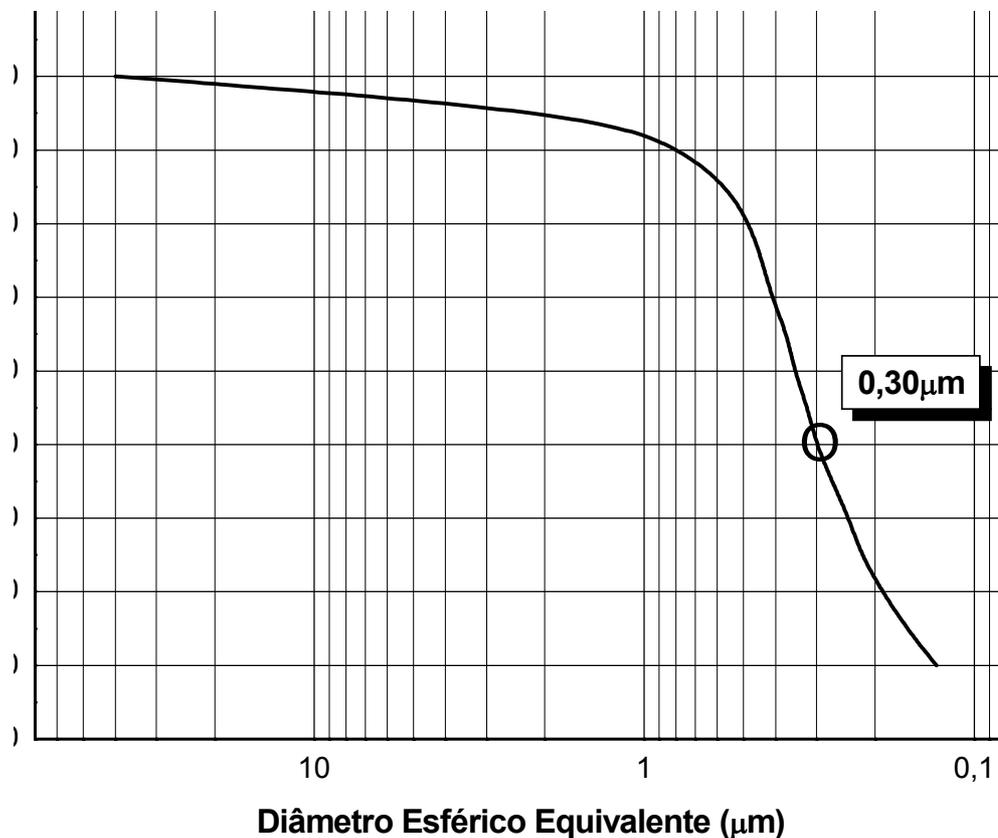


Figura A. 2 Curva de distribuição de tamanho de partículas do pó de zircônia utilizado na obtenção da massa plástica para conformação dos substratos por rolos a frio.

Conforme a Figura A.2, o tamanho médio de partículas da zircônia é de 0,30 μm . Dessa forma a matéria-prima não foi submetida ao processo de moagem para a obtenção da massa plástica para a conformação dos substratos.

Foram conformados substratos de massa plástica de zircônia com velocidade dos rolos variando entre 12, 15 e 26 rpm e nas dimensões de 3x8 cm e 6x6 cm. Estes foram secos nas mesmas condições dos substratos de alumina, em superfície plana num recipiente fechado com temperatura

ambiente variando entre 25 e 27°C e umidade relativa em torno de 60%. A curva de queima também foi semelhante, com patamar de 20 minutos a 700°C e de 1 hora a 1520°C, conforme mostra a Figura A.3. Não foi necessário realizar análises térmicas para a massa plástica de zircônia para estabelecer sua curva de queima, uma vez que os aditivos eram os mesmos que os utilizados para a alumina.

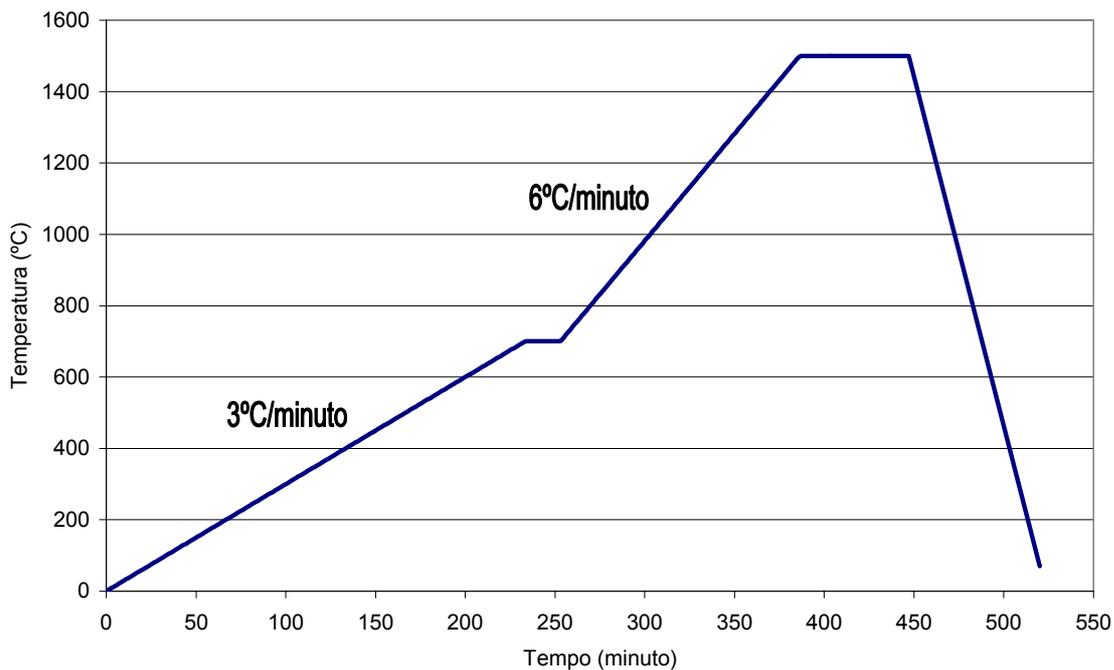


Figura A.3 Curva de queima (Tempo x Temperatura) para os substratos de zircônia conformados por rolos a frio.

Os substratos conformados por rolos a frio de zircônia estão ilustrados na Figura A.4, na qual é possível notar a diferença na coloração das peças, a de zircônia é mais amarelada e não tão translúcida como a de alumina.

Uma vez as dimensões iniciais eram as mesmas, 6x6 cm, observa-se também que o substrato de zircônia retraiu mais, em virtude da sua maior densificação.

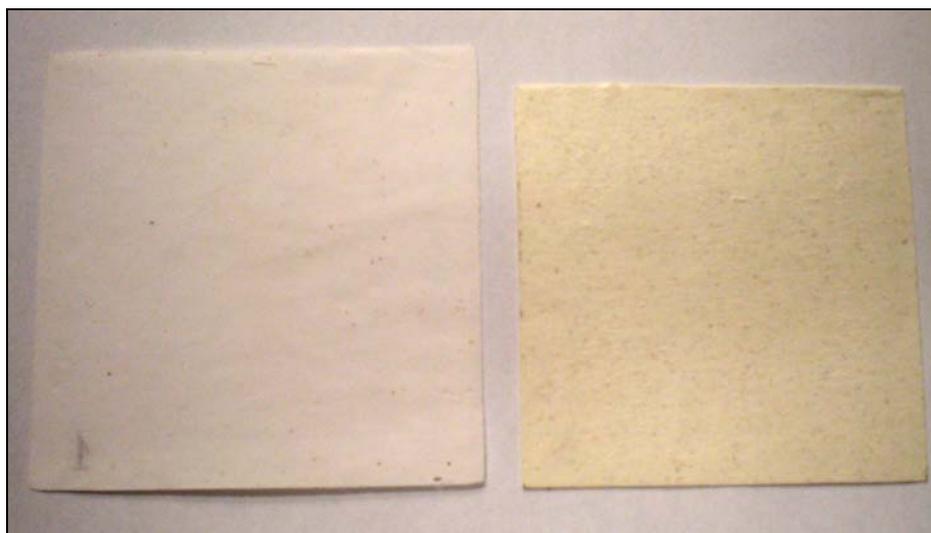


Figura A.4 Substrato de alumina conformado por rolos a frio com velocidade de 18 rpm e queimado a 1600°C, e de zircônia com 15 rpm e queimado a 1520°C, respectivamente.

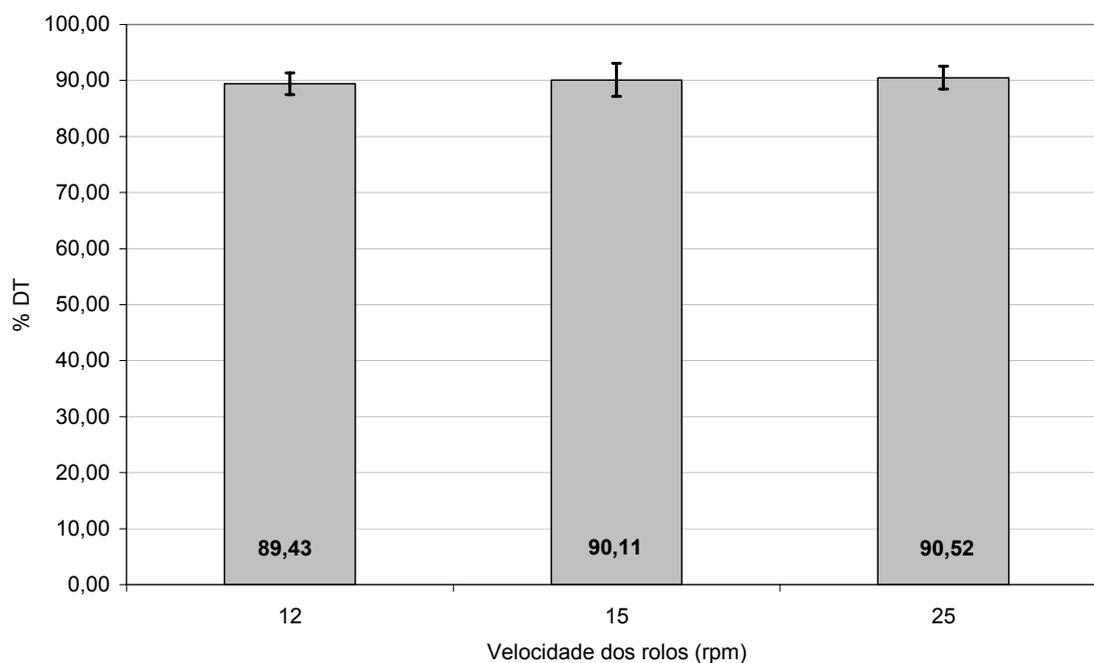


Figura A.5 Gráfico da % da densidade teórica (DT) x Velocidade dos rolos para substratos de zircônia conformados por rolos a frio e queimados a 1520°C.

Conforme mostram os gráficos de densidade aparente, Figura A.5 e de porosidade aparente, Figura A.6, os substratos de zircônia atingiram uma densidade equivalente a 91% da densidade real do material, e a porosidade aparente é bem baixa, quase nula. De fato os substratos de zircônia densificaram mais, em virtude da temperatura de queima próxima da ideal, entre 1500-1550°C.

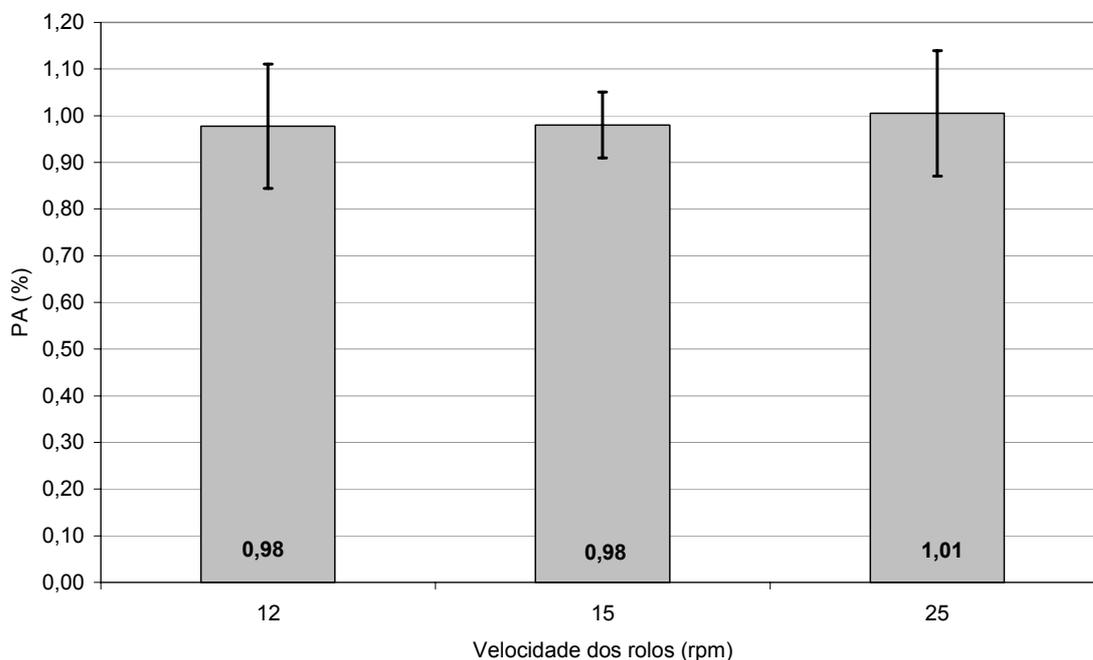


Figura A.6 Gráfico de Porosidade aparente (PA) x Velocidade dos rolos para substratos de zircônia conformados por rolos a frio e queimados a 1520°C.

Os substratos de zircônia também foram submetidos a ataque térmico a 1400°C por 15 minutos e recobertos com ouro para a realização de microscopia eletrônica de varredura. Nenhum outro tipo de preparação foi feito, tais como polimento, lixamento ou ataque químico.

A Figura A.7 mostra a micrografia do substrato de zircônia conformado por rolos a frio e queimado a 1520°C com microestrutura heterogênea com

relação ao tamanho e distribuição dos grãos. Tais características são justificadas pelo fato da matéria-prima, pó de zircônia, estar previamente atomizado e os grânulos não desfeitos durante a preparação da massa plástica.

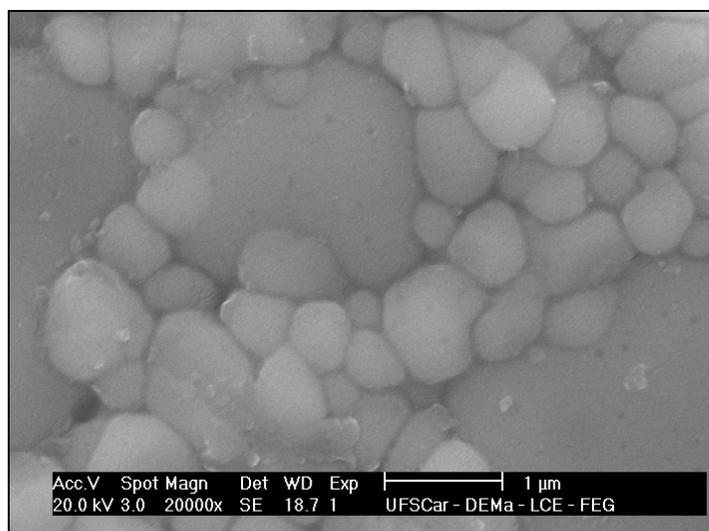
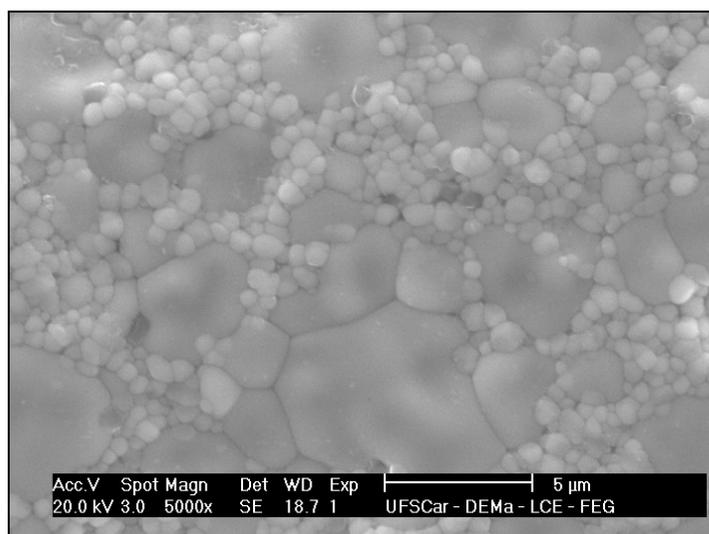


Figura A.7 Micrografia da superfície de fratura do substrato de zircônia conformado com velocidade de 15 rpm, queimado a 1520°C.

APENDICE B

O processamento viscoplástico (VPP) foi criado por Derek Birchallm no “Centre of Particulate Materials” em um projeto colaborativo entre “Ceramic Research” e a Universidade de Keele, na Inglaterra [10], onde foram desenvolvidos substratos cerâmicos de diversos materiais, inclusive híbridos multicamadas. No entanto, tais substratos são mais espessos que os obtidos nesse trabalho.

Com o intuito de aprimorar a técnica de conformação viscoplástica por rolos a frio, o objetivo desse trabalho foi obter substratos cada vez mais finos e livre de defeitos, uma vez que para aplicá-los em componentes eletroeletrônicos tais substratos devem ser de fina espessura.

A Figura B.1 mostra, respectivamente, um substrato de alumina obtido nesse trabalho e outro mais espesso e também de alumina, mas desenvolvido por Derek Birchallm na Inglaterra. É possível notar a grande diferença entre a espessura deles (4,00 mm de espessura), sendo que o mais fino chega a ser translúcido.

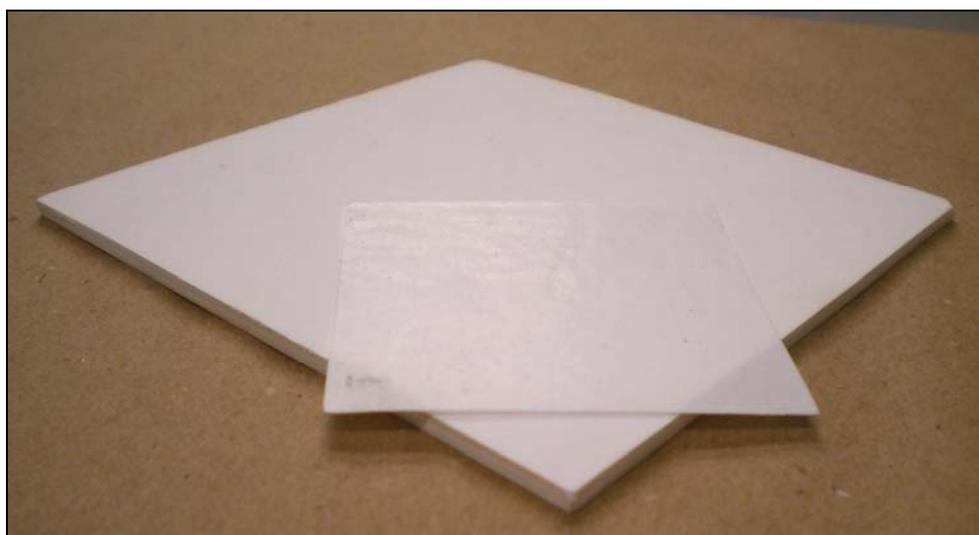


Figura B.1 Substratos de alumina com diferentes espessuras desenvolvidos nesse trabalho (acima) e por Derek Birchallm (abaixo).

Já a Figura B.2 é um comparativo entre um substrato multicamadas de diferentes materiais desenvolvido por Derek na Inglaterra e o de alumina deste trabalho. O substrato de alumina desse trabalho foi desenvolvido para avaliar a viabilidade para conformar substratos finos, e futuramente obter substratos de fina espessura e simultaneamente híbridos.



Figura B.2 Substrato de alumina obtido nesse trabalho (acima) e substrato multicamadas híbrido desenvolvido por Derek Birchallm na Inglaterra (abaixo).

Nesse trabalho foi possível reduzir bastante a espessura em relação aos substratos conformados no local de origem da técnica desenvolvida. Foi também testado a viabilidade de substratos multicamadas, mas para um único material (3 camadas de massas de alumina). Tais testes foram realizados objetivando a conformação de substratos multicamadas híbridos e de fina espessura.