

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Sabrina Arcaro

Síntese e Caracterização de Compósitos de Vitrocerâmica do Sistema
LZS/ Al_2O_3 - α para Aplicações na Tecnologia LTCC

Florianópolis
2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Sabrina Arcaro

Síntese e Caracterização de Compósitos de Vitrocerâmica do Sistema
LZS/ Al_2O_3 - α para Aplicações na Tecnologia LTCC

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira.

Florianópolis
2013

Arcaro, Sabrina.

Síntese e Caracterização de Compósitos de Vitrocerâmica do Sistema LZS/ Al_2O_3 - α para Aplicações na Tecnologia LTCC
Sabrina Arcaro; orientador, Antonio Pedro Novaes de Oliveira
- Florianópolis, SC,
2012.

84 p.; 21 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Compósitos.
3. Vitrocerâmicos. 4. LTCC. 5. LZS. I. Novaes de Oliveira, Antonio Pedro. II Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Sabrina Arcaro

Síntese e Caracterização de Compósitos de Vitrocerâmica do Sistema
LZS/ Al_2O_3 - α para Aplicações na Tecnologia LTCC

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de
“Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, fevereiro de 2013.

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira (Orientador – UFSC)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo (UNESC)

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo (EEL/UFSC)

Prof. Dr. Dachamir Hotza (EQA/UFSC)

Dedico esse trabalho aos meus pais Valmor e Tânia, e ao meu noivo Diogo. Meus heróis e exemplo de vida a seguir.

“Bom mesmo é ir a luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, pois o triunfo pertence a quem se atreve e a vida é muita para ser insignificante”.

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

...A Deus pelo dom da vida, por ter me dado saúde e sabedoria e pelos momentos de inspiração na realização deste trabalho.

...Aos meus pais, Valmor e Tânia, pelo apoio e incentivo que sempre me deram em todas as escolhas da minha vida, e a minha irmã Luana pelo companheirismo, apoio e o prazer da convivência fraterna.

...Ao meu noivo Diogo Krüger pelo amor, dedicação, incentivo, carinho, confiança e por sempre estar ao meu lado em todos os momentos desta etapa de minha vida.

...Ao Tonetto, a Verônica e a Júlia, minha segunda família.

...Ao Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira pelo tema proposto, pela sua orientação, pelo apoio e confiança demonstrados durante a realização deste trabalho.

...Ao Prof. João Batista Rodrigues Neto, pela importante colaboração nas etapas decisivas do trabalho.

...Ao secretário do PGMAT Rogério Antonio Campos, por estar sempre disponível.

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

...Aos colegas do VITROCER: Jaime Domingos Teixeira, Fabiano Raupp Pereira, Francielly Roussenq Cesconeto, Graziela Guzi de Moraes, Ida Eunice Favarin Pozzobom, Anelise Cristiana Carvalho, Verônica Moreno Arguello, Tatiana Pineda, pela amizade, apoio e diversão durante os momentos de convivência.

...Aos bolsistas de iniciação científica Kaio César Barp e Humberto Dal Bó Filho, pela amizade, respeito e colaboração nos experimentos laboratoriais.

...Aos colegas do CERMAT e LABMAT pela constante colaboração.

...Aos alunos de pós-graduação que caminharam junto comigo nesta jornada, Jucilene, Priscila, Geneviève, Carla, Denise, Vítor, Fernando, Giuliani, Sérgio, pela amizade sincera conquistada.

...Ao professor Guilherme Barra e às colegas Cláudia e Sílvia do Policom pela colaboração na realização dos ensaios de condutividade térmica, elétrica e análise térmica diferencial.

...À Patrícia do LATESC, pela colaboração nos ensaios de picnometria.

...Ao CNPq e a FAPESC pelo apoio financeiro, à Universidade Federal de Santa Catarina, ao Departamento de Engenharia Mecânica e ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho de mestrado. Agradece-se, igualmente, a Universidade de Modena e Reggio Emilia (UNIMORE)/Itália pela constante cooperação por meio da Prof^a. Cristina Siligardi.

...E a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, misturas de precursor vitrocerâmico particulado (matriz vitrocerâmica) de composição $9,56\text{Li}_2\text{O} \cdot 22,36\text{ZrO}_2 \cdot 68,08\text{SiO}_2$ ($5 \mu\text{m}$) e partículas (350 nm) de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, (1-40 vol.%) foram preparadas e processadas com o propósito de estudar a influência da alumina sobre as propriedades térmicas e elétricas dos compósitos ($\text{LZS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) obtidos para aplicações na tecnologia LTCC. Os compósitos obtidos, sinterizados entre 800 e 950°C por 30 a 120 min , com densidades relativas entre 85 e 93% , apresentaram silicato de zircônio e espodumênio- β como principais fases cristalinas. A resistência à flexão máxima (290 MPa) foi alcançada para compósitos com 1% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$. Para compósitos contendo entre 1 e 10% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, sinterizados a $900^\circ\text{C}/30 \text{ min}$, as condutividades elétrica e térmica e o coeficiente de expansão térmica linear, variaram entre $3,35$ e $1,21 \times 10^{10} \text{ S/cm}$, $4,65$ e $2,98 \text{ W/mK}$, $9,54$ e $3,36 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente.

Palavras-chave: Compósitos; vitrocerâmicos; alumina; LTCCs, propriedades térmicas e elétricas.

ABSTRACT

In this work, α -Al₂O₃ (1-40 vol. %) particles (350 nm) were added to a 19.58Li₂O•11.10ZrO₂•69.32SiO₂ (5 μ m) glass-ceramic matrix to prepare composites with the purpose of studying the influence of α -Al₂O₃ on their mechanical, thermal and electrical properties in order to obtain materials for LTCCs applications. The composites, sintered between 800 and 950°C for 30 to 120 min, with relative densities between 85 and 93%, showed zircon and β -spodumene as main crystalline phases. The maximum bending strength (290 MPa) was achieved for composites with 1% α -Al₂O₃. For composites containing between 1 and 10% α -Al₂O₃, sintered at 900°C/30 min, the electrical and thermal conductivities and CTE varied between 3.35 and 1.21 x 10⁻¹⁰ S/cm, 4.65 and 2.98 W/mK, 9.54 and 3.36 x 10⁻⁶°C⁻¹, respectively.

Keywords: Composites; Glass-ceramics; alumina; LTCCs, thermal and electrical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma das principais etapas desenvolvidas neste trabalho.	41
Figura 2: Difratoograma de raios X do pó de vidro LZS.	52
Figura 3: Curva de distribuição granulométrica do pó de vidro LZS.	52
Figura 4: Curva de expansão térmica linear do vidro LZS.	53
Figura 5: Difratoograma de raios X da alumina ($Al_2O_3-\alpha$) utilizada.	54
Figura 6: Curva de distribuição granulométrica do pó de alumina.	54
Figura 7: Retração linear da alumina obtida por dilatometria ótica.	55
Figura 8: Curva de expansão térmica linear da alumina.	56
Figura 9: Retração linear de compactos de pós do precursor vitrocerâmico LZS (0% de $Al_2O_3-\alpha$) e de composições contendo LZS e 5, 10, 20 e 30% de $Al_2O_3-\alpha$ submicrométrica.	57
Figura 10: Retração linear de compactos de pós do precursor vitrocerâmico LZS (0% de $Al_2O_3-\alpha$) e de composições contendo LZS e 1, 5 e 10% de $Al_2O_3-\alpha$ submicrométrica.	58
Figura 11: Retração linear e primeira derivada para o precursor vitrocerâmico LZS (0% de $Al_2O_3-\alpha$).	58
Figura 12: Retração linear e primeira derivada para a composição contendo LZS e 1% de $Al_2O_3-\alpha$ submicrométrica.	59
Figura 13: Retração linear e primeira derivada para a composição contendo LZS e 5% de $Al_2O_3-\alpha$ submicrométrica.	59
Figura 14: Retração linear e primeira derivada para a composição contendo LZS e 10% de $Al_2O_3-\alpha$ submicrométrica.	60
Figura 15: Curvas de análise térmica diferencial de pós do precursor vitrocerâmico LZS (0% de $Al_2O_3-\alpha$) e de composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de $Al_2O_3-\alpha$ submicrométrica.	61
Figura 16: Densidade relativa em função da temperatura de sinterização/cristalização de compactos de pós do precursor vitrocerâmico LZS e de composições contendo LZS e 1, 5 e 10% de $Al_2O_3-\alpha$	62
Figura 17: Densidade relativa de compactos de pós do precursor vitrocerâmico LZS e de composições contendo LZS e 1, 5 e 10% de $Al_2O_3-\alpha$ submicrométrica sinterizadas a 900°C durante 30, 60, 90 e 120 min.	62
Figura 18: Retração linear de compactos de pós de pós do precursor vitrocerâmico LZS e de composições contendo LZS e 1, 5 e 10% de $Al_2O_3-\alpha$ submicrométrica, sinterizadas a 800, 850, 900 e 950°C por 30 min.	63
Figura 19: Difratoogramas de raios X de composições tratadas termicamente por: a) LZS, 900°C; b) LZS + 5% $Al_2O_3-\alpha$, 800°C; c) LZS + 5% $Al_2O_3-\alpha$, 850°C;	

d) LZS + 5% Al ₂ O ₃ -α , 900°C; e) LZS + 5% Al ₂ O ₃ -α , 950°C por 30 min, respectivamente. (Z= ZrSiO ₄ ; Q=SiO ₂ (quartzo-β); D = Li ₂ Si ₂ O ₅ ;L= Li ₂ SiO ₃ ; S = LiAlSi ₃ O ₈).	64
Figura 20: Micrografias (MEV) da superfície de fratura de amostras da composição contendo LZS e 5% de Al ₂ O ₃ -α submicrométrica tratadas termicamente: a) 800°C/30 min; b) 850°C/30 min; c) 900°C/30 min; d) 950°C/30 min.	65
Figura 21: Micrografias (MEV) da superfície de fratura referentes a amostras das composições: a) LZS (0%Al ₂ O ₃); b) 1% Al ₂ O ₃ ; c) 5%Al ₂ O ₃ ; d) 10%Al ₂ O ₃ ; tratados termicamente a 900°C por 30 min.	66
Figura 22: Resistência à flexão de composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al ₂ O ₃ -α submicrométrica tratadas a 900°C por 30 min.	67
Figura 23: Condutividade elétrica de composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al ₂ O ₃ -α submicrométrica tratadas a 900°C por 30 min.	68
Figura 24: Condutividade térmica de composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al ₂ O ₃ -α submicrométrica, tratadas a 900°C por 30 min.	69
Figura 25: Coeficiente de expansão térmica linear (CETL) das composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al ₂ O ₃ tratadas a 800, 850, 900 e 950°C por 30 min.	70
Figura 26: Difractograma de raios X das composições sinterizadas a 950°C por 30 min contendo LZS e Al ₂ O ₃ -α submicrométrica, sendo: a = LZS, b=5%Al ₂ O ₃ , c=10% Al ₂ O ₃ , d= 20%Al ₂ O ₃ , e= 30%Al ₂ O ₃ .	71
Figura 27: Coeficiente de expansão térmica linear e curva de tendência em função da quantidade de alumina (%) adicionada ao vitrocerâmico LZS para amostras tratadas a 950°C por 120 min.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificações de LTCCs comerciais ^[16]	31
Tabela 2: Propriedades da Alumina ^[18]	32
Tabela 3: Principais vitrocerâmicos comerciais com indicação do sistema de origem, nome comercial, fases cristalinas mais importantes, propriedades e aplicações ^[26]	37
Tabela 4: Composições de LZS e Al ₂ O ₃ formuladas.....	45
Tabela 5: Composição química do precursor vitrocerâmico LZS.....	51
Tabela 6: Resumo das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas das composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al ₂ O ₃ - α submicrométrica tratadas a 900°C por 30 min em confronto com propriedades de LTCCs comerciais.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATD: Análise térmica diferencial
CETL: Coeficiente de expansão térmica linear
DRX: Difração de Raios X
HTCC: *High Temperature Co-fired ceramic*
ICDD: *International Centre For diffraction Data*
JCPDS: *Database Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
LABMAT: Laboratório de Materiais
LATESC: Laboratório de Termodinâmica Extração Supercrítica
LCM: Laboratório de Caracterização Microestrutural
LOM: Manufatura de Objetos Laminados
LZSA: $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
LTCC: *Low temperature Co-fired Ceramic*
LZS: $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$
MEV: Microscópio eletrônico de varredura
POLICOM: Laboratório de Polímeros e Compósitos
UNIMORE: *Università degli studi di Modena e Reggio Emilia*
u.a: unidades arbitrárias
VITROCER: Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos

Sumário

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 OBJETIVOS	29
1.1.1 Objetivo Geral.....	29
1.1.2 Objetivos Específicos	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
2.1 A TECNOLOGIA DAS CERÂMICAS CO-SINTERIZADAS À BAIXA TEMPERATURA	30
2.1.1 Propriedades das LTCCs	31
2.2 ALUMINA	32
2.3 VITROCERÂMICOS	33
2.3.1 Definição e características.....	33
2.3.2 Processamento de materiais vitrocerâmicos sinterizados	34
2.3.3 Propriedades e aplicações dos vitrocerâmicos.....	36
2.3.4 Os Sistemas $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (LZS) e $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA).....	36
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	40
3.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR VITROCERÂMICO (VIDRO) DO SISTEMA LZS	42
3.1.1 Obtenção do precursor vitrocerâmico	42
3.1.2 Caracterização do precursor vitrocerâmico	42
3.1.2.1 Análise química	42
3.1.2.2 Análise granulométrica	42
3.1.2.3 Análise estrutural	43
3.1.2.4 Densidade Real	43
3.1.2.5 Expansão térmica	43
3.2 ALUMINA ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$).....	43
3.2.1 Caracterização das partículas de Al_2O_3.....	44
3.2.1.1 Análise granulométrica	44
3.2.1.2 Análise cristalográfica	44
3.2.1.3 Densidade Real	44

3.2.1.4 Análises térmicas	44
3.3 FORMULAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO DE COMPOSIÇÕES DE LZS E DE LZS COM $Al_2O_3-\alpha$ SUBMICROMÉTRICA	45
3.3.1 Formulação e preparação das composições	45
3.3.1.1. Análises térmicas das composições	45
3.3.2 Obtenção dos corpos-de-prova	46
3.3.3 Sinterização e cristalização	47
3.3.4 Variação dimensional e densificação.....	47
3.3.5 Análise microestrutural.....	48
3.3.6 Caracterização cristalográfica.....	48
3.3.7 Caracterização mecânica	48
3.3.7.1 Resistência à flexão	48
3.3.8 Caracterização Elétrica.....	49
3.3.8.1 Condutividade elétrica	49
3.3.9 Caracterização térmica	49
3.3.9.1 Condutividade térmica.....	49
3.3.9.2 Coeficiente de expansão térmica linear (CETL).....	49
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR VITROCERÂMICO	51
4.1.1 Composição química, estrutura e densidade	51
4.1.2 Distribuição granulométrica dos pós	52
4.1.3 Coeficiente de expansão térmica linear.....	53
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ALUMINA	53
4.2.1 Estrutura e densidade	53
4.2.2 Distribuição granulométrica.....	54
4.2.3 Análises Térmicas	55
4.3 COMPOSIÇÕES	56
4.3.1 Análises térmicas das composições.....	56
4.3.2 Comportamento durante sinterização e cristalização	61
4.3.3 Estrutura e microestrutura.....	63

4.3.4 Propriedades dos compósitos	67
4.3.4.1 Propriedades mecânicas	67
4.3.4.2 Propriedades elétricas	68
4.3.4.3 Propriedades térmicas	69
4.3.5 Resumo das propriedades	73
5 CONCLUSÕES	75
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
REFERÊNCIAS	77
ANEXO	83

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de cerâmicas co-sinterizadas a baixas temperaturas (LTCC – Low Temperature Co-Fired Ceramics), usualmente inferior a 1000°C, empregada para produzir dispositivos microeletrônicos multicamadas, fabricados a partir de substratos cerâmicos, tem despertado o interesse da comunidade científica e industrial, nos últimos anos. Este fato deve-se principalmente as elevadas taxas de produtividade das indústrias de telecomunicações que cada vez mais possuem uma tendência à miniaturização^[1,2,3].

Contudo, a miniaturização está associada a elevados níveis de compactação de circuitos, proporcionando o aparecimento de sistemas de elevada complexidade, contendo cada vez mais elementos ativos^[3]. Nestes casos, o desenvolvimento de substratos densos sinterizados a baixas temperaturas, que possuam baixos coeficientes de expansão térmica e alta resistência mecânica, são fatores decisivos para um bom desempenho destes tipos de sistemas^[4,5].

A alumina (Al_2O_3) é um material cerâmico interessante para aplicações em HTCCs (High Temperature Co-Fired Ceramic), devido à sua baixa constante dielétrica e elevada condutividade térmica. No entanto, possui uma elevada temperatura de fusão tornando difícil a obtenção de um corpo denso abaixo de 1000°C para a possibilidade de aplicação em LTCCs^[3].

Todavia, os vitrocerâmicos são materiais que podem ser a solução em muitas situações devido ao seu elevado potencial aplicativo em consequência de sua boa resistência mecânica, química e à abrasão, elevada dureza, coeficiente de expansão térmica variável de acordo com a composição química, e possibilidade de sinterização com densidades relativamente elevadas (92-98%), a temperaturas em média inferiores a 1000°C. As características e propriedades dos materiais vitrocerâmicos dependem basicamente das propriedades intrínsecas e da morfologia dos cristais formados, da fase vítrea e da porosidade residuais. A fase cristalina, responsável por determinar as propriedades finais de um material vitrocerâmico, é controlada por meio da composição química do precursor vitrocerâmico (vidro) e por meio do ciclo de tratamento térmico aplicado. Desse modo, um número ilimitado de materiais vitrocerâmicos pode ser preparado por meio de processos usuais de fabricação de materiais cerâmicos, visto que a tecnologia mais recente de produção de vitrocerâmicos consiste na sinterização e cristalização de um compacto de pós do precursor vitrocerâmico.

Oliveira ^[6] pesquisou e desenvolveu um material vitrocerâmico sinterizado, processado a partir do pó, pertencente ao sistema LZS ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$), com propriedades interessantes, particularmente do ponto de vista de sua resistência mecânica e de suas relativamente altas durezas e resistências à abrasão e ao ataque químico. No entanto, os vitrocerâmicos obtidos, possuíam elevados coeficientes de expansão térmica linear, CETL ($8,8\text{-}10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) o que os tornavam incompatíveis com os suportes/substratos para cerâmicas de revestimento.

Alguns pesquisadores^[7,8] adicionaram Al_2O_3 ao LZS e devido à afinidade da Al_2O_3 com o lítio, cristais de espodumênio- β foram formados. Essa fase cristalina possui baixo CETL ($0,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), além de baixa condutividade térmica e elétrica.

Nesse contexto e baseado em testes preliminares e informações da literatura, foram preparadas, para este trabalho, composições (compósitos) com matriz vitrocerâmica do sistema LZS e partículas submicrométricas de Al_2O_3 , (0-40% vol.), portanto mais reativas, com o propósito de se estudar a influência da alumina na resistência mecânica, CETL e outras propriedades térmicas e elétricas (condutividades térmica e elétrica) de maneira que possibilite projetar materiais compatíveis para aplicações tipo LTCC onde o CETL é um dos principais requisitos de projeto.

Com este propósito, matérias-primas foram preparadas, selecionadas e analisadas quimicamente e os materiais obtidos caracterizados do ponto de vista de suas propriedades químicas, físicas e morfológicas.

Este trabalho de pesquisa foi estruturado e organizado apresentando inicialmente um capítulo introdutório seguido dos objetivos. Subsequentemente, são apresentados, em capítulo exclusivo, os procedimentos experimentais adotados, incluindo os materiais preparados e adquiridos para a produção das composições formuladas, processadas e caracterizadas. Na sequência são apresentados os resultados obtidos seguidos de suas discussões. Para finalizar o texto principal, é apresentado um capítulo contendo as conclusões do trabalho realizado. Em capítulos específicos são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas e os títulos dos trabalhos publicados e/ou submetidos à publicação (Anexo) no período.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo desta dissertação de mestrado está relacionado a síntese e caracterização de compósitos de vitrocerâmica do sistema LZS/ Al_2O_3 - α para aplicações na tecnologia LTCC, *Low Temperature Co-fired Ceramic* (cerâmica co-sinterizada à baixa temperatura).

1.1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Preparar e produzir, a partir de formulação selecionada na literatura, certa quantidade de frita do sistema LZS, para a produção de pós adequados para a obtenção de amostras e corpos-de-prova para análises e ensaios típicos de caracterização;
- b) Caracterizar e avaliar as principais propriedades do precursor vitrocerâmico (frita LZS) produzido, de maneira a se obter informações que permitam definir critérios para o processamento e a obtenção de vitrocerâmicos com propriedades adequadas;
- c) Caracterizar e avaliar as principais propriedades das partículas de alumina (Al_2O_3), a fim de obter informações que permitam definir critérios para o seu processamento;
- d) Definir qual a quantidade adequada de Al_2O_3 a ser adicionada à frita do sistema LZS, para obter composições que apresentem maiores densidades relativas quando sinterizadas a baixas temperaturas e medir o coeficiente de expansão térmica linear dos compósitos produzidos;
- e) Caracterizar as principais propriedades das composições, sinterizadas em diferentes temperaturas, por diferentes tempos, e avaliar os resultados, objetivando a seleção das propriedades mais adequadas para potencial produção de compósitos para a tecnologia LTCC.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A TECNOLOGIA DAS CERÂMICAS CO-SINTERIZADAS À BAIXA TEMPERATURA

A tecnologia das cerâmicas co-sinterizadas à baixa temperatura ou *low temperature co-fired ceramics* (LTCCs) foi desenvolvida originalmente por Hughes & Dupont na década de 80 para produção de circuitos eletrônicos militares^[9]. Esta tecnologia é empregada para produzir dispositivos microeletrônicos multicamadas, utilizando-se para isso lâminas cerâmicas (substratos) que são responsáveis pelo empacotamento microeletrônico. Esse empacotamento confere propriedades extremamente importantes aos dispositivos, como, suporte mecânico e hermeticidade^[1,2].

Devido à demanda por miniaturização no campo da eletrônica, os LTCCs surgiram com o objetivo de diminuir a temperatura de sinterização dos HTCC (*high temperature co-fired ceramic*) que utilizavam como matéria prima alumina e molibidênio, e, portanto, altas temperaturas de sinterização, que limitavam o uso de metais condutores com baixas temperaturas de fusão como o cobre e a prata^[11,12].

Esta tecnologia denomina-se de “baixa temperatura” porque o processo de sinterização ocorre a temperaturas inferiores a 1000°C. O termo “co-fired” refere-se à possibilidade de sinterização dos substratos cerâmicos juntamente com os conectores, condutores e componentes passivos (resistores, capacitores e indutores) depositados por meio de serigrafia formando um dispositivo indissociável. As LTCCs são também denominadas “cerâmicas verdes” devido ao fato de que são trabalhadas em seu estado não sinterizado^[12]. Por esse motivo, permite a geração de estruturas mecânicas com diversos tamanhos (de 25 µm a mm) de maneira simples^[13].

Após processamento individual das fitas, pelo processo de *tape casting* estas são sobrepostas e laminadas, obtendo-se um bloco único multicamada. Após sinterizada, gera um bloco rígido para a aplicação desejada (canais, sensores, válvulas)^[14].

As vantagens das LTCCs incluem: utilização de metais altamente condutores, baixa temperatura de sinterização (<1000°C), alta resolução de impressão, rugosidade superficial baixa, baixo coeficiente de expansão térmica, fácil de fabricar e barato para processar^[15].

2.1.1 Propriedades das LTCCs

O processamento à baixa temperatura ($<1000^{\circ}\text{C}$) de LTCCs pode ser conseguido com a utilização de três tipos principais de materiais para a fabricação dos substratos: compósitos vitrocerâmicos, misturas de vidros e sistemas de cerâmicos. Destes, o sistema de vitrocerâmico é o mais frequentemente utilizado^[15].

O principal interesse da indústria de LTCCs nos materiais vitrocerâmicos, se baseia exatamente na capacidade que esses apresentam em sinterizar e densificar a temperaturas abaixo de 1000°C , além do baixo coeficiente de expansão térmica linear.

Nos últimos anos, muitos grupos de investigação trabalham na modificação das matrizes cerâmicas com a finalidade de adaptar as características físicas e químicas dos materiais às suas necessidades, e buscar materiais que possam ser aplicados nessa tecnologia a fim de ajustar os coeficientes de expansão térmica entre componentes metálicos e os substratos, que devido às diferenças dos CETS podem gerar falhas e microfissuras na interface metal condutor/substrato^[4,5].

Existe uma grande variedade de LTCCs no mercado. A Tabela 1 mostra as principais especificações de materiais comerciais, fabricados a partir de vitrocerâmicos, utilizados como substratos em LTCCs.

Tabela 1: Especificações de LTCCs comerciais^[16].

<i>Propriedades</i>	<i>Dupont 951</i>	<i>Dupont 943</i>	<i>Ferro A6M</i>	<i>Ferro A6B</i>	<i>Heraeus CT2000</i>	<i>Heralock HL2000</i>
CETL ($\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$)	5,8	6,0	7,5	9-10	5,6	6,1
Resistência à Flexão (MPa)	320	230	>210	>210	310	>200
Condutividade Térmica (W/mK)	3,0	4,4	2,0		3,0	3,0
Retração Linear (%)	12,7	9,5	15,0	14,5	10,6	10,6
Condutividade Elétrica ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	10^{-12}	10^{-12}	10^{-12}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-13}

Uma ampla faixa de valores pode ser estabelecida com relação às propriedades requeridas para aplicação dos materiais em tecnologias LTCCs. No entanto, a densidade, a resistência mecânica, a

condutividade térmica e elétrica e o comportamento dilatométrico dos sinterizados devem ser observados e ajustados.

É importante que os materiais destinados a este tipo de aplicação atinjam a densificação completa, seguida de uma cristalização extensiva durante o tratamento térmico. Materiais vitrocerâmicos contendo porosidade ou um grau de cristalinidade reduzido teriam um fraco desempenho do ponto de vista das propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, impossibilitando a sua aplicação na tecnologia LTCC^[3].

Desta forma, a tecnologia LTCC encontra na etapa de co-sinterização um dos seus maiores desafios, uma vez que é nesta etapa que surgem alguns dos maiores problemas.

2.2 ALUMINA

A alumina (Al_2O_3), óxido de alumínio, é produzida sinteticamente a partir da bauxita, um minério natural que contém quantidades variáveis de hidróxido de alumínio. Em condições ambientais e até 2050°C (T_f), a alumina encontra-se em sua fase mais estável, o coríndon ou alumina- α ^[17].

Por suas qualificações tecnológicas e viabilidade econômica crescente, a alumina é utilizada em uma série de processos industriais, apresentando propriedades tais como alta dureza, boa resistência ao desgaste, excelente estabilidade contra ataques químicos e à oxidação e boa estabilidade térmica. Estas propriedades permitem a utilização da alumina como material abrasivo, revestimentos de fornos, suportes para catalisadores e membranas, componentes para implantes ortopédicos e odontológicos, aplicações nas áreas espaciais, aeroespaciais e HTCC^[18].

A Tabela 2 apresenta as principais propriedades da alumina.

Tabela 2: Propriedades da Alumina^[18]

<i>Propriedades</i>	
Densidade (g.cm^{-3})	3,4-3,7
CETL ($\times 10^{-60}\text{C}^{-1}$)	7,5-8,5
Resistência à flexão (MPa)	280-420
Condutividade térmica ($\text{W.m}^{-1}\text{k}^{-1}$)	30-40
Condutividade elétrica (S.cm^{-1})	10^{-12}
Constante dielétrica	9-10
Rigidez dielétrica (kV.mm^{-1})	10-17

A alumina é um material cerâmico atrativo para aplicações em HTCCs, devido à sua baixa constante dielétrica e elevada condutividade térmica. No entanto, possui temperatura de fusão elevada e é difícil obter-se corpos densos abaixo de 1000°C. Uma maneira de solucionar este problema seria adicionar a alumina a um material que sinterize a temperaturas menores, como no caso de vitrocerâmicos, formando um compósito. É importante perceber que a alumina possui uma grande afinidade pelo lítio formando alumino silicatos de lítio como o espodumênio-β (LiAlSi₂O₆) razão pela qual a matriz vitrocerâmica do sistema LZS foi escolhida.

2.3 VITROCERÂMICOS

2.3.1 Definição e características

Os vitrocerâmicos são materiais sólidos inorgânicos policristalinos contendo uma fase vítrea residual, obtidos a partir de vidros sujeitos à cristalização controlada^[19,20]. No entanto, vitrocerâmicos obtidos a partir de compactos de pós de seus precursores (vidros) e consolidados por sinterização e cristalização podem possuir, além da fase(s) cristalina e da fase vítrea residual, porosidade residual.

As primeiras tentativas de preparar materiais vitrocrystalinos foram feitas por Reamur em 1739, mas o problema da transformação controlada de um material vítreo em uma cerâmica policristalina foi resolvido nos laboratórios da Corning Glass Works (USA), por S.D. Stookey, somente em 1957. A técnica utilizada, que previa um primeiro tratamento térmico de nucleação seguido de cristalização, obteve grande sucesso, tanto no campo da pesquisa quanto na indústria, possibilitando a obtenção de materiais com propriedades interessantes do ponto de vista estético e tecnológico^[21].

Os vitrocerâmicos são materiais relativamente novos, com aplicações em diferentes setores da indústria, devido as suas características específicas e propriedades que variam dentro de grandes intervalos^[22].

As características dos materiais vitrocerâmicos dependem, basicamente, das propriedades intrínsecas dos cristais (morfologia, quantidade, tamanho e distribuição) e da fase vítrea residual formada e também da porosidade residual que constitui os vitrocerâmicos sinterizados. O tipo de fase cristalina e as propriedades dos materiais vitrocerâmicos podem ser controlados, portanto, pela composição

química do precursor vitrocerâmico e do tratamento térmico aplicado (sinterização e cristalização)^[23,24,25].

De acordo com a principal fase cristalina presente, pode-se classificar os vitrocerâmicos em seis grupos^[23].

a) quartzo- β : com composição química similar à dos vitrocerâmicos contendo espodumênio- β , é caracterizado por apresentar cristais muito pequenos (solução sólida de quartzo- β), os quais conferem transparência e baixíssimo coeficiente de expansão térmica linear. A temperatura de tratamento térmico é limitada a 900°C, pois temperaturas superiores transformariam o quartzo- β em espodumênio- β . Como agente nucleantes são utilizados TiO₂ e ZrO₂. São adequados à fabricação de espelhos de telescópio e podem ser usados como utensílios para assar alimentos;

b) cordierita: vitrocerâmicos à base de cordierita (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) são caracterizados por apresentarem elevada resistência mecânica e resistividade elétrica, sendo utilizados como cápsula de antenas de radares e para contenção de pontas de mísseis.

c) micas: esses vitrocerâmicos são constituídos de micas de vários tipos, todas contendo flúor. Devido às estruturas dos cristais de mica (em forma de lâminas), esses vitrocerâmicos podem ser usados com tolerâncias dimensionais relativamente estreitas ($\pm 0,01$ mm).

d) silicatos de lítio: esses vitrocerâmicos são fotossensíveis. A cristalização é induzida pela luz ultravioleta devido à presença de CeO₂ que age como sensibilizante e da prata metálica que age como nucleante de cristais de metasilicato de lítio (Li₂SiO₃). O disilicato de lítio (Li₂Si₂O₅) é outra fase cristalina que normalmente está presente nessa classe de vitrocerâmicos.

e) vitrocerâmicos à base de escórias siderúrgicas: obtidos a partir de escórias, estes materiais vitrocerâmicos são utilizados devido a sua elevada resistência à abrasão, para pavimentação e, em geral, como material de construção (sobretudo industrial).

f) espodumênio- β : os vitrocerâmicos a base de espodumênio- β (Li₂O.Al₂O₃.nSiO₂) são obtidos pela nucleação a 780°C e sucessivo tratamento térmico de crescimento de cristais a 1125°C. A nucleação pode ser promovida pelo TiO₂. Esses vitrocerâmicos têm sua principal aplicação em utensílios usados para assar alimentos.

2.3.2 Processamento de materiais vitrocerâmicos sinterizados

As propriedades dos vitrocerâmicos dependem da composição química e, da microestrutura resultante. Portanto, na fabricação de

vidros projetados para a produção de materiais vitrocerâmicos sinterizados, é importante observar alguns cuidados especiais em cada etapa do processo^[26].

As matérias-primas, devidamente selecionadas para atender uma determinada composição química, são misturadas a seco e fundidas, e o líquido homogêneo obtido é vazado em água para a obtenção de uma frita do precursor vitrocerâmico. A frita é moída, geralmente, a úmido, de modo que os pós resultem em tamanhos médios de partículas entre 5 e 20 μm . Os pós obtidos são granulados a úmido com a adição de agentes plastificantes/ligantes e/ou defloculantes de maneira que resultem adequados para o processo de conformação/compactação. Diversas formas de processamento têm sido estudadas, tais como compactação uniaxial^[27], extrusão^[27,28], moldagem por injeção^[27,29] e laminação^[30]. Dentre as aplicações de maior interesse, pode-se mencionar a aplicação de uma fina camada desse material como proteção ao desgaste^[31], como filtros^[32] e, mais recentemente, como placas na indústria eletrônica^[33].

Operações de acabamento, algumas vezes, são requeridas após a etapa de conformação, quando se tratar de vitrocerâmicos obtidos pelo processo clássico da tecnologia do vidro. Por outro lado, os vitrocerâmicos sinterizados, após processo de conformação, são tratados termicamente tal que a sinterização e a cristalização normalmente ocorrem em um único ciclo. Algumas vezes, quando são adicionados ligantes orgânicos para melhorar a resistência a verde dos compactos de pós, deve-se prever uma etapa de eliminação (queima: $\sim 300\text{-}400^\circ\text{C}$) desses ligantes antes que ocorra o processo de densificação do material. A sinterização, nesse caso, ocorre por fluxo viscoso.

A cristalização dos vidros é um fenômeno que está relacionado, do ponto de vista termodinâmico, com a diminuição da energia livre do sistema. O mecanismo relacionado ao fenômeno da nucleação cristalina pode ser de tipo homogêneo ou heterogêneo. Quando a nucleação dos cristais acontece de maneira homogênea, a composição química do cristal formado é a mesma do precursor vitrocerâmico. No entanto, quando a nucleação dos cristais se produz de modo heterogêneo, estes apresentam composição química diferente do precursor vitrocerâmico. Nesse caso, a nucleação se origina na superfície de impurezas, em partículas introduzidas como agente de nucleação e também na superfície livre do material. Na prática, a nucleação de cristais é produzida majoritariamente de maneira heterogênea, pois a energia de ativação envolvida, nesse caso, é sempre menor e, no limite, é igual àquela necessária para a nucleação homogênea^[34].

A cristalização pode ocorrer na superfície quando os cristais crescem perpendicularmente à superfície e volumétrica quando os cristais são nucleados uniformemente em todo o volume do material. Nesse caso, a nucleação pode ser também heterogênea. A cristalização de superfície ocorre mais facilmente porque a superfície é mais suscetível à contaminação e à mudança de composição devido à evaporação seletiva; enquanto a cristalização volumétrica requer um maior grau de super-resfriamento. Uma importante consequência do mecanismo de cristalização ser do tipo de superfície é que a sinterização do vitrocerâmico é melhorada^[35], na cristalização volumétrica há um aumento da viscosidade do sistema, piorando a sinterabilidade.

A introdução de agentes de nucleação pode induzir à cristalização, ao longo de todo o volume do material, e aumenta o número de núcleos formados por unidade de volume e de tempo. Os vidros, especialmente aqueles formulados para serem convertidos em vitrocerâmicos, requerem geralmente um ou mais ciclos de tratamentos térmicos. A taxa de aquecimento e o tempo de tratamento a diferentes temperaturas assumem um papel importante na nucleação e no desenvolvimento da fase cristalina desejada e, portanto, na microestrutura resultante. Quando ocorre a cristalização de um vidro, sua densidade aumenta e por consequência, o vitrocerâmico se contrai. Essa contração é geralmente pequena, da ordem de 1 a 5% do volume, e devem-se ter cuidados durante o processamento para garantir uniformidade do produto^[26].

2.3.3 Propriedades e aplicações dos vitrocerâmicos

O conjunto de propriedades inerentes aos cristais formados a partir do precursor vitrocerâmico determina, por sua vez, o potencial de aplicação dos vitrocerâmicos. Entre as características mais interessantes desses materiais, incluem-se baixos coeficientes de expansão térmica linear, transparência ótica, elevada resistência química e mecânica e ao desgaste por abrasão, além de boa tenacidade.

A escolha do sistema vitrocerâmico, o desenvolvimento da morfologia dos cristais e a microestrutura nas fases do processo determinam o comportamento do material para uma aplicação.

Durante os últimos 30 anos, uma grande quantidade de materiais vitrocerâmicos foi introduzida no mercado. A Tabela 3 apresenta alguns dos mais importantes materiais vitrocerâmicos comerciais, com indicações de suas principais fases cristalinas, propriedades e aplicações^[26].

Tabela 3: Principais vitrocerâmicos comerciais com indicação do sistema de origem, nome comercial, fases cristalinas mais importantes, propriedades e aplicações^[26]

Sistema	Nome comercial	Fase cristalina	Propriedades	Aplicações
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Pyroceram (9608)	espodumênio- β	Material opaco com baixo coef. de expansão e quimicamente durável	Utensílios de cozinha resist. ao choque térmico e ao calor, etc.
	Fotoceram	Metassilicato de lítio e dissilicato de lítio	Material opaco, com excelentes propriedades dielétricas e boa resistência mecânica e química.	Pequenos componentes de precisão, etc.
	Cer-vit	Quartzo- β	Pode ser transparente ou opaco. Coef. de expansão térmico muito baixo, alta resistência ao choque térmico, boa resistência mecânica e química.	Muitas aplicações. espelhos, componentes de telescópios, ópticos em geral, lasers, placas de aquecimento para alimentos, etc.
$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Pyroceram (9606)	Cordierita	Elevada resistência mecânica, opaco, excelente propriedade elétricas, elevada resistência à abrasão, transparente a ondas de radar.	Cápsulas de mísseis, cápsulas de radares, antenas de micro-ondas.
	Slagceram	Wollastonita, anortita, diopsita.	Alta resistência mecânica e ao desgaste abrasivo.	Pavimentos que necessitam de elevada resistência ao desgaste abrasivo.

2.3.4 Os Sistemas $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (LZS) e $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA)

Os vitrocerâmicos pertencentes ao sistema LZS apresentam uma série de interessantes propriedades técnicas tais como elevada resistência mecânica, elevada dureza na superfície, elevada resistência à abrasão e química, boa resistência ao choque térmico, entre outras que podem variar dependendo da composição química e das condições de tratamentos térmicos empregados^[6].

O vitrocerâmico do sistema LZS é obtido por sinterização do pó do precursor vitrocerâmico, mediante aplicação de um único ciclo de tratamento térmico (sinterização e cristalização). Isso acontece devido à elevada energia de superfície das partículas do pó de vidro, que exerce um efeito catalítico na etapa de sinterização e cristalização.

Oliveira^[6] investigou amplamente esse sistema ternário, variando a composição de ZrO_2 entre 0 e 13,04% molar para vidros de relação molar $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ de 70/30 a 78/22. Oliveira experimentou várias adições de ZrO_2 a um vidro do Sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ e concluiu que o teor molar de ZrO_2 de 13% representa o limite máximo de solubilidade permitido desse óxido nesse sistema, sem formar silicato de zircônio cristalino no precursor vitrocerâmico.

Oliveira^[6] observou, ainda, que o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ resulta em um aumento da viscosidade do sistema induzindo à cristalização de silicatos de zircônio e de lítio em uma temperatura bem definida (cerca de 900°C para composições contendo ~11% em mol de ZrO_2).

Pesquisadores^[36], investigaram a cinética de cristalização de um vidro de composição molar igual a $22,6\text{Li}_2\text{O}.11,4\text{ZrO}_2.66,0\text{SiO}_2$. Essa composição apresentou temperatura de transição vítrea em torno de 600°C e um pico de cristalização em torno de 860°C. A esse pico de cristalização está associada à formação das fases silicato de zircônio e dissilicato de lítio, que são responsáveis pelas boas propriedades desse material. A cristalização dessas fases no sistema investigado ocorre sem a adição de qualquer agente nucleante. Com base nos resultados obtidos, concluíram que o vitrocerâmico produzido e investigado tem grande potencial para a aplicação em superfícies sujeitas a intenso desgaste por abrasão, como é o caso de pavimentos cerâmicos já que sua dureza e resistência ao desgaste é superior a do quartzo. Tais características, de elevadas durezas e resistências ao desgaste por abrasão e a ataques químicos, estão relacionadas, sobre tudo, aos cristais de silicato de zircônio formados durante a etapa de cristalização.

Teixeira^[37] aperfeiçoou o processamento do material vitrocerâmico do sistema LZS, que, a partir dos resultados de testes de usinagem, se mostrou adequado para ser utilizado como ferramenta de corte com geometria definida na usinagem de bronze.

Com a finalidade de melhorar as propriedades do LZS, Oliveira et al.^[7] estudaram o efeito da adição de partículas micrométricas de Al_2O_3 (5 μm) numa matriz vítrea de LZS (10 μm). Amostras sinterizadas a 900°C por 45 min (*fast firing*) apresentavam, além dos silicatos de lítio e de zircônio, o espodumênio- β que é uma fase cristalina cerâmica que possui um baixo coeficiente de expansão térmica ($0,7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), baixas condutividades térmica e elétrica (2 W/m.K, 10^{-9} S/cm respectivamente).

Percebendo que com a adição de partículas de reforço de alumina é possível reduzir o coeficiente de expansão térmica linear de compósitos vitrocerâmicos e com a finalidade de obter esmaltes vitrocerâmicos compatíveis com suportes cerâmicos para cerâmicas de revestimento, Montedo^[8] modificou o sistema LZS, substituindo parcialmente a zircônia por alumina obtendo, por processo de fusão, composições vitrocerâmicas do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) que apresentaram menor CETL ($4-6 \times 10^{-60} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) que o sistema LZS já que durante cristalização ocorre à formação do espodumênio- β a qual é uma das principais fases cristalinas além de silicatos de lítio e de zircônio.

Gomes^[33] obteve laminados de LZSA por manufatura de objetos laminados (LOM) com constante dielétrica e tangente de perda de 8,61 e 0,004 respectivamente, indicando potencial de aplicação em LTCCs.

Montedo et al.^[38], estudando a cinética de sinterização em composição vitrocerâmica do sistema LZSA, constataram que amostras sinterizadas a 800°C por 10 min têm potencial para aplicação em LTCCs. De fato, estudos realizados por Montedo et al.^[39] em amostras vitrocerâmicas de LZSA sinterizadas a 850°C por 10 min apresentaram baixos CETL ($2,38 \times 10^{-60} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), baixa constante dielétrica (9,97) e tangente de perda de 0,3% para 1 MHz.

Assim, seguindo os exemplos dos trabalhos de Oliveira^[7] e de Montedo^[8], mas utilizando partículas de alumina com dimensões menores, vislumbrou-se com este trabalho a possibilidade de formação *in situ* da fase cristalina espodumênio- β em quantidades variáveis em função da quantidade de alumina adicionada esperando obterem-se assim materiais com coeficientes de expansão térmica linear dentro de uma ampla faixa permitindo desta maneira estabelecer-se uma curva de tendência do CETL, que entre outras informações pode definir as propriedades mais adequadas para uma aplicação específica como no caso de materiais para a tecnologia LTCC.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a realização desta dissertação foi utilizada, principalmente a estrutura de laboratórios disponibilizada pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), como:

- a) VITROCER- Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos
- b) CERMAT- Núcleo Pesquisa de Materiais Cerâmicos e Vidros
- c) POLICOM- Laboratório de Polímeros e Compósitos
- d) LABMAT- Laboratório de Materiais
- e) LCM- Laboratório de Caracterização Microestrutural
- f) LATESC- Laboratório de Termodinâmica e extração Supercrítica

O fluxograma da Figura 1 apresenta as principais etapas envolvidas na realização deste trabalho de pesquisa.

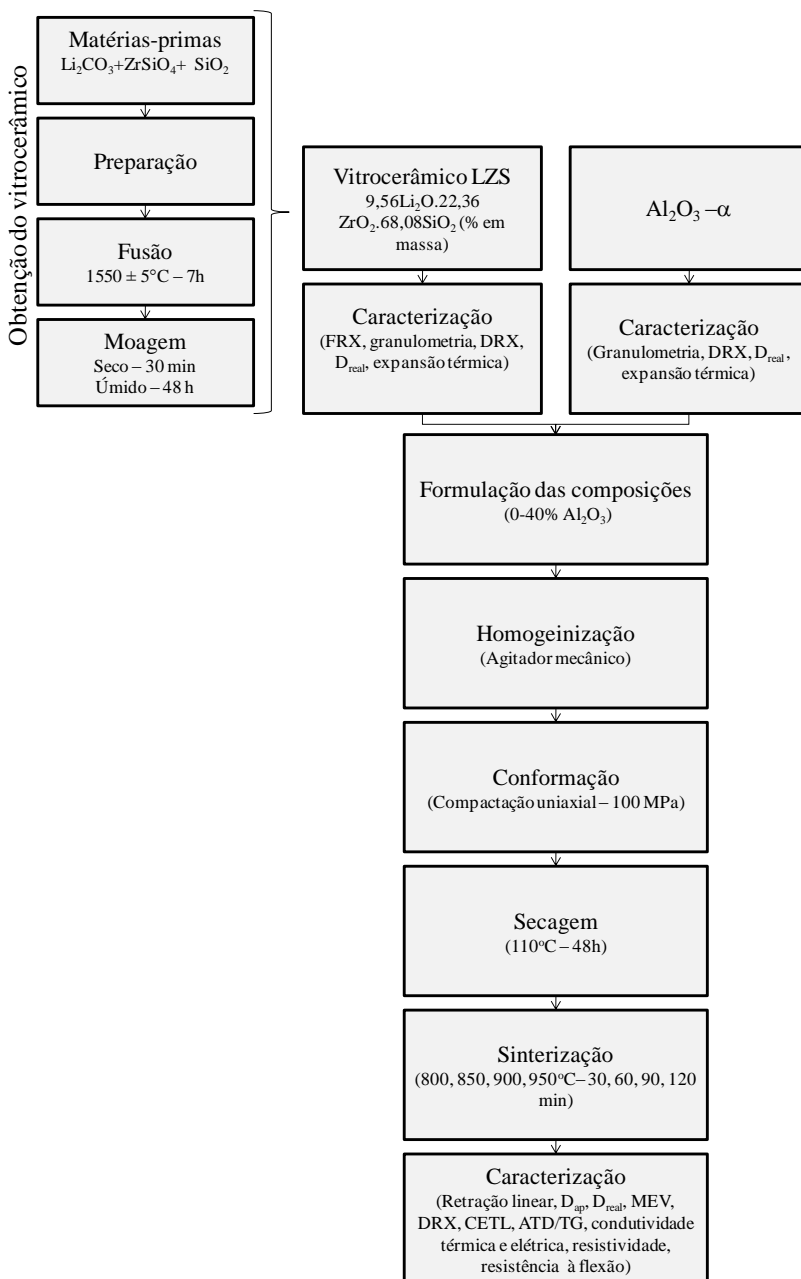


Figura 1: Fluxograma das principais etapas desenvolvidas neste trabalho.

3.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR VITROCERÂMICO (VIDRO) DO SISTEMA LZS

3.1.1 Obtenção do precursor vitrocerâmico

Uma batelada de um vidro de composição/formulação $19,58\text{Li}_2\text{O}$. $11,10\text{ZrO}_2$. $69,32\text{SiO}_2$ (% em mol) foi preparada, a partir de matérias-primas disponíveis comercialmente, carbonato de lítio (Li_2CO_3), silicato de zircônio (ZrSiO_4) e quartzo (SiO_2). A batelada, para produzir aproximadamente 2 kg de vidro, foi introduzida em cadinho de platina e fundida a $1550 \pm 5^\circ\text{C}$, em forno elétrico, por 7 h. O fundido foi vazado em água e as fritas obtidas foram secas em estufa a $110 \pm 5^\circ\text{C}$. Uma pequena quantidade do fundido foi vertido em molde de cobre para obtenção de um bastão para análise dilatométrica. A frita obtida (vidro) foi, então, colocada em um jarro revestido de porcelana, contendo bolas de alumina e moída a seco em um moinho de alta energia (tipo periquito), por 30 min. O pó obtido foi passado em peneira de malha 270 mesh (53 μm). O pó peneirado foi colocado em um moinho cilíndrico rotativo (tipo gira jarro) com bolas de alumina e água, permanecendo por 48 h, até que o tamanho médio de partícula fosse de 5 a 10 μm . Posteriormente, a suspensão foi seca em estufa a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ por 2 h e desagregada.

3.1.2 Caracterização do precursor vitrocerâmico

O precursor vitrocerâmico foi caracterizado por meio de análise química, análise granulométrica, análise estrutural, medidas de densidade real e de expansão térmica.

3.1.2.1 Análise química

A análise química da composição do precursor vitrocerâmico foi realizada por meio da técnica de fluorescência de raios X, em um equipamento Philips, modelo PW 2400 com tubo de 3 kW e alvo de ródio. A fração de lítio foi determinada por absorção atômica em um equipamento da marca Unican, modelo 969.

3.1.2.2 Análise granulométrica

Para determinar a distribuição e o tamanho médio de partículas do precursor vitrocerâmico foi utilizado um analisador de tamanho de

partículas de varredura a laser, modelo CILAS 1064L. As amostras foram preparadas na forma de suspensão (amostra + água), com 10% em massa de sólidos e submetidos à agitação para completa desaglomeração das partículas. Uma porção de suspensão foi, então, inserida no equipamento e realizada a leitura para determinação da distribuição de tamanho das partículas.

3.1.2.3 Análise estrutural

Para investigar a natureza amorfa do precursor vitrocerâmico, foi utilizado um difratômetro de raios X (Philips, modelo X'Pert). Os parâmetros de análises foram:

- a) radiação = $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$;
- b) tensão = 40 kV;
- c) corrente elétrica = 30 mA;
- d) passo = $0,02^\circ$;
- e) tempo por passo = 2 s
- f) ângulo de varredura (2θ) = $03 - 80^\circ$.

3.1.2.4 Densidade Real

A densidade real do precursor vitrocerâmico foi determinada por picnometria gasosa (hélio), utilizando um equipamento AccuPyc 1330, Micromeritics, Norcross, GA.

3.1.2.5 Expansão térmica

A curva de expansão térmica foi obtida, a partir do vidro não tratado termicamente, na forma de um bastão (~25 mm de comprimento com 5 mm de diâmetro). Essa curva foi utilizada para determinar o coeficiente de expansão térmica linear do vidro LZS (CETL), na faixa de temperatura de 26-500°C, e as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de amolecimento (T_s). Para se obter essa curva foi utilizado um dilatômetro Netzsch, DIL 402 C. O ensaio foi realizado em atmosfera oxidante (ar) a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.2 ALUMINA ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$)

A Alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) disponível comercialmente como Aerodisp w 470 (EVONIK), é uma suspensão aquosa de partículas de alumina contendo 70% em volume de sólidos.

3.2.1 Caracterização das partículas de Al_2O_3

Uma amostra da suspensão da alumina adquirida foi seca em estufa a 110°C até massa constante. Subseqüentemente, a amostra seca foi caracterizada por meio de análise granulométrica, análise estrutural, medida de densidade real e análise térmica.

3.2.1.1 Análise granulométrica

Para determinar a distribuição e o tamanho médio das partículas de alumina, foi utilizado um analisador de tamanho de partículas Nano ZetaSizer, modelo ZEN 3600 da Malvern. As amostras foram preparadas na forma de suspensão (amostra + água+ dispersante), com 1% em massa de sólidos, e 0,01% de dispersante poliacrilato de amônio e submetidas à agitação para completa desaglomeração das partículas. Uma porção de suspensão foi, então, inserida no equipamento e realizada a leitura.

3.2.1.2 Análise cristalográfica

Para investigar as reflexões associadas às fases cristalinas da alumina, foi utilizado um difratômetro de raios X conforme o citado no item 3.1.2.3.

3.2.1.3 Densidade Real

A densidade das partículas de alumina foi determinada por picnometria ao hélio, utilizando um equipamento AccuPyc 1330, Micromeritics, Norcross, GA.

3.2.1.4 Análises térmicas

A curva de retração térmica linear da alumina foi obtida por meio de um dilatômetro ótico (Expert System solutions, Misura ODHT) com temperatura de operação até 1500°C . Os corpos-de-prova utilizados (2x3 mm) foram aquecidos até 1450°C com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera oxidante (ar).

A curva de expansão térmica foi obtida, a partir de aluminas tratadas termicamente a 1250°C por 60 min. A amostra foi aquecida a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1000°C . A curva obtida foi utilizada para determinar o coeficiente de expansão térmica linear (CETL), na faixa de temperatura

de 26-500°C. Para se obter essa curva foi utilizado o mesmo equipamento utilizado para a determinação da retração térmica linear. Neste caso os pós foram compactados a 10 MPa tal que corpos-de-prova com dimensões nominais 50x5x5 mm foram obtidos e utilizados nos testes.

3.3 FORMULAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO DE COMPOSIÇÕES DE LZS E DE LZS COM $Al_2O_3-\alpha$ SUBMICROMÉTRICA

3.3.1 Formulação e preparação das composições

Com o auxílio de uma balança digital (Shimadzu BL200, precisão 0,1 g) foram pesadas as porções relativas (Tabela 4) de pós do precursor vitrocerâmico LZS obtido e da Al_2O_3 submicrométrica. Cada composição foi homogeneizada ($T=22^\circ C$) a úmido (60% vol. de água) em um agitador mecânico de hélices (IKA RW 200 digital), seca em estufa a $110^\circ C$ por 48 h e desagregada. Essas composições foram elaboradas para definir as quantidades de Al_2O_3 a serem adicionadas ao precursor vitrocerâmico do sistema LSZ com base no comportamento das amostras das composições com relação, sobretudo, as suas sinterabilidade, densidades relativas e fases cristalinas formadas como será apresentado e discutido nas seções subsequentes.

Tabela 4: Composições de LZS e Al_2O_3 formuladas.

LZS (% vol.)	Al_2O_3 (% vol.)
100	0
99	1
95	5
90	10
85	15
80	20
75	25
70	30
60	40

3.3.1.1. Análises térmicas das composições

Uma amostra de cada composição preparada foi aquecida em um dilatômetro ótico (Expert System solution, Misura ODHT) tal que

curvas de retração térmica linear foram obtidas. As amostras foram aquecidas até a fusão, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera oxidante (ar). A partir dessas curvas, foi possível determinar as temperaturas de início e de fim do processo de densificação, em termos de retração, dos compactos das composições formuladas o que permitiu, em um primeiro momento, a seleção das amostras que apresentaram maior retração em menores temperaturas.

Por meio de um equipamento Netzsch, STA EP 409, foram obtidas as curvas de análise térmica diferencial (ATD) das composições formuladas. A partir das mesmas, foi possível determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_c) e de fusão (T_f), e as reações físico-químicas que ocorrem com os materiais, quando tratados termicamente. As análises foram realizadas em atmosfera oxidante (ar), com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em um intervalo de temperatura compreendido entre 25 e 1100°C, usando-se um cadinho de alumina vazio como material de referência.

3.3.2 Obtenção dos corpos-de-prova

As composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al_2O_3 submicrométrica, foram prensadas uniaxialmente por meio de uma prensa hidráulica (Bovenau P10 ST) em matrizes de aço, com diferentes geometrias, a 100 MPa, visando à obtenção de corpos-de-prova para fins específicos e com as seguintes dimensões:

- a) corpos-de-prova com diâmetros e alturas nominais de 10 e 6 mm, utilizados para os ensaios de retração térmica linear, densidade, difração de raios X (DRX) e microscopia MEV;
- b) corpos-de-prova na forma de paralelepípedos com dimensões nominais de 6x12x46 mm, utilizados em ensaio de flexão;
- c) corpos-de-prova com diâmetro e altura nominais de 30 e 8 mm, utilizados para ensaios de condutividade térmica e elétrica;
- d) corpos-de-prova na forma de paralelepípedos com dimensões nominais de 50x5x5 mm para ensaios de expansão térmica.

3.3.3 Sinterização e cristalização

Os corpos-de-prova obtidos foram secos em estufa a 110°C, por 2 h. Posteriormente, foram tratados termicamente (sinterização/cristalização) nas temperaturas de 800, 850, 900 e 950°C, durante diferentes intervalos de tempo (30, 60, 90 e 120 min), com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriados até a temperatura ambiente. Para o tratamento térmico (sinterização/cristalização) foi utilizado um forno elétrico Jung, modelo 0213 com controlador J200.

3.3.4 Variação dimensional e densificação

A fim de determinar a retração térmica linear das composições, tratadas termicamente, foram utilizados cinco corpos-de-prova, citados na letra (a) do item 3.3.2, para cada condição de tratamento térmico. As dimensões dos corpos-de-prova foram medidas antes e depois da sinterização/cristalização, com auxílio de um paquímetro digital (Mitutoyo, CD-6" CSX-B) com 0,01 mm de resolução. A retração térmica linear foi calculada por meio da Equação 1.

$$R_t = \left(\frac{L_f - L_i}{L_i} \right) \cdot 100 \dots \dots \dots (1)$$

Em que: R_t é a retração térmica linear (%), L_i é a medida da altura da amostra não tratada termicamente (mm) e L_f é a medida da altura da amostra sinterizada/cristalizada (mm).

A densidade aparente foi medida, aplicando-se o princípio de Arquimedes com imersão em água a 22°C, utilizando-se um equipamento Shimadzu Ax200 com precisão de 0,001 g equipado com kit para medição da densidade SMK 401. A densidade real de cada amostra foi determinada por picnometria ao gás hélio, utilizando-se um equipamento AccuPyc 1340, Micromeritics, (USA). A densidade relativa foi calculada, relacionando as medidas de densidade aparente e real das amostras conforme a Equação 2.

$$D_{rel} = \left(\frac{D_{ap}}{D_{real}} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

Em que: D_{rel} é a densidade relativa (%), D_{ap} é a densidade aparente (g/cm^3) e D_{real} é a densidade real do sólido (g/cm^3). Portanto, a porosidade de cada uma das amostras pode ser calculada por meio da Equação 3.

$$P (\%) = (1 - D_{rel}) \cdot 100 \quad (3)$$

Em que: P é a porosidade (%).

3.3.5 Análise microestrutural

As micrografias das composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al_2O_3 submicrométrica, tratadas termicamente a 800, 850, 900 e 950°C por 30 min, foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura, MEV (Philips, modelo XL-30). Os corpos-de-prova foram fraturados e após lavagem e secagem, todos foram recobertos com um fino filme de ouro (Au) e, então, levados ao MEV para análise da porosidade.

3.3.6 Caracterização cristalográfica

Com o intuito de analisar as fases cristalinas formadas nas amostras, após as diferentes condições de tratamento térmico, foi utilizado um difratômetro de raios X, já descrito no item 3.1.2.3 (Análise estrutural). Para identificação das fases cristalinas formadas, utilizou-se o banco de dados *JCPDS*.

3.3.7 Caracterização mecânica

3.3.7.1 Resistência à flexão

Ensaio de flexão a três pontos foram realizados numa máquina EMIC, modelo DL 2000, com célula de carga de 2000 Kgf. O corpo-de-prova foi posicionado, de tal forma que a carga fosse aplicada no centro do mesmo, com velocidade de carregamento de 1 mm/min. A equação 4 foi utilizada para calcular a resistência à flexão (σ_f).

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (4)$$

Em que: σ_f é a resistência à flexão (MPa), F é a carga no momento da fratura (N), L é a distância entre apoios (mm), b é a largura (mm) e h é a espessura do corpo-de-prova (mm).

Foram submetidos ao ensaio, 8 corpos-de-prova citados na letra (d) do item 3.3.2 contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al_2O_3 submicrométrica, tratadas termicamente a 900°C por 30 min.

3.3.8 Caracterização Elétrica

3.3.8.1 Condutividade elétrica

Para análise da condutividade elétrica corpos-de-prova das composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al_2O_3 , tratadas termicamente a $900^\circ C$ por 30 min, utilizou-se uma fonte de corrente Keithley 6220 e um eletrômetro Keithley Model 6517A para medir a diferença de potencial. Uma corrente constante foi aplicada na amostra. A voltagem e a corrente são medidas e a condutividade é calculada por meio da equação 5.

$$\sigma = \frac{4wI}{\pi vd^2} \quad (5)$$

Onde, σ é a condutividade elétrica da amostra ($S.cm^{-1}$), w é a espessura da amostra (cm), I é a corrente aplicada (A), V é a tensão medida (V) e d é o diâmetro interno do eletrodo/cilindro (cm).

As medidas foram realizadas pelo método das duas pontas. Este método deve ser aplicado apenas para materiais homogêneos e com alta resistividade ($\rho > 10^8 \Omega.cm$).

3.3.9 Caracterização térmica

A caracterização térmica das composições tratadas termicamente consistiu de medidas da condutividade térmica e do coeficiente de expansão térmica linear (CETL).

3.3.9.1 Condutividade térmica

A condutividade térmica (k) das composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al_2O_3 submicrométrica, tratadas termicamente a $900^\circ C$ por 30 min, foi medida por meio do equipamento: TCi Thermal Conductivity Analyzer, do fabricante C-THERM TECHNOLOGIES.

3.3.9.2 Coeficiente de expansão térmica linear (CETL)

O coeficiente de expansão térmica linear (CETL) das composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al_2O_3 submicrométrica, tratadas termicamente a diferentes temperaturas 800, 850, 900 e $950^\circ C$ por 30 min, foi calculado a partir de curvas de expansão térmica

produzidas em um dilatômetro Expert system solutions, Misura ODHT a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera oxidante (ar). O coeficiente de expansão térmica linear foi calculado no intervalo de temperatura compreendido entre 26 e 500°C . Os corpos-de-prova utilizados estão descritos na letra (d) do item 3.3.2.

Com a finalidade de se obter uma curva de tendência que possa descrever o comportamento do coeficiente de expansão térmica em função da quantidade de alumina adicionada, todas as composições foram tratadas termicamente a 950°C por 120 min. Esta temperatura e tempo de tratamento térmico foram selecionados a fim de garantir a formação de todas as fases cristalinas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos neste trabalho de dissertação de mestrado.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR VITROCERÂMICO

4.1.1 Composição química, estrutura e densidade

A Tabela 5 apresenta o resultado da análise química referente ao precursor vitrocerâmico LZS utilizado neste trabalho. Como pode ser verificado pela análise dessa tabela, existe uma pequena diferença entre os valores de composição química teórica e analisada do pó de vidro LZS. Pode-se observar, uma pequena diminuição nos percentuais referentes aos óxidos de lítio, zircônio e silício, em decorrência dos óxidos associados às matérias-primas utilizadas. No caso do óxido de alumínio, a contaminação pode, ainda, estar associada ao processo de moagem do pó de vidro, já que foram utilizadas esferas de alumina nesse processo. Mesmo assim, esses óxidos, em pequenas quantidades, aparentemente, não afetaram o desempenho esperado do vitrocerâmico LZS, pois a estrutura, a microestrutura e as propriedades, que serão apresentadas no decorrer deste trabalho, não foram afetadas, já que a pureza do material obtido é superior a 99%.

Tabela 5: Composição química do precursor vitrocerâmico LZS.

Óxidos constituintes	Composição do vidro (%massa)	
	Teórica ^[6]	Analisada
Al ₂ O ₃	---	0,37
CaO	---	0,01
Fe ₂ O ₃	---	0,05
K ₂ O	---	0,03
Li ₂ O	9,56	9,45
Na ₂ O	---	0,03
SiO ₂	68,1	67,7
TiO ₂	---	0,07
ZrO ₂	22,4	22,3
Total	100,0	100,0

A Figura 2 mostra o padrão de DRX do pó de vidro LZS. O difratograma de raios X mostrado nesta Figura exibe uma banda em torno de 23° , característica de fase amorfa.

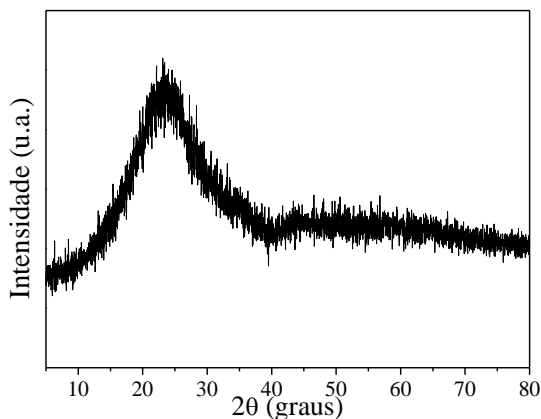


Figura 2: Difratograma de raios X do pó de vidro LZS.

A densidade real medida do precursor vitrocerâmico foi $D_{\text{real}}=2,67\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ e está coerente, já que a calculada segundo Appen (NAVARRO, 1991) foi de $2,68 \text{ g/cm}^3$.

4.1.2 Distribuição granulométrica dos pós

A Figura 3 apresenta a distribuição granulométrica do pó de vidro LZS, após o processo de moagem.

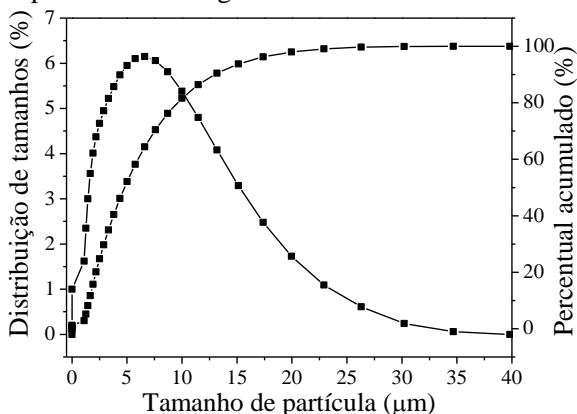


Figura 3: Curva de distribuição granulométrica do pó de vidro LZS.

Observa-se a partir da Figura 3 que o pó de vidro LZS apresentou uma distribuição de tamanho de partículas uniforme (monomodal), com tamanho médio de partícula (d_{50}) em torno de 5,0 μm .

4.1.3 Coeficiente de expansão térmica linear

A Figura 5 mostra a curva de expansão térmica de um bastão de vidro LZS, não tratado termicamente. A amostra foi aquecida a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 800°C .

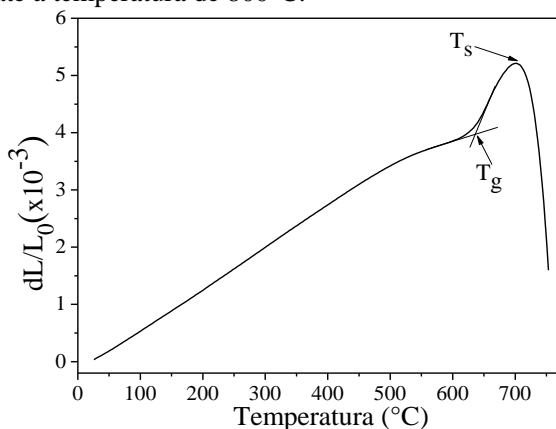


Figura 4: Curva de expansão térmica linear do vidro LZS.

O coeficiente de expansão térmica linear (CETL) é igual ao coeficiente angular da reta da curva de expansão térmica do vidro. Determina-se a melhor reta e, por meio da equação da reta, o valor do CETL. Portanto, o valor do CETL, entre 26 e 500°C , do precursor vitrocerâmico LZS, é de $7,14 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. A partir dessa curva, foi possível também estimar os valores de temperaturas de transição vítrea ($T_g=640^\circ\text{C}$) e de amolecimento ($T_s=700^\circ\text{C}$), respectivamente.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ALUMINA

4.2.1 Estrutura e densidade

A Figura 5 mostra o DRX do pó de alumina utilizada neste trabalho.

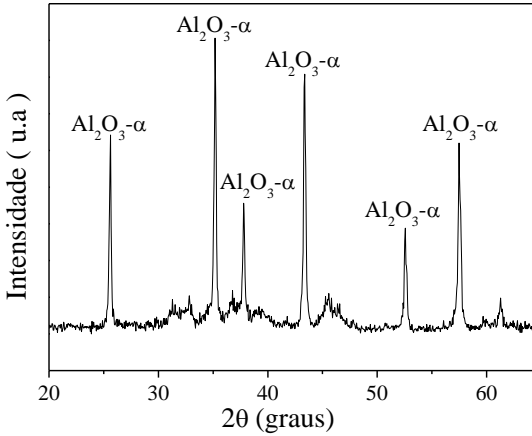


Figura 5: Difratoograma de raios X da alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) utilizada.

Observa-se a partir do difratoograma que a alumina, em seu estado de fornecimento é do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (JCPDS- 43-1484). A fase α , também conhecida como coríndon é a mais estável da alumina.

A densidade real medida do pó de alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) foi $D_{\text{real}} = 3,68 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$ e está coerente, já que a na literatura a densidade da fase α da alumina com 100% de pureza é $3,88 \text{ g/cm}^3$ ^[17].

4.2.2 Distribuição granulométrica

A Figura 6 apresenta a distribuição granulométrica do pó de alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$).

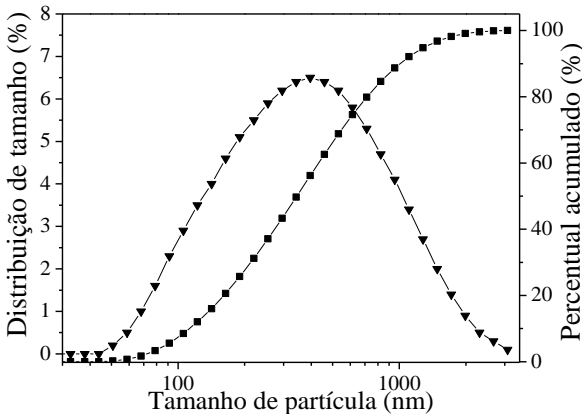


Figura 6: Curva de distribuição granulométrica do pó de alumina.

Pode-se observar, que o pó apresentou uma distribuição de tamanho de partículas uniforme (monomodal), com tamanho médio de partícula (d_{50}) em torno de 350 nm ou 0,35 μm .

São definidas como nanopartículas as partículas que têm pelo menos uma dimensão menor que 100 nm. Partículas com dimensões entre 100 a 1000 nm são denominadas partículas submicrométricas^[18]. As partículas de alumina utilizadas neste trabalho são submicrométricas, pois em torno de 90% das partículas são menores que 1000 nm.

4.2.3 Análises Térmicas

A Figura 7 mostra uma curva de retração linear obtida por dilatometria ótica de um corpo-de-prova de alumina submicrométrica.

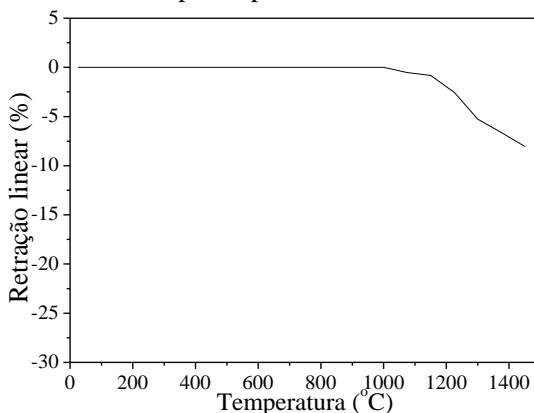


Figura 7: Retração linear da alumina obtida por dilatometria ótica.

Percebe-se pela análise da Figura 7 que o processo de densificação tem início a partir de 1000°C. No entanto, mesmo com partículas submicrométricas, mais reativas, observa-se que até 1400°C a retração da amostra foi de apenas 8%. Com base neste resultado e informações obtidas na literatura, é esperado que a adição das partículas submicrométricas de Al_2O_3 possam aumentar a refratariedade das composições contendo o precursor vitrocerâmico do sistema LZS.

A Figura 8 mostra a curva de expansão térmica de um corpo-de-prova de alumina submicrométrica, prensado e tratado termicamente. A amostra foi aquecida a 5°C/min até a temperatura de 1000°C.

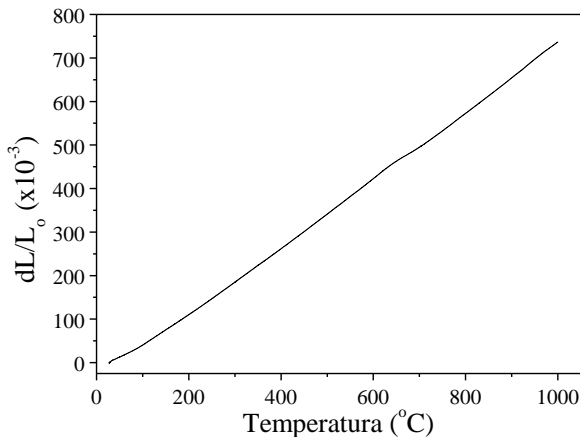


Figura 8: Curva de expansão térmica linear da alumina.

O coeficiente de expansão térmica linear (CETL) é igual ao coeficiente angular da reta da curva de expansão térmica e por meio da equação da reta, determina-se o valor do CETL. Portanto, o valor do CETL, entre 26 e 500°C, da alumina é de $7,24 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

4.3 COMPOSIÇÕES

4.3.1 Análises térmicas das composições

A influência da adição das partículas submicrométricas de alumina na densificação do precursor vitrocerâmico LZS, é mostrada na Figura 9.

Pode-se observar, que a densificação, em termos de retração, inicia em torno de 700°C, concluindo-se (taxa de retração tendendo a zero) em temperaturas variando entre 950 e 1200°C para composições com até 10% de Al_2O_3 . Composições com 20 e 30% de Al_2O_3 , resultaram em baixa densificação.

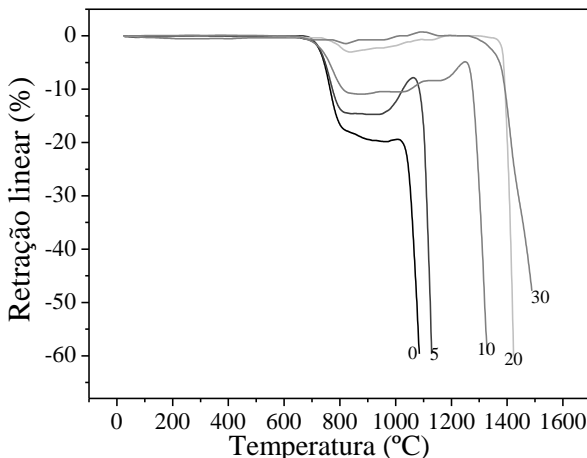


Figura 9: Retração linear de compactos de pós do precursor vitrocerâmico LZS (0% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) e de composições contendo LZS e 5, 10, 20 e 30% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ submicrométrica.

A retração linear foi reduzida, como esperado, com o aumento da adição da alumina, devido a sua refratariedade. Este resultado indica também que 10% de adição pode ser o limite de alumina que pode reagir com o vidro formando espodumênio- β . A partir deste limite, além da cristalinidade inerente do vitrocerâmico formado, a alumina mantém a sua identidade (não reagida) atuando assim como um elemento refratário que impede o fluxo viscoso se é que ainda existe alguma ou pouca fase vítrea residual.

A partir dessa observação, então, optou-se por utilizar as composições com menores teores de Al_2O_3 . Assim, pode-se obter materiais mais densos utilizando menores temperaturas de tratamento térmico as quais são pré-requisitos importantes na tecnologia LTCC.

A Figura 10 mostra as medidas de retração térmica linear das composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ submicrométrica, as quais foram selecionadas para serem investigadas ao longo do trabalho.

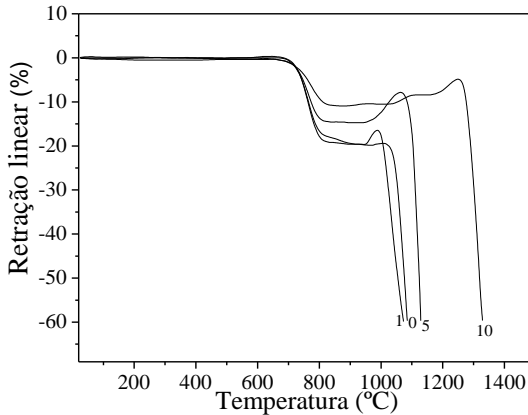


Figura 10: Retração linear de compactos de pós do precursor vitrocerâmico LZS (0% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) e de composições contendo LZS e 1, 5 e 10% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ submicrométrica.

A partir da Figura 10, observar-se que a retração (densificação), iniciou por volta de 700°C e foi concluída em temperaturas entre 950 e 1100°C completando-se num intervalo de temperatura de aproximadamente 150°C .

As curvas da primeira derivada permitem determinar a temperatura de máxima taxa de retração térmica linear para cada composição investigada, como mostram as Figuras 11, 12, 13 e 14.

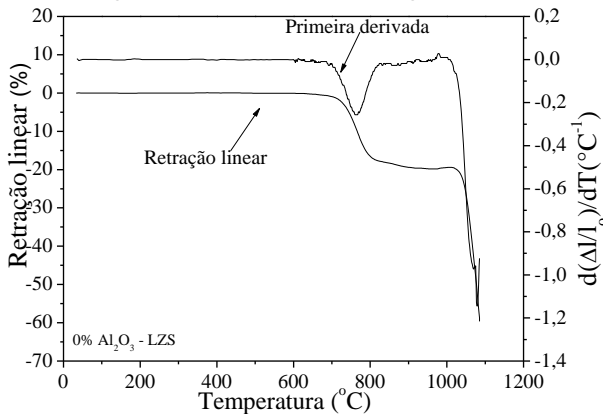


Figura 11: Retração linear e primeira derivada para o precursor vitrocerâmico LZS (0% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$).

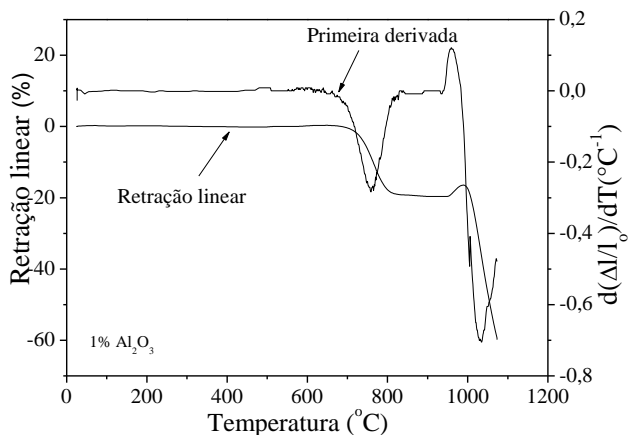


Figura 12: Retração linear e primeira derivada para a composição contendo LZS e 1% de Al_2O_3 - α submicrométrica.

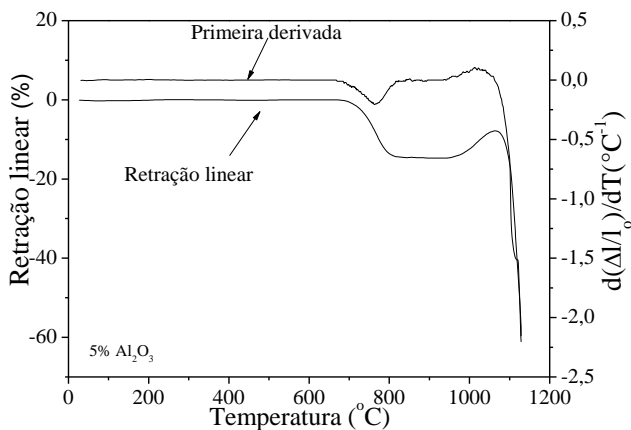


Figura 13: Retração linear e primeira derivada para a composição contendo LZS e 5% de Al_2O_3 - α submicrométrica.

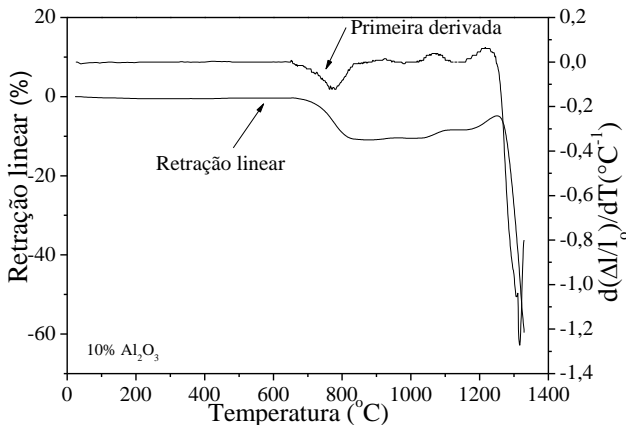


Figura 14: Retração linear e primeira derivada para a composição contendo LZS e 10% de Al_2O_3 - α submicrométrica.

Observa-se nas Figuras 11, 12, 13 e 14 que para as composições investigadas, a máxima taxa de retração térmica linear acontece em torno de 750°C , sendo que, próxima da temperatura de 850°C , a taxa de retração tende a zero. Taxas maiores foram inibidas, provavelmente, pelo início do processo de cristalização. O máximo valor de retração térmica linear corresponde a 19,40, 19,60, 14,50 e 10,70% para composições contendo LZS e 0, 1, 5, 10% de Al_2O_3 - α submicrométrica.

A Figura 15 mostra curvas da análise térmica diferencial (ATD) para as composições contendo LZS e 0, 1, 5, 10% de Al_2O_3 - α submicrométrica.

As curvas de análise térmica diferencial das composições vitrocerâmicas permitem observar fenômenos que determinam transformações estruturais importantes. O primeiro fenômeno está relacionado a uma descontinuidade, em aproximadamente 600°C , na mesma faixa para as composições investigadas, que caracteriza uma reação típica da transição vítrea (T_g); o segundo fenômeno é fortemente exotérmico e caracteriza a temperatura de cristalização (T_c).

Percebe-se que com o aumento da quantidade de alumina adicionada a cristalização simultânea das fases do vidro LZS foi inibida, já que é possível perceber uma diminuição e dissipação do pico de cristalização. O terceiro fenômeno fortemente endotérmico, com máximo em torno de 1000°C , correspondente à fusão das fases cristalinas formadas.

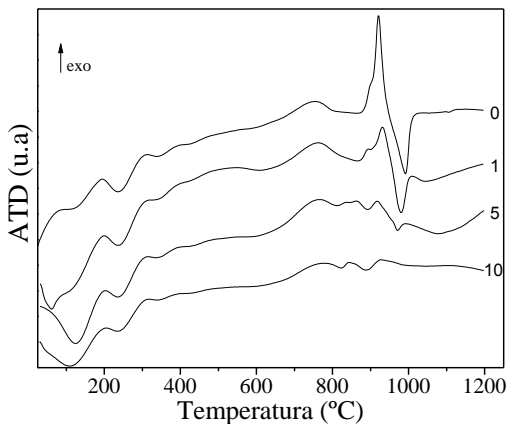


Figura 15: Curvas de análise térmica diferencial de pós do precursor vitrocerâmico LZS (0% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) e de composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ submicrométrica.

A cristalização, neste caso, ocorre de maneira paralela ao processo de densificação, apresentando um aumento significativo no intervalo de temperatura compreendido entre 800 e 950°C, como pode ser visto nas Figuras 9 e 10 (retração térmica linear).

Com base nas curvas de retração térmica linear e de análise térmica diferencial das composições, definiu-se a temperatura máxima de sinterização, em 950°C, e, portanto, abaixo da temperatura específica de fusão (998°C). A temperatura mínima de sinterização será de 800°C.

4.3.2 Comportamento durante sinterização e cristalização

O efeito da temperatura de sinterização/cristalização por um tempo de 30 min sobre a densificação de compactos de pós do precursor vitrocerâmico LZS (0% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) e de composições, contendo LZS e 1, 5 e 10% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ submicrométrica é mostrado na Figura 16.

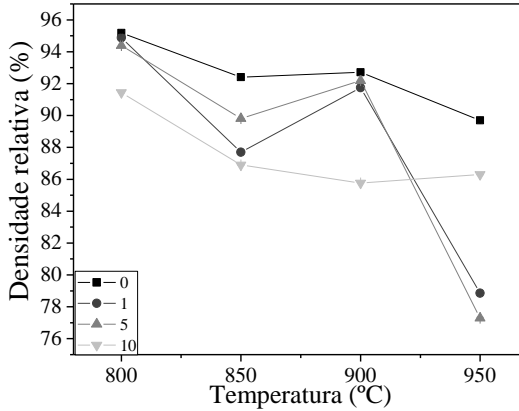


Figura 16: Densidade relativa em função da temperatura de sinterização/cristalização de compactos de pós do precursor vitrocerâmico LZS e de composições contendo LZS e 1, 5 e 10% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$.

Pode-se observar, que a densidade relativa das amostras sinterizadas aumenta à medida que a temperatura diminui de 900 para 800°C, e diminui consideravelmente à medida que a temperatura aumenta de 900 para 950°C. Para as composições contendo LZS e 0, 1, 5% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ submicrométrica, a densidade relativa atingiu um máximo próximo a 92% após 30 min na temperatura de tratamento térmico de 900°C, apresentando um comportamento quase constante, com o aumento do tempo de aquecimento, como mostra a Figura 17.

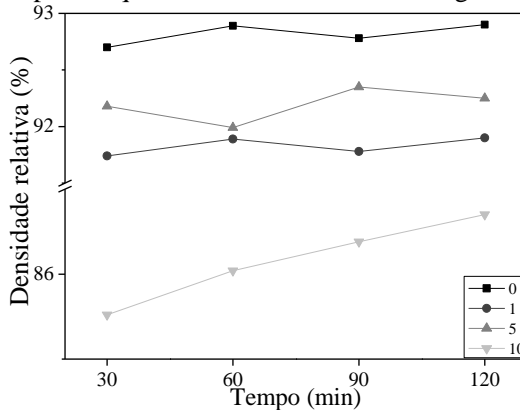


Figura 17: Densidade relativa de compactos de pós do precursor vitrocerâmico LZS e de composições contendo LZS e 1, 5 e 10% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ submicrométrica sinterizadas a 900°C durante 30, 60, 90 e 120 min.

Pela análise da Figura 17, percebe-se que a composição contendo LZS e 10% de Al_2O_3 - α submicrométrica apresenta uma densidade relativa baixa, (em torno de 85%) para todas as temperaturas de tratamento térmico.

As mudanças na densidade relativa, em relação às temperaturas de tratamento térmico, podem ser relacionadas com os processos de cristalização.

A Figura 18 apresenta curvas referentes à retração linear das composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al_2O_3 - α submicrométrica nas temperaturas de tratamento térmico de 800, 850, 900 e 950°C, por 30 min.

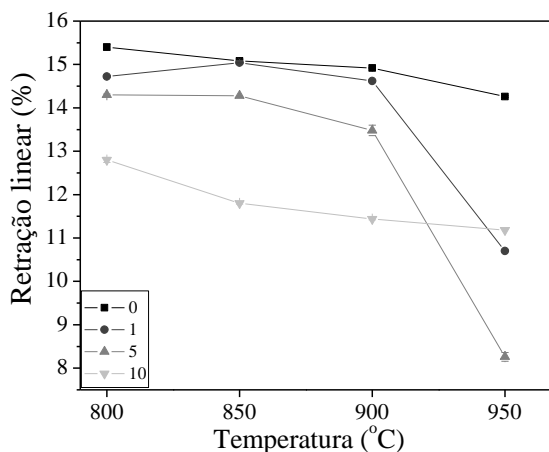


Figura 18: Retração linear de compactos de pós do precursor vitrocerâmico LZS e de composições contendo LZS e 1, 5 e 10% de Al_2O_3 - α submicrométrica, sinterizadas a 800, 850, 900 e 950°C por 30 min.

Pode-se observar, por meio da Figura18, que a retração térmica linear permanece praticamente constante, para cada composição, nas temperaturas de 800, 850 e 900°C. No entanto, a 950°C, a retração diminui significativamente. Este comportamento está de acordo com o comportamento observado com relação à variação de densidade relativa das amostras.

4.3.3 Estrutura e microestrutura

A Figura19 mostra os difratogramas de raios X da composição, contendo LZS, tratada termicamente a 900°C, e da composição

contendo LZS e 5% de Al_2O_3 - α submicrométrica tratada a 800, 850, 900 e 950°C por 30 min.

Pode-se verificar que as principais fases presentes no LZS, são silicato de zircônio (ZrSiO_4 , JCPDS 72-0402) e dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ JCPDS 24-651).

Para a composição contendo LZS e 5% de Al_2O_3 , os picos de difração associados às amostras sinterizadas foram atribuídos às fases cristalinas silicato de zircônio (ZrSiO_4 , JCPDS 72-0402), metassilicato de lítio (Li_2SiO_3 , JCPDS 29-0828) e espodumênio- β ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, JCPDS 35-0794).

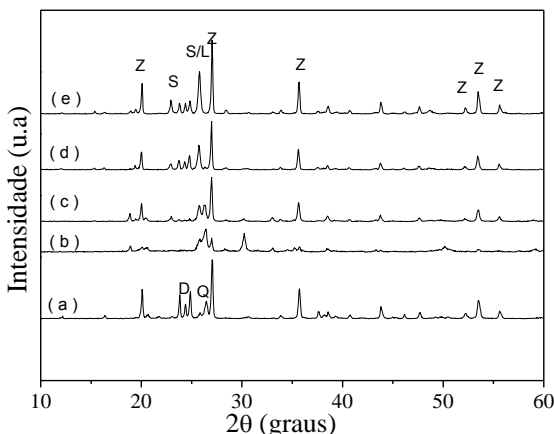


Figura 19: Difratogramas de raios X de composições tratadas termicamente por: a) LZS, 900°C ; b) LZS + 5% Al_2O_3 - α , 800°C ; c) LZS + 5% Al_2O_3 - α , 850°C ; d) LZS + 5% Al_2O_3 - α , 900°C ; e) LZS + 5% Al_2O_3 - α , 950°C por 30 min, respectivamente. (Z= ZrSiO_4 ; Q= SiO_2 (quartzo- β); D = $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; L= Li_2SiO_3 ; S = $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$).

Observa-se, que para a composição 5%, que a adição da alumina, provocou o surgimento da fase espodumênio- β e consequentemente uma diminuição gradativa do dissilicato de lítio e do quartzo- β . Este fato pode ser explicado pelo provável consumo do dissilicato de lítio e quartzo- β para a formação do espodumênio- β .

Percebe-se que para a amostra da composição 5%, tratada termicamente a 800°C por 30 min, apresentou picos de baixa intensidade relacionados à fase cristalina espodumênio- β e silicato de zircônio. Com o aumento da temperatura de sinterização para 850°C , observou-se um aumento na intensidade dos picos relacionados à fase espodumênio- β e também o aparecimento de novos picos relacionados à

fase silicato de zircônio. A 900°C, foram observados picos de difração associados à formação de metassilicato de lítio. A 950°C, as mesmas fases cristalinas presentes a 900°C foram observadas e um aumento na intensidade dos picos de todas as fases também pode ser observado. Portanto, as duas principais fases cristalinas formadas para essa composição são espodumênio- β e silicato de zircônio, as quais contribuem para um baixo coeficiente de expansão térmica dos materiais.

A Figura 20 mostra micrografias (MEV), da superfície de fratura de corpos-de-prova da composição contendo LZS e 5% de Al_2O_3 - α submicrométrica, tratadas termicamente a 800, 850, 900 e 950°C, por 30 min, evidenciando a porosidade dos materiais.

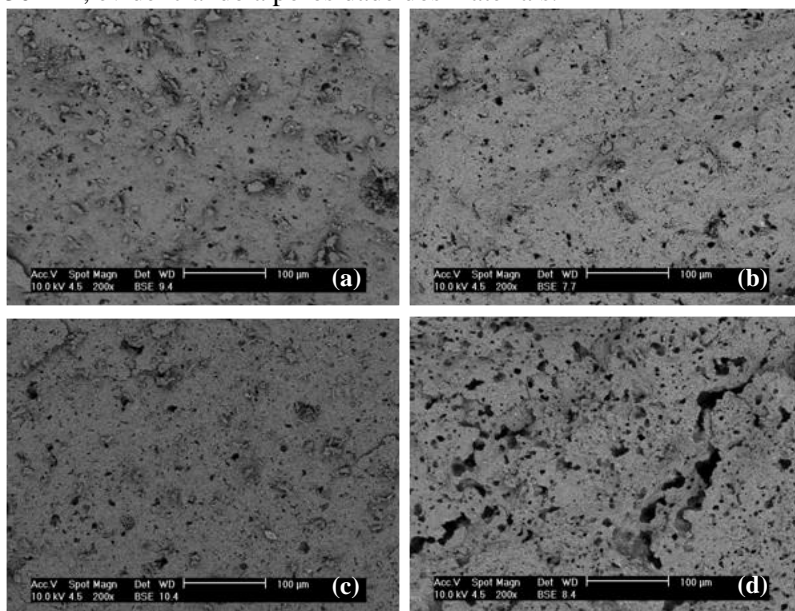


Figura 20: Micrografias (MEV) da superfície de fratura de amostras da composição contendo LZS e 5% de Al_2O_3 - α submicrométrica tratadas termicamente: a) 800°C/30 min; b) 850°C/30 min; c) 900°C/30 min; d) 950°C/30 min.

Pode-se observar que a porosidade diminuiu com os poros diminuindo em quantidade e tamanho à medida que a temperatura aumentou de 800 para 850 e 900°C. No entanto, na temperatura de 950°C a porosidade aumentou significativamente, pois a quantidade e tamanho dos poros cresceram em relação aos poros das composições

tratadas a 800, 850 e 900°C por 30 min. As micrografias vêm ao encontro dos resultados de densificação, já que as densidades relativas, calculadas nessas temperaturas (800, 850, 900 e 950), foram 94,3, 89,8, 92,1, 77,2%, respectivamente.

O decréscimo da densidade, provocado pelo aumento da temperatura de tratamento térmico de 950°C, pode ser associado ao aumento da porosidade secundária causada pelo crescimento dos cristais, especialmente os de silicato de zircônio que apresentam um volume específico muito menor do que aquele da fase vítrea residual (densidade da fase vítrea residual=2,67g.cm⁻³, densidade do silicato de zircônio=4,71g.cm⁻³, densidade do dissilicato de lítio=2,46 g.cm⁻³)^[37].

A Figura 21 mostra micrografias (MEV), da superfície de fratura de corpos-de-prova das composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al₂O₃- α submicrométrica, tratadas termicamente a 900°C por 30 min, evidenciando a porosidade dos materiais, já que esta é uma temperatura que resulta em corpos mais densos, indicando a melhor temperatura de processamento.

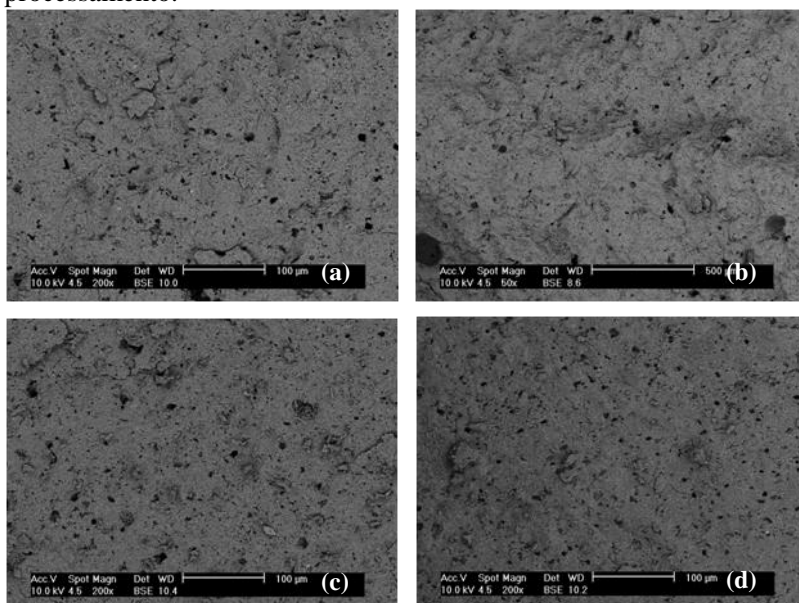


Figura 21: Micrografias (MEV) da superfície de fratura referentes a amostras das composições: a) LZS (0% Al₂O₃); b) 1% Al₂O₃; c) 5% Al₂O₃; d) 10% Al₂O₃; tratados termicamente a 900°C por 30 min.

Nas micrografias apresentadas na Figura 21, pode-se observar a evolução da porosidade para amostras tratadas a 900°C por 30 min, em função da adição de Al_2O_3 (0 a 10%). Percebe-se, pela análise das micrografias, que a porosidade é muito similar entre as amostras em bom acordo com os resultados de densificação, já que as densidades relativas calculadas para estas composições foram 92,7, 91,7, 92,2, 85,3%, respectivamente.

4.3.4 Propriedades dos compósitos

4.3.4.1 Propriedades mecânicas

Propriedades dos vitrocerâmicos e cerâmicas, em geral, dependem da composição química e, principalmente, da microestrutura resultante. Durante o processo de sinterização, a maior parte da porosidade deve ser eliminada. Entretanto, é comum a permanência de poros. Qualquer porosidade residual exerce uma influência negativa sobre a resistência mecânica de cerâmicas^[40]. Há duas principais vertentes de modelos que prevêm esse efeito: modelos baseados em geometrias ou área da seção transversal que suporta o carregamento, isto é, os poros reduzem a área de seção reta (ocupada pela fase sólida) na qual a carga é aplicada; e modelos baseados em micro mecanismos, que envolvem a concentração de tensão ao redor dos poros^[41].

A Figura 22 apresenta o gráfico de barras referentes à resistência à flexão das composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al_2O_3 - α submicrométrica, tratadas termicamente a 900°C por 30 min.

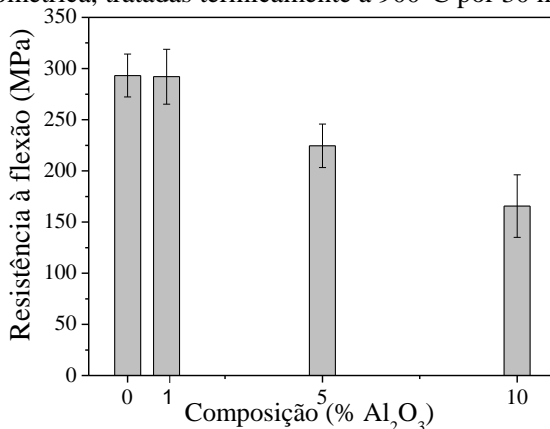


Figura 22: Resistência à flexão de composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al_2O_3 - α submicrométrica tratadas a 900°C por 30 min.

A partir da Figura 22, observa-se que a alumina não exerce uma ação de reforço já que não ocorreu um aumento da resistência mecânica com sua adição. Os melhores resultados de resistência à flexão foram obtidos com a com 1% de Al_2O_3 , que alcançou resistência à flexão de 290 ± 20 MPa.

A adição de alumina aumenta a porosidade dos materiais processados, como pode ser visto tanto nas curvas de densidade relativa quanto nas micrografias o que pode justificar a diminuição da resistência à flexão para as composições contendo cinco e 10% de alumina.

Observa-se também que para todas as composições houve uma baixa dispersão em torno da média dos valores de resistência à flexão, o que indica uma boa uniformidade no processamento dos materiais obtidos com baixo nível de defeitos e bem distribuídos na estrutura do material, já que os corpos-de-prova fraturaram na região central.

4.3.4.2 Propriedades elétricas

A condutividade elétrica é uma propriedade fundamental na caracterização de um material do ponto de vista elétrico. Com base no valor desta propriedade o material pode ser classificado como isolante, semicondutor, condutor ou supercondutor.

A Figura 23 mostra gráfico de barras referentes à condutividade elétrica das composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al_2O_3 - α submicrométrica, tratadas termicamente a 900°C por 30 min.

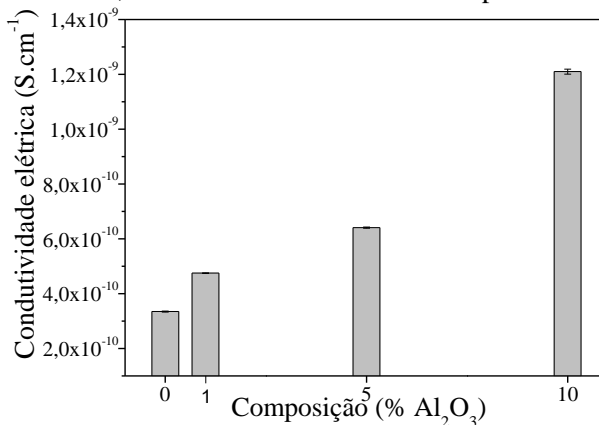


Figura 23: Condutividade elétrica de composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al_2O_3 - α submicrométrica tratadas a 900°C por 30 min.

Pode-se observar, a partir da análise da Figura 23, que a condutividade elétrica aumentou com o aumento da quantidade de alumina adicionada. Este aumento de condutividade elétrica pode estar associado à formação e ao aumento da fração cristalina da fase espodumênio- β já que as condutividades elétricas da alumina e do espodumênio- β são na ordem de 10^{-12} e 10^{-9} S/cm, respectivamente.

Assim, os materiais compósitos obtidos neste trabalho podem ser considerados isolantes elétricos já que se enquadram dentro da faixa que os caracterizam como tais, isto é, de 10^{-8} a 10^{-22} S/cm.

4.3.4.3 Propriedades térmicas

O calor é transportado em materiais sólidos, tanto por meio de ondas de vibração do reticulado (fônons), como por meio de elétrons livres, isto é, a condutividade total é normalmente a soma das duas contribuições. Nos materiais cerâmicos, há pouca disponibilidade de elétrons livres; portanto, o transporte de calor é feito, preferencialmente, por fônons que não são tão efetivos, o que justifica os valores baixos encontrados para as composições de vitrocerâmicos LZS e com adição de Al_2O_3 .

A Figura 24 mostra gráfico de barras referentes à condutividade térmica das composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al_2O_3 , tratadas termicamente a 900°C por 30 min.

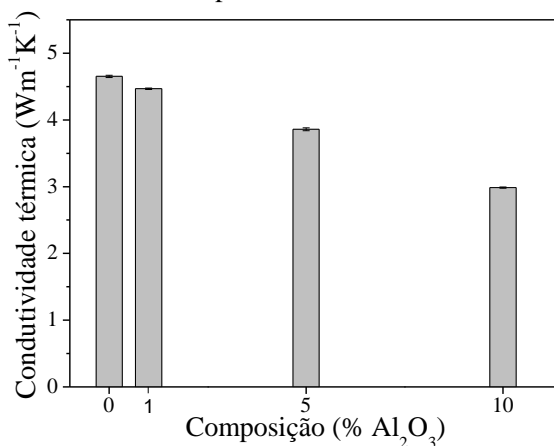


Figura 24: Condutividade térmica de composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al_2O_3 - α submicrométrica, tratadas a 900°C por 30 min

Pode-se observar, que a condutividade térmica diminui com o aumento da quantidade de alumina adicionada, variando entre 4,47 e 2,98 W/mK. Tal diminuição da condutividade térmica pode ser atribuída à formação e aumento da fração cristalina da fase espodumênio- β já que as condutividades térmicas da alumina e do espodumênio- β são 30 e 2 W/mK, respectivamente. Vale ressaltar a influência negativa da porosidade sobre a condutividade térmica, já que as porosidades das composições contendo 0, 1, 5, e 10% de Al_2O_3 - α submicrométrica, tratadas termicamente a 900°C por 30 min, foram de 7,3; 8,3; 7,8; 14,7%.

A Figura 25 mostra a evolução dos coeficientes de expansão térmica linear das composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al_2O_3 - α submicrométrica, tratadas termicamente a 900°C por 30 min.

O CETL é uma propriedade do material relacionada à energia de ligação e a distância interatômica média. No caso de materiais formados por várias fases, o CETL é função, dentre outros fatores, da natureza e percentual de cada fase presente no material, ou seja, é uma propriedade aditiva das fases cristalinas e vítreas presentes^[20]. Neste trabalho, por se tratar de materiais com base vitrocerâmica, o CETL não foi avaliado sob o ponto de vista das ligações interatômicas existentes, mas, sim, da microestrutura, isto é, das fases presentes no material obtido.

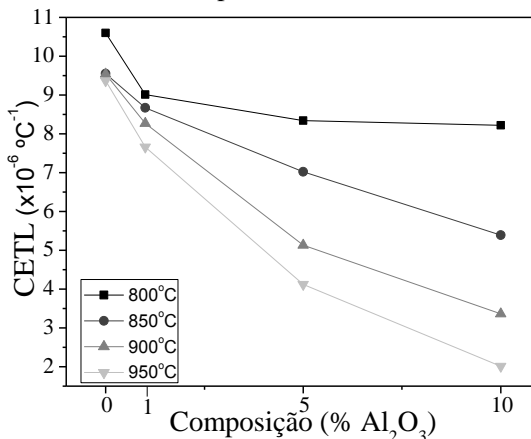


Figura 25: Coeficiente de expansão térmica linear (CETL) das composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al_2O_3 tratadas a 800, 850, 900 e 950°C por 30 min.

Observa-se, a partir da Figura 25, que os valores dos coeficientes de expansão térmica linear diminuem à medida que a temperatura de tratamento térmico de sinterização/cristalização aumenta. A causa provável está relacionada ao aumento da fração transformada de espodumênio- β e de silicato de zircônio como visto nos difratogramas.

Percebe-se também que à medida que aumenta a quantidade de Al_2O_3 nas composições, o CETL também diminui fato que provavelmente está ligado à formação do espodumênio- β .

Assim, variando a temperatura de tratamento térmico e o percentual de alumina, tem-se o CETL variando dentro de uma faixa relativamente ampla, isto é, de $2,01$ a $10,6 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$.

Percebendo essa larga faixa de CETL, corpos-de-prova de todas as composições (contendo até 40% de Al_2O_3 - α) foram sinterizados a 950°C por 120 minutos, a fim de garantir a formação completa de todas as fases cristalinas de acordo com os resultados de difração de raios X, (Figura 26). Os resultados permitiram traçar uma curva relacionando o coeficiente de expansão térmica linear e a quantidade de alumina adicionada.

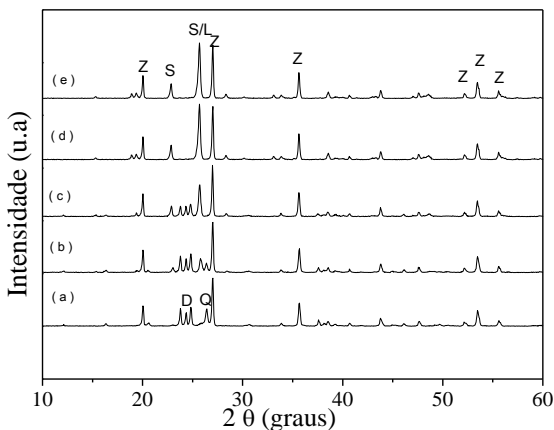


Figura 26: Difratograma de raios X das composições sinterizadas a 950°C por 30 min contendo LZS e Al_2O_3 - α submicrométrica, sendo: a = LZS, b=5% Al_2O_3 , c=10% Al_2O_3 , d= 20% Al_2O_3 , e= 30% Al_2O_3 .

Pode-se observar pelo difratograma de raios X que à medida que se aumenta a quantidade de alumina os picos residuais de dissilicato de lítio e quatzo- β , não estão mais presentes, podendo ser um indício do limite da quantidade de alumina necessária para a formação de espodumênio- β .

A Figura 27 mostra os pontos experimentais e a curva de tendência do coeficiente de expansão térmica linear em função do percentual de alumina para corpos-de-prova tratados a 950°C por 120 min.

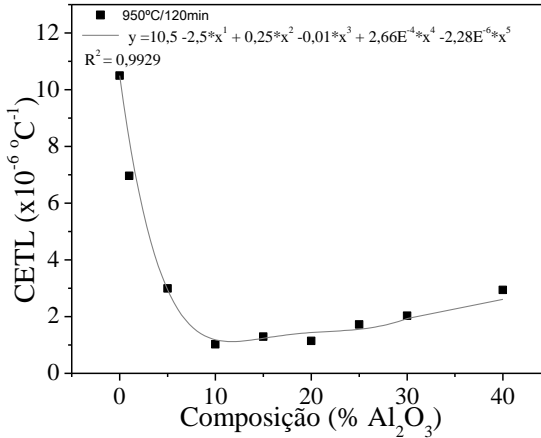


Figura 27: Coeficiente de expansão térmica linear e curva de tendência em função da quantidade de alumina (%) adicionada ao vitrocerâmico LZS para amostras tratadas a 950°C por 120 min.

Pode-se observar que o coeficiente de expansão térmica diminui com o aumento do percentual de alumina até 10% tendo, nesta faixa, um comportamento praticamente linear. De 10 a 20% de adição de alumina tem-se um comportamento quase constante. A partir de 25% de alumina adicionada, o CETL voltou a aumentar. Este aumento pode estar relacionado à alumina remanente.

Uma curva foi traçada para verificar a tendência do CETL para as composições estudadas.

A curva que melhor se ajustou foi um polinômio de 5º grau, $y = 10,5 - 2,5x + 0,25x^2 - 0,01x^3 + 0,02x^4 - 0,007x^5$, onde $Y = \text{CETL}$ e $x = \% \text{ Al}_2\text{O}_3$. Como pode ser verificado, a curva se ajustou muito bem, isto é, fator de correlação (R^2) igual a 0,99. A partir da função obtida é possível prever o CETL.

Desta maneira, é possível, dependendo do par que se deseja acoplar, caso de LTCCs, projetar e produzir um material com as características dilatométricas desejadas para uma aplicação específica atenuando-se assim as tensões produzidas por pares com coeficientes de expansão térmica diferentes.

É importante observar, conforme mostrado na curva da Figura 27, que teores de alumina maiores que 10% não são interessantes do ponto de vista prático já que resultam em materiais menos densos e menos resistentes mecanicamente e também porque encontram valores equivalente de CETL para quantidades de alumina menores que 10%. Assim, o coeficiente de expansão térmica linear varia no intervalo composicional compreendido entre 0 e 10% de alumina.

4.3.5 Resumo das propriedades

A Tabela 6, a seguir, apresenta as principais propriedades dos compósitos processados e tratados termicamente a 900°C por 30 min em confronto com algumas propriedades de LTCCs comerciais^[16].

Tabela 6- Resumo das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas das composições contendo LZS e 0, 1, 5 e 10% de Al₂O₃- α submicrométrica tratadas a 900°C por 30 min em confronto com propriedades de LTCCs comerciais.

Propriedades	LTCCs comerciais	Compósitos (% Al ₂ O ₃)			
		0	1	5	10
Densidade relativa (%)	-	92,7±0,01	91,7±0,02	92,2±0,01	85,3±0,01
Porosidade (%)	-	7,3	8,3	7,8	14,7
Retração linear (%)	9,5-15	14,92	14,62	13,48	11,44
Resistência à flexão (MPa)	200-320	293±21	292±27	224±21	165±30
Condutividade elétrica (S/cm)	10 ⁻¹² -10 ⁻¹³	3,35x10 ⁻¹⁰	4,75x10 ⁻¹⁰	6,41x10 ⁻¹⁰	1,21x10 ⁻¹⁰
Condutividade térmica (W/mK)	2,0-4,4	4,65±0,02	4,46±0,04	3,86±0,03	2,98±0,02
CETL (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	5,6-10	9,54	8,27	5,13	3,36

Pode-se observar, a partir da análise da Tabela 6, que alguns valores das propriedades dos compósitos produzidos são similares, em geral, aqueles tipicamente requeridos para LTCCs comerciais. O compósito vitrocerâmico contendo LZS e 5% de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ submicrométrica é a única composição cujos valores estão dentro das faixas de todas as propriedades requeridas para LTCCs comerciais.

5 CONCLUSÕES

Compósitos com matriz vitrocerâmica de composição $19,58\text{Li}_2\text{O}.11,10\text{ZrO}_2.69,32\text{SiO}_2$ ($5\ \mu\text{m}$) e partículas ($350\ \text{nm}$) de Al_2O_3 - α , (1-40 vol.%) foram preparados e processados com sucesso. Os compósitos obtidos, sinterizados entre 800 e 950°C por 30 a $120\ \text{min}$, com densidades relativas entre 85 e 93% , apresentaram silicato de zircônio e espodumênio- β como principais fases cristalinas. A resistência à flexão máxima ($290\ \text{MPa}$) foi alcançada para compósitos com 1% Al_2O_3 - α . Para compósitos contendo entre 1 e 10% Al_2O_3 - α , sinterizados a $900^\circ\text{C}/30\ \text{min}$, as condutividades elétricas e térmicas e o CETL, variaram entre $3,35$ e $1,21 \times 10^{-10}\ \text{S/cm}$, $4,65$ e $2,98\ \text{W/mK}$, $9,54$ e $3,36 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente, indicando potencial para aplicações em LTCCs. De fato, os valores das propriedades dos compósitos produzidos são similares, em geral, aqueles tipicamente requeridos para LTCCs comerciais. O compósito contendo LZS e 5% de Al_2O_3 - α é a única composição cujos valores estão dentro das faixas de todas as propriedades requeridas para LTCCs comerciais.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Estudar as propriedades dielétricas dos compósitos sinterizados a 900°C por 30 min, especialmente do compósito contendo LZS e 5% de Al_2O_3 ;
- b) Quantificar a fase vítrea residual de composições com propriedades dielétricas adequadas;
- c) Estudar suspensões cerâmicas com aditivos orgânicos reologicamente estáveis para o processamento de substratos por tape casting;
- d) Estudar a compatibilidade dos compósitos vitrocerâmicos com metais condutores tipicamente utilizados na tecnologia LTCC.

REFERÊNCIAS

- [1] BITTNER, A.; ABABNEH, A.; SEIDEL H.; SCHMID, U. Influence of the crystal orientation on the electrical properties of AlN thin films on LTCC substrates. **Applied Surface Science**, v. 257 p. 1088–1091, 2010.
- [2] SMETANA, W.; BALLUCH, B.; STANGL, G.; LÜFTL, S.; SEIDLER, S. Processing procedures for the realization of fine structured channel arrays and bridging elements by LTCC-Technology, **Microelectronics Reliability**, v. 49, p. 592–599, 2009.
- [3] MARQUES, V.M.F, Desenvolvimento de vitrocerâmicos do sistema Anortite-Diopsite-Apatiteco-sinterizáveis a baixa temperatura para aplicações a microeletrônica. Dissertação. (Mestrado em engenharia de materiais) Universidade de Aveiro. 2006.
- [4] MANU, K. M.; ANJANA, P.S.; SEBASTIAN, M.T. Low permittivity SrCuSi₄O₁₀-LMZBS glass composite for LTCC applications. **Materials Letters**, v. 65, p. 565–567, 2011.
- [5] BIROL, H. **fabrication of low temperature co-fired ceramic (LTCC)-based sensor and micro-fluidic structures**. 2007. Thèse - École Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL-SU, Lausanne.
- [6] OLIVEIRA, A.P.N. de. **Progettazione, caratterizzazione ed ottenimento di vetri-vetroceramici appartenenti al sistema Li₂O-ZrO₂-SiO₂**. 1997. Tese (Douttorato di Ricerca in Ingegneria dei Materiali) - Università degli Studi di Modena, Modena, Itália, 1997.
- [7] OLIVEIRA, A. P. N.; MANFREDINI, T.. Al₂O₃ particulate-reinforced LZS glass ceramic matrix composite. In: **9th CIMTEC - Word Ceramics Congress**, 1999, Florence, Itália. TECHNICA Ceramics: getting into the 2000's - Part C, 1998. v. C. p. 707-714.
- [8] MONTEDO, O.R.K. **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituído por vitrocerâmico do Sistema LZSA**. 2005. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC-SC, Florianópolis.

- [9] GARCIA I.N., Miniaturizacion de analizadores quimicos mediante la tecnologia LTCC, Ph.D dissertation, UAB, Bellaterra 2007.
- [10] BIROL, H.; MAEDER, T.; DZEYKA, I.; BOERS M.; RYSER, P. Fabrication of a millinewton force sensor using low temperature co-fired ceramic (LTCC) technology. **Sensors and Actuators**, v. 134, p. 334–338, 2007.
- [11] XIA, G.; HE, L.; YANG, D. Preparation and characterization of CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass/fused silica composites for LTCC application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 531, p. 70–76, 2012.78
- [12] COUCEIRO, P. N. T. **Microfabricação de um dispositivo de FreeFlow Electrophoresis com Tecnologia Low Temperature Co-Fired Ceramics**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto Superior Técnico-Universidade Técnica de Lisboa, IFT-Pt, Lisboa.
- [13] GOLONKA, L.J. Technology and applications of Low Temperature Co-fired Ceramic (LTCC) based sensors and Microsystems. **Bull. Pol. Ac.: Tech.** V. 54, No. 2, p. 221- 231, 2006.
- [14] ROCHA, Z.M. **Microlaboratório autônomo para monitoramento de parâmetros de qualidade da água**. 2009. Tese (Doutorado em engenharia elétrica) Escola politécnica da Universidade de São Paulo, EPUSP-SP, São Paulo.
- [15] MAKAROVIV, K.; MENDEN, A., HROVAT, M; HOLC, J; BENCAN,A.; DAKSKOBLER, A.; KOSEC, M. **The Effect of Processing Conditions on the Properties of LTCC Material**.J. Am. Ceram. Soc., 95 [2] 760–767 (2012)
- [16] GOLONKA, L.J. Technology and applications of Low Temperature Co-fired Ceramic (LTCC) based sensors and microsystems. **Bulletin of the polish academy of sciences technical sciences**. Vol. 54(2) p. 231. 2006.
- [17] SHACKELFORD, J. DOREMUS, R.H. Ceramic and glass materials: Structure, properties and processing. Springer, 2008.p.

- 201.[18] HEIMANN, R.B. **Classic and Advanced Ceramics**. Wiley VCH, 2010.p.537.
- [19] PARTRIDGE, G.; PHILLIPS, V.A. review of transparency in glass ceramics.**Glass Technology**. v. 32, p. 82-92. 1991.
- [20] STRNAD, Z. **Glass-Ceramic Materials: Glass Science and Technology**. New York: Elsevier, 1986. v. 8. 268p.
- [21] STOOKEY, S.D. History of the development of pyroceram. **ResarchManag**, v. 1, p. 155-163. 1958.
- [22] SOUSA, E. **Processamento e caracterização de vitrocerâmico celular do sistema LZSA**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), UFSC, Florianópolis, 2007.
- [23] OLIVEIRA, A.P.N.; ALARCON, O.E. Vitrocerâmicos: características, propriedades, e aplicações industriais. **Cerâmica Informação**, n.1, p. 85-92, Nov/dez. 1998.
- [24] MARGHUSSIAN, V.K. et al. Effects of composition on crystallization behaviour and mechanical properties of bioactive glass-ceramics in the MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅system. **Ceramics International**. v. 26(4), p. 415-420. 2000.
- [25] YU, B. et al. Effect of the microstructure on mechanical properties of CaO-P₂O₅-MgO-F- glass ceramics. **Ceramics International**.v. 29(6), p. 695-698. 2003.
- [26] OLIVEIRA, A.P.N. de. **Materiales vitrocerâmicos**: características, propiedades y aplicaciones industriales. In: Duran, A. Introducción a los esmaltes cerâmicos,1. ed., Faenza, Faenza editrice iberica, S. L., Cap. 6, p. 91-109, 2002.
- [27] RABINOVICH, E.M. Review. Preparation of glass by sintering. **Journal of Materials Science**, v. 20, p. 4259-97. 1985.

[28] BERTAN, F.M. et al. Extruded $ZrSiO_4$ particulate-reinforced LZSA glass-ceramics matrix composite. **Journal of Materials Processing Technology**, v.209, p.1134-1142, February. 2009.

[29] OLIVEIRA, A.P.N. de. et al. Injection moulding of $LiO_2-ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ (LZSA) glass ceramics. **Glass Technology**, v. 46 (3), p. 277-280. 2005.

[30] REITZ, G.M. et al. Revestimentos Obtidos por Laminação de Pós de Precursor Vitrocerâmico do Sistema LZSA. **Cerâmica Industrial**, v. 13 (6). 2008.

[31] MONTEDO, O.R.K.; OLIVEIRA, A.P.N.. Relação entre desgaste abrasivo superficial e brilho em porcelanato. **Esmaltado Cerâmica Industrial**, v. 12 (5) p. 14-21. 2007.

[32] RAMBO, C.R. et al. High Temperature Properties of Fibrous Ceramic Filters. **Proc. 10th ECerS Conf., GöllerVerlag, Baden-Baden**, p. 2008-2014. 2007.

[33] GOMES, C.M. **Produção e Caracterização de Laminados Vitrocerâmicos do Sistema $Li_2O-ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ (LZSA) por Manufatura de Objetos Laminados (LOM)**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

[34] NAVARRO, J.M.F. **El estado vítreo y La estructura de los vidrios. El vidrio**. 2. ed., Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991. p. 47-123.

[35] RABINOVICH, E.M. Cordierite glass-ceramics produced by sintering. In: SIMMONS, J.H., UHLMANN, D.R., BEALL, G.H. **Advances in Ceramics. American Ceramic Society, Columbus**, v. 4. p. 327-333. 1982.

[36] OLIVEIRA, A.P.N. de et al. Crystallisation kinetics of a $2.3Li_2O.1.1ZrO_2.6.6SiO_2$ glass. **Phys.Chem. Glasses**, v. 41, n. 2, p. 100-3, april. 2000.

- [37] TEIXEIRA, J.D. **Processamento e Caracterização de Vitrocerâmica do Sistema Li₂O-ZrO₂-SiO₂ (LZS) aplicada em Ferramenta de corte**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012
- [38] MONTEDO, O.R.K.; FLORIANO, F.J.; FILHO, J.O.; GOMES, C.M.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. Sintering kinetics of a 18.8Li₂O.8.3ZrO₂.64.2SiO₂.8.7Al₂O₃ glassceramic. **Ceramics International**, v. 37, p. 1865-1871, 2011.
- [39] MONTEDO, O.R.K.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N.; MESZAROS, R.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Crystallisation Kinetics of a β -Spodumene-Based Glass Ceramic. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2012, p. 1-8, 2012.
- [40] THOMPSON, J.Y., STONER, B.R., PIASCIK, J.R., Ceramics for Restorative Dentistry: Critical Aspects for Fracture and Fatigue Resistance. **Materials Science Engineering**. V. 5, n. 3, p. 327-334. 2006.
- [41] YOSHIMURA, H.N. et al. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. **Cerâmica**. v.51(319), p. 239-251. 2005.

ANEXO

Trabalhos submetidos para publicação em periódicos:

1. ARCARO, S.; RODRIGUES NETO, J.B.; CESCNETO, F.R.; TEIXEIRA, J.D.; RAUPP-PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N. Processing of sílicas formed by slip casting. Materials Science Forum, v. xxx-xxx, p. xxx-xxx, 2013. (Aceito).

Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

1. CESCNETO, F.R.; RODRIGUES NETO J.B.; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F. HOTZA, D.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Caracterização reológica e processamento de suspensões do sistema LZSA. **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Curitiba, v. 1, p. 1-6, 2012.
2. ARCARO, S.; RODRIGUES NETO J.B.; TEIXEIRA, J.D.; CESCNETO, F.R.; RAUPP-PEREIRA, F. NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Reologia e processamento de suspensões contendo fibras naturais de sílica amorfa. **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Curitiba, v.1, p. 1-6, 2012.
3. ARCARO, S.; RODRIGUES NETO J.B.; CESCNETO, F.R.; TEIXEIRA, J.D.; RAUPP-PEREIRA, F. NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Processamento de Sílicas Conformadas por SlipCasting. **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Joinville. v.1, p. 2149-2156.2012.
4. POZZOBOM, I.E.F.; MORAES, G.G.; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F. NOVAES DE OLIVEIRA, A.P.; SOUZA, E.. Processamento e caracterização de espumas vitrocerâmicas do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) produzidas por gelcasting. **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Curitiba, 2012. v. 1. p. 2495-2506.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos:

1. ARCARO, S.; RODRIGUES NETO J.B.; CESCNETO, F.R.; TEIXEIRA, J.D.; RAUPP-PEREIRA, F. NOVAES DE

OLIVEIRA, A.P..Natural amorphous sílica fiber Green bodies formed by gelcasting. **XI° Brazilian MRS Meeting**, 2012, Florianópolis.Anais XI Encontro da SBPMat.