

**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Ângelo Daniel Machado Silva

**Caracterização reológica de adesivos condutores  
para aplicação em circuitos impressos**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho realizado sob a orientação do  
**Doutor Paulo Estêvão Lopes**  
**Doutor Loic Hilliou**

Julho 2021

## AGRADECIMENTOS

Neste pequena secção da dissertação, queria expressar os meus sinceros agradecimentos às pessoas, que de uma forma ou de outra, me ajudaram e possibilitaram finalizar este trabalho de pesquisa.

Aos meus orientadores Doutor Paulo Estêvão Lopes e Doutor Loic Hilliou queria agradecer todo o apoio que me deram ao longo deste projeto, agradecer a paciência, as sugestões e sabedoria que me transmitiram.

O meu agradecimento para a Mariana Lages Martins Ferreira da Silva, foi uma pessoa que me apoiou muito neste projeto e partilhou muito do seu conhecimento comigo.

Por fim, quero expressar todo o agradecimento aos meus pais, à minha namorada, familiares e amigos, pois são e serão sempre o meu grande pilar.

This work is supported by: European Structural and Investment Funds in the FEDER component, through the Operational Competitiveness and Internationalization Programme (COMPETE 2020) [Project nº 39479; Funding Reference: POCI-01-0247-FEDER-39479]

## **DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS**

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

### **Licença concedida aos utilizadores deste trabalho**



**Atribuição-NãoComercial-SemDerivações  
CC BY-NC-ND**

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

### **Declaração de Integridade**

Declaro ter atuado em integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'A. Silva', is written over a light blue rectangular background.

## Resumo

Os adesivos eletricamente condutores (ECAs) têm demonstrado um interesse crescente na indústria eletrónica, para aplicação na montagem de placas de circuito impresso (PCB) pela tecnologia de montagem em superfície (SMT). O cumprimento das diretrizes de Restrição de Substâncias Perigosas (RoHS) e Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrónicos (WEEE), exigiu novas formulações de pasta de solda que têm uma temperatura de fusão mais elevado do que as antigas soldas baseadas em chumbo. A crescente complexidade dos PCB's, a miniaturização dos componentes eletrónicos e a maior temperatura de fusão contribuem para o aumento de "stress térmico" acumulado durante o processo de soldadura por reflow do PCB montado (PCBA).

Os adesivos condutores são uma alternativa à pasta de solda, tendo a vantagem de exigir uma temperatura de processamento mais baixa; além disso, eles podem ser desenvolvidos para serem aplicados usando o mesmo processo de impressão de stencil e os equipamentos usados para aplicação da pasta de solda.

A fim de garantir o adequado desempenho do ECA no processo de aplicação, comparado com a pasta de solda, a avaliação reológica é de extrema importância. Para este efeito foram estudadas as etapas e condições do processo utilizados na linha de processamento da empresa, para definir o protocolo experimental reológico.

Neste estudo, os ECAs constituídos por uma matriz de resina epóxi carregada com nanopartículas de carbono, nanoplacas de grafite (GNP) e nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT), foram preparados e caracterizados relativamente a i) resposta reológica, ii) comportamento térmico avaliado por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e iii) para os compostos curados, a sua resistência elétrica.

Os resultados obtidos demonstraram que o ECA preparado com 2% de GNP e 0,5% de SWCNT apresentou as características reológicas mais próximas às da pasta de solda utilizada na linha Bosch em Braga, garantindo a eficácia reológica para a aplicação por impressão de stencil para a tecnologia SMT. Este adesivo foi também o que apresentou melhores propriedades em termos de condutividade elétrica.

A caracterização térmica realizada demonstrou que todas as formulações são curadas após serem sujeitas a um perfil térmico como o do forno de reflow.

**Palavras-chave: Adesivo Condutor, Pasta de Solda, PCB, Reologia, SMT**

## Abstract

Electrically conductive adhesives (ECAs) are having a growing interest in the electronic industry, for application in the printed circuit boards (PCB) assembly by the most widely used surface mount technology (SMT). Compliance with Restriction of Hazardous Substances (RoHS) and Waste from Electrical and Electronic Equipment (WEEE) directives, required new solder paste formulations that have a higher melting temperature than the former lead based solders. The increasing complexity of PCB's, the miniaturization of electronic components, and the higher melting temperature, contribute to the increasing "thermal stress" build up during the reflow soldering process of the assembled PCB (PCBA).

Conductive adhesives are a possible alternative to the solder paste having the advantage of requiring a lower processing temperature; additionally, they can be designed to be applied using the same stencil printing process and equipment used for solder paste.

In order to ensure the suitability of the ECA for the application process, as compared to the solder paste, the rheological evaluation is of paramount importance. A study of the process steps and conditions used in the company's processing line was conducted, to define the rheological experimental protocol.

In this study, ECAs constituted by a matrix of epoxy resin loaded with carbon nanoparticles, namely graphite nanoplatelets (GNP) and single wall carbon nanotubes (SWCNT), were prepared and characterized for i) their rheological response, ii) thermal behavior assessed by differential scanning calorimetry (DSC), and iii) for the cured composites, their electrical resistivity.

The results obtained demonstrated that the ECA prepared with 2 wt% of GNP and 0.5 wt% of SWCNT presented the rheological characteristics closer to those of the solder paste used at the Bosch line in Braga, ensuring the rheological efficacy for the application by stencil printing for SMT technology.

The thermal characterization performed demonstrated that all the ECA formulations are cured after being subject to a thermal profile as the one in the reflow oven.

The ECA formulation with 2 wt% of GNP and 0.5 wt% of SWCNT presented the best performance at the rheological level, and also in terms of the electrical conductivity.

**Keywords: Conductive Adhesive, PCB, Rheology, SMT, Solder Paste**

## ÍNDICE

<i>Declaração de Integridade</i> .....	<i>ii</i>
<i>Resumo</i> .....	<i>iii</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>iv</i>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>v</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>x</b>
<b>LISTA DE ABREVIACÕES</b> .....	<b>xii</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Enquadramento</b> .....	<b>4</b>
<b>1.2. Objetivos</b> .....	<b>6</b>
<b>1.3. Ordem do trabalho</b> .....	<b>7</b>
<b>2. Estado de Arte</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1. PCB</b> .....	<b>8</b>
2.1.1 Soldadura Reflow .....	10
<b>2.2. Componentes Químicos do Adesivo Condutor</b> .....	<b>13</b>
2.2.1. Resina Epóxi .....	13
2.2.1.1 Química da Resina Epóxi.....	16
2.2.2. Nanotubos de carbono.....	19
2.2.2.1 Nano cargas de SWCNT como cargas de reforço na resina epóxi .....	23
2.2.2.1. Grafeno.....	23
2.2.3.1 Nano cargas de GNP como cargas de reforço na resina epóxi .....	26
2.2.4 Conjugação entre Resina epóxi, SWCNT e GNP .....	27
<b>2.3. Reologia</b> .....	<b>28</b>
<b>3. Procedimentos Experimentais</b> .....	<b>38</b>
<b>3.1. Materiais</b> .....	<b>38</b>
3.1.1. Resina Epóxi .....	38
3.1.2. SWCNT .....	39
3.1.3. GNP .....	39
<b>3.2. Amostras de Estudo</b> .....	<b>41</b>
3.2.1. Método de preparação das amostras .....	44
3.2.2. Moínho de 3 rolos .....	45
3.2.3. Congelação das amostras.....	47
<b>3.3. Caracterização Reológica</b> .....	<b>48</b>
3.3.1. Reómetro Rotacional .....	48
3.3.2. Protocolo Experimental.....	50
<b>3.4. Caracterização Térmica</b> .....	<b>50</b>
3.4.1. DSC .....	50
3.4.2. Protocolo Experimental.....	52
3.4.2.1. Ensaio S10 .....	52
3.4.2.2. Ensaio S60 .....	52
3.4.2.3. Ensaio ISO .....	54
<b>3.5. Caracterização Elétrica</b> .....	<b>54</b>

3.5.1. Ensaio de Resistividade e Protocolo Experimental.....	54
<b>4. Apresentação e Discussão de Resultados .....</b>	<b>57</b>
<b>4.1. Definição da Caracterização Reológica .....</b>	<b>57</b>
4.1.1. Estudo reológico do processo .....	57
4.1.1.1. Passo 1 – Aplicação do adesivo condutor no PCB .....	59
4.1.1.2. Passo 2 – Relaxação do adesivo condutor após a sua deposição no PCB .....	61
4.1.1.3. Passo 3 – Afastamento do PCB relativamente à tela.....	61
4.1.1.4. Passo 4 – Relaxação do adesivo condutor após o afastamento do PCB .....	63
4.1.1.5. Passo 5 – Colocação dos componentes eletrônicos sobre o adesivo condutor.....	64
4.1.2. Desenho do Protocolo Experimental.....	65
<b>4.2. Caracterização Reológica.....</b>	<b>70</b>
4.2.1. Espectro Mecânico.....	70
4.2.2. Curvas de Fluxo.....	76
4.2.2.1. Curvas de Fluxo em amostras congeladas.....	80
4.2.2.2. Análise das curvas de fluxo com o modelo Herschel-Bulkley .....	86
4.2.3. Análises dos dados reológicos relativamente aos parâmetros de estudo do processo .....	91
<b>4.3. Caracterização Térmica.....</b>	<b>96</b>
4.3.1. Ensaio S10 .....	97
4.3.2. Ensaio S60 .....	100
4.3.3. Ensaio ISO.....	103
<b>4.4. Caracterização Eléctrica.....</b>	<b>105</b>
<b>5. Conclusões .....</b>	<b>111</b>
<b>5. Trabalhos Futuros.....</b>	<b>113</b>
<b>Referências.....</b>	<b>114</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>118</b>
<b>Anexo A – Ficha técnica da resina epóxi.....</b>	<b>118</b>
<b>Anexo B – Ficha técnica dos GNP's .....</b>	<b>122</b>
<b>Anexo C – Curvas de Fluxo das diversas formulações .....</b>	<b>124</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Aspeto típico de um PCB .....	8
Figura 2 - Esquema da soldadura reflow do processo.....	10
Figura 3 - Exemplo do perfil térmico da soldadura reflow.....	12
Figura 4 - Características das resinas epóxis.....	15
Figura 5 - Estrutura molecular de um anel oxirânico .....	16
Figura 6 - Reação Bisfenal A e Epicloridrina.....	17
Figura 7 - Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono.....	19
Figura 8 – Esquema formação de nanotubos de carbono.....	21
Figura 9 – Comportamento de diferentes fluídos num gráfico tensão vs taxa de corte...31	
Figura 10 – Comportamento de diferentes fluídos num gráfico viscosidade vs taxa de corte.....	35
Figura 11 - Moinho 3 rolos EXAKT-80E.....	45
Figura 12 - Esquema funcional do moinho de 3 rolos.....	46
Figura 13 – Reómetro rotacional AR-G2 (TA Instrumental).....	48
Figura 14 – Esquema de um aparelho DSC.....	51
Figura 15 – DSC Netzsch 200 F3.....	51
Figura 16 – Dimensões do molde dos provetes.....	54
Figura 17 – Esquema exemplificativo do ensaio eletrónico .....	55
Figura 18 – Categoria eléctrica do material consoante o seu valor de condutividade.....	56
Figura 19 – Condições de processamento da impressão por stencil.....	58
Figura 20 – PCB design A.....	58
Figura 21 – PCB design B.....	59
Figura 22 - Esquema ilustrativo da deposição do adesivo sobre o PCB – Passo 1 .....	60
Figura 23 - Esquema ilustrativo do adesivo aplicado sobre o PCB – Passo 2.....	61
Figura 24 – Esquema ilustrativo do afastamento do PCB – Passo 3 .....	62
Figura 25 – Esquema ilustrativo da relaxação do adesivo condutor no PCB – Passo 4...64	
Figura 26 – Esquema ilustrativo do acoplamento do componente electrónico ao PCB – Passo 5 .....	64

Figura 27 - Gráfico Passo 1 para SAC 305 Gap 300.....	67
Figura 28 - Gráfico Passo 2 para SAC 305 Gap 300.....	67
Figura 29 - Gráfico Passo 3 para SAC 305 Gap 300.....	68
Figura 30 - Gráfico Passo 4 para SAC 305 Gap 300.....	69
Figura 31 - Gráfico Passo 5 para SAC 305 Gap 300.....	70
Figura 32 – Espectro mecânico ( $G'$ vs frequência) para Gap 300.....	71
Figura 33 - Espectro mecânico ( $G''$ vs frequência) para Gap 300.....	72
Figura 34 - Espectro mecânico ( $G'$ vs frequência) para Gap 800.....	72
Figura 35 - Espectro mecânico ( $G''$ vs frequência) para Gap 800.....	73
Figura 36 – Efeito do conteúdo total em carbono sobre a elasticidade das pastas.....	74
Figura 37 – Curvas de fluxo de SAC 305 para diversos Gap's.....	77
Figura 38 - Curva de fluxo de todas formulações para o maior e menos Gap testado....	79
Figura 39- Curvas de fluxo de todas as formulações para um Gap $\approx 800\mu\text{m}$ .....	79
Figura 40 – Curvas de fluxo de todas as formulações para um Gap $\approx 300\mu\text{m}$ .....	80
Figura 41 – Comparação de curvas de fluxo Gap 800 num registo de 28 dias de congelamento .....	82
Figura 42 - Comparação de curvas de fluxo Gap 300 num registo de 28 dias de congelamento.....	82
Figura 43 - Comparação de curvas de fluxo Gap 800 num registo de 61 dias de congelamento.....	83
Figura 44 - Comparação de curvas de fluxo Gap 800 num registo de 90 dias de Congelamento (M25) .....	84
Figura 45 - Comparação de curvas de fluxo Gap 800 num registo de 90 dias de congelamento (H5) .....	85
Figura 46 – Comparação curvas de fluxo SAC 305 com amostras a diferentes periodos de congelamento .....	86
Figura 47 – Equação Herschel Bulkley ajustada às curvas de fluxo da amostra SAC 305 para Gap $1200\mu\text{m}$ .....	87

Figura 48 - Ajuste da equação 2.6 para as curvas de fluxo da amostra M25 GNP5 SWCNT0p2 obtidas com duas espessuras diferentes.....	90
Figura 49 – Análise G'G'' para as amostras SAC 305 e M25 GNP2 SWCNT0p5 para um Gap de 300 µm .....	94
Figura 50 – Análise G'G'' para as amostras SAC 305 e M25 GNP2 SWCNT0p5 para um Gap de 500 µm .....	95
Figura 51 – Análise G'G'' para as amostras SAC 305 e M25 GNP2 SWCNT0p5 (congeladas) para um Gap de 300 µm .....	96
Figura 52 – Análise G'G'' para as amostras SAC 305 e M25 GNP2 SWCNT0p5 (congeladas) para um Gap de 500 µm .....	96
Figura 53 – Ensaio S10 da formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 .....	98
Figura 54 – 1º ciclo do Ensaio S60 da formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 .....	101
Figura 55 – 3º ciclo do Ensaio S60 da formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 .....	104
Figura 56 – Ensaio ISO da formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 .....	105
Figura 57 – Condutividade elétrica das formulações consoante % mássica de M25 .....	108
Figura 58 – Condutividade elétrica das formulações com diferentes GNP's para as Mesmas percentagens mássicas da matriz .....	110
Figura 59 – Efeito da congelação sobre a condutividade elétrica das formulações .....	111

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas dos SWCNT's.....	22
Tabela 2 – Propriedades XGnp do Grade M e H.....	40
Tabela 3 - Formulações das amostras de estudo.....	43
Tabela 4 - Progama usado no moínho de 3 rolos.....	46
Tabela 5 – Período de congelação das amostras .....	47
Tabela 6 – Resultados dos cálculos do Passo 1.....	60
Tabela 7- Largura dos componentes.....	62
Tabela 8 - Cálculos relativos ao Passo 3.....	63
Tabela 9 - Resultado dos cálculos do Passo 5.....	65
Tabela 10 - Efeito do conteúdo total em carbono sobre a elasticidade das pastas.....	75
Tabela 11 - Deformações (em %) das pastas na aplicação dos componentes no passo 5.....	76
Tabela 12 - Tensões de cedência e viscosidades para taxa de corte $x$ , $\eta_x$ , calculadas com equação(2.6), Gap 300 .....	88
Tabela 13 - Tensões de cedência e viscosidades para taxa de corte $x$ , $\eta_x$ , calculadas com equação(2.6), Gap 800.....	89
Tabela 14 - Tensões de cedência e viscosidades para taxa de corte $x$ , $\eta_x$ , calculadas com equação(2.6) e ajustadas com equação Herschel-Bulkley para amostra M25 GNP2 SWCNT0p5 com o Gap 300 $\mu$ m.....	91
Tabela 15 - Tensões de cedência e viscosidades para taxa de corte $x$ , $\eta_x$ , calculadas com equação(2.6) e ajustadas com equação Herschel-Bulkley para amostra M25 GNP2 SWCNT0p5 com o Gap 800 $\mu$ m.....	91
Tabela 16 – Comparação viscosidades de corte entre SAC 305 e M25 GNP2 SWCNT0p5 para dois Gap's.....	92
Tabela 17 – Comparação tensão de cedência entre a SAC 305 e M25 GNP2 SWCNT0p5 para dois Gap's.....	93

Tabela 18 – Formulações sujeitas ao ensaio DSC.....	97
Tabela 19 – Resultados dos Ensaios S10.....	99
Tabela 20 – Resultados so 1º ciclo do Ensaio S6.....	102
Tabela 21 – Resultados dos Ensaios ISO.....	106
Tabela 22 – Valores de condutividade e resistividade elétrica das formulações.....	107

## LISTA DE ABREVIações

**N** – Azoto

**B** - Boro

**Sn**- Estanho

**GNP** – Graphite Nanoplatelets / nanoplaquetas de grafite

**FR4** – Material composto por fibra de vidro e resina epoxy

**MWCNT** – Multi wall carbon nanotubes

**NiAu**- Niquel Ouro

**OSP**- Organic Solderability preservaties

**PCI**- Placa circuito impresso

**PTFE**- PolitetraFluoretileno

**PCB**- Printed Circuit Board

**PCBA**- Printed Circuit Board Assembly

**SWCNT** – Single wall carbon nanotubes

## Introdução

Os Printed Circuit Board (PCB's) são as vulgares placas eletrónicas ("verdes") que nos tempos atuais estão presentes em todos os tipos de dispositivos eletrónicos, estes têm uma tradução por PCI (placas de circuito impresso), a sua função é de garantirem suporte físico e em simultâneo contacto elétrico para a montagem e funcionamento dos componentes eletrónicos.

A nível mecânico, os PCB's são usados como suportes estruturais para componentes eletrónicos (componentes informaticamente programados, condensadores, resistências, entre outros), que são ligados por um processo de soldadura. Neste caso em concreto, todo o estudo é descrito para o processo de soldadura reflow, um dos tipos de soldaduras usados pela Bosch.

O carácter elétrico advém da necessidade de condução da informação programada dos componentes eletrónicos ao longo dos pads e pistas condutoras existentes no PCB, sendo que, o material que solda o componente à placa também tem de garantir esta condutividade.

Este estudo surge em consequência dos efeitos da implementação das diretivas RoHS (Restriction of Hazardous Substances) e WEEE (Waste Electrical and Electronics Equipments) nas empresas de material eletrónico. A diretiva RoHS proíbe o uso de substâncias perigosas na fabricação de produtos, tais como o chumbo, um dos principais componentes das soldas tradicionais. Enquanto que a diretiva WEEE está relacionada com a gestão dos resíduos de equipamentos eletrónicos e elétricos.

Estas diretivas surgem no início do século XXI, destinadas a países da União Europeia, e impõe a necessidade de adaptação e inovação das empresas, por forma a estas poderem vender os seus produtos. Assim sendo, e atendendo que a pasta de solda usada na Bosch continha chumbo, houve a necessidade de substituição do material soldante de forma a cumprir os requisitos das diretivas impostas.

No caso da Bosch Car Multimedia as pastas de solda em uso são a SAC 305 e a SAC 405 mas, atendendo à sua semelhança no perfil térmico, ao longo do documento será usado apenas a SAC 305 como a pasta de solda padrão ao estudo. A sua constituição cumpre os requisitos impostos pelas diretivas, sendo esta constituída em 96,5% por estanho, 3% por prata e 0,5% por cobre.

A razão deste estudo surge dos inconvenientes do comportamento térmico da SAC 305 relativamente ao perfil térmico usado na anterior pasta de solda, que continha chumbo. O uso de pastas de solda/ligas de solda alternativas a pasta de solda que continham chumbo (“lead”), no caso da Bosch a SAC 305 (“lead-free”), solucionou o problema do chumbo imposto pelas diretivas mas, o facto de as pastas de solda serem pastas que apresentam temperaturas de fusão (para a fase líquida no reflow) superiores às pastas que continham chumbo, desencadeou uma série de problemas na soldadura dos PCB’s.

Uma vez que neste processo de soldadura são soldados componentes eletrónicos que se encontram pré-programados (OTPs), o ciclo térmico tem de ser muito controlado pois, o uso de temperaturas altas pode implicar a danificação total/parcial do componente eletrónico ou da informação programada que este armazena. A necessidade de controlar o processo de Reflow vem da mudança de “lead” para “lead-free” acarretar um aumento da temperatura de fusão da pasta, e com isso um aumento consequente do “stress” térmico nos componentes eletrónicos em geral.

O perfil térmico usado no processo de soldadura para a pasta que continha chumbo, não só garantia os padrões de excelência para a soldadura, como a preservação dos componentes eletrónicos soldados. Em contrapartida, a SAC 305, para o mesmo processo de soldadura, apresenta uma temperatura de fusão na ordem dos 220 °C, mas requer um perfil térmico do processo de soldadura com temperaturas superiores a 250 °C no “solder joint”, o que origina uma maior percentagem de PCBA’s defeituosos.

Como solução à danificação dos componentes pré-programados, a Bosch optou por proceder à solda destes componentes sem qualquer programação informática (vazios) e posteriormente à solda destes aos PCB’s, proceder à sua programação. Para tal, depois dos PCBA’s soldados é necessário programar de forma isolada cada componente eletrónico, chip por chip, o que implica o incremento de mais uma etapa ao processo, tornando-o mais demorado e dispendioso. Tal não seria necessário se as condições de processamento permitissem soldar componentes já pré-programados, sendo que a sua programação em série é mais rápida e menos costosa que a programação isolada de cada componente após este ser soldado ao PCB.

Para além da situação apresentada anteriormente, existem ainda mais duas situações associadas à elevada temperatura de fusão da pasta SAC 305: o efeito sombra

de componentes de grandes dimensões e a evolução dos componentes eletrónicos e dos PCB's. Os componentes de grandes dimensões exercem um efeito de sombra que impede o fluxo de calor em zonas sombra (zonas frias), o que dificulta que essas zonas da placa atinjam a temperatura requerida para a solda, e resulta em soldaduras defeituosas. A evolução dos componentes eletrónicos e dos PCB's originou que os componentes eletrónicos lógicos (condensadores, resistências,..) sejam cada vez mais pequenos e com uma densidade de componentes cada vez maior nos PCB's, o que dificulta o processo de soldadura, uma vez que exige temperaturas do processo mais elevadas para garantir que toda a pasta de solda atinja a temperatura de soldadura e garantir uma boa solda.

Daí a oportunidade de desenvolvimento de um adesivo condutor que seja processado a temperaturas bastante inferiores, na ordem dos 150°C. Ordem de temperatura que consegue ser inferior à solda usada que continha chumbo, que registava uma temperatura de fusão de 183 °C e uma temperatura de processo que poderia atingir os 220 °C. Mas, neste perfil térmico esta não só garantia a integridade dos componentes pré-programados, como possibilitava que todas as secções que continham pasta de solda sobre o PCB atingissem a temperatura ideal de soldadura, garantindo assim uma soldadura eficaz entre os componentes e o PCB.

Em formato síntese, o desenvolvimento deste adesivo condutor tem de cumprir os padrões estipulados pelas diretivas, os padrões de processamento e funcionais reológicos, térmicos e elétricos delineados para o processo (reológicos, térmicos e elétricos).

Os adesivos condutores em estudo são formulações nanocompósitas de resina termoendurecível, neste caso de matrix epoxi. São adicionados nanoplaquetas de grafite (GNP) e nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) que melhoram as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. As formulações sobre as quais incidiu o estudo, usam duas percentagens mássicas de SWCNT de 0,2% e 0,5%, e duas percentagens mássicas de GNP de 2% e 5%.

A atividade de caracterização reológica dos adesivos condutores incidiu inicialmente no reconhecimento do processo fabril, com a abordagem do estudo reológico na recolha de dados do processo de montagem SMT no geral (nos processos de impressão/dispensação do material, colocação de componentes e soldadura), para

protocolar este procedimento em termos reológicos por forma a estudar a resposta reológica dos adesivos para as várias etapas. Atendendo que, foi um parâmetro prioritário neste estudo usar a pasta de solda padrão (SAC 305) como referência comportamental reológica ao processo, uma vez que este material responde de forma eficiente nos padrões reológicos pretendidos ao processo, e pelo facto de ser necessário manter os processos e técnicas usados no chão de fábrica.

A caracterização térmica, possibilita determinar o comportamento do adesivo condutor quando sujeito aos perfis térmicos usados na linha de soldadura, constatando não só a cura do adesivo como o seu tempo de cura para as condições do processo.

Por fim, a caracterização elétrica surge como avaliação do comportamento elétrico das formulações de estudo, dada a necessidade de condução elétrica do adesivo condutor curado, por forma a possibilitar a integridade do circuito elétrico entre o PCB e os componentes eletrónicos que acopla.

O adesivo condutor foi armazenado a baixa temperatura para ser analisado o efeito e implicações da congelação (períodos de congelação até 90 dias) sobre as propriedades reológicas, térmicas e elétricas. Esta análise é realizada pelo facto de a congelação ser requerida para a armazenagem dos adesivos condutores desenvolvidos, tal como para os comerciais, e já usado pela Bosch, após a compra do adesivo e até ser usado na linha de processamento.

## 1.1. Enquadramento

Atualmente os circuitos impressos, PCB's, encontram-se presentes em todos os dispositivos eletrónicos. Estas placas dispõem de pistas condutoras e de pads (ilhas) que permitem a ligação dos componentes eletrónicos submetendo-se estes a uma fase de soldadura.

Os PCBA's (placas com os componentes eletrónicos soldados) são obtidas através da tecnologia SMT( Surface Mount Technology), que é o "benchmark" atual na indústria. Esta tecnologia engloba um conjunto de processos, como a aplicação da pasta de solda (processo de impressão/dispensação de material), a colocação dos componentes eletrónicos e a etapa de soldadura dos componentes ao PCB. Em relação ao processo

de soldadura, o mais usado ( embora não exclusivo em SMT) e aplicado neste caso em questão é a soldadura reflow. Salientar que, todos os outros processos (excetuando a soldadura reflow) são exclusivos ao SMT.

Esta tecnologia caracteriza-se por, numa fase inicial é depositada pasta de solda nos devidos pontos da placa (através do uso de um stencil), em seguida são colocados os componentes nas localizações pretendidas, e por fim o conjunto é sujeito a aquecimento (reflow) em que se garante a soldadura dos componentes ao PCB.

A temperatura de fusão da pasta de solda SAC 305 é referida pelos fornecedores entre os 217 - 220°C, mas a temperatura do reflow enquanto processo é superior (pode ser 255 °C no “solder joint”). No processo de reflow, a temperatura mínima para considerar uma soldadura eficaz é de 230 °C (medido no solder joint), esta é uma temperatura que foi estudada e determinada como suficiente para formar uma junta intermetálica entre componente e PCB.

Assim sendo, a presença de componentes de diferente dimensionamento faz com que se verifique zonas “quentes” para os componentes de grandes dimensões, e zonas “frias” para os componentes de pequenas dimensões. Ou seja, o conceito por base de aplicação (seletiva) de adesivos condutores passa pela resolução das incompatibilidades térmicas de um PCBA: isto é, existência em simultâneo de componentes pequenos e grandes, que levam a que os requisitos de soldadura não consigam ser cumpridos (mínimo de 230 °C nas regiões “frias” e não exceder a temperatura de 255/250/245 °C nas regiões “quentes”, de acordo com a classe I, II ou III).

A razão deste estudo surge pelo problema anteriormente enunciado, juntamente com a questão do desenvolvimento cada vez mais complexo dos PCB's a proporcionar situações de potencial incompatibilidade térmica.

Assim sendo, este projeto visa o estudo reológico de adesivos condutores, neste caso uma resina epóxi que disponha de condutividade elétrica, com o intuito de futuramente substituir a pasta de solda, garantindo os requisitos de soldadura e não apresentar incompatibilidade térmica com a complexidade proveniente do desenvolvimento dos PCB's.

A pasta é utilizada numa linha da manufatura de PCBA onde é submetida a tensões, fluxos e deformações. O estudo das características viscoelásticas das pastas é então central para prever o seu comportamento ao longo do processo (a sua processabilidade

na linha de produção de PCB) antes de se avaliar o seu desempenho na soldagem e condução elétrica.

Numa fase inicial, o objetivo é proceder ,na mesma placa, à etapa de soldadura nos pontos de sucesso usando pasta de solda, e nos pontos onde não é conseguida uma soldadura eficaz, optar pelo uso do adesivo em estudo (tal como no uso de pasta de solda, a sua aplicação irá recorrer ao uso de stencil).

O adesivo condutor é um compósito de resina epóxi, com nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) e grafite (GNP).

Para o trabalho de dissertação serão manufaturadas amostras com diferentes percentagens mássicas dos componentes, para se proceder ao estudo das suas propriedades reológicas, térmicas e elétricas.

## 1.2. Objetivos

A utilização de uma resina epóxido, como matriz, com adição de SWCNT e GNP apresenta um acréscimo de condutividade, como demonstrado em estudos anteriores (resultados do projeto iFactory)). O objetivo atual, no âmbito da presente tese é a aplicação de adesivo condutor em PCB, utilizando stencil.

O objectivo deste trabalho é definir e executar a caracterização reológica da resina condutora a usar como acoplamento entre os PCB'S e seus componentes, por forma a garantir uma perfeita adesão e a condutividade elétrica pretendida.

Para este trabalho vão ser produzidos adesivos à escala de investigação, com diferentes percentagens de SWCNT e GNP, para caracterização extensa das suas propriedades reológicas e elétricas, avaliação da dispersão das nanocargas, e dos processos de cura envolvidos e o envelhecimento em armazenagem (através do processo de congelação).

### 1.3. Ordem do trabalho

Por forma a clarificar todo o estudo desenvolvido nesta temática de dissertação, o trabalho apresentado é dividido em cinco capítulos.

O capítulo 1 é a Introdução ao tema, em que se contextualiza o leitor com todo o trabalho desenvolvido, de forma sucinta são apresentadas as ideias e objetivos de estudo.

No capítulo 2 (Estado de Arte) é apresentada toda a informação oportuna relativamente à pesquisa, não só é explicado o tipo de técnica a que os materiais são sujeitos, bem como as características e propriedades dos materiais em estudo.

O capítulo 3 é o capítulo da atividade laboratorial prática desenvolvida em todo o estudo, neste capítulo não só são apresentadas todas as técnicas e equipamentos de caracterização, como os procedimentos protocolares das caracterizações reológicas, térmicas e eléctricas.

Em seguimento, o capítulo 4 apresenta inicialmente a definição da caracterização reológica baseada nas condições do processo de aplicação da pasta de solda, e colocação dos componentes. São depois apresentados os resultados laboratoriais de análise, que advêm da recolha dos dados experimentais procedidos no capítulo anterior, como do tratamento analítico a que estes foram sujeitas por forma a serem discutidos e analisados.

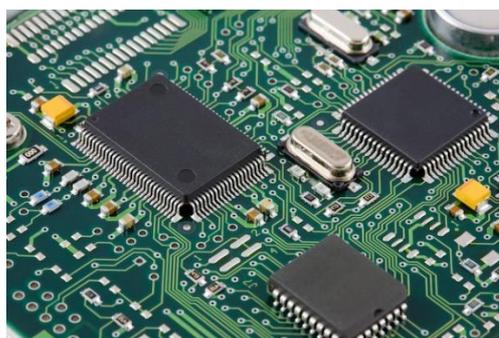
No capítulo 5 são apresentadas as conclusões que foram possíveis determinar com o tema e estudo de análise delineado.

## 2. Estado de Arte

### 2.1. PCB

PCB , também intitulado na literatura portuguesa PCI, são as famosas e reconhecidas “placas verdes” que são facilmente detetadas em qualquer produto que dispõe de dispositivos eletrónicos. Os PCB's são componentes que abrangem diversas e distintas áreas comerciais, conhecidos pelo seu vasto e diversificado uso em produtos e artigos do quotidiano humano, muito em prol do avanço tecnológico proporcionado no século XX.

A imagem que se segue (Figura 1) ilustra o típico aspeto de um PCB.



*Figura 1 - Aspeto típico de um PCB*

Os PCB's são elementos imprescindíveis na era atual, eles são considerados um dos elementos chave para os avanços tecnológicos evidenciados, um componente fundamental da vasta e variada oferta de artigos eletrónicos que dispomos no dia-a-dia. Este tipo de elemento está presente em qualquer tipo de produto que disponha parte eletrónica, como por exemplo: qualquer tipo de comando, computador, telemóvel, eletrodomésticos, automóveis, brinquedos, e uma vasta infinidade de outros artigos.

A finalidade do PCB é garantir que possam ser ligados os componentes eletrónicos (tais como condensadores e resistências), em que as placas são usadas como uma base de suporte, bem como, um meio de condução elétrica. Ou seja, basicamente são placas de circuito elétrico que possuem componentes eletrónicos, que dispõem de pistas condutoras e pads (secções que conectam os componentes eletrónicos através

dos processos de soldadura) que no seu geral possibilitam a ligação dos componentes eletrónicos.

Existe uma variedade associada a este tipo de placas, sendo que o principal fator que difere entre estas é o número de camadas que as definem, bem como o substrato, os acabamentos, entre outros.

A quantidade substrato de camadas está principalmente associado a uma etapa de extrema exigência e importância, a organização e planeamento do PCB. Nesta etapa, fatores como: o dimensionamento da placa, as diferenças dimensionais e potenciais dos componentes eletrónicos a ser acoplados, e o lay out destes componentes, bem como, a influência direta que estes exercem sobre o lay out do circuito elétrico; são fatores de extrema relevância. Uma vez que, possibilitam um produto final coeso e funcional, de forma a se verificar sucesso em todas as etapas de manufaturas a que este é sujeito.

Em relação ao aspeto do PCB, excluindo as áreas ocupadas pelas pistas condutoras e pelos componentes acoplados, este tem um revestimento verde, caracterizado por ser um material de substrato isolante que funciona como proteção para uma das etapas de produção do PCB, a soldadura.

Este substrato isolante tem a particularidade de ter elevada resistividade elétrica, cuja finalidade passa por administrar um efeito barreira, funcionando como isolador elétrico entre as pistas condutoras. Os materiais mais utilizados neste substrato são o FR4 ou PTFE, que apresentam as características anteriormente enunciadas[1][2].

Em contrapartida, a condutividade elétrica para as secções pads e pistas condutoras é imprescindível, devido à necessidade de condução elétrica para o circuito ao longo da placa. Posto isto, normalmente as pistas e pads que são impressas no substrato são compostas por cobre, sendo que no caso dos pads este cobre é revestido normalmente com os materiais associados aos acabamentos no PCB, materiais condutores com alta afinidade para os compostos de soldadura e funciona como revestimento superficial para o cobre. Relativamente a estes materiais usados como acabamentos no PCB, são maioritariamente aplicados os seguintes materiais: OSP, Sn e NiAu [3].

A ligação dos componentes eletrónicos aos pads, por soldadura, é uma das etapas de extrema relevância e de maior dificuldade para a manufatura do PCB,

podendo esta ser efectuada por duas técnicas: soldadura por reflow e soldadura por onda.

No caso em estudo, a soldadura por reflow é maioritariamente usada na Bosch, e atendendo que o adesivo condutor tem unicamente aplicação para a Tecnologia SMT, a natureza do material torna-se exclusiva para o processo de soldadura reflow .

### 2.1.1 Soldadura Reflow

A soldadura pelo método reflow caracteriza-se pela obtenção de juntas de solda entre os componentes elétricos e o substrato do PCB, junta esta que é o meio de acoplamento entre estes, sendo que neste método é fulcral fundir solda que é adicionada ao PCB na forma de pasta de solda.

Um dos elementos chave para se proceder a esta técnica é o uso de uma máscara (“tela”) de impressão ou stencil, cuja função é delimitar e delinear os pontos e secções necessários para deposição da pasta de solda no processo de impressão de pasta de solda, para posteriormente proceder à colocação dos componentes SMD e subsequentemente ao processo de soldadura reflow.

O esquema que se segue (Figura 2), ilustra de forma simples e prática todas as etapas que se sequenciam na soldadura reflow.

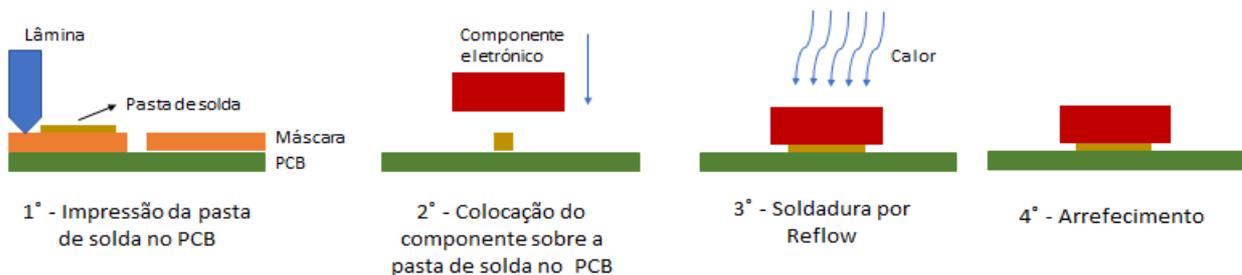


Figura 2 - Esquema da soldadura reflow do processo

Este processo inicia com a colocação da máscara sobre o PCB, em seguida uma lâmina arrasta o material requerido para a soldadura sobre a máscara, o que possibilita que o material de soldadura encha os orifícios da máscara, ficando em contacto com o PCB. Ou seja, nesta etapa o movimento de arraste da lâmina deposita a pasta de solda

nas secções desejadas para a soldadura, os orifícios da máscara, sendo esta posteriormente retirada do PCB.

Na etapa seguinte são colocados os componentes eletrónicos sobre o material de solda aplicado na fase anterior, para que estes sejam submetidos a um ciclo térmico e devidamente soldados.

Em relação ao processo de aquecimento (ciclo térmico), este é efectuado no interior de um forno. É necessário expor que este ciclo térmico dispõe de temperaturas que são devidamente planeadas e arbitradas, pois para cada produto constrói-se uma placa de perfil, em que se usam termopares em diversas posições relevantes (Ex: pontos mais quentes e mais frios, o PCB, os componentes sensíveis, etc..).

Outro fator relevante, é que as temperaturas usadas não devem danificar os componentes elétricos, pois estes ao serem sujeitos a esta etapa de aquecimento por vezes podem ser danificados, este risco de dano é físico, uma vez que pode haver quebras de ligações internas no componente por choque térmico ou decomposição de algum material interno. Sendo que, a complexidade dos PCB's associada à formatação ou pré-formatação dos componentes eletrónicos pode resultar em perda de dados informáticos destes componentes devido às temperaturas de perfil usadas. Todos estes fatores indicam que o planeamento do perfil térmico para a soldadura reflow é uma etapa de complexidade associada, pois requer uma elevada e pormenorizada análise, tantos dos elementos em questão como das informações que estes possam vir a armazenar.

No processo de soldadura por reflow, após a aplicação da pasta de solda e da colocação dos componentes no PCB, este entra no forno onde é sujeito ao perfil térmico delineado para a sua soldadura. Este perfil é uma sequência de quatro diferentes zonas térmicas, sendo elas as seguintes (Figura 3) [4,5]:

- Pré-aquecimento: tal como o nome indica é realizado um pré-aquecimento de todos os elementos (PCB, componentes eletrónicos e pasta de solda), um aumento térmico balanceado por forma a prevenir choques térmicos e eventuais danos nos componentes eletrónicos.
- Pré- Reflow, segunda fase do perfil térmico, o objetivo é ativar o fluxo e balancear um equilíbrio térmico, ou seja, homogeneizar a temperatura imposta no PCB e seus elementos, sabendo que estes atendem a

diferentes gamas de inércias térmicas. Sendo que, esta fase também possibilita a desintoxicação de eventuais impurezas que possam existir em todos os elementos, que possam dificultar o processo de soldadura.

- Reflow, a terceira fase, em que ocorre a fusão do elemento soldante e a ligação por este entre os componentes e o PCB, é ainda neste patamar que se atinge o valor da temperatura mais elevado do perfil térmico de soldadura.
- Arrefecimento, a última fase é o arrefecimento, que permite solidificar as juntas de solda que ligam os componentes elétricos ao PCB. Sendo que, esta fase deve ser efectuada de forma controlada, por forma a não originar danos nos componentes eletrónicos e nos PCB's, devido a choques térmicos, e por forma a não se verificar um crescimento excessivo dos compostos intermetálicos.

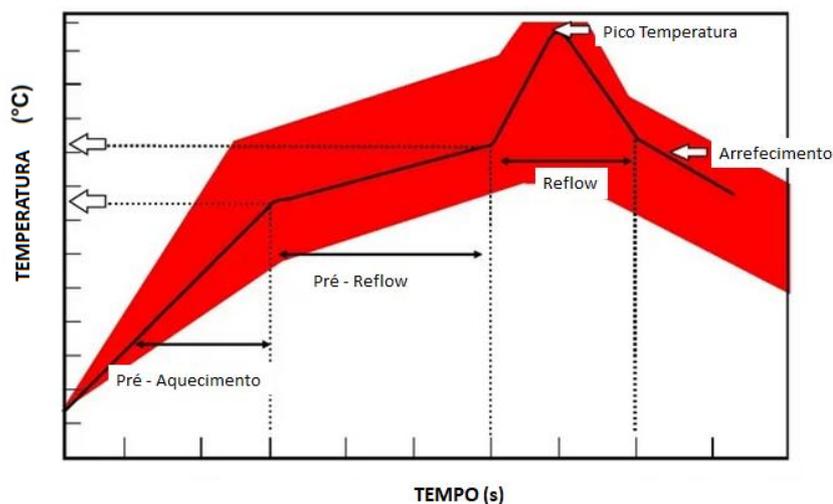


Figura 3 – Exemplo do perfil térmico da soldadura reflow

Em síntese, pode-se constatar que o processo de soldadura por reflow é afetado por quatro variáveis operatórias, sendo elas: velocidade de aquecimento, “programa de zonas de temperatura no forno”, tempo de soldadura e velocidade de arrefecimento. No geral tudo isto refere-se ao “perfil reflow”, ao controlo de velocidades aquecimento/arrefecimento, tempos e temperaturas de várias zonas. Por isso, o sucesso na soldadura depende dos perfis de reflow estarem dentro dos requisitos de soldadura, associados sempre a um requisito mínimo e a um requisito máximo (janela de processo). Em termos de máquina (forno), pouco se pode variar além da definição

das temperaturas de cada zona e da velocidade do transporte, sendo basicamente os dois parâmetros de máquina. Todas estas condições irão ditar o sucesso da junta de solda, bem como a sua geometria e volume de ocupação.

O devido uso das gamas de valores dos parâmetros anteriormente enunciados, irá possibilitar uma soldadura eficaz e garantir que as juntas de soldadura estabeleçam uma boa ligação mecânica entre o PCB e seus componentes elétricos acoplados, garantindo ainda uma boa ligação elétrica entre estes.

## **2.2. Componentes Químicos do Adesivo Condutor**

No seguimento do tópico deste capítulo incide a informação proveniente da pesquisa da literatura atual relativa aos componentes que constituem a matriz do adesivo condutor em estudo, dando ênfase às suas características e propriedades de forma isolada, bem como quando conjugadas entre si.

Assim sendo, os materiais abordados neste subcapítulo são: resina epóxi, nanotubos de carbono e grafeno.

### **2.2.1. Resina Epóxi**

As resinas epóxi surgem nos finais da década de 1940 pela descoberta de Pierre Castan, um químico suíço conhecido como o pioneiro das resinas epóxi. A sua descoberta desencadeou um tremendo interesse de investigação para diferentes setores, que proporcionou inúmeros estudos por universidades e empresas em prol do conhecimento e proporcional desenvolvimento destas resinas.

Desde a sua descoberta que o aumento de informação e conhecimento deste material é perceptível, tal pode ser constatado pelos seus variados usos e aplicações nos tempos atuais, tornando-se na resina termoendurecível mais usada.

As indústrias que maioritariamente usam este tipo de resinas são as indústrias das tintas, dos adesivos e da eletrónica.

Incindindo mais concretamente na temática deste trabalho de dissertação, o uso abundante de resina no setor da indústria eletrónica advém do seu elevado consumo na manufatura de equipamentos elétricos de potência, uma vez que esta matéria apresenta excelentes características mecânicas e dielétricas.

Desde 2006 foi necessário uma adaptação da indústria eletrônica relativamente aos materiais usados, ou seja, foi forçada a optar pelo uso de materiais menos nocivos ao meio ambiente. Esta medida foi delineada por diretivas como a RoHS (Restriction of Hazardous Substances) e WEEE (Waste Electrical and Electronics Equipments), impostas em países da União Europeia, que inibem o uso de algumas substâncias ou elementos tóxicos em produtos elétricos e eletrônicos[6][7].

O que culminou na substituição dos materiais soldantes que continham produtos tóxicos, tais como o chumbo, por pastas de solda que seguiam os critérios impostos pelas diretivas.

Estas pastas de solda contêm componentes estruturais diferentes das soldas que continham chumbo e originou diferenças no seu comportamento no processo de fabrico, ou a necessidade do uso de outras condições de processamento.

No caso em estudo, o uso destas pastas de solda na linha de processamento implicou o aumento do perfil térmico no processo de soldadura reflow, o que originou a produção de um maior número de peças defeituosas, maioritariamente causadas pelos danos das temperaturas mais elevadas nos componentes eletrónicos.

Assim sendo, o estudo para o uso de adesivos condutores de matriz epóxi para o processo de soldadura dos PCB's, pretende não só garantir o sucesso em todas as condições de processamento e manufactura dos elementos, como garantir o uso de temperaturas mais baixas que as usadas pelas pastas de solda, por forma a possibilitar uma boa soldadura e garantir a integridade física e informática dos componentes eletrónicos ligados ao PCB, e conseqüentemente prevenir o aparecimento de produtos defeituosos.

Relativamente às resinas epóxi ou conhecidas também como “plásticos milagrosos”, termo usado na sua época de aparecimento, estas resultam da combinação entre resina, endurecedor e catalisador, que são submetidos ao devido tratamento térmico. Caracteriza-se num sistema reativo com facilidade de processamento e manuseio, com a possibilidade de apresentar características finais adequadas a diferentes necessidades.

Comparativamente a outro tipo de materiais, a particularidade dos polímeros epóxi reside na sua alta reticulação a que a sua estrutura molecular é sujeita, implicando

propriedades mecânicas e térmicas mais benéficas. A Figura 4 retrata algumas das principais características associadas à natureza desta resina.



Figura 4- Características das resinas epóxis

Nos instantes em que tanto a resina epóxi como os agentes de cura se encontram no estado líquido (baixo grau de reticulação), é de extrema relevância frisar o fato destes sistemas apresentarem baixa viscosidade e facilidade de modificação, um factor essencial para facilitar o processamento industrial dos compósitos.

Fazendo uma relação de seguimento relativamente à viscosidade deste material, existe uma relação direta entre esta e os seguintes parâmetros: distribuição de massa molar, massa molar, a presença de solvente e composição química[8].

Posteriormente será abordada com maior detalhe a parte química da resina, mas é necessário indicar que o fato desta resina dispor de um grupo epóxi por unidade repetitiva implica que, um aumento da massa molar induz também um aumento da viscosidade da matéria, que conseqüentemente origina um aumento na densidade das ligações cruzadas[9].

Em síntese, pode se constatar que o aumento da viscosidade implica melhoria na funcionalidade, ou seja, este aumento de funcionalidade da resina transpõe-se para melhorias de desempenho ao nível mecânico, térmico e químico, sobretudo nas circunstâncias em que a resina é curada com aminas aromáticas ou anidridos [10][11].

Contudo, é necessário exercer um balanço entre as condições de processo a que o composto estará sujeito e o caráter funcional que este deve dispor. No caso em questão, uma vez que a resina será sujeita a diversos escoamentos ao longo da etapa

de soldadura, existe restrições ao nível do seu carácter viscoso. Logo, para cada caso é necessário balancear de modo acertivo o parâmetro de funcionalidade juntamente com o da viscosidade.

### 2.2.1.1 *Química da Resina Epóxi*

A obtenção de resina epóxi ocorre principalmente através do processo de síntese por reação química entre Epicloridrina e Bisfenol-a. Estes elementos, para além de serem os pioneiros das primeiras resinas sintetizadas também são a principal via para a fabricação da maioria das resinas comercializadas atualmente, embora haja disponível outros tipos de resinas. [8]

Antes de ser abordada a parte química da resina é necessário um esclarecimento das diferentes nomenclaturas associadas a esta, consoante a fase em que se encontra. Assim sendo, quando a resina se encontra num estado de resina base, em que o material ainda não sofreu a etapa de cura, esta designa-se por epóxi ou epóxido. Após a cura da resina base, ocorrerem todas as reações de reticulação, a resina passa a ser denominada por termoendurecível, material com ações irreversíveis, após curada não tem forma de ser reutilizada.

Em parâmetros químicos, é conhecido a presença de anéis oxirânicos (Figura 5) na extremidade da macromolécula de epóxi.

Para além de que, esta macromolécula também é integrada por hidróxidos alifáticos e estruturas aromáticas, que no geral proporcionam elevada polaridade à resina. E, na presença de grupos éter, possibilitam gerar um maior número de ligações polares entre a superfície aderente e obviamente a resina [12].

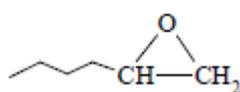


Figura 5 - Estrutura molecular de um anel oxirânico [12]

Como referido anteriormente, bisfenol A e epicloridrina são os compostos químicos vulgarmente usados para o processo síntese de resina epóxi.

A reação destes dois compostos químicos que originam diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), que por condensação origina a resina epóxi, sendo as reações química esquematizadas na Figura 6.

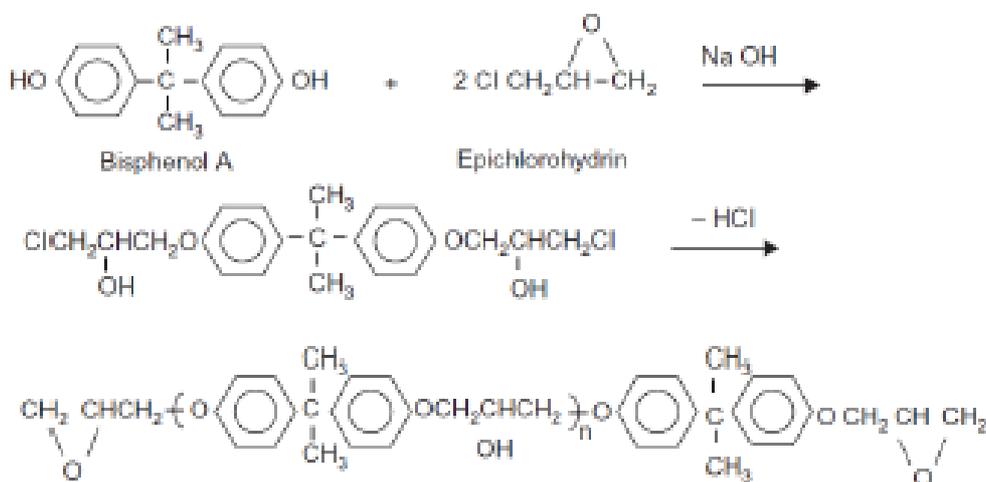


Figura 6 - Reação Síntese de Bisfenol A e Epicloridrina [13]

Relativamente às reações de polimerização de resinas epóxi, é necessário documentar a possibilidade de ser obtida por dois métodos: homopolimerização catalisada ou por reações de ligação que acoplam um agente de reticulação co-reativo na rede.

Obviamente que existe aspectos diferentes nestes dois métodos, na homopolimerização catalisada, reações entre cadeias de epóxi, é vulgarmente necessário o uso de catalisadores básicos ou ácidos sujeitos a radiação, para que seja possível exercer o processo de inibição do átomo de oxigénio do grupo epóxi.

Contrariamente, as reações de ligação caracterizam-se por determinar o carbono do epóxido como o elemento alvo, através de ataques nucleófilos proporcionados por uma amina ou composto anidrítico.

Fazendo um balanço do resultado final entre os dois métodos, constata-se que no método de cura de homopolimerização a rede é composta apenas por monómeros epóxi reticulados, enquanto que no método de cura de reações de ligações verifica-se que a rede é composta por um copolímero de monómeros epóxi e um agente de cura [13].

Tal como foi anteriormente enunciado, o processo de reticulação das resinas epóxi na passagem do estado de resina líquida para um estado sólido termoendurecido podem ocorrer por reações de homopolimerização catalítica ou por co-reações de heteropolimerização, em que as reações ocorrem entre os grupos funcionais epóxi e os diferentes agentes de cura do sistema.

O processo de cura corresponde ao termo que define a passagem, induzida sob a forma de calor, do estado líquido da resina (com o acelerador e endurecedor) para um estado sólido.

Ao longo desta polimerização existe um crescimento linear e ramificado das cadeias moleculares, estas vão-se ligando entre si, dando origem a uma rede tridimensional.

Esta reação de cura torna o material termoendurecível, o que resulta na redução da mobilidade das cadeias moleculares, devido tanto ao aumento do peso molecular como do aumento da densidade reticular da cadeia polimérica, o que origina um aumento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que se relaciona com o aumento do grau de cura da resina. A polimerização da mistura de monómeros resulta no aumento do crescimento molecular, que proporciona um aumento da viscosidade da resina, até esta tender para infinito, e tornar-la num sólido macroscópico. Quando a existência de monómeros livres é elevada, o processo de reticulação prevalece, que consiste nas interligações entre os pontos reativos das cadeias polimerizadas, e torna a resina num material vítreo. Atingindo um ponto em que não existe mais pontos reativos das cadeias para se interligar é quando se atinge o ponto máximo de cura da resina, ou seja, a resina está totalmente curada [8][12][13].

### 2.2.2. Nanotubos de carbono

Os nanomateriais são materiais muito estudados por áreas como a nanociência e nanotecnologia, de extrema relevância para a comunidade científica. Estes materiais adotam uma versatilidade de comportamento e características em função do seu tamanho, estrutura, composição e formato, o que lhes possibilita desenvolver inúmeras propriedades físicas e químicas.

Numa primeira etapa será abordado um deste tipo de materiais, os nanotubos de carbono, que é um alótropo de carbono. Alótropos de carbono são arranjos estruturais do carbono, como apresentados na Figura 7.

É relevante expressar que no momento de descoberta deste tipo de material, nanotubos de carbono, os únicos alótropos conhecidos eram as estruturas de grafite e diamante, desde então, o interesse nestes materiais culminou em avanços científicos que garantiram a descoberta de variados alótropos [14].

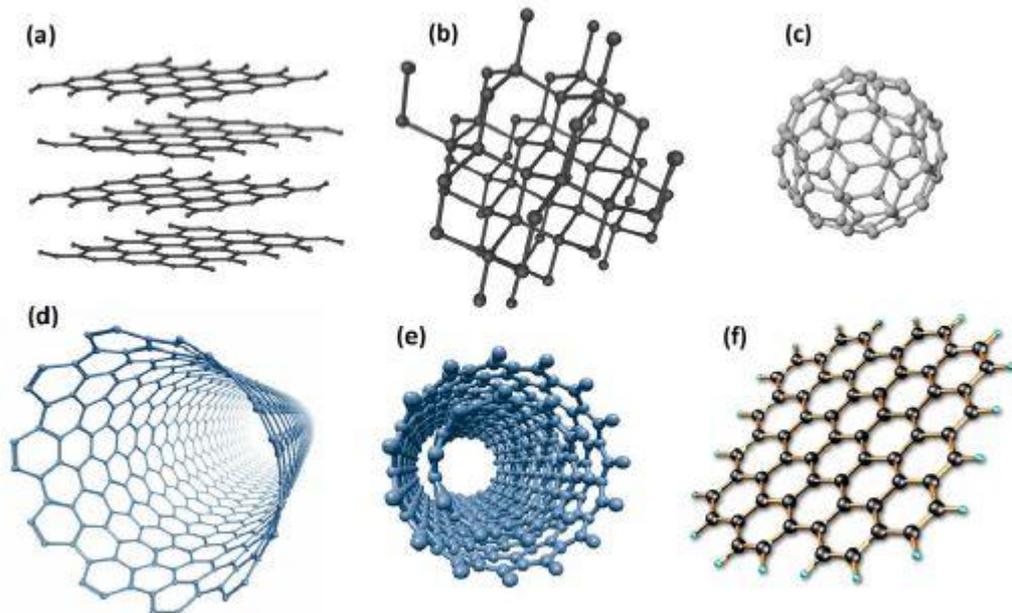


Figura 7 - Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubos de carbono de parede simples; e) nanotubos de carbono de parede dupla; f) grafeno[14]

O elemento químico carbono possui não só uma importância imprescindível à vida, como é um elemento de enorme impacto na área da química.

Neste caso em concreto, a conjugação de alótropos de carbono com matrizes poliméricas permite aperfeiçoar e aprimorar propriedades elétricas, térmicas e

mecânicas do compostos poliméricos. Daí a necessidade de estudo destes materiais por profissionais de diversas áreas (química, física, engenharia, biologia e entre outras), pois estes podem ser aplicados, e proporcionar melhorias em variados setores profissionais (energia, tecnologia, saúde e medicina, diversas manufaturas, eletrônica, entre outros).

É do conhecimento da comunidade científica que a descoberta dos fulerenos em 1985 foi um forte impulsionador para a descoberta dos nanotubos de carbono por parte de Iijima, que anuncia este feito sobre a forma de um artigo científico no ano de 1991 [15].

Os nanotubos de carbono ramificam-se em dois tipos, em 1991 Iijima descobre os nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês Multi Wall Carbon Nanotubes), e dois anos mais tarde publica a descoberta dos nanotubos de paredes simples (SWCNT, do inglês Single Wall Carbon Nanotubes)[15][16][17].

Os nanotubos de carbono apresentam diâmetros de 1 a 100 nm [18], e como é visível na Figura 7, estes baseiam-se em enrolamento de folhas de grafite sobre o seu respectivo eixo, podendo ser apenas enrolamentos de uma ou mais folhas.

Este enrolamento proporciona a formação de estruturas cilíndricas (tubulares) de diâmetros que variam na ordem de grandeza nano, e com comprimentos que oscilam entre os microns e os centímetros.

O número de camadas de folhas de grafeno é o fator que possibilita distinguir o tipo de nanotubo de carbono em questão. Sendo que, quando este é formado apenas por uma folha, trata-se de ser SWCNT, enquanto que se na sua formulação existir mais do que uma folha de grafeno, neste caso trata-se de nanotubos de carbono do tipo MWCNT.

Um fator de tamanha importância é a forma com que a folha de grafeno se enrola, uma vez que esta influencia tanto a estrutura dos nanotubos como as suas propriedades. Existem dois parâmetros estruturais de elevada importância para a definição dos nanotubos, que são o diâmetro ( $d_t$ ) e o ângulo quiral ( $\theta$ ) no processo de “enrolamento” da rede de grafite.

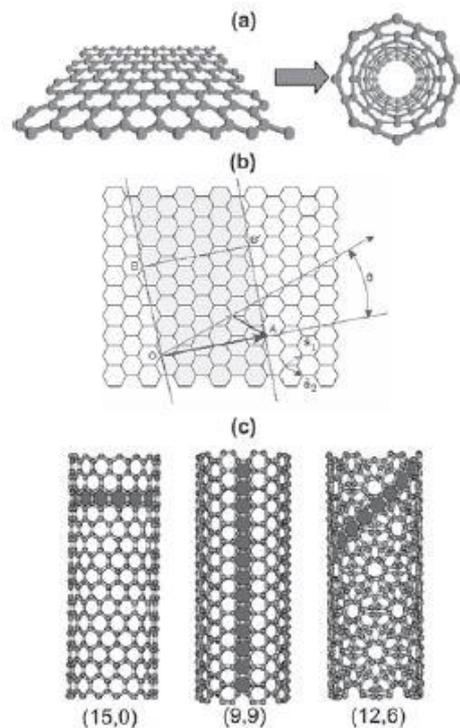


Figura 8 - (a) Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado a partir da folha de grafite; (b) a definição do vetor quiral, para o caso  $n=4$  e  $m=2$ ; (c) Nanotubos com  $\theta=0^\circ$  (15,0),  $\theta=30^\circ$  (9,9) e  $\theta=19^\circ$  (12,6). [19]

Uma vez que os SWCNT são elementos de formulação das amostras desenvolvidas na temática do projeto, a informação e pesquisa bibliográfica incidirá maioritariamente neste o tipo de nanotubos de carbono.

Como já foi referido anteriormente, os SWCNT's são constituídos apenas por uma folha de grafeno, em que o seu diâmetro não excede os 2,5 nm [20], e comparativamente aos MWCNT, estes destacam-se em parâmetros de reatividade devido à sua maior curvatura.

Tal como em qualquer nanotubo de carbono, o ângulo quiral ou vetor rede (n,m) do tubo são fatores que fazem variar as suas propriedades elétricas. Assim sendo, o SWCNT pode ser associado a três tipos de grupos: armchair, zig-zag e chiral. O fator fulcral para a determinação do tipo de grupo é o vetor rede, mais concretamente os valores índices n e m, que são sempre números inteiros.

Aproveitando a informação anterior e a secção c) da Figura 8, é possível constatar que, para diferentes conjugações (n,m) o nanotubo apresenta um aspecto estrutural diferente.

Para a conjugação (15,0) a estrutura do SWCNT é do tipo zig-zag; enquanto que na formulação (9,9) é do tipo armchair, e por fim a conjugação (12,6) é do tipo quiral.

Em síntese, sempre que os valores das conjugações são iguais a estrutura do nanotubo é do tipo armchair, quando valor índice m é zero trata-se do tipo zig-zag, qualquer outra conjugação é do tipo quiral [21].

Em relação ao carácter e comportamento eléctrico, os SWCNT podem apresentar dois tipos de comportamentos: semicondutores ou condutores. Sendo estes comportamentos eléctricos determinados pelo diâmetro e pela orientação de enrolamento da folha de grafeno, em relação ao eixo do tubo.

SWCNT do tipo armchair caracterizam-se por apresentar um comportamento metálico, devido ao cruzamento de faixas no nível fermi, enquanto que SWCNT do tipo quiral e zig-zag variam o seu comportamento consoante o valor resultante da subtração dos índices (n,m) do vetor rede. Constata-se que, sempre que da subtração entre os índices n e m resultar um valor múltiplo de 3, tem um carácter metálico, caso tal não se verifique é do tipo semicondutor, ou seja, o comportamento depende da quiralidade do nanotubo [22].

A tabela que se segue (Tabela 1) apresenta algumas das propriedades físicas dos SWCNT's.

Tabela 1 - Propriedades físicas dos SWCNT's [23]

<b>Density</b>	1.3 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Young's modulus</b>	~ 1TPa
<b>Maximum tensile strength</b>	13 – 52 GPa
<b>Thermal conductivity</b>	> 200 W. m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> (bundles) 3500 W. m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> (metallic) 6600 W. m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> (theoretical)
<b>Conductivity</b>	Semi-conductor / Metallic (depending on chirality) 0.17 – 2 × 10 <sup>-5</sup> S. cm <sup>-1</sup>
<b>Work function</b>	4.5 – 5.2 eV
<b>Mobility</b>	e <sup>-1</sup> ≈ 1000 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> hole ≈ 42 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup>
<b>Band gap</b>	0.5 – 0.6 eV (semiconductor) 1.7 – 2.0 eV (metallic)

### **2.2.2.1 Nano cargas de SWCNT como cargas de reforço na resina epóxi**

Procedendo a um processo de paralelismo entre SWCNT e o projeto apresentado, a introdução deste nanomaterial na matriz do adesivo em desenvolvimento culminou tanto na expectativa de desenvolvimento de propriedades físicas imprescindíveis ao projeto, bem como salvaguardar padrões e comportamentos físicos a que o adesivo será sujeita no processo “soldadura”, entre componentes eletrónicos e os PCB’s.

É conhecido cientificamente a eficácia de mistura dos SWCNT com matrizes poliméricas, bem como matrizes epóxicas, tratando-se esta da matriz usada no adesivo em estudo [24].

Atendendo que, as resinas epóxi possuem boas propriedades mecânicas, elétricas, químicas, resistência e estabilidade térmica. Está comprovado que o incremento de SWCNT em matrizes epóxicas desenvolve não só as propriedades mecânicas bem como as propriedades elétricas e térmicas, sem uma prévia funcionalização ou purificação [25].

Para além da melhoria das propriedades anteriormente enunciadas, o incremento de SWCNT na resina epóxi provoca um aumento da viscosidade, mesmo que a percentagem destes nanotubos de carbono seja reduzida, o que pode originar alguns problemas associados ao processamento da amostra.

#### **2.2.2.1. Grafeno**

A “descoberta” do grafeno é associada ao ano de 2004, após estudos realizados na Universidade de Manchester por Andre Greim e Kostya Novoselov, um feito histórico, que lhes proporcionou vencer o prémio Nobel da Física no ano de 2010 [26].

A palavra descoberta surge intencionalmente escrita entre aspas, pois pode ser constatado na literatura que este conceito foi abordado durante décadas, mesmo não sendo reconhecido como grafeno, a teoria indicava que havia um material (grafeno) responsável pela formação dos alótropos de carbono (Figura 7).

Para além de todo este reconhecimento físico, é no ano de 1939 que Pauling aborda no seu famoso “The Nature of the Chemical Bond” as propriedades do grafeno,

em que usa como base o benzeno para tentar elucidar o comprimento das ligações C-C [27].

Após uns anos, em 1947 o grafeno volta a ser novamente abordado, mas desta vez por Russel Wallace, que desconsiderando por completo as interações entre eletrões, concebeu o cálculo da estrutura eletrónica do grafeno.

O prestígio alcançado por Geim e por Nosolev deve-se ao facto de estes não serem considerados os autores de “fabrico” de raiz do grafeno, mas por terem sido eles a conseguir obter o grafeno através do isolamento de uma camada extraída da grafite, que ao ser analisada microscopicamente possibilitou o estudo das propriedades eléctricas. Ou seja, existe uma grande diferença entre ter conhecimento do sentido químico que é associado a um material, e de proceder ao seu isolamento, manufactura, realizar medições e análises das propriedades deste.

O reconhecimento deste material foi um grande feito para a comunidade científica, pelo facto de ser a primeira vez a se conseguir isolar um material ordenado, planar e estritamente bi-dimensional com a incrível espessura de um átomo, isolado e medido.

Até à data, era espectável a incompatibilidade entre a natureza bi-dimensional e a ordem cristalina, daí o entusiasmo científico por este material, que apresenta cristais de grafeno com um número muito reduzido de defeitos, ordenados e coerentes em dimensões laterais macroscópicas [28].

O reconhecimento atribuído a este feito com o prémio Nobel da Física deve-se ao facto das particularidades do grafeno possibilitarem à comunidade científica encarar-se com uma nova realidade, a possibilidade de fabricar e manipular estruturas com a espessura de um átomo, que podem existir isoladamente. O que despertou inúmeros seguimentos de estudos e investimentos industriais, com a ideia de fascinantes descobertas em torno deste recente conhecimento.

Relativamente ao grafeno, pode-se considerar um material multifacetado a nível de propriedades físico-químicas, dotado de excelentes propriedades eléctricas, mecânicas, térmicas e ópticas. Sendo um material que se enquadra no tema deste trabalho, pois o seu uso em componentes eletrónicos assume desempenhos exemplares.

Como abrange um variado leque de ramos industriais, a sua pesquisa tem sido afinçada e intensa. Tendo a particularidade de as pesquisas deste material terem progressos rápidos, atendendo à possibilidade de se obter laboratorialmente grafeno de alta qualidade com técnicas relativamente simples e económicas [29].

Este material tem um valor de mercado baixo, comparativamente a outros materiais, para as características que possui. Existe uma boa relação de qualidade vs preço, o que torna este material como uma óptima alternativa económica de utilização em relação a outros alótropos de carbono mais dispendiosos, tais como os nanotubos de carbono.

As propriedades físico-químicas deste material são função da sua estrutura e organização molecular, o grafeno consiste numa folha plana de átomos de carbono, mais concretamente uma monocamada de átomos de carbono cujas orbitais se apresentam na hibridização  $sp^2$ , que permite que se estruturem células hexagonais, o que lhe confere a existência de um electrão livre na orbital p [30].

Existe um conjunto de curiosas particularidade associadas ao grafeno, uma destas é a capacidade dos seus electrões se comportarem como partículas sem massa, o que lhes confere uma fascinante velocidade de deslocação de aproximadamente  $10^6$  m/s. Outra particularidade, é o facto de este ser considerado o material menos espesso mais “forte”, a sua relação espessura e resistência são incríveis, de todos os materiais finos testados, o grafeno é o que apresenta a maior resistência intrínseca (aproximadamente 130 GPa) e um elevado valor de modulo de Young (1TPa) [31].

A condutividade térmica do grafeno referencia-se como uma incrível propriedade deste material, este consegue atingir uma condutividade térmica de 5000 (W/m.K) á temperatura ambiente, valor totalmente fascinante quando comparado com um dos mais famosos condutores térmicos, o cobre, que neste registo atinge uma condutividade térmica de 400 (W/m.K) [32].

Para além desta condutividade térmica, também apresenta valores elevados de condutividade eléctrica, podendo atingir cerca de  $2 \cdot 10^4$  S/cm .

Quando comparado com outros alótropos da carbono, o grafeno apresenta uma elevada área superficial, cerca de  $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ , um valor comparativamente elevado ao registado pela grafite ( $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e pelos nanotubos de carbono ( $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

O conjunto das propriedades mecânicas e condutoras, os atributos atóxicos e características ambientalmente benéficas, fazem do grafeno um material de eleição em diversas aplicações industriais, nomeadamente em dispositivos eletrónicos, em aplicações de materiais polímero-compósito, foto-eletrónicos, entre outros.

A manipulação química do grafeno possibilita ainda o ajuste de propriedades de superfície e eletrónicas, um exemplo é com a introdução de grupos funcionais (como o carbonilo e grupos amina) e de heteroátomos (como B e N) [33].

Existe uma vasta forma de obtenção do grafeno, algumas dessas advêm da grafite, tais como: a esfoliação mecânica, a redução química do óxido de grafite e esfoliação em fase líquida.

Sendo que este também pode ser obtido através de nanotubos de carbono, usando um método de desenrolamento de nanotubos de carbono; ou pelo método CVD, que consiste na obtenção de grafeno através da deposição química na fase de vapor em substratos de materiais metálicos. Para além destas, existe ainda um conjunto de outros métodos de separação para obtenção do grafeno [34].

### **2.2.3.1 Nano cargas de GNP como cargas de reforço na resina epóxi**

A incorporação de nano partículas de grafeno em resinas epóxi possibilita uma melhoria na condutividade eléctrica e térmica do composto, e uma redução de absorção de água por parte deste, devido à sua natureza hidrofóbica [35]. Sendo que, este também implica um aumento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da resina epóxica [36].

A simples adição de 0,1 % em peso de GNP numa matriz polimérica, ditou o aumento de cerca de 22% na resistência à flexão e uma melhoria de cerca de 18% no módulo armazenamento [36].

Meng et al [37] alcançou percolação eléctrica com cerca de 1,2% em peso de GNP em nanoplacas destes materiais, alcançando uma condutividade eléctrica máxima de  $10^{-3}$  S/m e uma condutividade térmica de 0,33 W/m.K para aproximadamente 4% de GNP em peso.

Uma outra vantagem do reforço de GNP em resina epóxi é a vantagem económica, pois estes são materiais relativamente mais baratos, quando comparados a outras nanopartículas de reforço [38].

Estudos compararam o grau de eficácia entre grafeno e nanotubos de carbono, foi conclusivo que o grafeno, para além de ser mais barato, consegue resultados mais promissores, associados à sua área de superfície específica incrivelmente alta, com uma estrutura plana grafitizada única e mobilidade de carga extremamente elevada [39][40].

A dispersão de GNP no nanocompósito caracteriza-se como uma etapa desafiadora, uma vez que existe a tendência de formação de aglomerados na matriz entre os alótropos de carbono e a resina epóxica, daí a necessidade de se obter uma mistura homogênea e bem dispersa [41].

#### **2.2.4 Conjugação entre Resina epóxi, SWCNT e GNP**

O reconhecimento bibliográfico culminou em concluir que, neste tipo de formulações, os SWCNT apresentam melhores capacidades de reforço ao nível do aumento da condutividade eléctrica comparativamente aos GNP. Em contrapartida, os GNP destacam-se dos SWCNT no incremento de reforço ao nível da condutividade térmica da matriz.

De uma maneira geral, o reforço da conjugação de SWCNT e GNP numa matriz epóxi culmina num nanocompósito que apresenta aumento da condutividade eléctrica e térmica, ou seja, estes nanomateriais conjugam-se num efeito combinado e complementar [42].

Ocorre uma sinergia de efeitos entre GNP e SWCNT, ou seja, cada um deles proporciona as suas melhorias em propriedades independentes da matriz, de forma isolada, sem se interferirem mutuamente [43].

Para além das melhorias de condutividade eléctrica e térmica desejadas ao caso em questão, esta conjugação visa também a combinar de forma eficiente os aspetos de viscosidade e baixo coeficiente de expansão térmico pretendidos.

### 2.3. Reologia

Tendo em consideração o tipo de material em estudo e as etapas de processamento a que este será sujeito, é imprescindível o trabalho bibliográfico relativamente ao comportamento reológico deste.

Nesta pesquisa foi possível constatar que existe diferentes nomenclaturas usadas pelos autores para este tipo de material (adesivo), logo foi necessário proceder a um carácter seletivo do comportamento reológico de diferentes materiais . Assim sendo, a pesquisa na literatura corrente culminou em incidir sobre a reologia de colas, suspensões concentradas, pastas e hot-melts.

É nos inícios do século XX que surge uma ciência que estuda o escoamento de materiais, bem como as suas deformações, esta ciência designa-se por reologia. O conceito reologia deriva de dois termos gregos: rheo (significa fluxos) e logos (significa estudo), ou seja, baseia-se no estudo de fluxos em que o seu principal objetivo incide na relação existente entre tensões, deformações e tempos (de relaxação, entre outros..) dos materiais em estudo [44].

A reologia possui a particularidade de ser uma ciência que abrange materiais/produtos de inúmeras e diversas áreas científicas, tais como a saúde (produtos farmacêuticos, injeção de géis para regeneração de tecidos, sangue), engenharias (polímeros, metais, tintas, colas, ...), alimentar, solos, entre outras variadas áreas [45].

Para ser possível entender a resposta de diferentes materiais quando sujeitos a solicitações mecânicas, a reologia dispõe de uma parte experimental designada por reometria, que se encarrega da medição experimental das características reológicas destes, ou seja, abrange os equipamentos e métodos de medição das funções reológicas.

Sendo que, a reometria pode ser repartida em três processos: a) excitação do material, b) medição da resposta do material e c) análise dos resultados da resposta do material [46].

Usando o caso em estudo como referência, neste as amostras de adesivo serão inicialmente sujeitas a excitações (deformações, taxas de corte, tensões,...) num reómetro rotacional de pratos paralelos. Este equipamento, programado com o

protocolo experimental, permite a recolha dos dados medidos pelas respostas do material aquando excitado, que por fim são usados para serem analisados (sobre a forma de curvas de fluxos, espectros mecânicos, modelos reológicos).

Considerando o adesivo em estudo e atendendo que a base da sua matriz é resina epóxi, estamos perante uma cola de origem sintética, o tipo de cola com elevado uso industrial. Não esquecendo que, também existe colas de origem natural (dextrinas, caseínas e latex), o que não se verifica no caso em questão.

A busca de conhecimento na temática de reologia das colas por parte da comunidade científica, advém essencialmente pelo facto de nestas existir oscilações acentuadas na viscosidade ao longo do seu estágio de aplicação, algo muito verificado na indústria com manufacturas que exigem elevadas velocidades de aplicabilidade das colas.

Um fator industrial crucial e de enorme relevo para a determinação da natureza da cola, com maior ênfase na gama de viscosidade, é a forma de aplicação industrial a que esta é sujeita. Ou seja, deve ser requerida uma cola com comportamento tixotrópico quando a sua forma de aplicação é com utilização de rolos, caso esta seja aplicada sobre a forma de bicos injetores é preferencial optar por uma cola que registre um comportamento de fluído newtoniano [45].

Em formato síntese e explicativo da diferença destes comportamentos, considera-se que para um fluído newtoniano verifica-se uma viscosidade constante independentemente do valor da taxa de deformação, enquanto que, caso seja constatado uma mudança da viscosidade ao longo do tempo para uma taxa de deformação constante ou uma tensão, o fluído é designado de tixotrópico. Este tipo de fluído também tem a particularidade de após ser excitado e submetido a um repouso considerado suficiente, conseguir proceder a uma recuperação do seu estado inicial [45].

Atendendo ao comportamento tixotrópico, é necessário expor a dificuldade de definir a viscosidade deste tipo de material sem mencionar o tempo no qual a viscosidade é reportada.

É de salientar algo conhecido como um lapso comum, em que se confunde o fenómeno de tixotropia com o regime transiente da viscosidade antes do equilíbrio. Uma vez que este último, caracteriza o carácter plástico das pastas, em que

independentemente do tempo pode ser definido uma viscosidade para cada valor de tensão que exceda a tensão de cedência ( $\sigma_y$ ) da pasta[46].

Da pesquisa da literatura corrente, foi possível constatar que a resina no seu estado puro (sem adição de qualquer tipo de nanopartícula) caracteriza-se por ter um comportamento Newtoniano. Para circunstâncias como o caso em estudo, em que são adicionadas nanopartículas à resina (GNP e SWCNT), o seu comportamento passa a ser o de um fluido Não-Newtoniano, em que com o aumento de taxas de corte se observa o decréscimo da viscosidade. Sendo que, este efeito é mais evidente em nanotubos modificados, uma vez que para taxas de corte inferiores é verificado uma maior viscosidade comparativamente a nanotubos inalterados, pois estes possuem uma rede mais compacta devido há maior densidade de ligações entre nanotubos [47].

Com a informação exposta anteriormente, é essencial expressar mais concretamente os conceitos entre comportamento Newtoniano e Não-Newtoniano. Assim sendo e de uma forma simplificada, o comportamento de um fluido Newtoniano segue-se e obedece à Lei de Newton, traduzindo-se na seguinte equação (2.1):

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

Em que o fluido mais usual a ser associado a este tipo de comportamento é a água, atendendo que assume valores de viscosidade ( $\eta$ ) constante para qualquer taxa de corte ( $\dot{\gamma}$ ) a que é sujeita, a característica que descreve este comportamento.

Para além dessa característica, o fluido newtoniano apenas é sujeito a uma tensão (tensão de corte), e esta tensão torna-se nula imediatamente após o fim do escoamento [48].

Em contrapartida, para os Fluidos Não-Newtonianos constata-se uma variação da viscosidade para diferentes valores de taxa de corte, podendo esta aumentar ou diminuir, o que culmina num leque diversificado deste tipo de fluidos.

Por forma a agilizar a explicação relativa aos tipos de fluidos, procede-se ao auxílio de um esquema ilustrativo (Figura 9), que relaciona os diferentes comportamentos dos fluidos num gráfico de tensão vs taxa de corte.

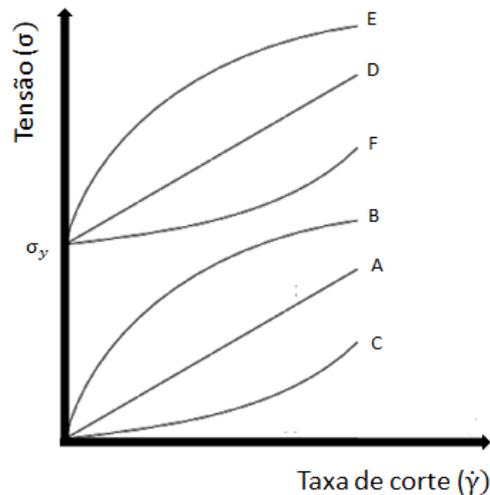


Figura 9 – Comportamento de diferentes fluidos num gráfico tensão vs taxa de corte  
 A- Fluido Newtoniano, B- Pseudoplástico, C– Reoespessante, D– Plástico de Bingham, E e F– Fluido Viscoplastico

Assim sendo, na Figura 9 são exibidos alguns exemplos simples de curvas de fluxo que descrevem os diversos comportamentos destes tipos de fluidos. Numa primeira análise da figura, é visível a existência de um parâmetro que difere e subdivide estas curvas em dois grupos: as curvas que iniciam na origem do gráfico e as curvas que têm uma interseção com o eixo relativo à tensão.

Este ponto de interseção com o eixo da tensão é designado como o ponto de tensão de cedência ( $\sigma_y$ ), esta tensão caracteriza-se por uma tensão limitante, ou seja, para o material fluir é necessário que se faça sentir uma tensão de valor superior à tensão de cedência, caso isto não se verifique, o material adota o comportamento de um sólido elástico. Este conceito será posteriormente abordado com maior detalhe.

Posto isto, a primeira ilação que pode ser retirada da imagem é que existem materiais sólidos que requerem uma tensão inicial superior à tensão de cedência para fluir, em oposição, outros materiais escoam para qualquer valor de tensão arbitrado [44].

As propriedades viscosas de materiais que fluem sem tensão de cedência são descritas pelas curvas do tipo A, B e C:

- A curva (A) é a única curva de fluxo que descreve o comportamento típico de um fluido Newtoniano, que apresenta proporcionalidade direta entre a tensão de corte e a taxa de corte;

- A curva (B) corresponde a fluídos para os quais a tensão de corte aumenta de forma não linear, e em menor proporção comparativamente à taxa de corte. Esses fluídos são denominados por pseudoplásticos ou também conhecidos por reofluídificantes, sendo que o termo inglês que os define é “shear thinning”;
- A curva (C), contrariamente à curva anterior, apresenta um aumento não linear, e em maior proporção da tensão de corte comparativamente à taxa de corte. Estes fluídos são conhecidos como reoespessantes/dilatantes, ou pelo termo em inglês “shear thickening”.

Relativamente ao grupo de materiais representados na Figura 9 que se caracterizam por terem uma tensão de cedência para fluir, estes são representados pelas curvas D, E e F, sendo que as propriedades viscosas destes fluídos são vulgarmente descritas por materiais viscoplásticos [49].

- A curva (D) representa um caso simples em que se verifica, tal como nos fluídos newtonianos, uma proporcionalidade direta entre a tensão de corte e a taxa de corte. Mas, para este tipo de fluído conhecido por fluído plástico de Bingham, esta linha reta verificada na imagem cruza com o eixo da tensão de corte, definindo-se com a particularidade de possuir uma tensão de cedência;
- As curvas (E e F), e tal como pode ser testemunhado na figura, descrevem materiais com tensão de cedência e com curvas de fluxo não lineares. Estes são conhecidos por fluídos viscoplásticos não lineares ( ou não Bingham) .

Todas estas curvas e conseqüente tipo de fluídos, são descritas por modelos matemáticos, sendo alguns deles em seguida apresentados.

Porém, é necessário reportar que os modelos matemáticos são ajustes de resultados experimentais que pretendem retratar com maior precisão o comportamento reológicos dos fluídos.

Dando continuidade ao uso das curvas da Figura 9, será retratado o modelo que representa cada um dos tipos de fluído.

As curvas A, B e C são descritas pela Lei da Potência (Equação 2.2), que se caracteriza por um modelo matemático simples.

$$\sigma = k \dot{\gamma}^n \quad (2.2)$$

Onde  $k$  é um coeficiente (designado por consistência) e  $n$  é o índice de fluidez, uma grandeza adimensional.

Este modelo descreve o comportamento de fluídos newtonianos e de fluidos não newtonianos, uma vez que é o valor do índice de fluidez que determina o tipo de fluído em questão. Pois, é este índice que caracteriza o desvio em relação ao comportamento newtoniano [45].

Relativamente à curva A (Fluído Newtoniano) o valor de índice de fluidez tem de ser  $n = 1$ , definindo portanto uma curva de fluxo do fluído Newtoniano.

Para as curvas B e C o índice de fluidez terá de ser diferente de 1 ( $n \neq 1$ ) mas, do mesmo modo têm de ter um critério que as distingue.

Ou seja, para fluídos pseudoplásticos /reofluídificantes (Curva B) o valor de  $n < 1$ , enquanto que para fluídos dilatantes/reoespessantes (Curva C) o valor de  $n > 1$ . É necessário salientar que o índice de fluidez ( $n$ ) determina a inclinação da curva de fluxo, daí a diferença de comportamento destes materiais na proporção entre a tensão de corte e taxa de corte, culminando em curvas de fluxo de diferente tipo [50].

Em relação à curva D, ela é descrita pelo modelo de Bingham (Equação 2.3), razão pela qual o modelo e o fluído adotam o mesmo nome (fluído plástico de Bingham).

$$\sigma = \sigma_y + \eta_p \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

Os fluídos de Bingham têm a particularidade de possuírem um comportamento newtoniano que apenas se difere na existência da tensão de cedência ( $\sigma_y$ ), que delimita a tensão necessária a ser submetida ao material para este escoar [51].

Pela razão apresentada deste tipo de fluido se assemelhar ao de um fluido newtoniano, aparece  $\eta_p$  (viscosidade aparente) na equação de Bingham.

A viscosidade caracteriza-se pela propriedade física que relaciona a tensão com a velocidade de deformação, tal propriedade que neste caso só é verdadeiramente associada a fluidos do tipo Newtoniano [45].

A semelhança entre estes dois fluidos, delineou que os plásticos de Bingham tivessem uma “viscosidade”, a viscosidade aparente, que é a propriedade que justifica este comportamento newtoniano num fluido não newtoniano, uma vez que a viscosidade destes fluidos é dependente da velocidade de deformação [52].

Um plástico de Bingham é um material que tem um comportamento muito característico, em que a sua viscosidade tem uma dependência linear pela tensão, sendo este definido por um módulo de elasticidade  $G$  e por uma viscosidade Newtoniana  $\eta$ .

Tal como a sua nomenclatura expõe, foi Bingham que conseguiu definir este tipo de comportamento sólido que flui, quando superada a sua tensão de cedência e, com uma viscosidade Newtoniana.

Tal conhecimento foi possível em prol do uso de duas enormes equações constitutivas (Equação 2.4 e 2.5):

$$\sigma_0 = G\gamma \text{ caso se verifique } \sigma_0 < \sigma_y \quad (2.4)$$

$$\sigma_0 = \eta\dot{\gamma} \text{ caso se verifique } \sigma_0 > \sigma_y \quad (2.5)$$

Ambas as equações e seus respectivos autores são muito conhecidos, tratando-se eles de serem Hooke e Newton [46].

É só necessário notar que, no conceito de sólido de Bingham não é implícito a dependência temporal da viscosidade nem a característica de reversibilidade do material, pois ambas são implícitas no significado do conceito de tixotropia [53].

E por fim, as curvas E e F que representam os fluidos viscoplásticos não lineares, são descritas pelo modelo de Herschel – Bulkley (Equação 2.6)

$$\sigma = \sigma_y + k \dot{\gamma}^n \quad (2.6)$$

Basicamente este modelo é uma junção de modelos anteriores já apresentados, em que combina a tensão de cedência com a lei da potência. Este modelo também é conhecido na comunidade científica como modelo de Bingham generalizado, uma vez que este provém do modelo de Bingham.

Sendo que, neste modelo a relação entre tensão de corte e a taxa de corte não é linear, relação esta que é dependente do índice de fluidez, o expoente adimensional  $n$ , que é característico para os diferentes fluídos.

Por forma a possibilitar o seguimento de ideia e enriquecer a informação anteriormente apresentada, os seguintes tópicos a ser abordados será a viscosidade para cada um dos fluídos, bem como uma explicação mais pormenorizada de tensão de cedência.

No que diz respeito à viscosidade dos fluídos a explicação tem como linha de partida a Figura 10.

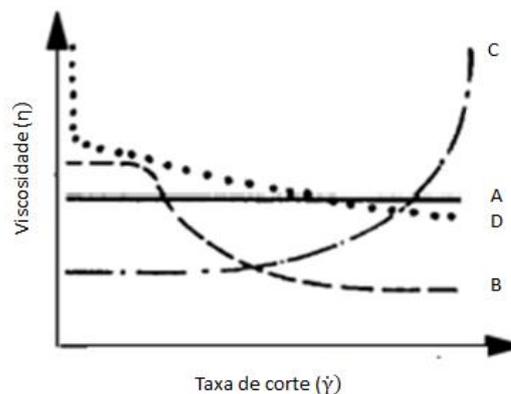


Figura 10 - Comportamento de diferentes fluídos num gráfico viscosidade vs taxa de corte  
A- Fluido Newtoniano, B- Pseudoplástico, C- Reoespassante e D- Sólidos Viscoplasticos

Adaptado: Schramm, 2004 pdf CT\_DAMEC

Na figura 10 constata-se a relação entre a viscosidade e taxa de corte dos fluídos.

Assim sendo, para a curva (A) verifica-se que a curva desta relação é constante em todo o seu domínio, ou seja, comportamento espectável para os fluídos newtonianos.

Para as restantes curvas é relevante voltar a frisar que o termo viscosidade se trata de uma viscosidade aparente, atendendo que se tratam de fluídos não newtonianos.

A curva B, retrata o comportamento associado aos fluídos pseudoplásticos, onde se verifica um decréscimo da viscosidade aparente com o aumento da taxa de corte. Com uma análise mais pormenorizada é possível averiguar que para taxas de corte mais baixas a viscosidade é constante, depois decresce e volta a estabilizar para altas taxas de corte, mas com um valor de viscosidade mais baixo. Estes dois patamares são conhecidos por baixa e alta região newtoniana (ou primeira e segunda região Newtoniana), nessa ordem, sendo que os termos alta e baixa são relativos à taxa de corte, e não à viscosidade.

A primeira região Newtoniana surge devido ao lento deslocamento macroscópico induzido pelas baixas taxas de corte, que permite a reorganização estrutural microscópica, possibilitando o incremento de renovadas condições de equilíbrio que consequentemente permitem a prolongação da viscosidade constante. Na zona intermédia, onde se constata a diminuição da viscosidade, as taxas de corte ao serem mais elevadas já forçam a um alinhamento das moléculas, permitindo uma maior facilidade de escoamento destas, que culmina numa diminuição da viscosidade do fluído. Na segunda região Newtoniana as altas taxas de corte são tão elevadas que não conseguem alinhar mais as moléculas pelo que, a viscosidade se mantém constante para o seu valor mais baixo. Para os fluidos reofluídificantes ( $n < 1$ ) a viscosidade tende para infinito aquando a velocidade de deformação e a tensão tangencial aproximam-se de zero [45].

Em relação à curva C, esta representa os fluídos reoespessantes/dilatantes, e a conclusão mais óbvia da figura é que a sua viscosidade aumenta com o consequente aumento da taxa de corte. Neste caso, para taxas de corte elevadas ocorre a tendência para as moléculas se enovelarem, devido à sua dificuldade em conseguirem ter uma orientação fixa de escoamento, o que induz o aumento da viscosidade.

No que se refere à curva D, que caracteriza os sólidos viscoplásticos, a viscosidade aparente destes materiais tende a ser constante ou decrescente quando são sujeitos a tensões superiores à tensão de cedência [54].

Ainda sobre a temática das viscosidades, é necessário citar que tanto a viscosidade como a elasticidade são igualmente dependentes de parâmetros não reológicos (sendo estes a deformação, tensão e taxa de deformação). Um exemplo prático é o aumento da temperatura, pois este induz uma expansão térmica que tem um efeito sobre a densidade do sólido, afetando a sua elasticidade. Da mesma forma, este aumento da temperatura induz o aumento do volume livre, afetando de igual forma a viscosidade do material. Pelo que, pode-se considerar a elasticidade e a viscosidade Newtoniana como funções da temperatura para alguns materiais [46].

Por fim, a tensão de cedência caracteriza-se como um elemento fundamental do material para uma das etapas a que o adesivo em estudo será sujeito em processamento (descrito noutros capítulos da tese).

Esta define-se como a resistência do material para taxas de corte baixas, que não possibilitam uma tensão suficiente para provocar o escoamento do material.

Uma das formas de se obter a tensão de cedência é aplicando um modelo, por exemplo o modelo de Hershel – Bulkley, aos resultados adquiridos da curva de fluxo. Para além de que, uma forma direta que possibilita esta ser medida é submeter o material a um ensaio de fluência. Neste, sujeita-se a matéria a uma tensão de corte num período de tempo e monitoriza-se a sua resposta sobre a forma de deformação. Caso a tensão aplicada seja menor à respetiva tensão de cedência do material, após esta ser removida existirá uma deformação final nula, em contrapartida, existirá uma deformação residual quando esta tensão for superior à tensão de cedência.

### 3. Procedimentos Experimentais

Este capítulo caracteriza-se como o guião projetado para a análise experimental, expondo todo o estudo traçado e delineado para o projeto em questão.

Serão abordados todas as técnicas e equipamentos usados para a análise experimental, bem como estudos do processo e condições de processamento que abrangem esta análise. Para além de que, é neste capítulo que serão apresentadas todas as formulações delineadas ao estudo, bem como os materiais usados nestas, e as suas caracterizações (reológicas, térmicas e eléctricas).

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Resina Epóxi

A matriz epóxi escolhida como polímero termoendurecível para a preparação dos nanocompósitos das amostras para este projeto foi a Biresin® CR141, caracteriza-se por ser um sistema de resina compósita para cura térmica, que é fornecida pela empresa Sika, sediada na Suíça.

Biresin® CR141 trata-se de um sistema de resina epóxi de baixa viscosidade sujeita a um processo de cura com anidrido, que é composta por três elementos, sendo eles: a resina (Biresin CR141), o endurecedor (Biresin CH 141) e o acelerador (Biresin CA141).

Em termos técnicos, a Biresin CR141 possui uma viscosidade de aproximadamente 8250 mPa.s e uma densidade de  $1.16 \text{ g cm}^{-3}$  para uma temperatura de 25°C, o endurecedor Biresin CH 141 apresenta uma viscosidade de aproximadamente 40 mPa.s e uma densidade de  $1.20 \text{ g cm}^{-3}$  a 25°C, por fim o acelerador para mesma temperatura apresenta uma viscosidade na ordem dos 200 mPa.s e uma densidade de  $0.98 \text{ g cm}^{-3}$  [55].

A sua aplicação é apropriada para a produção de compósitos reforçados com fibra de elevado desempenho, sendo adequado para processos de enrolamento de filamento e pultrusão.

Em anexos (Anexo A), segue a ficha técnica da resina epóxi utilizada no estudo.

### 3.1.2. SWCNT

Os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) usados para preparar as formulações deste estudo são os Tuball<sup>TM</sup>, produzidos pela empresa OCSiAl, sediada no Luxemburgo.

As informações cedidas pelo fabricante, e comprovadas pelo tipo de matéria prima, indicam que este material proporciona melhorias da condutividade elétrica, durabilidade, resistência mecânica e ainda possibilita a pigmentação consoante a cor do material.

O fabricante destaca ainda que em relação a outros aditivos, a superioridade do seu produto advém da dosagem de trabalho ultrabaixa e da combinação única de propriedades tais como: alta condutividade, resistência mecânica e flexibilidade.

Este produto é distribuído sobre a forma de pó e aconselha-se uma dosagem mínima de trabalho de 0,01% [56].

As nanopartículas de SWCNT são partículas de elevada condutividade elétrica, atingindo densidades de corrente superiores às alcançadas pelo cobre; são partículas extremamente fortes, conseguindo ser mais forte que o aço e possuem elevada flexibilidade. A sua elevada flexibilidade advém da sua natureza 1D com uma razão de comprimento /diâmetro de  $10^3 - 10^4$ .

Estes SWCNT's têm uma área de superfície de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ; são nanotubos de carbono de alta qualidade, com uma razão G/D >90 e, ainda têm uma elevada estabilidade térmica, aguentando temperaturas de  $1000^\circ\text{C}$  em atmosfera inerte e até  $400^\circ\text{C}$  no ar.

### 3.1.3. GNP

Nas formulações de estudo foram usados GNP (Graphite Nanoplatelets), a grafite com o comportamento muito próximo do grafeno, uma vez que possui um pequeno número de camadas gráficas.

Nas formulações amostrais delineadas para este projeto foram arbitrados o uso de 4 materiais distintos de GNP, todos fornecidos pela empresa XG Sciences, sediada nos EUA.

Os quatro diferentes materiais, são englobados apenas em 2 grades produzidos (Grade H e Grade M), sendo estes o H-5, H-25, M-5 e M-25.

A parte numérica associada à nomenclaturada dos materiais refere-se ao diâmetro médio das nanopartículas, sendo o único fator que difere nos materiais do mesmo grade.

Relativamente à categoria dos materiais de grade H, as suas nanopartículas apresentam uma espessura média de aproximadamente 15 nanômetros e uma área de superfície entre os 50 – 80  $m^2/g$  [57].

Os materiais do grade M apresentam uma espessura das suas nanopartículas mais reduzida, sendo esta entre 6 – 8 nanômetros. Em relação à área de superfície, as suas nanopartículas apresentam uma área entre 120 - 150  $m^2/g$ , uma área de superfície mais elevada que o grade H [58].

Os fatores anteriormente apresentados, são os únicos parâmetros que diferem entre os grades utilizados, as restantes propriedades das nanopartículas adotam o mesmo desempenho nas diferentes categorias, tal é apresentado na tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades XGnp do Grade M e H, [57] e [58]

	Parallel	Perpendicular
	To Surface	To Surface
Density ( $g/c^3$ )	2.2	2.2
LOI - Loss on Ignition (wt%)	$\geq 99.0$	$\geq 99.0$
Thermal Conductivity (W/m.K)	3,000	6
Thermal Expansion (m/m/K)	$4 - 6 \times 10^{-6}$	$0.5 - 1.0 \times 10^{-6}$
Tensile Modulos (MPa)	1,000	NA
Tensile Strenght (MPa)	5	NA
Electrical Conductivity (S/m)	$10^7$	$10^2$

Em anexos (Anexo B), segue a ficha técnica dos GNP's usados no estudo.

### 3.2. Amostras de Estudo

Em estudos desenvolvidos anteriormente na temática de adesivos electricamente condutores, procedeu-se à determinação das curvas de percolação elétrica de cada componente, sendo os valores aí obtidos utilizados para definir as formulações a estudar neste trabalho.

Dos estudos anteriores concluiu-se que a percentagem mássica que se verificou maior resistividade elétrica, foi para a formulação de menor quantidade de SWCNT (0,2% em peso). Para percentagens de maior teor mássico de SWCNT (0,8 e 1,2% em peso) a resistividade elétrica dos compósitos é invariante com a adição de grafite, tendo sido usados teores de 2 e 5% em peso [59].

Nas formulações das amostras neste estudo estipulou-se usar valores mássicos de SWCNT de 0,2% e 0,5%, e percentagens mássicas de 2% e 5% para o GNP.

Como já referido como SWCNT's, considerou-se um material (Tuball<sup>TM</sup>), em relação aos GNP's são utilizados quatro tipos diferentes, sendo eles: GNP M25, GNP H25, GNP H5 e GNP M5.

O propósito das diferentes formulações em estudo, expostas na Tabela 3, podem ser associadas a dois objetivos distintos, que são os seguintes:

- ✓ Um objetivo foi entender o efeito e influência dos GNP nos resultados experimentais obtidos. Pelo que, foram produzidas seis amostras (SWCNT0p2, SWCNT0p5, M25 GNP2 SWCNT0p2, M25 GNP2 SWCNT0p5, M25 GNP5 SWCNT0p2 e M25 GNP5 SWCNT0p5), as duas primeiras constituídas apenas por resina epóxi e SWCNT, em que varia a percentagem mássica de SWCNT (0,2 e 0,5%).  
As restantes formulações usou-se um só tipo de GNP, a GNP M25. Nas quatro amostras produzidas combinaram-se as percentagens mássicas estipuladas para os SWCNT's (0,2% e 0,5%) com as usadas para GNP M25 (2% e 5%).

- ✓ Outro objetivo foi perceber a influência da natureza do GNP, daí estudar amostras com GNP diferentes. Para tal, foi estipulado apenas uma formulação de amostra com as percentagens mássicas de 0,5% SWCNT e 5% GNP, sendo que o único elemento diferenciador das formulações foi o GNP, fazendo uso dos quatro diferentes tipos;

Ambos os objetivos culminam essencialmente no estudo, de entre as formulações, qual(ais) as mais indicadas ao processo de aplicação por stencil em PCB, bem como a análise da resposta da amostra ao ser sujeita a períodos de congelação. Uma vez que, as mesmas amostras foram sujeitas a uma avaliação após serem produzidas (“avaliação pós - preparação”) e congeladas, para após descongeladas serem novamente avaliadas com o intuito de analisar o efeito do congelamento nas amostras.

Este estudo, efeito de congelação das amostras, surge pelo fato de a armazenagem destas amostras ter de ser feita a baixa temperatura até ao seu uso, daí a necessidade de estudo para o conhecimento do tempo de vida de cada formulação.

Para além das amostras produzidas em laboratório, foi submetido ao mesmo protocolo experimental reológico a pasta de solda usada atualmente na linha de produção da Bosch, com a referência SAC 305.

Tabela 3 - Formulações das amostras de estudo

Nomenclatura Usada	SWCNT		GNP				
			M-25		M-5	H-25	H-5
	0,2%	0,5%	2%	5%	5%	5%	5%
M25 GNP2 SWCNT0p2	✓		✓				
M25 GNP2 SWCNT0p5		✓	✓				
M25 GNP5 SWCNT0p2	✓			✓			
M25 GNP5 SWCNT0p5		✓		✓			
M5 GNP5 SWCNT0p5		✓			✓		
H25 GNP5 SWCNT0p5		✓				✓	
H5 GNP5 SWCNT0p5		✓					✓
SWCNT 0p2	✓						
SWCNT 0p5		✓					

### 3.2.1. Método de preparação das amostras

A mistura dos adesivos condutores foi realizada no Laboratório do Instituto de Polímeros e Compósitos da Universidade do Minho no campus de Azurém.

Foi usada uma balança analítica devidamente nivelada e tarada. Para um copo de plástico foram adicionados os componentes da matriz e efetuadas as devidas pesagens, procedendo sempre a tara da amostra antes de acrescentar qualquer elemento, por forma a facilitar a pesagem e evitar eventuais erros de registo.

A adição da resina epoxi Biresin CR 141, do endurecedor Biresin CH 141 e do acelerador Biresin CA 141, foi realizada com o auxílio de duas seringas, uma para a resina e outra para o endurecedor, e de uma pipeta conta gotas para o acelerador, por forma a ser mais controlada a sua adição uma vez que este é de menor quantidade. Relativamente às proporções da matriz epóxi, foi usada a informação aconselhada pelo seu fabricante, sendo esta de 100:90:2. A proporção 100 é relativa para a resina, 90 para o endurecedor e 2 para o acelerador.

No geral, foram usados dois pesos para as amostra finais, 50 g para as amostras que seriam sujeitas a congelação e de 30g para as restantes.

Uma vez todos os elementos da matriz adicionados, e após serem misturados manualmente usando uma vareta, procede-se então à adição sequencial dos restantes componentes da mistura os SWCNT e os GNP.

Para adição destes elementos usou se uma colher, por forma a que o utilizador controle eficazmente a quantidade da amostra a ser acrescentada, sendo que são percentagens mássicas reduzidas ( 0,2% e 0,5% para o SWCNT, enquanto que para GNP é 2% e 5%).

Manualmente, volta-se a envolver toda a amostra por forma a homogeneizar a amostra para posteriormente ser processada no moinho de 3 rolos do modelo EXAKT – 80E, equipamento que será abordado no seguinte subcapítulo.

### 3.2.2. Moínho de 3 rolos

Como forma de alcançar uma boa dispersão das cargas utilizadas, utilizou-se um equipamento existente e disponível no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho, o moínho de 3 rolos, EXAKT – 80E.

Após a mistura manual, o compósito é depositado no moínho de 3 rolos, onde é sujeito a um conjunto de ciclos de passagem do material pelos rolos com a finalidade de se obter uma boa dispersão das cargas na resina.

A passagem do compósito pelos rolos possibilita a submissão deste ao efeito combinado das elevadas tensões de corte (provocadas pelas diferentes velocidades dos rolos), juntamente com as pressões encontradas entre os rolos, promovendo a dispersão desejada na matriz epóxi.



*Figura 11 - Moínho 3 rolos EXAKT-80E*

Na Figura 11 está representado o moínho de 3 rolos usado. Este possui as seguintes características: a velocidade do rolo (C) é sempre 3 vezes superior à velocidade do rolo (B), que por sua vez é 3 vezes superior à velocidade do rolo (A), logo a velocidade do rolo (C) é 9 vezes superior à do rolo (A). Então, regulando a velocidade do rolo C, regula-se automaticamente a velocidade dos outros rolos (que irão sempre ser 3 e 9 vezes mais lento).

O espaçamento ou a força entre rolos e a velocidade do rolo (C) são os parâmetros reguláveis na operação do equipamento em cada ciclo, e é aconselhável que todo o material passe pelos rolos cerca de 5 minutos por ciclo. Considerado um tempo base, mas que também requer de uma análise do operador, avaliação óptica da dispersão e

do carácter viscoso da amostra a cada ciclo, por forma a que seja garantida uma boa dispersão da mistura.

No final da sequência de seis ciclos a que o composto é sujeito, este é recolhido por uma lâmina e depositado num recipiente para posterior caracterização experimental.

A Figura 12 descreve o percurso que o adesivo condutor completa a cada passagem pelos rolos do moinho, bem como esquematiza a sua funcionalidade.

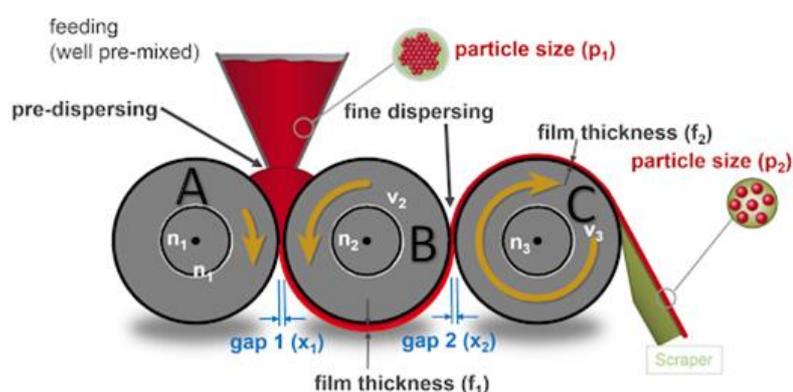


Figura 12 - Esquema funcional do moinho de 3 rolos

Adaptado : <http://epos-opv.de/partner/exakt/>

O intuito do uso deste equipamento é garantir uma boa dispersão dos componentes da amostra, para tal, cada amostra é sujeita a um programa de 6 ciclos, onde se faz variar espaçamentos entre os rolos e as velocidades destes, garantindo forças de cortes variadas. As condições usadas estão sumariadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Programa usado no moinho 3 rolos

	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6
Gap 1-2 ( $\mu\text{m}$ )	90	60	30	15	8	15
Gap 2-3 ( $\mu\text{m}$ )	30	20	10	5	—	5
Força 2-3 (N/mm)	—	—	—	—	2,9	—
Velocidade Rolo C (rpm)	250	300	300	350	300	200

Após realizada a etapa de mistura no moínho de 3 rolos, coloca-se a amostra numa estufa de vácuo com a intenção de extrair todas as bolhas de ar provenientes da sua preparação.

Após um período de cerca de 30 minutos na estufa de vácuo, sujeito à temperatura ambiente e a pressão de vácuo de 10 mbar, pode-se então proceder aos ensaios protocolados para as amostras.

### 3.2.3. Congelação das amostras

Atendendo que, foi estipulado a necessidade de estudo das amostras quando sujeitas a períodos de congelamento com o intuito de avaliar eventuais alterações nos resultados laboratoriais após a sua descongelação. As amostras sujeitas a congelação, bem como seus respetivos períodos de congelação, são apresentados na tabela 5.

*Tabela 5 – Períodos de congelação das amostras*

AMOSTRAS	1ª CONGELAÇÃO	2ª CONGELAÇÃO
H-5	61 dias	90 dias
H-25	60 dias	90 dias
M-5	60 dias	90 dias
M25 GNP2 SWCNT0p2	25 dias	90 dias
M25 GNP2 SWCNT0p5	28 dias	90 dias
M25 GNP5 SWCNT0p2	36 dias	90 dias
M25 GNP5 SWCNT0p5	34 dias	_____

Antes de iniciar a explicação do procedimento de congelação, é crucial salientar que o adesivo contudor, mais concretamente a matriz epoxi, tem um potlife de cerca de 24 horas, o que implica uma especial atenção aos tempos em que o adesivo condutor se encontra descongelado, por forma a que este não exceda este período e atinja uma cura total.

Para o processo de congelação, é necessário isolar o recipiente da amostra num saco plástico fechado e introduzir esta numa arca frigorífica, a uma temperatura de -18°C.

As amostras devem ser devidamente identificadas (formulação e sua data de mistura), uma vez que haverá uma comparação destas no pós preparação e após descongelação.

Alcançado o período de congelamento estipulado a amostra é retirada da arca frigorífica e submetida a uma descongelação à temperatura ambiente, nestas condições foi arbitrado um tempo de descongelação de entre 30 a 45 minutos. Assim sendo, e verificada a descongelação da amostra, efetuam-se novamente os ensaios delineados ao estudo.

Caso seja pretendido que a amostra volta a ser novamente congelada, repete-se novamente todo o processo de congelação e consecutiva análise.

### 3.3. Caracterização Reológica

#### 3.3.1. Reómetro Rotacional

Para se proceder à caracterização reológica do adesivo condutor foi necessário recorrer ao laboratório de reologia do Instituto de Polímeros e Compósitos da Universidade do Minho e utilizar um reómetro de pratos paralelos, concretamente o equipamento AR -G2 (TA Instruments), ilustrado na Figura 13.



Figura 13- Reómetro Rotacional AR-G2 (TA Instruments).

Este equipamento caracteriza-se por ser um reómetro de corte, em que as suas características possibilitam determinar um conjunto de funções dos materiais, nomeadamente o módulo de relaxação (em regime viscoelástico linear e não linear), o módulo complexo  $\Gamma$  e seus componentes  $G'(t)$  e  $G''(t)$ , a viscosidade (tanto em regime transitório como estacionário), bem como a primeira e segunda diferença das tensões normais ( $N_1$  e  $N_2$ ) ou os seus respetivos coeficientes.

O reómetro rotacional de pratos paralelos impõem um fluxo de arraste sobre a reduzida quantidade de amostra que este requer para o ensaio. Este mede em simultâneo a velocidade de rotação do prato móvel e o seu correspondente binário, originando taxas de corte diferentes que permitem a obtenção de curvas de fluxo. Curvas de fluxo que podem ser representadas graficamente, relacionando 2 ou 3 grandezas: taxa de deformação, tensão e viscosidade. Tendo a particularidade de a deformação não ser igual em toda a área do prato, ou seja, esta é nula no centro e máxima junto à periferia do prato [45].

Existe uma vasta variedade de reómetros, mas atendendo à reometria desejada ao processo, o tipo de reómetro mais indicado para se proceder a estes testes reológicos era o reómetro de pratos paralelos.

O diâmetro dos discos paralelos utilizados neste equipamento era de 40 mm, em alumínio, e eram intencionalmente riscados por forma a limitar o escorregamento da amostra nestes.

A geometria dos pratos paralelos surge por parte de Mooney, e viraliza pela facilidade de deposição da amostra, associado maioritariamente a materiais muito viscosos (viscoelásticos), borrachas e polímeros fundidos [60].

Possui as vantagens de ser fácil de usar relativamente à deposição da amostra, bem como a sua limpeza, permite correções de expansão térmica e escorregamento por variação da espessura da amostra, medição de  $N_1$ -  $N_2$ .

Em contrapartida, apresenta desvantagens ao nível das velocidades e deformações não constantes ao longo de todo o raio do prato, tal como a limitação no uso de altas velocidades, pois estas podem originar a expulsão da amostra do prato ou a fratura desta [46].

### **3.3.2. Protocolo Experimental**

Atendendo que a definição do protocolo experimental é o objetivo da primeira parte deste trabalho, os resultados desse estudo são apresentados e explicados no Capítulo 4.1. - Definição da caracterização reológica.

## **3.4. Caracterização Térmica**

### **3.4.1. DSC**

O ensaio de calorimetria de varrimento diferencial, cuja sigla vulgarmente usada é DSC, consiste na medição da diferença de fluxo térmico entre um material referência e a amostra em estudo.

Este tipo de ensaio pode ser executado em condições isotérmicas ou em rampa de variação de temperatura (aquecimento ou arrefecimento) . Sendo que, em todas estas condições térmicas, os resultados podem ser vistos para duas diferentes variáveis em função direta, o tempo ou a temperatura.

Para o estudo em questão, a relevância deste ensaio advém essencialmente do fato de o material em estudo ser um termoendurecível e como tal, o seu processo de cura advém e é dependente da temperatura.

Neste caso em concreto, o estudo laboratorial englobará ambas as variáveis possíveis em função direta (tempo e temperatura) para todas as condições térmicas (aquecimento, arrefecimento e condições isotérmicas).

A análise térmica por DSC surge como o método mais usado para monitorizar o processo de cura deste tipo de nanocompósitos. Uma vez que, nos possibilita uma vasta informação relativa a temperaturas de cura, onset (temperatura a que inicia a cura), offset (temperatura fim de cura), entalpia de cura, tempo de cura e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material em estudo [61].

Para determinar todas estas propriedades do material, o equipamento deve ser programado consoante o protocolo experimental em estudo, devem ser colocados nos discos térmicos de medição dois recipientes, um com a amostra em estudo e outro normalmente vazio (referência). Estes discos do DSC são simétricos ao centro, o que garante uma uniformidade de distribuição térmica entre os dois recipientes, e dispõe de

sensores capazes de detetar a perturbação de equilíbrio através de uma transição de fase da amostra, o que gera um sinal diferencial, fruto das diferenças proporcionais entre os fluxos de calor dos dois recipientes (amostra e referência) [62]. A figura que se segue esquematiza um aparelho de DSC.

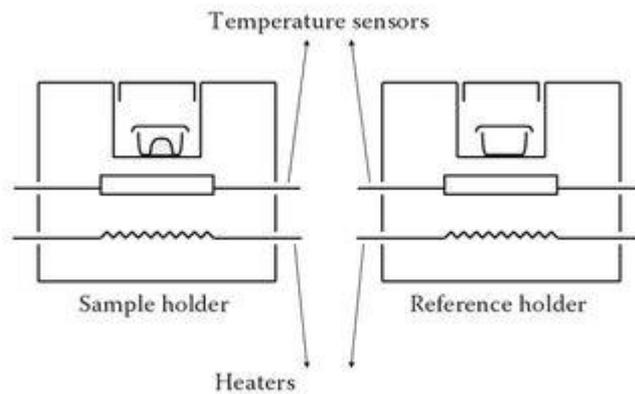


Figura 14 - Esquema de um aparelho DSC [66]

Neste trabalho foram analisadas termicamente as formulações de estudo, após preparação e após períodos congelação. A massa das amostras usadas em DSC oscilam entre 5 a 10 g, e todos os ensaios térmicos foram realizados no equipamento DSC Netzsch 200 F3 (Figura 15).



Figura 15 - DSC Netzsch 200 F3

### **3.4.2. Protocolo Experimental**

Para a caracterização térmica das formulações, foram delineados três diferentes ensaios térmicos: varrimento a 10 °C/min - S10, varrimento a 60 °C/min - S60 e isotérmico - ISO. As suas condições de teste são em seguida descritas.

#### **3.4.2.1. Ensaio S10**

O ensaio S10 consiste num ensaio térmico em que é aplicada uma rampa de aquecimento lenta às amostras no DSC, com o intuito de determinar a temperatura de cura do nanocompósito e a entalpia da reação.

Este ensaio decorre entre uma temperatura inicial de 40 °C e uma temperatura final de 250 °C, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

Esta rampa de aquecimento é vulgarmente usada para a caracterização da cura da resina, consistindo na velocidade normal de caracterização do DSC em que se assume que o sistema está em equilíbrio térmico.

#### **3.4.2.2. Ensaio S60**

O ensaio S60 subdivide-se em 3 diferentes ciclos.

Os ciclos 1 e 2 aproximam-se das condições térmicas a que os PCB's (nomeadamente o adesivo condutor) são sujeitos no forno de reflow da linha de soldadura da Bosch. Representanda a etapa de aquecimento no ciclo 1, e o subsequente arrefecimento no ciclo 2. Pelo que são uma simulação do processo em termos de perfil térmico do forno.

Relativamente ao ciclo 3 este é um ciclo de caracterização do produto, onde usam as condições de ensaio S10, onde o objetivo é verificar se no final do ciclo 1 o adesivo condutor está totalmente curado.

### **1º ciclo do ensaio S60**

Neste ciclo as amostras são submetidas a uma taxa de aquecimento de 60 °C/min, que iniciam o ensaio a uma temperatura de 30 °C e cessam este a uma temperatura de 220 °C.

Estas condições de ensaio são aproximadamente as condições de aquecimento térmico a que o forno usado na Bosch é programado para proceder à soldadura por reflow, e garantir a soldadura dos componentes eletrónicos ao PCB.

Neste ensaio consegue-se perceber se as transições térmicas são de um carácter exotérmico ou endotérmico, sendo que é totalmente esperado que se tratem de transições exotérmicas.

### **2º ciclo do ensaio S60**

Este ciclo, sequenciado do ciclo anterior, representa o último ciclo simulativo das condições térmicas a que o adesivo condutor será sujeito em chão de fábrica.

Neste ciclo as amostras são sujeitas a um processo de arrefecimento, iniciando-se a uma temperatura de 220 °C (temperatura final do 1º ciclo do ensaio S60) e finalizando a uma temperatura de 30 °C. Sendo que, a taxa de arrefecimento térmico é de 50 °C/min.

### **3º ciclo do ensaio**

Neste último ciclo do ensaio, as amostras são submetidas novamente a um ciclo de aquecimento, que se inicia a uma temperatura de 30 °C e finaliza a 250 °C. Mas, são sujeitas a uma rampa de aquecimento lenta, com uma taxa de 10 °C/min, tal como no ensaio S10.

Este ciclo baseia-se no DSC da amostra curada, que pretende avaliar se a amostra foi totalmente curada ao fim do 1º ciclo.

### 3.4.2.3. Ensaio ISO

Este ensaio de DSC é um ensaio isotérmico, em que as amostras são testadas à mesma temperatura durante um intervalo de tempo.

As condições deste teste são uma temperatura de 150 °C , após um aquecimento a 100 °C/min.

O objetivo deste ensaio é determinar tempo de cura da amostra quanto sujeita a uma temperatura constante de 150 °C.

## 3.5. Caracterização Elétrica

### 3.5.1. Ensaio de Resistividade e Protocolo Experimental

Para além do procedimento experimental nos ensaios de resistividade, tipo de ensaio delineado para a caracterização elétrica das amostras, é também explicado o processo de preparação das amostras para proceder a este estudo.

Atendendo que as formulações em estudo são nanocompósitos de matriz epóxi, foi necessário a produção de provetes para a realização deste ensaio.

Para a produção das amostras sobre a forma de provetes, usou-se um molde de provete em silicone. Neste, os adesivos eram devidamente depositadas sobre a cavidade do molde e só eram retiradas após as formulações estarem devidamente curadas, por forma a se obter um produto reticulado que garantisse um provete sólido e coeso. A cura dos provetes foi atingida por aquecimento em estufa, a uma temperatura de 120 °C durante um período de uma hora.

As dimensões do provete são representadas na Figura 16. A produção e análise de provetes foi efetuada nas amostras após preparação e após períodos de congelação.

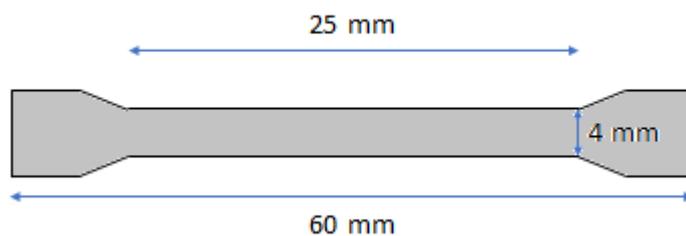


Figura 16 - Dimensões do molde dos provetes

A caracterização elétrica das formulações em estudo foram procedidas através do ensaio de resistividade elétrica. Neste ensaio são medidas as curvas IV (Intensidade / Voltagem), em corrente contínua com a voltagem a variar entre os -10V e 10V .

Com as curvas IV calcula-se a resistência elétrica (R) do material em estudo, através do inverso do declive da reta ajustada à curva IV.

Com o cálculo da resistência elétrica do material e seguindo-se pela segunda lei de ohm (Equação 3.1), obtém-se o cálculo da resistividade ( $R_0$ ) do material.

$$R_0 = \frac{RA}{l} \quad (3.1)$$

Em que  $l$  é a distância entre os dois pontos em que é aplicada a voltagem e medida a corrente, e A a área da secção reta perpendicular à direção da corrente. Sendo que, a unidade da resistividade eléctrica é  $\Omega.m$ , as variáveis devem ser em metros e metros quadrados, respetivamente [63].

Para estes ensaios de resistividade, e atendendo ao formato do provete, a geometria de estudo usada foi o de paralelepípedo. Assim sendo, e para garantir o cálculo das propriedades eléctricas das amostras, foi necessário medições de cada provete em estudo para se proceder de forma correta à obtenção de  $R_0$ , como é ilustrado na Figura 17.

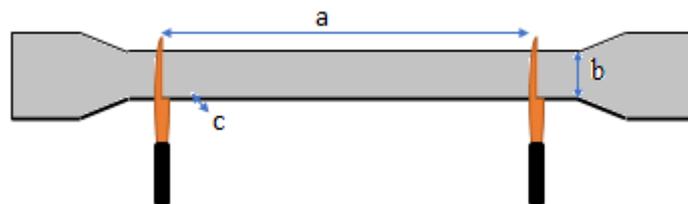


Figura 17 - Esquema exemplificativo do ensaio eléctrico

Tal como é esquematizado na Figura 17, em cada provete são afixados dois elementos de medição eléctrica (crocodilos) que estão ligados ao equipamento 2635B SYSTEM SourceMeter® (Keithley Instruments Inc., USA), que possibilitam aplicar as condições de ensaio e a recolha de informação experimental para a produção das curvas IV.

Para tal, e atendendo à Equação 9, é necessário medir a distância (a) que é indicativo da distância entre os dois “crocodilos”, em que é aplicada a voltagem e medida a corrente. Bem como, medir as distâncias (b e c) que possibilitam o cálculo de

A, área da secção paralelepipedica perpendicular à direcção da corrente. Sendo que a distância (b) caracteriza-se pela largura central do provete e a distância (c) como a espessura do provete.

Com a obtenção de  $R_0$  é facilmente calculável a condutividade eléctrica (S) do material, uma vez que esta propriedade é calculada através do inverso da resistividade eléctrica, tal como indica a Equação 3.2 .

$$S = \frac{1}{R_0} \quad (3.2)$$

Sendo que a unidade da condutividade eléctrica é  $(\Omega \cdot m)^{-1}$  ou  $S \cdot m^{-1}$  [63].

A condutividade caracteriza-se por ser a propriedade de comparação do desempenho eléctrico dos diversos materiais, sendo que estes se subdividem em três categorias : isolantes, semi-condutores e metais. O que origina esta subdivisão é o valor de condutividade eléctrica do material, tal como se pode constatar na Figura 18.

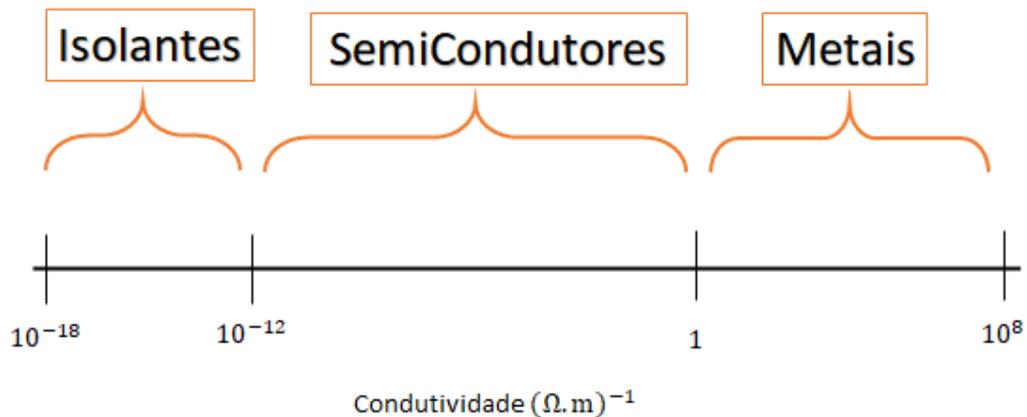


Figura 18 - Categoria eléctrica do material consoante o seu valor de condutividade

Adaptado:[67]

## 4. Apresentação e Discussão de Resultados

Com o seguimento do trabalho laboratorial efectuado como descrito no capítulo anterior, neste capítulo serão analisadas todas as leituras laboratoriais realizadas nos testes delineados, sendo que, tal como o nome do capítulo o indica, serão analisados e discutidos os resultados consoante o pretendido no projeto.

Esta análise abrange as três diferentes caracterizações dos materiais em estudo, o carácter reológico, eléctrico e térmico das amostras.

### 4.1. Definição da Caracterização Reológica

#### 4.1.1. Estudo reológico do processo

Como referido anteriormente, neste subcapítulo avaliou-se o processo de impressão da pasta de solda sobre os PCB's, que foi dividido em 5 passos, com diferentes comportamentos reológicos associados ao processo.

Atendendo que, para a substituição da pasta de solda pelo adesivo condutor é pretendido que o processo não sofra qualquer alterações, pelo que o comportamento reológico deve ser o mais equiparado possível.

Assim sendo, a divisão do processo em 5 diferentes passos reológicos é a seguinte:

- Passo 1 – Aplicação adesivo condutor no PCB;
- Passo 2 – Relaxação do adesivo condutor após sua deposição no PCB;
- Passo 3 – Afastamento do PCB relativamente à tela;
- Passo 4 – Relaxação do adesivo condutor após o afastamento do PCB;
- Passo 5 – Colocação dos componentes electrónicos sobre o adesivo condutor.

Relativamente ao reconhecimento reológico do processo, e para projetar esta etapa de cálculos é essencial o conhecimento das condições impostas ao processo, bem como um padrão de dimensionamento dos PCB's .

As figuras 19, 20 e 21 foram cedidas pela Bosch, pois facultam informações essenciais ao estudo, sendo elas: os parâmetros usados na impressão, bem como os dois

dimensionamentos dos design de PCB's. Desta forma, serão estes os valores usados para os cálculos necessários.

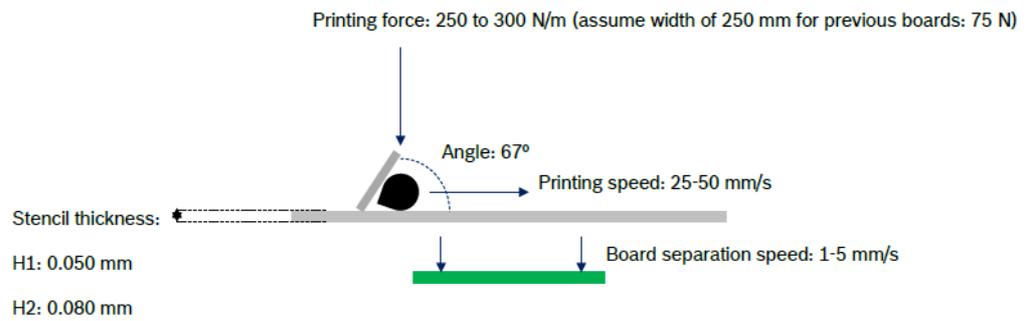


Figura 19 - Condições de processamento da impressão por stencil

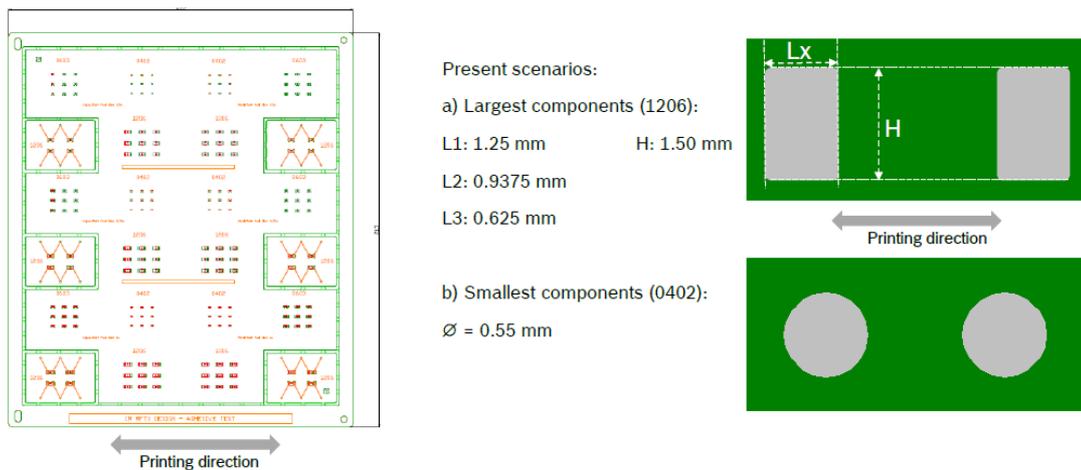


Figura 20 - PCB design A

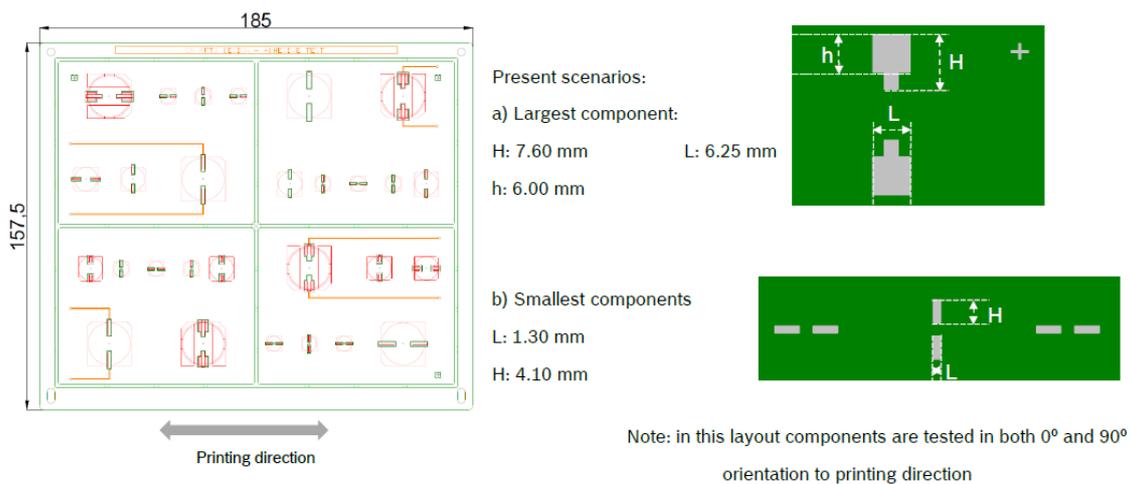


Figura 21 - PCB design B

Os cinco passos reológicos resultantes da avaliação do processo são:

#### 4.1.1.1. Passo 1 – Aplicação do adesivo condutor no PCB

A Figura 22 consiste num protótipo esquemático que simula este passo. Neste passo, a pasta é sujeita a um escoamento de corte, pelo que na sua caracterização reológica será calculado a taxa de corte.

Utilizando a informação ilustrada na Figura 19, é possível verificar que a força exercida pela lâmina é sobre a tela e não sobre a pasta, o que implica que apenas a velocidade de deslocamento tenha efeito reológico sobre a pasta.

Esta forma de contacto entre a lâmina e a tela pode ter um impacto direto na espessura da pasta a ser depositada no PCB, uma vez que a tela pode ter um comportamento de flexão aquando sujeita a esta força, mais concretamente no momento em que a pasta transpõe os orifícios da máscara. O que conseqüentemente pode implicar um menor volume depositado do que o pretendido.

Atendendo que a colocação da quantidade de pasta na tela é de forma manual, e não é possível calcular a espessura de pasta existente sobre a tela, nos cálculos que se seguem, será usado o valor da espessura da pasta depositada no PCB como a espessura da tela a ser usada.

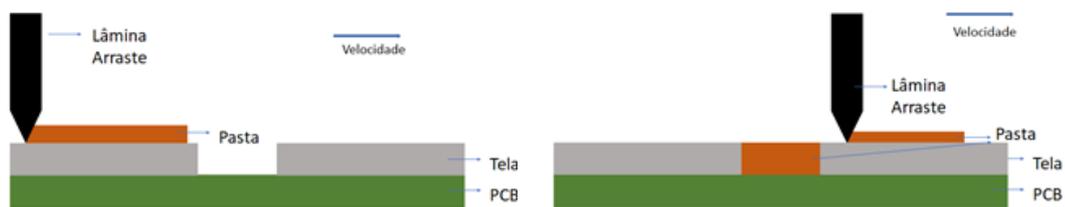


Figura 22 - Esquema ilustrativo da deposição do adesivo sobre o PCB - Passo 1

Neste tópic é irrelevante o tipo de design ou dimensionamento do PCB, pelo que as taxa de cortes serão calculadas para duas espessuras de telas diferentes e para duas velocidades de deslocamento da lâmina, ambos os parâmetros expressos na Figura 19.

A tabela 6 apresenta os resultados de taxas de corte calculados para o passo 1, calculados de acordo com a Equação 4.1:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad (4.1)$$

Em que  $\dot{\gamma}$  é a taxa de corte ( $s^{-1}$ ),  $v$  a velocidade de deslocação da lâmina (mm/s) e  $h$  a espessura da tela (mm).

Tabela 6 - Resultados dos cálculos do Passo 1

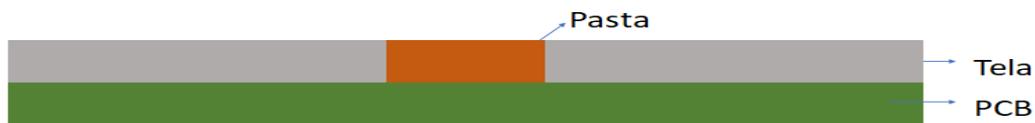
Espessura (mm)	0,05		0,08	
Velocidade (mm/s)	25	50	25	50
Taxa de corte ( $s^{-1}$ )	500	1000	312,5	625

#### **4.1.1.2. Passo 2 – Relaxação do adesivo condutor após a sua deposição no PCB**

A Figura 23 esboça o momento em que pasta (adesivo Condutor) atinge o PCB após trespassar o orifício da tela (máscara) a partir do movimento de arraste imposto pela lâmina.

Após a pasta ser sujeita a um escoamento de corte e aplicada sobre o PCB, esta requer de um tempo de relaxação após excitada. No caso de um sólido este tempo seria nulo, se fosse água este tempo seria infinito, no caso do adesivo, que é um material viscoelástico, terá um comportamento intermédio entre estes.

Este tempo será calculado em laboratório, através do protocolo experimental delineado, e permitirá verificar se este tempo de relaxação da pasta é inferior ao tempo de transição entre o passo 1 e passo 3. Ou seja, se no fim do passo 2 o adesivo condutor já relaxara (recuperou) para proceder ao passo 3, evitando iniciar o passo seguinte sem ainda ter recuperado do passo 2.



*Figura 23 – Esquema ilustrativo do adesivo aplicado sobre o PCB - Passo 2*

#### **4.1.1.3. Passo 3 – Afastamento do PCB relativamente à tela**

Após o adesivo condutor estar depositado sobre o PCB, e ter recuperado estruturalmente, é necessário afastar o PCB da tela, tal etapa é apresentada na Figura 24 que simula o passo 3.

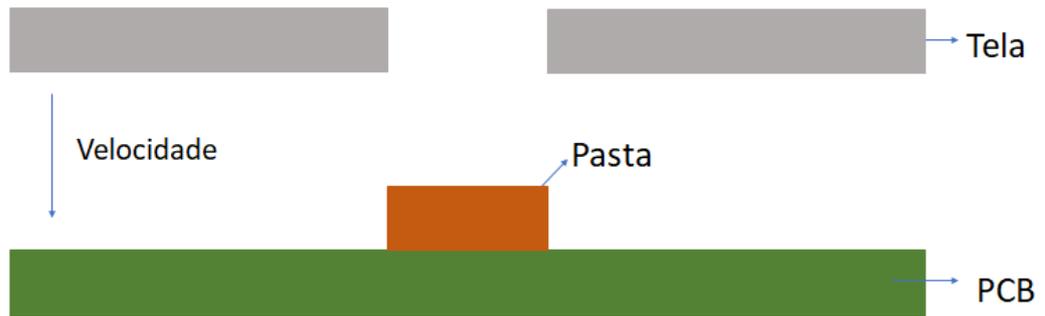


Figura 24 - Esquema ilustrativo do afastamento do PCB - Passo 3

Nesta etapa de afastamento entre o PCB e a tela, a pasta anteriormente depositada é sujeita tal como no passo 1, a um escoamento de corte. Este escoamento de corte surge pela velocidade vertical que inibe um arrastamento da pasta sobre as paredes da tela.

Ao contrário do passo 1, neste passo, o design e dimensionamento do PCB serão dados a ter em conta para os cálculos, bem como as suas duas velocidades de afastamento.

Assim sendo, a seguinte tabela apresenta os diferentes componentes e suas larguras, de ambos os design's apresentados.

Tabela 7- Largura dos componentes

Design A	Largura (mm)
Componente L1	1,25
Componente L2	0,9375
Componente L3	0,625
Componente Ø Pequeno	0,55

Design B	Largura (mm)
Componente L	6,25
Componente L Pequeno	1,3

Em seguida serão apresentados os cálculos relativos às taxas de corte, em cada componente de cada design de PCB, o mesmo procedimento adotado no passo 1.

Será novamente usada a equação da taxa de corte, mas neste caso em concreto o parâmetro  $h$  é relativo à largura dos componentes, enquanto que  $v$  é a velocidade de afastamento do PCB da máscara (consideradas duas velocidades nos cálculos).

Desta forma, e atendendo à existência de dois design's, os valores obtidos para as taxas de corte são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 - Cálculos relativos ao Passo 3

Design A								
Componente	L1		L2		L3		Ø Pequeno	
Velocidade (mm/s)	1	5	1	5	1	5	1	5
Taxa de corte (s <sup>-1</sup> )	0,8	4	1,07	5,33	1,6	8	1,8	9,1

Design B				
Componente	L		L Pequeno	
Velocidade (mm/s)	1	5	1	5
Taxa de corte (s <sup>-1</sup> )	0,16	0,8	0,77	3,85

#### 4.1.1.4. Passo 4 – Relaxação do adesivo condutor após o afastamento do PCB

Este passo assemelha-se ao passo 2, apenas acontecem em circunstâncias diferentes e condições diferentes. Assim sendo, tal como no segundo passo, o cálculo deste tempo de relaxação será proveniente dos resultados experimentais, advém de uma análise laboratorial.

A Figura 25 retrata a circunstância deste momento, caracteriza-se pelo passo em que o adesivo condutor recupera do arrastamento proveniente do afastamento do PCB da tela. Este tempo de relaxação baseia-se no tempo de recuperação da pasta para estímulos mecânicos a que fora sujeita no passo 3.

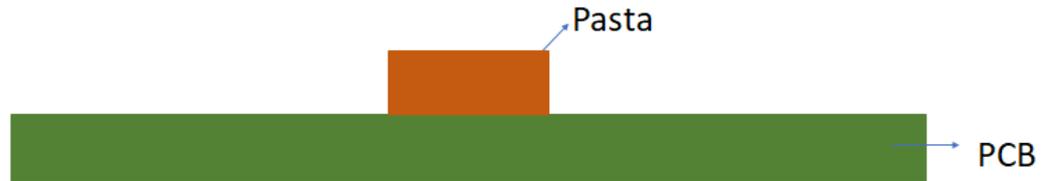


Figura 25 - Esquema ilustrativo da relaxação do adesivo condutor no PCB - Passo 4

#### 4.1.1.5. Passo 5 – Colocação dos componentes eletrônicos sobre o adesivo condutor

Este último passo restringe-se à colocação dos componentes elétricos sobre o adesivo condutor aplicado no PCB. Este processo requer uma força sobre o componente, que garante uma boa fixação do componente ao PCB, proporcionando uma distribuição uniforme da pasta sobre a área de contacto do componente, como é representado na Figura 26.

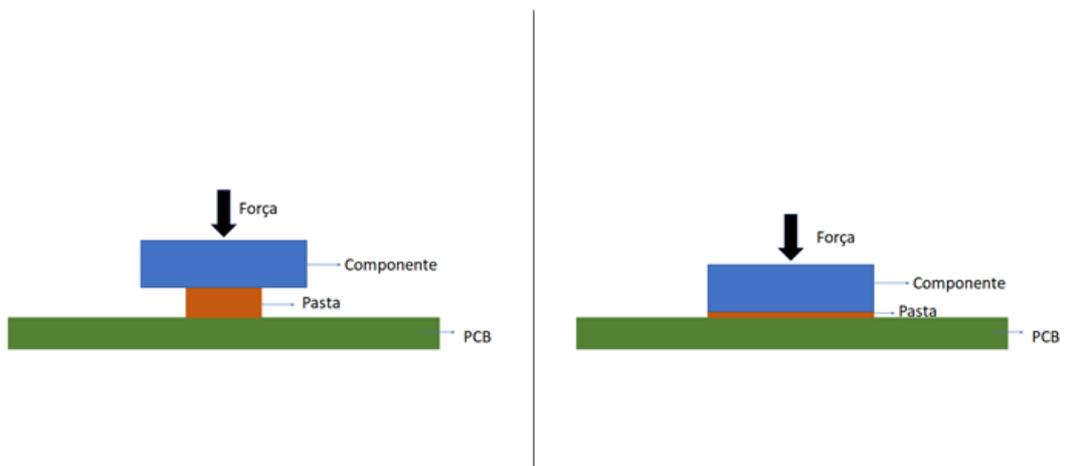


Figura 26 - Esquema ilustrativo do acoplamento do componente eletrônico ao PCB - Passo 5

Neste passo, a colocação do componente sobre a cola, mais concretamente a força que este exerce sobre a cola submete esta a um regime de escoamento extencional. Logo, será calculado a tensão ( $\sigma$ ) por forma a verificar se a tensão imposta na pasta é superior à tensão de cedência desta, garantindo desta forma o seu espalhamento.

Os cálculos das tensões são efectuados usando a seguinte fórmula (Equação 4.2):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4.2)$$

Onde,  $F$  (N) é a força exercida sobre o componente elétrico e  $A$  ( $mm^2$ ) é a área de superfície deste em contacto com o adesivo.

Para estes cálculos foi usada a informação cedida pela Bosch relativamente à força exercida para aplicação dos componentes, situada num intervalo entre os 2 e 15 N, pelo que foram usados ambos os valores para se proceder aos cálculos. Relativamente às áreas dos componentes, estas foram calculadas para os dois designs e para cada tipo de componente.

Considerando as suas áreas e as duas forças de aplicação do componente, são apresentados na Tabela 9 os cálculos das tensões de todos os componentes.

Tabela 9 - Resultados cálculos Passo 5

Design A								
Componente	L1		L2		L3		Ø Pequeno	
Área ( $mm^2$ )	1,88		1,41		0,94		0,24	
Força (N)	2	15	2	15	2	15	2	15
Tensão ( $N/mm^2$ )	1,06	7,98	1,42	10,64	2,13	15,96	8,33	62,5

Design B				
Componente	L		L Pequeno	
Área ( $mm^2$ )	40		5,33	
Força (N)	2	15	2	15
Tensão ( $N/mm^2$ )	0,05	0,375	0,375	2,81

#### 4.1.2. Desenho do Protocolo Experimental

Após o estudo do processo e das suas condições apresentadas no subcapítulo anterior, o planeamento do protocolo experimental da caracterização reológica fica mais acessível e compreensível.

O principal intuito do estudo dos adesivos apresentadas é entender o seu comportamento reológico quando sujeitos a pressões (entre 50 kPa e 62,6 MPa, ver

Tabela 9) e taxas de corte (entre  $0,16$  e  $1000\text{ s}^{-1}$ , ver Tabelas 6 e 8), intervalos de valores que foram anteriormente analisados e calculados consoante as condições reológicas associadas ao processo de aplicação da pasta de solda nos PCB's por stencil.

Da literatura e do conhecimento científico apresentado no capítulo do estado de arte, sabe-se que as pastas são sólidos com módulos de elasticidade, tensão de cedência e viscosidade não Newtoniana. Assim sendo, é da conveniência do processo serem analisadas tais funções reológicas das pastas, bem como o seu tempo característico da resposta viscoelástica a uma excitação (sendo esta uma tensão, deformação e/ou fluxo associada aos passos 1, 3 e 5).

Outro tempo que tem de ser analisado consoante as características deste material, é o tempo característico de recuperação da pasta após cessamento da excitação reológica (passos 2 e 4).

Por todos estes fatores e necessidades de estudo anteriormente enunciados, foi delineado um protocolo reológico experimental baseado nos 5 passos a que as pastas estarão sujeitas quando aplicadas e processadas nos PCB's.

Este protocolo experimental foi executado no reómetro rotacional (ARG2, TA Instruments, equipado de discos paralelos em alumínio de 40 mm de diâmetro, e riscados para limitar o escorregamento da pasta nos discos) baseando-se em 5 testes todos eles efetuados à temperatura ambiente.

O protocolo experimental executado para os 5 passos consiste:

- ✓ Passo 1: Inicialmente o primeiro teste é o “peak hold step”, onde é aplicado num período de 2 minutos uma taxa de corte constante para um valor de  $0.5\text{ s}^{-1}$ . A resposta da pasta (a viscosidade) é medida ao longo dos 2 minutos, e permite medir o tempo necessário para a pasta se ajustar ao fluxo de corte.

O intuito deste passo é permitir rejuvenescer a amostra em estudo, isto é, eliminar a história mecânica associada à colocação desta no reómetro. Assim sendo, estamos a uniformizar a história mecânica de cada amostra com uma taxa de corte controlada, aplicada num tempo constante.

A figura 27 ilustra o gráfico obtido relativo aos parâmetros deste passo para a amostra SAC 305 para um gap de 300 microns, em que se apresenta a variação da viscosidade ao longo do tempo.

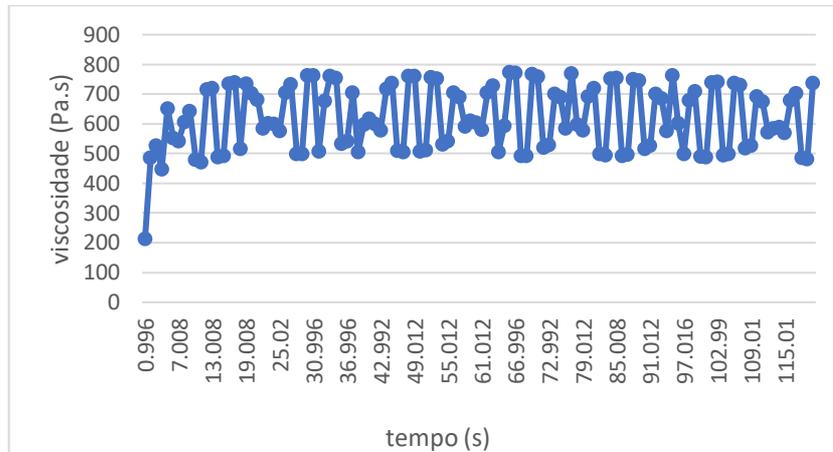


Figura 27 - Gráfico Passo 1 para SAC 305 Gap 300

- ✓ Passo 2: O segundo teste consiste na aplicação de uma deformação sinusoidal de pequena amplitude (0,5%) e de uma frequência constante de 1 Hz, durante num período de 5 minutos (“time sweep test”). A resposta da pasta é monitorizada ao longo do tempo de forma a avaliar a cinética de recuperação da mesma após o fluxo com taxa de corte de  $0,5 \text{ s}^{-1}$ .

A Figura 28 ilustra o gráfico obtido relativo aos parâmetros deste passo, para a amostra SAC 305 para um gap de 300 microns, apresentando os valores de  $G'$  e  $G''$  ao longo do tempo.

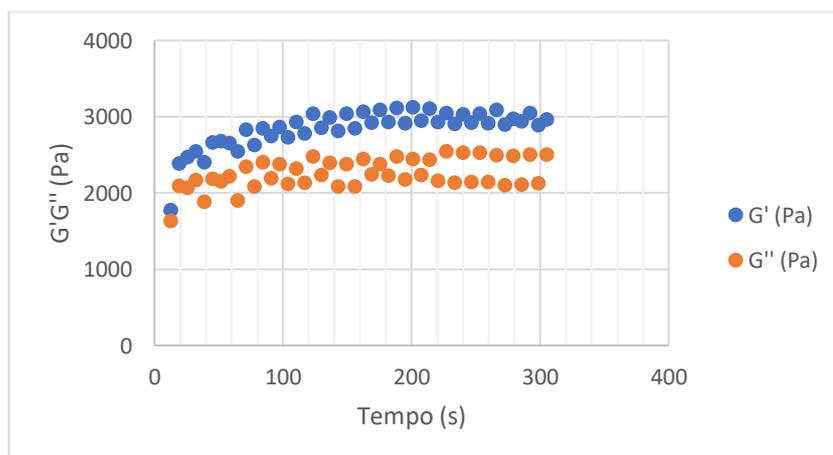


Figura 28 – Gráfico Passo 2 para SAC 305 Gap 300

- ✓ Passo 3: O terceiro teste reológico respalda-se numa rampa em frequência de uma deformação sinusoidal de pequena amplitude (0,5%). Sendo que, este se inicia com uma frequência de 100 Hz e termina para uma frequência de 0,1 Hz.

Este teste permite obter os espectros mecânicos das pastas submetidas ao ensaio.

Na figura 29, verifica-se a resposta de  $G'$  e  $G''$  para diferentes frequências no gráfico obtido dos parâmetros deste passo para a amostra SAC 305 num gap de 300 microns. Assim se avalia o carácter sólido viscoelástico da pasta, com o valor do módulo  $G'$  a baixa frequência.

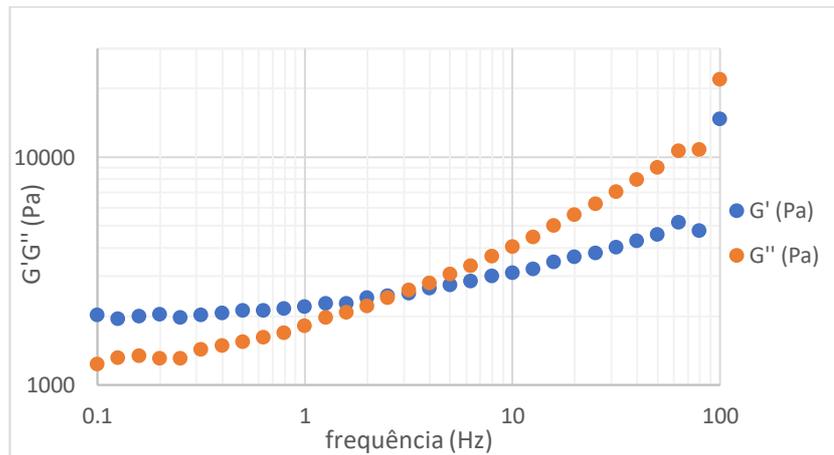


Figura 29 - Gráfico Passo 3 para SAC 305 Gap 300

- ✓ **Passo 4:** O quarto teste do protocolo reológico possibilita obter as curvas de fluxo das pastas, pois neste a variável de controlo é a tensão de corte, iniciando num valor na ordem dos 150 Pa e terminando para uma tensão de corte de cerca de 2000 Pa. Para cada valor na rampa, a tensão é aplicada durante o tempo necessário para a leitura de uma viscosidade constante (com 5% de tolerância de variação ao longo de um mínimo de 20 segundos).

O gráfico da Figura 30 ilustra as tensões medidas a diferentes taxas de corte da amostra SAC 305 num gap de 300 microns, para as condições protocoladas deste passo.

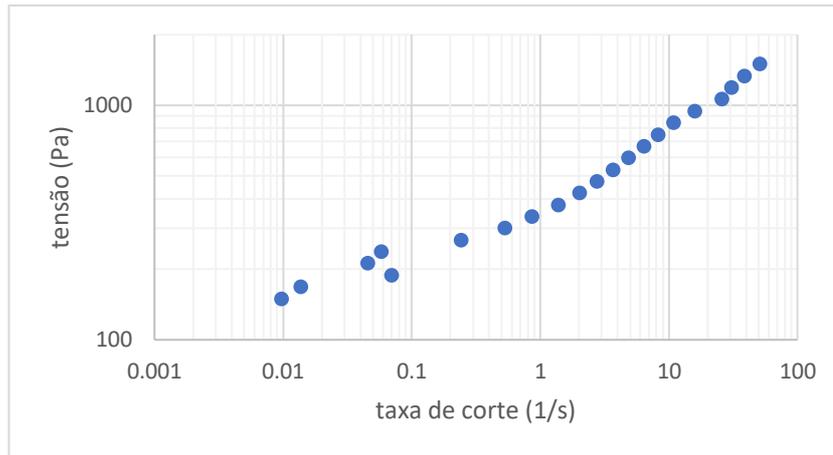


Figura 30 - Gráfico Passo 4 para SAC 305 Gap 300

- ✓ Passo 5: Por fim e não menos importante, o último teste é novamente um “time sweep test”, com uma duração de 10 minutos em que o parâmetro de controle é uma deformação de 0,1%.

A figura 31 apresenta o gráfico obtido da amostra SAC 305 para um gap microns, sujeito às condições experimentais protocoladas para este passo.

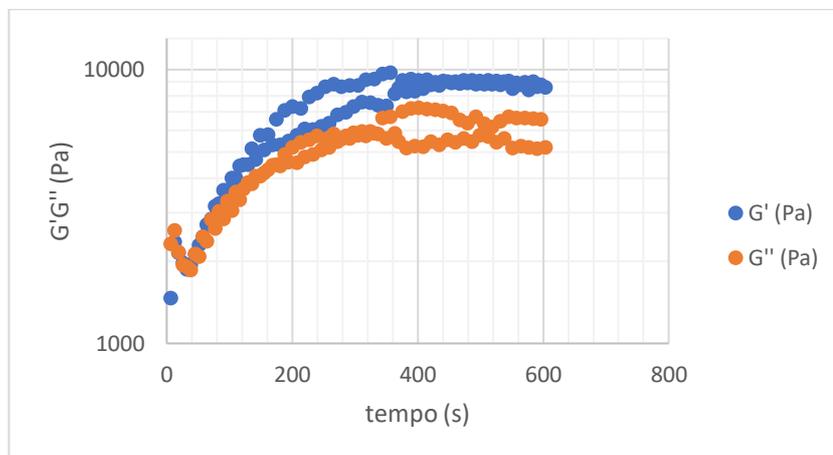


Figura 31 - Gráfico Passo 5 para SAC 305 Gap 300

É necessário expor que antes de se proceder à sequência de passos anteriormente apresentados, mais concretamente anteriormente ao passo 1, existe um passo designado “passo 0”, que engloba a colocação da amostra em estudo entre os discos do reómetro, que posteriormente são ajustados para a espessura de estudo

pretendida, e que no fim é removido todo o excesso de amostra que advém deste ajuste de espessura. Após esta preparação laboratorial é que advém a sequência dos passos 1,2,3,4 e 5.

Em seguimento da apresentação e explicação do protocolo experimental delineado, surge sequencialmente as Figuras 27, 28, 29, 30 e 31 apelativas ao estudo da amostra comercial para um Gap de 300 microns, que representam os gráficos traçados em cada um dos passos do protocolo, visando a clarificação da abordagem adotada.

Com o seguimento de tratamento dos dados dos testes protocolados para a amostra SAC 305, é possível verificar nos seus gráficos que esta amostra se trata de um sólido viscoelástico (com um módulo de elasticidade de cerca de 2000 Pa, ver o patamar a baixa frequência do módulo de elasticidade  $G'$  na Figura 28) que recupera do fluxo em 200 segundos (ver cinética na Figura 31), e apresenta uma tensão de cedência de pelo menos 200 Pa (ver o patamar em tensão para baixas taxas de corte na Figura 30).

## 4.2. Caracterização Reológica

### 4.2.1. Espectro Mecânico

Em seguimento do protocolo, mais concretamente no teste 3, é possível obter os gráficos de espectros mecânicos das amostras. Na análise do teste, é representado a variação do módulo de elasticidade ( $G'$ ) e do módulo de viscosidade ( $G''$ ) em função da diminuição das frequências impostas no ensaio (de 100 para 0,1 Hz).

Fazendo uso de todas as amostras submetidas aos ensaios reológicos delineados, e incidindo apenas em duas espessuras de análise (300 e 800 microns) obtiveram-se os seguintes gráficos:

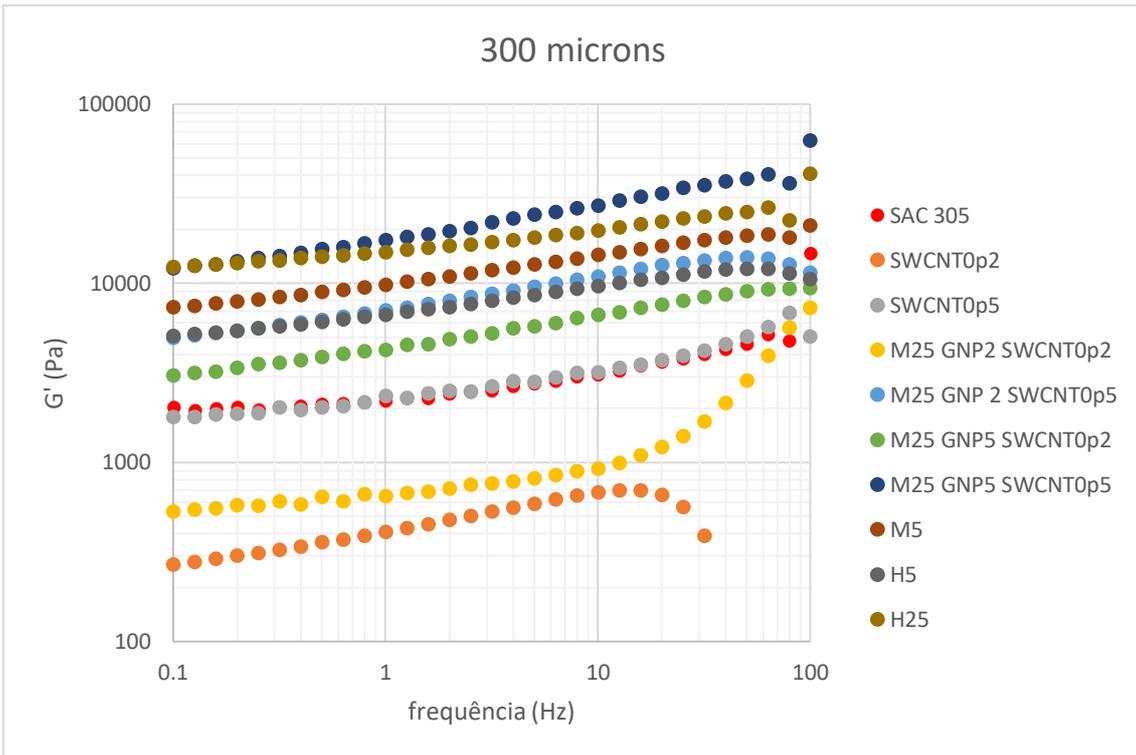


Figura 32 - Espectro Mecânico ( $G'$  vs frequência) para Gap 300

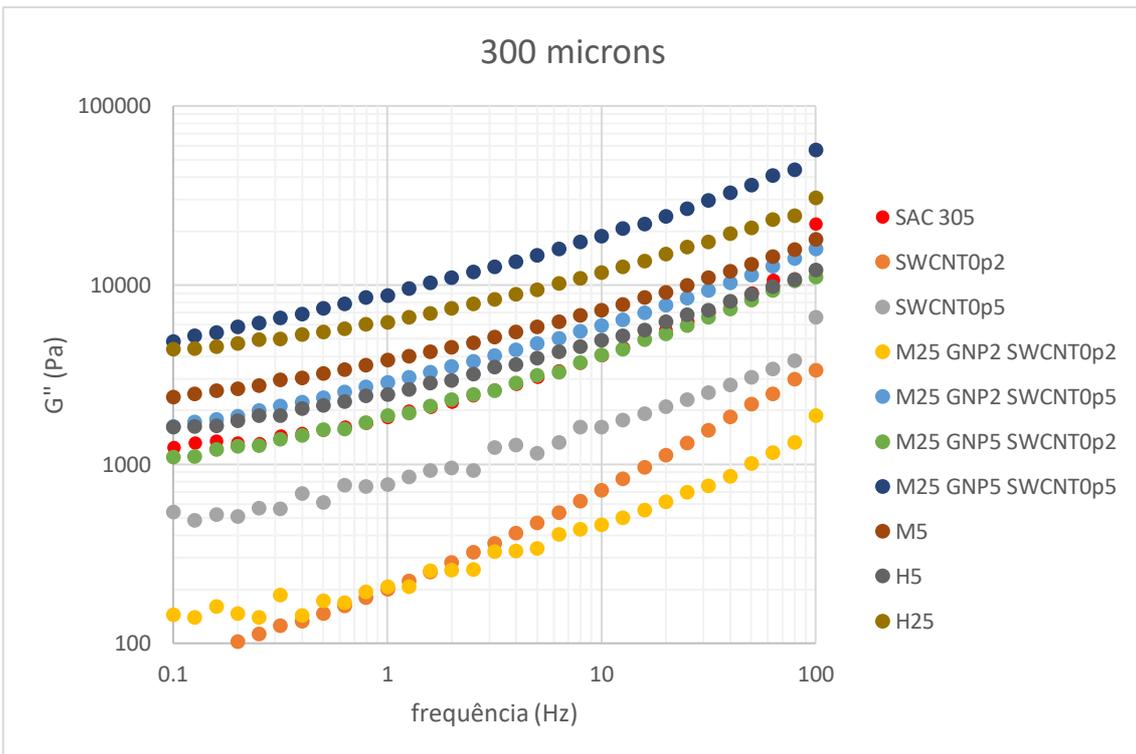


Figura 33 - Espectro Mecânico ( $G''$  vs frequência) para Gap 300

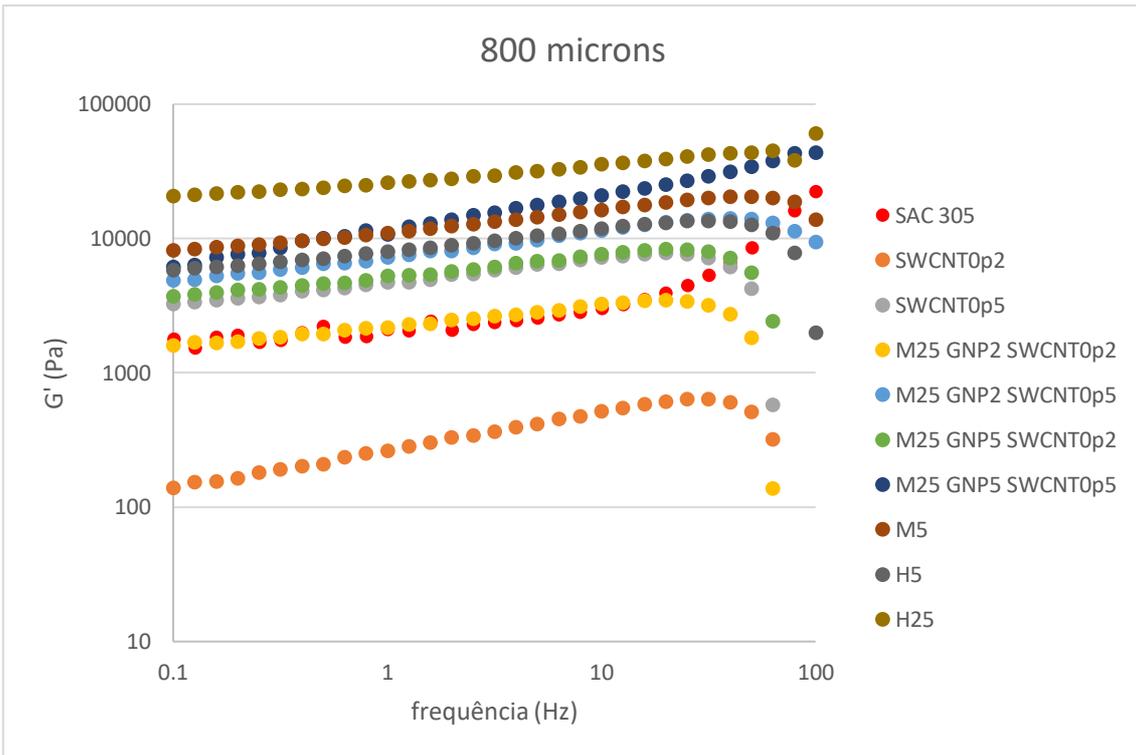


Figura 34 - Espectro Mecânico ( $G'$  vs frequência) para Gap 800

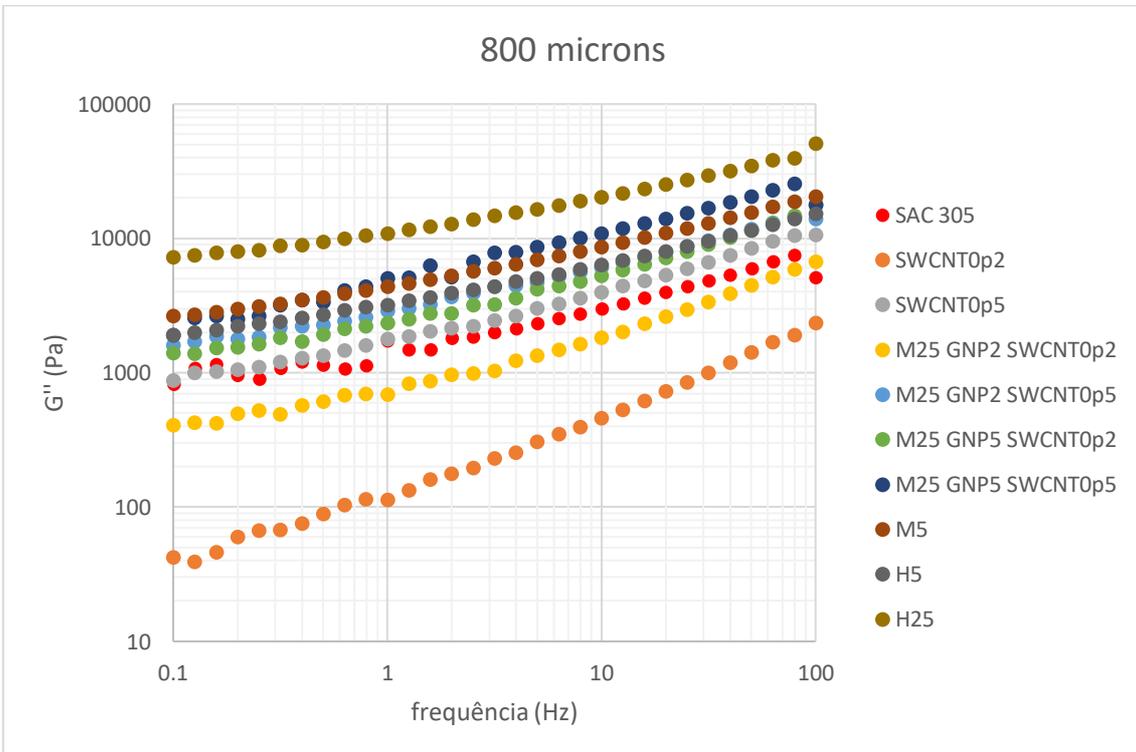


Figura 35 - Espectro Mecânico ( $G''$  vs frequência) para Gap 800

Com base na análise dos gráficos anteriores (Figura 32, 33, 34 e 35), mais concretamente na medição de  $G'$  a uma frequência de 0,1 Hz, obtém-se um valor designado por  $G_0$ , que possibilita quantificar a elasticidade de cada formulação.

Reportando os valores de  $G_0$  das amostras em função das suas composições, novamente para as espessuras de 300 e 800 microns obtém-se o seguinte gráfico.

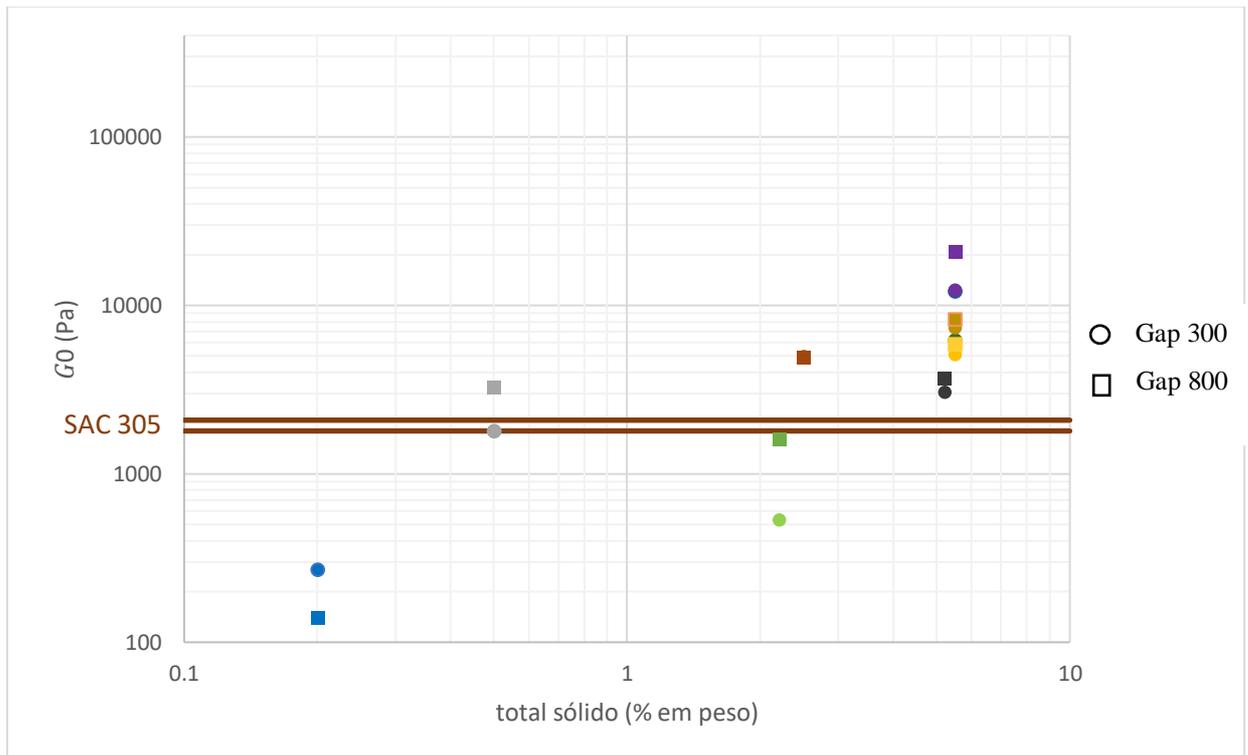


Figura 36 – Efeito do conteúdo total em carbono sobre a elasticidade das pastas

Como, na análise do gráfico da Figura 36 existem secções consideradas de leitura dificultada, por forma a consolidar a sua análise pode-se explorar a Tabela 10, aonde se encontram tabelados os dados originários do gráfico.

É necessário clarificar que a percentagem em sólido indica o somatório da quantidade de percentagem dos elementos nas matrizes, ou seja, considera-se o somatório da percentagem de GNP e SWCNT, ou em certos casos apenas a percentagem de SWCNT adicionada nas amostras.

Tabela 10 - Efeito do conteúdo total em carbono sobre a elasticidade das pastas

	% total em sólido	$G_0$ (Pa)	
		Gap 300 microns	Gap 800 microns
<b>SAC 305</b>	---	<b>2038</b>	<b>1796</b>
SWCNT0p2	0,2	268,9	138,8
SWCNT0p5	0,5	1790	3276
M25 GNP2 SWCNT0p2	2,2	531,6	1604
M25 GNP2 SWCNT0p5	2,5	4985	4876
M25 GNP5 SWCNT0p2	5,2	3056	3700
M25 GNP5 SWCNT0p5	5,5	12110	6172
M5	5,5	7376	8179
H5	5,5	5084	5840
H25	5,5	12360	20830

Usando novamente a pasta comercial (SAC 305) como ponto de referência para as propriedades reológicas pretendidas ao processo, a análise da elasticidade das amostras pode ser constatada através da análise do gráfico (Figura 36) e da tabela 10.

O pretendido, é detetar as amostras que mais se assemelham aos valores registados da SAC 305, e como tal, é possível verificar que as formulações que apresentam uma elasticidade da mesma ordem de grandeza que esta, são: SWCNT0p5, M25 GNP2 SWCNT0p5 e M25 GNP5 SWCNT0p2.

Para as restantes formulações foi possível constatar que existem amostras que não são suficientemente elásticas (SWCNT0p2 e M25 GNP2 SWCNT0p2) e amostras que apresentam valores de elasticidade demasiado elevados ( M25 GNP5 SWCNT0p5, M5, H5 e H25). É necessário expor que relativamente à análise realizada, e incidindo sobre estas seis formulações, não é perfeitamente conclusivo que estas não possam ser processadas com sucesso, uma vez que nesta análise são tratadas propriedades elásticas ao repouso.

Com os módulos representados no gráfico da Figura 36 e na tabela 10, pode-se proceder a um estudo em que é possível calcular a deformação  $\gamma$  da pasta, resultante da aplicação da tensão  $\sigma$  exercida no passo 5. Para tal, e assumindo a validade da equação de Hooke para o passo 5:

$$\sigma = G_0\gamma \quad (2.4)$$

Com o seguimento deste raciocínio, em que se usa os valores máximo e mínimo de tensão calculados no passo 5 ( 62,6 MPa e 50 KPa) e com os valores de  $G_0$  de cada amostra para uma espessura de 300 microns, é possível prever a percentagem de deformação a que cada amostra será sujeita ao passo. Para tal, todos os cálculos foram realizados e serão expressos na Tabela 11, os resultados da deformação (em percentagem) de cada amostra a uma tensão de 62,6 MPa e uma tensão de 50 KPa.

*Tabela 11 - Deformações (em %) das pastas na aplicação dos componentes no passo 5*

Amostras	$\sigma = 62,6 \text{ MPa}$	$\sigma = 50 \text{ KPa}$
SAC 305	307	0,25
SWCNT0p2	2328	1,86
SWCNT0p5	350	0,28
M25 GNP2 SWCNT0p2	1176	0,94
M25 GNP2 SWCNT0p5	126	0,10
M25 GNP5 SWCNT0p2	205	0,16
M25 GNP5 SWCNT0p5	51,7	0,04
M5	85	0,07
H5	123,13	0,10
H25	51	0,04

Atendendo aos cálculos esboçados na tabela 11 e com a realidade do material em causa, é perceptível verificar que para uma tensão de 62,6 MPa as deformações são demasiado elevadas para a pasta não quebrar, uma vez que para suspensões concentradas de partículas o regime de viscoelasticidade linear acaba para tipicamente 10 % de deformação da pasta [53]. Na tabela 11, podemos verificar que a amostra que regista uma deformação menor para uma tensão de 62,6 MPa é a H25, com 51% de

deformação, o que excede em larga escala os 10% de deformação que a pasta teoricamente aguenta.

Para as deformações verificadas na tensão menor ( $\sigma = 50$  KPa), verifica-se que todas as amostras deformam menos que 10%, pelo que se pode admitir que as amostras deformam-se sem quebra ou cedência.

As curvas de fluxo vão ajudar a determinar se as tensões em jogo no passo 5 são superiores a tensão de cedência das pastas, e logo se as mesmas fluem ou simplesmente deformam-se neste passo.

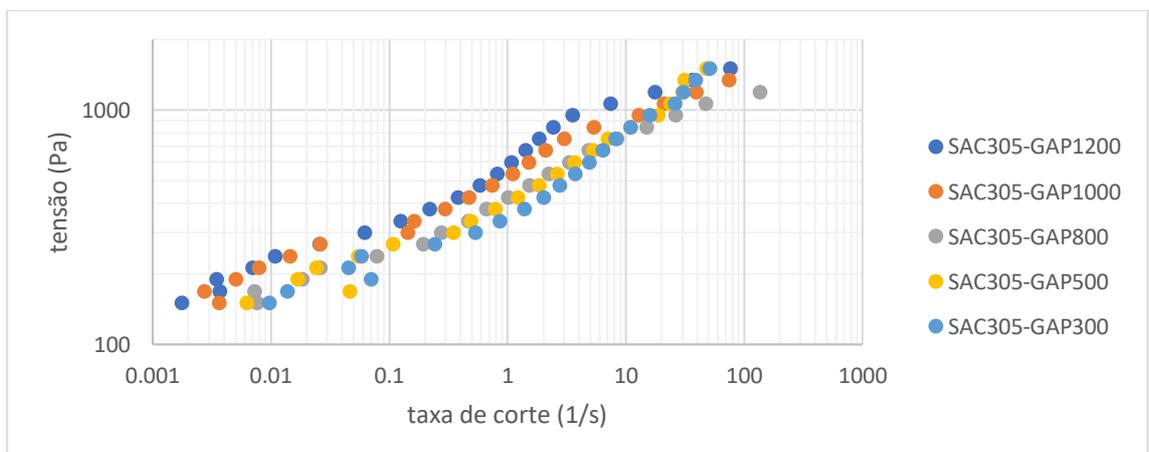
#### 4.2.2. Curvas de Fluxo

Por forma a conhecer o comportamento do adesivo em estudo foi necessário uma análise reológica das suas formulações produzidas, procedeu-se a testes reológicos, bem como uma análise individual das suas curvas de fluxo (para diferentes gaps testados).

Todos os gráficos de curvas de fluxo obtidos para as formulações após a sua produção laboratorial podem ser consultados nos Anexos C deste documento.

Um factor de extrema importância e relevância para o processo comparativo foi a análise reológica sujeita à pasta SAC 305, pasta comercial usada em “chão de fábrica”, que garante as propriedades reológicas pretendidas para o processo de manufatura da solda nos PCB's. Por estes motivos, esta pasta será usada como um padrão reológico para as análises e conclusões das formulações estudadas.

As curvas de fluxo obtidas para esta são apresentadas na Figura 37:



Em prol da análise da Figura 37, e em todos os outros gráficos de curvas de fluxo, pôde-se constatar que a diminuição do gap implica a sequencial diminuição dos valores de tensões registados para as mesmas taxas de corte. O efeito da espessura da amostra sobre a resposta reológica da mesma pode ter duas origens: o escorregamento do material sobre o disco de alumínio, e/ou uma localização do fluxo dentro da pasta.

As Pastas (mais especificamente as suspensões coloidais com altas frações volumicas de partículas) são associadas como materiais de elevada complexidade de estudo a nível reológico, essencialmente associado a fatores de escorregamento na parede, tixotropia, migração de partículas, sedimentação das mesmas, localização da deformação ou bandas de deformação que proporcionam um fluxo espacialmente não homogéneo da amostra [53].

Com a submissão das amostras ao reómetro rotacional, estas serão depositadas entre dois pratos paralelos, sendo que o prato superior é sujeito a um movimento rotacional enquanto que o prato inferior é fixo. Pelo que, tal fator pode induzir o efeito de localização da deformação ou bandas de deformação, ou seja, quando se tem uma tensão acima da tensão crítica a pasta começa a se quebrar e a estruturar de tal forma que esta se “reparte” em duas camadas. Nesta, é verificada duas velocidades de corte diferentes, para a camada superior (próxima do prato rotativo) é verificada uma velocidade de corte mais elevada que a velocidade verificada na camada inferior (próxima do prato fixo). Tal, origina duas bandas com duas viscosidades diferentes.

No caso do escorregamento, é sabido que para uma mesma tensão, a taxa de corte cresce linearmente com o inverso da espessura [64]. Tal não acontece na maioria das amostras testadas, pelo que podemos descartar problemas de escorregamento das pastas.

Mas provavelmente, a localização da deformação ou bandas de deformação que proporcionam um fluxo espacialmente não homogéneo da amostra (ver Mewis e Wagner 2012 para detalhes, Mewis J., Wagner N.J. Colloidal suspension rheology. NewYork: Cambridge University Press; 2012. Capítulo 9) explicam o efeito da espessura reportado na Figura 37.

Assim sendo, e por forma a facilitar a análise, realizou-se um gráfico de curvas de fluxo onde se incide todas as formulações produzidas, bem como a pasta SAC 305, mas apenas foram reportadas curvas obtidas para o maior e menor gap.

O gráfico obtido foi o seguinte:

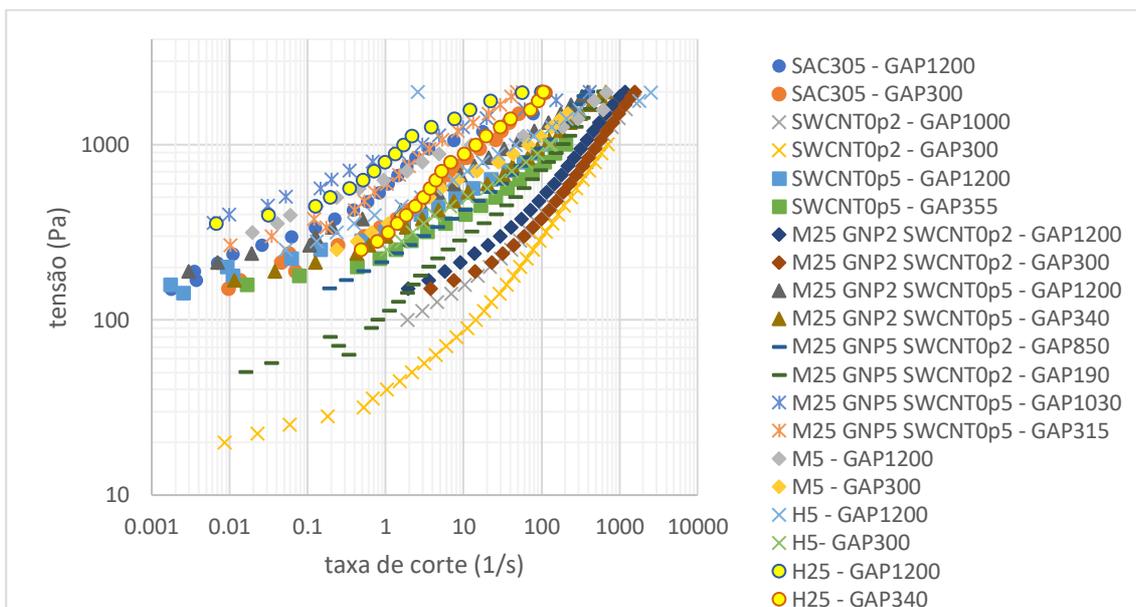


Figura 38 - Curvas de Fluxo de todas as formulações para o maior e menor Gap testado

Devido à dificuldade de leitura do gráfico da Figura 38, e em seguimento do raciocínio anterior, optou-se por simplificar a análise dos resultados reológicos obtidos ao longo do relatório, considerou-se o uso apenas dos resultados para duas espessuras, sendo estas 300µm e 800 µm.

As curvas de fluxo medidas com espessuras de amostras aproximadas dos 800 microns são apresentada na Figura 39, o que permite uma primeira comparação entre as formulações.

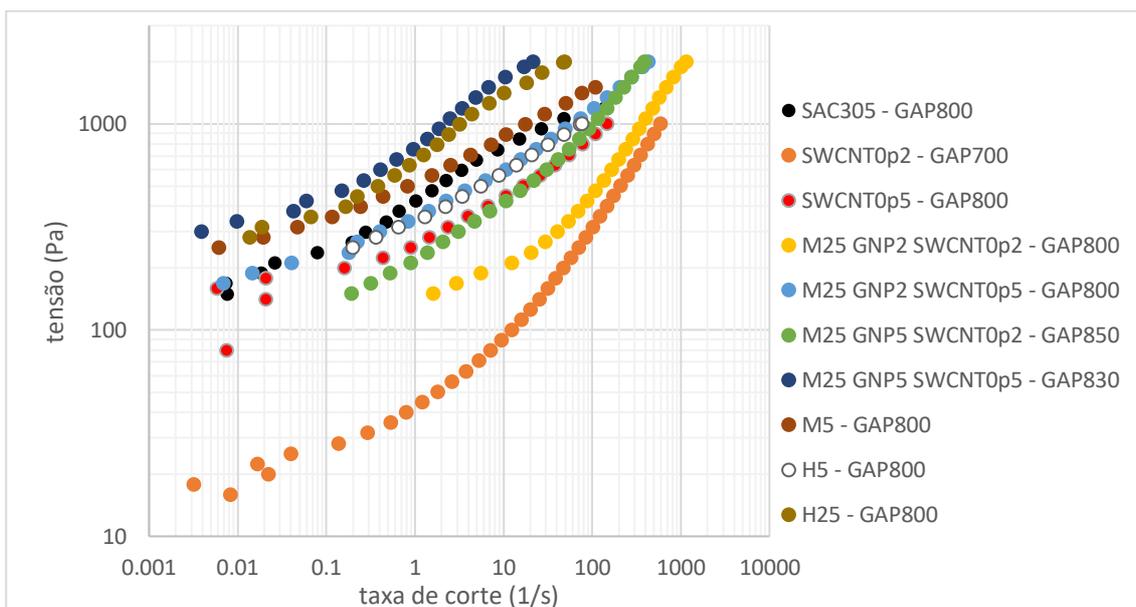


Figura 39 - Curvas de Fluxo de todas as formulações para um Gap ≈ 800 µm

O mesmo processo foi repetido mas com a particularidade de ser para uma espessura de 300 microns (Figura 40).

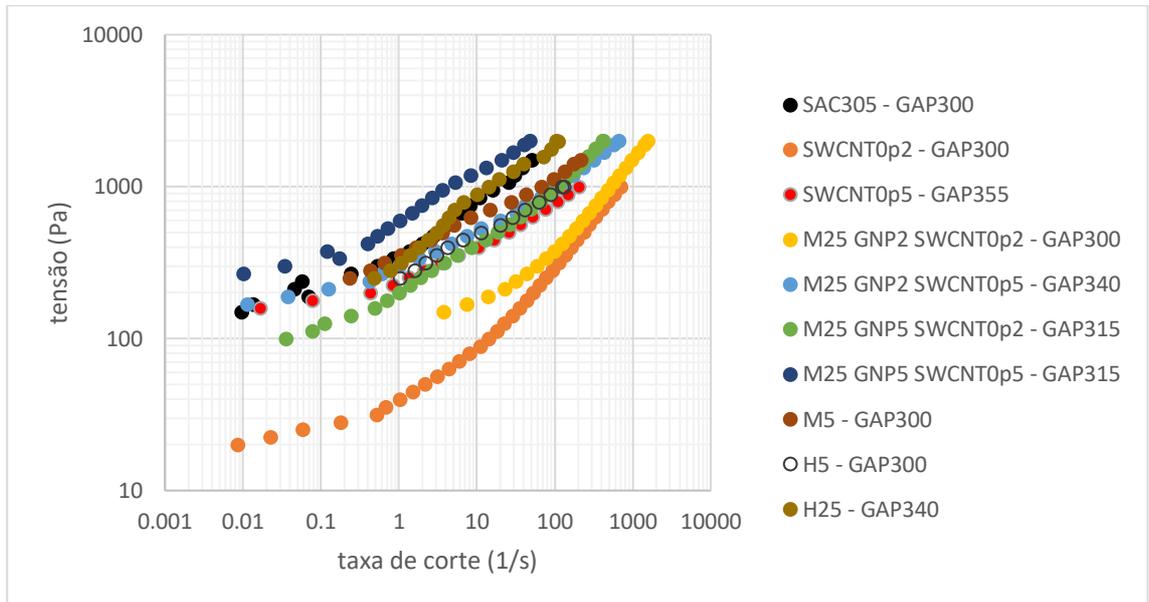


Figura 40 - Curvas de Fluxo de todas as formulações para um Gap  $\approx 300 \mu\text{m}$

Incidindo a análise sobre as duas figuras anteriores (Fig. 39 e 40), e usando a amostra SAC 305 como padrão, pode-se constatar que a formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 é a curva de fluxo mais próxima do padrão em todo o seguimento da curva, para ambas as espessuras da pasta.

Sendo que, procedendo-se a uma análise específica a cada espessura, é perceptível verificar que para um Gap de 800 microns as amostras H5, SWCNT0p5 e M5 também apresentam semelhanças com a curva de fluxo da pasta referência.

A H5 tem muita proximidade com a curva de fluxo da SAC 305 para esta espessura, em contrapartida não se verifica a mesma conclusão para uma espessura de 300 microns. As curvas SWCNT0p5 e M5 também se aproximam da curva de fluxo padrão, a formulação SWCNT0p5 aproxima-se quando são registados valores de taxas de corte mais baixos (inferiores a cerca de  $0,7\text{s}^{-1}$ ) enquanto que a formulação M5 tem um comportamento contrário, aproxima-se da curva padrão apenas para taxas de corte superiores a  $1\text{s}^{-1}$ .

Para uma espessura de 300 microns, e para além da formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 constatou-se proximidade de comportamento reológico entre a SAC305 e as formulações H25 e M5.

Para a H25 numa espessura de 300 microns verifica-se uma semelhança brutal com a pasta referência, o que é totalmente contraditório quando se analisa as mesmas curvas de fluxo para um Gap de 800 microns. Em relação à formulação M5, é um fato igualmente contraditório face a um papel comparativo com a análise realizada para o outro gap, neste caso esta formulação apresenta semelhanças com a pasta referência para taxas de corte inferiores a cerca de  $5 \text{ s}^{-1}$ .

Consolidando com as abordagens anteriormente enunciadas, em carácter reológico é perceptível verificar que a formulação **M25 GNP2 SWCNT0p5** apresenta características reológicas de maior semelhança e compatibilidade com a pasta comercial (SAC 305).

#### **4.2.2.1. Curvas de Fluxo em amostras congeladas**

O próximo tópico a ser abordado, é a questão de armazenamento das formulações e sua eventual preservação das características físicas. Pelo que, foi realizado o estudo através de gráficos de curvas de fluxo para as formulações sujeitas a um período de congelação de 90 dias. Esses gráficos encontram-se apresentados em Anexos C.

Não foi apenas para um período de 90 dias que se realizaram testes, devido à situação pandémica e ao fecho da Universidade, submeteu-se testes para um período de congelação para 28 dias da amostra M25 GNP 2 SWCNT0p5 e testes para um período de congelação de 61 dias para a amostra H5.

Para o período de 28 dias de congelação da amostra M25 GNP 2 SWCNT0p5, e procedendo a uma análise das curvas de fluxo desta amostra para um período congelado e um período sem congelamento, para o mesmo gap (800 microns), obteve-se o seguinte gráfico:

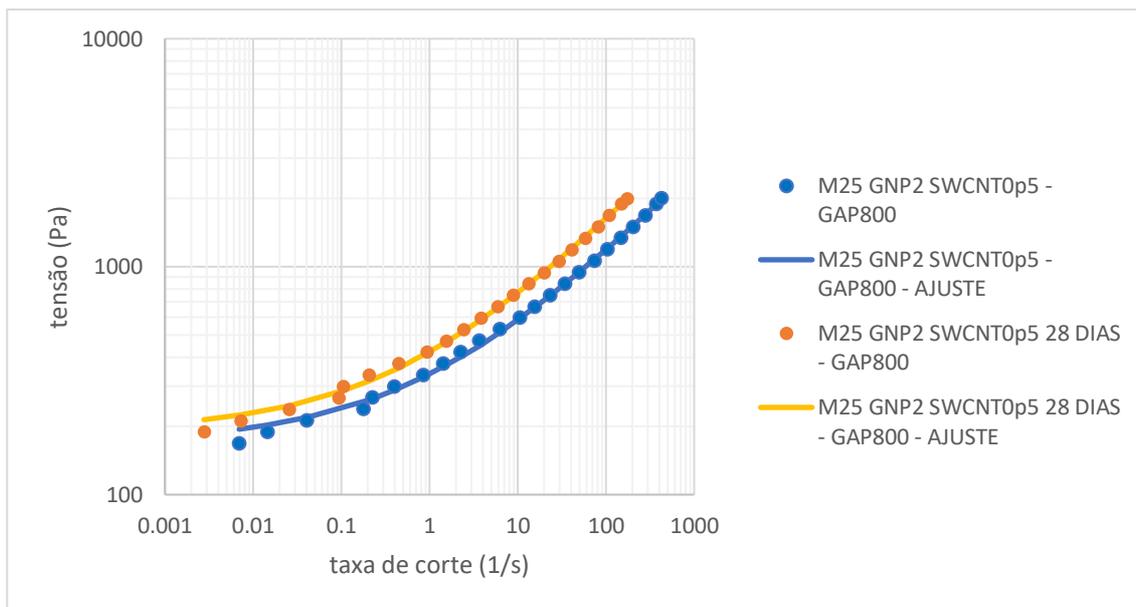


Figura 41 - Comparação de curvas de fluxo Gap 800 num registo de 28 dias congelação

Da análise do gráfico da Figura 41, e devido à proximidade das curvas de fluxo é conclusivo que não houve uma variação significativa das propriedades reológicas da pasta quando sujeita a um período de congelação de cerca de um mês. Verificando-se uma viscosidade de 338 Pa.s para uma taxa de corte de  $1 \text{ s}^{-1}$ , antes da congelação, e uma viscosidade de 424 Pa.s após 28 dias de congelação, para a mesma taxa de corte.

Tal conclusão também pode ser comprovada para um gap de 300 microns da mesma amostra, exposto no seguinte gráfico:

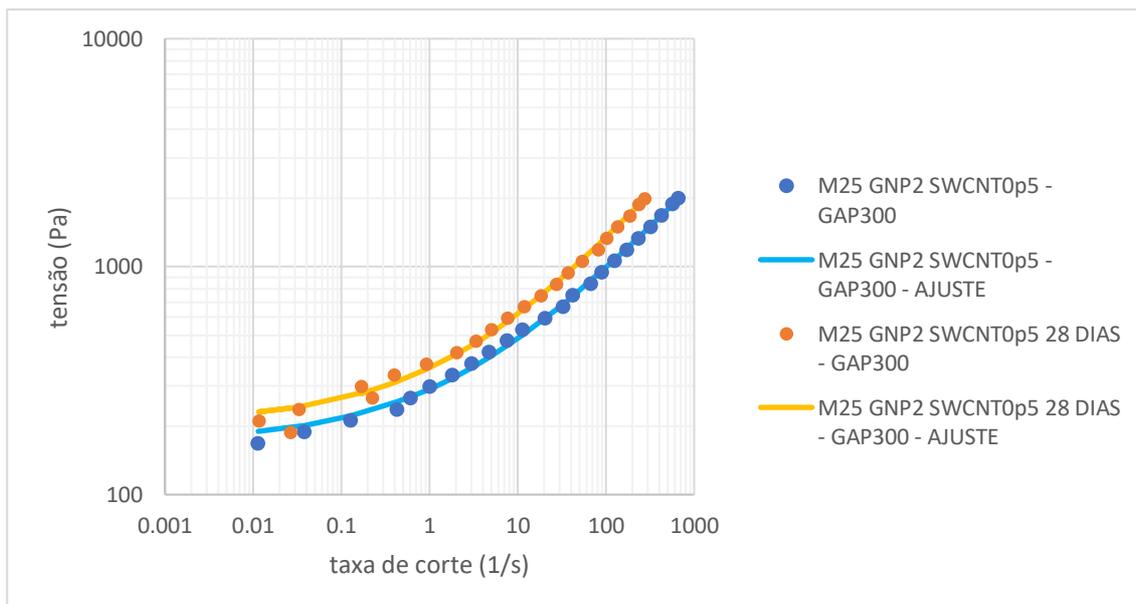


Figura 42 - Comparação de curvas de fluxo Gap 300 num registo de 28 dias congelação

Neste caso (Figura 42), e para um Gap 300 microns, a amostra antes de congelada regista uma viscosidade de 291 Pa.s, e após 28 dias de congelação a sua viscosidade é de 359 Pa.s, ambas as viscosidades medidas para uma taxa de corte de  $1 \text{ s}^{-1}$ .

Da análise das Figuras 41 e 42, concluí-se que o processo de congelação tem um resultado positivo relativamente à manutenção da reologia das amostras.

Com o mesmo critério, foi procedido o mesmo tipo de análise da amostra H5 para um período de congelação de 61 dias. Atendendo ao facto de o gap não ser um fator um parâmetro que varie a conclusão desejada, para o seguimento deste pequeno estudo apenas se usou um gap de 800 microns.

O gráfico obtido foi o seguinte:

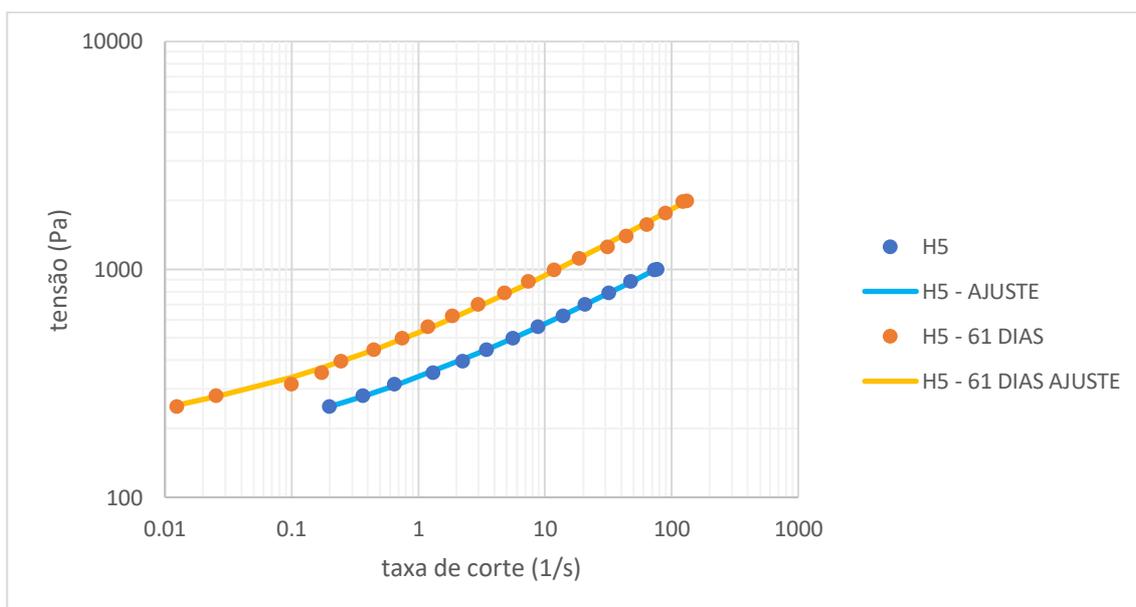


Figura 43 - Comparação de curvas de fluxo Gap 800 num registo de 61 dias congelação

Para um período de cerca de dois meses, e tal como para o caso anterior, verifica-se uma pequena variação do comportamento reológico da pasta.

Pode-se constatar que existe proximidade entre as tensões de cedência, mas em contrapartida verifica-se uma acentuada oscilação nas viscosidades de corte para taxas de corte superiores a  $1 \text{ s}^{-1}$ . Ou seja, para esta taxa de corte regista-se uma viscosidade de 338 Pa.s para a amostra H5 antes de ser congelada, após esta ser sujeita a um período de congelamento de 61 dias a sua viscosidade de corte para a mesma taxa de corte é de

529 Pa.s. É perceptível que o período de congelamento ditou aproximadamente a duplicação do valor de viscosidade de corte, pelo que, comparando com os resultados das Figuras 41 e 42, esta amostra teve um envelhecimento mais acentuado.

Em seguimento da análise e conclusões das curvas de fluxo relativamente às amostras M25 GNP2 SWCNT0p5 e H5, e atendendo que ambas foram sujeitas ao período de congelamento mais alargado, optou-se por analisar estas duas formulações para entender qual o efeito da congelação sobre as suas características reológicas.

Para tal, usou-se novamente um gap de 800 microns e comparou-se individualmente as suas curvas de fluxo para um período após a sua produção e para um período de congelamento de 90 dias, tal pode ser verificado nos gráficos das Figuras 44 e 45.

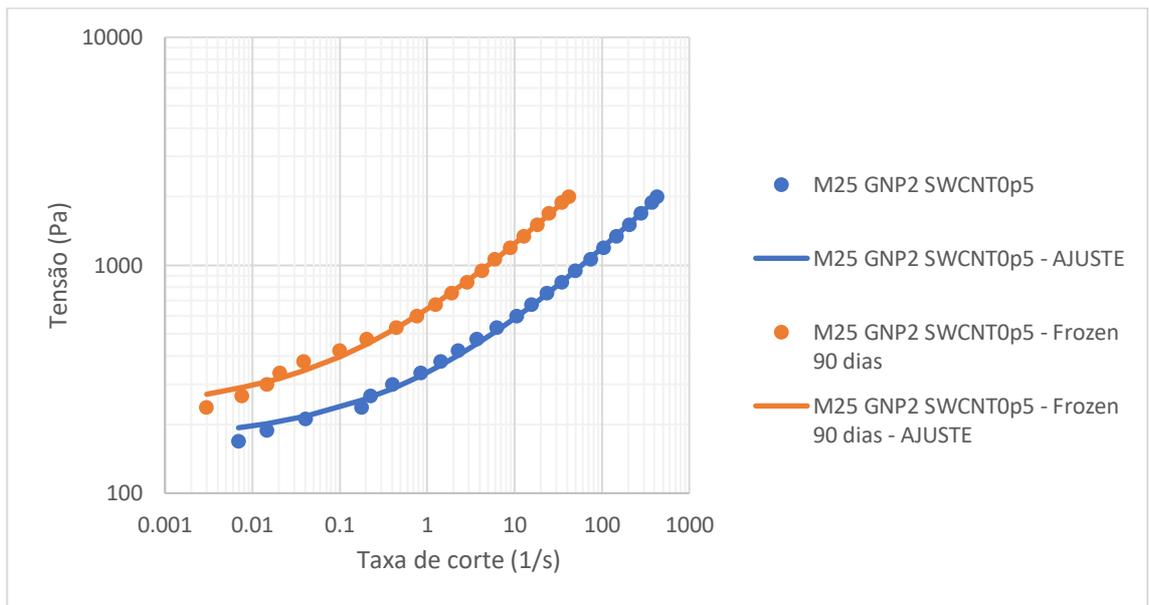


Figura 44 - Comparação de curvas de fluxo Gap 800 num registo de 90 dias congelação

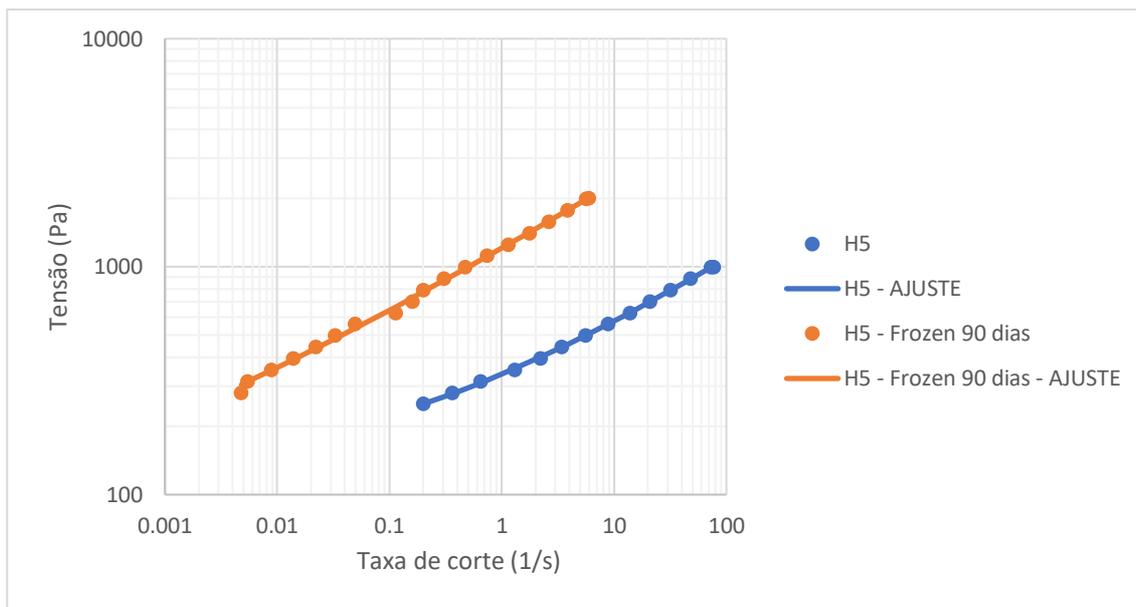


Figura 45 - Comparação de curvas de fluxo Gap 800 num registo de 90 dias congelação

Após a análise dos gráficos das Figuras 44 e 45 é perceptível a verificação de variações do comportamento reológico destas após um período de congelação de 90 dias, mas é da mesma forma perceptível que a amostra M25 GNP2 SWCNT0p5 apresenta um comportamento reológico menos variado, tal pode ser concluído através da proximidade das suas curvas.

A viscosidade da amostra M25 GNP2 SWCNT0p5 (Figura 44), para uma taxa de corte de  $1 \text{ s}^{-1}$ , variou de 338 Pa.s para uma viscosidade de 642 Pa.s, após 90 dias de congelação. Em contrapartida, a variação da amostra H5 (Figura 45) é muito mais acentuada, pois a sua viscosidade para uma taxa de corte de  $1 \text{ s}^{-1}$ , varia de 338 Pa.s para uma viscosidade de 1209 Pa.s, a sua viscosidade quase que quadruplica ao fim de 90 dias de congelação.

Relativamente aos três diferentes períodos de congelação, e da análise das curvas de fluxo destes, pode-se constatar que o aumento do período de congelação das amostras implica variações mais acentuadas do seu comportamento reológico a quando terem sido congeladas. Ou seja, quando maior o período de congelação, mais envelhecida se torna a amostra.

Sendo que, da análise das Figuras 41, 42, 43, 44 e 45, consegue-se concluir que das formulações apresentadas, a que regista um menor envelhecimento é a formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 .

Como o objetivo principal passa pela semelhança de comportamento com a pasta comercial, submeteu-se uma análise às curvas de fluxo destas após os variados períodos de congelação para um gap de 800 microns, comparativamente à pasta padrão. É necessário justificar que nas condições desta análise a pasta padrão (SAC 305) não é submetida a nenhum período de congelação, uma vez que não houve condições e tempo para estudar o seu congelamento.

A Figura 46 retrata essa análise:

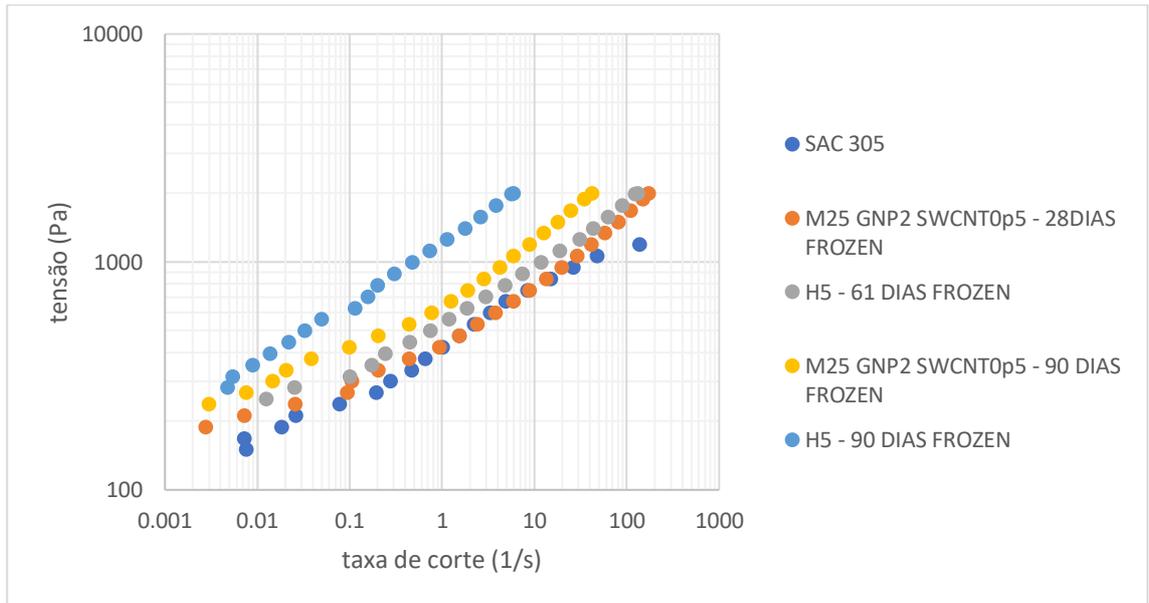


Figura 46 - Comparação de curvas de fluxo de SAC 305 com amostras a diferentes períodos de congelação

Após se verificar o gráfico anterior e analisar o conjunto de amostras, é perfeitamente conclusivo verificar que a amostra congelado que demonstra um desempenho reológico mais assemelhado ao da pasta SAC 305, é a formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 para um período de congelação de 28 dias.

Outra conclusão precoce que se pode retirar do gráfico é que quanto maior o período de congelamento, maior serão as diferenças do comportamento reológico das amostras comparativamente com a pasta padrão.

Por forma a quantificar o estudo reológico, submeteu-se a um ajuste das curvas de fluxo, ajustando estas ao modelo de Herschel-Bulkley.

De salientar que as Figuras 41, 42, 43, 44 e 45 anteriormente apresentadas já se encontram ajustadas ao modelo Herschel-Bulkley, cujo o método será abordado no

subcapítulo que se segue, e tem enorme relevância para extrapolar valores que são apresentados nesse subcapítulo.

#### 4.2.2.2. Análise das curvas de fluxo com o modelo Herschel-Bulkley

A Figura 47 retrata um gráfico dos dados da amostra SAC305, sendo que estes são ajustados à Equação 6.

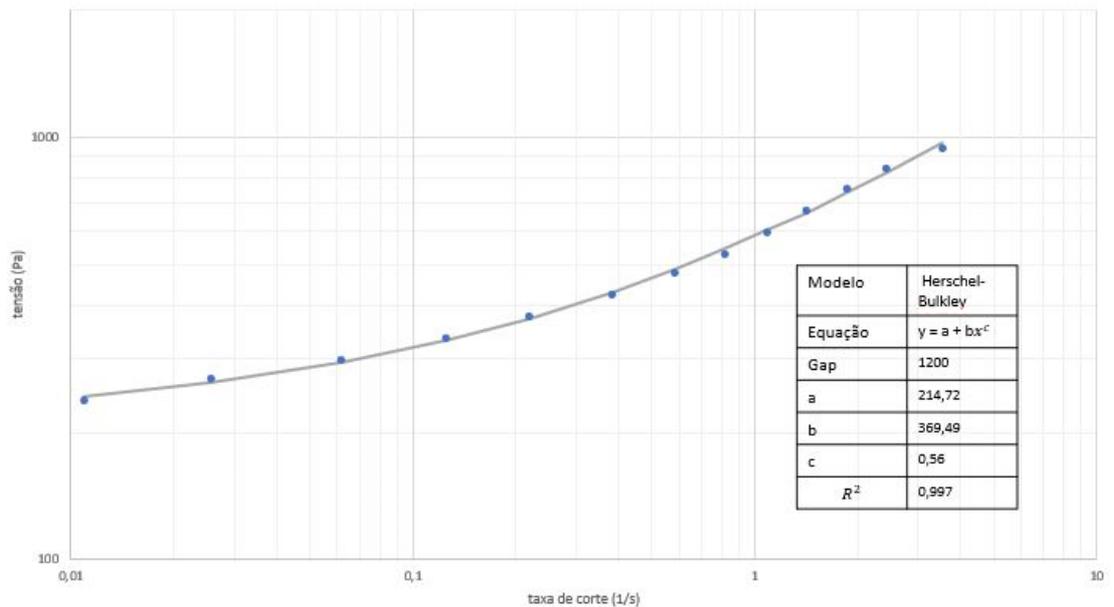


Figura 47- Equação Herschel-Bulkley ajustada às curvas de fluxo da amostra SAC 305 para Gap 1200 $\mu$ m

O ajuste não toma em conta os primeiros pontos experimentais obtidos para tensões mais baixas, onde é esperados a leitura de uma tensão constante, que é  $\sigma_y$ . As taxas de corte medidas são demasiado baixas e o tempo de fluência demasiado pequeno para uma leitura correta da resposta da amostra à imposição das tensões.

O tratamento ilustrado na Figura 47 é repetido para cada espessura medida de cada amostra. O tratamento permite extrapolar a tensão de corte para qualquer taxa de corte, e em particular para taxas altas que não podem ser alcançadas experimentalmente, devido a instabilidade elástica ou a fenómenos de “shear bands” e

“strain localisation” (ver plateau em tensão para taxas de corte acima de  $10 \text{ s}^{-1}$  e que desaparece com espessura mais fina na Fig. 47).

As Tabelas 12 e 13 reportam os valores de viscosidade calculadas  $\eta_x$  utilizando a relação  $\sigma = x\eta_x$  com a tensão  $\sigma$  dada pela equação (2.6) para taxas de corte  $x$  selecionadas consoante valores típicos encontrados no processamento das pastas.

Tabela 12 - Tensões de cedência e viscosidades para taxa de corte  $x$ ,  $\eta_x$ , calculadas com equação(1), Gap 300

GAP 300							
Formulação	$\sigma_y$ (Pa)	$\eta_{0,16}$ (Pa.s)	$\eta_{1,1}$ (Pa.s)	$\eta_{9,1}$ (Pa.s)	$\eta_{312}$ (Pa.s)	$\eta_{1000}$ (Pa.s)	$R^2$ (Ajuste)
SAC 305	141,08	1470	336	82,1	10,4	5,43	0,996
SWCNT0p2	24,91	180	35,1	8,81	1,91	1,26	0,999
SWCNT0p5	141,09	1170	221	41,9	3,70	1,77	0,999
M25 GNP2 SWCNT0p2	113,53	728	113	18	2,32	1,5	0,999
M25 GNP2 SWCNT0p5	171,18	1420	269	51,9	4,79	2,33	0,999
M25 GNP5 SWCNT0p2	126,94	966	186	40,2	5,46	3,06	0,998
M25 GNP5 SWCNT0p5	106,68	2380	574	130	11,7	5,37	0,995
M5	124,15	1570	329	65,8	5,22	2,33	0,995
H5	70,29	1100	243	50,6	4,16	1,86	0,997
H25	0,00	1150	337	87,7	9,2	4,38	0,991

Tabela 13 - Tensões de cedência e viscosidades para taxa de corte  $\dot{\gamma}$ ,  $\eta_{\dot{\gamma}}$  calculadas com equação(2.6), Gap 800

GAP 800							
Formulação	$\sigma_y$ (Pa)	$\eta_{0,16}$ (Pa.s)	$\eta_{1,1}$ (Pa.s)	$\eta_{9,1}$ (Pa.s)	$\eta_{312}$ (Pa.s)	$\eta_{1000}$ (Pa.s)	$R^2$ (Ajuste)
SAC 305	112,33	1710	392	86,6	7,98	3,71	0,995
SWCNT0p2	26,52	188	36,2	9,08	2,09	1,41	0,999
SWCNT0p5	117,49	1170	236	47	4,02	1,86	0,995
M25 GNP2 SWCNT0p2	122,95	792	125	20,5	2,86	1,87	0,998
M25 GNP2 SWCNT0p5	169,29	1580	314	62,6	5,64	2,67	0,999
M25 GNP5 SWCNT0p2	162,54	1150	207	41,6	5,67	3,27	0,999
M25 GNP5 SWCNT0p5	180,46	3150	751	172	16,3	7,66	0,994
M5	147,88	2340	486	92,3	6,36	2,68	0,999
H5	122,74	1510	313	62,1	4,87	2,16	0,999
H25	23,43	2700	6580	142	11	4,72	0,993

De notar que para a formulação M25 GNP5 SWCNT 0p2, as curvas de fluxo na Figura 38 parecem partilhadas em 2 regimes. Para taxas de corte até  $2 \text{ s}^{-1}$ , um primeiro efeito de cedência da pasta e fluxo consistente com a Equação (2.6) aparece.

Mas para taxas de corte maiores, um segundo processo de cedência e fluxo aparece, em vez do fluxo monótono obtido para as outras pastas, um comportamento qualitativamente semelhante, com 2 processos de cedência, foi reportado para colas epoxy formuladas com partículas de vidro e nanopartículas, com frações em sólido acima de 60% [65]. Podemos avançar 2 explicações:

- a) o segundo patamar de tensão perto de 300 Pa é devido a cedência de uma segunda estrutura viscoelástica na pasta ;
- ou
- b) aparece um fenómeno de “shear bands” para tensões superiores a 200 Pa.

De notar que os 2 processos aparecem para todas as espessuras testadas, o que indica que trata-se mais de uma propriedade intrínseca desta pasta, e menos de uma instabilidade viscoelástica. Para a análise quantitativa reportada nas Tabelas 12 e 13, optou-se para o ajuste da Equação (2.6) para as taxas de corte menores afim de calcular a tensão de cedência bem como as viscosidades até  $1.1s^{-1}$ .

Para viscosidades a taxas de corte maiores, um segundo ajuste com a mesma equação foi calculado, como ilustrado na Figura 48.

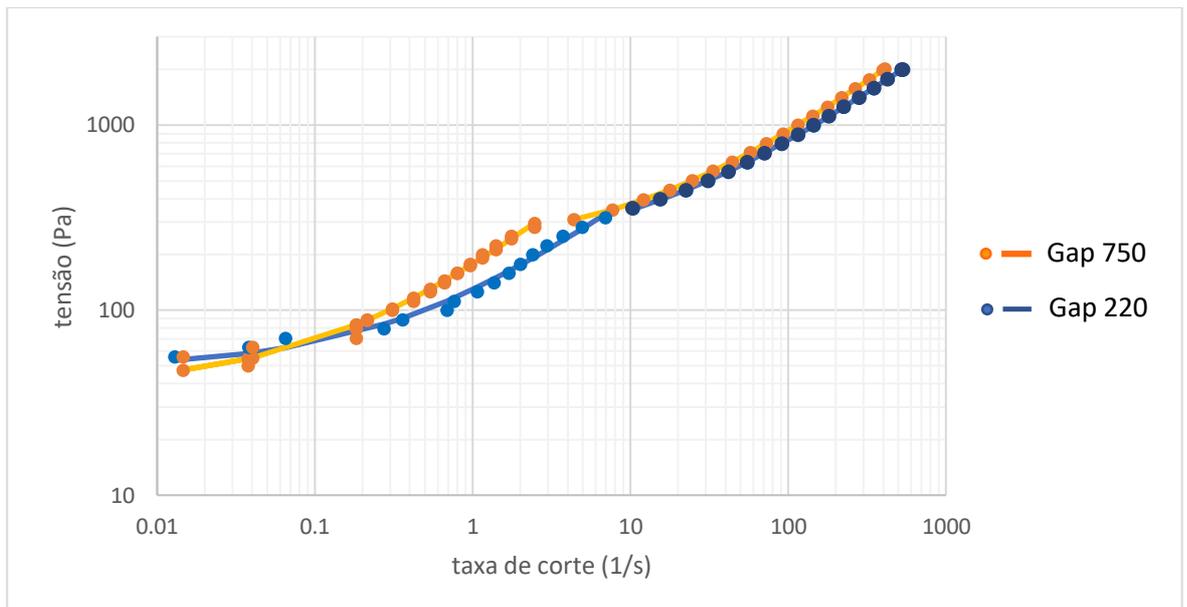


Figura 48 – Ajustes da equação (2.6) para as curvas de fluxo da amostra M25 GNP5 SWCNT0p2 obtidas com duas espessuras diferentes

A análise das Tabelas 12 e 13 indica que a formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 mostra o comportamento reológico mais parecido com o da pasta referencia SAC305. Uma vez que é perceptível verificar que de entre todas as formulações, é a M25 GNP2 SWCNT0p5 que apresenta gama de valores sequenciais de tensão de cedência e viscosidades para as diferentes taxas de corte delineadas, mais próximas dos valores associados à da pasta padrão.

Efetuando um exercício de análise com a conclusão anterior e com o intuito de entender o efeito do congelamento da amostra M25 GNP2 SWCNT0p2, realizaram-se ajustes do modelo Hershcel-Bulkley para os dados registados nos ensaios reológicos de 28 e 90 dias de congelamento, os quais podem ser consultados nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14 - Tensões de cedência e viscosidades para taxa de corte  $\dot{\gamma}_x$ , calculadas com equação(2.6) e ajustadas com equação Herschel-Bulkley para amostra M25 GNP2 SWCNT0p5 com o Gap 300 $\mu\text{m}$

GAP 300							
Formulação	$\sigma_y$ (Pa)	$\eta_{0,16}$ (Pa.s)	$\eta_{1,1}$ (Pa.s)	$\eta_{9,1}$ (Pa.s)	$\eta_{312}$ (Pa.s)	$\eta_{1000}$ (Pa.s)	$R^2$ (Ajuste)
SAC 305	141,08	1470	336	82,1	10,4	5,43	0,996
M25 GNP2 SWCNT0p5	171,18	1420	269	51,9	4,79	2,33	0,999
M25 GNP2 SWCNT0p5 (28 DIAS)	209,73	1730	332	66,4	6,67	3,33	0,998
M25 GNP2 SWCNT0p5 (90 DIAS)	143,67	2130	513	122	12,9	6,29	0,999

Tabela 15 - Tensões de cedência e viscosidades para taxa de corte  $\dot{\gamma}_x$ , calculadas com equação(2.6) e ajustadas com equação Herschel-Bulkley para amostra M25 GNP2 SWCNT0p5 com o Gap 800 $\mu\text{m}$

GAP 800							
Formulação	$\sigma_y$ (Pa)	$\eta_{0,16}$ (Pa.s)	$\eta_{1,1}$ (Pa.s)	$\eta_{9,1}$ (Pa.s)	$\eta_{312}$ (Pa.s)	$\eta_{1000}$ (Pa.s)	$R^2$ (Ajuste)
SAC 305	112,33	1710	392	86,6	7,98	3,71	0,995
M25 GNP2 SWCNT0p5	169,29	1580	314	62,6	5,64	2,67	0,999
M25 GNP2 SWCNT0p5 (28 DIAS)	169,3	1580	314	62,6	5,64	2,67	0,999
M25 GNP2 SWCNT0p5 (90 DIAS)	228,51	2690	598	132	13,1	6,32	0,999

Os valores apresentados nas tabelas 14 e 15 surgem como um forte elemento que complementam as conclusões apresentadas anteriormente relativas ao congelamento analisado nas curvas de fluxo.

#### 4.2.3. Análises dos dados reológicos relativamente aos parâmetros de estudo do processo

Após selecionada a amostra que comparativamente aos padrões da pasta padrão SAC305 apresenta o comportamento reológico ideal ao processo em questão (M25 GNP2 SWCNT0p5), e não esquecendo que o intuito e motivação do estudo reológico é o esclarecimento do comportamento de uma pasta quando processada para aplicação sobre PCB, foram abordados os dados obtidos consoante os parâmetros de estudos do processo realizado que se sequenciou em 5 passos.

Para tal, foi necessário filtrar todos os dados provenientes dos gráficos e tabelas, bem como os resultados obtidos de cada um dos 5 passos do processo estudado.

Em primeiro lugar a análise incidirá sobre as viscosidades que se especula serem obtidas nos passos 1 e 3.

Relativamente ao passo 1 é necessário lembrar que diante os dados fornecidos pela Bosch foi calculada uma taxa de corte de  $1000 \text{ s}^{-1}$  para uma espessura de tela de 0,05 mm. Relativamente ao passo 3, e pela mesma forma de análise, foi calculado uma taxa de corte de  $0,16 \text{ s}^{-1}$  para um dos componentes relativo ao design B.

Por forma de análise de estudo e com o intuito de conhecimento da viscosidade registada nestes dois passos foi realizada a tabela 16.

Tabela 16 – Comparação viscosidades de corte entre SAC 305 e M25 GNP2 SWCNT0p5 para dois Gap's

	GAP 300		GAP800	
	$\eta_{0,16}$ (Pa.s)	$\eta_{1000}$ (Pa.s)	$\eta_{0,16}$ (Pa.s)	$\eta_{1000}$ (Pa.s)
SAC 305	1470	5,43	1710	3,71
M25 GNP2 SWCNT0p5	1420	2,33	1580	2,67
M25 GNP2 SWCNT0p5 (28 DIAS)	1730	3,33	1580	2,67
M25 GNP2 SWCNT0p5 (90 DIAS)	2130	6,29	2690	6,32

Na tabela 16 é possível verificar os valores de viscosidades obtidos tanto no passo1 ( $\eta_{1000}$ ) como no passo 3 ( $\eta_{0,16}$ ) para as amostras SAC 305 e M25 GNP2 SWCNT0p5, com a particularidade desta última também tabelar os valores de viscosidade para períodos de congelamento (28 e 90 dias).

Os valores medidos e ajustados desta tabela advém do anterior trabalhado de obtenção dos valores registados nas tabelas ajustadas para dois gaps de medição, 300 e 800 microns.

Para além da viscosidade, as tensões medidas no processo bem como as tensões de cedência das amostras são fatores cruciais a análise. Posto isto, surge a questão: “Será que as pastas suportam o peso do componente eléctrico?”.

Por forma a responder a esta interrogação, é necessário proceder a uma análise entre as tensões de cedências registadas pelas amostra, com as tensões associadas e calculadas no passo 5.

Pretendendo-se verificar que as forças aplicadas neste passo sejam tensões sempre superiores às tensões de cedência, por forma a possibilitar o escoamento do adesivo e se proceder a uma boa soldadura dos componentes ao PCB.

Relativamente aos valores de tensão calculados nos parâmetros de estudo do processo no passo 5, verificou-se que os valores de tensão oscilam entre os 50 kPa e 62,6 MPa. Em relação à tensão de cedência registada para a amostra M25 GNP2 SWCNT0p5 (nos diversos padrões de análise) e para a SAC 305, elaborou-se uma nova tabela (Tabela 17) que esboça as tensões de cedência das amostras.

*Tabela 17 – Comparação tensão de cedência entre a SAC 305 e M25 GNP2 SWCNT0p5 para dois Gap's*

	GAP 300	GAP800
	$\sigma_y$ (Pa)	$\sigma_y$ (Pa)
SAC 305	141,08	112,33
M25 GNP2 SWCNT0p5	171,18	169,29
M25 GNP2 SWCNT0p5 (28 DIAS)	209,73	169,3
M25 GNP2 SWCNT0p5 (90 DIAS)	143,67	228,51

De uma simples análise da tabela 17 pode-se evidenciar que as tensões aplicadas ao processo são consideravelmente superiores às tensões de cedências expostas nesta, o que responde de forma positiva ao processo em relação à questão anteriormente imposta. Ou seja, ambas as amostras e em diferentes períodos de congelação apresentam tensões de cedência inferiores às tensões que serão sujeitas no passo 5, tal como era pretendido e desejado ao processo.

Em seguida, e por forma a finalizar o estudo reológico do projeto, a análise incide sobre os testes 2 e 4 do protocolo reológico experimental, onde se pretende abordar a relaxação das amostras após a cessação do fluxo.

Para tal, dá-se seguimento ao critério de análise de uso dois gaps para o estudo (300 e 500 microns), que serão separadamente abordados em gráficos que relacionam  $G'$  em função do tempo (Figuras 49 e 50).

De salientar que o  $G'$  é medido no teste 5 do protocolo experimental, pois possibilita analisar as cinéticas de  $G'$  após a rampa em tensão, fazendo a análise destas com as da pasta padrão é possível verificar qual(ais) amostra(s) que garante ordens de cinética desejadas ao processo de soldadura do PCB.

O principal intuito desta análise é perceber quanto tempo é necessário para a cola regressar a um comportamento sólido, com elasticidade suficiente para sustentar o seu próprio peso e permanecer no PCB.

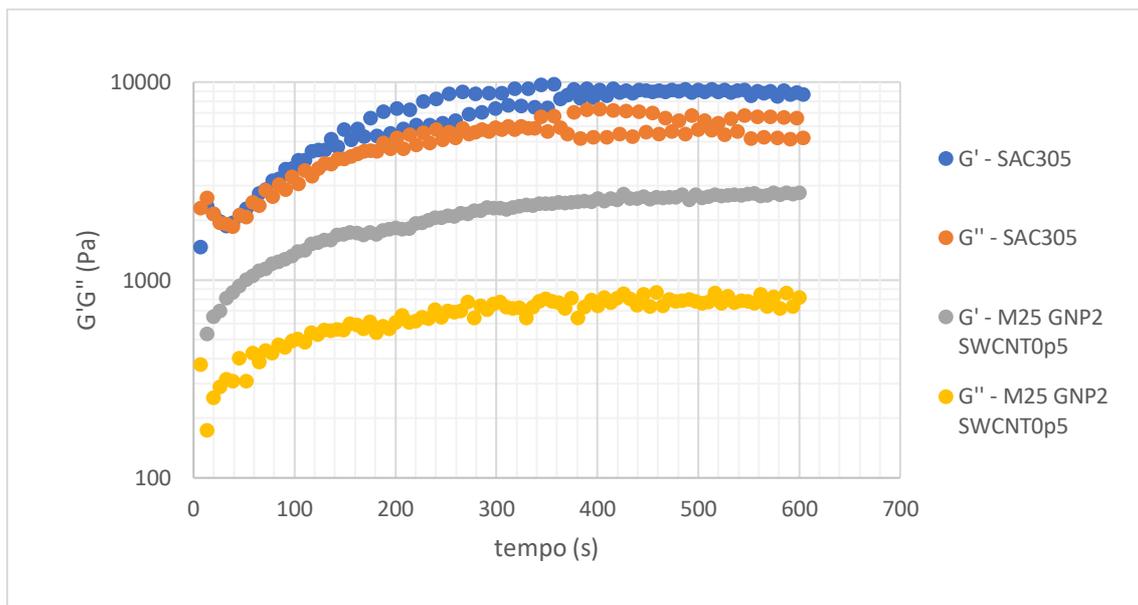


Figura 49 – Análise de  $G'G''$  para as amostras SAC 305 e M25 GNP2 SWCNT0p5 para um Gap de 300  $\mu\text{m}$

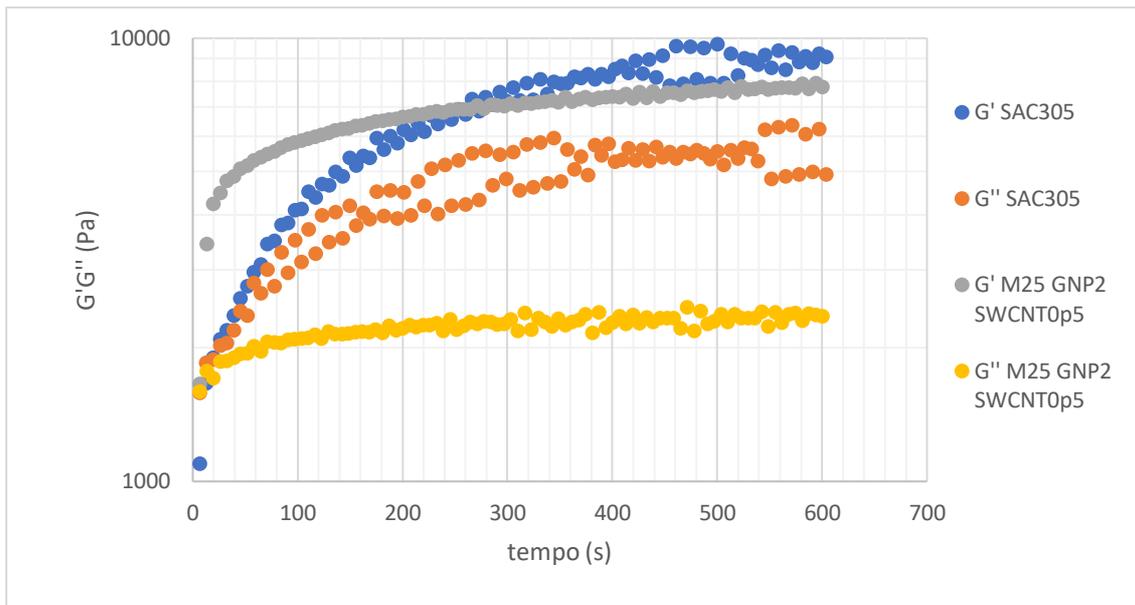


Figura 50 - Análise de  $G', G''$  para as amostras SAC 305 e M25 GNP2 SWCNT0p5 para um Gap de 500  $\mu\text{m}$

Da análise dos dois gráficos (Figuras 49 e 50) verifica-se que ambas as amostras têm um comportamento de relaxação qualitativamente semelhante depois da cessação do fluxo, em que se certifica que ambas as colas atingem o equilíbrio em 10 minutos, onde os módulos  $G'$  e  $G''$  atingem um patamar.

Outro fator de enorme importância que pode ser apurado nos gráficos, é o facto de se verificar que em menos de 30 segundos  $G'$  assume valores superiores a  $G''$ , o que indica que a pasta pode suportar uma tensão sem quebrar (desde que esta tensão seja inferior à sua tensão de cedência), logo após da sua aplicação no PCB.

Incidindo esta análise com um rigor mais elevado, foi possível detetar que de entre as amostras, a M25 GNP2 SWCNT0p5 assume valores de  $G'$  superiores a  $G''$  mais rápido, demorando menos de 13 segundos para um gap de 300 microns e cerca de 6 segundos para um gap de 500 microns.

Tal como nas Figuras 49 e 50, as Figuras 51 e 52 esboçam o mesmo estudo, para os mesmos gaps de análise, entre a pasta SAC 305 (não submetida a períodos de congelação) e a formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 para os períodos de congelação a que foram sujeitas ( 28 e 90 dias).

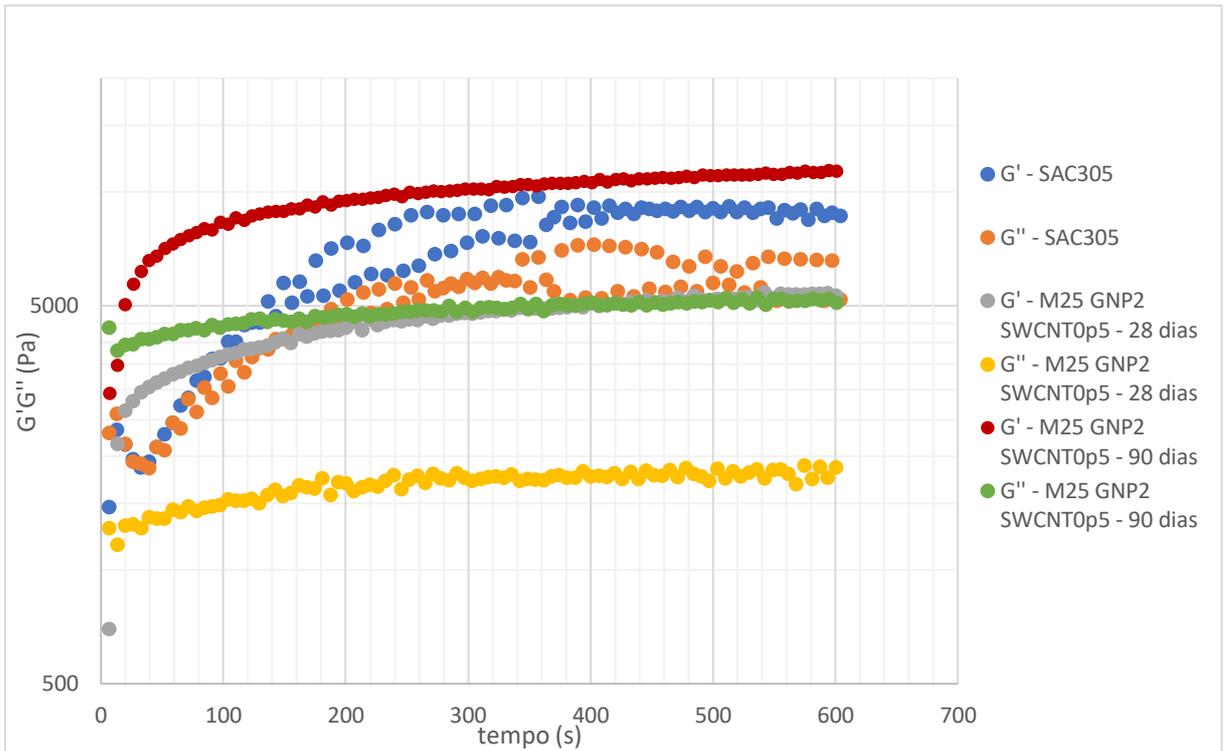


Figura 51 - Análise de  $G'G''$  para as amostras SAC 305 e M25 GNP2 SWCNT0p5 (congeladas) para um Gap de  $300 \mu\text{m}$

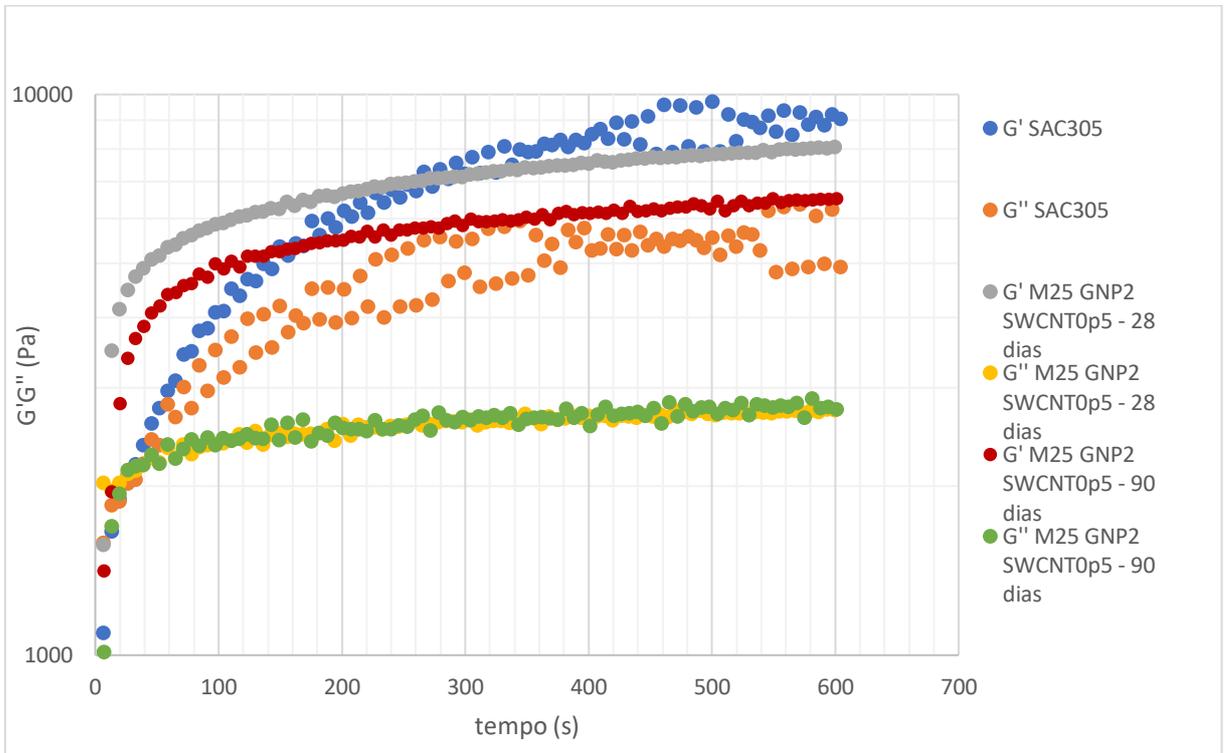


Figura 52 - Análise de  $G'G''$  para as amostras SAC 305 e M25 GNP2 SWCNT0p5 (congeladas) para um Gap de  $500 \mu\text{m}$

Seguindo o raciocínio de análise das Figuras 49 e 50, no caso das Figuras 51 e 52 verifica-se mais uma vez que o aumento do período de congelação torna o adesivo condutor mais elástico e após a cessação do fluxo todas amostras adotam um comportamento de relaxação, atingindo todas o equilíbrio em 10 minutos.

Para além de que, tal como nas formulações não sujeitas a períodos de congelação, as amostras congeladas registam valores de  $G'$  superiores a  $G''$  ao fim de aproximadamente 15 segundos após a cessação do fluxo, admitindo capacidade da adesivo em suportar uma tensão sem quebrar (sendo esta inferior à tensão de cedência do material), logo após a sua aplicação no PCB.

#### 4.3. Caracterização Térmica

Tal como na caracterização reológica, neste estudo térmico também foram analisadas amostras do adesivo condutor após preparação e amostras sujeitas a períodos de congelação.

A Tabela 18 apresenta todas as formulações que foram analisadas no DSC, englobando as que foram analisadas após preparação e as que foram sujeitas a congelamento, enunciando o seu respetivo período de congelação.

*Tabela 18- Formulações sujeitas ao ensaio DSC*

<b>Amostras</b>	<b>Após preparação</b>	<b>Período Congelação</b>
R 141	✓	
M5 GNP5 SWCNT0p5	✓	61 dias
		91 dias
M25 GNP5 SWCNT0p5	✓	
SWCNT0p2	✓	
SWCNT0p5	✓	
M25 GNP2 SWCNT0p5	✓	93 dias
M25 GNP2 SWCNT0p2	✓	96 dias
H25 GNP5 SWCNT0p5		61 dias
H5 GNP5 SWCNT0p5		64 dias
M25 GNP5 SWCNT0p2		93 dias
H25 GNP5 SWCNT0p5		92 dias

Ao longo da apresentação e discussão dos resultados obtidos da caracterização térmica, é abordada o desempenho térmico de todas as formulações em estudo e o efeito do período de congelamento sobre as propriedades térmicas do adesivo. Nesta discussão será tido em conta o desempenho reológico verificado nos adesivos, dando ênfase à amostra M25 GNP2 SWCNT0p5, formulação que apresenta maior semelhança de desempenho reológico com a pasta de solda usada na empresa.

#### 4.3.1. Ensaio S10

A Figura 53 retrata o desempenho da amostra M25 GNP2 SWCNT0p5 para as condições de teste do ensaio S10. Tal como se verifica no gráfico, foram sujeitas ao ensaio 3 amostras do mesmo adesivo condutor, condição adoptada para todas as formulações sujeitas ao estudo.

Na Figura 53 pode-se verificar o pico indicador da temperatura de cura, para além de se verificar que a reação de cura neste caso, e em todas as formulações de estudo, é uma reação exotérmica. Neste tipo de reação existe a libertação de energia, o que implica que a variação total da entalpia de reação seja negativa, tal como se constata no gráfico.

A entalpia é determinada pela área do pico no gráfico, sendo que os limites de integração, inferior e superior, foram 90 °C e 190 °C, respetivamente. Para além da temperatura de cura e do valor da entalpia, o gráfico indica o valor Onset, este valor corresponde à temperatura à qual é iniciado o processo de cura da amostra.

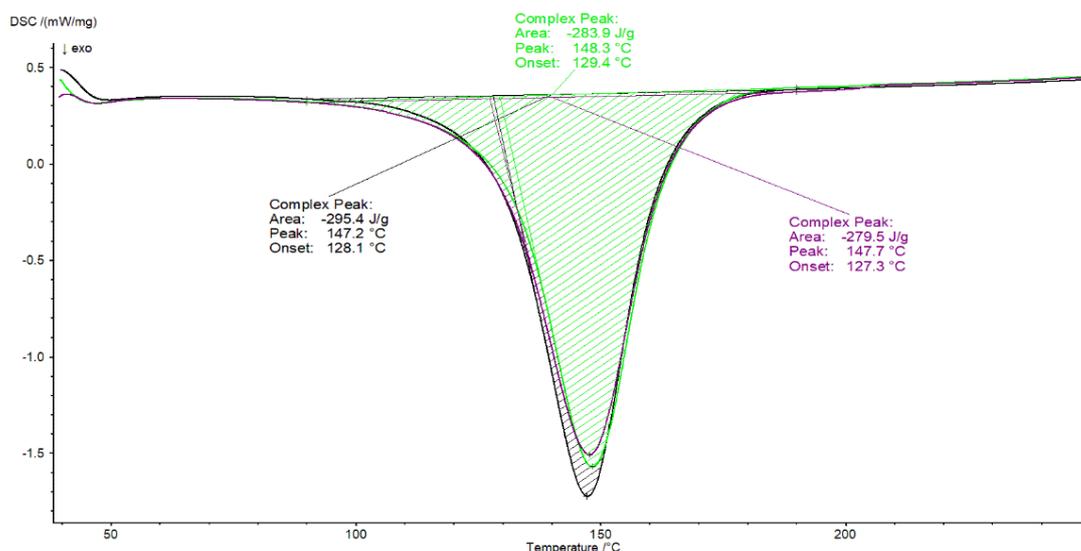


Figura 53 – Ensaio S10 da formulação M25 GNP2 SWCNT0p5

Seguindo a explicação anterior, a Tabela 19 apresenta todos os valores de temperatura de cura, entalpia e onset determinados para cada formulação. Sendo que, em cada formulação foram arbitradas mais que uma amostra, os resultados tabelados são a média e desvio padrão calculados sobre os dados experimentais.

Tabela 19 - Resultados dos ensaios S10

Amostras após preparação	Temperatura de Cura (°C)	Entalpia (J/g)	Onset (°C)
R 141	147 ± 0,17	-302,7 ± 13,4	121,1 ± 0,4
M5 GNP5 SWCNT0p5	149,5 ± 0,5	-279,8 ± 36,7	128,4 ± 1,1
M25 GNP5 SWCNT0p5	146,4 ± 0,1	-276 ± 26	125,3 ± 0,7
SWCNT 0p2	148,5 ± 0,1	-309,2 ± 5,1	129,2 ± 1,02
SWCNT 0p5	148,1 ± 0,2	-284,5 ± 30,8	128,9 ± 0,1
M25 GNP2 SWCNT0p5	147,7 ± 0,6	-286,3 ± 8,2	128,3 ± 1,1
M25 GNP2 SWCNT0p2	149,3 ± 0,5	- 286,8 ± 24,1	130,4 ± 1,7
Amostras Congeladas	Temperatura de Cura (°C)	Entalpia (J/g)	Onset (°C)
H25 GNP5 SWCNT0p5 (61 dias)	147,6 ± 0,3	-271,4 ± 1,8	126 ± 0,9
H5 GNP5 SWCNT0p5 (64 dias)	150,1 ± 0,1	-288,5 ± 3	131 ± 0,2
M5 GNP5 SWCNT0p5 (61 dias)	149,4 ± 0,5	-278,3 ± 51,2	130,1 ± 1,4
M25 GNP5 SWCNT0p2 (93 dias)	149,4 ± 0,4	-285,3 ± 18,5	129,3 ± 0,6
M25 GNP2 SWCNT0p2 (96 dias)	148 ± 0,2	-290,5 ± 4,8	128,2 ± 0,4
M25 GNP2 SWCNT0p5 (93 dias)	150,2 ± 0,4	-271,6 ± 41	131,03 ± 0,6
H25 GNP5 SWCNT0p5 (92 dias)	146,8 ± 0,1	-279,8 ± 10,3	123,4 ± 0,7
M5 GNP5 SWCNT0p5 (91 dias)	149,5 ± 0,6	-237,9 ± 37,8	129,5 ± 1,3

Na Tabela 19, pode-se constatar que numa análise geral das formulações para o ensaio S10 não se verificaram variações significativas nos parâmetros de temperatura de cura, entalpia e onset. Sendo que, os valores registados para a temperatura de cura oscilam entre os 146,4 °C e 150,2 °C, em relação á entalpia os valores variam entre -237,9 J/g e -309,2 J/g e no parâmetro onset as temperaturas registadas variam entre os 121,1 °C e 131,03 °C. Em relação à entalpia (para a mesma amostra, após preparação e congeladas), valores de entalpia mais reduzidos (em valor absoluto) é indicativo de um maior grau de cura da resina, uma vez que quando se estabelece ligações epóxi é que existe a libertação de energia, se o sistema já estiver reticulado (curado) existe menos ligações disponíveis para serem feitas e consequentemente menor libertação de energia (entalpia mais baixa). Assim sendo, quanto maior o grau de cura da amostra, menor a entalpia desta.

A Tabela 19 possibilita ainda uma análise da influência nas propriedades térmicas das amostras quando sujeitas a períodos de congelação.

Recorrendo à amostra M5 GNP5 SWCNT0p5 (células verde da tabela), esta amostra foi sujeita ao ensaio S10 após preparação e quando sujeita a dois tempos de congelamento distintos (61 e 91 dias). De uma forma geral a análise é perfeitamente conclusiva que a congelação da amostra não implica grandes variações nas propriedades térmicas das formulações, uma vez que, neste caso a temperatura de cura variou entre os 149,4 °C e 149,5°C, entalpia entre os -237,9 J/g e -279,8 J/g e o onset entre as temperaturas de 128,4 °C e 130,1 °C.

Por forma a consolidar a análise anterior, também se recorreu à formulação H25 GNP5 SWCNT0p5 (células azul da tabela), uma vez que os seus valores dois períodos de congelação diferentes (61 e 92 dias) apresentam um desvio padrão muito mais reduzido, e também neste caso não são registados alterações significativas nos diferentes parâmetros térmicos em análise.

Considerando a amostra M25 GNP2 SWCNT0p5, formulação de melhor desempenho reológico, é igualmente conclusivo que não existe grande variação das propriedades térmicas sendo as amostras sujeitas ou não a congelação. De uma forma geral, a sua temperatura de cura varia entre 147,7 °C quando na amostra é após preparação e uma temperatura de 150,2 °C, quando amostra é sujeita a uma período de

congelamento de aproximadamente 90 dias, valores de temperatura de cura são muito próximos dos registados para a resina epóxi usada na matriz.

#### 4.3.2. Ensaio S60

Tal como no ensaio S10, no ensaio S60 foram usadas mais que uma amostra a cada formulação sujeita ao ensaio térmico, para os adesivos após preparação. Atendendo às conclusões provenientes do ensaio S10 relativas ao processo de congelamento, para as formulações congeladas apenas se usou uma amostra de cada para este ensaio.

##### 1º ciclo ensaio S60

A Figura 54 retrata o desempenho da amostra M25 GNP2 SWCNT0p5 para as condições de teste do 1º ciclo do ensaio S60.

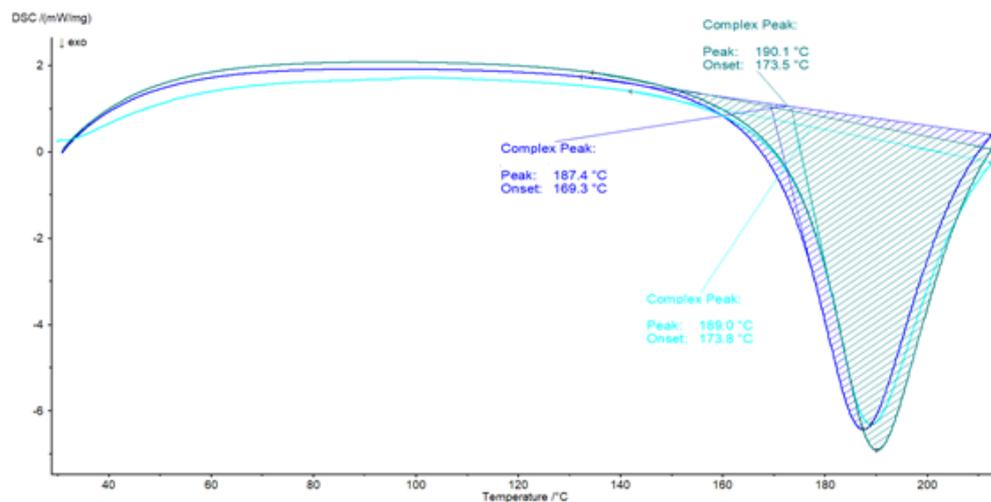


Figura 54 - 1º Ciclo do Ensaio S60 da formulação M25 GNP2 SWCNT0p5

A Tabela 20 esboça a recolha e tratamento dos resultados gráficos obtidos de cada formulação para as condições de teste do 1º ciclo do ensaio S60. Com as mesmas formulações e propriedades de estudo que a Tabela 19, mas sujeitas a diferentes velocidades de aquecimento.

Tabela 20 – Resultados do 1º Ciclo do Ensaio S60

Amostras após preparação	Temperatura de Pico (°C)	Onset (°C)
R 141	184,8 ± 0,4	160,5 ± 1,4
M5 GNP5 SWCNT0p5	191 ± 1,7	171,2 ± 0,1
M25 GNP5 SWCNT0p5	186,9 ± 0,7	164,8 ± 1,4
M25 GNP2 SWCNT0p5	188,8 ± 1,4	172,2 ± 2,5
M25 GNP2 SWCNT0p2	190,03 ± 0,9	172,2 ± 1,5
Amostras Congeladas	Temperatura de Pico (°C)	Onset (°C)
H25 GNP5 SWCNT0p5 (61 dias)	187,3	164,5
H5 GNP5 SWCNT0p5 (64 dias)	192,1	172,3
M5 GNP5 SWCNT0p5 (61 dias)	191,5	173,7
M25 GNP5 SWCNT0p2 (93 dias)	193,6	174,9
M25 GNP2 SWCNT0p2 (96 dias)	189,9	173,7
M25 GNP2 SWCNT0p5 (93 dias)	192,1	172,7
H25 GNP5 SWCNT0p5 (92 dias)	187	163,5
M5 GNP5 SWCNT0p5 (91 dias)	190,1	167,3

Tal como ja foi apresentado, o DSC mede os fluxos térmicos das amostras (amostra e referência), ou seja, as diferenças de temperatura entre estas. Essas diferenças de temperatura são convertidas pelo equipamento em energia (Entalpia) mas, para essa conversão ser lógica e correta é necessário o equipamento estar calibrado para as rampas de aquecimento do ensaio, tal acontece no ensaio S10. Por este motivo no caso do ensaio S60 (Tabela 20) não é apresentado nem a temperatura de cura nem a entalpia. Em contrapartida é apresentada a temperatura de pico, esta temperatura de pico é relativa à temperatura medida pelo forno quando as amostras curam nestas condições, atendendo que o ensaio não está em equilíbrio térmico, a temperatura de pico (do forno) é superior à observada em condições de equilíbrio térmico.

Usando a formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 como caso de estudo, a sua real temperatura de cura é medida no ensaio S10 e é de 147,7 °C (apresentada na tabela 19), nas condições de ensaio do 1º ciclo S60 é medida uma temperatura de pico de 188,8 °C para a mesma amostra (apresentada na tabela 20). Ou seja, o fato de não haver equilíbrio térmico no ensaio S60 para uma rampa de aquecimento de 60 °C/min, faz com que o equipamento registre uma temperatura do forno de 188,8 °C (temperatura de pico) quando a amostra cura à temperatura de 147,7 °C, verificando-se uma diferença térmica entre as temperaturas do forno e da amostra de 41,1 °C.

### **2º ciclo ensaio S60**

Neste segundo ciclo do ensaio S60 as amostras foram sujeitas a um arrefecimento com uma taxa de arrefecimento estipulada de 50 °C/min. De uma forma geral, englobando todas as formulações sujeitas ao ensaio, todas as amostras tiveram um desempenho muito assemelhado. Uma vez que, se trata apenas de um ciclo representativo de uma das fases da linha da Bosch, em que é induzido um arrefecimento dos produtos provenientes da soldadura.

Tal como espectável, neste ciclo apenas se verifica a dissipação da energia que o sistema acumulou durante o aquecimento (1º ciclo), energia sobre a forma de calor que foi armazenada e é devolvida.

Ao estudo, a importância deste ciclo passa pelo ponto de ligação entre o 1º ciclo (cura da amostra) e o 3º ciclo (verificação da cura da amostra).

### **3º ciclo ensaio S60**

O último ciclo do ensaio S60 é novamente um ciclo de aquecimento, com o intuito de caracterização de produto. Assim sendo, adopta uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, que se inicia a uma temperatura de 30 °C (temperatura final do ciclo 2) e finaliza para uma temperatura de 250 °C.

Este ciclo permite caracterizar a cura das amostras sujeitas ao 1º ciclo S60, pois possibilita averiguar se no final deste estas se encontram reticuladas ou ainda apresentam vestígios de resina por curar.

A Figura 55 representa o resultado do 3º ciclo do ensaio S60 submetido às amostras da formulação M25 GNP2 SWCNT0p5

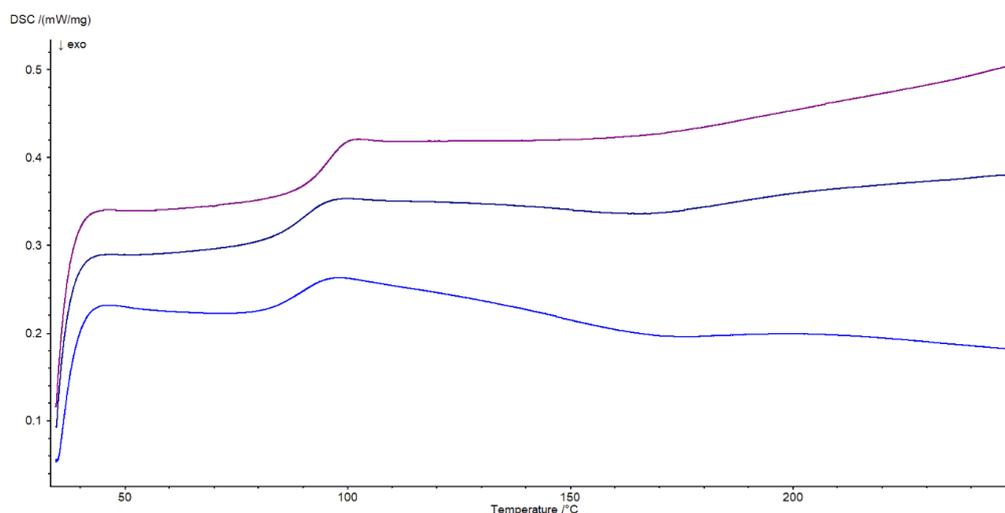


Figura 55- 3º Ciclo do Ensaio S60 da formulação M25 GNP2 SWCNT0p5

Da análise da Figura 55, e consolidando com a temperatura de cura de aproximadamente 150 °C registada no ensaio S10 para esta formulação, calibrado e em equilíbrio térmico, é possível constatar que as amostras apresentam ainda alguns vestígios de resina por curar, mas em quantidade muito reduzida pois a oscilação da curva é tão reduzida que indica que a resina está maioritariamente curada.

Assim sendo, pode-se concluir que no final do primeiro ciclo do ensaio S60, o adesivo condutor estará com um grau de cura muito próximo dos 100%, ou seja, a resina estará reticulada.

Em formato síntese, na Figura 55 observa-se a primeira variação do sinal (entre os 80 °C e os 100 °C) correspondente à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da amostra curada no 1º ciclo do ensaio S60, e na zona de cura da amostra não se verifica qualquer sinal, indicativo de uma cura praticamente total da amostra.

#### 4.3.3. Ensaio ISO

Neste ensaio isotérmico as formulações foram sujeitas a uma temperatura de 150 °C, ao contrário dos restantes ensaios, a variável neste ensaio não é a temperatura, mas sim o tempo. O intuito deste ensaio é descobrir qual o tempo de cura das formulações para uma temperatura constante de 150 °C.

Este tempo está associado ao pico da reação exotérmica, tal como no ensaio S10 o pico exotérmico é associado à temperatura de cura, neste caso o pico caracteriza-se pelo tempo necessário para a amostra curar nas condições de teste delineadas. Este tempo de cura (pico exotérmico) é ilustrado na Figura 56, gráfico obtido do ensaio ISO para a formulação M25 GNP2 SWNCT0p2.

Neste ensaio em concreto, apenas o tempo de cura é relevante ao estudo, não se dando relevância às entalpias registadas.

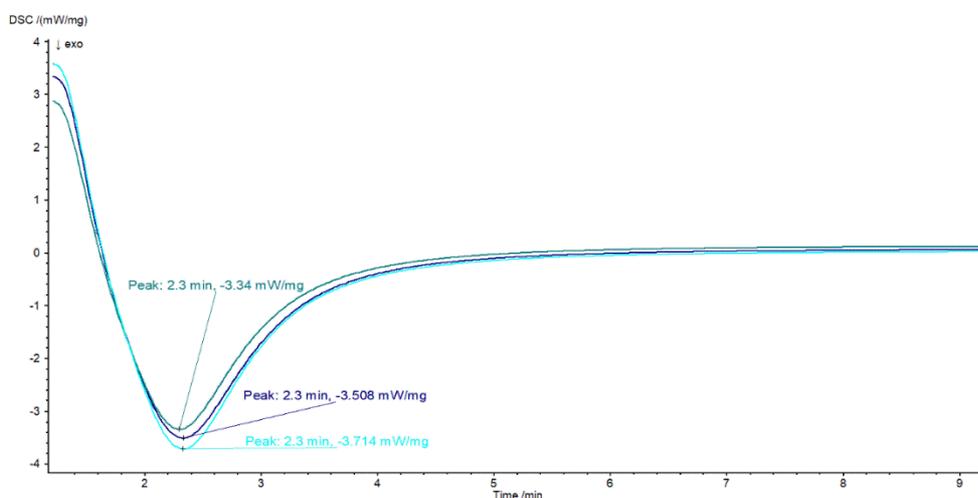


Figura 56 - Ensaio ISO da formulação M25 GNP2 SWCNT0p5

De uma forma geral, em cada formulação todas as suas amostras registaram o mesmo tempo de cura, como se pode verificar na Figura 56.

Assim sendo, o registo de todos os tempos de cura das formulações sujeitas ao teste (após preparação e congeladas) estão apresentados na Tabela 21.

Com a análise da Tabela 21 constata-se que para todas as formulações, os tempos de cura oscilam entre os 2,1 minutos e 2,4 minutos, uma variação não muito acentuada de 18 segundos.

Tabela 21 - Resultados dos Ensaios ISO

Amostras após preparação	Tempo de Cura (minutos)
R 141	2,1
M5 GNP5 SWCNT0p5	2,3
M25 GNP5 SWCNT0p5	2,2
M25 GNP2 SWCNT0p5	2,3
M25 GNP2 SWCNT0p2	2,4
Não são apresentados desvios padrão porque este é nulo para todas as amostras.	
Amostras Congeladas	Tempo de Cura (minutos)
H25 GNP5 SWCNT0p5 (61 dias)	2,2
H5 GNP5 SWCNT0p5 (64 dias)	2,4
M5 GNP5 SWCNT0p5 (61 dias)	2,3
M25 GNP5 SWCNT0p2 (93 dias)	2,4
M25 GNP2 SWCNT0p2 (96 dias)	2,3
M25 GNP2 SWCNT0p5 (93 dias)	2,4
H25 GNP5 SWCNT0p5 (92 dias)	2,2
M5 GNP5 SWCNT0p5 (91 dias)	2,3
Não são apresentados desvios padrão porque só se usou uma amostra de cada formulação em ensaio	

Incidindo a análise na formulação M25 GNP2 SWCNT0p5, o tempo necessário para amostra curar num ensaio isotérmico a 150 °C é de 2,3 min para a amostra após preparação e de 2,4 min para a amostra congelada durante 93 dias. Comparando estes dados, pode-se verificar que nesta formulação, este período de congelamento aumentou em cerca de 6 segundos o tempo necessário para a amostra curar. Em contra partida, para a formulação M5 GNP5 SWCNT0p5 foram submetidas ao mesmo ensaio de varrimento amostras após preparação, e congeladas durante 61 e 91 dias, e em todas elas foi obtido o mesmo tempo de cura para as amostras, 2,3 minutos

#### 4.4. Caracterização Eléctrica

A caracterização eléctrica das formulações de adesivos condutores, por determinação da sua resistividade eléctrica foi efectuada em amostras após preparação e em amostras congeladas. Para cada ensaio foram produzidos uma média de 4 provetes de análise.

A Tabela 22 apresenta os valores medidos e respectivos desvios da resistividade elétrica e da condutividade elétrica de cada formulação de adesivo condutor.

Tabela 22 - Valores de Condutividade e Resistividade Elétrica das formulações

Amostra	Resistividade elétrica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Condutividade elétrica [ $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ]
H5 GNP5 SWCNT0p5	$7,75 \times 10^1 \pm 0,52 \times 10^1$	$1,29 \times 10^{-2} \pm 0,08 \times 10^{-2}$
H25 GNP5 SWCNT0p5	$3,89 \times 10^1 \pm 0,69 \times 10^1$	$2,62 \times 10^{-2} \pm 0,43 \times 10^{-2}$
M5 GNP5 SWCNT0p5	$1,01 \times 10^2 \pm 0,38 \times 10^2$	$1,20 \times 10^{-2} \pm 0,72 \times 10^{-2}$
M25 GNP2 SWCNT0p2	$3,16 \times 10^2 \pm 0,43 \times 10^2$	$3,21 \times 10^{-3} \pm 0,41 \times 10^{-3}$
M25 GNP2 SWCNT0p5	$7,52 \times 10^1 \pm 2,42 \times 10^1$	$1,43 \times 10^{-2} \pm 0,40 \times 10^{-2}$
M25 GNP5 SWCNT0p2	$2,32 \times 10^2 \pm 1,03 \times 10^2$	$5,06 \times 10^{-3} \pm 2,36 \times 10^{-3}$
M25 GNP5 SWCNT0p5	$7,73 \times 10^1 \pm 2,01 \times 10^1$	$1,38 \times 10^{-2} \pm 0,42 \times 10^{-2}$
M25 GNP5 SWCNT0p5 (34 dias)	$1,07 \times 10^2 \pm 0,17 \times 10^2$	$9,58 \times 10^{-3} \pm 1,61 \times 10^{-3}$
M25 GNP5 SWCNT0p5 (92 dias)	$3,29 \times 10^2 \pm 0,54 \times 10^2$	$3,1 \times 10^{-3} \pm 0,42 \times 10^{-3}$
SWCNT0p2	$3,49 \times 10^2 \pm 0,99 \times 10^2$	$3,01 \times 10^{-3} \pm 0,67 \times 10^{-3}$
SWCNT0p5	$1,21 \times 10^2 \pm 0,38 \times 10^2$	$8,96 \times 10^{-3} \pm 2,86 \times 10^{-3}$

Considerando a informação da Figura 18, que conjuga a gama de valores de condutividade elétrica relativamente ao tipo de comportamento elétrico do material, é possível determinar este tipo de comportamento para as formulações de adesivo condutor em estudo.

Analisando as formulações de estudo apresentadas na Tabela 22 pode-se constatar que os seus valores de condutividade elétrica oscilam entre  $3,01 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  e  $2,62 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Considerando estes valores de condutividade elétrica tabelados com a informação na Figura 18, convertendo os resultados para as mesmas unidades da Figura 31 [ $0,301 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  e  $2,62 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ ], é facilmente conclusivo que as formulações do adesivo condutor em estudo apresentam um comportamento elétrico do tipo semiconductor e metal, apresentando valores de

condutividade eléctrica altos para comportamentos semicondutores e valores de condutividade eléctrica baixos para comportamento de metais.

A Figura 57 apresenta os valores medidos de condutividade eléctrica para as formulações que contêm as percentagens mássicas de 0%, 2% e 5% de M25, conjugadas com percentagens mássicas de 0,2% e 0,5% de SWCNT.

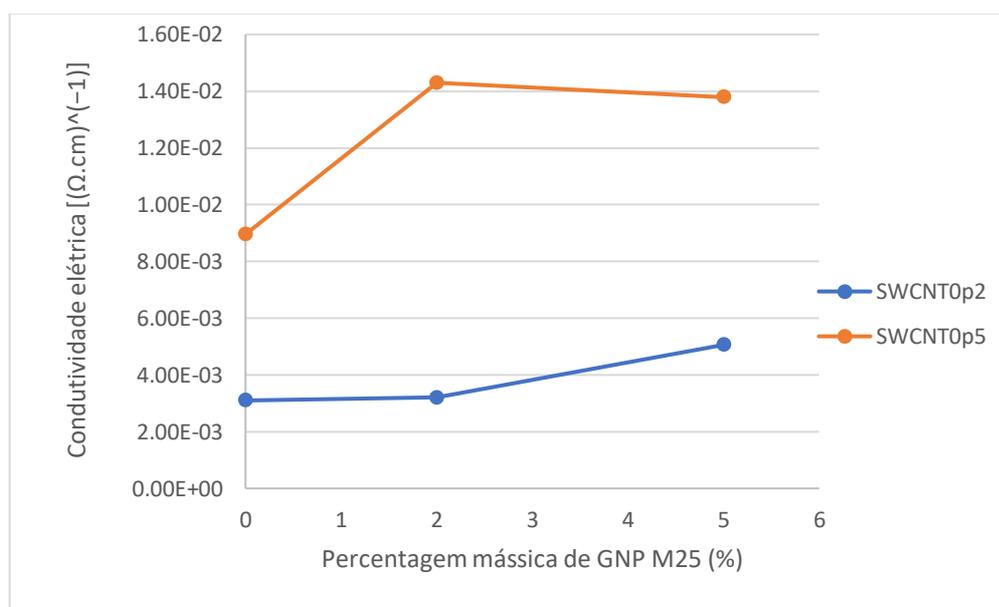


Figura 57 - Condutividade eléctrica das formulações consoante percentagem mássica de M25

A análise da Figura 57 permite em primeira instância concluir o efeito das percentagens mássicas de SWCNT nas medições de condutividade eléctrica das amostras pois, todas as formulações que apresentam a maior percentagem mássica de SWCNT (0,5%) apresentam valores de condutividade eléctrica mais elevados que as formulações de menor percentagem mássica de SWCNT (0,2%). É graficamente visível que nas formulações que não apresentam GNP M25 na sua matriz, o aumento de percentagem mássica de SWCNT de 0,2% para 0,5% implicou uma melhoria da condutividade eléctrica da formulação SWCNT0p5, com o aumento de  $5,95 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  desta propriedade do material.

Para além de que, as comparações entre as formulações M25 GNP2 SWCNT0p2, M25 GNP2 SWCNT0p5, M25 GNP5 SWCNT0p2 e M25 GNP5 SWCNT0p5, sendo que apenas se pode comparar M25 GNP2 SWCNT0p2 com M25 GNP2 SWCNT0p5 e M25 GNP5 SWCNT0p2 com M25 GNP5 SWCNT0p5, uma vez que entre estas apenas se

apresenta a diferença de percentagem mássica de SWCNT. Nestas, também se verifica que o aumento da percentagem mássica de SWCNT garante resultados mais favoráveis de condutividade elétrica ao adesivo condutor.

Os resultados experimentais apresentados na Figura 57 conjugam com as conclusões de estudos anteriores, em que se verificou que as formulações com menor percentagem de SWCNT (0,2%) apresentam maior resistividade elétrica, ou seja, menor condutividade elétrica.

Para além do benefício de condutividade elétrica das nanopartículas de carbono, uma análise entre as formulações SWCNT0p5, M25 GNP2 SWCNT0p5 e M25 GNP5 SWCNT0p5 é indicativa do melhoramento da condutividade elétrica do adesivo quando é adicionado nanopartículas de grafeno à sua matrix. De entre estas 3 formulações faz-se variar apenas a presença e a percentagem mássica de GNP nas formulações, e na Figura 57 verifica-se que a implementação de GNP nas formulações implicou uma ligeira melhoria da condutividade elétrica do adesivo, comparativamente com a formulação SWCNT0p5, que apenas dispõe de resina epóxi e SWCNT.

Da análise entre M25 GNP2 SWCNT0p5 e M25 GNP5 SWCNT0p5, que apenas variam na percentagem mássica de GNP, de uma maneira geral não se verificam oscilações significativas na condutividade elétrica dos adesivos, sendo que é a amostra M25 GNP2 SWCNT0p5 que apresenta maior condutividade elétrica.

Em contrapartida, e justificada pela menor percentagem mássica de SWCNT, já se verifica um efeito superior na condutividade elétrica nas formulações M25 GNP2 SWCNT0p2 e M25 GNP5 SWCNT0p2, com o aumento da percentagem mássica de GNP, a melhoria da condutividade elétrica das formulações é mais acentuada que no caso anterior.

A Figura 58 relaciona os resultados experimentais de condutividade elétrica para as formulações em que o único fator diferenciador na sua composição é o tipo de GNP.

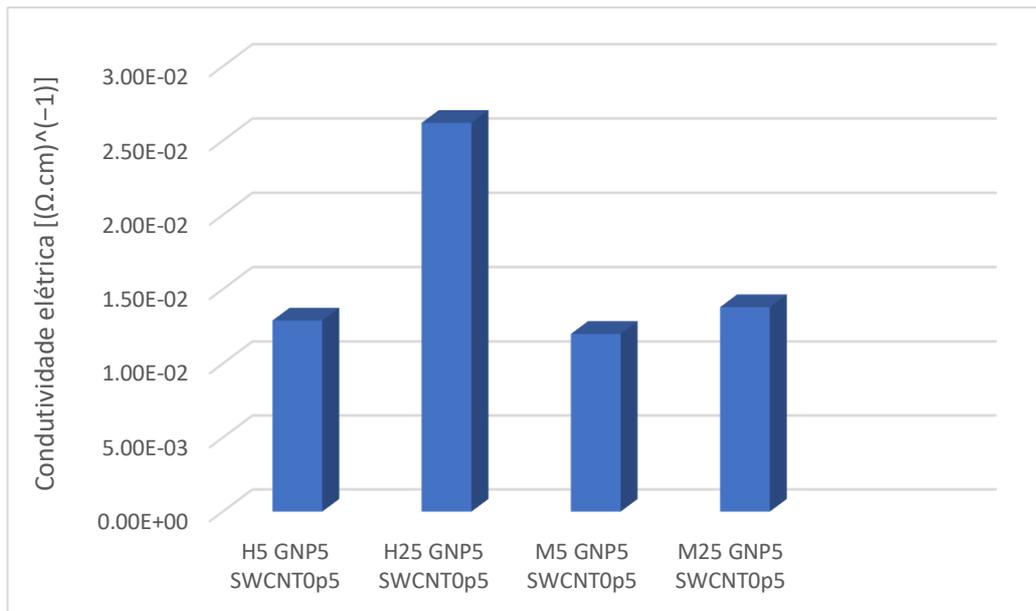


Figura 58 - Condutividade elétrica das formulações com diferentes GNP's

De entre todas as considerações analisadas, é possível ainda considerar o efeito na condutividade elétrica das formulações consoante o tipo de GNP usado. Ou seja, procedendo-se a uma análise entre as formulações H25 GNP5 SWCNT0p5, H5 GNP5 SWCNT0p5, M25 GNP5 SWCNT0p5 e M5 GNP5 SWCNT0p5, em que o único fator diferenciado entre estas amostras é o tipo de grade e/ou características dimensionais das nanopartículas de GNP, é possível verificar na Figura 58 que os valores de condutividade elétrica têm pequenas oscilações entre as formulações, destacando-se a amostra H25 GNP5 SWCNT0p5. O que sugere que a natureza estrutural destas nanopartículas implicam oscilações no seu desempenho elétrico, mesmo que sejam oscilações ínfimas.

Atendendo ao destaque da formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 na sua caracterização reológica, e procedendo a sua análise em termos elétricos, é diretamente conclusivo com a análise da Tabela 22 e da Figura 55 que, de entre todas as formulações analisadas em termos elétricos, esta formulação é uma das apresenta melhor desempenho elétrico para o adesivo condutor.

A abordagem ao desempenho elétrico de formulações que foram sujeitas a períodos de congelação distintos é retratada na Figura 59, que apresenta os valores de condutividade elétrica determinados para a formulação M25 GNP5 SWCNT0p5 tanto

para provetes em que o adesivo não foi congelado, como para provetes com períodos de congelação do adesivo de 34 e 92 dias.

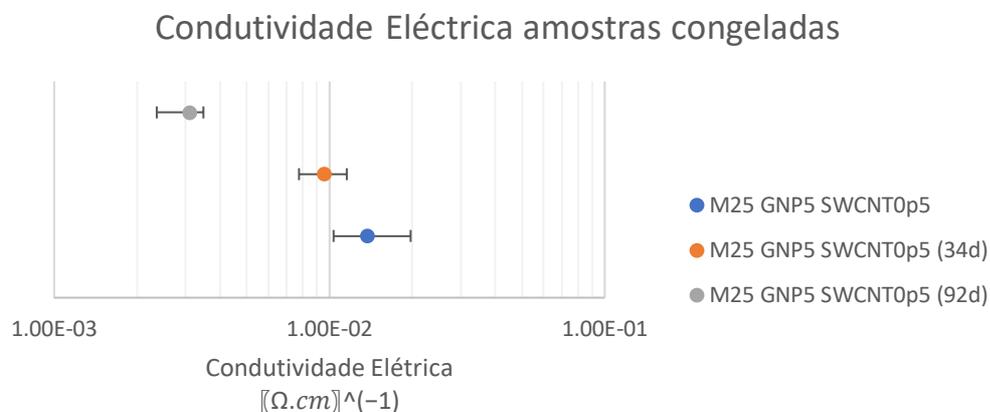


Figura 59 - Efeito da Congelação sobre a Condutividade Eléctrica das formulações

Analisando a condutividade elétrica da formulação M25 GNP5 SWCNT0p5, tanto na Figura 59 como na Tabela 22, é evidente a influência do processo de congelação relativamente às propriedades elétricas do adesivo condutor.

O fator período de congelação induz uma diminuição da capacidade de condução elétrica, uma vez que desta análise percebe-se que a formulação teve um decréscimo de condutividade elétrica de  $1,07 \times 10^{-2} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ , quando se compara os resultados da amostra sem período de congelação para os resultados obtidos quando a amostra está congelada num período de 92 dias. Em contrapartida, fazendo a mesma análise entre a amostra após preparação e ao fim de um período de congelação de 34 dias, verifica-se que praticamente não existe variação da condutividade elétrica das amostras, ou são variações muito reduzidas (considerando as linhas de erro das mesmas amostras na Figura 59).

Em síntese, concluí-se que o fator congelação têm um efeito direto sobre as capacidades elétricas do adesivo condutor, e quanto maior é o período de congelação menor é a condutividade elétrica do adesivo condutor.

## 5. Conclusões

O objetivo principal deste projeto foi definir as condições para o teste reológico de avaliação de adesivos condutores para aplicação em PCB usando tela (stencil) para a sua aplicação. O segundo objetivo foi estudar possíveis formulações de adesivos condutores que possibilitassem a substituição do uso da pasta de solda usada na linha de soldadura de PCB's na Bosch.

Esta substituição requeria não utilizar materiais tóxicos e a adaptação deste material aos processos, equipamentos e etapas usados na linha de produção, garantindo os padrões de comportamento e propriedades da pasta de solda usada, SAC 305.

Assim sendo, foi delineado um estudo reológico, térmico e elétrico para um conjunto de formulações de adesivo condutor, de matriz epóxi com nanopartículas de SWCNT's e GNP.

De uma forma geral, e tal como era esperado pela informação de estudo bibliográfico, em todas as análises aos resultados dos estudos laboratoriais foi possível verificar as vantagens elétricas, térmicas e mecânicas do uso dos nanocompósitos para o estudo em questão.

A avaliação reológica do processo de aplicação de pasta de solda nos PCB's na linha de reflow da Bosch permitiu definir um protocolo de reometria que possibilita não só uma caracterização reológica das formulações usadas em estudo, como dos futuros adesivos condutores a serem usados na linha da Bosch. Ou seja, surge uma nova reometria que pode substituir o protocolo de controlo de qualidade atualmente utilizado na Bosch.

Do estudo reológico, em que se usou a pasta SAC 305 como referência, a formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 foi a amostra que apresentou, no seu geral, um comportamento mais semelhante ao da pasta padrão. Apresentando valores de elasticidade na mesma ordem de grandeza que a SAC 305, e com igual semelhança comportamental nas curvas de fluxo.

Do estudo do processo da linha de fabrico, pode-se constatar que esta formulação apresenta tensão de cedência inferior às tensões aplicadas na linha de soldadura por reflow, o que garante que o adesivo condutor responde às excitações do processo. Sendo que, verificou-se que no final de um período de 10 minutos após excitado, este

atinge o equilíbrio, mas no final de 30 segundo após a excitação verificou-se que  $G'$  é superior a  $G''$ , indicativo que o adesivo condutor consegue suportar tensões sem quebrar, desde que estas não superem a sua tensão de cedência.

Relativamente aos ensaios térmicos, esta mesma formulação quando sujeita a um perfil de aquecimento simulativo das condições de processamento da linha de soldadura, no ensaio S60, verificou-se que as amostras do adesivo condutor se encontram completamente curadas.

Em questões de desempenho elétrico, foi possível concluir que todas as formulações em estudo se comportavam como materiais semi-condutores e metais, sendo que a formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 foi uma das que apresentava maiores valores de condutividade elétrica.

Outro tópico de análise neste projeto, foi a questão de congelação do adesivo condutor e a implicação dessa congelação nos diversos desempenhos e propriedades do material. A nível térmico, foi possível perceber que o desempenho térmico do adesivo não sofreu alterações significativas com os períodos de congelação.

Em contrapartida, a nível do comportamento reológico e elétrico do adesivo condutor, foi perceptível que os períodos de congelação implicam variações nos comportamentos do adesivo condutor. E, quanto maior o período de congelação, maior essa variação. Para períodos de congelação de 30 dias as amostras apresentaram praticamente os mesmos valores de condutividade elétrica, em relação a períodos de 90 dias de congelação, a perda de condutividade elétrica foi considerável, de modo que pode afetar o desempenho elétrico do PCBA. A nível reológico pôde-se constatar que as variações provenientes da congelação dos adesivos condutores ao nível da sua viscosidade, elasticidade e tensão de cedência, são variações que garantem na mesma sucesso dos adesivos condutores na linha de produção (tecnologia SMT), à exceção da formulação H5 para 90 dias de congelação que apresenta valores de tensão de cedência e viscosidade demasiado altos para o processo.

Em suma, das formulações de estudo, a formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 é o adesivo condutor que mais se assemelha ao comportamento da pasta SAC 305, e que apresenta melhores e boas capacidades térmicas e elétricas.

## **5. Trabalhos Futuros**

Atendendo ao trabalho desenvolvido neste projeto, e consoante as conclusões obtidas neste estudo, num trabalho futuro sugiro a soldadura de componentes eletrónicos aos PCB's com o uso do adesivo condutor da formulação M25 GNP2 SWCNT0p5 na linha de soldadura da Bosch.

Devem ser acoplados os componentes eletrónicos ao PCB nas mesmas condições fabril de estudo, e posteriormente sujeitos aos devidos testes de qualidade, por forma a verificar a sua eficácia mecânica, térmica e elétrica.

Para além de que, seria oportuno um estudo de ensaios de tração da solda, por forma a verificar a resistência da soldadura efetuado entre os PCB's e os componentes eletrónicos.

---

## Referências

- [1] S. C. Thierauf, High-speed Circuit Board Signal Integrity, Artech House, Inc, 2004.
- [2] R. Sanapala, "Characterization of FR-4 Printed Circuit Board Laminates Before and After Exposure to Lead-Free Soldering Conditions," 2008.
- [3] L. Ribas, M. Barbosa e M. Peixoto, "Critical knowledge on PCB," Bosch, Braga, 2014.
- [4] N.-C. Lee, Reflow Soldering Processes and Troubleshooting: SMT, BGA, CSP and Flip Chip Technologies, Newnes, 2002.
- [5] I. Corporation, "Indium Corporation Blogs," (16 de Março de 2020) Retirado de: <http://blogs.indium.com/blog/ed-briggs/profiling-basics-reflow-phases>
- [6] Waste Electrical & Electronic Equipment (WEEE) (20 de Abril de 2020). Retirado de [https://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index\\_en.htm](https://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm)
- [7] RoHS Guide (20 de Abril de 2020). Retirado de <https://www.rohsguide.com/>
- [8] B. Ellis, Chemistry and Techonology of Epoxy Resins. 1993
- [9] R. H. BELLO, "EFEITOS DA FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA EM NANOTUBOS DE CARBONO E NANOPLATELETES DE GRAFENO POR SILANIZAÇÃO EM MATRIZ EPÓXI ROGER," 2015.
- [10] D. de F. Kersting, "Avaliação de Resinas Epóxi para Fabricação de Materiais Compósitos pelo Processo de Pultrusão," no. 3, pp. 1–21, 2004.
- [11] C. Zhao, G. Zhang, and L. Zhao, "Effect of curing agent and temperature on the rheological behavior of epoxy resin systems," *Molecules*, vol. 17, no. 7, pp. 8587–8594, 2012.
- [12] Abreu, M. M. S. P. D. (2008). Estudo da reocinética de cura de resinas epoxídicas por meio de diferentes técnicas de análise (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
- [13] Peliteiro, B. D. B. (2018). "Estudo e adulteração das resinas epóxi para aplicações em condensadores de filme", Universidade do Minho.
- [14] Zarbin, A. J., & Oliveira, M. M. (2013). Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?. *Química Nova*, 36(10), 1533-1539.
- [15] Iijima, S.; *Nature* 1991, 354, 56.
- [16] Iijima, S.; Ichihashi, T.; *Nature* 1993, 363, 603.
- [17] Bethune, D. S.; Kiang, C. H.; Devries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R.; *Nature* 1993, 363, 605
- [18] Hata K, Futaba DN, Mizuno K, Namai T, Yumura M, Iijima S. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*. 2004;306(5700):1362-4.
- [19] Souza Filho, A. G. D., & Fagan, S. B. (2007). Funcionalização de nanotubos de carbono. *Química nova*, 30(7), 1695-1703.
- [20] Tersoff J, Ruoff RS. STRUCTURAL-PROPERTIES OF A CARBON-NANOTUBE CRYSTAL. *Physical Review Letters*. 1994;73(5):676-9.
- [21] Hodge SA, Bayazit MK, Coleman KS, Shaffer MSP. Unweaving the rainbow: a review of the relationship between single-walled carbon nanotube molecular

- 
- structures and their chemical reactivity. *Chemical Society Reviews*. 2012;41(12):4409-29.
- [22] Wildoer JWG, Venema LC, Rinzler AG, Smalley RE, Dekker C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*. 1998;391(6662):59-62.
- [23] Silva, M. L. M. F. da. (2018). "Functionalization of single wall carbon nanotubes for high performance polymer composites", 1–27, Universidade do Minho.
- [24] Zhu J, Kim J, Peng H, Margrave JL, Khabashesku VN, Barrera EV. Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. *Nano Lett* 2003;3:1107–13.
- [25] Biercuk MJ, Llaguno MC, Radosavljevic M, Hyun JK, Johnson AT, Fischer JE. Carbon nanotube composites for thermal management. *Applied Physics Letters*. 2002;80(15):2767-9.
- [26] Publico, J. (2010). Nobel da Física para Andre Geim e Konstantin Novoselov. Retrieved from <https://www.publico.pt/2010/10/05/ciencia/noticia/nobel-da-fisica-para-andre-geim-e-konstantin-novoselov-1459512>
- [27] Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edition. NY : s.n., 1960
- [28] Santos, J. M. B. L. (2014). O Grafeno. *Revista de Ciência Elementar*, 2, 1–6.
- [29] Novoselov, K. S., Fal, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *nature*, 490(7419), 192-200.
- [30] Sun, Y., Wu, Q., Shi, G. Graphene based new energy materials. *Energy & Environmental Science*, 4, 1113-1132, 2011.
- [31] Wei, D., Kivioja, J. Graphene for energy solutions and its industrialization. *Nanoscale*, 5, 10108-10126, 2013.
- [32] A. A. Balandin, "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials", *Nat. Mater.*,10(8) : 569 – 581, 2011.
- [33] Xu, C., Xu, B., Gu, Y., Xiong, Z., Sun, J., Zhao, X. S. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 6, 1388-1414, 2013.
- [34] Chen, D., Tang, L., Li, J. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 39, 3157-3180, 2010.
- [35] DA SILVA, D. D. Produção de Grafeno a partir do Óxido de Grafite e sua Aplicação em Nanocompósitos de Matriz Polimérica. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville, 2011.
- [36] Naebe, M., Wang, J., Amini, A., Khayyam, H., Hameed, N., Li, L. H., ... & Fox, B. (2014). Mechanical property and structure of covalent functionalised graphene/epoxy nanocomposites. *Scientific reports*, 4(1), 1-7.
- [37] Meng, Q.; Han, S.; Araby, S.; Zhao, Y.; Liu, Z.; Lu, S. Mechanically robust, electrically and thermally conductive graphene-based epoxy adhesives. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2019, 33, 1337–1356.
- [38] M. Naebe et al., "Mechanical Property and Structure of Covalent Functionalised Graphene/Epoxy Nanocomposites," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–7, 2014
- [39] Singh, V. et al. Graphene based materials: Past, present and future. *Prog Mater Sci* 56, 1178–1271 (2011).
- [40] Geim, A. K. Graphene: Status and prospects. *Science* 324, 1530–1534 (2009).
- [41] Becker, C. M. ; Barcella, R. A. ; Almeida Junior, J. H. S. ; Passos, K. ; Amico, S.C. . Nanocompósitos de matriz epóxi produzidos a partir de nanotubos de carbono

- 
- funcionalizados. In: 20º Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais - CBECIMAT, 2012, Joinville/SC. p. 4856-4863.
- [42] Florez, S., Gaztelumendi, I., Prolongo, M. G., Salom, C., Masegosa, R. M., Güemes, A., ... & Ureña, A. Efecto combinado de grafeno y nanotubos de carbono en las propiedades de las resinas dopadas.
- [43] Yu, A., Ramesh, P., Sun, X., Bekyarova, E., Itkis, M. E., & Haddon, R. C. (2008). Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet–carbon nanotube filler for epoxy composites. *Advanced Materials*, 20(24), 4740-4744.
- [44] Ferguson, J., & Kemblowski, Z. (1991). *Applied fluid rheology*. Springer.
- [45] A. G. Castro, A. C. Diogo & J. A. Covas, *Reologia e Suas Aplicações Industriais*, (04-2001), Instituto Piaget, ISBN9789727713820
- [46] L.Hiliou, *Breviário de reologia e reometria rotacional prática*, primeira ed.,(2020), ISBN 9789899017245
- [47] de Castro Gonçalves, J. V. M. (2015). *Efeito do comportamento reológico de formulações epoxy contendo nanotubos de carbono para processos de fabrico de compósitos* (Dissertação), Faculdade Engenharia da Universidade do Porto.
- [48] Pereira, G. J. D. R. (2010). *Reologia de fluidos complexos* (Doctoral dissertation, Faculdade de Ciências e Tecnologia), Universidade Nova de Lisboa.
- [49] Sousa, J. J. D. (2009). *Efeito da camada de escorregamento no escoamento de fluidos viscoelásticos por acção combinada de electro-osmose e gradiente de pressão: uma solução analítica* (Dissertação), Faculdade Engenharia da Universidade do Porto .
- [50] da Silva, C. M., Lins, T., Junior, S., & Junior, I. M. P. (2019). Caracterização reológica de fluidos não newtonianos e sua aplicabilidade na indústria. *Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT-ALAGOAS*, 5(2), 285.
- [51] M. T. Cidade, *Reologia de Polímeros*, Textos de Apoio à disciplina "Reologia de Polímeros",2005.
- [52] Brehm, T. M. (2014). *Reologia de materiais compósitos* (Doctoral dissertation, Faculdade de Ciências e Tecnologia).
- [53] Mewis J., Wagner N.J. *Colloidal suspension rheology*. NewYork: Cambridge University Press; 2012.
- [54] Pereira, F. B. (2019). *Análise do escoamento particulado com fluido não newtoniano em canal vertical* (Bachelor's thesis, Universidade Tecnológica Federal do Paraná).
- [55] Sika. (2016). Biresin® CR141, (C)
- [56] Tuball. (2020). additives @ tuball.com. Retrieved from <https://tuball.com/additives>
- [57] xGnP® Graphene Nanoplatelets – Grade H , Product Specification Sheet. (2019), 48911.
- [58] xGnP® Graphene Nanoplatelets – Grade M , Product Specification Sheet. (2019), 48911.
- [59] Lopes, P. E., Moura, D., Hilliou, L., Krause, B., Pötschke, P., Figueiredo, H., ... Paiva, M. C. (2020). Mixed Carbon Nanomaterial/Epoxy Resin for Electrically Conductive Adhesives. *Journal of Composites Science*, 4(3), 105
- [60] Covas José, *Reologia*, Textos de Apoio à disciplina "Reologia ",2017
- [61] Dsc, K., & Maia, F. (n.d.). DSC 200 F3 Maia ®, 1–9.
- [62] (Netzsch, n.d.)Dsc, K., & Maia, F. (n.d.). DSC 200 F3 Maia ®, 1–9.

- 
- [63] Arantes, V. L. (n.d.). Propriedades Elétricas dos Materiais, 1–54
- [64] Hatzikiriakos, S.G. Wall slip of molten polymers. *Progress in Polymer Science*, 37: 624-643 (2012).
- [65] Piezo-Plunger Jetting Technology: An Experimental Study on Jetting Characteristics of Filled Epoxy Polymers. Alexander Kurz, Jörg Bauer and Manfred Wagner, *Fluids* 2019, 4, 23;
- [66] Chiavaro, E. (Ed.). (2014). *Differential scanning calorimetry: Applications in fat and oil technology*. CRC Press
- [67] Faez, R., Reis, C., Freitas, P. S. De, Kosima, O. K., Ruggeri, G., & Paoli, M. De. (2000). *Polímeros Condutores*. PUC-Rio, 11, 13–18.

Product Data Sheet  
Version 04 / 2016

## Biresin® CR141

### Composite resin system for heat curing

#### Product Description

Biresin® CR141 is a three component, anhydride cured, low viscosity epoxy resin system suitable for the production of high performance fibre reinforced composites.

#### Application Areas

Biresin® CR141 system is particularly suited to the filament winding and pultrusion processes due to its low viscosity, good fibre wetting capabilities and very long potlife.

#### Features / Advantages

- The reactivity of the system can be adjusted by modifying the level of the accelerator (C) CA141
- Fast infiltration of dry fibres due to good wetting characteristics, low mixed viscosity and an elevated processing temperature
- Good wet-out of fibres, fabrics and non-wovens due to low viscosity and good wetting characteristics
- Approved by Germanischer Lloyd - Certificate No. WP 1420022 HH (attached)

Physical Data		Resin (A)	Hardener (B)	Accelerator (C)
Individual Components		Biresin® CR141	Biresin® CH141	Biresin® CA141
Mixing Ratio, parts by	<b>Weight</b>	100	90	2
Mixing Ratio, parts by	<b>Volume</b>	100	87	2.4
Colour		translucent	transparent	amber
Viscosity, 25°C	mPa.s	~8,250	~40	~200
Density, 25°C	g/ml	1.16	1.20	0.98
		<b>Mixture</b>		
Potlife, 100 g / RT, approx. values	h	> 24		
Mixed viscosity, 25°C, approx. values	mPa.s	600		

Mechanical Data, neat resin specimen approx. values after 3 h / 80°C + 3 h / 120°C + 3 h / 140°C			
Biresin® CR141 resin (A)	with Biresin® CH141 hardener (B) and Biresin® CA141 accelerator (C)		
Tensile strength	ISO 527	MPa	78
Tensile E-Modulus	ISO 527	MPa	3,200
Elongation at break	ISO 527	%	3.3
Flexural strength	ISO 178	MPa	145
Flexural E-Modulus	ISO 178	MPa	3,100
Compressive strength	ISO 604	MPa	122
Density	ISO 1183	g/cm³	1.20
Shore hardness	ISO 868	-	D 87
Impact resistance	ISO 179	kJ/m²	18

Typical Thermal Properties of Cured Neat Resin, after 3 h / 80°C + 3 h / 120°C + 3 h / 140°C			
Biresin® CR141 resin (A)	with Biresin® CH141 hardener (B) and Biresin® CA141 accelerator (C)		
Heat distortion temperature	ISO 75B	°C	137
Glass transition temperature	ISO 11357	°C	139

Biresin® CR141 1 / 2



BUILDING TRUST



### Processing

- The material and processing temperatures should be in the range 18 - 35°C.
- The mixing ratio must be followed accurately to obtain best results. Deviating from the correct mix ratio will lead to lower performance.
- Before demoulding precuring of at least 2 h at 90°C is recommended.
- The final mechanical and thermal values are dependent on the applied postcuring cycles.
- It is recommended to clean brushes or tools immediately after use with Sika Reinigungsmittel 5.
- Additional information is available in "Processing Instructions for Composite Resins".

### Packaging (net weight, kg)

Biresin® CR141 resin (A)	1,000	220	10
Biresin® CH141 hardener (B)	1,100	220	9
Biresin® CA141 accelerator (C)			10 0.2

### Storage

- Minimum shelf life of Biresin® CR141 resin (A) is 24 month and of Biresin® CH141 hardener (B) and Biresin® CA141 accelerator (C) is 12 month under room conditions (18 - 25°C), when stored in original unopened containers.
- After prolonged storage at low temperature, crystallisation of resin (A) may occur. This is easily removed by warming up for a sufficient time at a minimum of 60°C.
- Containers must be closed tightly immediately after use. The residual material needs to be used up as soon as possible.

### Health and Safety Information

For information and advice on the safe handling, storage and disposal of chemical products, users shall refer to the most recent Safety Data Sheet (SDS) containing physical, ecological, toxicological and other safety related data.

### Disposal considerations

Product Recommendations: Must be disposed of in a special waste disposal unit in accordance with the corresponding regulations.  
Packaging Recommendations: Completely emptied packagings can be given for recycling. Packaging that cannot be cleaned should be disposed of as product waste.

### Value Bases

All technical data stated in this Product Data Sheet are based on laboratory tests. Actual measured data may vary due to circumstances beyond our control.

### Legal Notice

The information, and, in particular, the recommendations relating to the application and end-use of Sika products, are given in good faith based on Sika's current knowledge and experience of the products when properly stored, handled and applied under normal conditions in accordance with Sika's recommendations. In practice, the differences in materials, substrates and actual site conditions are such that no warranty in respect of merchantability or of fitness for a particular purpose, nor any liability arising out of any legal relationship whatsoever, can be inferred either from this information, or from any written recommendations, or from any other advice offered. The user of the product must test the product's suitability for the intended application and purpose. Sika reserves the right to change the properties of its products. The proprietary rights of third parties must be observed. All orders are accepted subject to our current terms of sale and delivery. Users must always refer to the most recent issue of the local Product Data Sheet for the product concerned, copies of which will be supplied on request.

Further information available at:

Sika Deutschland GmbH  
Subsidiary Bad Urach  
Stuttgarter Str. 139  
D - 72574 Bad Urach  
Germany  
Tel: +49 (0) 7125 940 492  
Fax: +49 (0) 7125 940 401  
Email: [tooling@de.sika.com](mailto:tooling@de.sika.com)  
Internet: [www.sika.com](http://www.sika.com)



BUILDING TRUST



# Statement of Approval



Approval No. **WP 1420022 HH**

The material described below complies with the applicable requirements as given in the Rules and Regulations of Germanischer Lloyd. On this basis the material is

approved as **Laminating Resin**

for the construction of components provided that the recommendations for use as specified by the producer are observed.

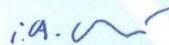
Type **Biresin CR141**  
Description **Two Component Epoxy Resin System**  
Producer **SIKA Deutschland GmbH**  
**Stuttgarter Str. 139**  
**72574 Bad Urach**  
**Germany**  
Normative Reference **Rules for Classification and Construction,**  
**II - Material and Welding Technology**  
**Part 2 Non-Metallic Materials**

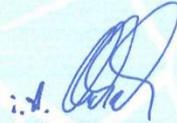
This document consists of this page and a one-page annex which is integral part of the approval.

This Statement of Approval is valid until 2018-05-21.

Hamburg, 2014-05-22

## Germanischer Lloyd

  
Stefan Röhr

  
Guido Michalek

The latest edition of the General Terms and Conditions of Germanischer Lloyd is applicable (see Chap. 1 - Ship Technology, Part 0 - Classification and Surveys). DNV GL SE; Registered Office Hamburg, HRB 115442.

# Statement of Approval



## ANNEX

Approval No. WP 1420022 HH

Date: 2014-05-22

Page 1 of 1

- Reference Documents Technical specifications deposited at Germanischer Lloyd Head Office.
- Assessed Documents - Technical Data Sheet  
- Test Report issued by IFB Stuttgart, dated on March 2014.
- Fields of Application Construction of FRP laminates of components, on condition that the fibre reinforcements comply with the applicable requirements of the Germanischer Lloyd and are compatible to the resin.
- Approved Variants Epoxy Resin Biresin CR141 with following hardener:  
- Biresin CH141 and Accelerator Biresin CA141
- Limitations Any significant changes in design and/or quality of the material will render the approval invalid.

End of Annex

**Germanischer Lloyd**

## Anexo B – Ficha técnica dos GNP's



### xGnP® Graphene Nanoplatelets – Grade H

*xGnP® Graphene Nanoplatelets* are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape. Each grade contains particles with a similar average thickness and surface area.

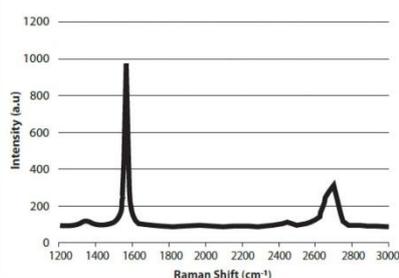
**Grade H** particles have an average thickness of approximately *15 nanometers* and a typical surface area of *50 to 80 m<sup>2</sup>/g*. Grade H is available with average particle diameters of **5, 15,** or **25** microns.

#### Characteristics of Bulk Powder

Property	Typical Value
Appearance	Black granules
Bulk Density	0.03 to 0.1 g/cc
Oxygen Content*	< 1 percent
Residual Acid Content*	< 0.5 wt%

*\*Note: nanoplatelets have naturally occurring functional groups like ethers, carboxyls, or hydroxyls that can react with atmospheric humidity to form acids or other compounds.*

Raman Spectroscopy of xGnP® Graphene Nanoplatelets



	Parallel To Surface	Perpendicular To Surface
Density (g/c <sup>3</sup> )	2.2	2.2
LOI – Loss on Ignition (wt %)	≥ 99.0	≥ 99.0
Thermal Conductivity (W/m.K)	3,000	6
Thermal Expansion (m/m/K)	4 - 6 x 10 <sup>-6</sup>	0.5 - 1.0 x 10 <sup>-6</sup>
Tensile Modulus (MPa)	1,000	NA
Tensile Strength (MPa)	5	NA
Electrical Conductivity (S/m)	10 <sup>7</sup>	10 <sup>2</sup>

XG Sciences, Inc. believes the information in this technical data sheet to be accurate at publication. XG Sciences, Inc. does not assume any obligation or liability for the information in this technical data sheet. No warranties are given. All implied warranties of fitness for a particular purpose are expressly excluded. No freedom from infringement of any patent owned by XG Sciences or other is to be inferred. XG Sciences encourages its customers to review their manufacturing processes and applications for xGnP Graphene Nanoplatelets from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that this material is not utilized in ways that it is not intended or tested.

**XG Sciences Inc.**  
3101 Grand Oak Drive  
Lansing, MI 48911

+ 1 517 703 1110  
info@xgsciences.com  
www.xgsciences.com



## xGnP® Graphene Nanoplatelets – Grade M

*xGnP® Graphene Nanoplatelets* are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape. Each grade contains particles with a similar average thickness and surface area.

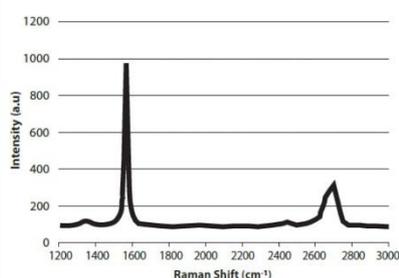
**Grade M** particles have an average thickness of approximately *6 to 8 nanometers* and a typical surface area of *120 to 150 m<sup>2</sup>/g*. Grade M is available with average particle diameters of **5, 15, or 25** microns.

### Characteristics of Bulk Powder

Property	Typical Value
Appearance	Black granules
Bulk Density	0.03 to 0.1 g/cc
Oxygen Content*	< 1 percent
Residual Acid Content*	< 0.5 wt%

*\*Note: nanoplatelets have naturally occurring functional groups like ethers, carboxyls, or hydroxyls that can react with atmospheric humidity to form acids or other compounds.*

Raman Spectroscopy of xGnP® Graphene Nanoplatelets



	Parallel To Surface	Perpendicular To Surface
Density (g/c <sup>3</sup> )	2.2	2.2
LOI – Loss on Ignition (wt %)	≥ 99.0	≥ 99.0
Thermal Conductivity (W/m.K)	3,000	6
Thermal Expansion (m/m/K)	4 - 6 x 10 <sup>-6</sup>	0.5 - 1.0 x 10 <sup>-6</sup>
Tensile Modulus (MPa)	1,000	NA
Tensile Strength (MPa)	5	NA
Electrical Conductivity (S/m)	10 <sup>7</sup>	10 <sup>2</sup>

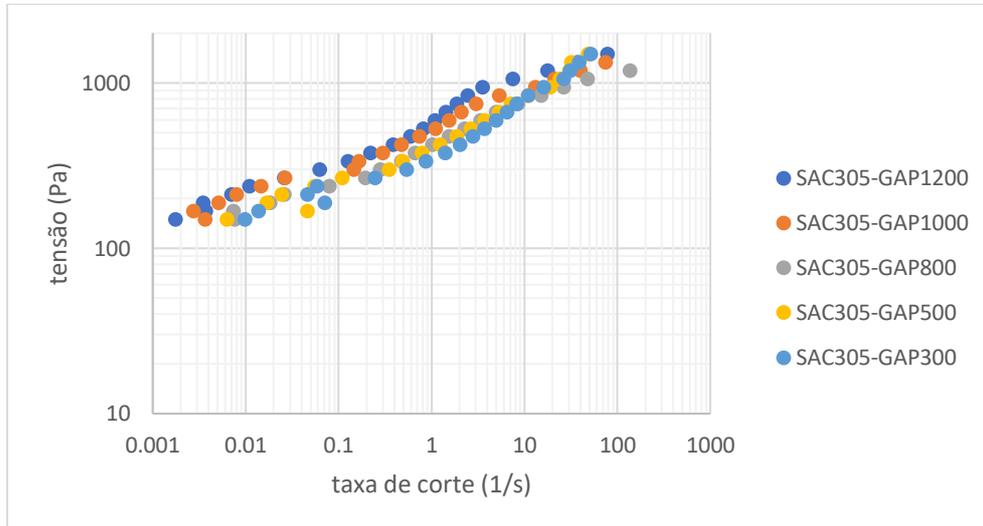
XG Sciences, Inc. believes the information in this technical data sheet to be accurate at publication. XG Sciences, Inc. does not assume any obligation or liability for the information in this technical data sheet. No warranties are given. All implied warranties of fitness for a particular purpose are expressly excluded. No freedom from infringement of any patent owned by XG Sciences or other is to be inferred. XG Sciences encourages its customers to review their manufacturing processes and applications for xGnP Graphene Nanoplatelets from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that this material is not utilized in ways that it is not intended or tested.

**XG Sciences Inc.**  
3101 Grand Oak Drive  
Lansing, MI 48911

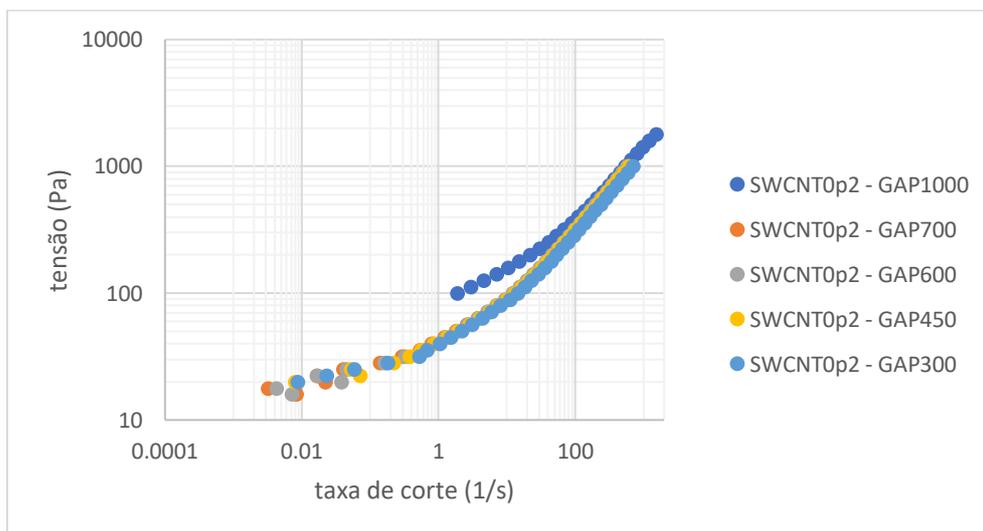
+ 1 517 703 1110  
info@xgsciences.com  
www.xgsciences.com

## Anexo C – Curvas de Fluxo das diversas formulações

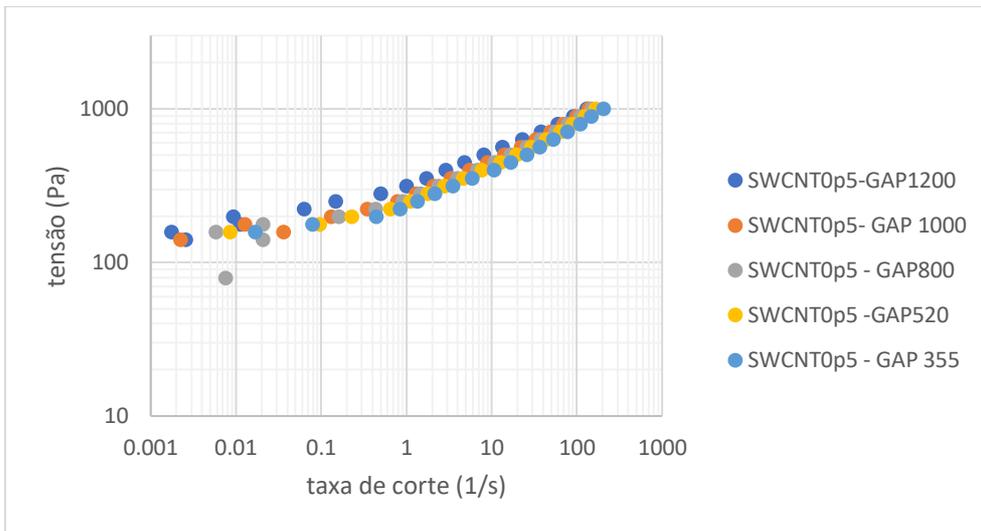
### Curvas de fluxo SAC 305



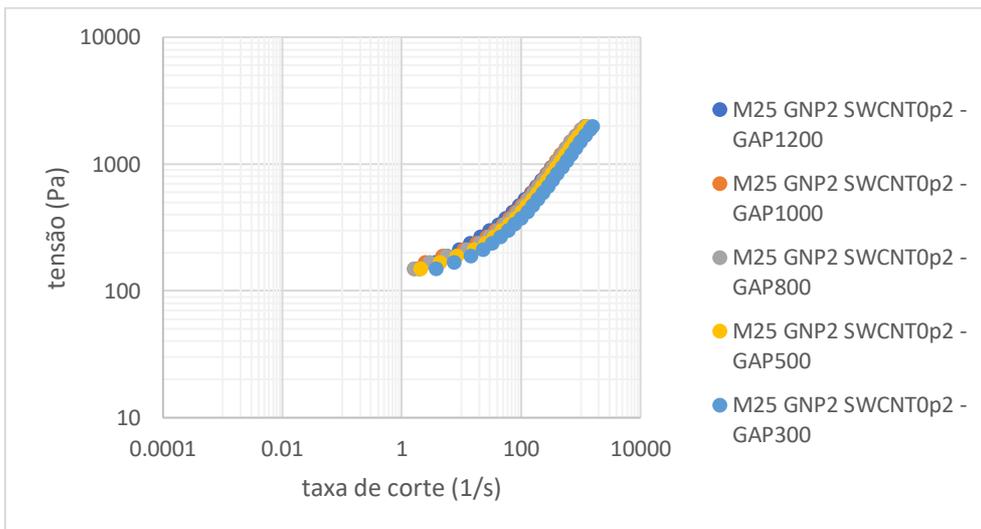
### Curvas de Fluxo SWCNT0p2



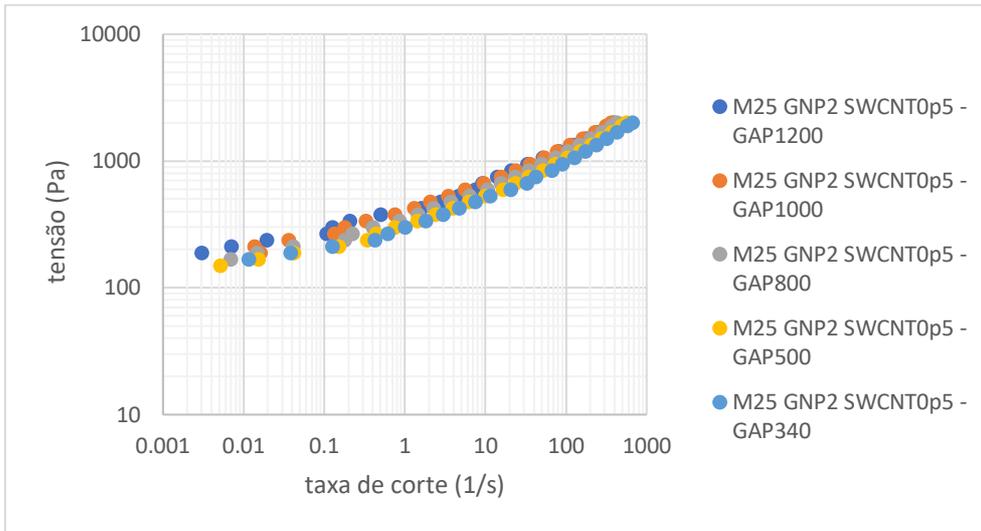
### Curvas de fluxo SWCNT0p5



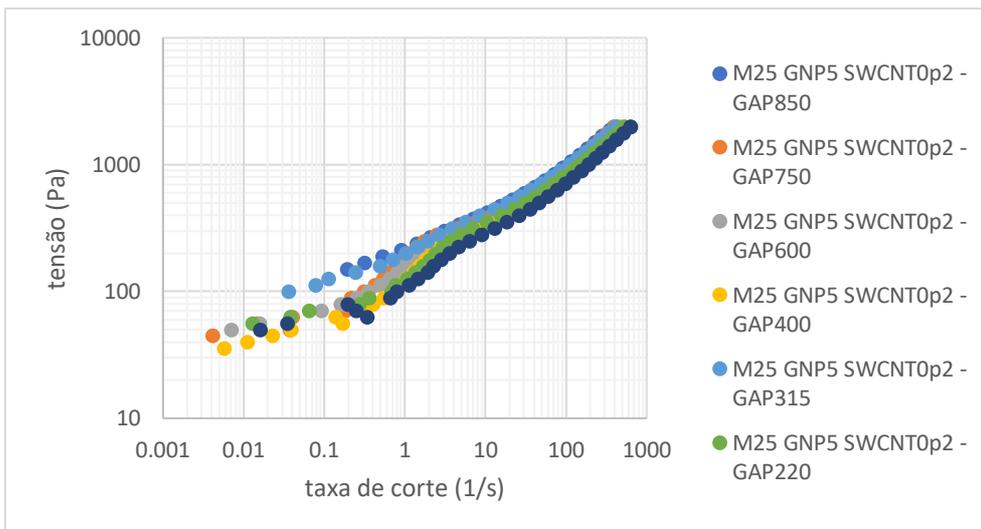
### Curvas de fluxo M25 GNP2 SWCNT0p2



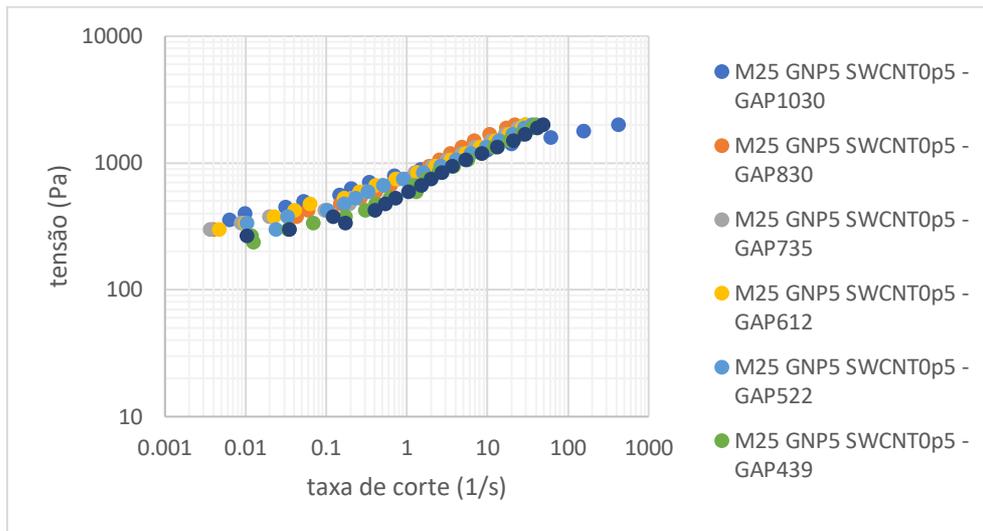
### Curvas de fluxo M25 GNP2 SWCNT0p5



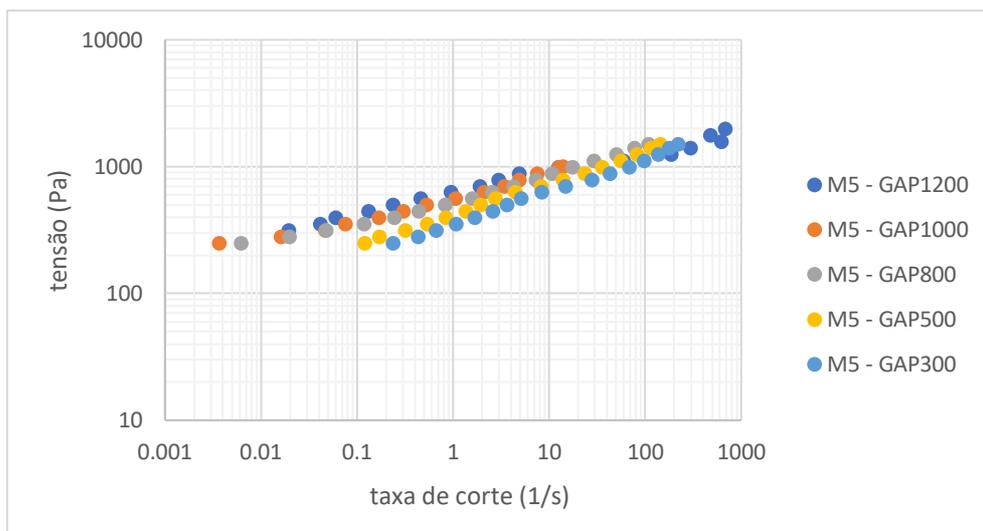
### Curvas de fluxo M25 GNP5 SWCNT0p2



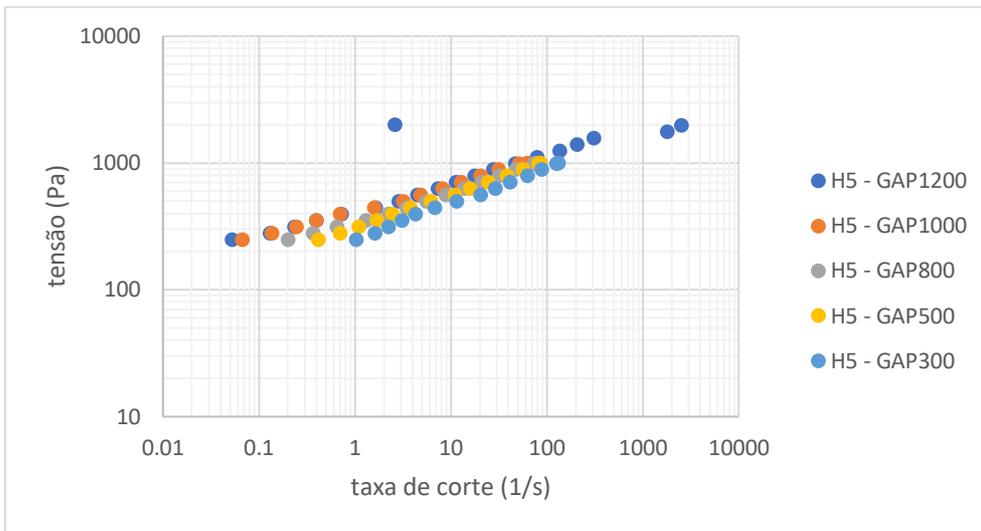
### Curvas de fluxo M25 GNP5 SWCNT0p5



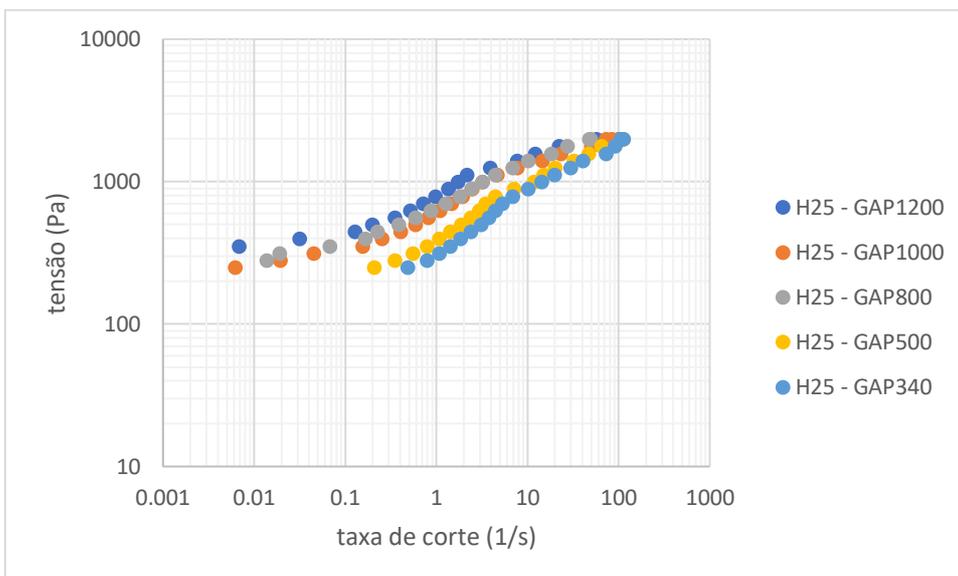
### Curvas de fluxo M5



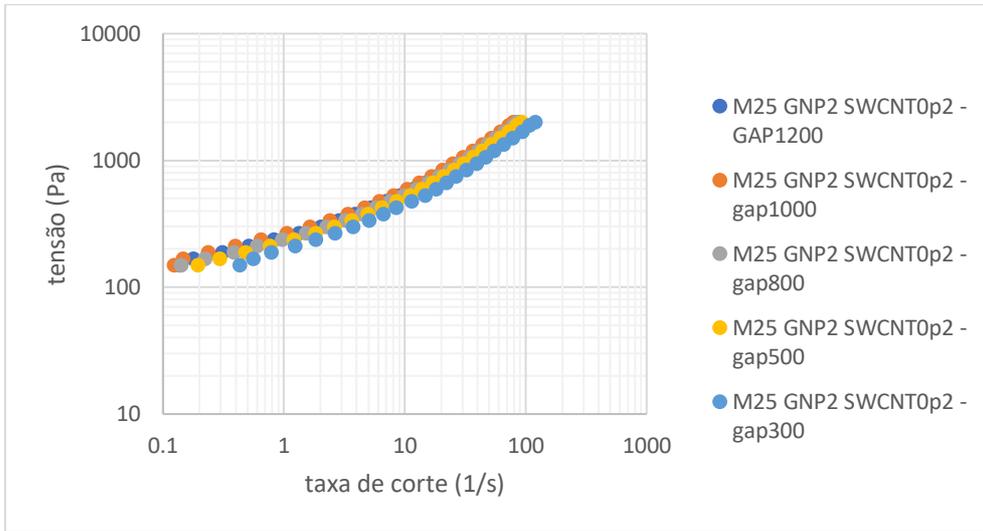
## Curvas de fluxo H5



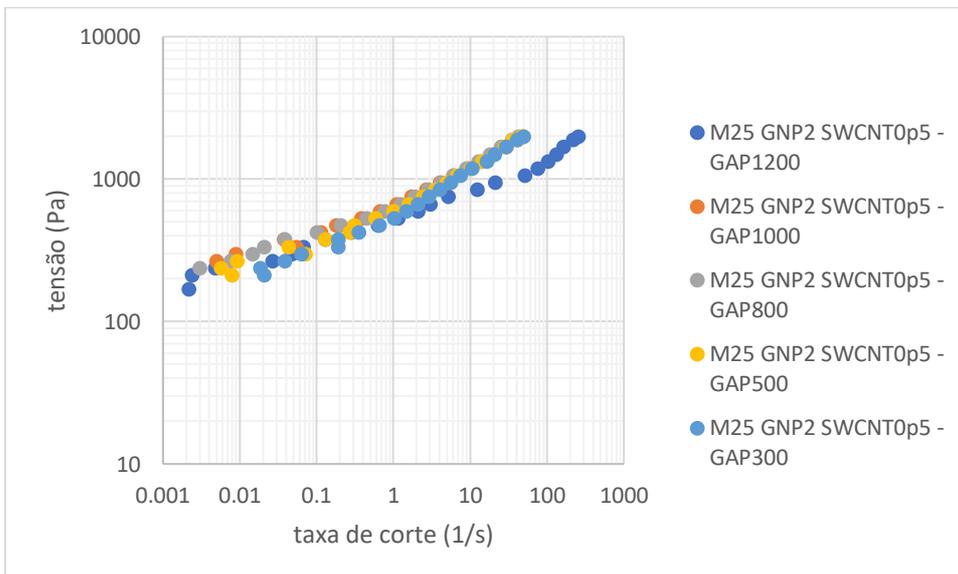
## Curvas de fluxo H25



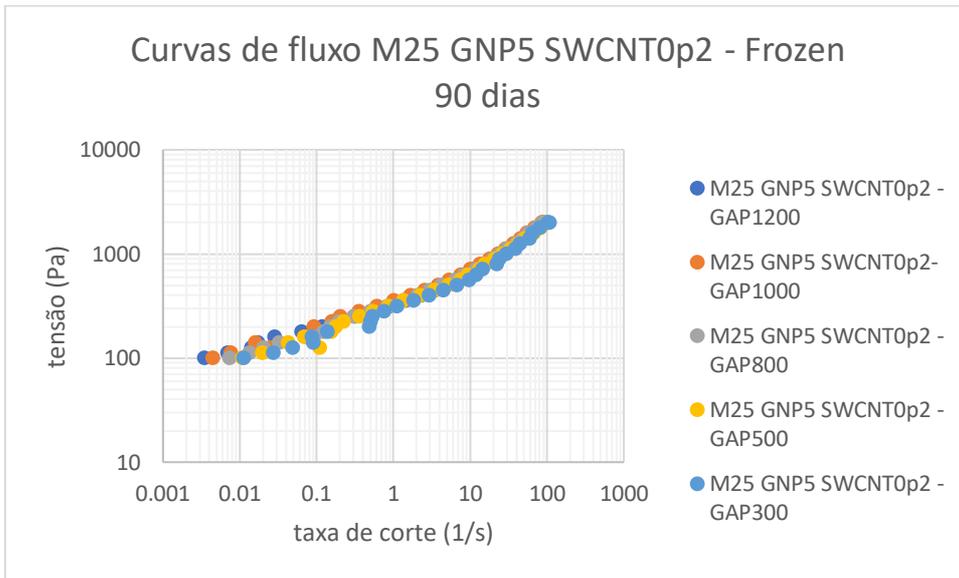
### Curvas de fluxo M25 GNP2 SWCNT0p2 após 90 dias de congelação



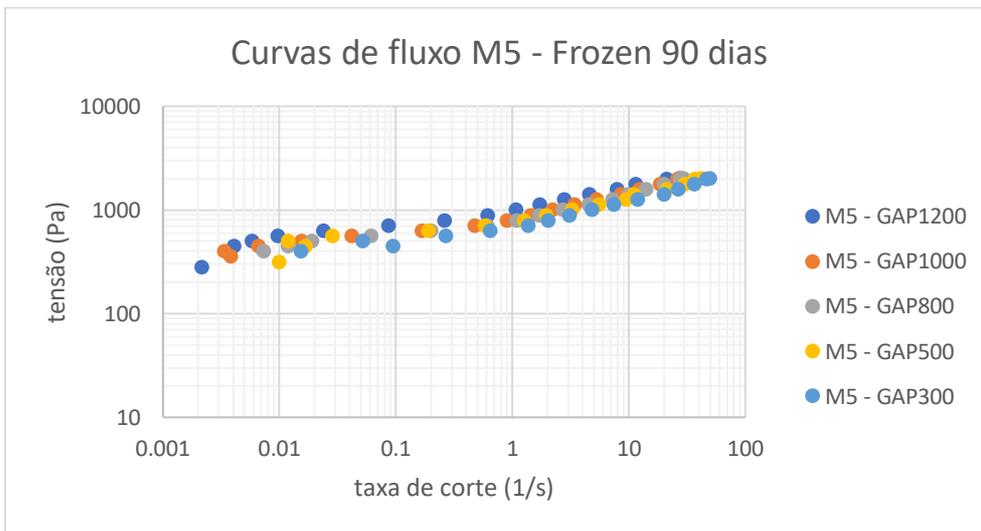
### Curvas de fluxo M25 GNP2 SWCNT0p5 após 90 dias de congelação



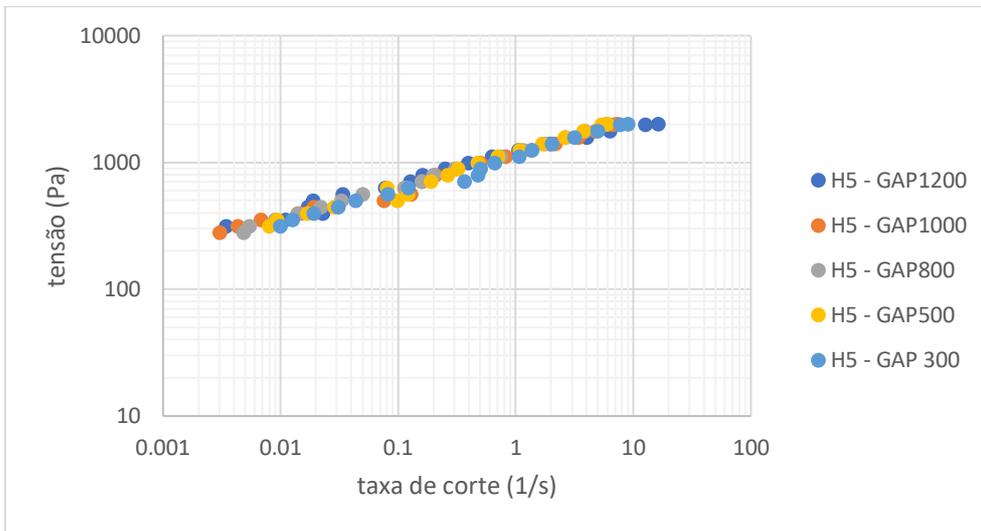
Curvas de fluxo M25 GNP5 SWCNT0p2 após 90 dias de congelação



Curvas de fluxo M5 após 90 dias de congelação



### Curvas de fluxo H5 após 90 dias de congelação



### Curvas de fluxo H25 após 90 dias de congelação

