

**Universidade Federal de Santa Catarina**  
**Departamento de Engenharia Mecânica**  
**Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LAMINADOS VITROCERÂMICOS DO  
SISTEMA  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA) POR MANUFATURA DE OBJETOS  
LAMINADOS (LOM)**

**Cynthia Morais Gomes**

**Florianópolis, fevereiro de 2008**

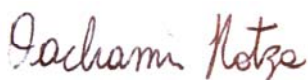
**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LAMINADOS VITROCERÂMICOS DO SISTEMA  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA) POR MANUFATURA DE OBJETOS LAMINADOS (LOM)**

**Cynthia Morais Gomes, M. Sc.**

Tese submetida ao curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração Cerâmica.

Orientadores no Brasil

Orientadores na Alemanha



**Prof. Dr. Dachamir Hotza**  
Orientador – EQA/UFSC

**Prof. Dr. Peter Greil**  
Orientador – WW3/FAU Erlangen

**Prof. Dr. Antonio Pedro N. de Oliveira**  
Coorientador – EMC/UFSC

**Dr. Nahum Travitzky**  
Coorientador – WW3/FAU Erlangen

**Profa. Dr. Ana Maria Maliska**  
Coordenadora do PGMAT

**Banca Examinadora:**

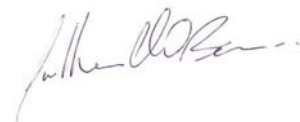


**Prof. Dr. Wilson Acchar**  
DFTE/UFRN



**Prof. Dr. Douglas Gouvêa**  
Poli/USP

**Prof. Dr. Orestes Estevam Alarcon**  
EMC/UFSC



**Prof. Dr. Guilherme M. O. Barra**  
EMC/UFSC



**Dr. Oscar Rubem K. Montedo**  
SENAI/CTCmat

A parte experimental desse trabalho foi desenvolvida nos Laboratórios dos Grupos de Prototipagem Rápida e Cerâmicas Funcionais do Departamento de Cerâmica e Vidro, do Instituto de Ciência dos Materiais, na Universidade Friedrich-Alexander Erlangen-Nuremberg, Alemanha. Sob orientação do Prof. Dr. Peter Greil e do Dr. Nahum Travitzky, o trabalho foi realizado num período total de 16 meses, através do programa de cooperação entre CAPES e DAAD, sob projeto n°. BEX1309 / 05 – 6.

“A picture says more than 1000 words  
- a model tells the whole history”  
(Andreas Gebhardt, 2003)

Aos meus pais e a Martin

# Agradecimentos

Pode parecer piegas escrever os Agradecimentos de um trabalho científico citando uma passagem bíblica, mas assim como Albert Einstein concordo que “a ciência sem a religião é parálitica; a religião sem a ciência, cega”.

Esta passagem da Bíblia me ajudou em vários momentos dessa jornada de três anos e meio.

“Os que esperam no Senhor, renovam suas forças, sobem com asas como a águia, correm e não se cansam, caminham e não se fatigam.” (Isaías, 40.31)

Acreditando em mim, pude terminar essa tese, que muitas vezes se mostrou tão difícil, não pelas equações e teorias, mas pela solidão de vários momentos, e pela abdicação de tantos sonhos e da presença de pessoas especiais. Pude também reconhecer a todos que durante esses anos colaboraram para que eu pudesse terminá-la. Gostaria de agradecer aqui, formalmente, a cada um.

Primeiramente à minha família, por me tornarem a pessoa que sou. Sem eles não teria qualquer estrutura para concluir todas as etapas de minha formação profissional.

Agradeço ao Prof. Dachamir Hotza, pela orientação e amizade nesses 5 anos de trabalho; por acreditar, confiar e proporcionar as melhores oportunidades para o meu crescimento pessoal e profissional. Ao Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, pela importante colaboração nas etapas decisivas do trabalho.

Ao PGMAT, na pessoa da Prof<sup>a</sup>. Ana Maria Maliska, e a todos os funcionários, que confiaram no meu trabalho e sempre se mostraram de uma prestatividade sem tamanho.

Aos membros da banca que se dispuseram a ler, corrigir e discutir cada ponto dessa tese de forma tão cuidadosa.

Ao Prof. Peter Greil, da Universidade Friedrich-Alexander Erlangen-Nuremberg, que permitiu a realização de toda parte experimental nas dependências dos laboratórios do Departamento de Cerâmica e Vidro, sob sua coordenação. Ao Dr. Nahum Travitzky, líder do grupo de Prototipagem Rápida, na FAU Erlangen-Nuremberg, pelas discussões diretas sobre o tema, e inestimáveis conselhos de vida.

A todos os professores membros do PGMAT e da FAU Erlangen-Nuremberg, que em algum momento serviram como inspiração ao meu trabalho.

A todos os meus colegas, e muitos amigos, do LABMAT, CERMAT, LCM e LABMAC, na UFSC, que contribuíram cada um a sua maneira, durante esses cinco anos de minha formação na pós-graduação. Seria extenso demais citar todos os nomes aqui.

A todos os meus colegas, e também muitos amigos do Departamento de Cerâmica e Vidro na FAU Erlangen-Nuremberg, pelo carinho, prestatividade e disponibilidade em contribuir para o desenvolvimento do meu trabalho, bem como dos conhecimentos da língua alemã.

Às agências de fomento CAPES e DAAD pelas bolsas de estudo, tanto no Brasil quanto durante estágio na Alemanha, pela incomparável experiência de um estágio no exterior.

A todos os amigos que não fazem parte dos laboratórios que citei, por todos os ricos momentos juntos.

E como já disse antes, a Deus pela força diária que sempre me renova e pela “forcinha” extra ao colocar em meu caminho pessoas tão especiais.

Obrigada!

# Sumário

Agradecimentos	
Agradecimentos.....	1
Sumário .....	3
Índice de Figuras .....	6
Índice de Tabelas .....	11
Lista de Símbolos e Abreviaturas .....	xiii
Resumo .....	xv
Introdução e Objetivos.....	1
1.1    Objetivos.....	5
2    Revisão Bibliográfica.....	6
2.1    Processamento e aplicações de materiais vitrocerâmicos.....	6
2.2    Tape casting .....	11
2.3    Prototipagem Rápida e a Manufatura de Objetos Laminados (LOM) .....	19
3    Materiais e Métodos .....	29
3.1    Tape casting em meio aquoso .....	29
3.1.1    Obtenção e caracterização dos pós cerâmicos .....	30
3.1.1.1    Análise química.....	30
3.1.1.2    Distribuição de tamanho de partículas e área superficial.....	31
3.1.1.3    Potencial Zeta .....	32
3.1.1.4    Densidade real.....	33
3.1.1.5    Macroestrutura dos pós cerâmicos .....	33
3.1.2    Planejamento experimental e preparação das suspensões .....	33
3.1.3    Colagem e secagem dos tapes .....	35



3.1.3.1	Densidade aparente e porosidade .....	36
3.1.3.2	Resistência à tração.....	37
3.2	Obtenção dos laminados vitrocerâmicos .....	38
3.2.1	Laminação por LOM .....	38
3.2.2	Caracterização física e mecânica dos laminados a verde.....	42
3.2.3	Caracterização térmica.....	43
3.2.3.1	Análises térmicas .....	43
3.2.3.2	Dilatometria óptica .....	43
3.2.4	Tratamento térmico .....	44
3.2.5	Caracterização dos laminados vitrocerâmicos .....	45
3.2.5.1	Caracterização física.....	45
3.2.5.2	Caracterização cristalográfica .....	46
3.2.5.3	Caracterização morfológica .....	46
3.2.5.4	Caracterização térmica .....	47
3.2.5.5	Caracterização dielétrica.....	47
3.2.5.6	Quantificação dos teores relativos das fases cristalinas .....	49
4	Resultados e Discussão .....	51
4.1	Tape casting em meio aquoso .....	51
4.1.1	Caracterização do pó vítreo precursor .....	51
4.1.2	Caracterização reológica das suspensões aquosas.....	57
4.1.3	Molhamento das suspensões aquosas sobre substratos poliméricos .....	62
4.1.4	Caracterização física e mecânica dos tapes a verde .....	66
4.2	Manufatura de Objetos Laminados (LOM) e caracterização dos laminados a verde.....	70
4.2.1	Parâmetros de processamento por LOM.....	70
4.2.2	Caracterização física e mecânica dos laminados.....	75

4.2.3	Caracterização térmica dos laminados.....	77
4.3	Remoção de ligantes, sinterização e cristalização.....	80
4.3.1	Remoção de materiais orgânicos .....	80
4.3.2	Sinterização e cristalização .....	80
4.3.3	Microestrutura e defeitos nos laminados LZSA .....	82
4.3.4	Formação de fases cristalinas .....	87
4.4	Otimização das propriedades mecânicas de laminados e estruturas tridimensionais .....	88
4.4.1	Laminados com tapes de diferentes orientações .....	89
4.4.2	Caracterização térmica, elétrica e quantificação de fases cristalinas.....	95
4.4.3	Otimização do comportamento de expansão térmica do sistema LZSA ..	99
4.4.4	Propriedades dielétricas .....	108
5	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	110
5.1	Conclusões .....	110
5.2	Sugestões para trabalhos futuros .....	112
6	Referências bibliográficas .....	113

# Índice de Figuras

Figura 1 Relação entre os conceitos de prototipagem, ferramental e manufatura rápida nas etapas de desenvolvimento de um novo produto [1]. .....	2
Figura 2. Equipamento de processamento contínuo de colagem de fitas cerâmicas [34]. .....	14
Figura 3. Dispositivo de lâminas duplas para colagem de fitas cerâmicas [36]. .....	15
Figura 4. Reação entre a superfície hidratada da alumina com um grupamento ácido (esquerda) e básico (direita) [8]. .....	16
Figura 5. Ilustração da dupla camada em uma superfície positivamente carregada [41]. .....	17
Figura 6. Energia potencial de interação entre duas partículas (repulsão eletrostática) [27]. .....	19
Figura 7. Princípio geral das técnicas de prototipagem rápida [1]. .....	21
Figura 8. Classificação dos processos de RP de acordo com o estado de aglomeração do material de entrada [1]. .....	22
Figura 9. RP versus técnicas convencionais de processamento de materiais [45]. .....	23
Figura 10. Princípio da técnica de FDM [46]. .....	24
Figura 11. Material compósito de SiC/TiC [46]. .....	24
Figura 12. Princípio de funcionamento do processo de SLS [46]. .....	25
Figura 13. Princípio do processamento por LOM [48]. .....	26
Figura 14. Sistema acoplado LOM e alimentador de <i>tapes</i> utilizado pela Javelin 3D [49]. .....	27

Figura 15. (a) <i>Tape caster</i> de laboratório pertencente ao Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade Friedrich Alexander Erlangen – Nuremberg, (b) detalhe do sistema de duplo <i>doctor blade</i> .....	36
Figura 16. Equipamento para laminação por LOM: (a) vista geral do equipamento composto por quatro sistemas principais, (b) detalhe da plataforma de construção com o suporte sobre o qual o objeto é construído.....	39
Figura 17. Laminação por LOM utilizando uma solução diluída de ligante aplicada antes da laminação de cada <i>tape</i> .....	41
Figura 18. Geometria das amostras preparadas para medidas de constante dielétrica e tangente de perda: (a) vista superior da amostra, (b) vista inferior da amostra [10].....	48
Figura 19. Evolução (em dias de moagem) na distribuição média de tamanho de partículas do pó precursor vítreo do sistema LZSA. A linha pontilhada (em vermelho) permite a leitura dos valores referentes a 50% ( $d_{50}$ ) do tamanho total das partículas. .	52
Figura 20. Medidas de potencial zeta em função do pH das suspensões de (a) pó vítreo precursor do sistema vitrocerâmico LZSA (b) silicato de zircônio, tomadas com e sem adição de dispersantes.....	53
Figura 21. Micrografia (MEV) mostrando o aspecto morfológico das partículas do (a) pó precursor vítreo do sistema vitrocerâmico LZSA após 13 dias de moagem, (b) $ZrSiO_4$ . .....	56
Figura 22. Difratogramas (a) pó vítreo precursor do sistema LZSA, (b) pó de silicato de zircônio como recebido pelo fornecedor.....	56
Figura 23. Superfícies de resposta ajustadas a um modelo linear para influência dos teores de dispersante e ligante sobre: (a) viscosidade e (b) índice de fluxo. ....	61
Figura 24. Ângulo de molhamento de uma gota de água destilada sobre: (a) filme de PET com revestimento de silicone, (b) filme de PET sem recobrimento de silicone. ....	63

Figura 25. (a) Superfície de resposta ajustada a um modelo linear para influência dos teores de dispersante e ligante sobre o ângulo de contato em filme PET sem recobrimento; (b) molhamento das composições 2 e 8. ....	65
Figura 26. (a) Superfície de resposta ajustada a um modelo linear para influência dos teores de dispersante e ligante sobre o ângulo de contato em filme PET com recobrimento; (b) molhamento das composições 2 e 8 . ....	65
Figura 27. Curvas características do comportamento mecânico sob tração dos <i>tapes</i> a verde de composições 3, 4 e 8. ....	67
Figura 28. Fotografia evidenciando a flexibilidade apresentada por <i>tape</i> de composição 4. ....	68
Figura 29. Micrografias (MEV) evidenciando a característica superficial típica dos <i>tapes</i> a verde: (a) superfície livre por onde ocorre a evaporação do solvente, (b) superfície em contato com o substrato polimérico. ....	69
Figura 30. (a) Superfície de resposta ajustada a um modelo quadrático para influência da velocidade e potência do laser sobre a profundidade de corte dos <i>tapes</i> a verde, (b) <i>tapes</i> de mesma espessura, cortados a laser com diferentes potências (superior 90%, inferior 100%). ....	71
Figura 31. Curvas termodiferencial (DTA) e termomecânica (TMA) do sistema de orgânicos utilizado nos <i>tapes</i> cerâmicos a verde. ....	73
Figura 32. Corpos de prova retangulares laminados por LOM. ....	74
Figura 33. Micrografia (MEV) do pó de vidro formado durante o corte a laser dos <i>tapes</i> a verde. ....	74
Figura 34. Resistência à tração de <i>tapes versus</i> laminados a verde. ....	76
Figura 35. Micrografia (MEV) mostrando a interface apresentada por laminados a verde de composição 4: (a) laminado fabricado a partir da laminação de 20 <i>tapes</i> a verde (b) detalhe da região de interface. ....	77

Figura 36. (a) Curvas termodiferencial e termogravimétrica referentes a laminados de composição 4, ensaiados ao ar, com taxa de aquecimento de 10°C/min, (b) derivada primeira da curva termogravimétrica. ....	78
Figura 37 Retração linear apresentada por tape de composição 4 durante aquecimento e resfriamento.....	79
Figura 38. (a) Taxas de aquecimento utilizadas na etapa de remoção de orgânicos considerando uma perda constante de massa de 0,005 m%/min (b) tratamento térmico aplicado no processo de obtenção de laminados vitrocerâmicos.....	80
Figura 39. Resistência à flexão dos laminados LZSA com diferentes composições de orgânicos.....	81
Figura 40. Micrografia (MEV) evidenciando delaminação interna em amostra de composição 3 (tempo no patamar de sinterização de 45 min). ....	83
Figura 41. Micrografias (MEV) evidenciando a microestrutura de laminados sinterizados a partir da composição 3 em tempos de patamar de: (a) e (b) 30 min, (c) e (d) 45 min, (e) e (f) 60 min. ....	85
Figura 42. Micrografias (MEV) evidenciando a microestrutura de laminados sinterizados a partir da composição 4 em tempos de patamar de: (a) e (b) 30 min, (c) e (d) 45 min, (e) e (f) 60 min. ....	85
Figura 43. Micrografias (MEV) evidenciando a microestrutura de laminados sinterizados a partir da composição 8 em tempos de patamar de: (a) e (b) 30 min, (c) e (d) 45 min, (e) e (f) 60 min. ....	86
Figura 44. DRX mostrando a evolução das fases cristalinas do sistema vitrocerâmico LZSA em função da temperatura.....	87
Figura 45. Esquema mostrando o corte e laminação dos <i>tapes</i> com diferentes orientações.....	89

Figura 46. Resistência à flexão dos laminados a verde e após tratamento térmico, sem e com orientação de <i>tapes</i> . .....	90
Figura 47. Comportamento de retração linear de um laminado com orientação de <i>tapes</i> 0°/90°.....	92
Figura 48. Engrenagem produzida por LOM. (a) à esquerda, sem tratamento térmico, à direita, tratada termicamente, (b) detalhe de corte do laser e da estrutura laminada, antes do tratamento térmico.....	92
Figura 49. Curva dilatométrica do vitrocerâmico LZSA. ....	95
Figura 50. Variação do $\alpha$ com a temperatura em laminados do sistema LZSA.....	96
Figura 51. Difrátogramas de raios X simulado e experimental de laminados vitrocerâmicos cristalizados a 850°C por 30 min.....	97
Figura 52. Micrografia (MEV) do <i>tape</i> a verde de material compósito LZSA5Zr.....	100
Figura 53. Micrografia (MEV) evidenciando a interface entre dois <i>tapes</i> em um laminado compósito a verde.....	101
Figura 54. Variação do $\alpha$ com a temperatura dos laminados LZSA e LZSA5Zr cristalizados a diferentes temperaturas. ....	103
Figura 55. Variação da quantidade relativa das fases cristalinas formadas em vitrocerâmicos LZSA e LZSA + 5 m% ZrSiO <sub>4</sub> , em função da temperatura de cristalização.....	104
Figura 56. Difrátogramas de raios X simulado e experimental de laminados compósitos cristalizados a 800°C por 30 min.....	106
Figura 57. Difrátogramas de raios X simulado e experimental de laminados compósitos cristalizados a 850°C por 30 min.....	108

# Índice de Tabelas

Tabela 1 Especificação de materiais desenvolvidos por algumas companhias fabricantes de LTCC [7].....	11
Tabela 2. Composição química, em termos de óxidos estáveis, do precursor vítreo LZSA e do pó de silicato de zircônio. ....	31
Tabela 3. Nomenclatura e características dos aditivos poliméricos utilizados na preparação dos <i>tapes</i> cerâmicos.....	33
Tabela 4. Parâmetros de processamento estudados a fim de otimizar as condições de laminação por LOM. ....	40
Tabela 5. Composições de orgânicos das suspensões estudadas. ....	58
Tabela 6. Teor de sólidos real, viscosidade aparente, índice de fluxo, tensão inicial de escoamento e coeficiente de ajuste para as 11 composições estudadas. ....	59
Tabela 7. ANOVA para a influência da composição de aditivos sobre a viscosidade das suspensões. ....	60
Tabela 8. ANOVA para a influência da composição de aditivos sobre o índice de fluxo, $n$ . ....	60
Tabela 9. ANOVA para a influência da composição de aditivos sobre o ângulo de molhamento das suspensões depositadas sobre filme de PET. ....	64
Tabela 10. ANOVA para a influência da composição de aditivos sobre o ângulo de molhamento das suspensões coladas sobre filme de PET recoberto com silicone.....	64
Tabela 11. Propriedades a verde dos <i>tapes</i> de composição 3, 4 e 8.....	67
Tabela 12. Parâmetros de ajuste típicos na laminação de papel por LOM e os parâmetros ajustados à laminação de folhas cerâmicas a verde. ....	70



Tabela 13. Parâmetros de laminação por LOM com uso de papel e <i>tapes</i> cerâmicos a verde como matéria-prima.....	72
Tabela 14. Densidade a verde, resistência à tração, resistência à flexão e porosidade a verde dos laminados produzidos por LOM. ....	75
Tabela 15. Propriedades dos laminados vitrocerâmicos do sistema LZSA. ....	84
Tabela 16. Densidade aparente, densidade relativa e resistência à flexão de laminados a verde e sinterizados em função do tipo de orientação dos <i>tapes</i> . ....	91
Tabela 17. Resumo das condições de processo utilizadas na fabricação de estruturas tridimensionais por LOM.....	94
Tabela 18. Percentuais relativos das fases cristalinas do sistema LZSA e os parâmetros de célula refinados. ....	98
Tabela 19. Propriedades mecânicas de laminados compósitos a verde e sinterizados. ....	102
Tabela 20. Quantidade relativa das fases cristalinas do compósito LZSA5Zr, submetido a cristalização a 800°C por 30 min, com os parâmetros de célula refinados e índices estatísticos.....	105
Tabela 21. Quantidades relativas das fases cristalinas do compósito LZSA5Zr, submetido a cristalização a 850°C por 30 min, com os parâmetros de célula refinados e índices estatísticos. ....	107
Tabela 22. Propriedades dielétricas e mecânicas de vitrocerâmicos LZSA e compósitos, em função da temperatura de cristalização. ....	109

# Lista de Símbolos e Abreviaturas

ANOVA – Análise de variância ou *Variance Analysis*

2D – Bidimensional

MLC – Capacitores multicamadas ou *Multilayered Capacitors*

HTCC – Cerâmica co-sinterizada a altas temperaturas ou *High Temperature Co-fired Ceramic*

LTCC – Cerâmica co-sinterizada a baixa temperatura ou *Low temperature co-fired ceramic*

$\alpha$  - Coeficiente de expansão térmica linear

CAD – Computer Aided Design

$\epsilon$  – Constante dielétrica

$d_{50}$  – Diâmetro médio de partículas

SLA – Estereolitografia ou *Stereolithography*

3DP – Impressão 3D ou *3D Printing*

DIN – Instituto Alemão de Normatização ou *Deutsches Institut für Normung*

LOM – Manufatura de Objetos Laminados ou *Laminated Object Manufacturing*

FDM – Modelagem por Deposição de Material Fundido ou *Fused-Deposition Modeling*

MLCP – Pacote cerâmico multicamadas ou *Multilayered Ceramic Packages*

PEG – Poli(etileno glicol)

PET – Poli(etileno tereftalato)

PVA – Poli(vinil álcool)

PVB – Polivinilbutiral

PCZ – Ponto de carga zero

$\zeta$  – Potencial Zeta

RP – Prototipagem Rápida ou *Rapid Prototyping*

SLS – Sinterização Seletiva a Laser ou *Selective Laser Sintering*

LZSA – Vitrocerâmico do sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$

$\tan \delta$  - Tangente de perda

$T_m$  – Temperatura de fusão cristalina

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

3D – Tridimensional

LSA – Vitrocerâmico do sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$

# Resumo

Atualmente, grande parte das técnicas de prototipagem rápida, RP, é capaz de gerar além do protótipo, o próprio produto final. Dentre elas, a Manufatura de Objetos Laminados (LOM) permite que a reconstrução da peça projetada seja realizada a partir de camadas de folhas ou *tapes* de material cerâmico, metálico, polimérico ou compósito. O presente trabalho uniu essas duas tecnologias de processamento, LOM e *tape casting*, na obtenção de laminados e estruturas tridimensionais do sistema vitrocerâmico  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , LZSA. Para tanto, *tapes* do precursor vítreo do sistema LZSA foram produzidas por *tape casting* aquoso. Os *tapes* foram utilizados como material de entrada na fabricação de objetos por LOM. As propriedades reológicas e de molhamento das suspensões aquosas foram otimizadas com auxílio de um planejamento fatorial gerando três composições ótimas de *tapes*. Laminados com e sem adição de  $\text{ZrSiO}_4$  foram produzidos por LOM e submetidos a ciclo térmico único para remoção de ligantes, sinterização e cristalização. Os laminados vitrocerâmicos foram caracterizados do ponto de vista físico, térmico, dielétrico e microestrutural. A partir das condições de processamento e tratamento térmico que originaram laminados sem defeitos, estruturas do tipo engrenagem foram fabricadas por LOM. Laminados vitrocerâmicos LZSA apresentaram valores de resistência à flexão, expansão térmica, constante dielétrica e tangente de perda compatíveis com materiais comerciais utilizados em tecnologias de cerâmica co-sinterizada à baixa temperatura (LTCC). A adição de  $\text{ZrSiO}_4$  ao sistema LZSA ajustou o seu comportamento de expansão térmica, diminuiu os valores de constante dielétrica, bem como a resistência à flexão, e a tangente de perda do sistema original.

# **Obtaining and characterization of $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) glass-ceramic laminates produced by Laminated Object Manufacturing (LOM)**

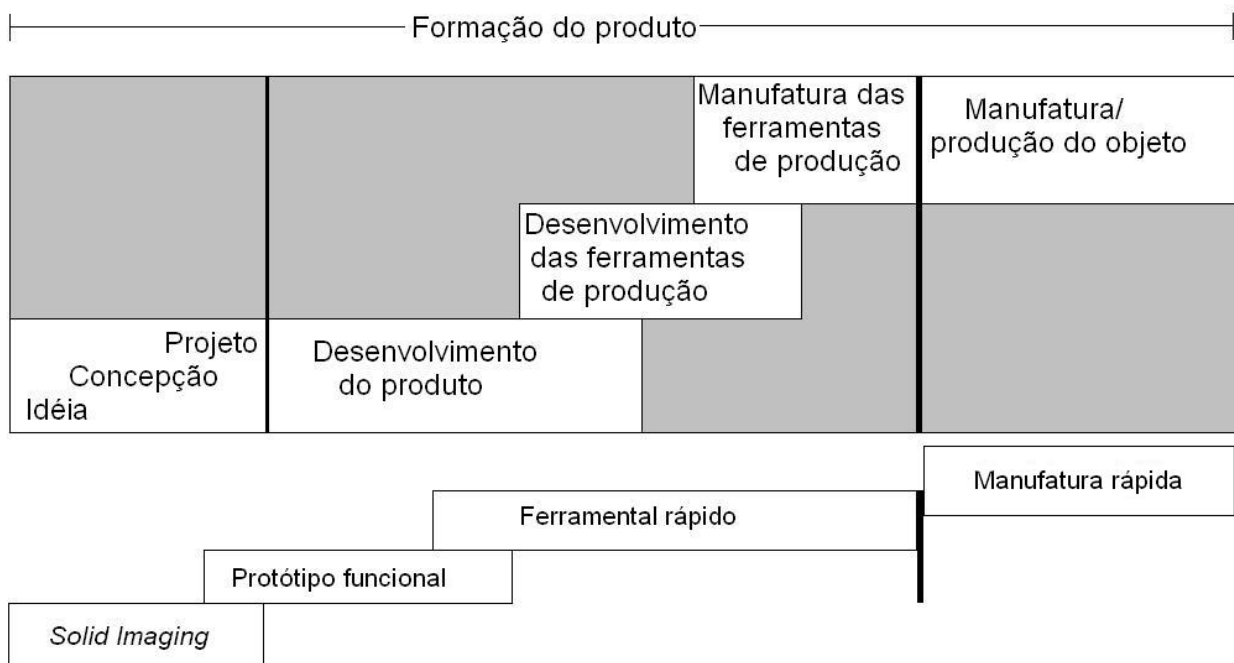
Nowadays, most of the rapid prototyping, RP, techniques are capable to create the prototype as well as the final product. Among them, the Laminated Object Manufacturing (LOM) allows the designed part reconstruction from *tapes* of ceramic, metal, polymer or composite materials. The main advantage of the LOM is related to the possibility to use green *tapes* produced by *tape casting*, a well known field on the ceramic processing. This work joined these two processes to achieve laminates and three dimensional structures from the  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , LZSA, glass-ceramic system. Green *tapes* from the LZSA parent glass were produced by aqueous *tape casting*. The *tapes* were then applied as starting material to the LOM process. Three *tape* compositions were achieved using a factorial experiment design. The rheological properties and wettability of these suspensions were optimized. Laminates, with and without  $\text{ZrSiO}_4$ , were produced by LOM and submitted to debinding, sintering and crystallization treatments in a single run. Glass-ceramic laminates were physically, thermally, dielectrically and microstructurally characterized. The processing and thermal conditions that led to defect free laminates were used to produce gear wheel structures. LZSA glass ceramic achieved values of bending strength, thermal expansion, dielectric constant and loss tangent similar to materials used as commercial low temperature co-fired ceramic (LTCC) substrates. The addition of  $\text{ZrSiO}_4$  to the original LZSA system improved the thermal expansion behaviour and diminished the dielectric constant values, as well as, the bending strength and the loss tangent values of the LZSA system.

# Introdução e Objetivos

O processo que envolve o desenvolvimento de um produto com sucesso no mercado tem significado, nos últimos tempos, a criação de um artigo de qualidade, a baixo custo e em curto prazo. Por isso, em todas as áreas da indústria buscam-se metodologias que acelerem as etapas de desenvolvimento. Introduzidas no mercado na década de 1970, as técnicas de projeto assistidas por computador (CAD, *Computer Aided Design*) não trouxeram, inicialmente, mudanças essenciais no processo de desenvolvimento de produto, sendo apenas uma substituição das pranchetas de desenho técnico de então. Essas mudanças passaram a ser mais marcantes a partir do momento em que o desejo dos clientes precisava ser integrado de maneira mais rápida ao processo, sendo essencial nas primeiras etapas de concepção do projeto uma concordância maior entre o desejado e o projetado. Além do mais, devido à crescente globalização, normas nacionais e internacionais necessitavam ser seguidas paralelamente ao desenvolvimento do produto, o que requer sempre novos ajustes ou até mesmo novas formulações. Tais mudanças, quando do uso de técnicas convencionais de projeto, tais como desenhos 2D ou maquetes, necessitavam serem “imaginadas” a partir de tais desenhos ou maquetes, uma vez que no período em que tais mudanças eram realizadas, os dados técnicos do produto não podiam ser paralelamente melhorados por outras equipes, por exemplo. Com a introdução das técnicas de prototipagem rápida (RP, *rapid prototyping*), no final da década de 80, todas as informações, camada a camada, de uma nova geometria passam a ser simultaneamente acessadas e estudadas. Surge o conceito de *rapid tooling* ou

usinagem rápida. Toda e qualquer mudança requerida de um novo produto, passa a ser inicialmente realizada e visualizada em 3D no computador.

A primeira técnica de prototipagem rápida introduzida no mercado foi a estereolitografia (SLA, *stereolithography*) sendo, então, seguida pela sinterização seletiva a laser (SLS, *selective laser sintering*), impressão 3D (3DP, *3D printing*), modelagem por deposição de material fundido (FDM, *fused-deposition modeling*) e manufatura de objetos laminados (LLM ou LOM, *laminated object manufacturing*). A possibilidade atual de criar produtos diretamente em equipamentos de prototipagem rápida adiciona o conceito de manufatura (ou fabricação) rápida ao desenvolvimento de produto. A Figura 1 ajuda a visualizar melhor a diferença entre os termos ferramental rápido e manufatura rápida dentro do processo de produção de um novo produto.



**Figura 1 Relação entre os conceitos de prototipagem, ferramental e manufatura rápida nas etapas de desenvolvimento de um novo produto [1].**

Por essas técnicas, passa a ser possível tanto a produção em série do produto final, quanto a produção do ferramental que pode ser posteriormente usado na

produção em série do produto. Como exemplos de manufatura rápida, podem ser citados os avanços encontrados na medicina prótica devido à possibilidade de reconstrução de partes de ossos ou implantes completos. Já no ferramental rápido, a produção de moldes de injeção por SLS apresenta a vantagem de redução de tempo assim como a possibilidade de introdução dos canais de resfriamento diretamente na peça.

Embora o emprego de técnicas de prototipagem rápida tenha avançado consideravelmente nos últimos anos, ainda não é conhecida a produção industrial em série utilizando materiais cerâmicos como matéria-prima. De acordo com a base de dados de patentes americanas, entre 1995 e 2004 foram publicadas 250 novas patentes em prototipagem rápida. Apenas entre 2001 e 2004, foram patenteadas 365 novas aplicações [2], distribuídas entre as áreas médica (reconstrução óssea, implantes de ossos artificiais), odontológica (guias para implantes dentários, substituição de dentes), petrolífera (componentes utilizados na perfuração de poços de petróleo, armazenamento de gás e combustível), e de engenharia (baterias e eletrodos, trocadores de calor, compósitos de matriz metálica e supercondutores), entre outras.

Dentre as técnicas de prototipagem rápida, a manufatura de objetos laminados, LOM, apresenta como principal vantagem a utilização de materiais de entrada provenientes de diferentes tipos de processamento, porém em um formato padrão: folhas. Inicialmente concebida para produzir protótipos de papel com aparência final de madeira, devido à aplicação de uma resina protetora, essa técnica tem sido modificada nos últimos anos para trabalhar também com *tapes* de matéria-prima cerâmica ou metálica produzidas por *tape casting* ou extrusão, assim como papel com carga cerâmica. Como resultado, o objeto produzido, após passar por uma etapa de tratamento térmico, representa o próprio objeto projetado. Analisando a dinâmica de construção, pela possibilidade de construir a partir de camadas com até 100  $\mu\text{m}$  de



espessura, espera-se que a homogeneidade do material final seja superior à homogeneidade encontrada em processos como prensagem uniaxial ou injeção.

Considerando a vantagem oferecida pelo processamento por LOM e a possibilidade de utilizar como material de entrada folhas cerâmicas produzidas por *tape casting*, encontramos a motivação e a inovação desse trabalho de tese.

O *tape casting* é a técnica mais empregada na produção de *tapes* a partir de suspensões (ou barbotinas) de pós cerâmicos, metálicos ou vitrocerâmicos com aplicações em diversas áreas como a de substratos para circuitos microeletrônicos, cerâmicas multicamadas, células combustíveis, materiais com gradientes funcionais, entre outros.

Tradicionalmente, o processo utiliza líquidos orgânicos como veículo de suspensão da fase sólida, permitindo uma evaporação mais rápida e prevenindo contra problemas oxidação ou solubilidade. No entanto, o crescente desenvolvimento de aditivos para serem empregados em meio aquoso, tais como dispersantes e ligantes, torna cada vez mais acessível a fabricação de *tapes* cerâmicos por *tape casting* aquoso. Além disso, a substituição de solventes orgânicos por água possui importantes vantagens do ponto de vista ambiental, tais como redução da toxicidade e níveis de contaminação, o que implica diretamente em diminuição dos custos de produção.

Somado às duas técnicas apresentadas anteriormente, o presente trabalho também investiga a possibilidade de aplicação do sistema vitrocerâmico  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA), desenvolvido inicialmente para aplicações em cerâmica de revestimento, como matéria-prima na indústria eletroeletrônica ou de células a combustível.

## 1.1 Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é apresentar a técnica de prototipagem rápida LOM como processo inovador na fabricação de laminados vitrocerâmicos densos do sistema LZSA, a partir de *tapes* do precursor vítreo.

De forma específica, podem ser citados ainda os seguintes objetivos:

- otimização de composições aquosas de suspensões do precursor vítreo do sistema LZSA;
- obtenção e caracterização de *tapes* do precursor vítreo do sistema LZSA por *tape casting* aquoso;
- estudo das condições de laminação na obtenção de laminados a verde com propriedades mecânicas adequadas e livres de defeitos;
- estudo das condições de tratamento térmico adequadas para obtenção de laminados vitrocerâmicos livre de defeitos;
- caracterização dos laminados vitrocerâmicos;
- laminação de estruturas 3D a partir das condições ideais de laminação;
- otimização das propriedades térmicas do sistema vitrocerâmico LZSA em função da quantidade relativa das fases cristalinas formadas.

## 2 Revisão Bibliográfica

Os tópicos abordados na revisão da literatura são referentes aos três temas gerais que compõem o objetivo final do trabalho. Com relação à matéria-prima serão discutidos os principais aspectos referentes aos materiais vitrocerâmicos. Com relação aos processos de fabricação, um item é dedicado ao processamento de folhas cerâmicas por *tape casting* aquoso, e o último tópico está relacionado às tecnologias de prototipagem rápida, focando na técnica utilizada no presente trabalho: a Manufatura de Objetos Laminados (LOM).

### **2.1 Processamento e aplicações de materiais vitrocerâmicos**

Vitrocerâmicos podem ser definidos como materiais policristalinos contendo certa quantidade de fase vítrea residual, preparados a partir de composições do vidro precursor submetidos à cristalização controlada, a fim de alcançar propriedades específicas de cada sistema. Segundo Strnad [3], os vitrocerâmicos podem ser considerados materiais compósitos não porosos consistindo de cristais arbitrariamente orientados, da ordem de nanômetros, uniformemente distribuídos ao longo do vidro. Essas características típicas se refletem em um grande número de propriedades dos vitrocerâmicos que os diferenciam dos materiais cerâmicos convencionais. As características por sua vez dependem das propriedades físicas e químicas e de forma, tamanho, distribuição e fração volumétrica das fases presentes. No entanto, de forma geral, os materiais vitrocerâmicos podem ser caracterizados pelas seguintes propriedades:

- alta tenacidade;

- altas resistências à flexão, à abrasão e ao risco;
- ampla faixa de coeficientes de expansão térmica;
- alta resistividade elétrica;
- alta resistência química (dependendo fortemente da composição química);
- facilidade de se tornarem coloridos;
- possibilidade de serem opacos ou até mesmo transparentes, dependendo do tamanho dos cristais.

Os materiais vitrocerâmicos surgiram a partir de duas linhas de pesquisas diferentes, entre as décadas de 1940 e 50, nos Estados Unidos. A primeira linha, iniciada pela Corning Glass, propôs a nucleação de cristais com microestrutura bastante refinada a partir da têmpera de vidros fotocromáticos. A segunda, iniciada então em 1951, pela descoberta de Hummel [4], partiu da observação de que agregados da fase cristalina eucryptita- $\beta$  ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ ) apresentavam expansão volumétrica negativa. A partir de então, as pesquisas se intensificaram no sentido de descobrir se essa característica era devida apenas à presença da fase cristalina eucryptita- $\beta$  ou se podia ser estendida a toda uma família de materiais (mais tarde definidos como materiais com solução sólida de alto quartzo). O processamento de materiais vitrocerâmicos passou a se apresentar vantajoso, quando comparado ao processamento cerâmico, pela possibilidade de obtenção de microestruturas de grãos muito finos e altas velocidades de processamento [4]. Foi também observado que a obtenção de tais microestruturas era dependente do processamento do vidro base na forma de pós muito finos, uma vez que a cristalização era iniciada a partir da superfície de cada grão. Surgiu, então, a possibilidade de processar esses materiais a partir das técnicas convencionais de metalurgia do pó. A produção dos primeiros materiais vitrocerâmicos sinterizados ocorreu em 1965 [5]. Dois produtos comerciais são

atualmente produzidos por essa técnica: placas de revestimento, patenteadas em 1970 pela NEG do Japão sob o nome comercial NEOPARIES, e substratos multicamadas. O desenvolvimento de substratos multicamadas de cordierita, em meados dos anos 1970 pela IBM, surgiu com o objetivo de substituir os então substratos de alumina com vias de molibdênio, cuja temperatura de co-sinterização deve ser superior a 1400°C. Tal tecnologia, denominada “co-sinterização de cerâmica a altas temperaturas” (HTCC, *high temperature co-firing of ceramics*), passa a ser lentamente substituída pela “co-sinterização de cerâmica a baixa temperatura (LTCC, *low temperature co-firing of ceramics*). Devido, principalmente, ao surgimento de materiais vitrocerâmicos com baixas temperaturas de sinterização (normalmente inferiores a 1000°C), que permitiram o uso de metais (presentes nas vias de condução) com baixas temperaturas de fusão, < 950°C, como o cobre e a prata [4,6].

Um dos pontos chave dessa tecnologia se baseia no fato de que materiais contendo uma fase vítrea como constituinte apresentam, durante a sinterização, formação de fase líquida viscosa, que flui na rede cristalina tridimensional da estrutura, promovendo o molhamento das partículas cerâmicas, com conseqüente aumento da densificação a baixas temperaturas. É importante, então, a compreensão dos mecanismos de sinterização com formação de fase líquida viscosa, bem como de cristalização do sistema vitrocerâmico estudado, a fim de se atingir materiais mais densos [7].

De maneira geral, diz-se que a força motriz para início de qualquer processo de sinterização é a redução da energia livre do sistema, conseguida mediante a diminuição da superfície específica devido ao crescimento das áreas de contato entre partículas. Por conseguinte, ocorre diminuição do volume de poros e/ou esferoidização destes, eliminação das concentrações de defeitos de rede e eliminação de estados de

não-equilíbrio devido à solubilidade sólida mútua ou pela reatividade química, no caso de sistemas multicomponentes [8,9].

Os mecanismos de sinterização diferem-se pela formação ou não de fase líquida na temperatura de sinterização, sendo classificados em sinterização em estado sólido e sinterização por formação de fase líquida. Segundo Kemethmueller [10] a literatura não fornece definições claras quanto a este último mecanismo, uma vez que a densificação é totalmente dependente da quantidade e do tipo da fase líquida formada. Para materiais, por exemplo, onde o teor de fase líquida é elevado, diz-se que o processo de sinterização ocorre por fluxo viscoso (*viscous sintering*). No entanto, em sistemas nos quais esse teor é baixo, dá-se o nome de sinterização assistida por fase líquida (*liquid assisted sintering*). Fica claro que os mecanismos se diferenciam, então, em função do teor de fase líquida formada, mas muitas vezes acabam sendo apresentados na literatura como apenas um.

De acordo com Montedo [11] a sinterização dos materiais vitrocerâmicos do sistema LZSA ocorre por fluxo viscoso. O efeito da substituição da  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$  no sistema LZS, originalmente estudado por Oliveira [12], promoveu uma diminuição na  $T_g$  do material, com conseqüente aumento da sinterabilidade do sistema. Isso devido ao ajuste feito nas composições, a partir das matérias-primas disponíveis para a substituição de  $ZrO_2$  por  $Al_2O_3$ , que provocaram um aumento no percentual de óxidos fundentes, como  $Na_2O$ ,  $K_2O$  e até mesmo  $Li_2O$ . Esses óxidos modificadores de rede apresentam como um dos efeitos mais pronunciáveis a redução da viscosidade do vidro, permitindo que a  $T_g$  seja alcançada a temperaturas menores.

No entanto, segundo Shyu & Lee [13], a sinterabilidade a temperaturas mais baixas pode ser limitada se o sistema apresentar cristalização do tipo superficial, devido ao rápido aumento na viscosidade e inibição do processo de sinterização.

Para os materiais vitrocerâmicos do sistema LZSA, Montedo [11] observou que esses apresentam elevada tendência à cristalização superficial, o que pôde ser observado pela relação entre  $T_g$  e  $T_m$  encontrada (0,68). De acordo com Zanotto [14] e James & Jones [15], o mecanismo predominante no processo de cristalização pode ser avaliado por meio da relação  $T_g/T_m$ . A cristalização seria volumétrica para  $T_g/T_m$  inferior a 0,58 e superficial ou mista para  $T_g/T_m$  superior a este valor. Rabinovich [16] sugeriu que os vidros devem possuir tendência à cristalização superficial de leve à moderada, se a intenção é obter materiais vitrocerâmicos densos por sinterização de pós. Para o sistema em estudo, Montedo [11] observou uma taxa de densificação máxima a 670°C, com resultante densidade aparente de 93%.

O principal interesse da indústria eletroeletrônica nos materiais vitrocerâmicos, em especial a indústria de produção de substratos para circuitos microeletrônicos, se baseia exatamente na capacidade que esses apresentam em sinterizar e densificar a temperaturas abaixo de 1000°C. Para tanto, diversas composições e possibilidades de processamento vêm sendo estudados nos últimos anos. A Tabela 1 apresenta as principais especificações de materiais comerciais utilizados como substratos em LTCC.

Como observado, uma ampla faixa de valores pode ser estabelecida com relação às propriedades requeridas para aplicação dos materiais em tecnologias LTCC. No entanto, propriedades como constante dielétrica, tangente de perda (ou perda dielétrica), resistência mecânica e comportamento de expansão térmico devem ser observados e ajustados [7].

**Tabela 1 Especificação de materiais desenvolvidos por algumas companhias fabricantes de LTCC [7].**

<b>Fabricantes</b>	<b>Composição</b>	<b>Constante dielétrica (<math>\epsilon</math>)</b>	<b><math>\alpha</math> (<math>*10^{-6}/^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b>Resistência à flexão (MPa)</b>
<i>Asashi glass</i>	35m% $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 25m% forsterita + 40m%BSG*	7,4	5,9	235
<i>Kyocera</i>	BSG + $\text{SiO}_2$ + $\text{Al}_2\text{O}_3$ + cordierita	5,0	4,0	190
	Vidro cristalizável + $\text{Al}_2\text{O}_3$	6,2	4,2	210
<i>Dupont</i>	$\text{Al}_2\text{O}_3$ + $\text{CaZrO}_3$ + Vidro	8,0	7,9	200
<i>Noritake</i>	$\text{Al}_2\text{O}_3$ + fosterita + vidro	7,4	7,6	140
<i>Hitachi</i>	( $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ -BSG) + $\text{Al}_2\text{O}_3$ + $\text{ZrSiO}_4$	7,0	5,5	200
<i>IBM</i>	Vidro cristalizável a base de cordierita	5,0	-	210
<i>Toshiba</i>	$\text{BaSnB}_2\text{O}_6$	8,5	5,4	200
<i>Murata</i>	$\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$	6,1	8,0	200
<i>Referência</i>	Si	-	3,5	-

\* BSG: vidro boro-silicato (*borate silicate glass*)

## **2.2 Tape casting**

O processamento por *tape casting* tem sido uma das técnicas mais utilizadas na fabricação de folhas ou *tapes* em larga escala e em espessuras diversas, desde 2 a 3 micrômetros até a ordem de milímetros [19]. Permite ainda o processamento de



diferentes tipos de matérias-primas, sejam pós cerâmicos, vítreos ou metálicos. Por essa razão, é considerada técnica fundamental e de grande interesse pelas indústrias de produção de células combustíveis, pacotes multicamadas e materiais com gradiente de propriedades. Isto porque permite que os *tapes* ainda no estado a verde, isto é, previamente às etapas de tratamento térmico, possam ser pós-processados a fim de se obter materiais com perfil específico ou laminados densos.

O primeiro estudo sobre a colagem de fitas foi publicado por Glenn Howatt em 1947 como um método de formar placas finas de materiais piezoelétricos e capacitores [17]. A primeira patente do processo foi publicada em 1952 e descreve o uso de suspensões aquosas e não-aquosas utilizando-se um dispositivo móvel provido de uma lâmina (processamento descontínuo) [18].

Em 1961, a American Lava Corp. (hoje desmembrada em outras corporações como 3M, General Electric e Coors Electronic Packages) representada por John L. Park Jr., depositou uma patente que descrevia o uso de uma matriz polimérica móvel na qual uma suspensão cerâmica contendo polivinilbutiral (PVB) é espalhada com a ajuda de um sistema constituído por lâminas niveladoras ou *doctor blades* [19].

Este foi o ponto de partida para que novos avanços no processo de *tape casting* fossem alcançados, pois foi a partir deste trabalho que se demonstrou que o processo poderia ser contínuo. Avanços na colagem de fitas cerâmicas, tanto em formulações quanto em equipamentos, têm continuado a partir da década de 1970, quando as primeiras revisões sobre o processo foram publicadas.

Durante os últimos anos, o desenvolvimento da tecnologia de *tape casting* passou por um processo de amadurecimento. Muitas pesquisas têm sido realizadas na área de dispersantes para a suspensão, principalmente com o intuito de utilizar nanopós [20-23].

Atualmente, o *tape casting* é o principal processo de fabricação de materiais que alimentam duas indústrias multibilionárias: a de capacitores de multicamadas (MLC: *multilayered capacitors*) e de pacotes cerâmicos multicamadas (MLCP: *multilayered ceramic packages*) [24]. Muitos outros dispositivos como indutores e varistores multilaminados, piezoelétricos, células cerâmicas combustíveis e componentes de baterias de lítio são produzidas por *tape casting* [25].

O processo consiste basicamente na preparação de uma suspensão da matéria-prima de interesse em meio aquoso ou não-aquoso. Complementarmente, aditivos como ligantes, plastificantes, dispersantes e anti-espumantes fazem parte da composição da suspensão [19], cada um com sua função específica.

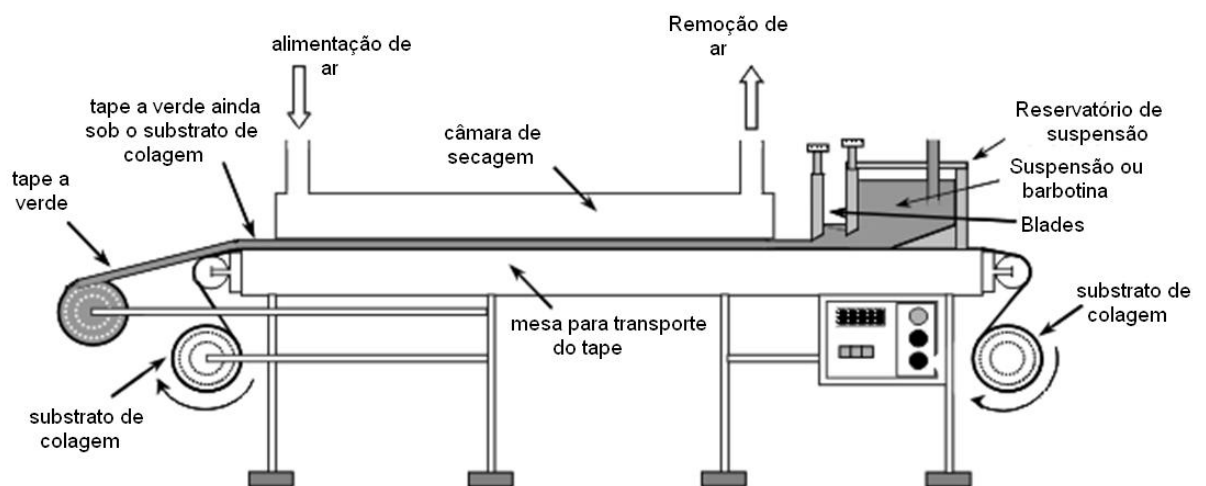
O processo não-aquoso, ou seja, cujo meio é um solvente orgânico, oferece certas vantagens, pois além de volatilizar mais rápido, os solventes orgânicos também evitam a hidratação e/ou hidrólise do pó cerâmico. No entanto, estes são constituídos por substâncias tóxicas ou irritantes, o que requer controle rígido dos produtos de decomposição emitidos para a atmosfera. Estas questões têm impulsionado um grande número de estudos com o intuito de desenvolver sistemas alternativos aquosos para os chamados processos “limpos” [26-31].

A colagem de fitas cerâmicas é, em certos aspectos, semelhante à colagem de barbotina (*slip casting*). Muitos dos problemas referentes ao processamento de suspensões cerâmicas são comuns a ambos. No entanto, a remoção do solvente durante a consolidação do produto na colagem de barbotina envolve a ação capilar de um molde poroso, enquanto que no *tape casting* o solvente é evaporado. Também o tamanho e a forma dos produtos manufaturados pelos dois processos diferem consideravelmente [31].

A colagem do *tape* propriamente dita é efetuada através do movimento relativo entre uma lâmina niveladora (*doctor blade*) e uma superfície coletora. Duas soluções

são possíveis: ou a lâmina se move sobre uma superfície fixa (processo descontínuo), ou a superfície se move sob uma lâmina fixa (processo contínuo). A maior parte da produção em grande escala é baseada na colagem contínua. Para a manufatura em pequena escala, ou para experimentos em laboratório, o processo descontínuo pode ser usado.

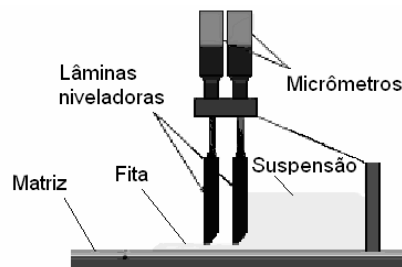
Equipamentos de *tape casting* ou *tape casters* têm sido construídos com câmaras de colagem de 10 a 125 cm de largura, e de 2 a 38 m de comprimento [32]. O equipamento padrão industrial, Figura 2, consiste de uma superfície móvel, um sistema de secagem por fluxo de ar quente, um dispositivo com as lâminas niveladoras, e um sistema de separação entre a folha a verde e o substrato de colagem [33]. Para se prover uma superfície coletora limpa, livre de defeitos, são geralmente usadas, no processo descontínuo, placas de vidro, ou, no processo contínuo, uma lâmina de aço inox, sobre a qual podem ser adaptados filmes poliméricos de teflon, polietileno ou acetato de celulose [19].



**Figura 2. Equipamento de processamento contínuo de colagem de fitas cerâmicas [34].**

O controle da espessura da fita a ser produzida é realizado pelo ajuste da altura da lâmina em relação à superfície por meio de micrômetros. Um sistema dual de

lâminas garante um controle mais preciso da operação de colagem, Figura 3 [34]. Outros parâmetros, como a viscosidade da suspensão, a velocidade de colagem e a pressão exercida pela suspensão, no reservatório, também influenciam a espessura do filme colado [35]. A velocidade de colagem em equipamentos contínuos varia de 5 a 1000 mm/min [19], dependendo das condições de secagem e da velocidade de produção requerida.



**Figura 3. Dispositivo de lâminas duplas para colagem de fitas cerâmicas [36].**

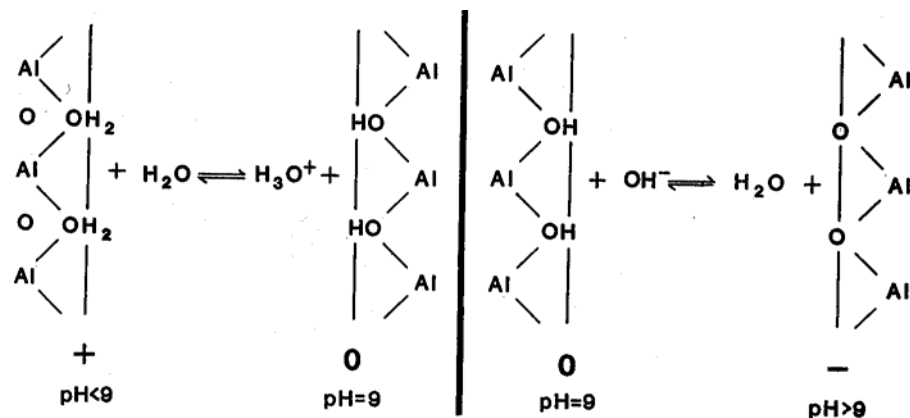
Após a evaporação do solvente, as partículas dispersas na matriz polimérica dão origem a um *tape* flexível que permite ser separada do substrato de colagem. Este *tape* deve apresentar valores adequados de densidade, flexibilidade e resistência mecânica de modo a permitir seu manuseio e armazenagem [36], sem geração e/ou indução de defeitos. Posteriormente, o material é tratado termicamente, passando por uma etapa de pirólise, para eliminação das substâncias orgânicas e pela etapa de sinterização, para promover a densificação do material.

A seguir, serão discutidos os aspectos intrínsecos apenas ao processamento de *tapes* cerâmicos por meio aquoso.

Apesar do processamento de pós cerâmicos em meio aquoso ser uma das rotas mais antigas e estudadas dentro da tecnologia cerâmica, p. ex. colagem de barbotina na fabricação de cerâmica branca ou da produção e aplicação de esmaltes cerâmicos, há ainda algumas dificuldades a serem superadas no que diz respeito a obtenção de

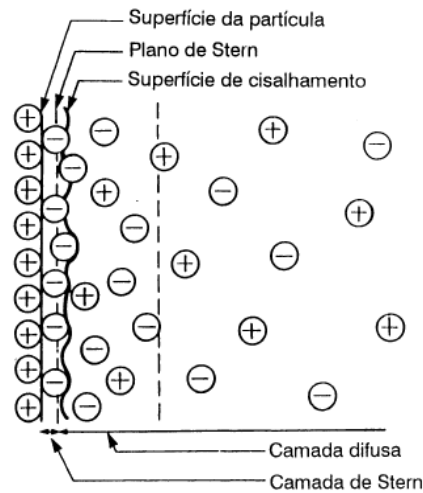
suspensões aquosas estabilizadas, homogeneamente dispersas, e com elevado teor de sólidos.

Considerada como solvente universal, a água apresenta um caráter iônico bastante elevado. Quando em contato com a superfície de óxidos dispersos, tais como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , observa-se uma hidratação na superfície desses óxidos, devido a sua reação com os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$ , conforme esquema apresentado na Figura 3, para a alumina.



**Figura 4. Reação entre a superfície hidratada da alumina com um grupamento ácido (esquerda) e básico (direita) [8].**

A presença desses íons na superfície das partículas, íons determinantes de potencial, são responsáveis por mudanças na carga de superfície quando da alteração no pH da solução [8]. Quando em meio iônico ou na presença de outros eletrólitos, essas partículas carregadas adsorvem cargas opostas à carga superficial originando uma camada relativamente imóvel de íons, contra-íons, denominada camada de Stern. Para distâncias superiores a camada de Stern, com relação a superfície da partícula, a concentração desses contra-íons diminui gradativamente dando origem a uma camada difusa de íons adsorvidos à camada de Stern [8]. Esse modelo, denominado modelo da Dupla Camada Elétrica (DCE), pode ser mais facilmente visualizado na Figura 4.



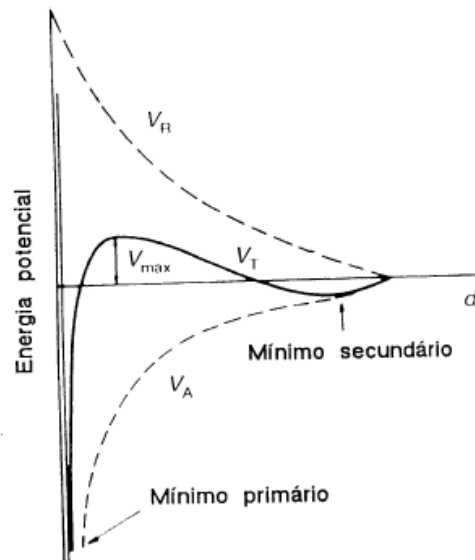
**Figura 5. Ilustração da dupla camada em uma superfície positivamente carregada [41].**

Devido ao desenvolvimento dessa atmosfera iônica em torno de partículas dispersas, essas irão responder quando submetidas a aplicação de uma diferença de potencial. A velocidade com que as partículas se movem quando submetidas a um campo elétrico é denominada velocidade eletroforética. A nuvem de íons constituintes das camadas adsorvidas às partículas respondem igualmente quando da aplicação do campo elétrico. Durante o movimento dessas partículas carregadas, pode ser observada a formação de um plano de cisalhamento. A medida da diferença de potencial elétrico nesse plano de cisalhamento é denominado potencial zeta,  $\zeta$ , e pode ser determinado por medidas das propriedades eletrocinéticas da suspensão. O pH no qual o potencial zeta é nulo denomina-se ponto isoelétrico (IEP) [8].

Para partículas superficialmente hidratadas, devido a sua reação com  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ , o aumento ou diminuição do pH com relação do IEP aumenta a mobilidade das partículas, bem como o potencial zeta. Se dois sistemas de diferentes valores de  $\zeta$  forem comparados, permanecendo todos os outros fatores iguais, espera-se que o que apresente maior valor de  $\zeta$ , em módulo, seja mais estável em relação à sedimentação [41,42].

Quando partículas encontram-se dispersas em um meio líquido, elas tenderão à aglomerar ao menos que por surgimento de forças repulsivas entre as duplas camadas ou impedimento físico elas possam se manter separadas. A interação entre duas partículas com mesmo valor de potencial de superfície é foco da teoria desenvolvida por Derjaguin e Landau [37], Verwey e Overbeek [40], teoria DLVO.

A Figura 6 mostra a interação de duas partículas de acordo com a teoria DLVO para o mecanismo de estabilização eletrostática [27]. À medida que as partículas se aproximam, é atingido um ponto de metaestabilidade, correspondente a um mínimo secundário. Nesse estado, as partículas se mantêm separadas por um filme líquido a uma distância relativamente grande, ou seja, não há floculação. As partículas podem, no entanto, se vencida uma barreira de energia,  $V_{max}$ , atingir um estado termodinamicamente mais estável, correspondente a um mínimo primário. Nesse ponto, a distância entre as partículas é a menor possível, o que significa na prática o fenômeno da sedimentação. A barreira de energia deve, portanto, ser suficientemente alta a fim de manter a suspensão num estado de relativa estabilidade eletrostática, no ponto de mínimo secundário. Fatores controláveis que influenciam esse processo de estabilização são o valor do potencial zeta, a concentração de íons na solução e o tamanho de partícula [44].



**Figura 6. Energia potencial de interação entre duas partículas (repulsão eletrostática) [27].**

Além do desafio de estabilizar pós cerâmicos com diferentes características superficiais, o emprego de água como solvente implica em elevadas tensões superficiais quando comparada a líquidos orgânicos (etanol, misturas de metanol-etanol-acetona ou tolueno). Essa elevada tensão superficial implica algumas dificuldades em duas etapas fundamentais do processamento por *tape casting*: escolha de um substrato polimérico adequado e a secagem do *tape*.

### **2.3 Prototipagem Rápida e a Manufatura de Objetos Laminados**

#### **(LOM)**

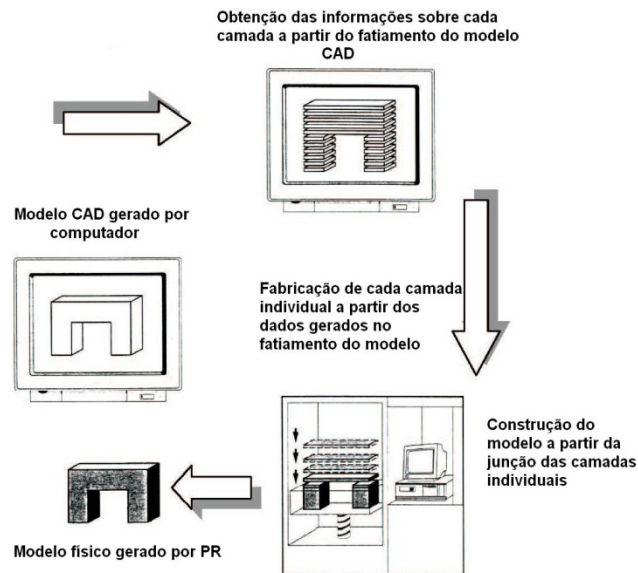
Os processos de prototipagem rápida (RP) são considerados processos generativos, ou aditivos, de produção automatizada de peças ou protótipos com geometrias complexas. Diferentemente de processos abrasivos, ou subtrativos, tais como usinagem, fresagem, desgaste ou erosão, nos quais o formato final é oriundo da remoção de material, na prototipagem rápida o componente final é obtido pela junção contínua de elementos de volume [1]. Industrialmente, todas as técnicas de RP partem



da junção de camadas individuais para obtenção do componente final. A forma, ou o contorno, que cada camada individual apresenta é construída no plano x-y (2D). A terceira dimensão, em z, é então formada pelo empacotamento dessas camadas individuais. Quanto mais fina for a espessura de cada camada, maior a precisão do modelo na dimensão z, aproximando-o mais da peça original.

A principal vantagem do processo de prototipagem rápida é a possibilidade de construção dos modelos físicos diretamente a partir de dados computacionais. Esses dados podem ser provenientes tanto do projeto de objetos ou peças em 3D bem como gerados a partir de imagens de tomografia computadorizada ou tomografia por ressonância magnética, por exemplo.

O princípio de todos os processos generativos de RP pode ser visualizado na Figura 7. Inicialmente, o projeto do modelo em CAD do objeto a ser construído é modelado usando um software do tipo Pro/ENGINEER ou AutoCAD ou um arquivo de CAD preexistente. Em seguida, o modelo de CAD é convertido (pelo próprio programa presente nos equipamentos de RP) para o formato padrão de prototipagem rápida, STL. Nessa etapa, em função dos diferentes algoritmos utilizados pelos softwares na representação de objetos sólidos, o formato STL (de estereolitografia, a primeira técnica de RP) foi adotado como o padrão da indústria de prototipagem rápida. Ocorre então o fatiamento do objeto gerado no arquivo STL em camadas finas de seção transversal conhecida. Esse processo, realizado pelo próprio software de pré-processamento, fatia o modelo STL em várias camadas de 0,01 mm a 0,7 mm de espessura, o que irá depender da técnica de RP utilizada. O programa também pode gerar uma estrutura auxiliar para apoiar o modelo durante a construção. Apoios são úteis para características delicadas como partes pendentes, cavidades internas, e seções de parede fina. A etapa de construção propriamente dita é dependente do tipo de geometria que se deseja construir e do tipo de matéria-prima a ser utilizada.



**Figura 7. Princípio geral das técnicas de prototipagem rápida [1].**

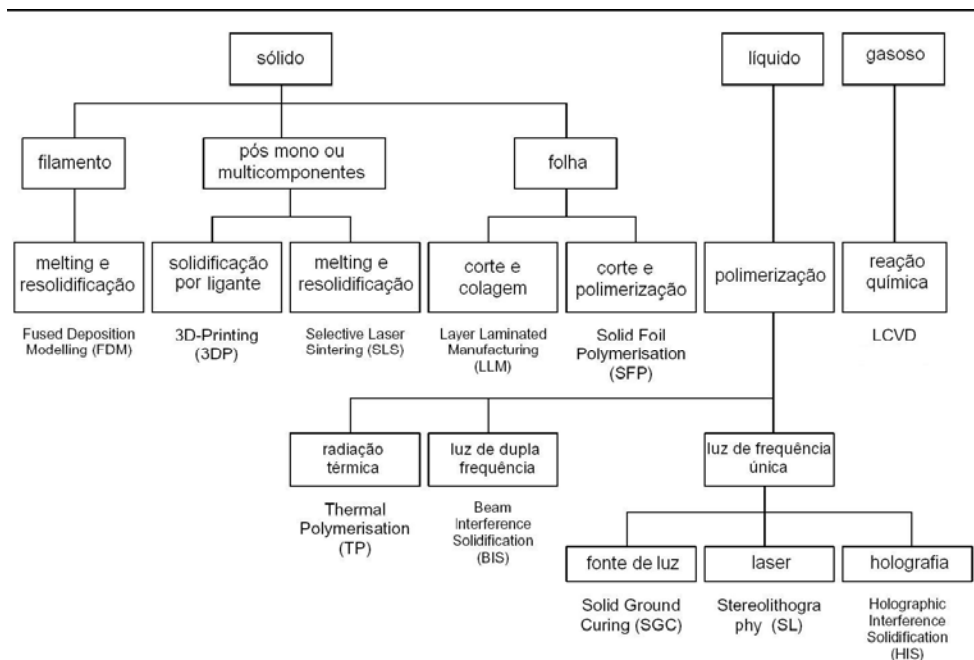
Como apresentado anteriormente, todos os processos generativos de RP baseiam-se em duas etapas principais para construção do modelo físico:

- geração de cada camada individual no plano x-y;
- junção da camada gerada com a anterior (na direção z).

Importante de ser destacado é que a energia ou a quantidade de ligante necessário para unir essas camadas deve ser tal que não apenas cada camada individual seja afetada, mas sim que parte da camada anterior também seja influenciada, sendo possível, no final do processo, obter um modelo físico ausente de defeitos provenientes de uma má união.

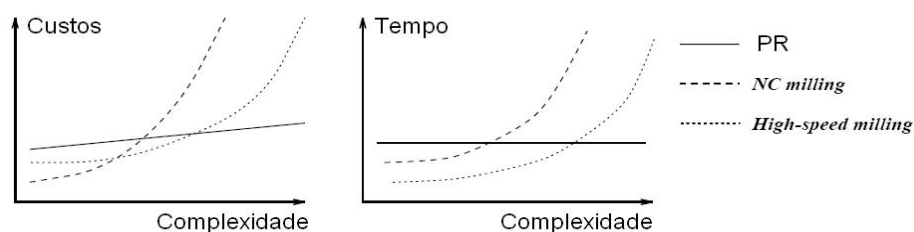
Na implementação de um processo de RP, é possível se trabalhar com diferentes princípios físicos, uma vez que cada processo é dependente da forma em que se encontra o material de partida: se na forma líquida (requer processos de polimerização), sólida (seja pó ou *tapes*, por exemplo) ou gasosa (requer processos que envolvam precipitação). A Figura 8 apresenta uma proposta da sistemática geral dos processos de RP, segundo o Instituto Alemão de Normalização (DIN),

dependendo, exatamente, do estado de aglomeração que se encontra o material de partida.



**Figura 8. Classificação dos processos de RP de acordo com o estado de aglomeração do material de entrada [1].**

Naturalmente, as técnicas de RP não substituem e nem irão substituir algumas técnicas convencionais de fabricação de materiais, e nem foram desenvolvidas com tal função. Elas devem ser vistas como mais uma ferramenta a ser implementada na fabricação de materiais, principalmente quando esses requerem geometrias mais complexas, e quando se faz necessária a produção de mais de uma peça com tal complexidade. Na Figura 9 pode-se observar, por exemplo, a vantagem em utilizar a RP frente a outros métodos de fabricação, como fresamento automático ou a alta velocidade (*numerically controlled milling – NC - ou high speed milling*), quando a complexidade da peça produzida aumenta.



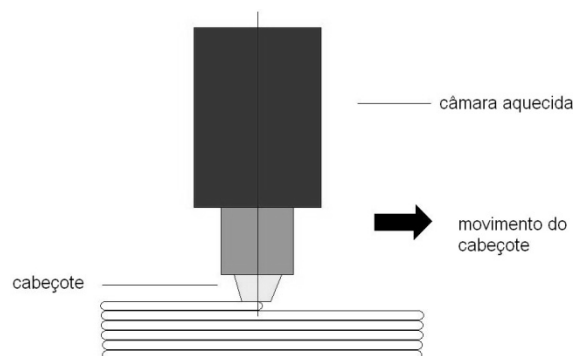
**Figura 9. RP versus técnicas convencionais de processamento de materiais [45].**

Observa-se, a partir da figura, que para peças com geometrias não complexas, a vantagem do uso das técnicas convencionais é maior com relação ao tempo e custo de processamento. No entanto, a tecnologia de RP permite que, independentemente da complexidade da geometria a ser produzida, os custos e o tempo de obtenção do componente sejam mantidos quase constantes. A partir de certo grau de complexidade e da reprodutibilidade exigidos, a RP apresenta-se como única ferramenta de fabricação possível [45].

Com relação à prototipagem rápida como ferramenta na obtenção de componentes cerâmicos a verde, todas as técnicas reportadas na Figura 8, que utilizam como material de entrada filamentos, pós ou *tapes* são possíveis de serem empregadas: modelamento por deposição de material fundido (FDM), impressão 3D (3DP), sinterização seletiva a laser (SLS), manufatura de laminados em camadas (LLM ou LOM) e polimerização de folhas em camadas (SFP).

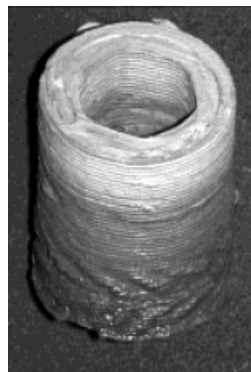
A técnica de deposição de material fundido (FDM) utiliza uma mistura de ligante e pó cerâmico, geralmente sob a forma de filamento. O material é aquecido até atingir uma viscosidade suficiente para ser extrudado através de um cabeçote, sendo depositado camada a camada. O filamento fundido solidifica ao entrar em contato com a plataforma, ou com a camada anterior, devido à diminuição na temperatura e pressão, e à transferência de calor entre a parte fabricada e o ambiente. No momento do contato entre o material fundido e a camada já construída, ocorre uma re-fusão parcial do ligante, possibilitando uma forte ligação entre camadas. Após a construção

de cada área no plano x-y, o cabeçote de extrusão se move na direção z, em alturas variáveis entre 0,1 e 0,5 mm, sendo iniciada a construção de mais uma camada (Figura 10).



**Figura 10. Princípio da técnica de FDM [46].**

Após o término da construção do componente, este é submetido às etapas de remoção de ligante e sinterização. A principal vantagem da técnica de FDM é a possibilidade de se variar a composição do material no filamento de entrada, sendo então possível a fabricação de materiais com gradientes estruturais (Figura 11).

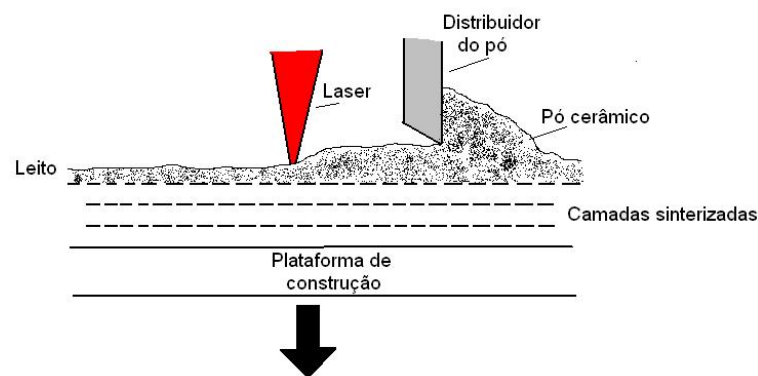


**Figura 11. Material compósito de SiC/TiC [46].**

Impressão 3D (3DP) é o principal processo de RP utilizado na fabricação de componentes cerâmicos funcionais. Camadas finas do pó cerâmico vão sendo seletivamente “unidas” por uma solução contendo ligante que é injetada através de um cabeçote de impressão, semelhantemente, a um processo comum de impressão.

Novas camadas de pó cerâmico vão sendo adicionadas até que todo componente 3D tenha sido reconstruído. O pó que não foi “unido” pela solução de ligante é removido ao término do processo, e o corpo cerâmico a verde segue para tratamento térmico. A impressão 3D permite também a construção de objetos com gradientes estruturais [46].

O princípio do processo de sinterização seletiva a laser (SLS) encontra-se representado na Figura 12.



**Figura 12. Princípio de funcionamento do processo de SLS [46].**

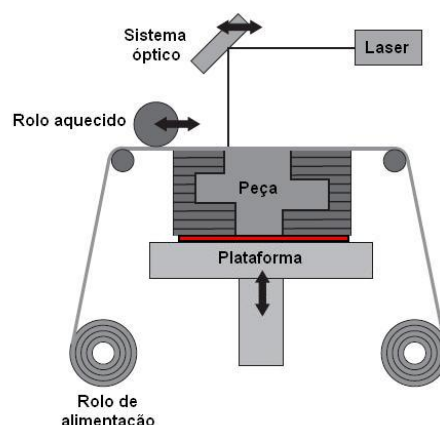
O processo de SLS foi inventado e patenteado por Ross Householder em 1979, sendo a primeira máquina comercializada apenas em 1992 pela empresa DTM Corporation (atual 3D System). A sinterização seletiva a laser pode ser dividida em dois diferentes métodos: método direto e indireto. No processo de sinterização seletiva pelo método direto a energia do feixe de laser sinteriza diretamente o material particulado na máquina de prototipagem, sem a necessidade de pré ou pós-processamento. Pelo método indireto, o material particulado (metal ou cerâmica) é recoberto com um termoplástico, onde este polímero irá fazer a junção das partículas durante a sinterização, até formar a geometria da peça desejada. Essa peça será submetida a um pós-tratamento térmico para a retirada do polímero e sinterização do material particulado [47]. As vantagens do processo de SLS estão relacionadas à capacidade de fabricar objetos usando uma grande variedade de materiais (polímeros, metais,

cerâmica e compósitos) com boa exatidão e precisão dimensional, permitindo peças com pequenos detalhes e tornando o processo de SLS bastante viável na produção de peças e protótipos [47].

No entanto, dentre as técnicas de prototipagem rápida brevemente apresentadas anteriormente, nenhuma permite que folhas cerâmicas sejam utilizadas como material de entrada, apesar de todas partirem do mesmo princípio de construção, ou reconstrução, em camadas.

A manufatura de objetos em camadas, tradução não muito fiel à versão original do inglês *Layered Laminate Manufacturing* (LLM), foi inicialmente concebida para reconstrução de objetos ou protótipos de papel a partir de um processo aditivo, no qual folhas recobertas por um filme adesivo especial, que ao entrar em contato com o rolo aquecido funde, permite a junção das camadas individuais. Comercialmente, o processo foi introduzido no mercado nos anos 1980 pela Helysis, atribuindo então a terminologia *Laminated Object Manufacturing*, LOM, que passa a ser utilizada como sinônimo do processo.

A Figura 13 apresenta o princípio básico de operação no processamento por LOM.



**Figura 13. Princípio do processamento por LOM [48].**

O processo consiste na laminação de folhas de papel, recobertas por um filme adesivo termo-sensível, que ao entrar em contato com o rolo aquecido, em função

também da pressão de laminação, funde, colando as camadas adjacentes. Um laser de CO<sub>2</sub> corta a área de seção transversal no perfil programado para cada camada. O material restante, não pertencente ao projeto do objeto, é cortado também pelo laser a fim de facilitar a etapa posterior de remoção de excesso de material, ou *decubing*. Devido ao princípio de fabricação, apenas as partes externas ao modelo podem ser removidas, o que torna o processo interessante quanto do ponto de vista da construção de peças com grandes áreas superficiais, que não apresentem, por exemplo, cavidades internas do tipo “*skin-core*” [1].

Devido à possibilidade de reconstrução de objetos a partir de camadas, surge então no início da década de 1990, a fabricação direta de objetos funcionais a partir de *tapes* ou folhas flexíveis de matriz polimérica e pós cerâmicos ou metálicos, produzidas por *tape casting* ou extrusão. Patentada pela empresa americana Javelin 3D, sob os nomes de CerLAM<sup>®</sup> ou MetLAM<sup>®</sup> (dependendo da origem do material presente nos *tapes* se cerâmicos ou metálicos, respectivamente), a empresa passou a fabricar equipamentos onde uma unidade acoplada à unidade de LOM, Figura 14, produz *tapes* com as mais variadas composições.



**Figura 14. Sistema acoplado LOM e alimentador de *tapes* utilizado pela Javelin 3D [49].**

Dentre as composições de *tapes* cerâmicos e metálicos estudadas pela Javelin 3D<sup>®</sup> podem ser citados: alumina, zircônia, carbeto de silício, nitreto de alumínio, Ce-



TZP, hidróxido de apatita. Dentre as matérias-primas metálicas citam-se o uso de aço inoxidável 316, titânio, silício metálico e alumínio sinterizável.

Ponto crucial e de constante estudo e aperfeiçoamento no processamento por LOM utilizando *tapes* como material de alimentação é a qualidade da interface criada no corpo laminado a verde. Segundo Klosterman et al. [50] as propriedades mecânicas do material após tratamento térmico são dependentes da presença, ou ausência, de defeitos gerados nas etapas de laminação, *decubing* ou manuseio do objeto. Alguns estudos foram realizados no sentido de quantificar a influência dos parâmetros de processo sobre a presença de delaminação e empenamento em laminados produzidos por LOM quando do uso de papel como material de entrada [51,52,57]. A partir de modelos matemáticos, observou-se que o empenamento é causado principalmente pela presença de forças interlaminares compressivas, de origem térmica, devidas a deformações térmicas distintas entre as camadas. Lin [57] observou que, se a velocidade do rolo aquecido é lenta e sua temperatura elevada, as forças interlaminares são pequenas e o protótipo parece não empenar. Se a temperatura do rolo aquecido é baixa, e sua velocidade alta, essas forças são então maiores, e o protótipo apresenta empenamento. Tal tipo de modelamento apresenta uma boa aproximação dos problemas que podem ser gerados durante a laminação por LOM, mas não pode ser estendido, por exemplo, quando do uso de *tapes* produzidos por *tape casting*. Diversos trabalhos apresentam a possibilidade de fabricação de objetos a partir de SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quando do uso de *tapes* cerâmicos na laminação por LOM [53-56]. A principal dificuldade encontrada estaria relacionada à obtenção de laminados ausentes de delaminação, ou com interfaces sem defeitos.

# 3 Materiais e Métodos

Os materiais e a metodologia experimental serão descritos em três etapas. Primeiramente, serão detalhadas a obtenção das folhas cerâmicas a verde, processadas por *tape casting* aquoso. A partir de um planejamento experimental, foi possível selecionar três composições de suspensões cerâmicas que conduziram a folhas com características a verde adequadas ao processo de *tape casting* aquoso. *Tapes* a verde das três composições otimizadas na etapa de anterior foram utilizados como material de alimentação no processamento por LOM, e conseguinte fabricação de laminados a verde. Por último, serão abordadas as técnicas e condições em que se realizou o tratamento térmico, sendo então descritas as técnicas de caracterização utilizadas. Toda a parte experimental do trabalho foi realizada durante estágio de doutoramento na Universidade Friedrich-Alexander Erlangen-Nuremberg, na Alemanha, entre abril de 2006 a dezembro de 2007.

## **3.1 *Tape casting* em meio aquoso**

Para colagem das folhas cerâmicas por *tape casting* aquoso foram utilizados dois pós cerâmicos base: pó vítreo precursor do sistema vitrocerâmico  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA) e pó de silicato de zircônio,  $\text{ZrSiO}_4$ . O silicato de zircônio foi aqui investigado com objetivo de ajustar as propriedades térmicas e dielétricas do sistema LZSA original. Ambos os materiais foram caracterizados do ponto de vista químico (análise química, potencial zeta), físico (área superficial, densidade picnométrica, distribuição de tamanho de partículas), cristalográfico (quantificação

das fases cristalinas) e morfológico (macroestrutura). Os demais aditivos de processamento, utilizados nas etapas de preparação das suspensões, tais como dispersante, ligante, plastificante e antiespumante, por se tratarem de amostras de produtos comerciais já utilizados no processamento por *tape casting*, não foram caracterizados. As propriedades químicas e físicas serão apresentadas segundo dados fornecidos diretamente pelo fabricante.

### **3.1.1 Obtenção e caracterização dos pós cerâmicos**

#### **3.1.1.1 Análise química**

As composições químicas (Tabela 2) em termos de óxidos estáveis dos pós cerâmicos estudados foram determinadas por espectroscopia de emissão de plasma, ICP-OES (Modulo FLAME, Spectro Analytical Instruments, Marlborough, MA, EUA), do Departamento de Cerâmica e Vidro, na Universidade Friedrich-Alexander Erlangen-Nuremberg.

A análise química do pó vítreo precursor do sistema vitrocerâmico LZSA, apresentada em termos de óxidos estáveis na Tabela 2, mostrou uma discrepância nos teores de  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{ZrO}_2$ , quando comparado à composição teórica calculada para esse sistema. A diminuição nos teores de  $\text{Li}_2\text{O}$  pode ter sido devido à solubilização desse óxido durante o processo de moagem, uma vez que esta foi realizada a úmido, ou evaporação durante o processo de fusão da frita.

**Tabela 2. Composição química, em termos de óxidos estáveis, do precursor vítreo LZSA e do pó de silicato de zircônio.**

Óxidos	Teores (m%)	
	Precursor LZSA	ZrSiO <sub>4</sub>
<b><i>Li<sub>2</sub>O</i></b>	8,07	<0,01
<b><i>ZrO<sub>2</sub></i></b>	9,82	63,62
<b><i>SiO<sub>2</sub></i></b>	62,69	33,01
<b><i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	14,06	1,27
<b><i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	0,27	0,09
<b><i>CaO</i></b>	0,51	0,10
<b><i>Na<sub>2</sub>O</i></b>	0,62	0,04
<b><i>K<sub>2</sub>O</i></b>	0,56	0,01
<b><i>BaO</i></b>	0,44	0,15
<b><i>ZnO</i></b>	0,78	-
<b><i>MnO</i></b>	0,04	<0,01
<b><i>MgO</i></b>	1,27	-
<b><i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i></b>	0,09	0,09

### 3.1.1.2 *Distribuição de tamanho de partículas e área superficial*

A evolução na distribuição do tamanho de partículas do pó vítreo precursor foi acompanhada durante o processo de moagem da frita até serem atingidos valores de diâmetro médio ( $d_{50}$ ) na ordem de 2  $\mu\text{m}$ . O processo foi realizado em moinho de bolas, em meio aquoso e esferas de alumina como meio moedor. Esse valor médio de tamanho de partículas foi determinado em função dos valores típicos encontrados para pós cerâmicos utilizados no processamento por *tape casting* [58]. As análises

foram realizadas em equipamento Mastersizer 2000 (APA 2000 com Hydro 2000S e Scirocco 2000 acoplados), Malvern Instruments, Alemanha.

A área de superfície específica do pó vítreo foi estimada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller [59], através das isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>, em equipamento ASAP 2000 (Micromeritics, Norcross, GA, EUA).

### 3.1.1.3 *Potencial Zeta*

Medidas de potencial zeta foram realizadas em suspensões aquosas 2 m% dos pós cerâmicos em água deionizada, com objetivo de avaliar a variação de cargas superficiais dos pós em função do pH das suspensões. Segundo Ortega et al. [60], a densidade de cargas superficiais nos óxidos, depende essencialmente do pH da solução, e é determinada por um balanço entre os sítios positivos, negativos e neutros existentes na superfície. Em pH ácido, há predomínio de sítios positivos, enquanto que em pHs básicos, predominam os sítios negativos. O pH no qual a carga de superfície positiva é igual a carga de superfície negativa é denominado ponto de carga nula, ou zero, (PCZ), e resulta em uma superfície neutra.

Em termos práticos, a determinação do pH no qual a densidade de cargas superficiais é nula permite a escolha adequada do dispersante a ser utilizado na defloculação das suspensões, em função do pH de trabalho. Suspensões homogeneamente dispersas conduzem a folhas cerâmicas com maiores valores de densidade a verde e menor quantidade de defeitos [19].

As medidas foram realizadas em equipamento ESA (PA Field) com sistema de titulação automática de 1ml de solução 2N de NaOH e HCl, respectivamente, para ajuste dos pHs básico e ácido.

#### 3.1.1.4 *Densidade real*

A densidade real dos pós cerâmicos foi medida por picnometria de gás, em picnômetro AccuPyc 1330 (Micromeritics, Norcross, GA, EUA).

#### 3.1.1.5 *Macroestrutura dos pós cerâmicos*

A morfologia dos pós cerâmicos foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em equipamento Quanta 200 (FEI, Praga, Republica Tcheca).

### 3.1.2 ***Planejamento experimental e preparação das suspensões***

Um planejamento fatorial simplificado do tipo  $2^4 + 3$  repetições no ponto central foi proposto com objetivo de avaliar a influência da variação nos teores de aditivos orgânicos sobre algumas propriedades reológicas (tais como viscosidade aparente e índice de fluxo) e sobre o ângulo de molhamento das suspensões cerâmicas. A Tabela 3 apresenta as referências comerciais, assim como as faixas de valores estudadas para cada aditivo.

**Tabela 3. Nomenclatura e características dos aditivos poliméricos utilizados na preparação dos *tapes* cerâmicos.**

<b>Nome comercial</b>	<b>Nome científico</b>	<b>Função</b>	<b>Teor (% massa)</b>	<b>Fabricante</b>
Darvan C	<i>Poli(acrilato de amônio)</i>	<i>Dispersante</i>	0 – 1,5	Vanderbilt, EUA
PVA 4-88	<i>Poli(vinil álcool)</i>	<i>Ligante</i>	21 – 33	KSE, Alemanha
PEG 400	<i>Poli(etileno glicol)</i>	<i>Plastificante</i>	0,8 – 3,2	Synth, Alemanha
Agitan 351	<i>Blenda polimérica de ácido graxo</i>	<i>Antiespumante</i>	0,5 – 1,0	Munzing, Alemanha

Suspensões do pó vítreo precursor vitrocerâmico em água destilada foram preparadas considerando um teor de sólidos total de 60% em massa.

A preparação das suspensões ocorreu em etapas sucessivas de dispersão de orgânicos: solubilização do dispersante em água destilada, adição do pó vítreo e homogeneização durante 24 h. Em seguida, foi adicionada a solução de ligante e o plastificante, submetida a 12 h de mistura e, finalmente, foi introduzido o antiespumante, sendo misturado por mais 12 h.

Após a homogeneização, as suspensões foram desgaseificadas por 2 h, sob leve rotação, a baixa pressão (vácuo) de 200 a 220 mbar. Todas as etapas foram realizadas em misturador rotacional (Turbula, WAB AG., Basel, Suíça), do Departamento de Cerâmica e Vidro, na Universidade Friedrich-Alexander Erlangen-Nuremberg.

As medidas das propriedades reológicas das suspensões foram realizadas em reômetro com geometria de cone e placa (UDS 200, Paar Physica, Stuttgart, Alemanha) em temperatura ambiente. Curvas de escoamento foram obtidas em regime de cisalhamento crescente e decrescente entre  $0,1 \text{ s}^{-1}$  a  $100 \text{ s}^{-1}$  e  $100 \text{ s}^{-1}$  a  $0,1 \text{ s}^{-1}$ . Após ajuste das curvas obtidas ao modelo de Herschel-Bulkley (Equação 1) foi possível determinar a viscosidade aparente, a tensão aparente de escoamento e o índice de fluxo ( $n$ ) das suspensões [8]:

$$\tau = \tau_0 + k(\dot{\gamma})^n \quad (1)$$

onde  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento,  $\tau_0$  a tensão inicial de escoamento e  $k$  um parâmetro relacionado com a viscosidade aparente das suspensões.

A seleção do substrato (filme polimérico) mais adequado para colagem das suspensões foi realizada por medidas de ângulo de contato das suspensões sobre filmes de poli(etileno tereftalato) (PET) com e sem recobrimento de silicone. O

equipamento utilizado foi um goniômetro (OCA 30, Dataphysics, Alemanha). Os resultados de ângulo de contato são uma média de 5 medidas.

A análise de variância (ANOVA, *analysis of variance*) foi utilizada para verificar a influência da variação nos teores de aditivos orgânicos sobre as propriedades reológicas investigadas, assim como sobre o ângulo de molhamento das suspensões cerâmicas em substrato polimérico. Segundo a ANOVA, maiores valores da razão F e menores valores do valor de p são indicativos do melhor ajuste do modelo escolhido [61], que correlaciona a influência das variáveis de entrada sobre as propriedades investigadas.

A partir da composição de orgânicos que originou *tapes*, conseqüentemente laminados, com propriedades mais adequadas, foi estudado o efeito da substituição de 5 m% do pó precursor vítreo por  $ZrSiO_4$  baseados nos resultados de propriedades mecânicas e térmicas alcançados por Montedo [11] quando da mesma substituição porém em teores de 10 a 20 m%.

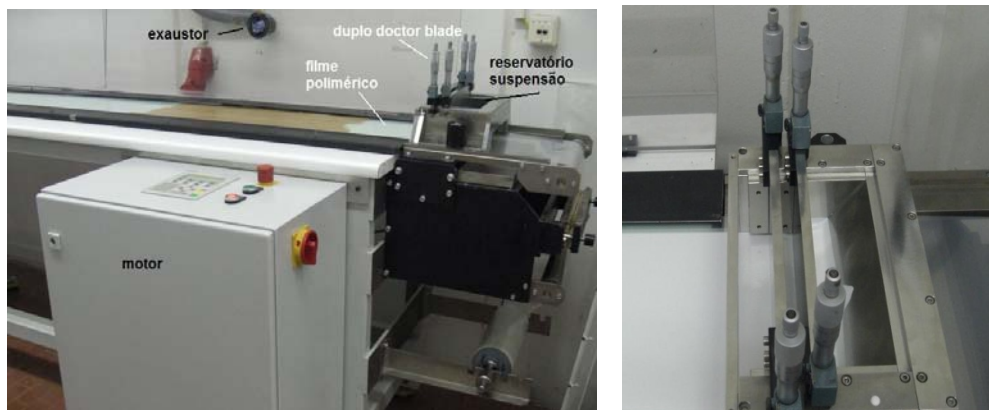
### **3.1.3 Colagem e secagem dos tapes**

O processo de *tape casting* foi realizado em equipamento de laboratório, com sistema de lâmina-dupla (duplo *doctor blade*), a uma velocidade constante de 450 mm/min, em temperatura ambiente.

A Figura 15 apresenta o equipamento utilizado. Ele é constituído por: um motor, que permite o ajuste da velocidade de colagem; um sistema de vácuo, que mantém o filme polimérico aderido a mesa sobre a qual se encontram o reservatório de suspensão e o sistema de lâmina dupla; um rolo de alimentação do substrato, um rolo de recolhimento, bem como um sistema de exaustão de gases, para colagem de suspensões não-aquosas. Em detalhe, na Figura 15 (b), pode-se visualizar o conjunto de lâminas duplas. Esse sistema permite que diferentes alturas sejam



ajustadas às lâminas, submetendo à suspensão a duas condições distintas de cisalhamento durante o processo de colagem. Segundo a literatura, essa condição de duplo cisalhamento durante a colagem das suspensões conduz a *tapes* com melhores características superficiais [19]. Para o desenvolvimento do presente trabalho, as alturas do sistema de lâmina-dupla foram ajustadas em 600 $\mu$ m (primeira lâmina após o reservatório da suspensão) e 400 $\mu$ m (segunda lâmina) em relação ao plano de colagem.



**Figura 15. (a) *Tape caster* de laboratório pertencente ao Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade Friedrich Alexander Erlangen – Nuremberg, (b) detalhe do sistema de duplo *doctor blade*.**

Após a colagem, os *tapes* foram mantidos no equipamento para secagem por 48 h sendo, em seguida, removidos.

### 3.1.3.1 *Densidade aparente e porosidade*

A densidade aparente dos *tapes* cerâmicos a verde foi medida geometricamente (medidas de comprimento, largura, espessura e massa) em amostras de 4 x 4 cm, com paquímetro digital Mitutoyo, 0,01mm de resolução.

A porosidade a verde ( $P_{tape}$  %) foi calculada pela relação entre a densidade aparente geométrica e a densidade real dos pós cerâmicos (picnométrica, descrita no item 3.1.1.4), Equação 2. Nos *tapes* com adição de  $ZrSiO_4$ , o quociente (densidade real do pós) foi calculado seguindo a regra de misturas para materiais compósitos, onde se considerou além das densidades individuais de cada pó cerâmico, o seu respectivo percentual em volume [60], Equação 3:

$$\%P_{tape} = 1 - \left( \frac{\rho_{geométrica}}{\rho_{pó}} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

$$\%P_{compósito} = 1 - \left( \frac{\rho_{geométrica}}{\rho_{pó_1} \cdot \%v_{pó_1} + \rho_{pó_2} \cdot \%v_{pó_2}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

onde  $\rho_{geométrica}$  é a densidade geométrica dos *tapes*, sem e com adição de  $ZrSiO_4$ ,  $\rho_{pó}$  é a densidade real do pó precursor vítreo,  $\%v_{pó}$  o percentual em volume do pó precursor,  $\rho_{pó_1}$  a densidade do pó de  $ZrSiO_4$  e  $\%v_{pó_1}$  percentual em volume do pó de  $ZrSiO_4$ .  $\%P_{tape}$  é a porosidade dos *tapes* de precursor vítreo, e  $\%P_{compósito}$  é a porosidade dos *tapes* compósito com adição de  $ZrSiO_4$ .

### 3.1.3.2 Resistência à tração

A resistência à tração dos *tapes* a verde foi medida em corpos de prova do tipo *dog bone* segundo DIN EN ISO 527-3:2003-07 [63], em equipamento padrão de medida de resistência mecânica de fibras, FAFEGRAPG (Textechno, Herbert Stein GmbH & Co., Alemanha), a temperatura ambiente. Foi utilizada uma célula de carga de 500 N e velocidade de separação das garras de 5 mm/min. Os resultados apresentados são média de 10 medidas.

## **3.2 Obtenção dos laminados vitrocerâmicos**

Devido às diferentes condições de molhamento apresentadas pelas suspensões estudadas (em função da variação nos teores de aditivos orgânicos), apenas três (de nove) composições produziram *tapes* aptos a serem removidos e manuseados antes e durante o processo de laminação. A seguir, serão então descritas as etapas envolvidas na obtenção de laminados vitrocerâmicos por LOM, partindo dos *tapes* de composições “ótimas”.

### **3.2.1 Laminação por LOM**

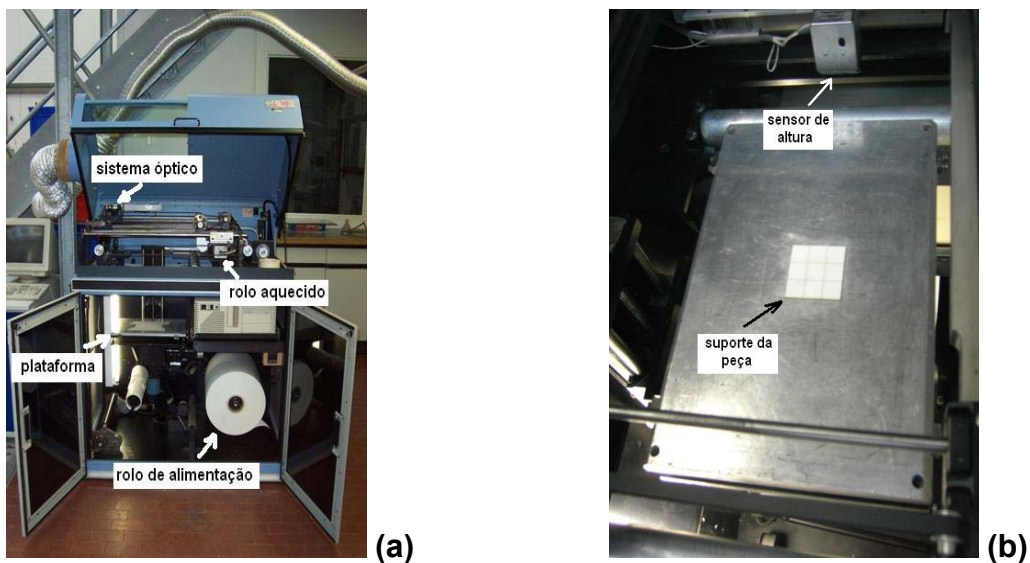
Laminados vitrocerâmicos foram produzidos por LOM (*Laminated Object Manufacturing*) a partir de *tapes* a verde do precursor vítreo do sistema vitrocerâmico LZSA.

A laminação dos *tapes* foi conduzida em equipamento com laser CW-CO<sub>2</sub> embutido (modelo 1015, Helysis, EUA), visualizado na Figura 16.

Conforme observado, o equipamento é constituído por quatro sistemas principais: óptico (laser CW-CO<sub>2</sub>), laminação (rolo de laminação e sensor de altura), construção (plataforma de apoio) e sistema de alimentação (rolos de alimentação e recolhimento do papel). Além dos sistemas principais, a Helysis 1015 contém um exaustor acoplado, necessário para eliminação dos gases e poeira gerados durante o corte do papel, ou dos *tapes*, pelo laser.

Em detalhe na Figura 16, é possível observar o sensor de altura e o suporte sobre o qual a peça deve ser construída. O sensor de altura é de fundamental importância para o processo, uma vez que atualiza a altura exata do objeto após adição de cada nova camada ao programa de construção. Além disto, devido à atualização do valor exato da altura da peça, é possível ao rolo de laminação

conhecer ou atualizar o valor com que a peça deve ser laminada, conforme inicialmente programado. Caso, em função da espessura de cada *tape*, tenha sido programado a laminação de 10 folhas, mas no fim da última folha o sensor detectar que o objeto ainda não possui a altura programada, o programa não termina a construção do objeto e indica a quantidade de *tapes* ainda necessários de serem laminados.



**Figura 16. Equipamento para laminação por LOM: (a) vista geral do equipamento composto por quatro sistemas principais, (b) detalhe da plataforma de construção com o suporte sobre o qual o objeto é construído.**

A influência da potência do laser, da velocidade de corte e da espessura dos *tapes* sobre a profundidade do corte foi investigada com auxílio de um planejamento fatorial do tipo  $3^3$ , a fim de determinar qual o valor mínimo desses parâmetros que permitem o corte dos *tapes* segundo uma faixa de valores apresentados na Tabela 4. A possibilidade de empregar *tapes* mais espessos permite a fabricação das peças com um menor número de camadas, diminuindo, por consequência, o tempo de construção [64].

**Tabela 4. Parâmetros de processamento estudados a fim de otimizar as condições de laminação por LOM.**

Pó cerâmico	Variáveis independentes		
	Velocidade de corte do laser (mm/s)	Potência do laser (W)	Espessura do tape (µm)
Precursor LZSA	30 - 130	80 - 100	135 - 420
<b>Variável dependente:</b> Profundidade do corte (µm)			

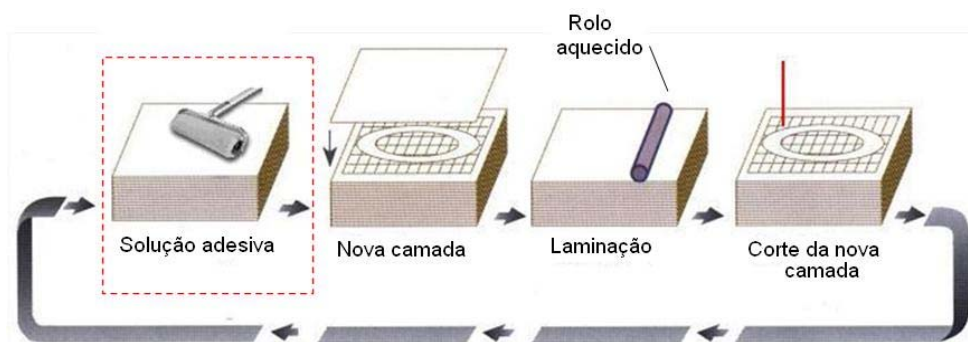
*Tapes* do precursor vitrocerâmico LZSA foram preparados seguindo a mesma metodologia de preparação de *tapes* já descrita nos itens 3.1.2 e 3.1.3, porém em três espessuras distintas. As profundidades de corte foram medidas a partir de imagens tomadas em microscópio óptico (Photomikroskop 2, Carl Zeiss, Oberkochen, Alemanha) com câmera CCD acoplada (Power HAD DXC-950P, Sony Dtlid., Köln, Alemanha) utilizando software Image C (ImageC v.2.50, Imtronic, Berlin, Alemanha).

No entanto, os demais parâmetros ajustáveis no processamento por LOM, como *retract*, velocidade de laminação e temperatura do rolo, não foram possíveis de otimizar seguindo a metodologia de planejamento fatorial, pois os laminados produzidos em algumas combinações de parâmetros não apresentavam integridade física suficiente para realização de medidas de caracterização posteriores. Sendo assim, fez-se necessário o ajuste por tentativa e erro, tomando como valores iniciais, os dados da laminação tradicional de papel.

O parâmetro *retract* está relacionado com a maior ou menor pressão que o rolo de laminação irá exercer sobre os *tapes* durante cada laminação, isto é, a pressão

de laminação. É uma terminologia específica da empresa Helysis e não há trabalhos na literatura que relacionem esse parâmetro com valores mensuráveis de pressão.

Segundo Klosterman [53,54], objetos produzidos por LOM devem apresentar uma interface “não-óbvia” ou imperceptível, uma vez que uma boa resistência mecânica só pode ser atingida caso exista uma forte adesão entre as camadas. No processamento por LOM a partir de *tapes* de SiC produzidos por *tape casting* não-aquoso, Klosterman obteve laminados com boa resistência mecânica a verde ajustando o valor da temperatura de laminação, ou temperatura do rolo, tal que permitiu a fusão do polímero com conseqüente junção dos *tapes*. A fim de produzir laminados com características interfaciais adequadas, uma solução diluída do mesmo ligante utilizado na preparação dos *tapes* foi empregada durante a laminação para que fosse possível alcançar aderência suficiente entre os *tapes*, evitando assim delaminação. Seguindo metodologia similar à laminação de *tapes* a temperatura ambiente [65], uma camada homogênea de solução aquosa 5%, em massa, do ligante foi aplicada com auxílio de um rolo de pintura. Essa etapa adicional ao processo comum de laminação por LOM encontra-se representada na Figura 17.



**Figura 17. Laminação por LOM utilizando uma solução diluída de ligante aplicada antes da laminação de cada *tape*.**

### **3.2.2 Caracterização física e mecânica dos laminados a verde**

Os laminados do precursor vitrocerâmico LZSA, com e sem adição de  $ZrSiO_4$ , foram caracterizados por medidas de densidade aparente, porosidade e resistência à flexão por três pontos.

As medidas de densidade aparente e porosidade foram realizadas seguindo os procedimentos já descritos para os *tapes* a verde (Tópico 3.1.3.1), porém em barras retangulares laminadas, com dimensões de 27,0 x 3,5 x 2,5 mm.

As medidas de resistência à flexão (RF) foram realizadas segundo três pontos, também em barras retangulares laminadas, com dimensões de 27,0 x 3,5 x 2,5 mm. O equipamento utilizado foi uma máquina universal de testes (4204, Instron Deutschland GmbH, Darmstadt, Alemanha) e célula de carga de 1kN, velocidade de separação das garras de 5 mm/min, e a temperatura ambiente. Os resultados apresentados de tensão de ruptura são a média de 5 corpos de prova e foram calculados segundo a Equação 4:

$$RF = \frac{3.F.d}{2.l.h^2} \quad (4)$$

onde F é o valor da carga máxima suportada pela amostra antes da ruptura, em kN, d a distância entre os apoios, l e h a largura e altura, respectivamente, da amostra.

Medidas de resistência à tração de laminados a verde, produzidos a partir da laminação de 10 *tapes* em geometria do tipo *dog bone* foram realizadas seguindo os mesmos procedimentos já discutidos no item 3.1.3.2 deste capítulo.

### **3.2.3 Caracterização térmica**

#### **3.2.3.1 Análises térmicas**

Com o objetivo de verificar as temperaturas inicial e final de remoção de ligantes, bem como o pico de cristalização, *tapes* do vidro precursor, com e sem adição de  $ZrSiO_4$ , foram caracterizados termicamente por análise simultânea termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) em equipamento STA 409 (Netzsch, Selb, Alemanha), ao ar, usando uma taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$ .

O comportamento termomecânico (TMA) dos *tapes* também foi analisado em equipamento TA 60WS (Shimadzu, Japão), a uma taxa de aquecimento e resfriamento de  $5^\circ C/min$ , e ao ar.

#### **3.2.3.2 Dilatometria óptica**

Ensaio dilatométricos foram realizados, ao ar, em laminados com e sem adição de  $ZrSiO_4$  com objetivo de verificar o comportamento de retração linear nas direções x, y (geradas durante processamento por *tape casting*). Os ensaios foram realizados em dilatômetro óptico de laboratório (desenvolvimento dos Departamentos de Cerâmica e Vidro, FAU Erlangen-Nuremberg, e da M-Systeme, Bremen, Alemanha), com câmera LCD acoplada. A presença da câmera LCD permitiu observar a amostra em tempo real durante todo o ciclo de tratamento térmico. O ciclo térmico utilizado nos ensaios seguiu as mesmas taxas de aquecimento, temperaturas de sinterização e cristalização propostas no item abaixo (8.2.4).



### **3.2.4 Tratamento térmico**

Os laminados a verde foram submetidos a tratamento térmico de remoção de ligante, sinterização e cristalização em ciclo único, em forno resistivo com circulação de ar (K1252, Heraeus Instruments, Düsseldorf, Alemanha). A remoção de ligantes seguiu uma taxa de perda de massa constante de 0,005%, em massa, por minuto. Esse cálculo foi realizado com auxílio de um programa em interface Excel, de distribuição livre e desenvolvido por doutorandos do Departamento de Cerâmica e Vidro da FAU Erlangen-Nuremberg. O programa baseia-se nos resultados de análise termogravimétrica (ATG) e na porcentagem em massa de cada aditivo presente na composição de orgânicos, calculando uma taxa de aquecimento que permita a remoção de massa constante estipulada pelo operador. Neste trabalho, tanto para os *tapes* quanto para os laminados, uma taxa de remoção relativamente baixa foi utilizada, em virtude da elevada quantidade de orgânicos empregada no processo de *tape casting*.

Após remoção dos orgânicos, seguiram-se os patamares de sinterização e cristalização baseados em trabalhos anteriores com o vidro precursor do sistema LZSA [11,75,76].

O patamar de sinterização a 700°C foi utilizado na primeira etapa do trabalho, avaliando-se o efeito do tempo de sinterização sobre algumas propriedades mecânicas das amostras. Os tempos estudados foram de 30, 45 e 60 min.

Em seguida, as amostras foram submetidas à cristalização a 850°C por 30 min.

Na segunda etapa do trabalho, a fim de se ajustar as propriedades térmicas e elétricas dos laminados vitrocerâmicos, o patamar de sinterização foi mantido a 700°C, por 60 min., sendo então o patamar de cristalização variado, entre 800 e 850°C, por 30 min.

### **3.2.5 Caracterização dos laminados vitrocerâmicos**

Após tratamento térmico, as três composições de laminados vitrocerâmicos do sistema LZSA foram caracterizadas física e morfologicamente. A partir dos resultados de resistência à flexão, apenas uma das composições foi escolhida como “ótima” sendo, posteriormente, caracterizada também do ponto de vista mineralógico, térmico e elétrico.

Baseados nessa composição “ótima” e, com o objetivo de aprimorar as propriedades térmicas e elétricas do sistema, foi estudado o efeito da adição de  $ZrSiO_4$  à composição LZSA base. Os laminados compósitos foram então caracterizados igualmente aos laminados LZSA.

#### **3.2.5.1 Caracterização física**

Os laminados vitrocerâmicos LZSA foram caracterizados fisicamente por meio de medidas de densidade real, porosidade e resistência à flexão a três pontos.

A densidade real dos laminados foi determinada por picnometria a gás em equipamento AccuPyc 1330 (Micromeritics, Norcross/GA, EUA).

A porosidade total dos laminados foi dividida em dois componentes: o componente resultante do processo de sinterização e o componente devido a defeitos internos, tais como delaminação e trincas. A primeira, denominada residual, foi então determinada por análise de imagens, com auxílio do software Image C (Quanta 200, Imtronic, Berlim, Alemanha). Imagens tomadas em diferentes regiões dos laminados polidos a 1 mm da superfície livre foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura, em equipamento Quanta 200 (FEI, Praga, República Tcheca), desconsiderando, quando presente, a porosidade devido à delaminação interna.

A porosidade total dos laminados foi medida por picnometria a gás, e a diferença entre as duas porosidades resultou na porosidade proveniente da presença de defeitos internos, majoritariamente devido à presença de delaminação. Os resultados apresentados são a média de cinco medidas.

As medidas de resistência à flexão foram realizadas em três pontos, em equipamento universal de testes (Instron 4204, Darmstadt, Alemanha), com célula de carga de 1 kN, a temperatura ambiente, e velocidade de 5 mm/min. Os resultados apresentados são a média de cinco corpos de prova e foram calculados segundo a Equação 4, já apresentada no item 3.2.2. A geometria dos corpos de prova também está apresentada neste item.

#### 3.2.5.2 *Caracterização cristalográfica*

Análises de difração de raios X dos laminados vitrocerâmicos LZSA foram obtidas em difratômetro (Kristalloflex D500, Siemens, Karlsruhe, Alemanha). Foi utilizada a radiação  $K_{\alpha}$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), filtro de níquel, potência de 40kV e 30mA, com fenda de divergência de  $1^{\circ}$ . Em todas as leituras foi utilizado um rotacionador de amostras com objetivo de minimizar efeitos de orientação preferencial. As amostras foram analisadas em pó, com granulometria inferior a 45  $\mu\text{m}$ , utilizando um passo de leitura de  $0,02^{\circ}$ , tempo de passo de 2 s e intervalo de medida, em  $2\theta$ , de  $10$  a  $90^{\circ}$ . Para identificação das fases cristalinas formadas, foram utilizados os bancos de dados ICSD e JCPDS.

#### 3.2.5.3 *Caracterização morfológica*

A microestrutura dos laminados vitrocerâmicos LZSA, bem como a distribuição de fases cristalina e vítrea foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento Quanta 200 (FEI, Praga, República Tcheca).

#### 3.2.5.4 *Caracterização térmica*

A caracterização térmica das amostras de laminados e compósitos vitrocerâmicos foi realizada por medidas de coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ). Estes foram determinados a partir de curvas dilatométricas das amostras sinterizadas (DIL402C, Netzsch, Selb, Alemanha), ao ar, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

#### 3.2.5.5 *Caracterização dielétrica*

Medidas de constante dielétrica e tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) foram realizadas em laminados vitrocerâmicos, com e sem adição de  $ZrSiO_4$ , na forma de pastilhas de, aproximadamente 20 x 1,2 mm, sinterizadas a 700°C por 60 min e cristalizadas a 800 e 850°C, a fim de observar a influência das fases cristalinas formadas, bem como, do percentual relativo de cada uma dessas fases sob as propriedades dielétricas dos laminados vitrocerâmicos.

As amostras foram recobertas com uma fina camada de Au durante 45 s (SCD 040, Balzers Union, Balzers, Suíça) sobre uma tensão constante de 190 V e corrente de aproximadamente 35 mA. A Figura 18 apresenta um esquema da geometria da amostra e do filme de eletrodo de ouro depositado.

Na Figura 18 pode-se observar, em cinza, o filme de Au depositado sobre a amostra, servindo de eletrodo. As medidas foram realizadas seguindo norma DIN 53 482/ VDE 0303 [66] em equipamento HP Dielectric Test Fixture (16451B, Hewlett Packard, Waldhausen, Alemanha) acoplado a um multímetro (LCR Meter 4284, Hewlett Packard, Waldhausen, Alemanha), em frequências de 1 MHz, a temperatura ambiente.



**Figura 18. Geometria das amostras preparadas para medidas de constante dielétrica e tangente de perda: (a) vista superior da amostra, (b) vista inferior da amostra [10].**

O princípio de funcionamento do ensaio baseia-se na aplicação da amostra como um capacitor dentro de um circuito fechado, onde é medido a capacitância e o fator de dissipação da amostra sob determinada tensão. Devido à geometria dos eletrodos e da amostra, é possível calcular a constante dielétrica através da fórmula apresentada na Equação 5:

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot \epsilon_0} \quad (5)$$

onde  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica do material,  $\epsilon_0$  a constante dielétrica do meio (neste caso ar:  $8,854 \cdot 10^{-12}$  A·s/V·m), C a capacitância paralela equivalente; d, a espessura da amostra e D o diâmetro do eletrodo interno.

O resultado apresentado é a média de dois corpos de prova para cada temperatura de cristalização.

### 3.2.5.6 *Quantificação dos teores relativos das fases cristalinas*

A quantificação relativa das fases cristalinas presentes nos materiais vitrocerâmicos após tratamento térmico foi baseada no método de Rietveld [67]. Ao contrário de outros métodos utilizados na quantificação de fases cristalinas, Rietveld utiliza todo o intervalo angular do padrão de difração, aumentando a precisão do refinamento, uma vez que minimiza problemas devido à sobreposição de picos. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento  $\Delta 2\theta$  constante [68]. As diferenças entre os dois difratogramas são calculadas segundo o método dos mínimos quadrados, sendo essa diferença minimizada à medida que o modelo teórico se aproxima das características da estrutura [69]. É necessário então conhecer a estrutura das fases cristalinas presentes com um bom grau de aproximação e possuir informações sobre o tipo de estrutura cristalina, coordenadas atômicas, número de ocupação, estado de oxidação dos átomos. Esses dados cristalográficos podem, no entanto, ser encontrados em tabelas internacionais de cristalografia e arquivos ICSD. Com os dados de cada fase individual, e auxílio de programas computacionais, simula-se o espectro teórico das fases cristalinas presentes no material. Parâmetros estatísticos ajudam na verificação da qualidade do modelo gerado, e a visualização gráfica das plotagens dos difratogramas simulado e experimental também são utilizados na escolha do melhor difratograma teórico. Segundo Kniess [70], o índice  $R_{wp}$  e a análise gráfica são suficientes para julgar a adequação dos resultados simulados. O valor de  $R_{wp}$  deve estar dentro da faixa de valores típicos obtidos 10-20%.

Partindo-se do difratograma teórico, o próprio programa quantifica as porcentagens de cada fase cristalina presente. No entanto, ele considera o material como estando 100% cristalizado, o que não se aplica aos materiais vitrocerâmicos em estudo. Não sendo o objetivo principal desse trabalho uma quantificação precisa

das fases cristalinas presentes, e sim, a identificação de que fase estaria presente majoritariamente no material, não foi seguida a quantificação real dos teores de fases cristalinas. Os teores aqui identificados serão denominados teores relativos, uma vez que não foi quantificada a parte amorfa do material.

# 4 Resultados e Discussão

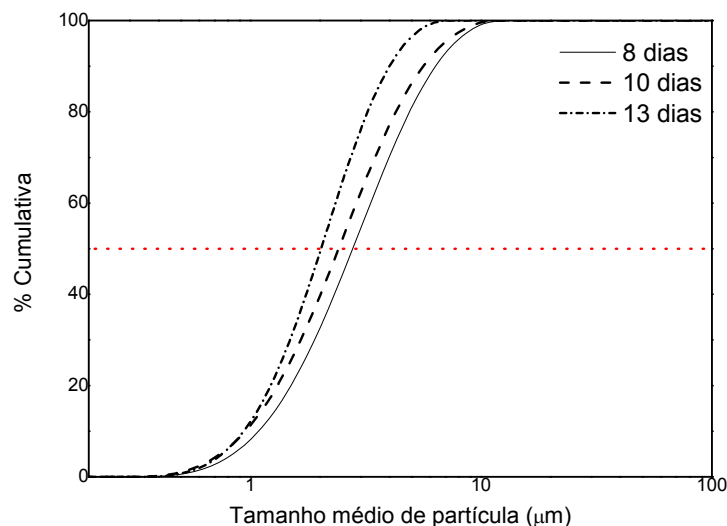
Os resultados e discussão serão, assim como no Capítulo Materiais e Métodos, apresentados de acordo com as etapas de obtenção e caracterização dos *tapes* a verde, obtenção e caracterização dos laminados vitrocerâmicos a verde e após tratamento térmico e laminação de estruturas 3D. Numa última etapa, serão apresentados e discutidos os resultados referentes à adição de  $ZrSiO_4$  sobre as propriedades térmicas e elétricas do sistema vitrocerâmico LZSA.

## **4.1 Tape casting em meio aquoso**

### **4.1.1 Caracterização do pó vítreo precursor**

A Figura 19 apresenta a evolução na distribuição média de tamanho de partículas durante o processo de moagem da frita do precursor vítreo. Após 8, 10 e 13 dias consecutivos de moagem foram atingidos valores de diâmetro médio, respectivamente, de 2,85, 2,48 e 2,01  $\mu\text{m}$ . O controle na distribuição do tamanho de partículas de pós cerâmicos é de extrema importância no processamento por *tape casting* uma vez que permite que suspensões com elevados valores de teor de sólidos sejam processadas, diminuindo os problemas gerados durante a etapa de sinterização dos *tapes* [31,58].

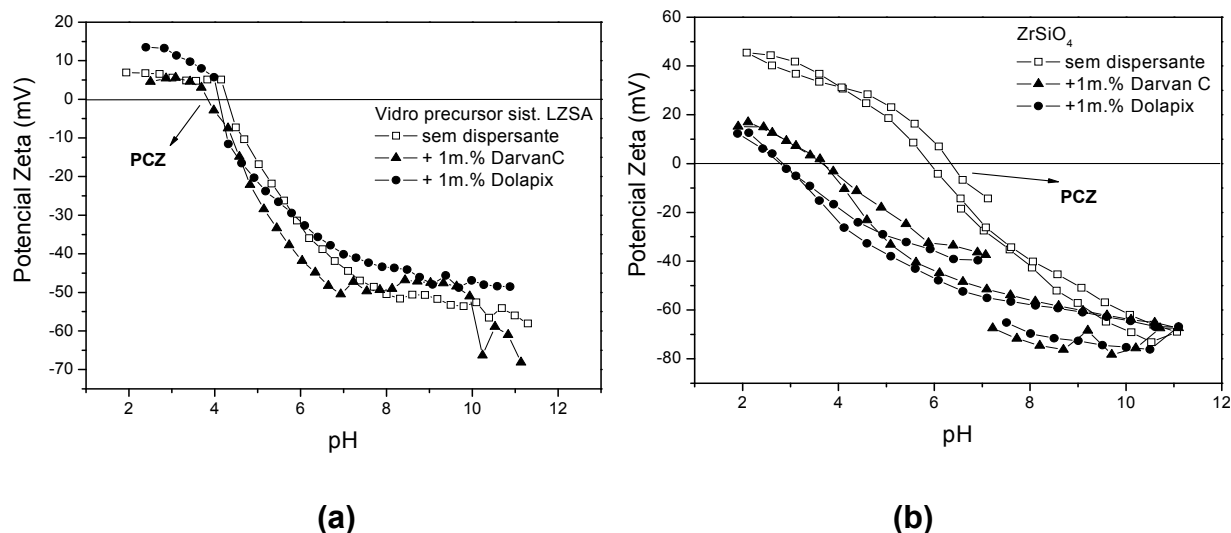




**Figura 19. Evolução (em dias de moagem) na distribuição média de tamanho de partículas do pó precursor vítreo do sistema LZSA. A linha pontilhada (em vermelho) permite a leitura dos valores referentes a 50% ( $d_{50}$ ) do tamanho total das partículas.**

O valor de tamanho médio atingido após 13 dias de moagem ( $2,01 \mu\text{m}$ ) foi escolhido como padrão para as moagens seguintes.

A área específica superficial dos pós é, por sua vez, determinante no processamento por *tape casting* uma vez que as quantidades de dispersante necessárias à estabilização das suspensões podem ser estimadas a partir de seus valores. Valores de áreas superficiais apresentadas por matérias-primas típicas para *tape casting* são encontrados na literatura, como por exemplo, para alumina, cujos valores variam entre  $3,3$  a  $11,6 \text{ m}^2/\text{g}$  [58]. Após 13 dias de moagem, o pó vítreo precursor atingiu área superficial específica de  $11,2 \text{ m}^2/\text{g}$ , concordando com os valores propostos pela literatura. As curvas de potencial zeta das suspensões aquosas de 2 m% de pó vítreo precursor e do  $\text{ZrSiO}_4$ , com e sem adição de dispersantes, em função do pH são apresentadas na Figura 19.



**Figura 20. Medidas de potencial zeta em função do pH das suspensões de (a) pó vítreo precursor do sistema vitrocerâmico LZSA (b) silicato de zircônio, tomadas com e sem adição de dispersantes.**

O ponto de carga zero, apresentado pelo pó vítreo quando disperso em água, sem aditivos, localizou-se em pH 4,29. Segundo a literatura [71,72], materiais a base de silicatos, tais como vidro e sílica amorfa, apresentam hidratação superficial principalmente devido a ionização dos grupos ácidos SiOH da superfície para formação de grupos SiO<sup>-</sup>. Tal comportamento pode ser comprovado pelo valor inicial de pH encontrado para a solução de ~11. Quando em meio aquoso, os grupos SiO<sup>-</sup> da superfície das partículas vítreas tendem a reagir com os íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> presentes na solução. A medida que a concentração desses íons na solução aumenta (pela adição de solução ácida), a diferença entre o potencial de superfície e da camada difusa torna-se menos acentuada, o que é observado pela tendência do potencial zeta a valores menos negativos. Quantidade adicionais de prótons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> conduzem ao PCZ (em pH 4,29), até serem atingidos valores positivos de potencial zeta, quando em pH superior ao PCZ.

Segundo Simha et al. [72], suspensões eletrostaticamente estabilizadas são observadas para valores absolutos de potencial zeta maiores que 30 mV. Como

observado na Figura 19 (a), a suspensão aquosa de pó precursor já se apresentava eletrostaticamente estabilizada mesmo sem qualquer ajuste de pH ou adição de dispersantes.

A adição de 1 m% de ambos os dispersantes na solução aquosa do pó vítreo não alterou o PCZ do sistema. Essa ineficiência dos dispersantes com relação a estabilização eletrostática do pó vítreo pode ser explicada por sua natureza química. De acordo com dados da literatura [73], a dissociação dos poliacrilatos de amônio acontece em valores de pH superiores a 3,5, conforme a reação apresentada na Equação 6:



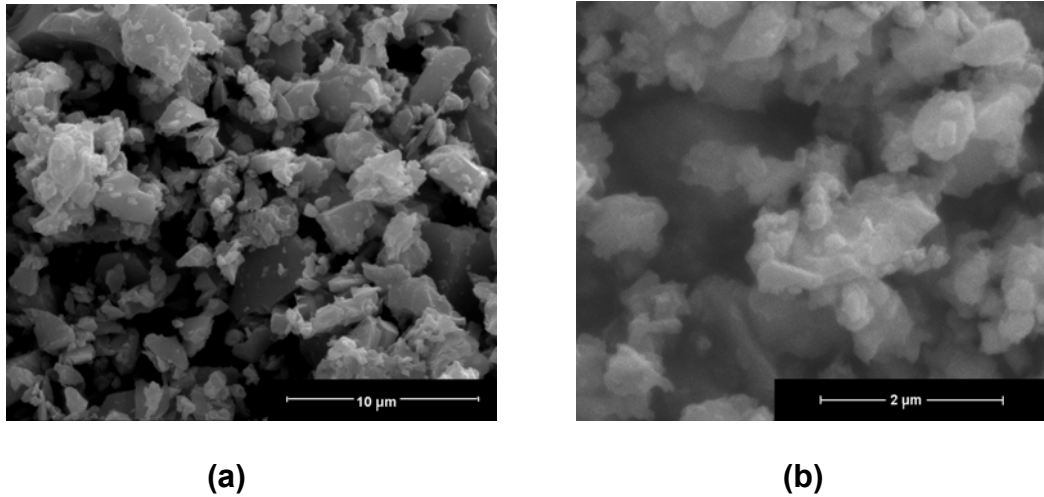
Para valores de pH superiores a 8,5, as cadeias poliméricas apresentam carga superficial negativa com grau de ionização próximo a 1. O pH inicial da suspensão de pó vítreo em água, sem e com adição de dispersante, foi em torno de 11. Embora nessa faixa de pH o poliacrilato possa se apresentar totalmente ionizado, não foi detectado nenhuma interação das cadeias poliméricas com a superfície do pó vítreo, evidenciado pela inalteração no ponto de carga zero do sistema quando da adição dos dispersantes.

Gouvêa et al. [37] observou que em suspensões aquosas de SnO<sub>2</sub> aditivadas com polieletrólitos a base de amônio, as cadeias poliméricas não adsorvem na superfície das partículas pois concorrem com os íons OH<sup>-</sup> quando no processo de sorção. Por este ser um íon determinante de potencial, sua ligação com a superfície da partícula deve ser muito mais forte do que a ligação por ponte de hidrogênio da cadeia polimérica com a superfície. O dispersante permaneceu em solução e contribuiu com a diminuição da taxa de deposição eletroforética.

Para o  $ZrSiO_4$ , observa-se que este apresentou PCZ em pH 6,34. A adição de 1 m% de Darvan C e Dolapix reduziu o PCZ a valores de pH ácido, 3,66 e 2,74, respectivamente. Para o  $ZrSiO_4$  os dispersantes foram efetivamente adsorvidos a superfície das partículas, modificando a dupla camada elétrica, o que é observado pelo deslocamento do PCZ. No entanto, o valor máximo de potencial zeta encontrado para as suspensões com e sem adição de dispersantes não foi alterado.

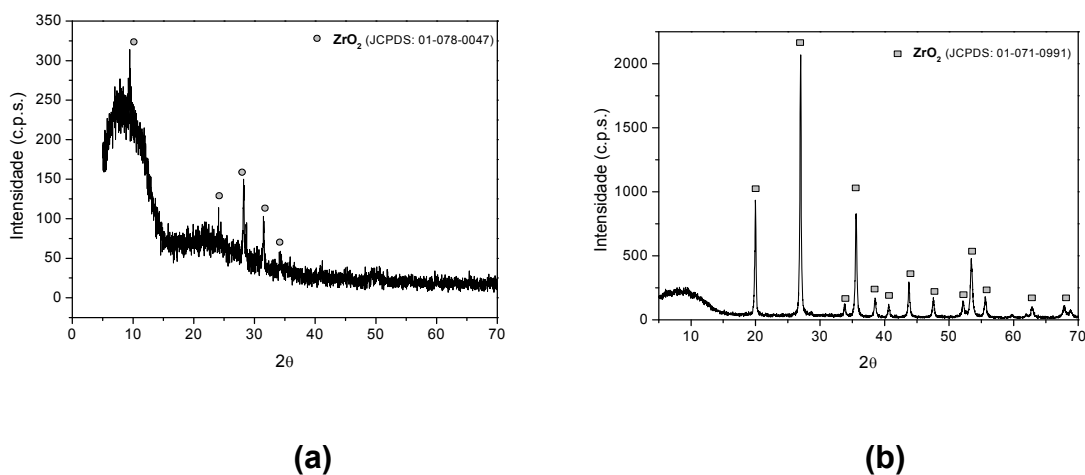
É importante ser observado que, em valores de pH nos quais as suspensões de pó precursor encontram-se estabilizadas (pH ~ 11), as suspensões aquosas de  $ZrSiO_4$  já apresentavam valores de potencial zeta característicos de suspensões estabilizadas (> 60 mV, em módulo). Isso permitiu que, quando misturados em suspensão, tanto o precursor vítreo quanto o  $ZrSiO_4$  se encontrassem eletrostericamente estabilizados, evitando formação de aglomerados ou sedimentação de um dos pós (heterodefloculação).

A Figura 20 mostra o aspecto morfológico apresentado pelo pó vítreo precursor do sistema LZSA após moagem por 13 dias consecutivos bem como do silicato de zircônio, como recebido. A partir da Figura 21 (a), pode ser observada a presença de partículas anisotrópicas, com perfil angular e com valores de diâmetro médio variando entre 2 e 8  $\mu\text{m}$ . A influência desse perfil de partículas sobre as propriedades reológicas de suspensões aquosas do mesmo sistema vítreo já foi relatada [77] e não será discutido nesse trabalho. Foi observada uma limitação no teor de sólidos total empregado na preparação das suspensões devido à presença de partículas com valores de razão de aspecto 5.



**Figura 21. Micrografia (MEV) mostrando o aspecto morfológico das partículas do (a) pó precursor vítreo do sistema vitrocerâmico LZSA após 13 dias de moagem, (b)  $ZrSiO_4$ .**

O tamanho médio de partículas apresentado pelo  $ZrSiO_4$  foi de  $0,84 \mu m$ , conforme informado pelo fornecedor, podendo também ser visualizado na Figura 21 (b). A Figura 21 (a) apresenta a característica amorfa do vidro precursor investigado, embora alguma contaminação de  $ZrO_2$  tenha sido encontrada. Na Figura 21 (b) pode-se visualizar a natureza cristalina do silicato de zircônio.



**Figura 22. Difratomogramas (a) pó vítreo precursor do sistema LZSA, (b) pó de silicato de zircônio como recebido pelo fornecedor.**

Em trabalhos anteriores, cuja matéria-prima foi o mesmo sistema precursor LZSA, também é observado presença de contaminação no pó vítreo amorfo, sendo atribuído a algum processo de devitrificação ocorrido [11,76].

#### **4.1.2 Caracterização reológica das suspensões aquosas**

A Tabela 5 apresenta as 9 composições de componentes orgânicos com duas repetições no ponto central, obtidas a partir de um planejamento fatorial simplificado do tipo  $2^4 + 3$  pontos centrais [61]. Como variáveis de entrada, foram estudadas a influência dos teores de dispersante, ligante, plastificante e anti-espumante sobre as propriedades reológicas das suspensões, tais como viscosidade, índice de fluxo e tensão inicial de escoamento. O planejamento fatorial simplificado permite que um número maior de variáveis seja estudado, sem que seja necessária a realização de todos os experimentos.

Partindo-se de um teor de sólidos inicial de 60 m%, pode-se observar que, devido à utilização do ligante na forma de solução aquosa (31,51 m%), o teor de real de sólidos é reduzido nas suspensões a valores de até 47,28 m%.

**Tabela 5. Composições de orgânicos das suspensões estudadas.**

<b>Experimentos</b>	<b>Dispersante (m%)</b>	<b>Ligante (m%)</b>	<b>Plastificante (m%)</b>	<b>Anti- espumante (m%)</b>	<b>Teor de sólidos real (m%)</b>
<b>1</b>	0,00	21,57	0,80	0,50	50,74
<b>2</b>	1,50	21,57	0,80	1,00	50,32
<b>3</b>	0,00	33,28	0,80	1,00	47,98
<b>4</b>	1,50	33,28	0,80	0,50	47,81
<b>5</b>	0,00	21,57	3,20	1,00	50,08
<b>6</b>	1,50	21,57	3,20	0,50	49,88
<b>7</b>	0,00	33,28	3,20	0,50	47,61
<b>8</b>	1,50	33,28	3,20	1,00	47,28
<b>9</b>	0,75	27,42	2,00	0,75	48,87
<b>10</b>	0,75	27,42	2,00	0,75	48,87
<b>11</b>	0,75	27,42	2,00	0,75	48,87

Os valores de viscosidade aparente, índice de fluxo e tensão de escoamento das suspensões foram obtidos a partir do ajuste das curvas de fluxo, viscosidade *versus* taxa de cisalhamento, ao modelo de Herschel-Bulkley. A Tabela 6 apresenta os resultados encontrados para cada composição. A partir dos resultados de propriedades reológicas apresentados na Tabela 6 e de uma análise de variância (ANOVA), foi possível observar a influência da variação de cada aditivo, assim como de possíveis interações, sobre as propriedades reológicas estudadas.

**Tabela 6. Teor de sólidos real, viscosidade aparente, índice de fluxo, tensão inicial de escoamento e coeficiente de ajuste para as 11 composições estudadas.**

<b>Experimentos</b>	<b>Teor de sólidos real (m%)</b>	<b>Viscosidade aparente (Pa·s)</b>	<b>Índice de fluxo, n</b>	<b>Tensão inicial de escoamento</b>	<b>r<sup>2</sup></b>
<b>1</b>	50,74	7,61	0,89	1,94	0,98
<b>2</b>	50,32	24,17	0,87	1,74	0,99
<b>3</b>	47,98	4,19	0,84	1,80	0,99
<b>4</b>	47,81	17,29	0,86	2,97	0,99
<b>5</b>	50,08	9,13	0,87	2,12	0,95
<b>6</b>	49,88	28,14	0,87	1,97	0,98
<b>7</b>	47,61	8,83	0,72	1,00	0,90
<b>8</b>	47,28	14,02	0,85	2,11	0,99
<b>9</b>	48,87	13,61	0,88	2,12	0,99
<b>10</b>	48,87	11,74	0,88	1,88	0,99
<b>11</b>	48,87	9,87	0,88	1,65	0,99

O delineamento experimental é um tipo de planejamento de experimentos que envolve a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). Esta é, por sua vez, um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas úteis para a modelagem e análise nas aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por várias variáveis. Na maioria dos problemas de MSR, a forma da relação entre a resposta e as variáveis independentes é desconhecida. Assim, a primeira etapa é encontrar uma aproximação adequada para a relação verdadeira entre a resposta e as variáveis independentes, geralmente empregando-se um polinômio de baixo grau. Se a resposta for bem



modelada por uma função linear das variáveis independentes, então a função de aproximação será o modelo linear [61,77].

As Tabelas 7 e 8 apresentam as ANOVAs para a influência da composição de aditivos sobre a viscosidade aparente e índice de fluxo ( $n$ ), respectivamente, a um nível de significância de 95%, quando ajustados a um modelo linear. Onde SQ é a soma de quadrados, gl os graus de liberdade, MQ a média quadrática, F a razão F, p o valor de p (nível de significância).

**Tabela 7. ANOVA para a influência da composição de aditivos sobre a viscosidade das suspensões.**

Fatores	Parâmetros estatísticos				
	SQ	gl	MQ	F	p
<b>Dispersante</b>	362,7545	1	362,7545	36,2111	0,0009
<b>Ligante</b>	76,2822	1	76,2822	7,6147	0,0329
<b>Plastificante</b>	5,9127	1	5,9127	0,5902	0,4714
<b>Anti-espumante</b>	13,3915	1	13,3915	1,3368	0,2915

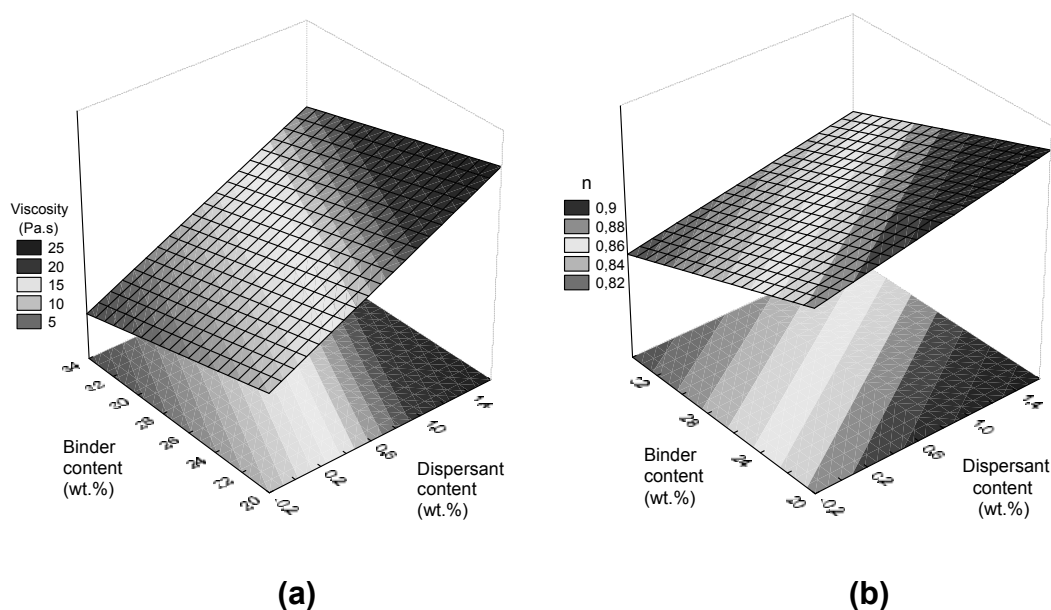
**Tabela 8. ANOVA para a influência da composição de aditivos sobre o índice de fluxo,  $n$ .**

Fatores	Parâmetros estatísticos				
	SQ	gl	MQ	F	p
<b>Dispersante</b>	0,0028	1	0,0028	1,8658	0,2209
<b>Ligante</b>	0,0071	1	0,0071	4,7282	0,0726
<b>Plastificante</b>	0,0032	1	0,0032	2,1458	0,1933
<b>Anti-espumante</b>	0,0007	1	0,0007	0,5004	0,5058

A concentração de ligante influenciou significativamente tanto a viscosidade quanto o comportamento pseudoplástico das suspensões, o que pode ser observado pelos elevados valores do parâmetro estatístico  $F$ , e baixos valores de  $p$ , respectivamente, para as variáveis viscosidade e índice de fluxo,  $n$ .

Foi observado, no entanto, que a concentração de dispersante influencia majoritariamente a viscosidade aparente das suspensões (valor de  $p < 0,05$ ). Embora a literatura [19] afirme que a presença do dispersante tenha efeito na redução do atrito interno entre as partículas causado durante o fluxo, com consequente diminuição da viscosidade, isto não foi observado no presente estudo.

As Figura 23 (a) e (b) mostram, respectivamente, as superfícies de resposta ajustadas ao modelo de regressão linear, que relaciona a viscosidade e o índice  $n$  das suspensões estudadas.



**Figura 23. Superfícies de resposta ajustadas a um modelo linear para influência dos teores de dispersante e ligante sobre: (a) viscosidade e (b) índice de fluxo.**

A viscosidade das suspensões foi diretamente influenciada pela interação entre os teores de ligante e dispersante, Figura 23 (a). O índice de fluxo, por sua vez, foi influenciado apenas pelo teor de ligante (Figura 23 (b)).

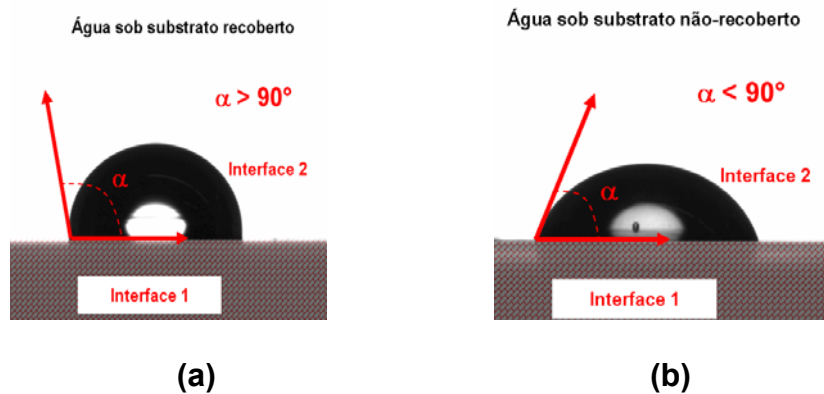
O aumento no teor de dispersante promoveu um aumento nos valores de viscosidade. Esse fato, embora contrário ao esperado, é explicado pela presença de dispersante livre em solução. Segundo os resultados de potencial zeta das suspensões de pó vítreo aditivadas com defloculante, este não interagiu com a superfície das partículas (Figura 19), permanecendo em solução. A presença das moléculas de dispersante em solução contribuiu na diminuição do volume livre de solvente entre as partículas sólidas, aumentando assim a viscosidade.

Elevados valores de viscosidade devem ser evitados no processamento por *tape casting*, uma vez que conduzem a *tapes* com menores valores de densidade a verde e altos valores de retração pós sinterização. Valores de viscosidade maiores que 20 Pa.s são característicos de pastas cerâmicas [32]. Os parâmetros reológicos analisados influenciam diretamente as características finais dos *tapes*, como aparecimento de trincas durante a secagem, densidade a verde e homogeneidade microestrutural [26].

#### **4.1.3 Molhamento das suspensões aquosas sobre substratos poliméricos**

O ângulo de molhamento das suspensões aquosas sobre dois tipos distintos de substratos poliméricos, tipicamente empregados no processamento por *tape casting*, também foi estudado.

Na Figura 24 pode ser observada a influência do tipo de substrato polimérico sobre o ângulo de molhamento apresentado por uma gota de água destilada.



**Figura 24. Ângulo de molhamento de uma gota de água destilada sobre: (a) filme de PET com revestimento de silicone, (b) filme de PET sem revestimento de silicone.**

Os substratos poliméricos mais empregados no processamento por *tape casting* aquoso são os filmes de polietileno [78], ou de polietilenoteraftalato [79-81].

Em suspensões onde solventes orgânicos são utilizados como meio de dispersão do pó cerâmico, os substratos poliméricos devem ser inertes ao sistema de solventes empregado, a fim de que não ocorra solubilização do substrato pelo solvente da suspensão, impedindo ou dificultando a remoção do *tape* após secagem. Por essa razão, substratos a base de poliéster ou com revestimento de silicone são amplamente utilizados no processamento não-aquoso.

O molhamento das suspensões aquosas do vidro precursor sobre filmes de PET com e sem revestimento de silicone foi então estudado. A influência da variação nos teores de orgânicos sobre o ângulo de molhamento nas suspensões foi verificada com auxílio de uma análise de variância (ANOVA).

As Tabelas 9 e 10 apresentam a ANOVA para a influência da composição de aditivos sobre o ângulo de molhamento das suspensões em filmes de PET com e sem revestimento de silicone, respectivamente, com um nível de significância de 95%, quando ajustados a um modelo linear.

**Tabela 9. ANOVA para a influência da composição de aditivos sobre o ângulo de molhamento das suspensões depositadas sobre filme de PET.**

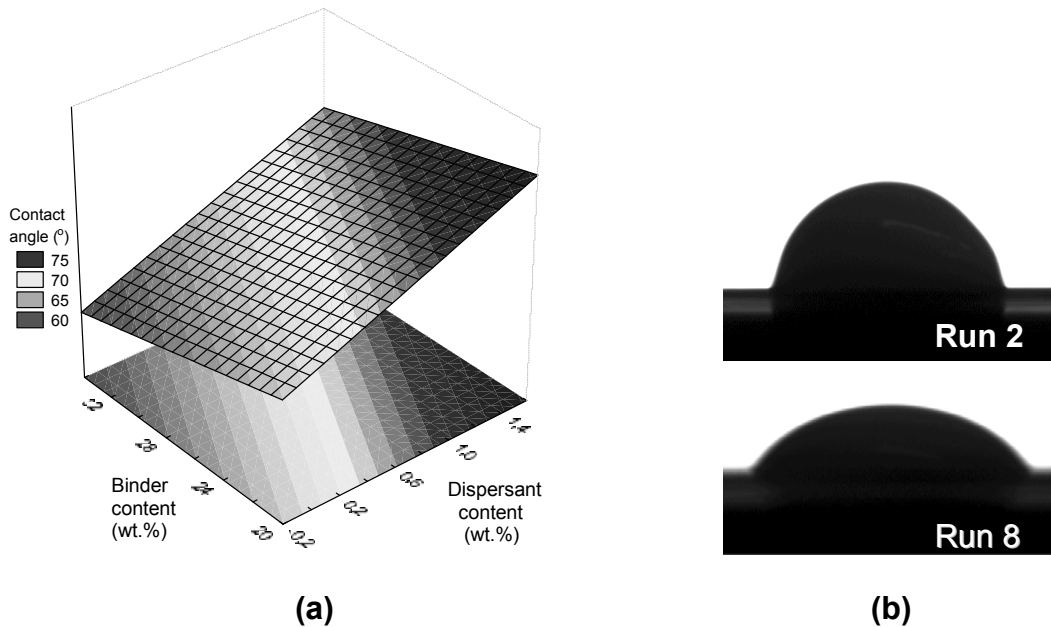
Fatores	Parâmetros estatísticos				
	SQ	gl	MQ	F	<i>p</i>
<b>Dispersante</b>	246,3460	1	246,3460	5,7574	0,0533
<b>Ligante</b>	71,6006	1	71,6006	1,6733	0,2433
<b>Plastificante</b>	3,4148	1	3,4148	0,0798	0,7870
<b>Anti-espumante</b>	50,2336	1	50,2336	1,1740	0,3201

**Tabela 10. ANOVA para a influência da composição de aditivos sobre o ângulo de molhamento das suspensões coladas sobre filme de PET recoberto com silicone.**

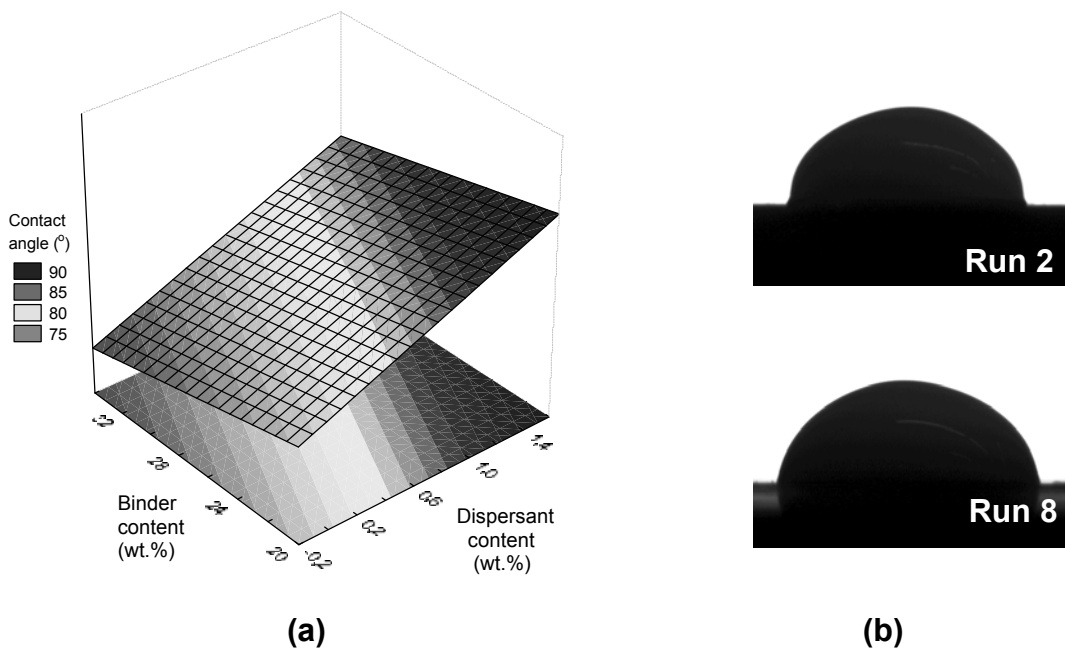
Fatores	Parâmetros estatísticos				
	SQ	gl	MQ	F	<i>p</i>
<b>Dispersante</b>	250,5814	1	250,5814	9,4091	0,0220
<b>Ligante</b>	55,9682	1	55,9682	2,1015	0,1973
<b>Plastificante</b>	14,9787	1	14,9787	0,5624	0,4816
<b>Anti-espumante</b>	2,1632	1	2,1632	0,0812	0,7852

O molhamento das suspensões foi diretamente influenciado pela variação no teor de dispersante, como observado nas Tabelas 9 e 10 ( $p \leq 0,05$ ), independentemente do tipo de substrato utilizado. Devido à característica surfactante também encontrada nesse tipo de dispersante, ele deve ter alterado a tensão superficial das suspensões [82], observado pela sua influência direta sobre o ângulo de molhamento, uma vez que permaneceu em solução. No entanto, os menores ângulos de molhamento resultantes foram observados quando as suspensões foram depositadas sobre filmes de PET sem recobrimento.

As Figuras 24 e 25 mostram, respectivamente, as superfícies de resposta ajustadas ao modelo de regressão linear, que relaciona o ângulo de molhamento das suspensões sobre filmes PET, sem e com recobrimento de silicone.



**Figura 25. (a) Superfície de resposta ajustada a um modelo linear para influência dos teores de dispersante e ligante sobre o ângulo de contato em filme PET sem recobrimento; (b) molhamento das composições 2 e 8.**



**Figura 26. (a) Superfície de resposta ajustada a um modelo linear para influência dos teores de dispersante e ligante sobre o ângulo de contato em filme PET com recobrimento; (b) molhamento das composições 2 e 8 .**

Os ângulos de contato das suspensões depositadas sobre filme PET foram menores que os apresentados quando das suspensões depositadas sobre filmes com recobrimento de silicone. Segundo Lutz [83], filmes PET com recobrimento de silicone podem ser utilizados como substrato para colagem de suspensões aquosas, se o ângulo de contato da água sobre o filme polimérico for minimizado a valores entre 30 e 45°.

Embora todas as composições tenham apresentado valores de ângulo de contato superiores aos propostos na literatura, para ambos os filmes utilizados, a facilidade de remoção dos *tapes* foi considerada decisiva. Nenhuma composição pôde ser removida quando do uso de filme com recobrimento de silicone. Quando do uso do filme sem recobrimento, apenas as composições 3, 4 e 8 puderam ser facilmente removidas, sem geração de defeitos.

#### **4.1.4 Caracterização física e mecânica dos *tapes* a verde**

*Tapes* de composições 3, 4 e 8 foram caracterizados a verde, e seguiram para laminação por LOM.

A Tabela 11 apresenta os resultados de algumas propriedades dos *tapes* a verde de composições 3, 4 e 8. A Figura 27 representa uma típica curva de tensão de ruptura versus deformação apresentada pelos mesmos.

Pôde ser observado que o aumento no teor total de orgânicos conduziu à *tapes* com menores valores de resistência à tração e maiores deformações. *Tapes* da composição 8 apresentaram os menores valores de tensão de ruptura e maiores deformações, devido ao baixo valor da razão ligante/plastificante. Uma vez que essa razão permaneceu constante nas outras duas composições, 3 e 4, ambas apresentaram valores similares de tensão de ruptura, embora comportamentos distintos de deformação, Figura 27.

Tabela 11. Propriedades a verde dos *tapes* de composição 3, 4 e 8.

Composição	Propriedades				
	Teor total de orgânicos (m%)	Tensão máxima de ruptura (MPa)	Deformação à ruptura (%)	Densidade a verde (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade (%)
3	12,28	5,62 ± 0,13	1,35 ± 0,17	1,45 ± 0,01	43,78 ± 0,01
4	13,28	5,70 ± 0,15	0,83 ± 0,05	1,31 ± 0,05	49,05 ± 0,05
8	16,18	4,39 ± 0,14	1,13 ± 0,08	1,41 ± 0,01	45,23 ± 0,01

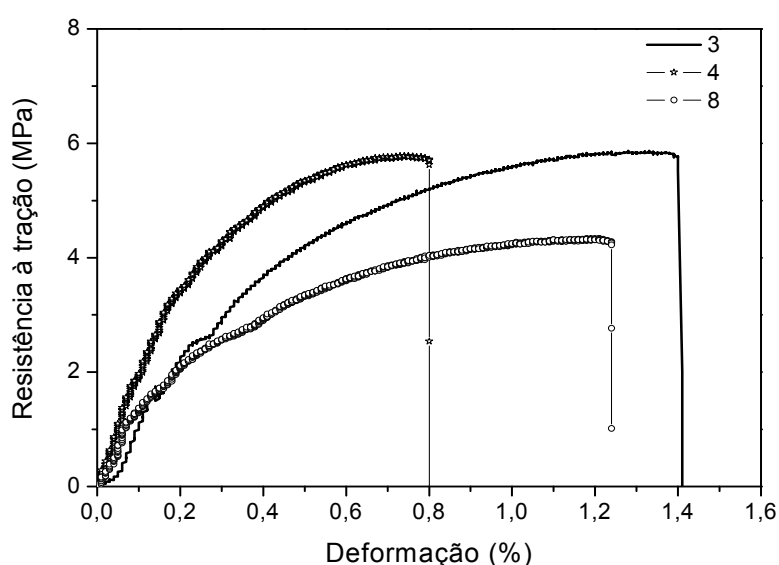


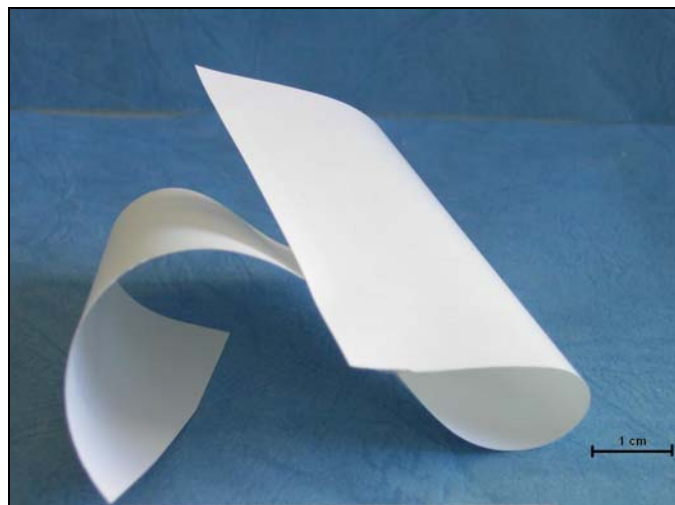
Figura 27. Curvas características do comportamento mecânico sob tração dos *tapes* a verde de composições 3, 4 e 8.

Os *tapes* de composição 4 apresentaram os menores valores de densidade a verde e porosidade, embora com valores intermediários de teor total de orgânicos. Isso poderia ser explicado em associação com os resultados de viscosidade apresentados na Tabela 6. Segundo a literatura [19], suspensões com maior grau de defloculação tendem a apresentar menores valores de viscosidade. Adicionalmente, suspensões homogêneas ou bem defloculadas originam *tapes* com maiores valores de densidade a verde, e menor porosidade [26]. A atuação do dispersante durante a preparação da



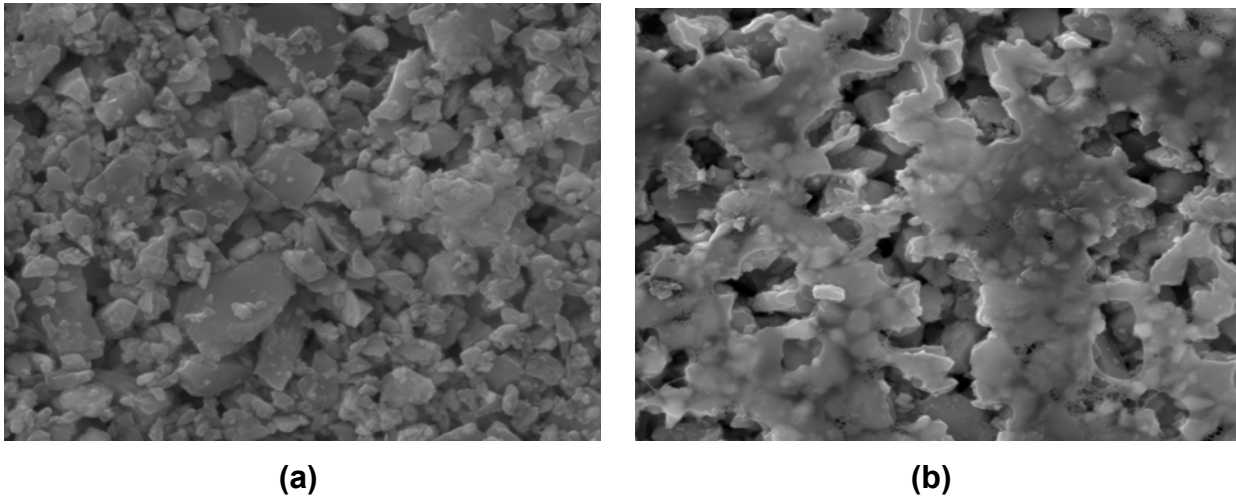
composição 4 foi influenciada pela adição do ligante, devido a interação dispersante/ligante [19] já reportada na literatura.

Segundo a literatura, o ligante pode atuar como dispersante, em suspensões onde não há presença destes. Quando o dispersante, no entanto, já está presente durante a adição do ligante, as moléculas do ligante permanecerão 100% em solução, diminuindo o volume livre de solvente, o que acarreta um aumento na viscosidade do sistema [23]. Os elevados valores de viscosidade apresentados pela composição 4 não se devem, então, a um pior estado de dispersão pela presença de aglomerados e, sim, a interações entre os aditivos orgânicos presentes. Embora a elevada viscosidade da composição 4 tenha prejudicado os resultados de densidade aparente e porosidade a verde, os valores de resistência mecânica à tração foram bastante satisfatórios. A composição 4 apresentou ainda boa flexibilidade, como ilustrado na Figura 28.



**Figura 28. Fotografia evidenciando a flexibilidade apresentada por tape de composição 4.**

Os *tapes* das três composições estudadas apresentaram diferenças típicas com relação às superfícies livres e em contato com o filme polimérico, Figuras 28 (a) e (b), comumente relatadas na literatura [32,75].



**Figura 29. Micrografias (MEV) evidenciando a característica superficial típica dos *tapes a verde*: (a) superfície livre por onde ocorre a evaporação do solvente, (b) superfície em contato com o substrato polimérico.**

É possível observar nas figuras uma diferença com relação à presença de ligante nas duas superfícies. A superfície livre, isto é, por onde ocorre a evaporação do solvente durante a secagem do *tape*, apresenta maior porosidade e ausência de extensas áreas do filme de ligante. A superfície em contato com o filme polimérico é, por sua vez, rica em ligante e com menor porosidade. Essas características são importantes para o processo posterior de laminação. É reportado na literatura que durante o processo de termo-laminação, por exemplo, os *tapes* devem ser laminados de maneira que a superfície mais rica em ligante fique sempre em contato com a superfície menos rica em ligante. Isto porque durante aplicação da pressão a temperaturas próximas a  $T_g$  da dos componentes orgânicos, ocorre uma fusão parcial do ligante e difusão do mesmo por capilaridade para o lado mais poroso, promovendo uma junção mais homogênea dos *tapes*, sem presença de delaminação [80,82].

Essa metodologia de laminação também será aplicada neste trabalho, durante a etapa de obtenção dos laminados por LOM.

## **4.2 Manufatura de Objetos Laminados (LOM) e caracterização dos laminados a verde**

Este sub-capítulo apresenta as propriedades a verde dos laminados produzidos por LOM a partir de *tapes* das composições 3, 4 e 8. Corpos de prova retangulares (ver medidas em Materiais e Métodos) foram laminados com o objetivo de avaliar a influência das características dos *tapes* sobre as propriedades mecânicas dos laminados a verde.

Após análise das propriedades mecânicas, uma das composições estudadas foi escolhida para laminação de objetos tridimensionais.

### **4.2.1 Parâmetros de processamento por LOM**

A Tabela 12 apresenta a ANOVA para a influência da velocidade e potência do laser e da espessura do *tape* sobre a profundidade do corte, respectivamente, com um nível de significância de 95%, quando ajustados a um modelo quadrático.

Foi possível observar que apenas a velocidade de corte do laser e a espessura do *tape* bem como a interação entre esses dois fatores influenciam, com um nível de 95% de significância, a profundidade de corte do laser. Isso pode ser mais facilmente visualizado através da superfície de resposta ajustada ao modelo de regressão quadrático para a influência da velocidade e potência do laser na profundidade de corte dos *tapes*, Figura 30.

**Tabela 12. Parâmetros de ajuste típicos na laminação de papel por LOM e os parâmetros ajustados à laminação de folhas cerâmicas a verde.**

Fatores	Parâmetros estatísticos
---------	-------------------------

	SQ	gl	MQ	F	p
Velocidade do laser (1)	17846,54	2	8923,271	14,21223	0,000235
Potência do laser (2)	1624,56	2	812,280	1,29373	0,299917
Espessura do tape (3)	3984,14	2	1992,072	3,17280	0,067464
Interação fatores 1*2	2623,49	1	2623,491	4,17847	0,056750
Interação fatores 1*3	1538,85	1	1538,852	2,45095	0,135877
Interação fatores 2*3	944,33	1	944,331	1,50405	0,236766

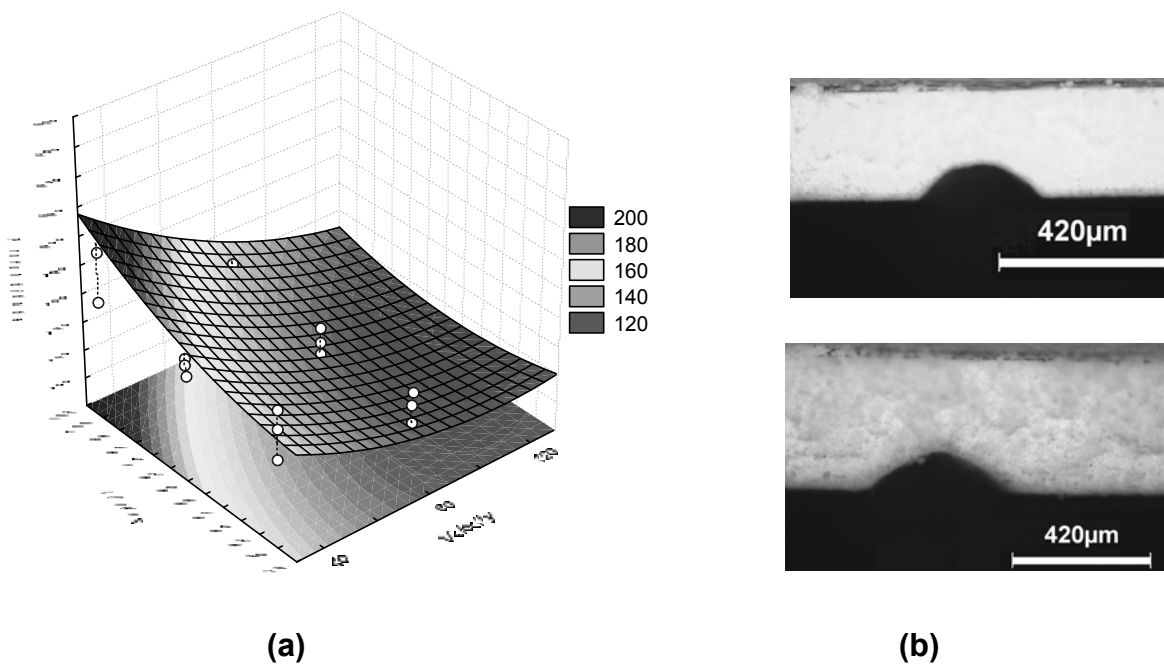


Figura 30. (a) Superfície de resposta ajustada a um modelo quadrático para influência da velocidade e potência do laser sobre a profundidade de corte dos *tapes* a verde, (b) *tapes* de mesma espessura, cortados a laser com diferentes potências (superior 90%, inferior 100%).

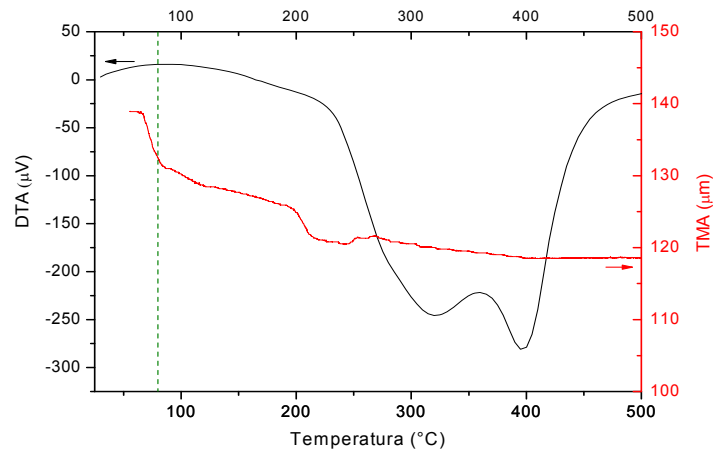
É possível observar a partir da figura, que a profundidade máxima de corte que o laser de CO<sub>2</sub> é capaz de atingir não ultrapassa 250 µm, limitando o processo ao uso de

*tapes* de precursor vítreo a espessuras inferiores a esse valor. Seguindo os parâmetros de colagem já explicitados no item Materiais e Métodos para produção de *tapes* a verde por *tape casting* aquoso, *tapes* de espessura aproximada de 150 µm foram laminados por LOM. Os demais parâmetros de laminação são apresentados na Tabela 13. A tabela também mostra uma comparação entre os parâmetros de laminação de *tapes* com uma faixa de valores tipicamente utilizada na laminação de papel [86].

**Tabela 13. Parâmetros de laminação por LOM com uso de papel e *tapes* cerâmicos a verde como matéria-prima.**

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores típicos</b>	<b>Valores ajustados</b>
<b>Retract (mm)</b>	0,10	0,10
<b>Potência do laser (W)</b>	22,3	22,3
<b>Velocidade de corte do laser (mm/s)</b>	50	50
<b>Velocidade de laminação (mm/s)</b>	40	25
<b>Temperatura do rolo (°C)</b>	140	80

A temperatura de laminação foi definida em função do comportamento térmico apresentado pelo sistema de orgânicos, visualizado nas curvas de análise termodiferencial e termomecânica da Figura 31.

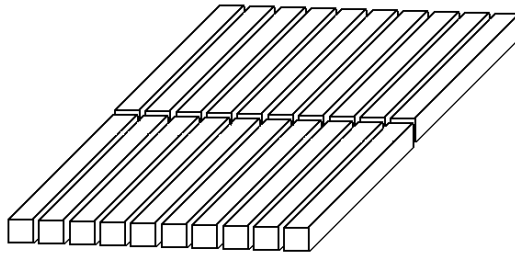


**Figura 31. Curvas termodiferencial (DTA) e termomecânica (TMA) do sistema de orgânicos utilizado nos tapes cerâmicos a verde.**

Como observado na figura, apesar da análise termodiferencial indicar o início da remoção do sistema de orgânicos a partir de 250°C nota-se (curva de análise termomecânica) que a partir de 70°C o sistema já apresenta certa maleabilidade, com base na diferença de 10 µm entre a espessura do *tape* no início do ensaio (140 µm) e a 70°C (130 µm). Considerou-se que uma temperatura de 80°C, por exemplo, já seria suficiente para promover o amolecimento do sistema de orgânicos, que junto à aplicação de uma camada de adesivo, promoveu uma união mais adequada dos *tapes*.

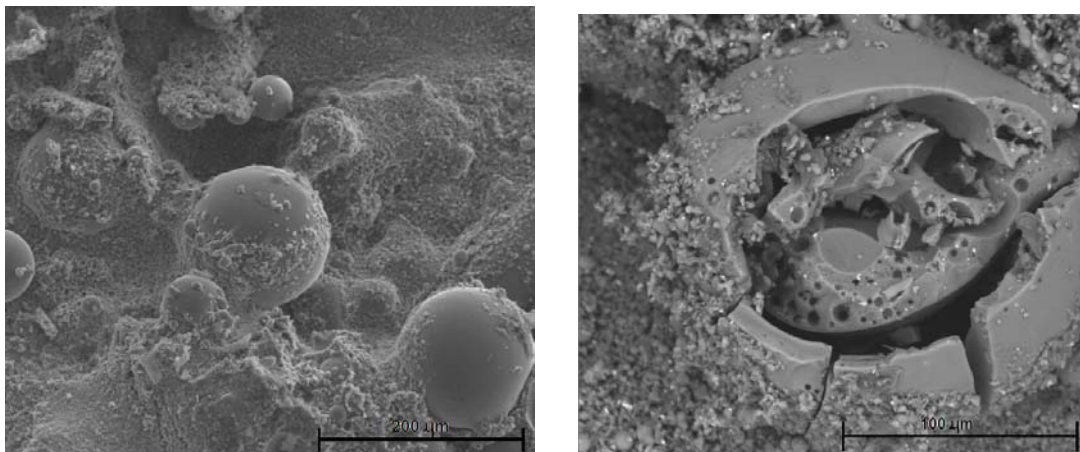
Para realização de ensaios mecânicos e caracterização da microestrutura foram laminadas barras retangulares com dimensões de 27,0 x 3,5 x 2,5 mm. A amostra final resultou na laminação de 20 *tapes* a verde (Figura 32).

Como já descrito anteriormente, após adição de cada *tape*, o processo foi interrompido para aplicação de uma nova camada da solução de ligante. No entanto, durante o corte a laser foi observada a formação de um pó fino, que permanecia nas laterais do laminado, ou muitas vezes entre os *tapes*.



**Figura 32. Corpos de prova retangulares laminados por LOM.**

A Figura 33 mostra a morfologia de uma partícula de pó que apresentou mesma composição química do vidro precursor, segundo análise química por microsonda.



**Figura 33. Micrografia (MEV) do pó de vidro formado durante o corte a laser dos *tapes a verde*.**

A presença desse pó entre os *tapes* causava delaminação ainda durante o processo de secagem dos corpos de prova.

Assim sendo, foi necessária a inclusão de uma etapa de limpeza do laminado antes da aplicação de cada camada.

#### 4.2.2 Caracterização física e mecânica dos laminados

A Tabela 14 apresenta algumas propriedades mecânicas dos laminados a verde de composições 3, 4 e 8.

Os laminados produzidos por LOM apresentaram uma homogeneidade nos valores de densidade e porosidade a verde, mesmo que os *tapes* individuais tenham apresentado diferença nesses resultados (Tabela 11). Adicionalmente, não é observado um aumento na densidade a verde dos laminados devido ao processo de laminação. A porosidade a verde também diminuiu nos laminados.

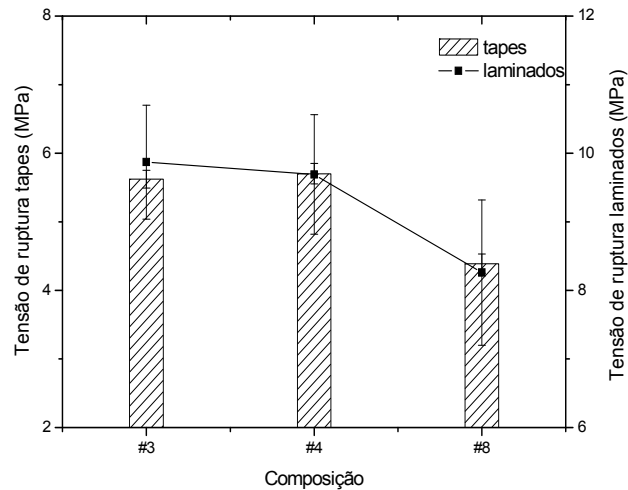
**Tabela 14. Densidade a verde, resistência à tração, resistência à flexão e porosidade a verde dos laminados produzidos por LOM.**

Composição	Propriedades			
	Densidade a verde (g/cm <sup>3</sup> )	Resistência à tração (MPa)	Resistência à flexão (MPa)	Porosidade a verde (%)
3	1,38 ± 0,09	9,87 ± 0,83*	16,96 ± 0,60	46,23 ± 0,09
4	1,39 ± 0,01	9,69 ± 0,87*	18,09 ± 3,80	46,11 ± 0,01
8	1,40 ± 0,02	8,26 ± 1,06*	15,80 ± 0,58	45,45 ± 0,02

\* Laminados resultantes da laminação de 10 *tapes*.

Com relação às propriedades mecânicas, observa-se que *tapes* com maiores valores de resistência à tração produziram laminados com maiores valores de resistência (Figura 34).

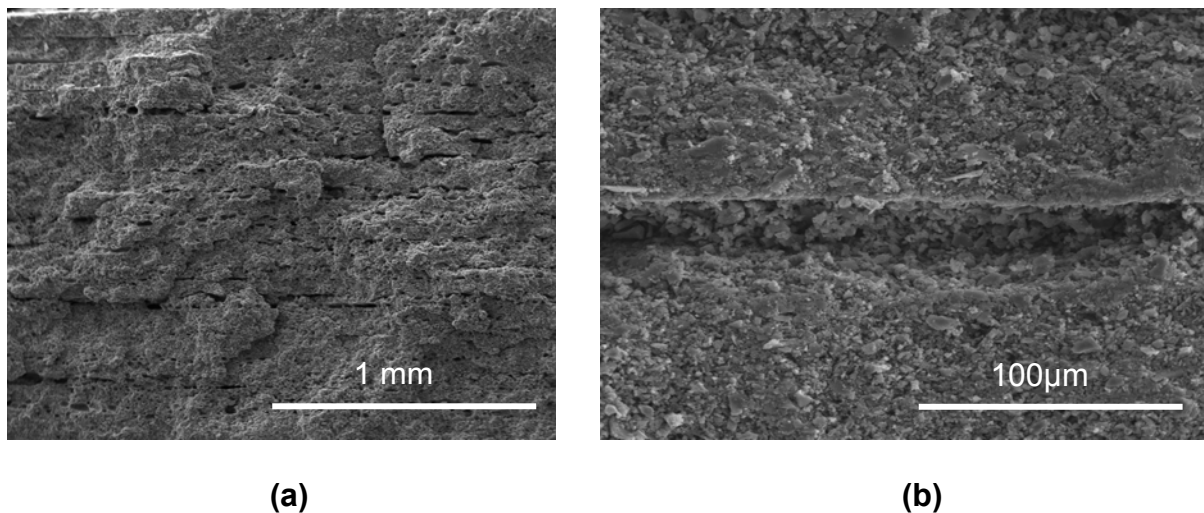




**Figura 34. Resistência à tração de *tapes* versus laminados a verde.**

Observou-se ainda que os valores de resistência à tração dos laminados a verde foram apenas 2 vezes superiores aos valores apresentados pelos *tapes* individuais. Supondo que a resistência mecânica final dos laminados pode seguir a mesma lei de misturas aplicada a compósitos laminados [62], pode-se considerar que a interface ainda apresenta uma quantidade de defeitos suficiente para prejudicar a resistência final do material a verde. Essa tendência também foi observada para os valores de densidade a verde. As interfaces apresentam-se, no entanto, bastante homogêneas e sem delaminação, Figura 35, no entanto com elevada porosidade.

Com relação à interface dos laminados, pode-se comparar a qualidade da interface na laminação por LOM ao processo de laminação a baixa temperatura e pressão. Neste caso, um filme adesivo é aplicado entre os *tapes* a verde a fim de promover a junção dos mesmos [87,88]. Durante o tratamento térmico, o filme adesivo deve possuir viscosidade suficiente para, por capilaridade, fluir entre os poros dos *tapes*.



**Figura 35. Micrografia (MEV) mostrando a interface apresentada por laminados a verde de composição 4: (a) laminado fabricado a partir da laminação de 20 *tapes* a verde (b) detalhe da região de interface.**

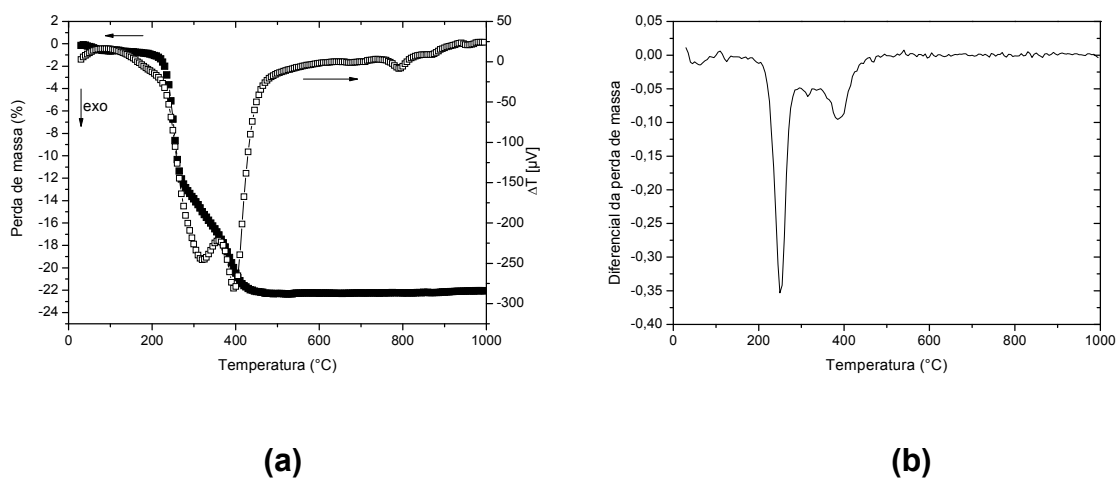
A região de interface (Figura 34 (b)) no processo por LOM evidencia a presença de matéria-prima. Isso deve ter ocorrido devido a uma solubilização parcial da superfície dos *tapes* causada durante a aplicação da camada de solução adesiva. A presença dessa região rica em matéria-prima pode auxiliar no processo de sinterização, conduzindo a *tapes* sem delaminação após tratamento térmico.

Sendo então as propriedades mecânicas suficientes para que os laminados passassem pelo processo de *decubing*, foram realizados ensaios térmicos com o objetivo de determinar a faixa de temperatura na qual ocorre a eliminação dos orgânicos, início e fim do processo de sinterização, bem como início do processo de cristalização.

### **4.2.3 Caracterização térmica dos laminados**

A Figura 36 (a) apresenta os resultados de análise termodiferencial e termogravimétrica de laminados de composição 4. A Figura 36 (b) apresenta a derivada

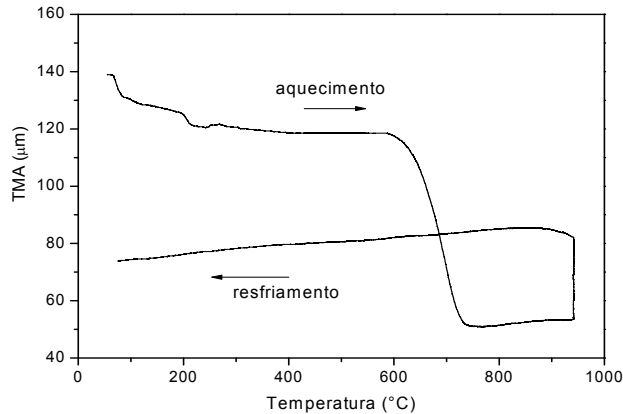
primeira da curva termogravimétrica evidenciando as temperaturas referentes aos dois picos principais de perda de massa, em temperaturas inferiores a 500°C.



**Figura 36. (a) Curvas termodiferencial e termogravimétrica referentes a laminados de composição 4, ensaiados ao ar, com taxa de aquecimento de 10°C/min, (b) derivada primeira da curva termogravimétrica.**

Por meio das análises térmicas, pode-se observar que a eliminação de orgânicos ocorre em duas etapas entre 250°C e 500°C, mais facilmente visualizadas no gráfico da derivada primeira da perda de massa com relação à temperatura (Figura 36 (b)). Segundo dados do fabricante [89], o PVA apresenta decomposições distintas em temperaturas superiores a 180°C.

A Figura 37 apresenta o resultado da análise termomecânica referente a *tapes* de composição 4, analisados ao ar, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min até 950°C.



**Figura 37** Retração linear apresentada por tape de composição 4 durante aquecimento e resfriamento.

O processo de sinterização é completado num intervalo de temperatura de 100°C, entre 650 e 750°C, evidenciado pelo intenso deslocamento da referência. O processo de cristalização pode ser visualizado por uma leve expansão do material em temperaturas acima de 790°C. Isso também é confirmado na análise termodiferencial pelo pico exotérmico a essa mesma temperatura.

É possível observar também que a fusão cristalina ocorreu a 950°C, o que é verificado pela expansão da amostra quando essa é mantida a temperatura constante. No resfriamento, porém, nenhuma expansão adicional foi observada.

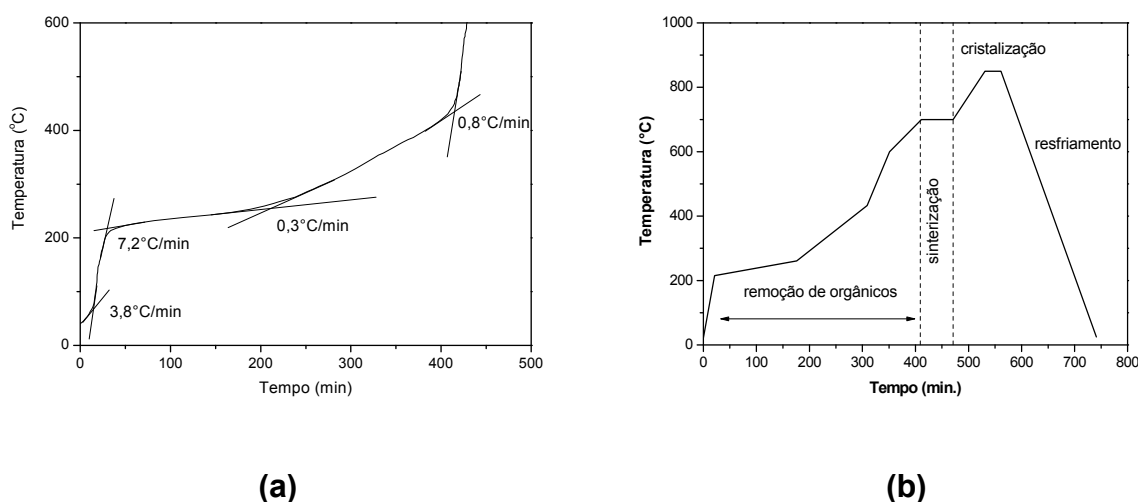
Comparando os intervalos de temperatura aqui encontrados com dados da literatura para o mesmo sistema vítreo [11,90] é verificado que os mesmos são bastante similares, embora os diâmetros médios de partícula utilizados neste trabalho tenham sido consideravelmente inferiores aos trabalhos já realizados.

### 4.3 Remoção de ligantes, sinterização e cristalização

Os tratamentos térmicos aos quais foram submetidos os laminados a verde de composições 3, 4 e 8 constaram de um ciclo único para remoção de ligante, sinterização e cristalização, realizados em forno resistivo com fluxo de ar contínuo.

#### 4.3.1 Remoção de materiais orgânicos

As Figuras 37 (a) e (b) apresentam, respectivamente, a curva simulada para uma taxa de eliminação de orgânicos de 0,005 m%/min e a curva de tratamento térmico a que foram submetidos os laminados de composições 3, 4 e 8. Após eliminação dos componentes orgânicos, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5°C/min.



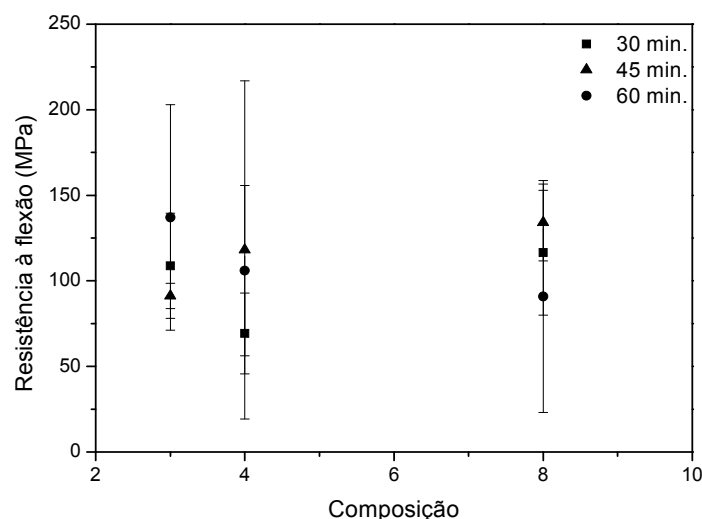
**Figura 38. (a) Taxas de aquecimento utilizadas na etapa de remoção de orgânicos considerando uma perda constante de massa de 0,005 m%/min (b) tratamento térmico aplicado no processo de obtenção de laminados vitrocerâmicos.**

#### 4.3.2 Sinterização e cristalização

Após a remoção dos materiais orgânicos, seguiram-se os tratamentos térmicos de sinterização e cristalização. Foram utilizados três tempos distintos de patamar de sinterização 30, 45 e 60 min, e estudada sua influência nas propriedades mecânicas dos laminados. O patamar de cristalização foi de 30 min, uma vez que em trabalhos

anteriores não foi observada influência da variação no tempo de patamar de cristalização sobre a cristalinidade dos materiais [11].

A figura 39 apresenta os resultados de resistência à flexão a três pontos de laminados vitrocerâmicos do sistema LZSA quando sinterizados por diferentes tempos.



**Figura 39. Resistência à flexão dos laminados LZSA com diferentes composições de orgânicos.**

Como observado na Figura 39, não foi possível verificar a influência da composição de orgânicos dos laminados sobre os valores de resistência mecânica após tratamento térmico. Comparando-se, no entanto, apenas os valores médios de resistência à flexão encontrados para os laminados sinterizados por 30 e 60 min, com dados de trabalho anterior [87], no qual os materiais vitrocerâmicos foram produzidos por injeção, observa-se uma grande semelhança. Giassi [90] obteve, para corpos de prova sinterizados a 700°C por 30 e 60 min, valores de resistência à flexão de  $127 \pm 24$  e  $113 \pm 28$  MPa, respectivamente, bem como densidade relativa de 97,5%. Os valores encontrados neste trabalho para a mesma temperatura e patamares de sinterização

foram de  $108,77 \pm 30,75$  e  $137,02 \pm 65,89$  MPa (96% densidade relativa), a partir de laminados produzidos a partir da composição 3.

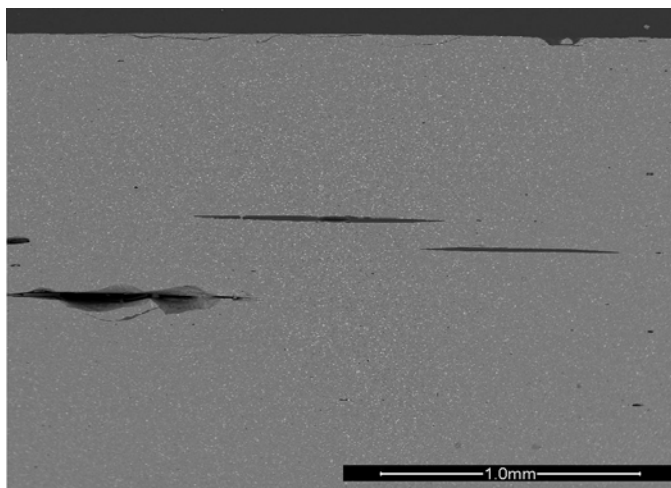
É possível verificar, no entanto, valores elevados de desvio padrão nos resultados finais. Uma vez que nenhum defeito (como trincas ou regiões heterogêneas) foi visivelmente observado nas amostras antes da realização dos ensaios mecânicos, essa dispersão de resultados poderia ser consequência da presença de defeitos internos, não evidentes antes da realização dos ensaios.

### **4.3.3 Microestrutura e defeitos nos laminados LZSA**

A delaminação interna tem sido um dos principais e mais freqüentes defeitos encontrados em amostras, tanto a verde quanto após sinterização, fabricadas pelo processo de laminação. Esta pode ser originada durante o *decubing*, na remoção dos orgânicos ou por tratamento térmico inadequado, especialmente no processamento por LOM. A presença de uma interface fraca entre os *tapes* também pode dar origem a delaminação. Chartoff et al. [91] verificaram uma dispersão nos resultados de resistência mecânica em amostras de compósitos de hidróxido de apatita e vidro a base de fosfato de cálcio produzidas por LOM. Essa dispersão foi atribuída à presença de delaminação interna. Tal delaminação surgiu devido à fusão incompleta entre camadas adjacentes dos *tapes* cerâmicos (interface fraca), quando utilizada uma solução aquosa diluída de ligante como agente adesivo.

Com o objetivo de verificar a presença de delaminação interna nos laminados vitrocerâmicos do sistema LZSA, micrografias obtidas por MEV, foram tomadas em amostras polidas a 1 mm de profundidade a partir da superfície livre da amostra.

A Figura 40 evidencia a delaminação interna em uma amostra de composição 3, após tratamento térmico.



**Figura 40. Micrografia (MEV) evidenciando delaminação interna em amostra de composição 3 (tempo no patamar de sinterização de 45 min).**

A presença deste tipo de defeito seguramente influenciou os resultados de resistência mecânica dos laminados vitrocerâmicos. A fim de quantificá-lo, considerou-se que a porosidade total das amostras pode ser calculada como sendo a soma da porosidade gerada no processo de sinterização (porosidade residual) e da porosidade devido à presença de delaminação interna.

Para esse cálculo foram tomadas, para cada amostra, 10 micrografias em diferentes regiões, sendo a porosidade residual calculada com auxílio de um programa de análise de imagens. A porosidade total foi determinada por picnometria a gás, sendo então, a porosidade devido à delaminação interna, a diferença entre as porosidades total e residual.

A Tabela 15 apresenta os resultados de densidade aparente, resistência à flexão, retração linear em x, y e z, e porcentagem da porosidade total devido à presença de delaminação interna dos laminados vitrocerâmicos sinterizados a 700°C, em tempos de patamar distintos, e cristalizados a 850°C por 30 min.



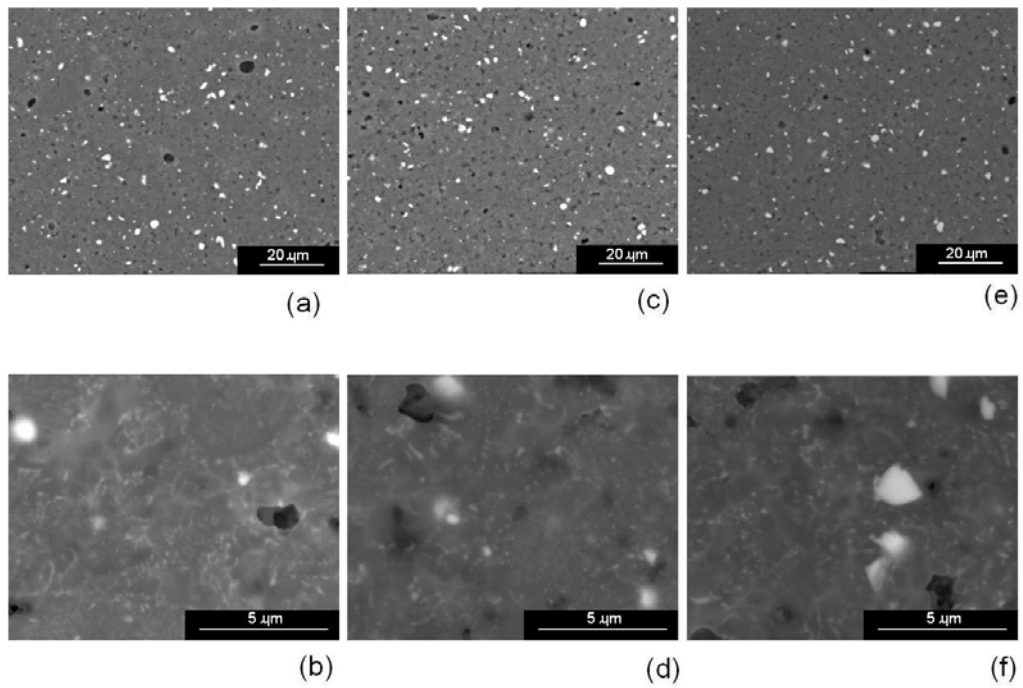
**Tabela 15. Propriedades dos laminados vitrocerâmicos do sistema LZSA.**

		Propriedades					
		Densidade aparente	Resistência à flexão	Retração em x <sup>§</sup>	Retração em y <sup>§</sup>	Retração em z <sup>§</sup>	Delaminação interna
		(g/cm <sup>3</sup> )	(MPa)*	(%)	(%)	(%)	(%)
Laminados	3	2,09 ±	106,3 ±	21,89 ±	20,63 ±	19,74	87,70
		0,02	7,4	0,51	1,59	±2,54	
	4	2,29 ±	105,9 ±	23,19 ±	24,10 ±	22,18 ±	53,05
		0,11	11,8	0,32	2,12	2,19	
	8	2,08 ±	90,8 ±	22,16 ±	23,02 ±	16,50 ±	85,74
		0,06	20,0	0,39	1,76	5,29	

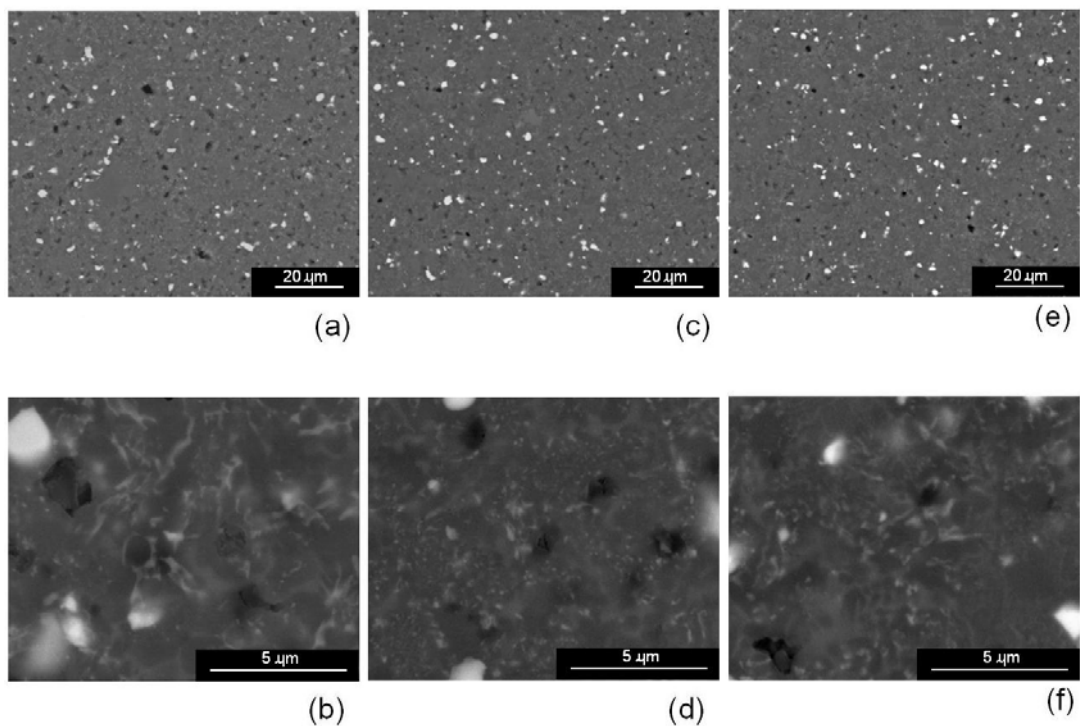
\* tempo de patamar de 60 min a 700°C; § determinada geometricamente.

Como pode ser observado, a partir dos dados da tabela, os valores de retração nas direções x e y, para todas as amostras, foram bastante semelhantes. Observou-se, ainda, que a retração ao longo da direção z foi inferior àquela apresentada nas outras duas direções. Esse comportamento era esperado, devido à pressão aplicada à amostra pelo processo de laminação por LOM. Essa pressão promove a interconexão entre os *tapes* de camadas adjacentes. Baixos valores de delaminação interna foram observados nos laminados com maiores valores de retração na direção z (composição 4). Esses laminados apresentaram também os maiores valores de densidade aparente.

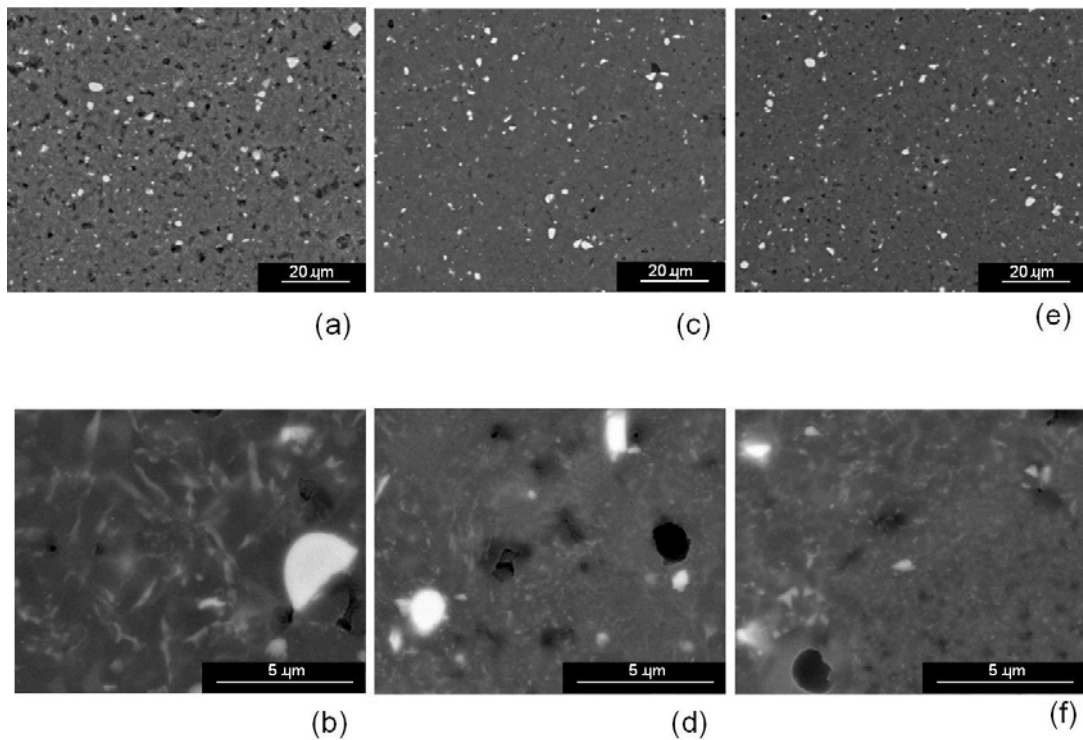
As Figuras 40, 41 e 42 mostram as microestruturas dos laminados vitrocerâmicos sinterizados a 700°C, em diferentes tempos de patamar, a partir de laminados a verde de composições 3, 4 e 8.



**Figura 41. Micrografias (MEV) evidenciando a microestrutura de laminados sinterizados a partir da composição 3 em tempos de patamar de: (a) e (b) 30 min, (c) e (d) 45 min, (e) e (f) 60 min.**



**Figura 42. Micrografias (MEV) evidenciando a microestrutura de laminados sinterizados a partir da composição 4 em tempos de patamar de: (a) e (b) 30 min, (c) e (d) 45 min, (e) e (f) 60 min.**

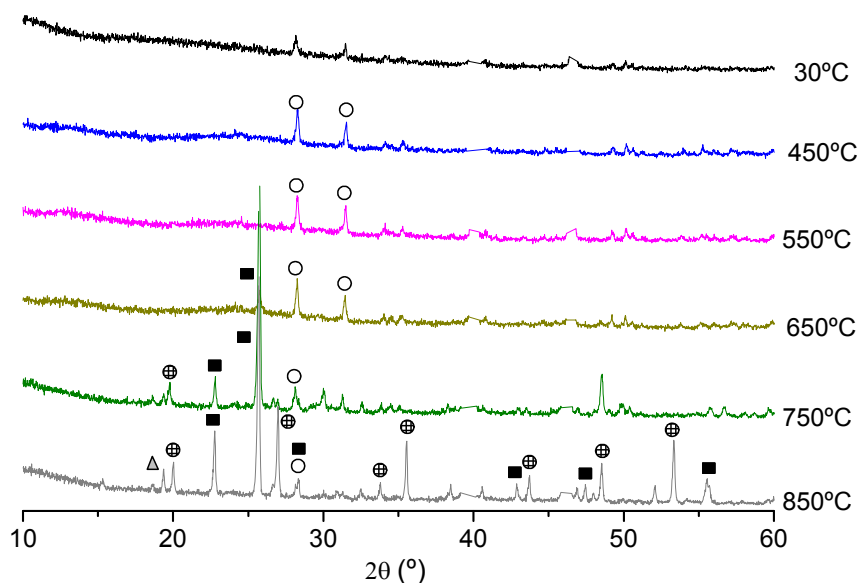


**Figura 43. Micrografias (MEV) evidenciando a microestrutura de laminados sinterizados a partir da composição 8 em tempos de patamar de: (a) e (b) 30 min, (c) e (d) 45 min, (e) e (f) 60 min.**

Pode-se observar, a partir da análise das micrografias, que todos os laminados vitrocerâmicos produzidos apresentaram-se bastante densos, com presença de poros com diâmetro inferior a 5  $\mu\text{m}$ . A porosidade tende a diminuir com o aumento no tempo de patamar de 30 a 60 min. Laminados produzidos a partir da composição 4 apresentaram, aparentemente, menor porosidade. É possível ainda observar as fases cristalinas formadas, assim como a presença de partículas de  $\text{ZrO}_2$  (partículas arredondadas em tonalidade branca), identificadas inicialmente na frita amorfa, assim como das demais fases cristalinas, partículas de formato filiforme (características da fase espodumênio- $\beta$ ) embebidas pela fase vítrea residual (região com coloração acinzentada). A microestrutura geral dos laminados vitrocerâmicos LZSA apresenta-se bastante refinada, com cristais de tamanho nanométrico.

#### 4.3.4 Formação de fases cristalinas

A Figura 44 apresenta a evolução da formação de fases cristalinas do sistema LZSA por meio dos difratogramas de raios X tomados a partir de 450°C em intervalos de temperatura de 50°C. Foi incluído também o difratograma correspondente a frita LZSA a 30°C (temperatura inicial de ensaio).



**Figura 44. DRX mostrando a evolução das fases cristalinas do sistema vitrocerâmico LZSA em função da temperatura ( ○: óxido de zircônio; ⊕: silicato de zircônio; □: espodumênio-β; Δ: metassilicato de lítio).**

Como pode ser observado, a partir dos difratogramas, inicialmente (30°C) o sistema amorfo apresenta apenas contaminação de  $ZrO_2$  (JCPDS 01-083-0937), proveniente de algum processo de devitrificação ocorrido durante a etapa de resfriamento da frita. Essa fase permanece como única no sistema, durante o aquecimento, até 650°C, quando se inicia a formação da fase espodumênio-β (JCPDS 00-035-0797). A 750°C, temperatura de sinterização, além das fases já presentes, inicia-se a formação de silicato de zircônio (JCPDS 01-083-1374), devido à

solubilização do óxido de zircônio precipitado bem como da ligação entre o  $ZrO_2$  e  $SiO_2$  já presentes na estrutura original do vidro.

O início do processo de cristalização a  $650^\circ C$  deve ter aumentado a viscosidade do sistema, dificultando ou impedindo uma densificação maior dos laminados, conforme já havia sido observado por Montedo [11]. Ainda segundo Montedo, sendo a cristalização do sistema LZSA do tipo superficial, a elevada velocidade de cristalização impede o progresso da densificação, uma vez que pós com pequenos diâmetros médios de partículas foram utilizados.

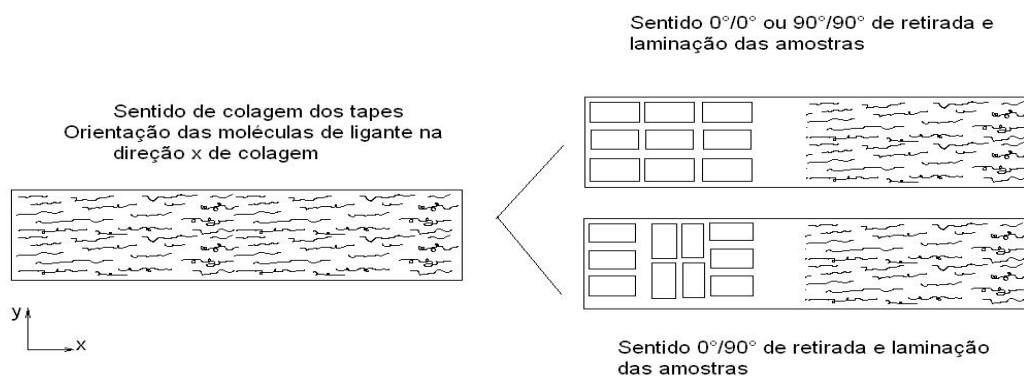
#### ***4.4 Otimização das propriedades mecânicas de laminados e estruturas tridimensionais***

Dentre os laminados de composição 3, 4 e 8 estudados, a composição 4 destacou-se em relação às propriedades tanto a verde, quanto após tratamento térmico, conforme já apresentado no item anterior. No entanto, foi necessário otimizar a resistência mecânica do sistema vitrocerâmico, cujos valores de desvio padrão foram relativamente altos. Um dos fatores citados para esse elevado desvio, anteriormente discutido, pode estar associado à presença de defeitos internos, ou delaminação interna, não detectáveis antes da realização dos ensaios. Associado a esse fato, pode-se relacionar o tipo e o teor das fases cristalinas formadas após tratamento térmico. Segundo Strnad [3], materiais vitrocerâmicos contendo  $Li_2O$  e que possuem baixo coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) apresentam, normalmente, menores valores de resistência à flexão em relação a outros materiais. A presença de tensões desfavoravelmente distribuídas, provenientes das diferenças entre os  $\alpha$  das fases existentes, leva à diminuição da resistência mecânica.

#### 4.4.1 Laminados com tapes de diferentes orientações

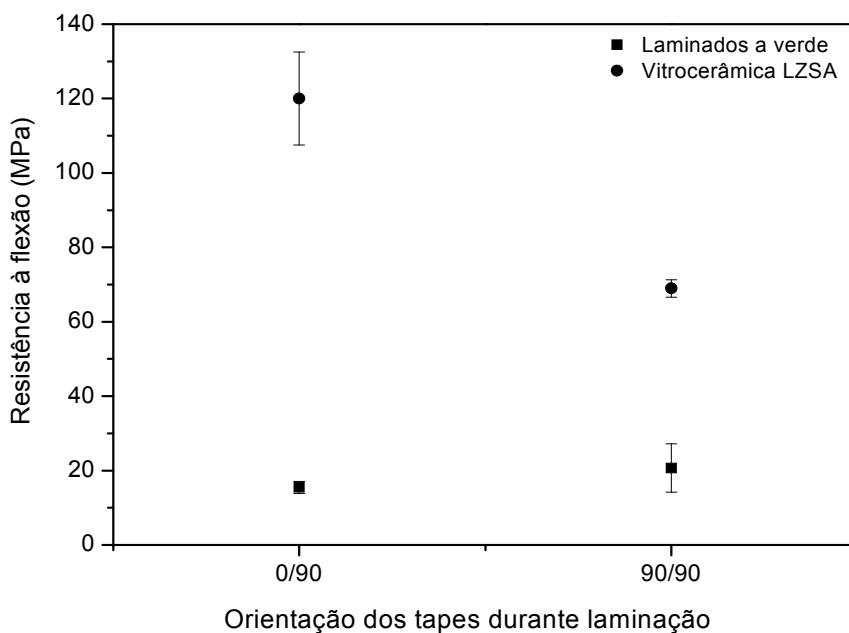
Segundo a literatura [92], o processo de *tape casting* produz *tapes* com retrações diferenciadas nas direções x e y. Isso se deve ao fato de que, durante o processo de colagem, ocorre um alinhamento das moléculas poliméricas, que durante a secagem, devido à elevada viscosidade e a característica tixotrópica da suspensão, permanecem “estiradas”. Como consequência, laminados produzidos a partir desses *tapes*, podem também apresentar este comportamento diferenciado na retração, contribuindo para a presença de defeitos antes e após tratamento térmico.

Considerando os dados acima, optou-se então por se produzir laminados a partir de *tapes* de composição 4, mas mudando a orientação dos *tapes* (relacionado com a direção de colagem) durante a laminação por LOM. Os laminados até aqui estudados apresentavam orientação do tipo  $90^\circ/90^\circ$  ou  $0^\circ/0^\circ$  durante o processo de laminação. Foram produzidos, então, laminados com orientação do tipo  $0^\circ/90^\circ$ , isto é, um *tape* era girado de  $90^\circ$  com relação ao precedente, considerando a direção de colagem. Esse procedimento é comum na laminação de *tapes* orgânicos por termo-prensagem [82], diminuindo os defeitos oriundos da retração diferenciada de cada *tape* individual durante o tratamento térmico. Essa diferença nas orientações dos *tapes* está representada na Figura 45.



**Figura 45. Esquema mostrando o corte e laminação dos *tapes* com diferentes orientações.**

A Figura 46 apresenta, então, os resultados de resistência à flexão dos laminados sem e com orientação diferenciada dos *tapes*.



**Figura 46. Resistência à flexão dos laminados a verde e após tratamento térmico, sem e com orientação de *tapes*.**

Nenhuma diferença significativa foi observada nos valores de resistência à flexão dos laminados a verde sem e com orientação dos *tapes*. Ambas as condições geraram laminados estáveis durante o processo de *decubing*. No entanto, após tratamento térmico, os laminados com orientação de *tapes* do tipo 0°/90° apresentaram valores mais elevados de resistência à flexão, quando comparado aos laminados com orientação de *tapes* do tipo 0°/0°.

A Tabela 16 apresenta os valores de densidade aparente e resistência à flexão de laminados a verde e sinterizados, com diferentes orientações de *tapes*.

**Tabela 16. Densidade aparente, densidade relativa e resistência à flexão de laminados a verde e sinterizados em função do tipo de orientação dos *tapes*.**

<b>Orientação dos <i>tapes</i></b>	<b>Condição</b>	<b>Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade relativa (%)</b>	<b>Resistência à flexão (MPa)</b>
<b>0°/0°</b>	<b>Verde</b>	1,66 ± 0,05	64,35 ± 2,04	20,71 ± 6,49
<b>0°/90°</b>		1,65 ± 0,04	63,85 ± 1,61	15,52 ± 1,60
<b>0°/0°</b>	<b>Sinterizado</b>	2,41 ± 0,12	92,17 ± 4,76	68,98 ± 2,33
<b>0°/90°</b>		2,48 ± 0,02	94,64 ± 0,91	120,04 ± 12,52

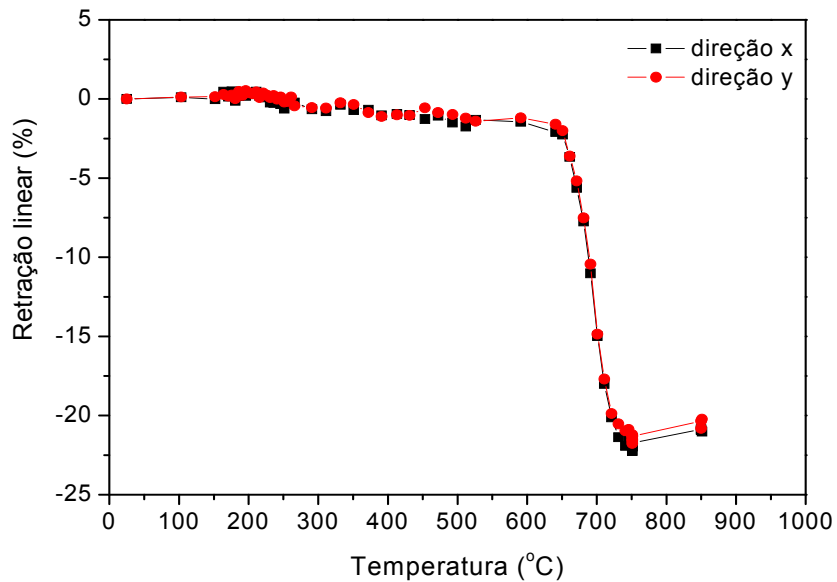
O tipo de orientação dos *tapes* durante a laminação não influenciou significativamente os valores de densidade aparente, tanto dos laminados a verde quanto após tratamento térmico. O grau de densificação bem como a resistência à flexão dos laminados a verde também não sofreu qualquer influência do tipo dos orientação de *tapes*.

Após tratamento térmico, no entanto, os laminados vitrocerâmicos densificaram a valores de até 97%, independente do tipo de orientação. É notável ainda a melhora nos valores de resistência à flexão devido a esta alteração.

A partir da análise da Figura 47 é possível comprovar que os laminados com orientação de *tapes* do tipo 0°/90° apresentaram comportamento de retração térmica iguais nas direções x e y, durante o ciclo térmico proposto.

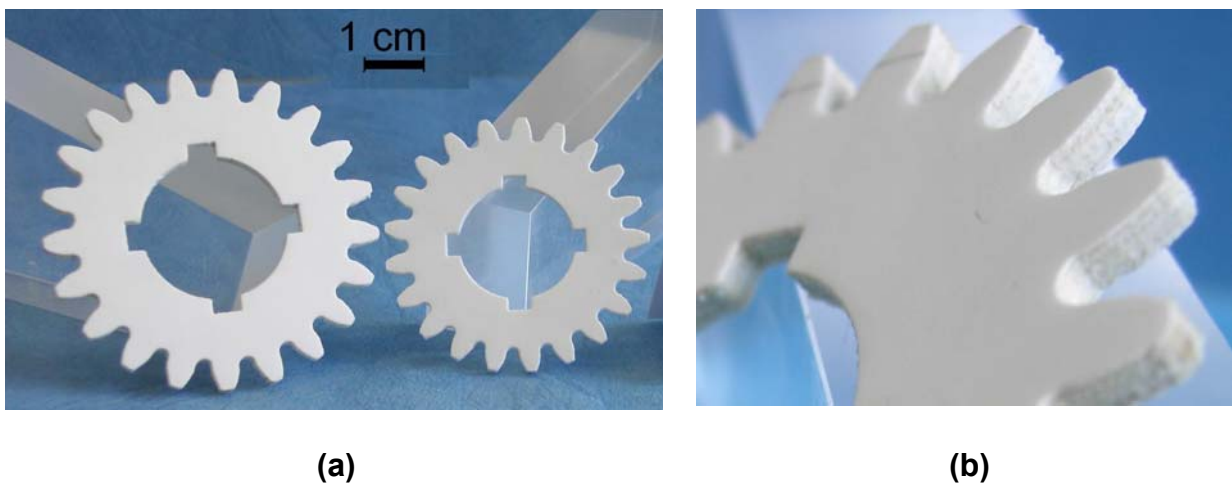
Partindo, então, das condições de colagem, laminação e tratamento térmico que originaram laminados com valores de resistência à flexão mais elevados e estruturas mais homogêneas, objetos tridimensionais foram laminados.





**Figura 47. Comportamento de retração linear de um laminado com orientação de tapes 0°/90°.**

Na Figura 48 pode-se observar uma engrenagem produzida por LOM. As condições de colagem, laminação e tratamento térmico utilizadas para fabricação das peças são encontradas na Tabela 17.



**Figura 48. Engrenagem produzida por LOM. (a) à esquerda, sem tratamento térmico, à direita, tratada termicamente, (b) detalhe de corte do laser e da estrutura laminada, antes do tratamento térmico.**

As estruturas apresentaram valores de retração linear, em todas as direções, iguais a 20%, seguindo o comportamento de retração térmica apresentado tanto por *tapes* individuais quanto por laminados retangulares. Na Figura 48 (a) é possível observar que a peça, após tratamento térmico, não apresentou defeitos, do tipo empenamento, delaminação ou formação de bolhas. Na Figura 48 (b), verifica-se a estrutura laminar da peça antes do tratamento térmico, bem como detalhes do corte a laser tanto em regiões com perfil de cantos arredondados como retos.

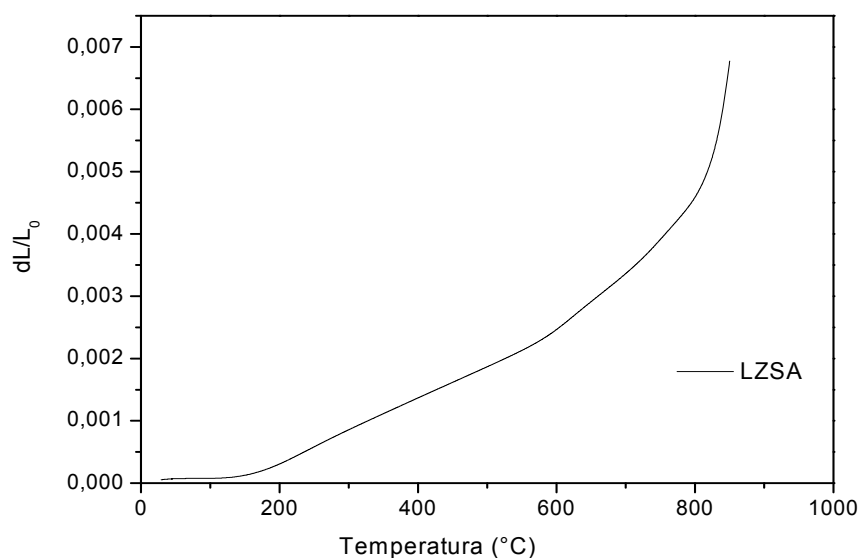
**Tabela 17. Resumo das condições de processo utilizadas na fabricação de estruturas tridimensionais por LOM.**

<b>Parâmetros de processo</b>					
<b><i>Tape casting</i></b>		<b>LOM</b>		<b>Tratamento térmico</b>	
<b>Composição de orgânicos</b>	- Dispersante: 1,5 m% Darvan CN - Ligante: 33,28m% solução 31,51% PVA - Plastificante: 0,8 m% PEG - Antiespumante: 0,50 m% Agitan 357 Teor real de sólidos: 47,81m%	<b>Temperatura do rolo (°C)</b>	80	<b><i>Debinding</i></b>	22 a 215°C: 9,51°C/min 215 a 261°C: 0,30 °C/min 261 a 433°C: 1,29 °C/min 433 a 700°C: 3,17°C/min
		<b>Velocidade de laminação (cm/s)</b>	25		
			<b><i>Retract</i></b>	0,10	<b>Temperatura de sinterização (°C)</b>
<b>Velocidade de colagem (mm/min)</b>	450	<b>Potencia do laser (%)</b>	100	<b>Tempo de patamar (min)</b>	60
<b>Gap entre as lâminas (µm)</b>	600 e 400	<b>Velocidade do laser (cm/s)</b>	50	<b>Temperatura de cristalização (°C)</b>	850
<b>Substrato de colagem</b>	Filme PET sem recobrimento de silicone	<b>Tipo de orientação dos tapes</b>	0°/90°	<b>Tempo de patamar (min)</b>	30

#### 4.4.2 Caracterização térmica, elétrica e quantificação de fases cristalinas

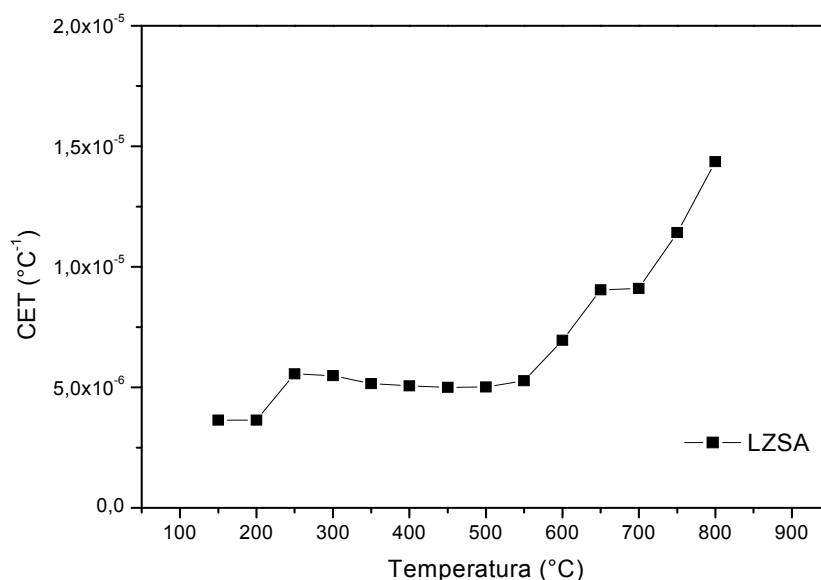
Partindo, então, de laminados vitrocerâmicos do sistema LZSA produzidos a partir das condições descritas na Tabela 17, foram estudadas as propriedades térmicas e dielétricas do sistema.

A Figura 49 apresenta a dependência da expansão térmica relativa  $dL/L_0$  ( $L=L(T)$ ,  $L_0$ : comprimento inicial a 25°C) de uma amostra de laminado vitrocerâmico com a temperatura.



**Figura 49. Curva dilatométrica do vitrocerâmico LZSA.**

É possível observar que o comportamento de expansão térmica do sistema LZSA pode ser dividido em três segmentos lineares. No entanto, tomando-se intervalos de temperatura de 50°C, e calculando o coeficiente de expansão térmica para cada intervalo, pode-se verificar que o sistema se caracteriza por mais de três mudanças de  $\alpha$  com a temperatura, partindo de valores entre  $3,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (25°C) e  $14,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (800°C), Figura 50.



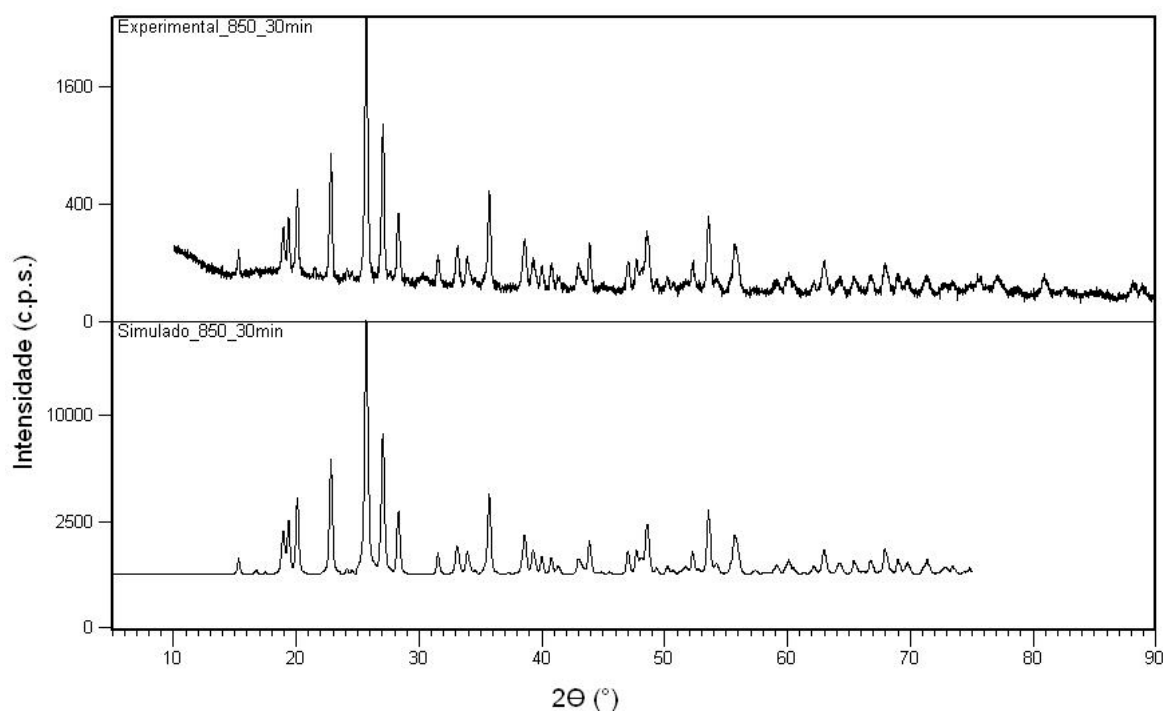
**Figura 50. Variação do  $\alpha$  com a temperatura em laminados do sistema LZSA.**

Esse tipo de variação no  $\alpha$  do sistema LZSA já havia sido observado em estruturas porosas tridimensionais [93]. Hausöl [93] estudou a influência da variação da estrutura porosa sobre o  $\alpha$  do sistema. É possível observar que a partir de temperaturas superiores a 600°C o  $\alpha$  do sistema LZSA é influenciado pela direção na qual a medida é tomada. No entanto, supõe-se que essa diferença em temperaturas superiores a 600°C, poderia ser atribuída à relaxação da fase amorfa residual presente no sistema.

Além disso, em temperaturas superiores a 700°C há novo aumento do  $\alpha$ , o que poderia estar relacionado a alguma mudança de fase associada às fases cristalinas presentes. Tomando por exemplo a fase silicato de zircônio, esta apresenta uma anisotropia em seu comportamento térmico que é dependente dos eixos atômicos: a expansão térmica na direção do eixo c é maior que a expansão no eixo a. Essa anomalia seria mais acentuada em temperaturas superiores a 520°C [94,95]. No entanto, o sistema LZSA é composto ainda por outras três fases cristalinas, o que torna quase impossível atribuir esse comportamento a apenas uma fase. Procurou-se então

quantificar, mesmo que em teores relativos, as fases cristalinas presentes no material utilizando o método de Rietveld.

A Figura 51 apresenta os difratogramas de raios X experimental e simulado da amostra de laminado LZSA, cristalizada a 850°C por 30 min.



**Figura 51. Difratogramas de raios X simulado e experimental de laminados vitrocerâmicos cristalizados a 850°C por 30 min.**

A coerência dos picos nos difratogramas simulado e experimental comprova que os parâmetros cristalográficos refinados foram satisfatórios. Isto pode ainda ser comprovado por meio dos valores dos índices  $R_p$  e  $R_{wp}$  iguais a 12,45 e 17,08. O valor de  $R_{exp}$  foi de 12,21.

A Tabela 18 apresenta os percentuais relativos das fases cristalinas encontrados após o refinamento, bem como os respectivos parâmetros da célula unitária.

É possível observar que as principais fases cristalinas formadas foram espodumênio- $\beta$  e silicato de zircônio. Em teores consideravelmente mais baixos, verificou-se ainda a presença de metassilicato de lítio e óxido de zircônio.

**Tabela 18. Percentuais relativos das fases cristalinas do sistema LZSA e os parâmetros de célula refinados.**

Fase cristalina	Parâmetros de célula (Å)	Percentual relativo das fases cristalinas (%)
Espodumênio- $\beta$ (ICSD 14235)	a = 7,51010 b = 7,51010 c = 9,13927	68,5
Silicato de zircônio (ICSD 100248)	a = 6,60292 b = 6,60292 c = 5,97663	16,4
Metassilicato de lítio (ICSD 28192)	a = 9,40565 b = 5,40416 c = 4,66885	13,4
Óxido de zircônio (ICSD 172161)	a = 5,15221 b = 5,19120 c = 5,33381	1,8

Os resultados de constante dielétrica ( $\epsilon$ ) e tangente de perda ( $\tan \delta$ ) também foram determinados em laminados do sistema LZSA cristalizados a 850°C/30 min, medidos a 1MHz. O valor médio de constante dielétrica foi de  $8,61 \pm 0,84$ , e  $\tan \delta$  de  $0,0041 \pm 0,00$ . Segundo Kemethmueller [10], os fatores que podem influenciar os resultados de constante dielétrica de materiais vitrocerâmicos são, além do teor e tipo das fases cristalinas presentes, a presença de partículas de reforço, a distribuição das fases

cristalinas presentes, tamanho de grãos e porosidade. Observa-se para materiais vitrocerâmicos a base de cordierita com reforço de mulita, que a porosidade dos compósitos finais é a maior responsável pela diminuição nos valores de  $\epsilon$ . Já a tangente de perda é influenciada principalmente pelo aumento da cristalização da fase cordierita com aumento da temperatura de cristalização. A cordierita apresenta valores de tangente de perda mais elevados [96] quando comparados a vidros de silicatos [97], em frequências de 1 MHz. Em frequências da ordem de GHz é notável um aumento da tangente de perda, principalmente em materiais com elevado teor de fase amorfa residual [98,99].

Para aplicações na indústria eletrônica, como material dielétrico, são esperados valores combinados entre constante dielétrica adequada e baixos valores de tangente de perda.

Comparando os resultados do sistema LZSA com as especificações requeridas a materiais comercialmente utilizados como LTCC (Tabela 1) é possível verificar uma boa adequação do sistema em estudo.

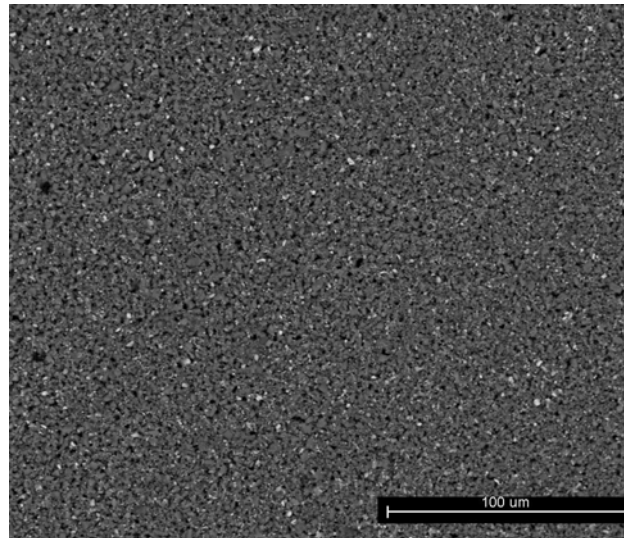
#### **4.4.3 Otimização do comportamento de expansão térmica do sistema**

##### **LZSA**

Para ajuste do comportamento de expansão térmica do sistema LZSA foram utilizadas duas abordagens. Primeiramente, o sistema foi submetido à cristalização a temperatura de 800°C, por 30 min. Numa segunda etapa, foram produzidos novos laminados compósitos (segundo condições presentes na Tabela 17) com adição de 5 m% de silicato de zircônio, submetidos às mesmas temperaturas de cristalização do sistema LZSA (800 e 850°C/ 30 min). Segundo Montedo [11], adições de 10 m% de  $ZrSiO_4$  ao sistema LZSA provocaram diminuição nos valores de  $\alpha$  em até 20%.



A Figura 52 mostra a micrografia, por MEV, da superfície livre (que não estava em contato com o substrato de colagem) de um *tape* a verde do material compósito.

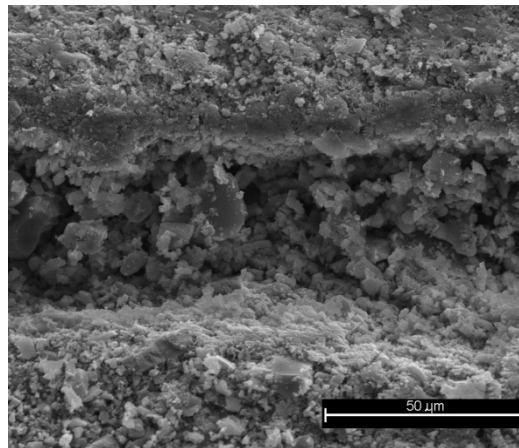


**Figura 52. Micrografia (MEV) do tape a verde de material compósito LZSA5Zr.**

Podem-se observar como pontos brancos as partículas de  $ZrSiO_4$  homogeneamente distribuídas ao longo de toda a superfície do *tape*. Como pontos pretos observam-se a porosidade do material, e em cinza, a matriz polimérica junto ao precursor vítreo. A resistência a tração dos *tapes* de material compósito foi de  $7,52 \pm 0,28$  MPa com respectiva deformação até ruptura de  $0,53 \pm 0,08\%$ , densidade aparente de  $1,78 \pm 0,05$  g/cm<sup>3</sup> e porosidade aparente de 23,5%. Comparando com os valores apresentados por *tapes* de mesma composição de orgânicos, porém sem adição de  $ZrSiO_4$  (ver Tabela 11), nota-se um considerável aumento nos valores de tensão de ruptura e densidade a verde, e redução nos valores de deformação à ruptura e porosidade aparente. Devido ao tamanho de partículas do  $ZrSiO_4$ , este deve ter preenchido parte da porosidade do *tape* original, o que é observado pela diminuição na porosidade aparente do *tape* compósito, contribuindo para a melhora nas propriedades

mecânicas do material. Devido à maior densidade do pó de  $ZrSiO_4$  ( $4,94 \text{ g/cm}^3$ ), este contribuiu para aumento na densidade aparente final dos *tapes* compósitos.

As condições de laminação por LOM seguiram os parâmetros apresentados na Tabela 17. A micrografia da Figura 53 mostra que os laminados de material compósito apresentaram o mesmo tipo de interface dos laminados vitrocerâmicos, com presença de matéria-prima entre os *tapes*.



**Figura 53. Micrografia (MEV) evidenciando a interface entre dois *tapes* em um laminado compósito a verde.**

A Tabela 19 apresenta algumas propriedades a verde e após tratamento térmico de laminados compósitos. As condições de *debinding* e sinterização seguiram os parâmetros otimizados, Tabela 17. Porém, assim como nos laminados LZSA, os laminados compósitos também foram submetidos à cristalização a  $800^\circ\text{C}$  e  $850^\circ\text{C}$ , por 30 min, visando ajustar o  $\alpha$ , a constante dielétrica e a tangente de perda do sistema LZSA original.

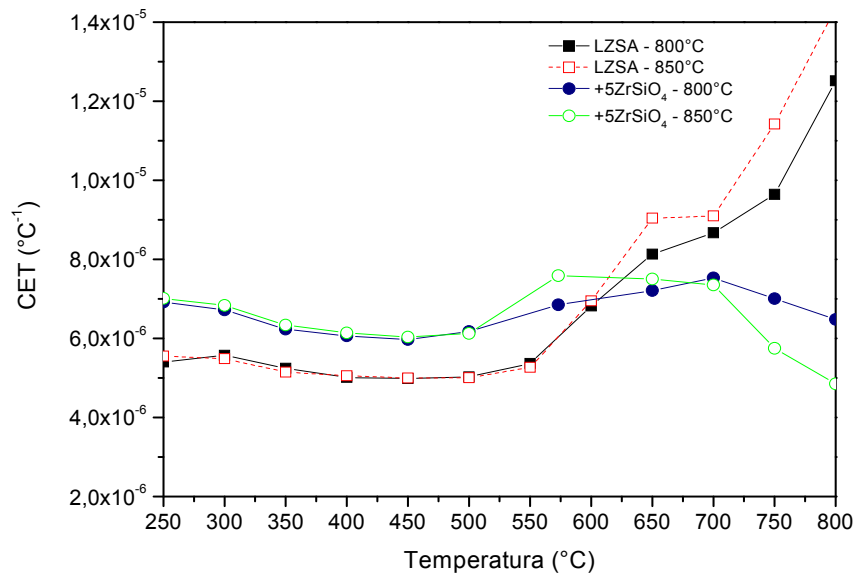
Embora os valores de densidade aparente e densificação tenham sido similares aos apresentados por laminados sem adição de  $ZrSiO_4$  (ver Tabela 16), os laminados compósitos atingiram valores de resistência à flexão quase duas vezes superior aos encontrados para laminados sem adição de  $ZrSiO_4$ .

**Tabela 19. Propriedades mecânicas de laminados compósitos a verde e sinterizados.**

<b>Condição</b>	<b>T<sub>cristaliz.</sub> (°C)</b>	<b>Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densificação (%)</b>	<b>Resistência à flexão (MPa)</b>
<b>verde</b>	-	1,65 ± 0,02	61,45 ± 0,00	37,77 ± 2,94
<b>sinterizado</b>	<b>800</b>	2,25 ± 0,08	86,46 ± 0,03	96,06 ± 15,08
	<b>850</b>	2,06 ± 0,02	79,87 ± 0,00	79,53 ± 16,98

Após tratamento térmico, porém, as propriedades mecânicas são negativamente influenciadas pela presença de ZrSiO<sub>4</sub>. Os valores de densificação não ultrapassam 90%, o que influenciou diretamente a baixa resistência à flexão dos laminados sinterizados. O aumento na temperatura de cristalização também denegriu as propriedades mecânicas dos laminados, com diminuição na densificação e na resistência à flexão. O aumento na porosidade do material cristalizado a 850°C, o que é verificado pela diminuição na densidade aparente, pode ter sido responsável por redução nos valores das propriedades.

O comportamento de expansão térmica de laminados LZSA e compósitos LZSA5Zr sinterizados são apresentados na Figura 54.

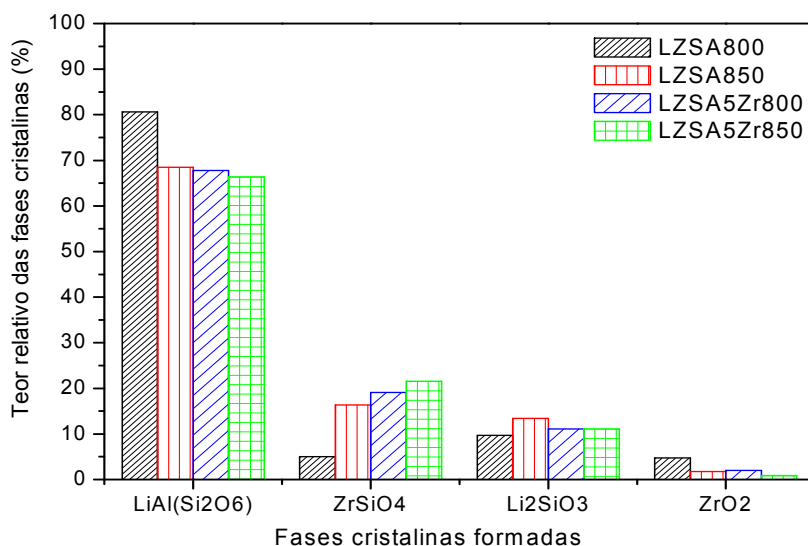


**Figura 54. Variação do  $\alpha$  com a temperatura dos laminados LZSA e LZSA5Zr cristalizados a diferentes temperaturas.**

A cristalização do vitrocerâmico LZSA na temperatura de 800°C resultou em uma redução do efeito anômalo do sistema em temperaturas superiores a 600°C. No entanto, ainda é observada uma variação drástica do  $\alpha$  em temperaturas superiores a 573°C. Nos materiais compósitos, por sua vez, observa-se um aumento no  $\alpha$  geral do sistema ( $\sim 7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), para ambas as temperaturas de cristalização, porém o efeito anômalo do  $\alpha$  em temperaturas superiores a 600°C é consideravelmente menor. O aumento no  $\alpha$  geral do material compósito deve-se, provavelmente, ao maior valor de  $\alpha$  apresentado individualmente pela fase  $\text{ZrSiO}_4$  ( $42 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ) e diminuição nos teores de espodumênio  $\beta$  ( $9 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ). A adição deve, provavelmente, também ter diminuído o efeito da expansão devida à fase vítrea residual presente, uma vez que atua como partícula de reforço, diminuindo o volume livre disponível para a expansão da matriz vítrea.

Utilizando a mesma metodologia de quantificação dos teores relativos das fases cristalinas pelo método de Rietveld descritos no item 3.2.5.6, pode-se verificar por

meio da Figura 55 o efeito da variação da temperatura de cristalização nos teores relativos referentes às fases cristalinas formadas nos materiais estudados.



**Figura 55. Variação da quantidade relativa das fases cristalinas formadas em vitrocerâmicos LZSA e LZSA + 5 m% ZrSiO<sub>4</sub>, em função da temperatura de cristalização.**

É possível observar que a variação na temperatura de cristalização dos materiais vitrocerâmicos de 800 a 850°C promoveu um aumento na formação da fase cristalina ZrSiO<sub>4</sub> de 5,0% para 16,4% (teores relativos), e conseqüente redução nos teores de ZrO<sub>2</sub> (de 4,7% para 1,8%). Foi observado também um aumento na formação da fase cristalina metassilicato de lítio (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), de 9,7% para 13,4% (teores relativos).

Quando nos materiais compósitos, a variação na temperatura de cristalização de 800 a 850°C não promoveu efeito significativo na formação das fases cristalinas espodumênio-β e silicato de zircônio (67,8% para 66,4% e 19,1 para 21,6%, respectivamente). A fase metassilicato de lítio aumentou com relação aos seus teores relativos (11,1% para ambas as temperaturas de cristalização).

A Tabela 20 apresenta os percentuais relativos das fases cristalinas encontrados após o refinamento por Rietveld, já descrito no item 3.2.5.6, os respectivos

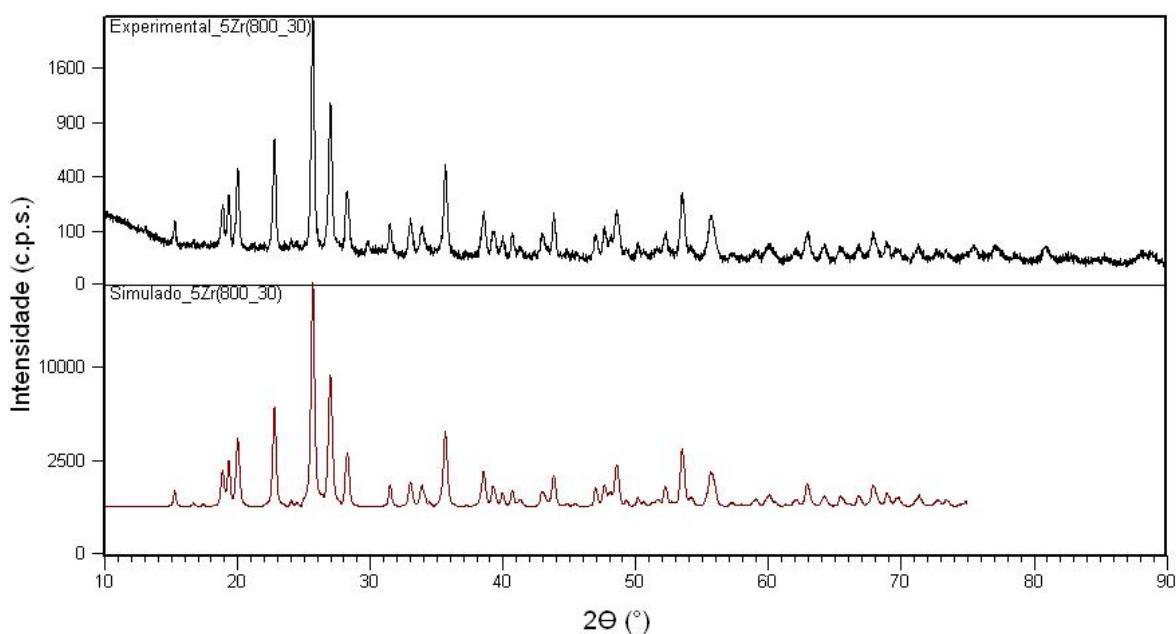
parâmetros de célula unitária, e os parâmetros estatísticos  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$ , utilizados para verificar o ajuste do espectro simulado aos dados experimentais.

**Tabela 20. Quantidade relativa das fases cristalinas do compósito LZSA5Zr, submetido a cristalização a 800°C por 30 min, com os parâmetros de célula refinados e índices estatísticos.**

<b>Fase cristalina</b>	<b>Parâmetros de célula (Å)</b>	<b>Teor relativo das fases cristalinas (%)</b>
Espodumênio- $\beta$ (ICSD 14235)	a = 7,51010 b = 7,51010 c = 9,13927	67,8
Silicato de zircônio (ICSD 100248)	a = 6,60292 b = 6,60292 c = 5,97663	19,1
Metassilicato de lítio (ICSD 28192)	a = 9,40565 b = 5,40416 c = 4,66885	11,1
Óxido de zircônio (ICSD 172161)	a = 5,15221 b = 5,19120 c = 5,33381	2,0
<b>Parâmetros estatísticos</b>		
<b><math>R_p</math></b>	14,60	
<b><math>R_{wp}</math></b>	20,57	
<b><math>R_{exp}</math></b>	12,62	

É observado que as principais fases cristalinas formadas foram espodumênio- $\beta$  (67,8%) e silicato de zircônio (19,1%). Sendo ainda encontradas as fases metassilicato

de lítio (11,1%) e óxido de zircônio (2,0%). A coerência dos resultados simulados com os dados experimentais pode ser verificada pelos valores de  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$  (14,60; 20,57 e 12,62 respectivamente), bem como pela análise do espectro simulado apresentado na Figura 56.



**Figura 56. Difrátogramas de raios X simulado e experimental de laminados compósitos cristalizados a 800°C por 30 min.**

A Tabela 21 apresenta os percentuais relativos das fases cristalinas formadas, os respectivos parâmetros de célula unitária, e os parâmetros estatísticos  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$ .

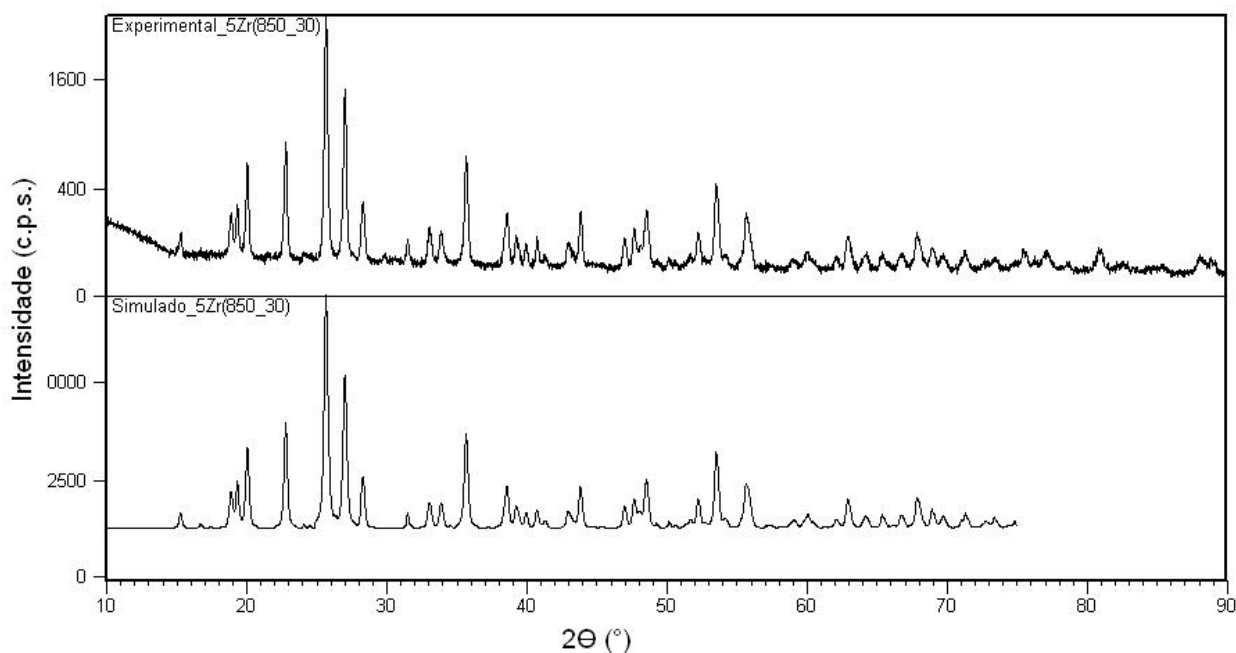
Nenhuma diferença significativa foi encontrada nos teores relativos das fases cristalinas formadas, quando comparada às duas temperaturas de cristalização. Os teores relativos de metassilicato de lítio permaneceram inalterados. Apenas a fase silicato de zircônio apresentou um leve aumento em seus teores relativos, de 19,1% para 21,6%, de 800°C para 850°C.

**Tabela 21. Quantidades relativas das fases cristalinas do compósito LZSA5Zr, submetido a cristalização a 850°C por 30 min, com os parâmetros de célula refinados e índices estatísticos.**

<b>Fase cristalina</b>	<b>Parâmetros de célula (Å)</b>	<b>Teor relativo das fases cristalinas (%)</b>
Espodumênio-β (ICSD 14235)	a = 7,51010 b = 7,51010 c = 9,13927	66,4
Silicato de zircônio (ICSD 100248)	a = 6,60292 b = 6,60292 c = 5,97663	21,6
Metassilicato de lítio (ICSD 28192)	a = 9,40565 b = 5,40416 c = 4,66885	11,1
Óxido de zircônio (ICSD 172161)	a = 5,15221 b = 5,19120 c = 5,33381	0,9
<b>Parâmetros estatísticos</b>		
<b>R<sub>p</sub></b>	14,26	
<b>R<sub>wp</sub></b>	20,50	
<b>R<sub>exp</sub></b>	11,75	

A coerência dos dados simulados com os experimentais pode ser verificada novamente pelos valores dos índices  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$ , bem como comparando os picos do espectro simulado aos do experimental apresentados na Figura 57.





**Figura 57. Difratomogramas de raios X simulado e experimental de laminados compósitos cristalizados a 850°C por 30 min.**

#### **4.4.4 Propriedades dielétricas**

O efeito da variação na temperatura de cristalização sobre as propriedades dielétricas do sistema LZSA não foi muito pronunciado. A adição, no entanto, de  $ZrSiO_4$  à matriz vitrocerâmica provocou uma diminuição na constante dielétrica do sistema e aumento nos valores de tangente de perda, medidos a 1MHz. Os resultados das propriedades dielétricas, bem como de resistência à flexão e porosidade, encontram-se na Tabela 22.

A resistência à flexão dos vitrocerâmicos LZSA e compósitos apresentou a mesma tendência com relação à porosidade e à temperatura de cristalização. O aumento na porosidade e na temperatura de cristalização dos laminados conduziu a menores valores de resistência à flexão. No entanto, os valores de resistência à flexão dos laminados vitrocerâmicos produzidos por LOM foram superiores àqueles encontrados para o mesmo sistema porém para tipos de processamento distintos, tais como injeção ( $113 \pm 28$  MPa) ou compactação ( $\sim 50$ MPa).

**Tabela 22. Propriedades dielétricas e mecânicas de vitrocerâmicos LZSA e compósitos, em função da temperatura de cristalização.**

Material	T <sub>cristalização</sub> (°C)	Propriedades			
		$\epsilon$	tan $\delta$	Porosidade (%)	Resistência à flexão (MPa)
LZSA	800	8,39 ± 0,80	0,031	10,73 ± 0,02	127,81 ± 5,69
	850	8,61 ± 0,84	0,004	6,36 ± 0,91	124,69 ± 21,49
LZSA5Zr	800	7,69 ± 0,51	0,031	14,60 ± 0,03	96,06 ± 15,08
	850	-	-	22,94 ± 0,04	79,53 ± 16,98

A adição de  $ZrSiO_4$  ao sistema original reduziu à metade as propriedades mecânicas do material. Isso pode ser atribuído, principalmente, à elevada porosidade apresentada pelos materiais compósitos. O aumento da porosidade pareceu influenciar também os valores de constante dielétrica dos materiais investigados, diminuindo os valores de constante dielétrica. Kemethmueller [10] observa o mesmo comportamento em vitrocerâmicos a base de cordierita e reforçados com partículas de mulita. Os menores valores de constante dielétrica foram encontrados em amostras com densificação mais baixa, respectivamente de  $5,74 \pm 0,35\%$  e  $83 \pm 2\%$ .

# 5 Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros

## 5.1 Conclusões

A partir dos objetivos propostos nesse trabalho de tese, pode-se concluir que:

- *Tapes* do precursor vítreo do sistema LZSA foram produzidos por *tape casting* aquoso, a partir de três composições distintas de aditivos orgânicos.
- O aumento no teor de orgânicos dos *tapes* conduziu a redução da resistência mecânica e aumento das deformações sob tensão do material a verde.
- O sistema de laser de CW-CO<sub>2</sub> não permitiu a utilização de *tapes* a verde com espessuras superiores a 250 µm. A temperatura de laminação de 80°C foi suficiente para promover o amolecimento do sistema de orgânicos. Adicionalmente, uma solução diluída do ligante (PVA, 5 m%), foi aplicada entre os *tapes* como adesivo, durante a laminação. Os demais parâmetros de processamento por LOM permaneceram similares aos utilizados na laminação de papel, e mostraram-se suficientes na obtenção de laminados a partir de *tapes* a verde.
- Laminados do precursor vítreo do sistema LZSA foram produzidos por LOM atingindo valores de densificação, a verde, em até 46%. O processo de laminação uniformizou os valores de densidade aparente dos laminados embora os *tapes* originais tenham mostrado diferenças de densidade. A resistência mecânica dos *tapes* influenciou diretamente os respectivos valores de resistência à tração dos

laminados. Maiores valores de resistência à tração foram encontrados em laminados produzidos por *tapes* com maiores valores de resistência à tração.

- Os laminados vitrocerâmicos apresentaram, após tratamento térmico, valores de retração linear em torno de 20%, em todas as direções. No entanto, os valores de resistência mecânica dos laminados foram influenciados negativamente pela presença de delaminação interna.
- O aumento no tempo de patamar de sinterização, de 30 para 60 min, resultou em laminados com menor porosidade, e evidenciou-se a presença das fases cristalinas espodumênio- $\beta$ , silicato de zircônio, metassilicato de lítio e óxido de zircônio, em teores relativos de 73,6%, 20,2%, 4,5% e 1,7%, respectivamente.
- A mudança na orientação dos *tapes* durante o processo de laminação por LOM promoveu uma melhora nos valores de resistência mecânica dos laminados após tratamento térmico, e densificação total de até 95%.
- A partir das condições otimizadas de colagem por *tape casting* e laminação por LOM foi possível produzir estruturas tridimensionais do tipo engrenagem.
- O comportamento de expansão térmica dos laminados vitrocerâmicos LZSA variou com a temperatura, apresentando um aumento brusco a partir de 600°C devido, provavelmente, a expansão da fase vítrea residual. A adição de  $ZrSiO_4$  aumentou o  $\alpha$  geral do sistema LZSA, porém reduziu o comportamento anômalo a temperaturas superiores a 600°C.
- Os valores de constante dielétrica e tangente de perda obtidos para o sistema LZSA de  $8,61 \pm 0,84$  e 0,004, respectivamente, tornam o sistema atraente para aplicações em LTCC.

A técnica de LOM mostrou-se adequada e inovadora na obtenção de laminados e estruturas tridimensionais densas.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, propõem-se:

- obtenção de *tapes* com maiores teores de sólidos no intuito de aumentar a densidade a verde dos laminados;
- estudo de um sistema de orgânicos para obtenção das folhas por *tape casting* que apresente maior fluidez quando ativado termicamente, de modo a não requerer durante a laminação por LOM uma etapa de aplicação de solução adesiva;
- quantificação da fase vítrea residual e correlação com as propriedades térmicas e elétricas do sistema LZSA;
- otimização das condições de sinterização dos materiais compósitos com adição de  $ZrSiO_4$ ;
- emprego de outros materiais cerâmicos como partícula de reforço ao sistema LZSA visando aprimorar suas propriedades dielétricas
- estudo das propriedades dielétricas em maiores faixas de frequência;
- estudo da compatibilidade do material vitrocerâmico com algum metal utilizado como via em circuitos microeletrônicos.

## 6 Referências bibliográficas

1. GEBHARDT, A. **Rapid Prototyping**. Munique: Carl Hanser Verlag, 2003. 349p.
2. PALM, W. **Rapid Prototyping Process**. Disponível em <[www.me.psu.edu](http://www.me.psu.edu)>. Acesso em: setembro de 2005.
3. STRNAD, Z. In Glass-Ceramic Materials. **Characteristics of glass-ceramic materials**. Nova York: Elsevier, 1986. 268 p.
4. PANNHORST, W. Overview. In: BACH H. **Low thermal expansion glass ceramics**. Alemanha: Springer, 1995. p. 1 - 12.
5. SACK, W., **Glas, Glaskeramik und Sinterglaskeramik**, Chem. Ing. Techn., v. 37, 1965. p. 1154 – 1165.
6. MOULSON; A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics**. 2 ed. Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd., 2003. 547 p.
7. IMANAKA, Y. **Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology**, EUA: Springer, 2005. 229 p.
8. REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2 ed. Nova York: John Wiley & Sons Inc., 1995. 640 p.
9. RIEDEL, H. **Sintern**. In Technische Keramik. Essen: Vulkan-Verlag GmbH, 2004. p. 416 – 431.
10. KEMETHMUELLER, S. **Kristallisations- und Verdichtungsverhalten von Glas-Keramik-Kompositen**. 2006. 226 p.. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2006.
11. MONTEDO, O. R. K. **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema**

- LZSA**. 2005. 147 p.. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
12. OLIVEIRA A. P. N. et al. **Crystallization kinetics of a  $2.3\text{Li}_2\text{O}-1.1\text{ZrO}_2-6.6\text{SiO}_2$  glass**, Phys. Chem. Glasses, v. 41, n. 2, 2000. p. 100 - 103.
  13. SHYU, J. J.; LEE, H. H. **Sintering, crystallization, and properties of  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ -doped  $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$  glass-ceramics**. J. Am. Ceram. Soc. v. 78, n.8, 1995, p. 2161 - 67.
  14. ZANOTTO, E. D. **The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization**. Thermochim. Acta, n. 280 - 281, 1996. p. 73 - 82.
  15. JAMES, P. F.; JONES, R. W. In: High-Performance Glasses. **Glass Ceramics**. Nova York. 1982. p. 102 - 113.
  16. RABINOVICH, E. M. **Review – Preparation of glass by sintering**. J. Mat. Sci., n. 391, 1985. p. 4259 - 4297.
  17. HOWATT, G. N.; BRECKENRIDGE; R. G., BROWNLOW, J. M. **Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors**. J. Am. Ceram. Soc., v. 30, n.8, 1947. p. 237 - 242.
  18. HOWATT, G. N. **Method of producing high-dielectric high-insulation ceramic plates**, U.S. Pat. n. 2.582.993, 1952.
  19. MISTLER, R. E.; TWINAME, E. R.. **Tape Casting – Theory and Practice**. Ohio: The American Ceramic Society, 2000. 298 p.
  20. MORENO, R. **The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: Part I - Solvents and Dispersants**. Am. Ceram. Soc. Bull., v. 71, n. 10, 1992. p. 1521 – 31.
  21. VOZDEZCKY P. et al., **Verarbeitung von Nanopulvern zu Grünfolien**, Alemanha: Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, n. 20, 2006.

22. STUDART, A. R. et al., **Rheology of Concentrated Suspensions Containing Weakly Attractive Alumina Nanoparticles**, J. Am. Ceram. Soc., v. 89, n. 8, 2006. p. 2418 – 2425.
23. STUDART, A. R.; AMSTAD E.; GAUCKLER, L. J., **Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions**. Langmuir, v. 23, 2007. p. 1081 - 1090.
24. GREIL, P.; LIFKA, T.; KAINDL, A. **Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: I. Processing and Microstructure**. J. Eur. Ceram. Soc., v. 18, n. 14, 1998. p. 1961–1973.
25. STREITWIESER, D. A. et al., **Application of the chemical vapour infiltration and reaction (CVI-R) technique for the preparation of highly porous biomorphic SiC ceramics derived from paper**. J. Eur. Ceram. Soc., v. 25, n.6, 2005. p. 817 - 828.
26. CHARTIER T.; BRUNEAU A. **Aqueous tape casting of alumina substrates**. J. Eur. Ceram. Soc., v. 12, 1993. p. 243 - 247.
27. HOTZA, D.; GREIL, P., **Review: aqueous tape casting of ceramic powders**. Mat. Sci. Eng. A – Struct., v. 202, 1995. p.206 - 217.
28. PAGNOUX C. et al. **Aqueous suspensions for tape-casting based on acrylic binders**, J. Eur. Ceram. Soc., v. 18, 1998. p. 241 – 247.
29. DOREAU F. et al. **Processing of aqueous tape-casting of alumina with acrylic emulsion binders**. J. Eur. Ceram. Soc., v. 18, 1998. p. 311 - 321.
30. KRISTOFFERSSON A.; RONCARI E.; GALASSI C.. **Comparison of different binders for water-based tape casting of alumina**. J. Eur. Ceram. Soc., v. 18, 1998. p. 2123.
31. HOTZA, D. **Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas**, Cerâmica, v. 43, n. 283 - 284, 1997. p. 157 – 164.



32. MISTLER, R. E. **Tape Casting: The Basic Process for Meeting the Needs of the Electronics Industry**. Am. Ceram. Soc. Bull., v. 69, n. 6, 1990. p. 1022-6.
33. ROOSEN, A., In: Ceramic Powder Science II. **Basic Requirements for Tape Casting of Ceramic Powders**. Ceramic Transactions, v. 1. Ohio: Am. Ceram. Soc., 1988, p. 675 - 92.
34. MISTLER, R.E.; SHANFIELD, D. J.; RUNK, R. B. In: Ceramic Processing Before Firing. **Tape Casting of Ceramics**. Nova York: John Wiley, 1978. p. 411 - 48.
35. CHOU, Y. T.; KO, Y. T.; MAN, Y. F. **Fluid Flow Model for Ceramic Tape Casting**. J. Am. Ceram. Soc., v. 70, n. 10, 1987. p. C/280 – 2.
36. WILLIAMS, J.C. In: Treatise on Materials Science and Technology. **Doctor-blade process**, vol. 9. Nova York: Academic Press, 1976. p. 173 - 198.
37. GOUVÊA, D., MURAD, B. B. S., **Influência das características ácido-básicas da superfície dos óxidos na estabilidade de suspensões cerâmicas de  $Al_2O_3$  ou  $SnO_2$  com dispersantes comerciais**. Cerâmica, v. 47, n. 301, 2001. p. 51 – 56.
38. GOUVÊA, D., CASTRO, R. H. R., **Estudo da estabilidade de dispersões de  $SnO_2$  utilizando L-Arginina ou quitosana como dispersantes**. Cerâmica, v. 46, n. 300, 2000. p. 214 – 219.
39. DERJAGUIN, B. V.; LANDAU, J. D. **Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes**. Acta Physicochim. (USSR) v. 14: 1941. p. 633 - 662.
40. VERWEY, E. J. W.; OVERBEECK, J. T. G. **Theory of the Stability of Lyophobic Colloids**. Amsterdam: Elsevier, 1948. 228 p.
41. SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4 ed. London: Butherworth-Heinemann, 1992. p. 174 - 209.
42. HUNTER, R. J. **Zeta Potential in Colloid Chemistry**. Nova York: Academic Press, 1981. p. 219 – 257.

43. CANNON, W. R.; BECKER, R.; MIKESKA, K. R., In: Ceramic Substrates and Packages for Electronic Applications. Advances in Ceramics. **Interactions among organic additives for tape casting**, v. 26. Ohio: The American Ceramic Society, 1986. p. 525 - 41.
44. HOGG, R. In: Ceramic Powder Science. **Advances in Ceramics Flocculation Phenomena in Fine Particle Dispersions**, v. 21. Ohio: The American Ceramic Society, 1987. p. 467 - 81.
45. DOLENC, A. **An Overview Of Rapid Prototyping Technologies In Manufacturing**. Disponível em <<http://cbl.leeds.ac.uk/nikos/tex2html/latex2html.tar>>. Acesso em fevereiro de 2006.
46. LENK, R. **Rapid Prototyping of Ceramic Components**. Adv. Eng. Mater., v. 2, n. 1-2, 2000. p. 40 – 47.
47. LISI LEITE, J. **Sinterização seletiva a laser de blendas de PA12/PEAD, PA6/PA12 e PMMA/Ps com gradientes funcionais aplicáveis em componentes anti-fricção**, 2007. 167 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
48. WEISENSEL, L. **Herstellung keramischer Bauteile durch Laminated Object Manufacturing (LOM)**, 2006. 159 p.. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2006.
49. JAVELIN Steam Roller. **New technology for rapid metal and ceramic components**. Disponível em <<http://www.javelin3d.com>>. Acesso em 2006.
50. KLOSTERMAN, D. et al. **Curved Layer LOM of Ceramics and Composites**. Am. Ceram. Soc. Bull., v. 77, n. 10, 1998. p. 69
51. PARK, J.; TARI, M. J.; HAHN, H. T. **Characterization of the laminated object manufacturing (LOM) process**, Rapid Prototyping J., v. 6, n. 1, 2000. p. 36 - 49.

52. SONMEZ, F. O.; HAHN, H. T. **Thermomechanical analysis of the laminated object manufacturing (LOM) process**. Rapid Prototyping J., v. 4, n. 1, 1998. p. 26–36.
53. KLOSTERMAN, D. et al. **Interfacial characteristics of composites fabricated by laminated object manufacturing**. Compos. Part A – Appl. S., n. 29A, 1998. p. 1165 – 1174.
54. KLOSTERMAN, D. et al. **Direct Fabrication of Ceramics and CMCs by Rapid Prototyping**. Am. Ceram. Soc. Bull., v. 77, n. 10, 1998. p. 69 - 74.
55. GRIFFIN, C.; DAUFENBACH, J.; MCMILLIN, S. **Solid freeform fabrication of functional ceramic components using a laminated object manufacturing technique**. In: Proceedings of solid freeform fabrication symposium. Austin, Texas. 1994. pp. 17-24.
56. GRIFFIN, E. A.; MUMM, D. R.; MARSCHALL, D. B. **Rapid prototyping of functional ceramic composites**. Am. Ceram. Soc. Bull., v. 75, n. 7, 1996. p. 65 – 68.
57. LIN, F.; SUN, W. **Warping analysis in laminated object manufacturing process**, J. Manuf. Sci. E.- T. ASME, v.123, n. 4, 2001. p. 739 – 753.
58. RAJ, P. M.; CANNON, W.R. **Anisotropic shrinkage in tape-cast alumina: role of processing parameters and particle shape**, J. Am. Ceram. Soc., v. 82, n. 10, 1999. p. 2619 – 25.
59. BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**. J. Am. Chem. Soc., v. 60, n. 2, 1938. p 309 – 319.
60. ORTEGA, F.S. et al. **Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas – Parte II**. Cerâmica, v. 43, março/abril, 1997.
61. MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 4 ed., Nova York: John Wiley and Sons, 1997. 672 p.

62. CHAWLA, K. K. **Ceramic Matrix Composite**. Holanda: Kluwer, Dordrecht, 2003. p.
63. DIN EN ISO 527-3:2003-07, **Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 3: Prüfbedingungen für Folien und Tafeln** (ISO 527-3:1995 + Corr 1:1998 + Corr 2:2001) (enthält Berichtigung AC:1998 + AC:2002); Deutsche Fassung EN ISO 527-3:1995 + AC:1998 + AC:2002, 2003 -7.
64. GRIFFIN, A. et al. **Bioceramic RP materials for medical models**. In: Proceedings of the 7<sup>th</sup> international conference on rapid prototyping, Universidade de Dayton e Universidade de Stanford, São Francisco, 1997. p. 335 – 339.
65. BAUDÍN, C.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; GURAUSKIS. J. **Joining green ceramic tapes made from water based slurries by applying low pressures at ambient temperature**, J. Eur. Ceram. Soc., v. 25, 2005. p. 3403 - 3411.
66. DIN, **Bestimmung für elektrische Prüfungen von Isolierstoffen. Teil 4: Bestimmung der dielektrische Eigenschaften**, 53482/ VDE 0303, 2003.
67. RIETVELD, H.M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. J. Appl. Cryst., v. 2, 1969, p. 65 - 71.
68. PAIVA-SANTOS, C. O. **Caracterização de materiais pelo método de Rietveld com dados de difração por policristais**. São Paulo: Instituto de Química, 2001.
69. YOUNG, R. A. In: International union of crystallography monographs on crystallography. **Introduction to the Rietveld method**; Oxford: Oxford University Press, 1993. p. 1 - 39.
70. KNISS, C. T. **Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos com adição de cinzas pesadas de carvão mineral**. 2005. 279 p.. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

71. ALTUG, I.; HAIR, M. L. **Cation exchange in porous glass**. J. Phys. Chem., v. 71, 1967. p. 4260 – 3.
72. R. SIMHA, **The influence of Brownian movement on the viscosity of solutions**. J. Phys. Chem., v. 44, 1940. p. 25 - 34.
73. HACKLEY, V.A. **Colloidal processing of silicon nitride with poly(acrylic acid): I, Adsorption and electrostatic interactions**. J. Am. Ceram. Soc., v. 80, 1997. p. 2315–25.
74. SCHWARTZ, B.; WILCOX, D.L. **Laminated ceramics**, Ceram. Age, v. 83, n. 6, 1967. p. 40 – 47.
75. GOMES, C. M. et al. **Processing of LZSA-based green tapes by Laminated Object Manufacturing (LOM)**. Trabalho não publicado.
76. SOUSA E. et al. **LZSA glass ceramic foams prepared by replication process**, Adv. Appl. Ceram., v. 104, 2005. p. 22 – 29.
77. GOMES, C. M. **Avaliação do comportamento reológico de suspensões cerâmicas triaxiais utilizando abordagem do delineamento de misturas**. 2004. 116 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
78. ALBANO, M. P.; GARRIDO, L. B., **Influence of the slip composition on the properties of tape-cast alumina substrates**. Ceram. Inter., v. 31, n. 1, 2005. 57 – 66.
79. GUTIERREZ, C. A.; MORENO, R. **Influence of slip preparation and casting conditions on aqueous tape casting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Mater. Res. Bull., v. 36, 2001. p. 2059 – 2072.
80. ZHANG, Y.; BINNER, J. **Tape casting of aqueous alumina suspensions containing a latex binder**. J. Mater. Sci., v. 37, 2002. p. 1831 - 1837.

81. FERREIRA, J. M. F.; MEI, S.; GUEDES, M. **Aqueous processing of ceramic and glass-ceramic substrates: the future trends in *tape casting* technology.** Mat. Sci. Forum, v. 442, 2003. p. 27 - 36.
82. SNIJKERS, F. W. et al. **Aqueous tape casting of yttria stabilised zirconia using natural product binder.** J. Eur. Ceram. Soc., v. 24, n. 6, 2004. p. 1107–1110.
83. LUTZ, C.; ROOSEN, A., **Wetting behaviour of tape casting slurries on polymeric tape carriers.** Ceramic Transactions, v. 83, 1998. p. 163 - 170.
84. SUNG, J. S.; KOO, K. D.; PARK, J. H. **Lamination and Sintering shrinkage behaviour in multilayered ceramics.** J. Am. Ceram. Soc., v. 82, n. 3, 1999. p. 537 –44.
85. YANG, T. C. K.; WANG, S.-F.; JUAN, C.-C. **Effect of lamination conditions on sintered properties of glass-ceramic substrates for microelectronic packaging,** J. Mater. Process. Tech., v. 148, 2004. p. 165 – 170.
86. WINDSHEIMER, H. et al. **Laminated object manufacturing of preceramic-paper-derived Si-SiC composites.** Adv. Mater., v. 19, 2007. p. 4515 – 19.
87. PIWONSKI, M. A.; ROOSEN, A. **Low pressure lamination of ceramic green tapes by gluing at room temperature.** J. Eur. Ceram. Soc., v. 19, 1999. p. 263 - 270.
88. ROOSEN, A. **Low-Temperature/Low-Pressure lamination of green ceramic tapes,** Adv. Eng. Mater., v. 2, n. 6, 2000. p. 374 – 76.
89. MOWIOL, Kuraray Specialities Europe KSE GmbH. Junho 2003. Disponível em <[www.kuraray.am.com](http://www.kuraray.am.com)>.
90. GIASSI, L. et al. **Sintering and crystallization of LZSA glass powder compacts formed by injection molding,** Am. Ceram. Soc. Bull., n. junho, 2005. p. 9301 – 06.

91. CHARTOFF, R. et al. **Automated fabrication of custom bone implants using rapid prototyping**. Business briefing: medical device manufacturing & technology 2002.
92. BESENDÖRFER, G.; ROOSEN, A. **Factors influencing the green body properties and shrinkage tolerance of LTCC green tapes**, Int. J. Appl. Ceram. Technol., v. 4, n. 4, 2007. p. 53 – 59.
93. HAUSÖL T. **Leichtbaustrukturen aus glaskeramik** Studienarbeit. (Relatório de estágio em Ciência dos Materiais) - Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2007.
94. BAYER, G. **Thermal expansion of  $ABO_4$  compounds with zircon and scheelite structures**. J. Less-Common Met., v. 26, 1972. p. 255 - 262.
95. BAYER, G. **Thermal expansion anisotropy of oxide compounds**, In: Proceedings of the British Ceramic Society, v. 22, 1972. p. 39 – 53.
96. LYNCH, C. T. **Handbook of Material Science**, v. 2. Ohio: CRC Press, 1974.
97. KUMAR, A. et al. **Low dielectric loss glasses**. Research Center Inc., Internal application published under the Patent Cooperation Treaty, n. WO 96/22949, 1996.
98. TUMMALA, R.R. **Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s**. J. Am. Ceram. Soc., v. 74, 1991. p. 895 - 908.
99. NAVIAS, L.; GREEN, R. L. **Dielectric properties of glasses at ultra-high frequencies and their relation to composition**. J. Am. Ceram. Soc., v. 29, n. 10, 1946. p. 267 - 276.