

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

Francielly Roussenq Cesconeto

**EFEITO DA ADIÇÃO DE  $\text{TiO}_2$  EM MATRIZ VITROCERÂMICA  
DO SISTEMA LZSA PARA TECNOLOGIA DE LTCC**

Florianópolis  
2013



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

Francielly Roussenq Cesconeto

**EFEITO DA ADIÇÃO DE TiO<sub>2</sub> EM MATRIZ VITROCERÂMICA  
DO SISTEMA LZSA PARA TECNOLOGIA DE 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  
Coorientador: Prof. Dr. Dachamir  
Hotza

Florianópolis  
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cesconeto, Francielly Rousseng

Efeito da adição de  $TiO_2$  em matriz vitrocerâmica do sistema LZSA para tecnologia LTCC / Francielly Rousseng Cesconeto ; orientador, Antonio Pedro Novaes de Oliveira ; co-orientador, Dachamir Hotza. - Florianópolis, SC, 2013. 84 p.

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. Dióxido de titânio. 5. LTCC. I. Novaes de Oliveira, Antonio Pedro. II. Hotza, Dachamir. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Francielly Roussenq Cesconeto

**EFEITO DA ADIÇÃO DE TiO<sub>2</sub> EM MATRIZ VITROCERÂMICA  
DO SISTEMA LZSA PARA TECNOLOGIA DE 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, 2013

---

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira (Coordenador do PGMAT)

---

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

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza (coorientador - UFSC)

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Hansu Birol (Centro de Inovações CSEM Brasil)

---

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto (EMC/PGMAT-UFSC)

---

Prof. Dr. Fabiano Raupp-Pereira (EMC/PGMAT-UFSC)



Este trabalho é dedicado a minha  
Mãe Carmosina Bet  
pela bênção da vida e  
pelo apoio incondicional.



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira pela orientação e dedicação dispensada na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Dachamir Hotza pela coorientação e por ter-me oportunizado a realização deste mestrado.

Ao Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto pelos muitos conselhos que me foram dados e que contribuíram de forma decisiva na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fabiano Raupp por sua contribuição na estruturação do Laboratório VITROCER, permitindo-me, assim, a realização deste trabalho.

Ao Secretário Rogério Antônio Campos por estar sempre disponível durante todos esses anos.

Aos colegas do Laboratório VITROCER Jaime Domingos Teixeira, Sabrina Arcaro, Graziela Moraes, Ida Eunice Pozzobom, Anelise Cristiana Carvalho, Verónica Moreno Argüello e a agregada Denise Kronbauer pelo companheirismo e amizade dispensados a minha pessoa durante a realização deste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica Humberto Dal Bó Filho e Kaio César Barp.

Aos responsáveis pelos laboratórios CERMAT, LABMAT, LCM e POLICOM pelos ensaios realizados.

Aos meus grandes amigos da época da graduação Luciana Valgas de Souza, Melina Heller, Graziela Giordani Salvador, Lilian Fabre, Rudiney Casali, Thiele Schwerz, Patrícia Vargas, Luíza Bessa pela amizade incondicional.

Ao CNPq e a FAPESC pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho de pesquisa.

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.

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



O maior inimigo do conhecimento  
não é a ignorância, é a ilusão  
do conhecimento.  
(Stephen Hawking)



## RESUMO

Neste trabalho de pesquisa, nanopartículas (25 nm) de  $\text{TiO}_2$  (0-50 vol.%) foram adicionadas a uma matriz vitrocerâmica (4  $\mu\text{m}$ ) de composição 11,7  $\text{Li}_2\text{O}$ •12,6  $\text{ZrO}_2$ •68,6  $\text{SiO}_2$ •7,1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (% em massa) para preparar compósitos com o propósito de investigar a influência do  $\text{TiO}_2$  sobre a sinterabilidade, cristalinidade e sobre as propriedades térmicas, elétricas e mecânicas de maneira a se obter informações que permitam projetar materiais compatíveis para LTCCs entre outras aplicações. Os compósitos obtidos (mistura de pós-compactados uniaxialmente a 100 MPa), sinterizados entre 700 e 1000°C por 30 min, com densidades relativas entre 88 e 98%, apresentaram espodumênio- $\beta$ ,  $\text{TiO}_2$  (rutilo) e  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  como principais fases cristalinas. A resistência à flexão máxima (235 $\pm$ 84 MPa) foi alcançada para compósitos com 40%  $\text{TiO}_2$  sinterizados a 1000°C/30 min. A dureza dos compósitos, sinterizados a 900°C/30 min, diminuiu com o aumento da fração volumétrica de  $\text{TiO}_2$  sendo em média 8,8 GPa. O CET aumentou linearmente com a concentração de  $\text{TiO}_2$ , isto é, de  $3,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  para 0% de  $\text{TiO}_2$  a  $9,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  para 100%  $\text{TiO}_2$ . Os valores de condutividade térmica foram baixos e aumentaram com o aumento da fração volumétrica de  $\text{TiO}_2$ , alcançando um máximo (3,30 W/mK) para amostras contendo 40% vol. de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas a 1000°C/30 min. Os resultados das medidas de condutividade elétrica indicaram que os materiais obtidos são isolantes elétricos já que os valores de condutividade obtidos são da ordem de  $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ .

**Palavras-chaves:** nanopartículas, compósitos; vitrocerâmicos; dióxido de titânio; LTCCs.



## ABSTRACT

In this research work, TiO<sub>2</sub> (0-50 vol. %) nanoparticles (25 nm) were added to a 11.7Li<sub>2</sub>O•12.6ZrO<sub>2</sub>•68.6SiO<sub>2</sub>•7.1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (wt. %) glass-ceramic matrix (4 μm) to prepare composites in order to investigate the influence of TiO<sub>2</sub> on the sinterability, crystallinity and on the thermal, electrical and mechanical properties to obtain information to allow design compatible materials to LTCCs among other applications. The obtained composites (powder mixture uniaxially compacted at 100 MPa), sintered between 700 and 1000°C for 30 min, with relative densities between 95 and 98%, showed β-spodumene, TiO<sub>2</sub> (rutile) and Li<sub>2</sub>TiSiO<sub>5</sub> as main crystalline phases. The maximum bending strength (235±84 MPa) was achieved for composites with 40% TiO<sub>2</sub> sintered at 1000°C/30 min. The hardness of the composites decreased with increasing the volumetric fraction of TiO<sub>2</sub> and reached an average of 8.8 GPa, for compositions sintered at 900°C/30 min. The CTE increased linearly with the concentration of TiO<sub>2</sub>, i.e., 3.5x10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> for 0% TiO<sub>2</sub> and 9.5x10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> to 100% TiO<sub>2</sub>. The values of thermal conductivity were low and increased with increasing the volumetric fraction of TiO<sub>2</sub>, reaching a maximum (3.30 W/mK) for samples (containing 40% TiO<sub>2</sub>) sintered at 1000°C/30 min. The measurements of electrical conductivity indicated that the obtained materials are electrical insulators since their conductivity values are of the order of 10<sup>-10</sup> Scm<sup>-1</sup>.

**Keywords:** nanoparticles; composites; glass-ceramics; titanium dioxide; LTCCs.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação simples de um empacotamento microeletrônico	30
Figura 2: Equipamento de processamento contínuo de colagem de fitas cerâmicas.....	33
Figura 3: Etapas do processo de fabricação de um dispositivo multicamadas em LTCC.....	34
Figura 4: Representação do modelo de sinterização do substrato cerâmico.....	35
Figura 5: Fluxograma das etapas desenvolvidas neste trabalho.....	44
Figura 6: Curva de distribuição granulométrica do pó de vidro LZSA.....	53
Figura 7: Curva de distribuição granulométrica do $\text{TiO}_2$ .....	55
Figura 8: Difratoograma de raios X do pó de vidro LZSA.....	55
Figura 9: Difratoograma de raios X do pó de $\text{TiO}_2$ .....	54
Figura 10: Curvas dilatométricas do precursor vitrocerâmico LZSA, das composições ( $C_1$ , $C_2$ , $C_3$ , $C_4$ e $C_5$ ) e do óxido de $\text{TiO}_2$ .....	56
Figura 11: Termogramas do precursor vitrocerâmico LZSA, das composições ( $C_1$ , $C_2$ , $C_3$ , $C_4$ e $C_5$ ) e do óxido de $\text{TiO}_2$ .....	58
Figura 12: Difratoogramas das amostras da composição $C_1$ tratadas termicamente a (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C e (e) 1100°C por 30 minutos: S: espodumênio- $\beta$ , LT: $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ , R: rutilo, Z: $\text{ZrO}_2$ , ZS: $\text{ZrSiO}_4$ .....	61
Figura 13: Densidade relativa a verde das composições ( $C_1$ , $C_2$ , $C_3$ , $C_4$ e $C_5$ ) em função da fração volumétrica de $\text{TiO}_2$ .....	62
Figura 14: Curvas de retração térmica linear do vitrocerâmico LZSA e das composições $C_1$ , $C_2$ , $C_3$ , $C_4$ e $C_5$ em função da temperatura de sinterização.....	64
Figura 15: Curvas de densidade relativa do vitrocerâmico LZSA e das composições $C_1$ , $C_2$ , $C_3$ , $C_4$ e $C_5$ em função da temperatura de sinterização.....	64
Figura 16: Micrografias de fratura referentes à composição $C_5$ tratada termicamente: a) 700°C, b) 800°C, c) 900 °C e d) 1000 °C 30 min.....	65

Figura 17: Micrografias de fratura referentes ao vitrocerâmico LZSA e as composições (C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> e C <sub>5</sub> ) tratadas termicamente a 1000 °C por 30 minutos.....	66
Figura 18: Micrografia de superfície obtida por MEV da composição C <sub>5</sub> , tratada termicamente a 1000°C, por 30 min.....	67
Figura 19: Composição química parcial realizada por EDS das regiões (A), (B), (C) e (D), identificada na Figura 18.....	68
Figura 20: Microdureza <i>Vickers</i> do vitrocerâmico LZSA e das composições C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> e C <sub>5</sub> em função da temperatura de sinterização.....	69
Figura 21: Coeficiente de expansão térmica (CET) do vitrocerâmico LZSA e das composições C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> e C <sub>5</sub> sinterizadas de 900°C e 1000 °C, por 30 min. em função da fração de TiO <sub>2</sub> .....	70
Figura 22: Condutividade térmica em função da fração de TiO <sub>2</sub> do vitrocerâmico LZSA e das composições C <sub>2</sub> e C <sub>4</sub> sinterizadas em 900 e 1000 °C, por 30 min.....	71
Figura 23: Condutividade elétrica em função da fração de TiO <sub>2</sub> do vitrocerâmico LZSA e das composições C <sub>2</sub> e C <sub>4</sub> sinterizadas em 900 e 1000 °C, por 30 min.....	70
Figura 24: Resistência à flexão em função da fração de TiO <sub>2</sub> do vitrocerâmico LZSA e das composições C <sub>2</sub> e C <sub>4</sub> tratados a 900°C e 1000°C por 30 min.....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificação de materiais desenvolvidos por algumas companhias fabricantes de LTCC.....	32
Tabela 2: Propriedades do vitrocerâmico LZSA.....	39
Tabela 3: Propriedades físicas e mecânicas do óxido de $\text{TiO}_2$ .....	41
Tabela 4: Composições preparadas a partir do pó de LZSA e do $\text{TiO}_2$ ...	46
Tabela 5: Densidade Real do pó de vidro LZSA e do $\text{TiO}_2$ .....	54
Tabela 6: Temperatura inicial ( $T_{f1}$ ) e a temperatura final de fusão ( $T_{f2}$ ) do LZSA e das composições ( $C_1$ , $C_2$ , $C_3$ , $C_4$ e $C_5$ ).....	57
Tabela 7: Energia de ativação ( $E_a$ ) dos eventos endotérmicos $T_{c1}$ , $T_{c2}$ e $T_{c3}$ , identificada na Figura 11.....	59



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATD: Análise Térmica Diferencial

CERMAT: Núcleo de pesquisas em materiais cerâmicos e compósitos

CET: Coeficiente de Expansão Térmica

CI: Circuitos Integrados

DIL: Análise Dilatométrica

DRX: Difração de Raios X

E: Módulo de Elasticidade

EDS: *Energy Dispersive Spectroscopy*

HTCC: *High Temperature Co-fired Ceramics*

LABMAT: Laboratório de Materiais

LCM: Laboratório de Caracterização Microestrutural

LTCC: *Low Temperature Co-fired Ceramics*

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

POLICOM: Laboratório de Polímeros e Compósitos

Tc: Temperatura de Cristalização

Tf: Temperatura de Fusão

Tg: Temperatura de Transição Vítea

u.a: Unidades arbitrárias

VITROCER: Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>27</b>
1.1 OBJETIVOS.....	29
1.1.1 Objetivo Geral.....	29
1.1.2 Objetivos Específicos.....	29
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>30</b>
2.1 A TECNOLOGIA LTCC.....	30
2.1.1 Materiais utilizados na tecnologia LTCC.....	31
2.1.2 Metodologia de fabricação das lâminas cerâmicas.....	32
2.1.3 Metodologia de fabricação de um dispositivo multicamadas.....	33
2.2 MATERIAIS VITROCERÂMICOS.....	35
2.2.1 Definição e características.....	35
2.2.2 Processamento de materiais vitrocerâmicos.....	37
2.2.3 Propriedades e aplicações dos vitrocerâmicos.....	39
2.2.4 Vitrocerâmica do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA).....	39
2.3 O DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	40
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>43</b>
3.1 MATERIAIS.....	45
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	45
3.2.1 Preparação do pó vítreo LZSA.....	44

<b>3.2.2</b>	<b>Formulação das composições.....</b>	<b>45</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Preparação das suspensões.....</b>	<b>45</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Obtenção dos corpos-de-prova.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Sinterização do material.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.6</b>	<b>Técnicas de caracterização empregadas.....</b>	<b>46</b>
3.2.6.1	Distribuição de tamanho de partícula.....	47
3.2.6.2	Difração de raios X (DRX).....	47
3.2.6.3	Análise dilatométrica (DIL).....	47
3.2.6.4	Análise térmica diferencial (ATD).....	47
3.2.6.5	Energia de ativação de cristalização.....	48
3.2.6.6	Densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ).....	48
3.2.6.7	Densidade real ( $\rho_{Real}$ ).....	48
3.2.6.8	Determinação da densidade relativa ( $\rho_{Rel}$ ).....	49
3.2.6.9	Medidas de retração térmica linear ( $R_t$ ).....	49
3.2.6.10	Análise microestrutural.....	49
3.2.6.11	Microdureza.....	50
<b>3.2.7</b>	<b>Crítérios para a seleção das composições aprimoradas.....</b>	<b>50</b>
<b>3.2.8</b>	<b>Caracterizações das composições selecionadas.....</b>	<b>50</b>
3.2.8.1	Coefficiente de expansão térmica (CET).....	50
3.2.8.2	Condutividade térmica (k).....	50

3.2.8.3 Condutividade elétrica ( $\sigma$ ).....	51
3.2.8.4 Resistência à flexão ( $\sigma_f$ ).....	51
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>53</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	53
<b>4.1.1 Distribuição granulométrica, densidade real e os difratogramas do vidro LZSA e do TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>53</b>
4.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO <sub>2</sub> NA MATRIZ VITROCERÂMICA DO SISTEMA LZSA.....	56
<b>4.2.1 Comportamento térmico.....</b>	<b>56</b>
<b>4.2.2 Formação de fases cristalinas.....</b>	<b>61</b>
<b>4.2.3 Conformação: Caracterização dos compactos no estado verde.....</b>	<b>62</b>
<b>4.2.4 Estudo do comportamento dos compactos durante sinterização.....</b>	<b>63</b>
<b>4.2.5 Microdureza das composições.....</b>	<b>68</b>
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES SINTERIZADAS A 900 E 1000°C.....	67
<b>4.3.1 Coeficiente de expansão térmica (CET).....</b>	<b>70</b>
<b>4.3.2 Condutividade térmica (k).....</b>	<b>71</b>
<b>4.3.3 Condutividade elétrica (<math>\sigma</math>).....</b>	<b>72</b>
<b>4.3.3 Resistência à flexão (<math>\sigma_f</math>).....</b>	<b>73</b>
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....</b>	<b>75</b>
5.1 CONCLUSÕES.....	75

5.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	76
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>77</b>
<b>ANEXO I - TRABALHOS SUBMETIDOS OU PUBLICADOS EM PERIÓDICOS OU EM ANAIS DE CONGRESSO NO PERÍODO....</b>	<b>82</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas co-sinterizadas a baixas temperaturas (Low temperature co-fired ceramics, LTCCs) são empregadas para produzir dispositivos microeletrônicos multicamadas, utilizando-se para isso lâminas cerâmicas. Essas lâminas são denominadas substratos cerâmicos e são responsáveis pelo empacotamento microeletrônico.<sup>[1,2]</sup> Esse empacotamento confere propriedades extremamente importantes aos dispositivos, como, suporte mecânico e hermeticidade.<sup>[3]</sup> O ponto chave da tecnologia de LTCC está nos materiais cerâmicos empregados, os quais são sinterizados a temperaturas abaixo de 1000°C,<sup>[2]</sup> permitindo, com isso, o uso de componentes metálicos com melhores desempenhos, como, a prata e o cobre, detentores de baixas resistividades elétricas.<sup>[4]</sup>

Os materiais aplicados na produção dos substratos cerâmicos são em geral vitrocerâmicos e podem possuir, dependendo da aplicação, características distintas<sup>[5]</sup> como, por exemplo, serem isolantes ou condutores térmicos e elétricos; e características comuns a todas as aplicações, como alta densificação,<sup>[6]</sup> devitrificação<sup>[7]</sup> e baixos coeficientes de expansão térmica.<sup>[8]</sup> Contudo, o que torna os vitrocerâmicos interessantes não é apenas a possibilidade de serem consolidados a baixas temperaturas, mas, também, no fato desses materiais poderem ter suas propriedades modificadas, por meio da alteração da composição química e dos tratamentos térmicos aplicados ao precursor vitrocerâmico (vidro).<sup>[9]</sup>

Existem dois tipos de abordagens amplamente estudados, que visam à busca de novas composições de materiais sinterizáveis abaixo de 1000°C. O primeiro consiste na adição de óxidos refratários em vidros que possuam baixa temperatura de amolecimento.<sup>[12]</sup> O segundo tipo de abordagem está relacionado à utilização de materiais cerâmicos misturados a aditivos que diminuam a viscosidade do sistema durante a queima, e, por consequência, a diminuição da temperatura de sinterização.<sup>[6,10, 11, 12]</sup>

Os vitrocerâmicos pertencentes ao sistema LZSA apresentam propriedades interessantes, tais como, elevada dureza superficial, elevada resistência mecânica, grande poder isolante, elevada resistência ao choque térmico, entre outras. Essas propriedades podem variar dentro de amplos intervalos, dependendo da composição química e das condições de tratamentos térmicos empregados.<sup>[13, 14]</sup> No entanto, o que torna estes vitrocerâmicos bons candidatos às aplicações em LTCCs é o coeficiente de expansão térmica (CET) relativamente baixo, que varia entre 4,5 e  $7,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , e também pela possibilidade de obtê-los

mediante sinterização e cristalização a baixas temperaturas (700-950°C).<sup>[15, 16]</sup> Entretanto, suas propriedades podem variar de forma indesejada devido à porosidade residual formada durante as etapas de sinterização e cristalização.<sup>[13]</sup> Assim, uma alternativa viável para diminuir ou eliminar esta porosidade é a adição de frações de outro material cerâmico em dimensões nanométricas. É possível, assim, obter-se um melhor empacotamento, além da reatividade dessas partículas favorecerem a densificação na etapa de sinterização, minimizando a quantidade e tamanho de defeitos microestruturais.<sup>[17-20]</sup>

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em escala nanométrica torna-se atraente nesse estudo que visa buscar novos materiais com potencial aplicativo em LTCCs, tendo em vista que o mesmo pode ser obtido por inúmeras rotas de síntese,<sup>[18, 20]</sup> ter sido amplamente estudado em aplicações microeletrônicas como, por exemplo, em materiais utilizados no microempacotamento de capacitores, devido a sua alta constante dielétrica.<sup>[7,11]</sup> Além disso, o  $\text{TiO}_2$  é resistente a ataques químicos e possui boa estabilidade dimensional, térmica e a corrosão em altas temperaturas.<sup>[17]</sup>

Nesse contexto, este trabalho tem por objetivo principal apresentar os resultados obtidos no estudo realizado sobre a influência da adição de diferentes frações volumétricas de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em matriz vitrocerâmica do sistema LZSA, visando à possibilidade de aplicações em LTCCs.

Seguindo as orientações e procedimentos para a redação de textos desta natureza, este trabalho de pesquisa foi estruturado e organizado apresentado 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 com sugestões para futuros trabalhos. Em capítulo a parte é apresentada a relação das referências bibliográficas utilizadas e da mesma maneira (anexos) a lista de publicações realizadas no período.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho de pesquisa tem como objetivo geral investigar o efeito da adição de nanopartículas (25 nm) de  $\text{TiO}_2$  (0-50 vol.%) a uma matriz vitrocerâmica do sistema LZSA (4  $\mu\text{m}$ ) de composição  $11,7\text{Li}_2\text{O}\cdot 12,6 \text{ZrO}_2\cdot 68,6\text{SiO}_2\cdot 7,1\text{Al}_2\text{O}_3$  (% em massa) sobre a sinterabilidade, cristalinidade e sobre as propriedades térmicas, elétricas e mecânicas dos compósitos obtidos de maneira a se obter informações que permitam projetar materiais compatíveis para LTCCs entre outras aplicações.

#### 1.2.1 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- a) Caracterizar as matérias-primas selecionadas sob o ponto de vista granulométrico e estrutural para obter informações que possibilitem entender as reações que poderão ocorrer na fase de processamento dos materiais formulados;
- b) Formular composições com diferentes adições de  $\text{TiO}_2$  em matriz vitrocerâmica do sistema LZSA, prepará-las e caracterizá-las, do ponto de vista de suas propriedades físicas, térmicas e estruturais, para definição dos parâmetros mais adequadas de processamento dos materiais preparados;
- c) Selecionar as composições mais adequadas, levando em conta, principalmente, a porosidade residual dos materiais obtidos e as suas temperaturas de sinterização ( $<1000^\circ\text{C}$ );
- d) Avaliar os materiais selecionados do ponto de vista de suas sinterabilidades, cristalinidades e suas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas de maneira a se obter informações que permitam projetar materiais compatíveis para LTCCs entre outras aplicações.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A TECNOLOGIA LTCC

A microeletrônica é um mercado multibilionário, que oferece aos consumidores uma gama de produtos, como telefones móveis, sistemas de comunicação sem fio, computadores portáteis, leitores de DVD, monitores de tela plana, etc. É o resultado da combinação bem sucedida de um amplo espectro de tecnologias com os avanços notáveis em ciência de materiais.

A tecnologia que une e determina o desempenho, a confiabilidade e o custo desses produtos eletrônicos é o empacotamento microeletrônico, <sup>[21]</sup> que, de forma simples, pode ser descrito como a interconexão de componentes microeletrônicos passivos (resistores, capacitores), ativos (geradores, baterias, CIs) e vias interconectoras sobre substratos cerâmicos (lâminas), Figura 1. <sup>[6, 21, 22]</sup> Os substratos cerâmicos têm papel importante ao proporcionar suporte mecânico. <sup>[3, 21]</sup>

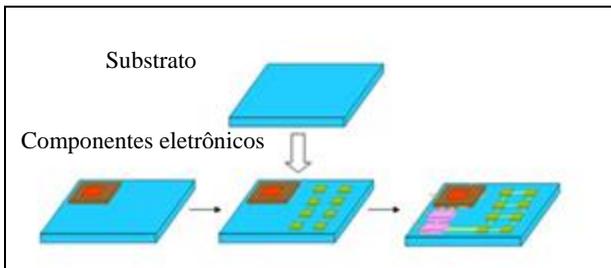


Figura 1: Representação simples de um empacotamento microeletrônico. <sup>[21]</sup>

Até meados da década de 70, tais substratos eram produzidos pela tecnologia denominada HTCC (*high temperature co-fired ceramics*) que utilizava como matéria-prima a alumina e o molibdênio, cuja temperatura de sinterização é superior a 1500°C. <sup>[2]</sup>

Nesse mesmo período, com o objetivo de diminuir a temperatura de sinterização para menos de 1000°C, <sup>[2]</sup> novos materiais foram introduzidos, entre eles, os vitrocerâmicos. Com isso, lentamente, a tecnologia de produção dos substratos cerâmicos foi sendo substituída pela tecnologia LTCC (*low temperature co-fired ceramics*), <sup>[23]</sup> que comportou o uso de metais (presentes nos componentes eletrônicos), como o cobre e a prata, com baixas temperaturas de fusão, menores que 950°C, e, conseqüentemente, a integração de sistemas microeletrônicos mais complexos e com desempenho superior. <sup>[3, 4]</sup>

A tecnologia LTCC é também conhecida como cerâmica verde pelo fato da cerâmica ser flexível e facilmente manipulada (cortada, furada) quando pré-sinterizada. Foi aplicada pela primeira vez, na década de 80, na área bélica e espacial. <sup>[24]</sup>

A tecnologia LTCC pode ser definida, portanto, como uma forma de produzir dispositivos multicamadas por meio da utilização de lâminas cerâmicas as quais podem ser aplicados filmes condutores, dielétricos ou resistivos. As camadas cerâmicas (substrato) são laminadas juntas a fim de se obter um corpo que será sinterizado a baixas temperaturas, em uma única etapa. O tamanho dos dispositivos está na faixa entre micrômetros ( $\mu\text{m}$ ) e milímetros (mm), o que permite ganho de tempo e dinheiro. <sup>[25]</sup>

### 2.1.1 Materiais utilizados na tecnologia LTCC

Os materiais utilizados na fabricação dos substratos são, em sua maioria, considerados compósitos vitrocerâmicos (CMC), compostos por uma matriz vítrea (um vidro) e, como material de segunda fase, uma cerâmica refratária. Geralmente, a cerâmica de segunda fase utilizada é a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). <sup>[12, 26]</sup>

Outros materiais óxidos, de acordo com a aplicação, são utilizados para se obter diferentes propriedades, entre eles, o óxido de berílio (grande condutor térmico), perovskita (ferroelétricas), anortita (baixo CET),  $\text{TiO}_2$  (alta constante dielétrica) ou cerâmicas fotovoltaicas e piezelétricas. <sup>[25, 27]</sup>

O principal interesse da indústria eletroeletrônica nos materiais vitrocerâmicos, para a produção de substratos, baseia-se no fato de que suas propriedades podem ser controladas por meio da composição química do precursor vitrocerâmico, pela adição de outros materiais cerâmicos e pelo tratamento térmico aplicado (sinterização e cristalização), <sup>[2, 9, 21]</sup> além, é claro, da capacidade que esses materiais apresentam em sinterizar e densificar a temperaturas abaixo de  $1000^\circ\text{C}$ .

Um dos maiores desafios na busca de novos materiais aplicados nessa tecnologia está no ajuste dos coeficientes de expansão térmica que, devido às diferenças dos CET entre os componentes metálicos e os substratos, geram microfissuras. <sup>[8, 21]</sup> Além disso, é importante que os materiais destinados a essa aplicação atinjam a densificação completa, seguida de uma devitrificação extensiva, durante o tratamento térmico, <sup>[6, 7]</sup> pois, os materiais vitrocerâmicos, contendo porosidade ou um grau de cristalinidade reduzido, têm um fraco desempenho do ponto de vista de suas propriedades mecânicas e elétricas, impossibilitando a sua aplicação na tecnologia LTCC. <sup>[28]</sup> A Tabela 1 apresenta algumas das

especificações de materiais comerciais utilizados como substratos em LTCCs.

Tabela 1: Especificação de materiais desenvolvidos por algumas companhias fabricantes de LTCCs. <sup>[23]</sup> Constante dielétrica ( $\epsilon$ ), Coeficiente de expansão térmica (CET) e Resistência à flexão ( $\sigma_f$ ).

Fabricantes	Composição	( $\epsilon$ )	CET ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	( $\sigma_f$ ) (MPa)
<i>Asashi glass</i>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + forsterita BSG	7,4	5,9	235
<i>Kyocera</i>	BSG + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + cordierita	5,0	4,0	190
<i>Kyocera</i>	Vidro cristalizável + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,2	4,2	210
<i>Dupont</i>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CaZrO <sub>3</sub> + Vidro	8,0	7,9	200
<i>Noritake</i>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + forsterita + vidro	7,4	7,6	140
<i>Hitachi</i>	(BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - BSG) + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrSiO <sub>4</sub>	7,0	5,5	200
<i>IBM</i>	Vitrocerâmica à base de cordierita	5,0	-	210
<i>Toshiba</i>	BaSnB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	8,5	5,4	200
<i>Murata</i>	BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	6,1	8,0	200

### 2.1.2 Metodologia de fabricação de lâminas cerâmicas

Atualmente, o *tape casting* é o principal processo de fabricação dos substratos cerâmicos. <sup>[15, 21]</sup> A produção, em grande escala, das lâminas cerâmicas é baseada na colagem contínua. O processo consiste, basicamente, na preparação de uma suspensão da matéria-prima de interesse em meio aquoso ou orgânicos e aditivos que tornam essa suspensão estável, como por exemplo, ligantes, plastificantes, dispersantes e antiespumantes, cada um com sua função específica. <sup>[23]</sup>

O equipamento padrão industrial, equipamentos de *tape casting*, Figura 2, consiste de uma superfície móvel, de um sistema de secagem por fluxo de ar quente, de um dispositivo com as lâminas niveladoras, e de um sistema de separação entre a folha (lâmina) a verde e o substrato de colagem. Basicamente, no *tape casting*, a suspensão cerâmica é vazada num reservatório atrás de uma lâmina niveladora (*doctor blade*), e a superfície coletora se move sob a mesma. O volume de suspensão depositado, a velocidade de colagem e o espaçamento entre a lâmina niveladora e a superfície coletora definem a espessura inicial da fita que está sendo colada. A secagem ocorre durante a produção da fita que passa pela lâmina niveladora, entrando na matriz com temperatura controlada. [21, 23, 29]

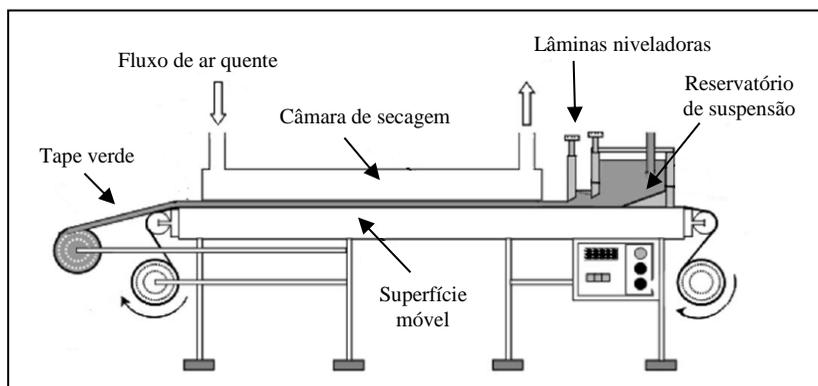


Figura 2: Equipamento de processamento contínuo de colagem de fitas cerâmicas. [23]

Após a evaporação do solvente, as partículas dispersas na matriz polimérica dão origem a um *tape* flexível com espessuras entre 50 e 400  $\mu\text{m}$ . [24] Este *tape* deve apresentar valores adequados de densidade, flexibilidade e resistência mecânica, de modo a permitir seu manuseio e armazenagem, sem geração e/ou indução de defeitos. [21, 23, 29]

### 2.1.3 Metodologia de fabricação de um dispositivo multicamadas

As etapas envolvidas na fabricação de um dispositivo multicamadas, utilizando a tecnologia LTCC, podem ser resumidas, basicamente, nestas sete, consideradas as principais: desenho do dispositivo em software; usinagem dos motivos projetados nas lâminas; serigrafia de pastas cerâmicas; integração dos componentes não cerâmicos; alinhamento das diferentes lâminas; laminação das camadas

cerâmicas; sinterização do dispositivo cerâmico. <sup>[27]</sup> O processo de fabricação é ilustrado na Figura 3.

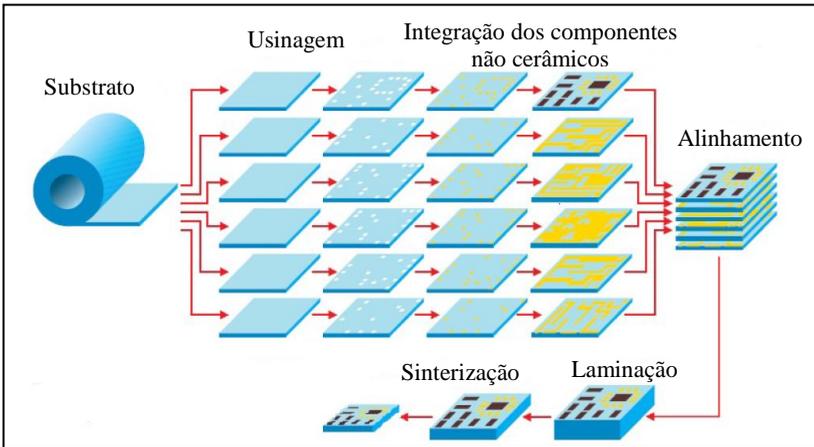


Figura 3: Etapas do processo de fabricação de um dispositivo multicamadas em LTCCs. <sup>[30]</sup>

De acordo com o dispositivo projetado em um software e com o uso de um laser, <sup>[3]</sup> o substrato cerâmico, no estado verde, em forma de lâminas, é facilmente cortado e usinado. As vias condutoras e outros componentes são impressos nas lâminas por meio de serigrafia. Após a impressão, as camadas são alinhadas e laminadas por termocompressão. <sup>[30, 31]</sup> Em seguida, a sinterização é realizada em temperaturas inferiores a 1000°C. No processo de sinterização, os componentes orgânicos são volatilizados, o pó de vidro funde e distribui-se ao longo da matriz, envolvendo assim as partículas da cerâmica, originando uma estrutura homogênea, <sup>[30, 31]</sup> com retrações nominais na ordem de 15%. <sup>[25]</sup>

No final do processo, torna-se impossível a distinção das lâminas originais constituintes do dispositivo. Depois da obtenção do substrato rígido, seguem etapas convencionais de montagem e testes. <sup>[27]</sup> Um dos pontos-chaves dessa tecnologia se baseia no fato de que materiais contendo uma fase vítrea como constituinte apresentam, durante a sinterização, formação de fase líquida viscosa, que flui na rede cristalina tridimensional da estrutura, promovendo o molhamento das partículas cerâmicas, com consequente aumento da densificação a baixas temperaturas. <sup>[24, 28]</sup> Uma representação do processo de sinterização pode ser visualizada na Figura 4.

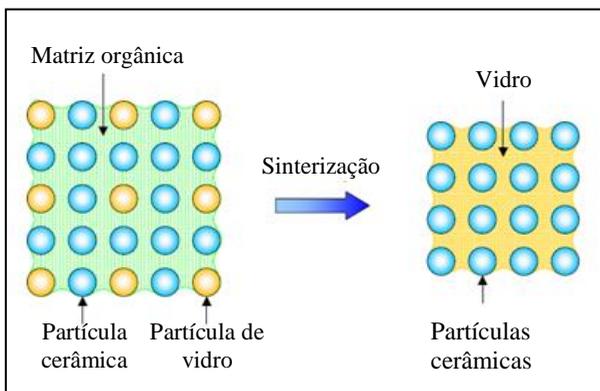


Figura 4: Representação do modelo de sinterização do substrato cerâmico. <sup>[24]</sup>

## 2.2 MATERIAIS VITROCERÂMICOS

### 2.2.1 Definição e características

Os vitrocerâmicos são materiais sólidos inorgânicos policristalinos contendo fase vítrea residual, obtidos a partir de vidros sujeitos à cristalização controlada <sup>[32, 34]</sup>. No entanto, vitrocerâmicos obtidos a partir de compactos de pós de seus precursores (vidros) e consolidados por sinterização e cristalização, além da fase ou das fases cristalinas e da fase vítrea residual, podem possuir também porosidade residual.

As primeiras notas sobre materiais vitrocrystalinos foram realizadas por Reamur em 1739. No entanto, o problema da transformação controlada de um material vítreo em uma cerâmica policristalina foi resolvido nos laboratórios da Corning Glass Works (USA), somente em 1957. <sup>[35]</sup> 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. <sup>[35]</sup>

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. <sup>[36]</sup>

As características dos materiais vitrocerâmicos dependem, basicamente, das propriedades intrínsecas dos cristais (morfologia, quantidade, tamanho e distribuição), da fase vítrea residual formada e também da porosidade residual que constitui esses materiais quando

sinterizados. O tipo de fase cristalina e as propriedades dos materiais vitrocerâmicos podem ser, portanto, controlados pela composição química do precursor vitrocerâmico e pelo tratamento térmico aplicado (sinterização e cristalização).<sup>[37, 38, 39]</sup> De acordo com a principal fase cristalina presente, os vitrocerâmicos podem ser classificados em seis grupos:<sup>[37]</sup>

- a) **espodumênio-β:** o espodumênio-β ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ) é obtido pela nucleação a 780°C e sucessivo tratamento térmico de crescimento de cristais a 1125°C. A nucleação é promovida pelo  $\text{TiO}_2$ . Esse vitrocerâmico tem sua principal aplicação em utensílios usados para assar alimentos.
- b) **quartzo-β:** com composição química similar à dos vitrocerâmicos contendo espodumênio-β, é caracterizado por apresentar cristais finíssimos (solução sólida de quartzo-β), os quais conferem transparência e baixíssimo coeficiente de expansão térmica. A temperatura de tratamento térmico é limitada a 900°C, pois temperaturas superiores transformariam o quartzo-β em espodumênio-β. Como agente nucleante são utilizados  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . São adequados à fabricação de espelhos de telescópio e podem ser usados como utensílios para assar alimentos.
- c) **cordierita:** vitrocerâmicos à base de cordierita ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) são caracterizados por apresentarem elevada resistência mecânica e resistividade elétrica, sendo muito utilizados como cápsulas de antenas de radares e para contenção de pontas de mísseis.
- d) **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 usinados com tolerâncias dimensionais relativamente estreitas ( $\pm 0,01$  mm).
- e) **silicatos de lítio:** esses vitrocerâmicos são fotossensíveis e a cristalização é induzida pela luz ultravioleta devido à presença de  $\text{CeO}_2$ , que age como sensibilizante, e da prata metálica, que age como nucleante de cristais de metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ). O dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) é outra fase cristalina que normalmente está presente nessa classe de vitrocerâmicos. O vitrocerâmico do sistema LZSA, foco deste trabalho, apresenta, entre outras, essas fases cristalinas.
- f) **vitrocerâmicos à base de escórias siderúrgicas:** obtidos a partir de escórias, esses materiais vitrocerâmicos são utilizados,

principalmente, devido a sua elevada resistência à abrasão, para pavimentação e, em geral, como material de construção (sobretudo industrial).

### 2.2.2 Processamento de materiais vitrocerâmicos

Os vitrocerâmicos possuem propriedades que dependem da composição química e, principalmente, da microestrutura resultante. Portanto, na fabricação de vidros projetados para a produção de materiais vitrocerâmicos sinterizados, isto é, a partir dos pós de seus precursores, é importante observar alguns cuidados especiais em cada etapa do processo.<sup>[40]</sup> As matérias-primas, devidamente selecionadas para atender a 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 obtida é moída, geralmente, à úmido, de modo que pós, com tamanhos médios de partículas entre 5 e 20  $\mu\text{m}$ , dependendo do processo, sejam utilizados. 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,<sup>[41]</sup> extrusão,<sup>[14, 41]</sup> moldagem por injeção<sup>[41, 42]</sup> e laminação.<sup>[43]</sup> Dentre as aplicações de maior interesse, pode-se mencionar a aplicação de uma fina camada desse material como proteção ao desgaste, [13] como filtros e,<sup>[44]</sup> mais recentemente, como placas na indústria eletrônica.<sup>[23]</sup> 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.<sup>[45]</sup>

A cristalização pode ocorrer de duas maneiras:

- a) na superfície: os cristais crescem perpendicularmente à superfície;
- b) volumétrica: 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 susceptível à contaminação e à mudança de composição, devido à evaporação seletiva (menor energia de ativação); enquanto a cristalização volumétrica requer um maior grau de super-resfriamento (maior energia de ativação). Uma importante consequência do mecanismo de cristalização ser do tipo de superfície é que a sinterização do vitrocerâmico é melhorada. Durante a cristalização volumétrica há um aumento da viscosidade do sistema, piorando a sinterabilidade.<sup>[46]</sup>

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 relação entre tempo e temperatura pode ser crítica. 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 especiais durante o processamento para garantir a uniformidade do produto acabado.<sup>[40]</sup>

### 2.2.3 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, 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 várias fases do processo determinam o comportamento do material para uma determinada aplicação. Durante os últimos 30 anos, uma grande quantidade de materiais vitrocerâmicos foi introduzida no mercado.

### 2.2.4 Vitrocerâmica do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA)

O vitrocerâmico LZSA foi desenvolvido e estudado por Montedo<sup>[14]</sup> que substituiu parcialmente o  $\text{ZrO}_2$  por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no sistema vitrocerâmico LZS, o que promoveu uma diminuição na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do precursor vitrocerâmico, com consequente aumento da sinterabilidade do sistema.<sup>[23]</sup> O vitrocerâmico pertencente ao sistema LZSA apresenta uma série de propriedades interessantes, tais como, elevada dureza superficial, boa resistência à abrasão, boa resistência mecânica, excelente durabilidade química, grande poder isolante, elevada resistência ao choque térmico, entre outras que podem variar dentro de amplos intervalos, dependendo da composição química e das condições de tratamentos térmicos empregadas, como pode ser observado na Tabela 2.<sup>[47]</sup>

Tabela 2: Propriedades de composição vitrocerâmica do sistema LZSA.<sup>[47]</sup>

Propriedade	Faixa de valores
Resistência ao desgaste por abrasão profunda	40-80 mm <sup>3</sup>
Resistência a ataques químicos	Ácidos: 0,5% (perda em massa) Bases: 1% (perda em massa)
Coefficiente de expansão térmica	$4,6-7,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Densidade	2,63 g/cm <sup>3</sup>

Este vitrocerâmico é obtido por sinterização a partir de pós de materiais vítreos, mediante aplicação de um único ciclo de tratamento térmico. Isso acontece em consequência de uma elevada energia superficial das partículas do pó de vidro, que exerce um efeito catalítico

na etapa de sinterização. Todo o processo se desenvolve a viscosidades menores do que as observadas em vitrocerâmicos monolíticos tradicionais, favorecendo assim as cinéticas de sinterização e cristalização.<sup>[36, 47]</sup> Por essas razões, vitrocerâmicos do sistema LZSA têm interesse prático em aplicações em que variações bruscas de temperatura estão presentes, como filtros para exaustão de gases quentes ou difusores de chama para secagem a baixas temperaturas (< 900 °C).

O LZSA apresenta boa densificação durante a sinterização e se completa rapidamente em um intervalo de temperatura de aproximadamente 100°C, entre 600 e 700°C. Suas principais fases cristalinas são espodumênio-β (LiAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), silicato de zircônio (ZrSiO<sub>4</sub>) e metassilicato de lítio (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Outra característica importante desse sistema é a sua baixa temperatura de sinterização (<950°C), a qual permite uma economia substancial de energia de processo.<sup>[47]</sup>

Estudos realizados mostraram que laminados vitrocerâmicos LZSA apresentaram valores de resistência à flexão, expansão térmica, e constante dielétrica compatível com materiais comerciais utilizados em tecnologias LTCC. Adições de ZrSiO<sub>4</sub> ao sistema LZSA ajustou o seu comportamento de expansão térmica, diminuiu os valores de constante dielétrica, bem como, a resistência à flexão, e a tangente de perda do sistema original.<sup>[23]</sup>

### 2.3 O DIÓXIDO DE TITÂNIO

O elemento titânio foi descoberto por William Gregor, em 1790, na Inglaterra, enquanto analisava uma amostra de areia. O titânio possui a camada de valência incompleta, o que lhe fornece alta reatividade, tendo em vista que o mesmo, quando exposto ao ar, reage com o oxigênio, formando espontaneamente o TiO<sub>2</sub>, seu óxido mais estável.<sup>[48]</sup> O TiO<sub>2</sub>, também conhecido como titânia, é um material semicondutor encontrado em abundância na natureza, mas também pode ser obtido sinteticamente, com destaque na síntese de nanopartículas.<sup>[18, 20]</sup> O óxido de titânia existe em três formas cristalinas diferentes: anatase, bruquita e rutilo. Anatase e rutilo são as fases cristalinas mais importantes do TiO<sub>2</sub>, portanto, somente estas fases são produzidas comercialmente. Anatase e bruquita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (forma termodinâmica mais estável). A transformação de fase anatase/rutilo não ocorre numa temperatura de transição definida. Isso é decorrente do fato de não existir um equilíbrio de fase envolvido. Assim, a transformação de fase anatase/rutilo ocorre sobre uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 350 e 1175°C.<sup>[49]</sup> Em geral, a transformação de fase anatase/rutilo é

influenciada pela presença de impurezas ou aditivos, pela atmosfera presente durante a transformação e pelo método de síntese da amostra. Algumas propriedades do óxido de  $\text{TiO}_2$  estão ilustradas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades do óxido de  $\text{TiO}_2$  <sup>[50, 51]</sup>

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
Densidade do rutilo	4,5 g/cm <sup>3</sup>
Densidade da anatase	3,5-40 g/cm <sup>3</sup>
Dureza Vickers (HV, 5600 g)	7,8 GPa
Resistência à flexão	147 MPa
Coefficiente de expansão térmica	8,5-9,5 x 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>
Condutibilidade térmica	7,4 W/m.K
Ponto de fusão	1668°C
Condutividade elétrica	40 x 10 <sup>-8</sup> (S.cm <sup>-1</sup> )

Como pigmento branco, o dióxido de titânio é a substância mais largamente utilizada no mundo. A mesma possui custo relativamente baixo. <sup>[52]</sup> O dióxido de titânio, em forma nanoestruturada, tem atraído bastante interesse de varias áreas de pesquisa na ciência dos materiais, por possibilitar vários tipos de aplicações, sendo empregado em vários ramos da indústria. O dióxido de titânio na forma pó e fase rutilo é usado amplamente como pigmento branco em bases de tintas brancas, alvejante em plásticos, papéis e pastas de dentes, como opacificador e em implantes dentários por ser biocompatível. <sup>[53]</sup> Em meios aquosos, apresenta atividade fotocatalítica, sob radiação na região ultravioleta, podendo degradar material orgânico, como por exemplo, poluentes. Apenas a anatase tem atividade fotocatalítica. <sup>[43, 54]</sup> Em aplicações eletrônicas, o  $\text{TiO}_2$ , é empregado nos materiais utilizados no

microempacotamento eletrônico de capacitores, por ter uma alta constante dielétrica ( $\epsilon_r = 104$ ).<sup>[7, 11,]</sup>

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A escolha do sistema vitrocerâmico LZSA ( $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), utilizado para a realização deste trabalho, está fundamentada no fato de que esse sistema foi amplamente estudado por Montedo <sup>[47]</sup> e apresenta resultados interessantes de resistência mecânica, química e coeficiente de expansão térmica (CET). Montedo (2005) mostrou ainda que é possível melhorar as propriedades finais desse sistema (diminuição do CET, aumento das resistências mecânica e à abrasão e química) adicionando quantidades específicas de  $\text{ZrSiO}_4$  ao mesmo.

Testes preliminares foram realizados na tentativa de se obter composições de materiais que apresentassem elevada densificação. Levando-se em conta que o material a ser adicionado à matriz vitrocerâmica precisaria apresentar boa afinidade com esta, foi considerada a utilização de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , como material de segunda fase, por ser um agente nucleante eficaz, investigado em diversos sistemas vítreos e por ser facilmente encontrado no mercado. Testes preliminares levaram à obtenção de composições com densidades relativas de 97%, com adição de apenas 1,0% em volume de  $\text{TiO}_2$ . Isso motivou a sistematização da investigação com frações maiores com o intuito de melhoria desses resultados e de compreensão dos fenômenos presentes.

Para a definição das quantidades de  $\text{TiO}_2$  e das condições de sinterização do material, misturas (LZSA +  $\text{TiO}_2$ ) em frações volumétricas definidas foram compactadas uniaxialmente e caracterizadas.

Para a realização deste trabalho de pesquisa, foi utilizada, principalmente, a estrutura de laboratórios disponibilizada pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), assim constituída:

- 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

Nesta sessão serão apresentadas as matérias-primas utilizadas, os métodos de processamento para a obtenção das composições, os critérios de seleção das composições e as técnicas de caracterização empregadas. Cada uma das etapas será descrita nas sessões subsequentes. A Figura 5 apresenta o fluxograma das etapas envolvidas na realização deste trabalho de pesquisa.

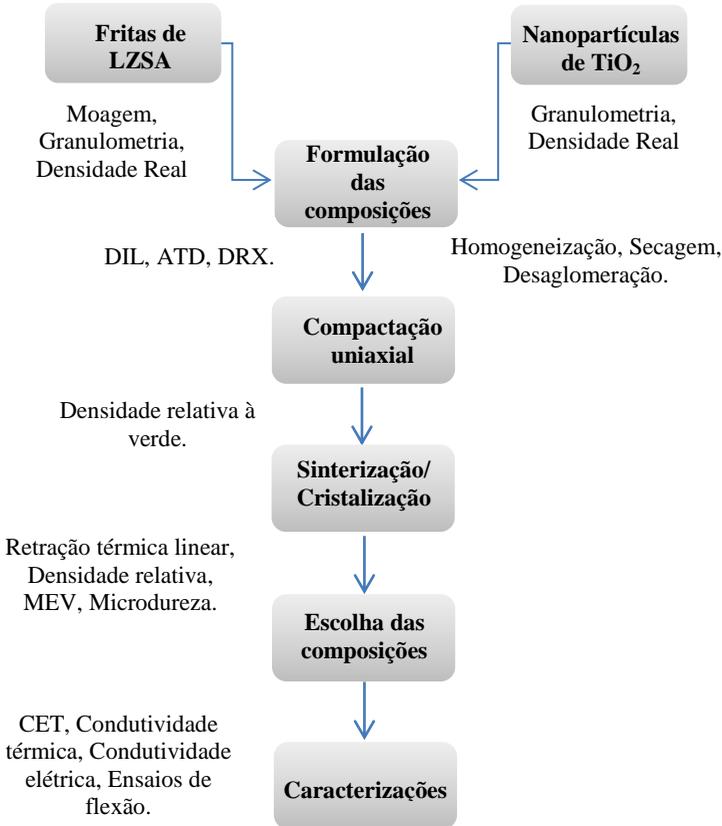


Figura 5: Fluxograma das etapas gerais desenvolvidas neste trabalho.

### 3.1 MATERIAIS

As matérias-primas e reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa foram:

- Fritas do precursor vitrocerâmico pertencente ao sistema LZSA ( $11,7\text{Li}_2\text{O}\cdot 12,6\text{ZrO}_2\cdot 68,6\text{SiO}_2\cdot 7,1\text{Al}_2\text{O}_3$  (% em massa) (Colorminas);
- Suspensão coloidal de  $\text{TiO}_2$  (40% em sólidos) AERODISP W740X (Degussa-Evonik);
- Poliacrilato de amônia 35% (PAA, Duramas D-3005).

### 3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.2.1 Preparação do pó vítreo LZSA

O vidro de composição  $11,7\text{Li}_2\text{O}\cdot 12,6\text{ZrO}_2\cdot 68,6\text{SiO}_2\cdot 7,1\text{Al}_2\text{O}_3$  (% em massa) foi preparado a partir das seguintes matérias-primas:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  e espudomênio natural. Maiores detalhes sobre a preparação e obtenção da frita de LZSA podem ser obtidos no trabalho de Montedo (2005). A frita LZSA foi moída a seco em um jarro de porcelana, contendo bolas de alumina, por 30 minutos em moinho de jarro rápido (Servitech, CT-242), até o pó ficar 100% passante em peneira de malha 325 mesh. Em seguida, o pó pré-moído, foi novamente moído a úmido (proporção entre pó e água de 70/30) em moinho de bolas tipo gira jarro (Cienlab, CE-300/120), por 48 horas. Subsequentemente, a suspensão foi seca em estufa a  $110^\circ\text{C}$ , por 24 horas e desagregada em moinho de jarro rápido, por 5 minutos.

#### 3.2.2 Formulação das composições

Para estudar o efeito das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na composição vitrocerâmica do sistema LZSA, foram elaboradas diferentes composições em frações volumétricas, compreendidas entre 0 e 0,5 de  $\text{TiO}_2$ . Os cálculos para as quantidades em volume foram realizados empregando a regra das misturas, conforme a Equação 1:

$$M_T = (\rho_1 \cdot v_1) + (\rho_2 \cdot v_2) \quad (1)$$

Onde  $M_T$  é a massa (g) total da composição,  $\rho_1$  e  $\rho_2$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) são as densidades da matriz vítrea e do material de segunda fase, respectivamente, e  $v_1$  e  $v_2$  são as frações volumétricas da matriz vítrea e de segunda fase, respectivamente. A Tabela 4 apresenta as composições elaboradas.

Tabela 4: Composições preparadas a partir dos pós de LZSA e de TiO<sub>2</sub>. Fração de TiO<sub>2</sub> em volume ( $\phi$ ).

Composições	$\phi$ (-)
LZSA	0
C <sub>1</sub>	0,1
C <sub>2</sub>	0,2
C <sub>3</sub>	0,3
C <sub>4</sub>	0,4
C <sub>5</sub>	0,5

As densidades do sistema LZSA e do TiO<sub>2</sub> utilizadas nos cálculos foram 2,63 e 3,9 g.cm<sup>-3</sup>, respectivamente.

### 3.2.3 Preparação das suspensões

Com o objetivo em preparar misturas de pós em escala micrométrica e nanométrica com boa dispersão, suspensões aquosas foram preparadas, contendo 40% em volume de sólido (LZSA), 2,0% de dispersante (PAA) em massa e homogeneizadas em moinho de jarro rápido com esferas de alumina, durante 10 minutos. A essa suspensão foram adicionadas frações volumétricas de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (em suspensão), calculadas no item 3.2.2. Cada composição foi homogeneizada, durante 5 minutos, e, então, seca em estufa e desagregada.

### 3.2.4 Obtenção dos corpos-de-prova

Como esta etapa do trabalho foi realizada somente para definir a temperatura de tratamento e/ou quantidade de TiO<sub>2</sub> a ser adicionada ao sistema LZSA, o método de conformação utilizado para a obtenção dos corpos-de-prova foi a prensagem a seco em uma única geometria, com diâmetro e altura de 10 e 6 mm, respectivamente.

O pó do precursor vitrocerâmico LZSA e os pós-obtidos das composições foram umidificados com 3% de água. Os pós-umidificados foram, subsequentemente, prensados uniaxialmente por meio de uma prensa hidráulica uniaxial (Bovenau, P10 ST), em matriz de aço, a 100 MPa.

### 3.2.5 Sinterização do material

Os corpos-de-prova foram sinterizados em um forno elétrico (JUNG, J200), num intervalo de temperatura compreendido entre 700 e 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, patamar de 30 min e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.

### 3.2.6 Técnicas de caracterização empregadas

As técnicas empregadas para caracterização foram: distribuição de tamanho de partícula, difração de raios X (DRX), análise dilatométrica (DIL), análise térmica diferencial (ATD), medidas de retração térmica linear ( $R_T$ ), densidade relativa ( $D_{Rel}$ ), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microdureza *Vickers*.

#### 3.2.6.1 Distribuição de tamanho de partícula

Para determinar a distribuição e o tamanho médio de partículas do LZSA e da  $TiO_2$ , as amostras foram preparadas na forma de suspensão diluída (proporção amostra e água em massa 1/100), e submetidas à agitação ultrassônica para completa desaglomeração das partículas. A suspensão foi, então, inserida no equipamento e realizada a leitura de distribuição de tamanho de partícula. Para a granulometria do pó vítreo, foi utilizado um analisador de tamanho de partículas de varredura a laser (Malvern, Mastersizer 2000); e para a análise do  $TiO_2$ , um analisador de tamanho de partículas de varredura a laser (Malvern, Nano Zeta-sizer ZEN 3600).

#### 3.2.6.2 Difração de raios X (DRX)

Para investigar a natureza amorfa do pó vítreo e a cristalinidade do  $TiO_2$ , bem como, as fases cristalinas formadas após as diferentes condições de tratamento térmico das composições, foi utilizado um difratômetro de raios X (Philips, PW 3710), acoplado a um tubo de cobre (radiação  $CuK\alpha$ ), potência de 40 kV e 30 mA. As condições de ensaio foram: passo de  $0,05^\circ$ , tempo de passo de 1s e intervalo de medida em  $2\theta$ , de 10 a  $80^\circ$ . Para identificação das fases cristalinas formadas, utilizou-se o banco de dados JCPDS.

#### 3.2.6.3 Análise dilatométrica (DIL)

A retração térmica linear do pó vítreo do  $TiO_2$  e das composições foi obtida por meio de um dilatômetro ótico (Expert System solution S.r.l., Misura). As amostras foram aquecidas até  $1600^\circ C$ , com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$ , ao ar. A partir dessa curva, foi possível determinar as temperaturas de início e fim do processo de densificação.

#### 3.2.6.4 Análise térmica diferencial (ATD)

As temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão do pó vítreo e das composições foram determinadas por análise térmica diferencial (Netzsch, STA 409), em ar sintético, a uma velocidade de

aquecimento de 10°C/min, em um intervalo de temperatura compreendido entre 25 e 1200°C. Utilizaram-se cadinhos de alumina como porta amostra e material de referência.

### 3.3.6.5 Energia de ativação para cristalização

Para calcular a energia de ativação de cristalização do vitrocerâmico LZSA das composições e a transformação de fase do TiO<sub>2</sub>, foi empregado o método da primeira derivada da curva ATD para cristalização de superfície (dΔT/dT), por meio da equação 2.

$$\frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{Tf1} - \frac{1}{Tf2} \right) = 1,59 \quad (2)$$

Em que: Ea é a energia de ativação para cristalização (kJ.mol<sup>-1</sup>); R é a constante dos gases perfeitos (8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>); Tf1 e Tf2 são, respectivamente, os picos (temperatura) da derivada correspondentes ao primeiro e segundo pontos de inflexão da curva ATD; e o valor 1,59 é uma constante quando o mecanismo de cristalização de superfície é dominante como no caso de pós.

### 3.2.6.6 Densidade aparente (ρ<sub>ap</sub>)

#### a) Densidade aparente geométrica

A densidade aparente geométrica das amostras verdes foi determinada correlacionando-se as dimensões obtidas dos corpos-de-prova com o auxílio de um paquímetro digital (Mitotoyo, precisão de ± 0,01 mm) e suas massa determinadas em uma balança analítica (Shimadzu, AX200, precisão de 0,001g).

#### b) Densidade aparente por Arquimedes

A densidade aparente foi determinada aplicando-se o princípio de Arquimedes, em água a 20°C, utilizando-se balança analítica (Shimadzu, AX200, precisão de 0,001g).

### 3.2.6.7 Densidade real (ρ<sub>Real</sub>)

A densidade real do precursor vitrocerâmico, do TiO<sub>2</sub> e das composições verdes e sinterizadas na forma de pó foi determinada num picnômetro ao hélio, (Micromeritics, AccuPyc 1330).

### 3.2.6.8 Determinação da densidade relativa ( $\rho_{Rel}$ )

A densidade relativa do precursor vitrocerâmico, do  $TiO_2$  e das composições verdes e sinterizadas foi calculada, relacionando as medidas de densidade aparente e real das amostras, conforme a Equação 3.

$$\rho_{Rel} (\%) = \frac{\rho_{ap}}{\rho_{Real}} \times 100 \quad (3)$$

Em que:  $\rho_{Rel}$  é a densidade relativa (%),  $\rho_{ap}$  é a densidade aparente ( $g/cm^3$ ) e  $\rho_{Real}$  é a densidade real do sólido ( $g/cm^3$ ).

### 3.2.6.9 Medidas de retração térmica linear ( $R_T$ )

Para determinar a retração térmica linear das amostras tratadas termicamente, foram utilizados cinco corpos-de-prova por condição de tratamento térmico. As amostras foram medidas antes e depois da sinterização, com o auxílio de um paquímetro digital (Mitotoyo, precisão de  $\pm 0,01$  mm). A retração térmica linear foi determinada por meio da Equação 4.

$$R_t (\%) = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad (4)$$

Onde  $R_t$  é a retração térmica linear (%),  $L_i$  é a medida do diâmetro da amostra a verde (mm) e  $L_f$  é a medida do diâmetro da amostra sinterizada (mm).

### 3.2.6.10 Análise microestrutural

Corpos-de-prova fraturados foram levados ao microscópio para análise da porosidade. As micrografias do vitrocerâmicos (LZSA) e das composições, tratadas termicamente a 700, 800, 900 e 1000°C por 30 min, foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura, MEV (Philips, modelo XL-30). Para as composições que apresentaram maior densidade relativa ( $\rho_{Rel}$ ) os corpos-de-prova foram seccionados transversalmente, embutidos em resina de cura a frio, lixados, polidos com pasta de alumina de 0,3  $\mu m$ , lavados e secos. Após lavagem e secagem, todos os corpos-de-prova foram recobertos com um fino filme de ouro (Au) e, então, levados ao MEV para análise da microestrutura.

### 3.2.6.11 Microdureza

Foi utilizado um microdurômetro (SHIMADZU, modelo HMV 2000) com carga de 300 g e tempo de indentação de 15 s. Para calcular o valor da dureza Vickers, foi utilizada a equação 5.

$$Hv = \frac{1,8544F}{d^2} \quad (5)$$

Em que:  $HV_{300}$  é o valor da dureza *Vickers* (GPa),  $F$  é a carga aplicada (N) e  $d$  é a média dos comprimentos (mm) das diagonais das impressões.

### 3.2.7 Critérios para a seleção das composições aprimoradas

O critério utilizado para a seleção de algumas composições, dentre as várias elaboradas, foi à densidade relativa dos corpos sinterizados. A escolha dessa propriedade para selecionar a composição a ser estudada em uma etapa sucessiva do trabalho, deve-se ao fato de os materiais destinados a aplicações na tecnologia LTCC devem possuir alta densificação. Nesse sentido, dentro dos critérios estabelecidos, as composições que apresentaram os melhores resultados foram a composições sinterizadas a 900 e 1000°C. Para reduzir a quantidade de amostras produzidas e observar a tendências das propriedades estudadas, foram escolhidas apenas algumas composições, no caso, LZSA, C<sub>2</sub> e C<sub>4</sub>, com exceção do estudo do CET que foram determinados em todas as composições sinterizadas a 900 e 1000°C, devido a sua importância em materiais aplicados em LTCCs.

### 3.2.8 Caracterizações das composições selecionadas

As técnicas empregadas para caracterizar as composições escolhidas foram: coeficiente de expansão térmica, condutividade térmica, condutividade elétrica, resistência à flexão .

#### 3.2.8.1 Coeficiente de expansão térmica (CET)

O coeficiente de expansão térmica (CET) do LZSA, das composições (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub>) e do TiO<sub>2</sub> sinterizados a 900 e 1000°C, por 30 min, foi calculado a partir de curvas de expansão térmica produzidas em um dilatômetro ótico (Expert System solution, Misura). Para realizar essa análise, foram preparados compactos de pós, com dimensões de 50 x 5 x 5 mm, em matriz de aço a uma pressão de 10 MPa. Os compactos, previamente sinterizados, foram aquecidos a uma taxa de 5°C/min entre 25 e 1000°C, em atmosfera oxidante (ar). A curva

obtida foi utilizada para determinar o coeficiente angular, na faixa de temperatura de 26-500°C. O coeficiente angular é igual ao coeficiente de expansão térmica linear das amostras.

### 3.2.8.2 Condutividade térmica (k)

Para realizar as medidas de condutividade térmica foram preparadas amostras circulares, com diâmetros de 26 mm e espessura de 5 mm, do LZSA e das composições C<sub>2</sub> e C<sub>4</sub>, sinterizadas a 900°C e 1000°C por 30 min. A condutividade térmica foi medida por meio do equipamento: TCi Thermal Conductivity Analyzer, fabricante: C-THERM TECHNOLOGIES.

### 3.2.8.3 Condutividade elétrica (σ)

Para realizar as medidas de condutividade elétrica, foram preparadas amostras circulares, com diâmetros (d) de 22 mm e espessura (L) de 5 mm, do LZSA e das composições C<sub>2</sub> e C<sub>4</sub>, sinterizadas a 900°C e 1000°C por 30 min. A condutividade elétrica foi medida por meio do método padrão de duas pontas, utilizando como fonte de tensão DC um Keithley modelo 6220. A diferença de potencial foi medida com um eletrômetro da Keithley Instruments Model 6517A. Para o cálculo da resistividade foi utilizada a equação 6:

$$\rho = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{V}{I} \cdot \frac{1}{L} \quad (6)$$

Onde: ρ é a resistividade (Ω.m), d é o diâmetro da amostra (20mm), V é a diferença de potencial (volts), I é a corrente (ampères) e L é a espessura da amostra (5mm). Para o cálculo da condutividade elétrica, foi utilizada a equação 7:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (7)$$

Onde: σ é a condutividade elétrica (S.cm<sup>-1</sup>) e ρ é a resistividade.

### 3.2.8.4 Resistência à flexão (σ<sub>f</sub>)

Ensaio de flexão a três pontos foram realizados em amostras do LZSA e das composições C<sub>2</sub> e C<sub>4</sub>, sinterizadas a 900°C e 1000°C por 30 min., 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 8 foi utilizada para calcular a resistência à flexão

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (8)$$

Em que:  $\sigma_f$  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 produzidos 10 corpos-de-prova para cada composição as quais foram sinterizadas a 900 e 1000°C por 30 min.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta sessão, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho, isto é:

- Caracterização das matérias-primas;
- Avaliação do efeito das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na matriz vitrocerâmica do sistema LZSA;
- Caracterização final das composições escolhidas.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Nesta seção, serão apresentados os resultados de distribuição granulométrica, difração de raios X (DRX) e densidade dos pós-obtidos no processo de moagem da frita LZSA e das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , obtidos comercialmente.

#### 4.1.1 Distribuição granulométrica, densidade real e difração de raios X do vidro LZSA e do $\text{TiO}_2$

As Figuras 6 e 7 apresentam as distribuições granulométricas da frita LZSA, após o processo de moagem e do  $\text{TiO}_2$  nanoparticulado, respectivamente.

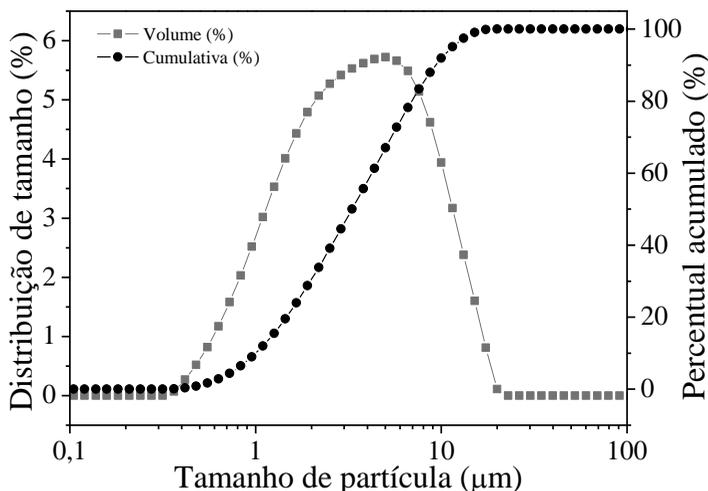


Figura 6: Curva de distribuição granulométrica do pó de vidro LZSA.

Observa-se que as partículas do pó vítreo LZSA (Figura 6), após o processo de moagem, estão dentro de uma faixa relativamente estreita

de tamanhos, isto é, entre 0,3 e 22  $\mu\text{m}$  (distribuição monomodal) com  $d_{50} = 3,8 \mu\text{m}$ .

A distribuição granulométrica para o  $\text{TiO}_2$  (Figura 7) é do tipo monomodal e está compreendida entre 32 e 100 nm com  $d_{50} = 25 \text{ nm}$ .

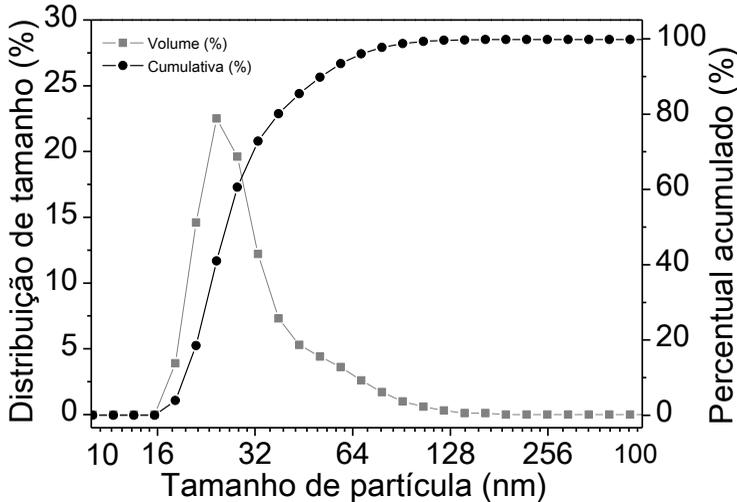


Figura 7: Curva de distribuição granulométrica do  $\text{TiO}_2$ .

A Tabela 5 mostra os valores das densidades reais medidas dos pós do precursor vitrocerâmico e do  $\text{TiO}_2$ . O valor de densidade obtido para o precursor vitrocerâmico é coerente com a densidade calculada e a encontrada em outros trabalhos, isto é,  $2,63 \text{ g/cm}^3$ .<sup>[36]</sup> O valor de densidade encontrado para o  $\text{TiO}_2$  é característico da fase anatase.

Tabela 5: Densidade Real ( $\rho_{\text{Real}}$ ) do pó de vidro LZSA e do  $\text{TiO}_2$ .

Matérias-primas (pó)	$\rho_{\text{Real}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$
LZSA	$2,62 \pm 0,02$
$\text{TiO}_2$	$3,90 \pm 0,02$

As Figuras 8 e 9 mostra os difratogramas de raios X do pó vítreo LZSA e do  $\text{TiO}_2$ , respectivamente. O difratograma de raios X referente ao pó vítreo de LZSA, mostrado na Figura 8, exibe uma banda amorfa em torno de  $25^\circ$  e reflexões associadas às fases cristalinas de silicato de zircônio ( $\text{ZrSiO}_4$ ) (arquivo ICSD n° 72-0402) e óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) (arquivo ICSD n° 78-0047). Essas cristalizações parciais provenientes de algum processo de devitrificação, ocorrido durante a etapa de resfriamento da fritada, auxiliam no processo de cristalização

controlada, pois atuam como sítios de nucleação. A Figura 9 apresenta o difratograma de raios X referente ao pó proveniente da suspensão coloidal de  $\text{TiO}_2$  e mostra as reflexões associadas às fases cristalinas da anatase, syn  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1272) e rutilo, syn  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1276).

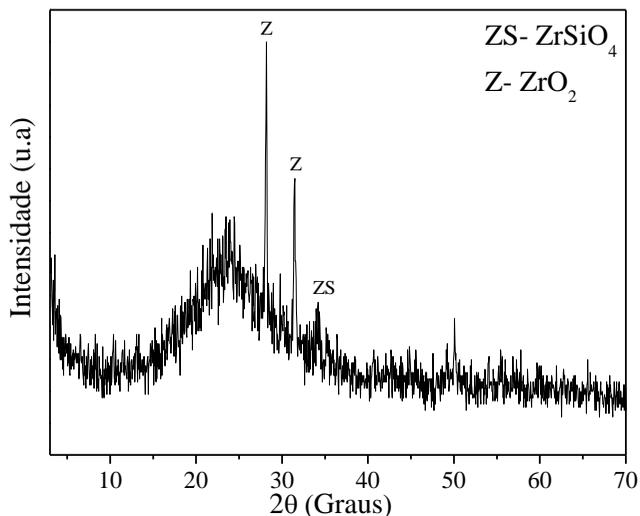


Figura 8: Difratograma de raios X do pó de vidro LZSA.

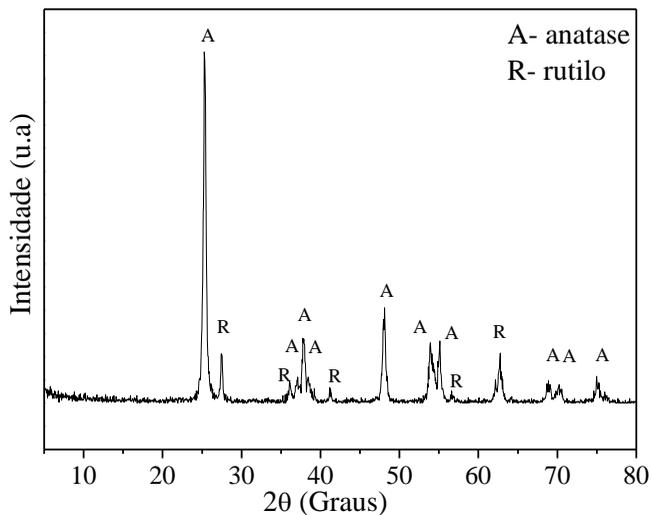


Figura 9: Difratograma de raios X do pó de  $\text{TiO}_2$ .

## 4.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS NANOPARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2$ NA MATRIZ VITROCERÂMICA DO SISTEMA LZSA

### 4.2.1 Estudo do comportamento térmico

No processo de tratamento térmico de um material vitrocerâmico, a sinterização antecede a etapa de cristalização. É desejável que o processo de sinterização seja completo, ou que, ao menos, evolua, consideravelmente, antes que se inicie o processo de cristalização. Por isso, é importante conhecer o efeito causado pela adição das partículas de  $\text{TiO}_2$  durante a sinterização. A Figura 10 mostra as curvas de retração linear obtidas por meio da análise dilatométrica do LZSA, das composições e do  $\text{TiO}_2$  que possibilitou o estudo do processo de sinterização. Observa-se que a temperatura de densificação ( $T_s$ ), em termos de retração linear, do LZSA tem início em torno de  $600^\circ\text{C}$ , completando-se em  $700^\circ\text{C}$ , num intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ) de aproximadamente  $100^\circ\text{C}$  com 20% de retração. A cristalização inicia logo após o término da densificação e permanece quase constante até  $950^\circ\text{C}$ , quando ocorre uma expansão causada pelo início da fusão ( $T_{fi}$ ) das fases cristalinas formadas.

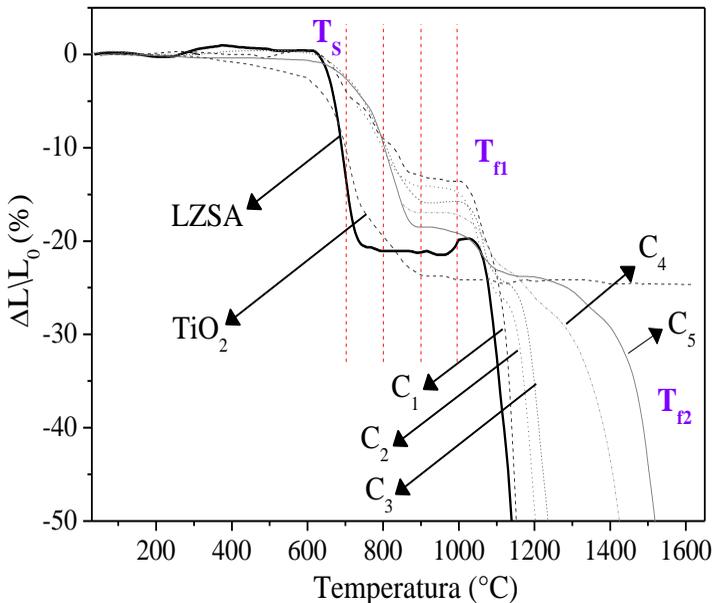


Figura 10: Curvas de retração do precursor vitrocerâmico LZSA, das composições ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  e  $C_5$ ) e do óxido de  $\text{TiO}_2$ .

A partir das curvas de retração linear referentes às composições, observa-se que a densificação tem início em torno de 600°C, completando-se em 900°C, num intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ) de aproximadamente 300°C, com retrações que variam entre 12 e 18%. Além disso, a retração permanece quase constante até 1000°C, quando tem início a fusão ( $T_{fi}$ ) das fases cristalinas da matriz vitrocerâmica com diminuição da viscosidade da fase vítrea residual. Na curva de retração referente ao óxido de  $TiO_2$  verificou-se apenas o início da densificação ( $T_s$ ), em torno de 600°C, completando-se num intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ) de aproximadamente 300°C, com retração de 25%.

Para uma substância pura, o processo de fusão ocorre sempre a uma mesma temperatura, e esta se mantém constante durante todo o processo. Diferente do verificado para substâncias puras, as misturas de duas ou mais substâncias, a temperatura de fusão não se mantém constantes ao longo da transformação, variando do início até o final da mudança de estado. No caso das composições estudadas neste trabalho, tratam-se de misturas de várias substâncias, e por isso, pode-se evidenciar a temperatura inicial ( $T_{fi}$ ) e a temperatura final de fusão ( $T_{f2}$ ).

A Tabela 6 apresenta as temperaturas iniciais e finais de fusão do LZSA e das composições extraídas das curvas dilatométricas e revela que as temperaturas de fusão ( $T_{f2}$ ) das composições se deslocaram para valores maiores, em direção à temperatura de fusão do  $TiO_2$  puro (1680°C).

Tabela 6: Temperatura inicial ( $T_{fi}$ ) e temperatura final de fusão ( $T_{f2}$ ) do LZSA e das composições ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  e  $C_5$ ).

	Composições					
	LZSA	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
$T_{fi}$ (°C)	950	1000	1000	1000	1000	1000
$T_{f2}$ (°C)	1170	1210	1240	1250	1450	1580

Para identificar e avaliar a influência da adição das diferentes frações volumétricas do  $\text{TiO}_2$  nas temperaturas de cristalização das composições, foi realizada a análise térmica diferencial. A Figura 11 mostra os termogramas do vidro LZSA, das composições estudadas e do óxido de  $\text{TiO}_2$ .

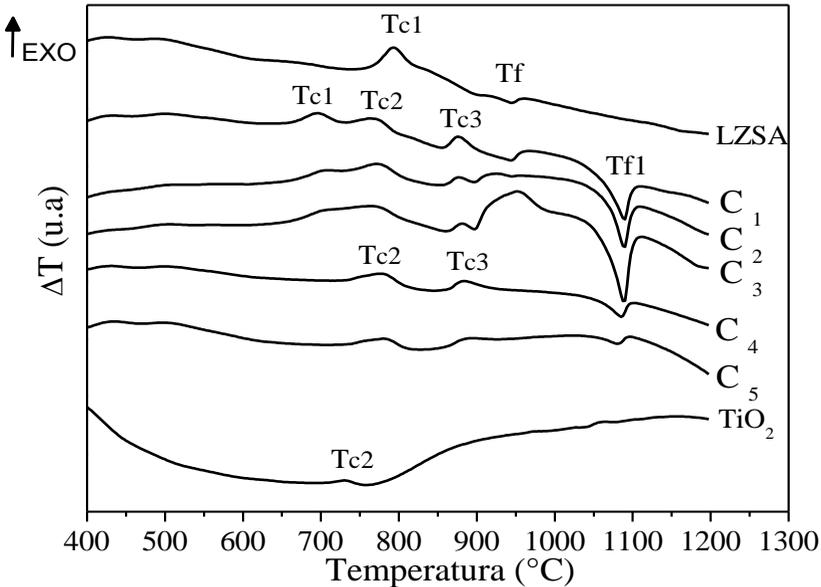
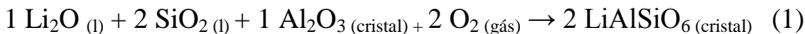


Figura 11: Termogramas do precursor vitrocerâmico LZSA, das composições ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  e  $C_5$ ) e do óxido de  $\text{TiO}_2$ .

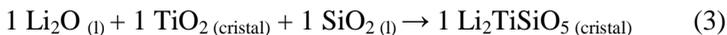
Analisando o termograma do precursor vitrocerâmico do sistema LZSA (Figura 11), percebe-se claramente um evento exotérmico de cristalização ( $T_{c1}$ ) em  $800^\circ\text{C}$ , o qual indica a cristalização das principais fases, como, espodumênio- $\beta$ , silicato de zircônio e metassilicato de lítio; um evento endotérmico referente ao início da fusão ( $T_f$ ) das fases cristalinas em  $950^\circ\text{C}$ . À medida que se adicionou  $\text{TiO}_2$  à matriz vítrea, observa-se (termograma  $C_1$ ) o aparecimento de três eventos exotérmicos de cristalização. O primeiro evento exotérmico de cristalização ( $T_{c1}$ ) em  $700^\circ\text{C}$  representa a cristalização da fase espodumênio- $\beta$ , conforme reação 1.



O segundo evento exotérmico ( $T_{c2}$ ) em  $765^\circ\text{C}$  refere-se à transformação da fase anatase para rutilo, conforme reação 2.



O terceiro evento exotérmico ( $T_{c3}$ ) em  $875^\circ\text{C}$  refere-se à cristalização do  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ , reação 3.



Além disso, foi observado também um evento endotérmico que indica fusão ( $T_f$ ) das fases cristalinas da matriz vitrocerâmica em  $1100^\circ\text{C}$ . Da mesma forma, esses eventos exotérmicos e endotérmicos também foram observados nas composições  $C_2$  e  $C_3$ . No entanto, à medida que frações maiores do  $\text{TiO}_2$  foram adicionadas (Termogramas  $C_4$  e  $C_5$ ), observou-se o desaparecimento do evento exotérmico ( $T_{c1}$ ). No termograma referente ao óxido de  $\text{TiO}_2$ , verificou-se apenas um evento exotérmico ( $T_{c2}$ ) em aproximadamente  $730^\circ\text{C}$ , relacionado à transformação de fase de anatase para rutilo. Assim, a adição de  $\text{TiO}_2$  teve forte influência na antecipação da cristalização das composições ( $C_1$ ,  $C_2$ , e  $C_3$ ), visto que o  $\text{TiO}_2$  é um agente nucleante que catalisa a transformação do vidro base em vitrocerâmico. Ademais, o  $\text{TiO}_2$  reagiu com os óxidos precursores do vitrocerâmico, formando uma nova fase ( $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ ). Percebem-se, entretanto, nas composições  $C_4$  e  $C_5$ , o desaparecimento do evento exotérmico ( $T_{c1}$ ) e a diminuição da intensidade do evento endotérmico ( $T_f$ ). Isso, possivelmente, ocorreu devido à diminuição da quantidade do vitrocerâmico nas composições, e, por consequência, a diminuição das fases cristalinas formadas a partir da matriz, formando assim menor quantidade de material fundido. Por meio do método da primeira derivada da curva ATD ( $d\Delta T/dT$ ), foi possível determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) necessária para formação das fases cristalinas identificadas. Os valores encontrados de  $E_a$  para cada evento exotérmico  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$  e  $T_{c3}$  do LZSA das composições  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$  e do  $\text{TiO}_2$  são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Energia de ativação ( $E_a$ ) dos eventos exotérmicos  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$  e  $T_{c3}$ , identificada na Figura 11.

Composição	$E_a$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )		
	$T_{c1}$	$T_{c2}$	$T_{c3}$
LZSA	749	-	-
$C_1$	443	481	874
$C_2$	498	481	878
$C_3$	500	541	882
$C_4$	-	589	634
$C_5$	-	641	555
$\text{TiO}_2$	-	740	-

Conclui-se que a energia de ativação foi afetada pela estequiometria das composições, tendo em vista que, confrontando os valores calculados para a energia de ativação dos eventos exotérmicos Tc1 e Tc3 referentes às cristalizações do espodumênio- $\beta$  ( $\text{LiAlSiO}_6$ ) e do titanossilcato de lítio ( $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ ), respectivamente, observou-se que, em geral, os mesmos diminuíram em função das menores frações de LZSA. As reações de formação dessas fases, que dependem do precursor vitrocerâmico LZSA para serem geradas, liberam menos energia, pois estão sendo formadas em menor quantidade. Por outro lado, os valores calculados para o evento exotérmico Tc2, referente à transformação de fase do  $\text{TiO}_2$  de anatase para rutilo, aumentaram em função das maiores frações de  $\text{TiO}_2$  contidas nas composições, aumentando a quantidade presente dessa fase, liberando assim mais energia durante a transformação.

## 4.2.2 Formação de fases cristalinas

A Figura 12 exibe os difratogramas de raios X da composição  $C_1$ . Essa composição foi escolhida, com base na análise térmica diferencial (Figura 11), por apresentar os principais eventos exotérmicos de cristalização. Assim, as temperaturas assumidas foram a partir de 700°C em intervalos de temperatura de 100°C até 1100 °C. Os principais picos de difração associados às amostras sinterizadas foram atribuídos às fases cristalinas espodumênio- $\beta$  ( $\text{LiAlSiO}_6$ ) (arquivo JCPDS n° 330797), silicato de zircônio ( $\text{ZrSiO}_4$ ) (arquivo JCPDS n° 06-0266), óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) (arquivo JCPDS n° 34-0180), titanossilcato de lítio ( $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ ) (arquivo JCPDS n° 13-0268), rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) (arquivo JCPDS n° 34-0180) e anatase ( $\text{TiO}_2$ ) (arquivo JCPDS n° 21-1272).

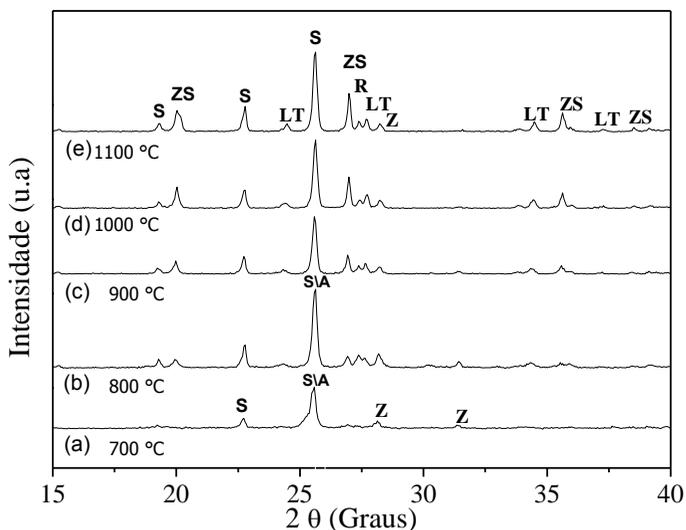


Figura 12: Difratogramas das amostras da composição  $C_1$  tratadas termicamente a (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C e (e) 1100°C por 30 minutos: S: espodumênio- $\beta$ , LT:  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ , R: rutilo, Z:  $\text{ZrO}_2$ , ZS:  $\text{ZrSiO}_4$ , A: Anatase.

O difratograma de raios X da amostra sinterizada a 700°C (Figura 12 (a)) apresentou alguns picos referentes às fases espodumênio- $\beta$  e óxido de zircônio, indicando o início da cristalização. Além disso, foi evidenciado o pico pertencente à fase anatase. Com o aumento da temperatura de sinterização para 800°C (Figura 12 (b)) apareceram novos picos relacionados às fases silicato de zircônio, rutilo e

titanossilcato de lítio; no entanto, os picos estão alargados e pouco definidos, característica de material desordenado.

Entre 900°C e 1100°C (Figura 12, (c), (d) e (e)) foram observadas as mesmas fases cristalinas presentes a 800°C, porém apresentaram-se em picos estreitos e bem definidos, característica de amostra com elevado grau de cristalinidade. Observou-se também, que, a partir de 1000°C, o pico de difração associado à fase cristalina anatase não foi identificado, indicando a completa transformação para rutilo, a qual é mais estável em altas temperaturas. Os resultados observados nos difratogramas de raios X para análise da evolução térmica da composição  $C_1$  indicam que não há formação de fases cristalinas intermediárias, ou seja, a cristalização é direta.

#### 4.2.3 Conformação: Caracterização dos compactos no estado verde

Para avaliar o efeito da adição do  $TiO_2$  no empacotamento das partículas nas composições, antes da sinterização, foi calculada a densidade relativa a verde. A Figura 13 apresenta um gráfico de barras referentes aos valores de densidade relativa à verde em função da fração volumétrica de  $TiO_2$ . Os valores calculados de densidade relativa à verde aumentam com a adição de  $TiO_2$  até a fração de 0,4, sendo que a densificação máxima observada foi de 65%.

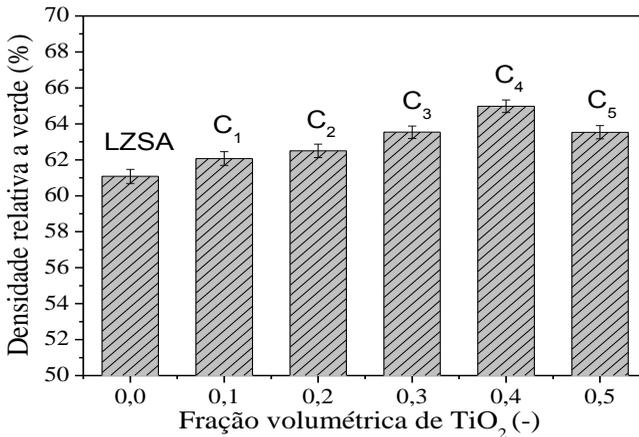


Figura 13: Densidade relativa à verde das composições ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  e  $C_5$ ) em função da fração volumétrica de  $TiO_2$ .

Esse comportamento pode estar relacionado à presença de nanopartículas, ocupando parte dos espaços vazios antes existentes na

amostra de LZSA, melhorando o empacotamento. Por outro lado, a densidade relativa tende a diminuir um pouco com adição de 50% de titânia, decorrente da propensão das partículas nanométricas a formarem aglomerados que acabam por criar uma distribuição heterogênea das partículas (empacotamento ruim) e assim aumentando a porosidade dos compactos.

#### **4.2.4 Estudo do comportamento dos compactos durante sinterização**

O efeito da temperatura de sinterização foi estudado para melhor compreender o comportamento das composições durante o processo de sinterização (densificação e cristalização). As temperaturas escolhidas para o estudo foram determinadas a partir dos resultados obtidos pela análise dilatométrica (DIL) (Figura 10).

Dessa forma, as temperaturas selecionadas para os tratamentos térmicos que possibilitaram o estudo foram as seguintes: 700, 800, 900 e 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. e patamar de 30 minutos, deixando as amostras esfriarem até a temperatura ambiente. A Figura 14 mostra os valores de retração linear calculados para o sistema LZSA e para as composições preparadas. Pode-se observar um aumento significativo nos valores da retração com o incremento de temperatura até 800°C, com 16 % de retração para o LZSA, e em média, de 12% para as composições. No entanto, a partir de 900°C, para o LZSA até a temperatura de 1000°C observa-se uma diminuição dos valores de retração em torno de 3%. Todavia, para as diferentes composições, os valores de retração foram pequenos, caracterizando estabilidade dimensional, com retrações que variam entre 14 e 17%. Esses resultados são compatíveis com os valores calculados de densidade relativa em função da temperatura, conforme Figura 15. A densidade relativa referente ao sistema LZSA chega a 98% em 700°C e diminui até 88% com o acréscimo da temperatura até 1000°C, devido ao crescente aumento da porosidade gerada pela expansão da fase vítrea residual. Para as composições, foi observado um aumento significativo nos valores de densidade relativa até a temperatura de queima de 900°C, atingindo médias de 95%. Com o acréscimo de temperatura até 1000°C, os valores de densidade relativa aumentaram, atingindo médias aproximadas de 98%.

A densificação observada pode estar relacionada às maiores frações de TiO<sub>2</sub> que promovem um bom empacotamento durante o processamento dos corpos-de-prova (Figura 13), formando, durante a sinterização, uma rede tridimensional, um esqueleto, que propiciam uma

boa distribuição da fase líquida e preenchimento dos poros, o qual é favorecido com o aumento da temperatura.

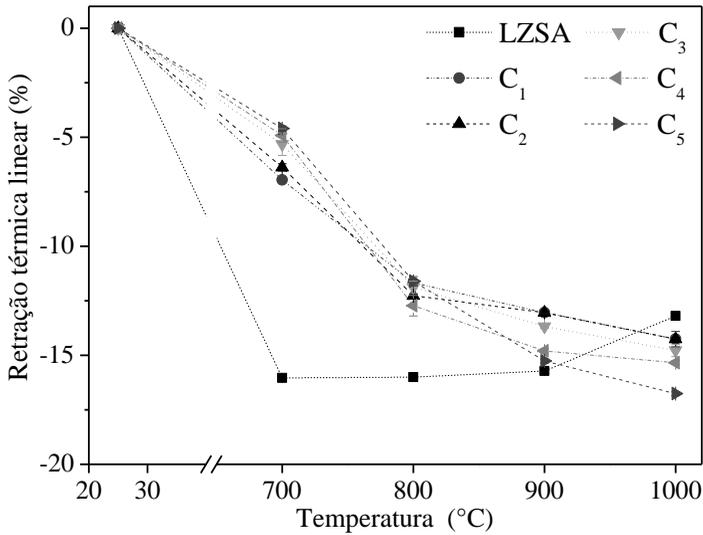


Figura 14: Curvas de retração térmica linear do vidrocerâmico LZSA e das composições C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> em função da temperatura de sinterização.

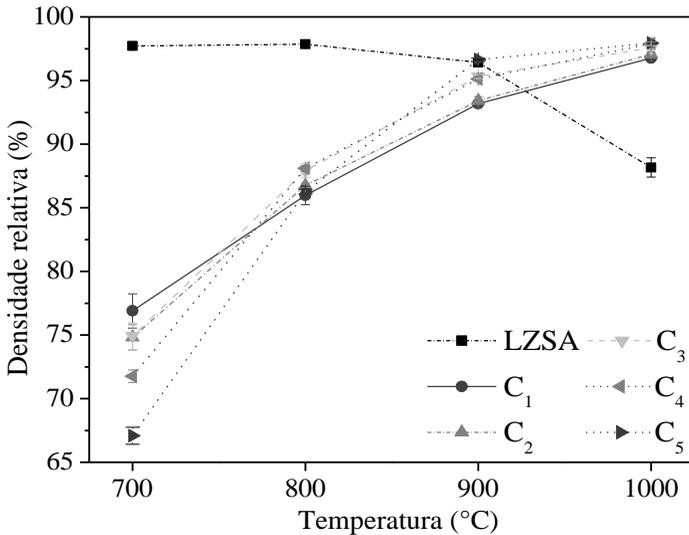


Figura 15: Curvas de densidade relativa do vidrocerâmico LZSA e das composições C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> em função da temperatura de sinterização.

A Figura 16 mostra a evolução da microestrutura em função da temperatura em micrografias, obtidas por MEV, referentes à composição C<sub>5</sub> sinterizada nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000°C, por 30 min.

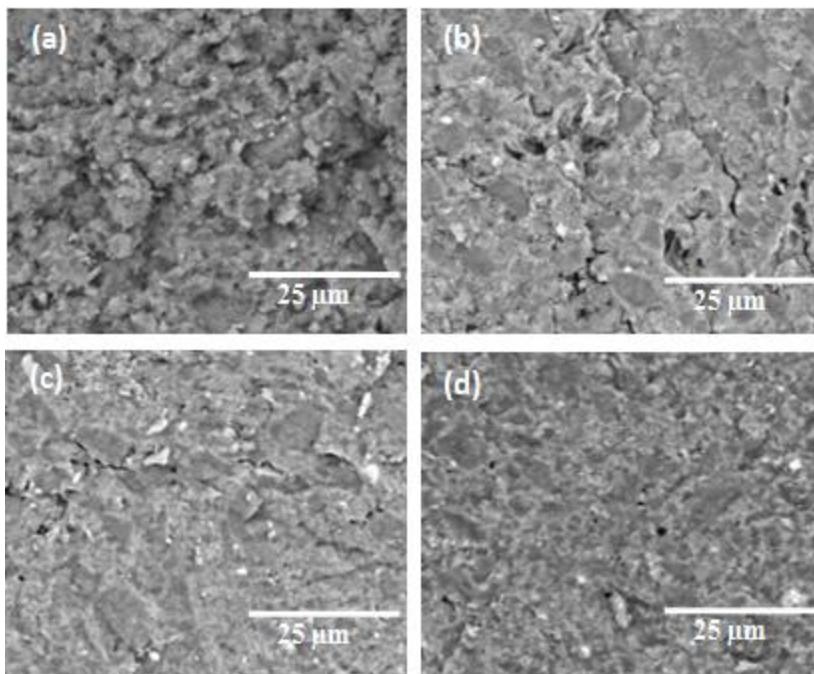


Figura 16: Micrografias (MEV) das superfícies de fratura referentes às amostras da composição C<sub>5</sub> tratadas termicamente: a) 700°C, b) 800°C, c) 900°C e d) 1000°C por 30 min.

A partir da análise da Figura 16, observa-se que à medida que a temperatura de sinterização aumenta de 700 para 1000°C, a microestrutura torna-se mais densa e homogênea. Os resultados observados nessa figura confirmam os resultados de retração térmica conforme análise dilatométrica (DIL), Figura 10.

Conforme foi discutido anteriormente, as composições densificam no intervalo de temperatura entre 600 e 900°C. Além disso, a elevada temperatura de sinterização (a partir de 950 °C) permitiu que o vidro fundido, com menor viscosidade, escoasse entre as partículas do TiO<sub>2</sub> produzindo uma microestrutura mais densa e homogênea.

A Figura 17 mostra as micrografias do vitrocerâmico LZSA e das Composições (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub>) sinterizadas na temperatura de 1000°C por 30 min., evidenciando a porosidade.

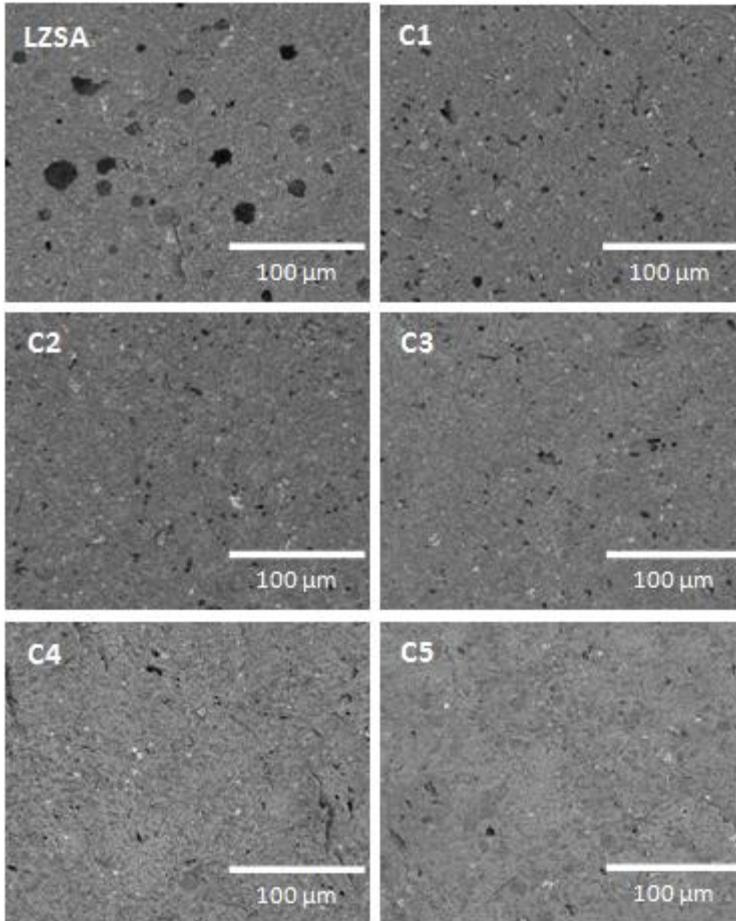


Figura 17: Micrografias (MEV) de superfícies de fratura referentes à amostras do vitrocerâmico LZSA e das composições (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub>) tratadas termicamente a 1000°C por 30 minutos.

Pode-se observar, a partir da análise da Figura 17, que a porosidade diminuiu, com os poros diminuindo em quantidade e tamanho à medida que a fração de TiO<sub>2</sub> aumentou. Os resultados observados nessa figura confirmam as informações obtidas a partir das curvas de densificação, já que as densidades relativas, calculadas para o LZSA e para as composições C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> tratadas termicamente a 1000°C, por 30 minutos, foram 88,0; 96,5; 97,5; 97,5; 97,9 e 98,5%, respectivamente.

A Figura 18 apresenta uma micrografia da composição  $C_5$ , tratada termicamente a  $1000^\circ\text{C}$ , por 30 min. Observa-se nessa micrografia que o material apresenta três regiões principais: região (A), representando o  $\text{TiO}_2$  na fase rutilo; região (B), representando uma mistura de  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{LiAlSiO}_6$  e  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ ; e a região (C) que parece ser a fase vítrea residual, onde podem-se evidenciar cristaliticos, provavelmente, da fase cristalina espodumênio- $\beta$ , região (D).

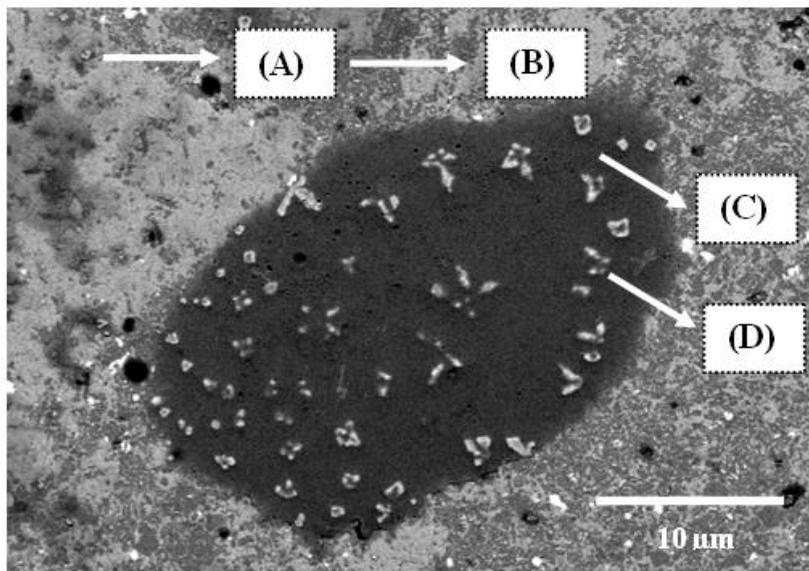


Figura 18: Micrografia (MEV) de amostra da composição  $C_5$ , tratada termicamente a  $1000^\circ\text{C}$  por 30 min.

Para comprovar a composição das regiões identificadas, realizou-se uma microanálise química (Figura 19), com o auxílio de uma microsonda (EDS), que indicou a presença dos elementos químicos titânio e oxigênio na região (A); na região (B), oxigênio, alumínio, silício, zircônio e titânio; na região (C), oxigênio, alumínio, silício, zircônio; na região (D), oxigênio, alumínio, silício.

O elemento químico lítio não pode ser identificado por essa técnica, devido ao baixo número atômico. Esses resultados estão de acordo com aqueles apresentados no difratograma da Figura 12.

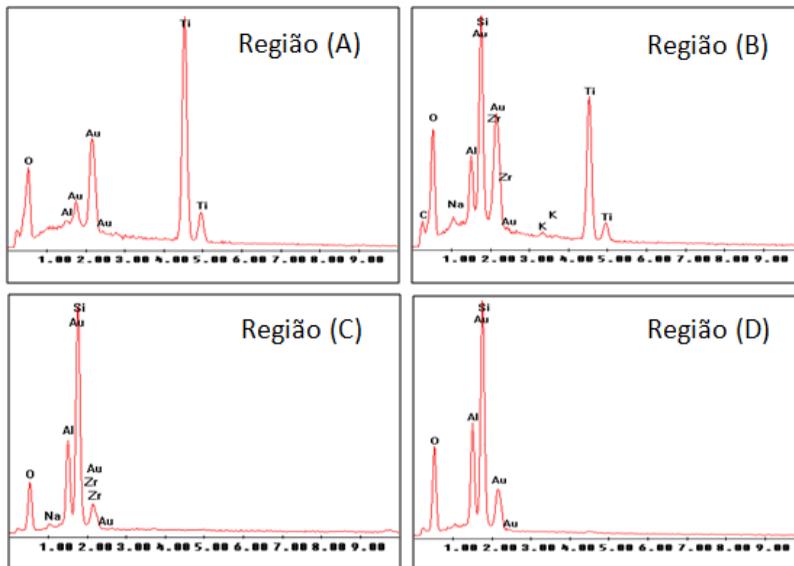


Figura 19: Composição química parcial realizada por EDS das regiões (A), (B), (C) e (D), identificada na Figura 18.

#### 4.2.5 Microdureza das composições

A Figura 20 apresenta os resultados referentes à microdureza *Vickers* das amostras do vitrocerâmico LZSA e das composições sinterizadas nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000°C por 30 min. Confrontando os resultados obtidos para cada temperatura, observa-se que os valores da microdureza, de modo geral, são máximos para a temperatura de 900°C.

Por outro lado, observa-se que, nas temperaturas entre 700 e 900°C, os valores de microdureza diminuem com o aumento da fração do  $\text{TiO}_2$ , quando comparados com os valores de microdureza pertencentes ao vitrocerâmico LZSA. Esse fato, possivelmente, deve-se à diminuição da quantidade de vitrocerâmico nas composições, e, por consequência, à diminuição das fases cristalinas formadas a partir da matriz, como por exemplo, cristais de silicato de zircônio que possuem dureza entre 9 e 10 GPa.

Entretanto, para as amostras sinterizadas a 1000°C, observa-se que os valores de microdureza das composições aumentam com o aumento da fração volumétrica  $\text{TiO}_2$ . O aumento nos valores de microdureza observado a 1000°C pode ser associado à diminuição da porosidade em função da maior fração de  $\text{TiO}_2$  nessa temperatura.

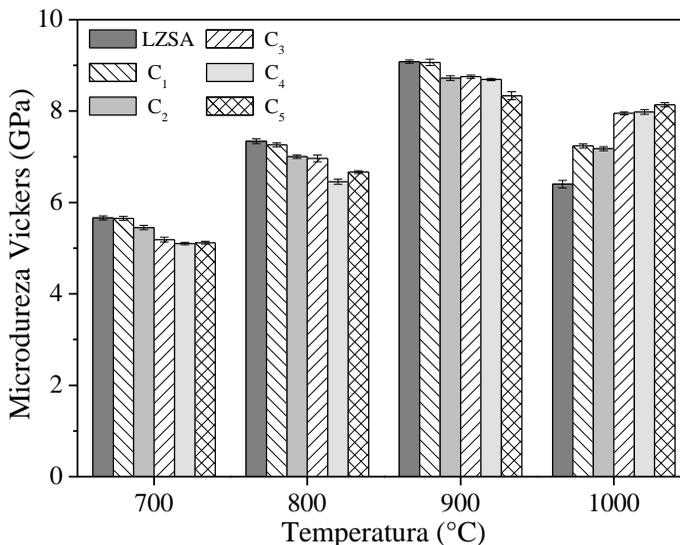


Figura 20: Microdureza *Vickers* do vitrocerâmico LZSA e das composições C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> em função da temperatura de sinterização.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES SINTERIZADAS A 900°C E 1000°C

Os materiais para LTCCs devem possuir elevadas densidade, pois uma alta porosidade resulta em materiais com fraco desempenho do ponto de vista das propriedades térmicas, elétricas e mecânicas. Nesse sentido, as composições escolhidas para dar continuidade a esse trabalho foram aquelas que alcançaram maior densidade relativa com microestruturas mais homogêneas, ou seja, as composições sinterizadas a 900 e 1000°C por 30 min as quais foram caracterizadas do ponto de vista térmico, com medidas do coeficiente de expansão térmica linear (CET) e da condutividade térmica, elétrico, com medidas de condutividade elétrica e de resistência mecânica com medidas de resistência à flexão.

### 4.3.1 Coeficiente de expansão térmica (CET)

A Figura 21 mostra gráfico referente aos coeficientes de expansão térmica de amostras do vitrocerâmico LZSA, das composições C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> e do óxido de TiO<sub>2</sub> sinterizadas nas temperaturas de 900 e 1000°C por 30 min.

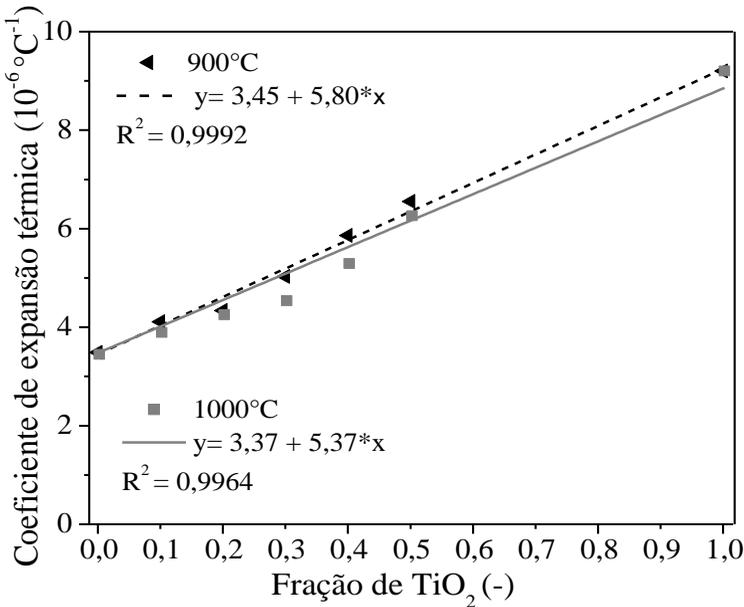


Figura 21: Coeficiente de expansão térmica do vitrocerâmico LZSA e das composições C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> e do óxido de TiO<sub>2</sub> sinterizadas de 900°C e 1000°C por 30 min. em função da fração de TiO<sub>2</sub>

Observa-se, a partir da Figura 21, que os valores dos coeficientes de expansão térmica tendem a aumentar linearmente à medida que aumentam as frações do óxido de TiO<sub>2</sub>, com tendência a alcançar o valor de coeficiente de expansão térmica do rutilo ( $9,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Esse comportamento possivelmente é devido à redução das frações do vitrocerâmico nas composições, que apresenta, como consequência, a diminuição da quantidade das fases cristalinas provenientes da matriz, como por exemplo, cristais de espodumênio- $\beta$  e silicato de zircônio que possuem CET  $0,9 \times 10^{-6}$  e  $4,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , respectivamente. Confrontando os valores obtidos a 900°C com os valores obtidos a 1000°C pode-se observar que os valores dos coeficientes são pouco afetados pelas temperaturas de tratamento térmico de sinterização/cristalização. A causa provável pode estar relacionada à similaridade entre as frações das

principais fases cristalinas formadas, durante o tratamento térmico, nas diferentes temperaturas de sinterização estudadas.

#### 4.3.2 Condutividade térmica (k)

A condutividade térmica é a propriedade que caracteriza a capacidade de um material para transferir calor. Fenômeno pelo qual o calor é transportado das regiões de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura de um material. A Figura 22 mostra gráfico da condutividade térmica em função da fração de  $\text{TiO}_2$  do vitrocerâmico LZSA e das composições  $C_2$  e  $C_4$  nas temperaturas de tratamento térmico de 900 e 1000°C, por 30 min.

Nessa figura, pode-se observar que os valores de condutividade térmica aumentam com a fração de  $\text{TiO}_2$ , tendendo a condutividade térmica deste óxido (7,4 W/mK). Confrontando os valores obtidos entre 900°C e a 1000°C pode-se observar que os valores de condutividade térmica são pouco afetados entre si e existe apenas um pequeno incremento na composição  $C_4$  devido ao aumento da densificação, isto é, de 95% (900°C) para 98% (1000 °C).

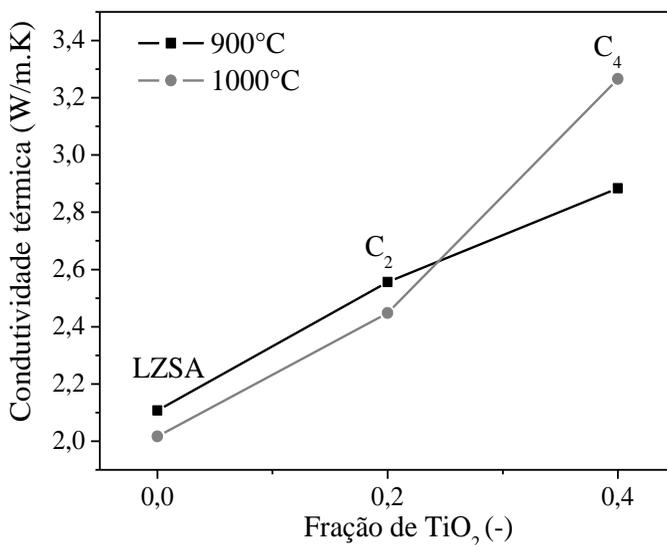


Figura 22: Condutividade térmica em função da fração de  $\text{TiO}_2$  do vitrocerâmico LZSA e das composições  $C_2$  e  $C_4$  sinterizadas em 900 e 1000°C, por 30 min.

Em materiais sólidos, o calor é transportado, 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 os materiais.

### 4.3.3 Condutividade elétrica ( $\sigma$ )

A Figura 23 mostra gráfico da condutividade elétrica em função da fração de  $\text{TiO}_2$  do vitrocerâmico LZSA e das composições  $C_2$  e  $C_4$  sinterizadas nas temperaturas de 900 e 1000°C, por 30 min. Analisando essa figura, pode-se observar que, em geral, todas as composições são isolantes elétricos já que os valores de condutividade, são da ordem de  $10^{-10}$   $\text{S.cm}^{-1}$  e estando dentro da faixa de grandeza entre  $10^{-8}$  e  $10^{-22}$   $\text{S.cm}^{-1}$ .

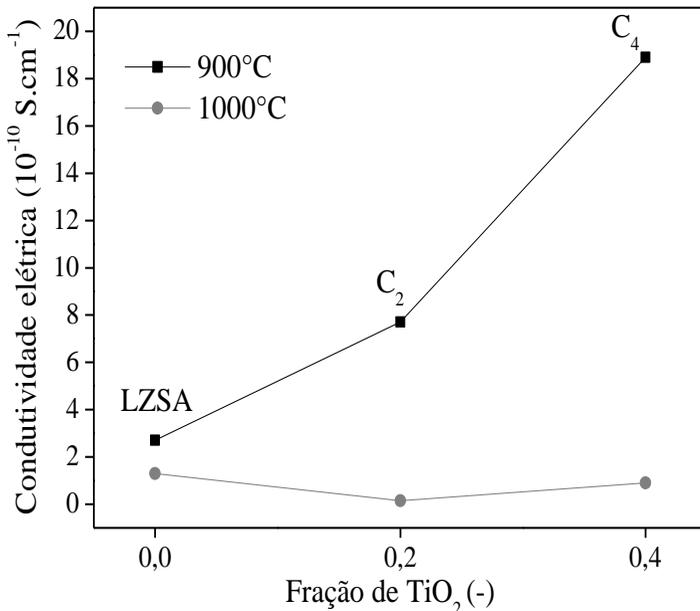


Figura 23: Condutividade elétrica em função da fração de  $\text{TiO}_2$  do vitrocerâmico LZSA e das composições  $C_2$  e  $C_4$  sinterizadas em 900°C e 1000°C, por 30 min.

Pode se observar que os valores obtidos a 900°C para a condutividade elétrica aumentam com a fração de  $\text{TiO}_2$ , tendendo a direção da condutividade térmica deste óxido. Esse fenômeno possivelmente acontece, porque o  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor, e possui condutividade elétrica na ordem de  $10^{-8}$   $\text{S.cm}^{-1}$ . Por outro lado, os

valores obtidos da condutividade para as composições sinterizadas a 1000°C mantiveram-se menores e quase sem alterações entre si. Esse comportamento observado deve-se à alta temperatura de sinterização que propicia a fusão de uma quantidade maior do LZSA, e com menor viscosidade que se distribui de forma uniforme ao longo da matriz, inibindo o aumento da condutividade elétrica e com pequenas alterações dos valores.

#### 4.3.3 Resistência à flexão ( $\sigma_f$ )

A Figura 24 apresenta gráfico de barras referentes à resistência à flexão de amostras do vitrocerâmico LZSA e das composições  $C_2$  e  $C_4$  tratadas a 900°C e 1000°C, por 30 min.

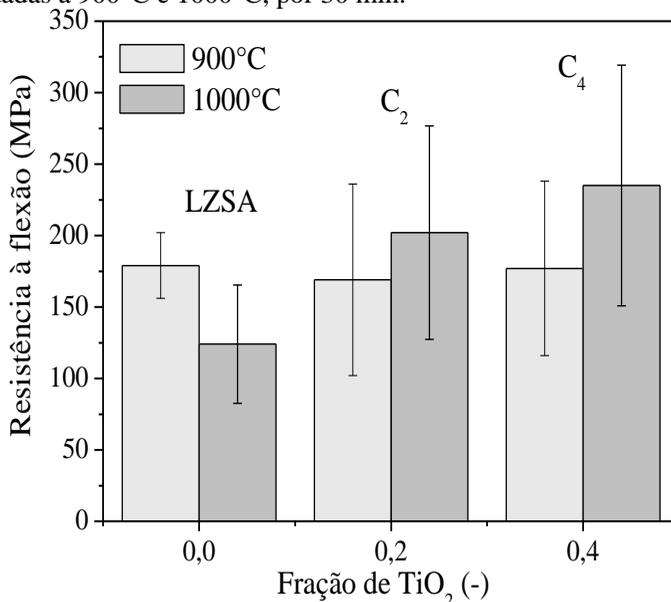


Figura 24: Resistência à flexão em função da fração de  $TiO_2$  do vitrocerâmico LZSA e das composições  $C_2$  e  $C_4$  tratados a 900°C e 1000°C por 30 min.

A partir da Figura 24, pode se observar que os valores de resistência à flexão para o vitrocerâmico LZSA diminuem com o aumento da temperatura de sinterização, devido ao aumento da porosidade que passa de 4%, em 900°C, para 12%, em 1000°C. Comparando os valores de resistência à flexão entre as composições  $C_2$  e  $C_4$ , fica claro que os melhores resultados aconteceram na temperatura de tratamento térmico de 1000°C, sendo que o valor máximo encontrado foi para a composição  $C_4$ , isto é,  $\sigma_f = 235 \pm 84$  MPa.

Um fator importante que justifica o aumento da resistência mecânica foi a elevada temperatura de sinterização, que, provavelmente, permitiu ao fundido atingir uma menor viscosidade e, conseqüentemente, uma melhor distribuição ao longo da matriz. Da mesma forma, podem-se comparar as imagens da figura 16 (c) e (d), e observar que a microestrutura torna-se mais densa e homogênea à medida que aumenta a temperatura de sinterização de 900 para 1000°C.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

### 5.1 CONCLUSÕES

Levando-se em consideração a sequência de atividades desenvolvidas neste trabalho e os resultados obtidos, chega-se às seguintes conclusões:

#### **Avaliação do efeito das nanopartículas de $\text{TiO}_2$ na matriz vitrocerâmica do sistema LZSA**

- a) A densificação das composições começa em torno de  $600^\circ\text{C}$ , completando-se num intervalo de temperatura aproximado de  $300^\circ\text{C}$ , com retrações que variam entre 12 e 18%.
- b) As temperaturas finais de fusão das composições  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ , e  $C_5$  tendem à temperatura de fusão do  $\text{TiO}_2$   $1680^\circ\text{C}$  e são 1170, 1210, 1240, 1250, 1450,  $1580^\circ\text{C}$ , respectivamente.
- c) A curva de análise térmica das composições permite observar três eventos exotérmicos de cristalização: ( $T_{c1}$ ), em  $700^\circ\text{C}$ , ( $T_{c2}$ ), em  $765^\circ\text{C}$  e ( $T_{c3}$ ), em  $875^\circ\text{C}$ , pertinentes à cristalização das fases cristalinas espodumênio- $\beta$ , transformação da fase anatase para rutilo e a cristalização do  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ , respectivamente.
- d) Os valores das energias de ativação de cristalização dos eventos  $T_{c1}$  e  $T_{c3}$  diminuem devida a menor fração do precursor vitrocerâmico, contida nas composições.
- e) As principais fases cristalinas presentes são espodumênio- $\beta$ , óxido de zircônio  $\text{ZrO}_2$ , titanossilcato de lítio ( $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ ) e rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).
- f) As densidades relativas a verde das composições tendem a aumentar com a fração de  $\text{TiO}_2$ , atingindo 65% para a composição  $C_4$ .
- g) Os valores calculados de retração térmica linear e da densidade relativa são compatíveis e aumentam com o incremento de temperatura. As composições que atingiram retrações e densidades relativas máximas foram as sinterizadas a  $900^\circ\text{C}$ , com médias de  $R_T=14\%$  e  $D_{\text{Rel}}=95\%$  e a  $1000^\circ\text{C}$ , com médias de  $R_T=15\%$  e  $D_{\text{Rel}}=98\%$ .
- h) Os valores de microdureza tendem a diminuir com a fração de  $\text{TiO}_2$ . Os valores mais significativos de microdureza foram das composições sinterizadas a  $900^\circ\text{C}$ .

### Caracterização das composições sinterizadas a 900 e 1000 °C.

- a) Os coeficientes de expansão térmica das composições sinterizadas nas temperaturas de 900 e 1000°C aumentam linearmente, entre  $3,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  para o LZSA,  $6,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  para a composição C<sub>5</sub> e  $9,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  para o TiO<sub>2</sub>.
- b) Os valores obtidos de condutividade térmica das composições sinterizadas, nas temperaturas de 900 e 1000°C, são baixos e tendem a aumentar com o aumento da fração de TiO<sub>2</sub>, variando entre 2,1 W/m.K para o LZSA a 3,2 W/m.K para a composição C<sub>4</sub> a 1000°C.
- d) A condutividade elétrica das composições sinterizadas nas temperaturas de 900 e 1000°C revela que tais materiais são isolantes elétricos e que variam entre  $2,71 \cdot 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$  para o LZSA a  $18,9 \cdot 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$  para a composição C<sub>4</sub> sinterizados a 900°C.
- e) Os valores obtidos de resistência à flexão das composições sinterizadas, nas temperaturas de 900 e 1000°C mostram que os melhores resultados obtidos aconteceram na temperatura de 1000°C, sendo que o valor máximo encontrado foi para a composição C<sub>4</sub>, isto é,  $\sigma_f = 235 \pm 84 \text{ MPa}$ .
- f) Os valores de CET e resistência à flexão estão na faixa especificada para vitrocerâmica usada na tecnologia de LTCC.

### 5.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- a) Estudar as propriedades dielétricas dos materiais que resultaram mais densos;
- b) Quantificação da fase vítrea residual das composições com propriedades dielétricas adequadas;
- c) Estudar suspensões cerâmicas juntamente com aditivos orgânicos reologicamente estáveis para o processamento de substratos por tape casting;
- d) Estudar o efeito da adição de outros materiais particulados, com propriedades diferentes, na matriz vitrocerâmica do sistema LZSA;
- e) Estudar a adição de TiO<sub>2</sub> em diferentes matrizes vitrocerâmicas.
- f) Avaliar a compatibilidade dos substratos na co-sinterização com metais condutores usados na tecnologia de LTCC (Ag, Cu e Au).

## 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] 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.
- [4] WANG, R.; ZHOU, J.; LI, B.; LONGTU, L. CaF<sub>2</sub>–AlF<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass-ceramic with low dielectric constant for LTCC application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, p. 204–207, 2010.
- [5] THOMAS, D.; SEBASTIAN, M.T. Effect of Zn<sub>2+</sub> substitution on the microwave dielectric properties of LiMgPO<sub>4</sub> and the development of a new temperature stable glass free LTCC. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 2359–2364, 2012.
- [6] DING, Y.; LIU, S.; LI, X.; WANG, R.; ZHOU, J. Luminescent low temperature co-fired ceramics for high power LED package. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 521, p.35– 38, 2012.
- [7] KIM, K.S.; SHIM, S.H.; KIM, S.; YOON, S.O. Low temperature and microwave dielectric properties of TiO<sub>2</sub>/ZBS glass composites. **Ceramics International**, v. 36, p. 1571–1575, 2010.
- [8] MANU, K.M.; ANJANA, P.S.; SEBASTIAN, M.T. Low permittivity SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>–LMZBS glass composite for LTCC applications. **Materials Letters**, v. 65, p. 565–567, 2011.
- [9] XIA, G.; HE, L.; YANG, D. Preparation and characterization of CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass/fused silica composites for LTCC application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 531, p. 70– 76, 2012.

- [10] HSIEH, M.L.; CHEN, L.S.; HSU, H.C.; WANG, S.; HOUNG, M. P.; FU, S. L. Effect of oxide additives on the low-temperature sintering of dielectrics (Zn,Mg)TiO<sub>3</sub>. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 3122–3129, 2008.
- [11] YOON, A.S.H.; KIMA, D.W.; CHOB, S.Y.; HONGA, K.S. Phase analysis and microwave dielectric properties of LTCC TiO<sub>2</sub> with glass system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 2549–2552, 2003.
- [12] LING, W.; NIE, H.; LI, Y.; ZHAN, H. Low temperature fired and electromagnetic properties of a novel ferroelectric/ferromagnetic composite material. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 525, p.120–125, 2012.
- [13] MONTEDO, O.R.K.; OLIVEIRA, A.P.N. de. Relação entre desgaste abrasivo superficial e brilho em porcelanato. **Esmaltado Cerâmica Industrial**, v. 12 (5) p. 14-21. 2007.
- [14] BERTAN, F.M. et al. Extruded ZrSiO<sub>4</sub> particulate-reinforced LZSA glass-ceramics matrix composite. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p.1134-1142, February. 2009.
- [15] GOMES, C.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P.; ACCHAR, W.; BIROL, H.; OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D. Laminated object manufacturing of LZSA glass-ceramics. **Rapid Prototyping Journal**, V. 17, p. 424 – 428, 2011.
- [16] GOMES, C.; RAMBO, C.R.; OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D.; GOUVEIA, D.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Colloidal Processing of Glass–Ceramics for Laminated Object Manufacturing. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 92, p. 1186–1191, 2009.
- [17] MORENO, R. et al. Comparison of freeze dryng and spray dryng to obtain porous nanostructured granules from nanosized suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 1019-1028, 2012.
- [18] SALVADOR, M.D. et al. Recubrimiento ceramicos obtenidos mediante proyeccion termica por plasma atmosferico a partir de polvos reconstituidos nanoestruturados. **In: III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia**, Valencia, junio. p 469-482, 2010.

- [19] FONSECA, S.T. **Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente Nanoestruturadas**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) – Instituto nacional de pesquisas espaciais, INPE-SP, São Paulo.
- [20] PIERRI, J.J. ET AL. Dispersão de nanopartículas de  $ZrO_2$  visando produção de nanocompósitos de  $ZrO_2$  em matriz de  $Al_2O_3$ . **Cerâmica**, v. 51, p. 08-12, 2005.
- [21] HANSU, B. **fabrication of low temperature co-fired ceramic (LTCC)-based sensor and micro-fluidic structures**. 2007. Thèse - École Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL-SU, Lausanne.
- [22] HAO, Y.Z.; YANG, H.; CHEN, G.H.; ZHANG, Q.L. Microwave dielectric properties of  $Li_2TiO_3$  ceramics doped with LiF for LTCC applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 552, p. 173–179, 2013.
- [23] GOMES, C.M. **Obtenção e caracterização de laminados vitrocerâmicos do sistema  $Li_2O-ZrO_2-SiO-Al_2O_3$  (LZSA) por manufatura de objetos laminados (lom)**. 2008. Tese. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de Santa Catarina SC, Florianópolis.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] CHEM, S.; ZHU, D. Phase formation and properties of the  $BaO-B_2O_3-SiO_2$  and  $-Al_2O_3$  ceramics prepared via an aqueous suspension route. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 536, p. 73–79, 2012.
- [27] COUCEIRO, P.N.T. **Microfabricação de um dispositivo de Free Flow Electrophoresis com Tecnologia Low Temperature Co-Fired**

**Ceramics.** 2008. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto Superior Técnico-Universidade Técnica de Lisboa, IFT-Pt, Lisboa.

[28] MARQUES, V.M.F. **Desenvolvimento de vitro-cerâmicos do sistema Anortite-Diopsite-Apatite co-sinterizáveis a baixa temperatura para aplicações à microeletrônica.** 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade de Aveiro-Pt. Aveiro.

[29] RACHADEL, P.L. **Selantes vitrocerâmicos para células a combustível de óxido sólido.** 2010 Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina SC, Florianópolis.

[30] CIAMPA, P.F. **Projeto e desenvolvimento de um sensor de pressão e temperatura em LTCC para aplicações automotivas.** 2011. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP-SP, São Paulo.

[31] JURKÓW, D.; GOLONKA, L. Low-pressure thermo-compressive lamination. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 2431–2441, 2012.

[32] PARTRIDGE, G.; PHILLIPS, V. A review of transparency in glass ceramics. **Glass Technology**. v. 32, p. 82-92. 1991.

[34] STRNAD, Z. **Glass-Ceramic Materials: Glass Science and Technology.** New York: Elsevier, 1986. v. 8. 268p.

[35] STOOKEY, S.D. History of the development of pyroceram. **Resarch Manag**, v. 1, p. 155-163. 1958.

[36] SOUSA, E. **Processamento e caracterização de vitrocerâmico celular do sistema LZSA.** 2007. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), UFSC, Florianópolis, 2007.

[37] OLIVEIRA, A.P.N. de et al. Sintering and crystallisation of a glass powder in the  $\text{LiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  system. **Journal of the American Ceramic Society**. V.81 (3), p. 777–780. 1998. (b)

- [38] MARGHUSSIAN, V.K. et al. Effects of composition on crystallization behaviour and mechanical properties of bioactive glass-ceramics in the MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. **Ceramics International**. v. 26(4), p. 415-420. 2000.
- [39] YU, B. et al. Effect of the microstructure on mechanical properties of CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO-F- glass ceramics. **Ceramics International**. v. 29(6), p. 695-698. 2003.
- [40] OLIVEIRA, A.P.N. de. **Materiales vitrocerámicos: características, propiedades y aplicaciones industriales**. In: Duran, A. Introducción a los esmaltes cerámicos, 1. ed., Faenza, Faenza editrice iberica, S. L., Cap. 6, p. 91-109, 2002.
- [41] RABINOVICH, E.M. Review. Preparation of glass by sintering. **Journal of Materials Science**, v. 20, p. 4259-97. 1985.
- [42] OLIVEIRA, A.P.N. de. et al. Injection moulding of LiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LZSA) glass ceramics. **Glass Technology**, v. 46 (3), p. 277-280. 2005.
- [43] REITZ, G.M. et al. Revestimentos Obtidos por Laminação de Pós de Precursor Vitrocerâmico do Sistema LZSA. **Cerâmica Industrial**, v. 13 (6). 2008.
- [44] RAMBO, C.R. et al. High Temperature Properties of Fibrous Ceramic Filters. **Proc. 10th ECerS Conf., Göller Verlag, Baden-Baden**, p. 2008-2014. 2007.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 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.

[48] BARBOSA, J.H.P. **Nanocompósitos de fosfato de cálcio com óxido de titânio – Síntese e caracterizações**. 2012. Dissertação. (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, UFPB-PB, João Pessoa.

[49] SALEIRO, G.T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162-167, 2010.

[50] <http://www.macea.com.br/materiais/titania-oxido-de-titanio/>

[51] [http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1\\_022.asp](http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_022.asp)

[52] BRANDÃO, F.D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**. 2008. Dissertação. (Mestrado em Física). Universidade Federal de Minas Gerais. UFMG-MG, Belo Horizonte.

[53] LAZARO, S.; PENTEADO, R.F.; TEBCHERANI, S.M. Energia de superfície para nanossuperfícies de TiO<sub>2</sub> na direção (001). **Quim. Nova**, V. 35, No. 5, p. 920-923, 2012.

[54] MORO, C.C.; LASARIN, M.A.; BAGNARA, M.; Nanotubos de TiO<sub>2</sub> dopados com nitrogênio: comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. **Quim. Nova**, V. 35, No. 8, p. 1560-1565, 2012.

## ANEXO I

### TRABALHOS SUBMETIDOS OU PUBLICADOS EM PERIÓDICOS OU EM ANAIS DE CONGRESSO NO PERÍODO

#### Trabalhos publicados em periódicos:

1. TEIXEIRA, J.D.; OLIVEIRA, A.P.N.; BOEHS, L.; CESCNETO, F.R.; SILIGARDI, C.; PEREIRA, M.A. Sintering behavior of LZS glass-ceramics. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 1028-1033-1033, 2012.

#### Trabalhos submetidos para publicação em periódicos:

1. CESCNETO, F.R.; MORAES, G.G.; RODRIGUES NETO, J.B.; RAUPP-PEREIRA, F.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the sinterability of a glass belonging to the LZSA glass-ceramic system. **Materials Science Forum**, v. xxx-xxx, p. xxx-xxx, 2013.
2. 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.
3. CARVALHO, A.C.; MORAES, G.G.; CESCNETO, F.R.; RAUPP-PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N. Development of ceramic refractory filters from alternative mineral source: rheological characterization. **Materials Science Forum**, v. xxx-xxx, p. xxx-xxx, 2013.

#### 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. CESCNETO, F.R.; RODRIGUES NETO, J.B.; MORAES, G.; RAUPP-PEREIRA, F.; HOTZA, D.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Efeito da adição de

Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na Sinterabilidade de Precursor Vitrocerâmico do Sistema LZSA. **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Joinville, v. 1. p. 3414-3421, 2012.

3. ARCARO, S.; RODRIGUES NETO, J.B.; RAUPP-PEREIRA, F.; TEIXEIRA, J.D.; CESCNETO, F.R. Reologia e processamento de suspensões contendo fibras naturais de sílica amorfa. **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Curitiba, v.1, p. 1-6, 2012.
4. CARVALHO, A. C.; MORAES, G.; CESCNETO, F. R.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A. P. Desenvolvimento de Filtros Cerâmicos Refratários a partir de Fonte Alternativa Mineral: Caracterização Reológica. **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Joinville, v.1, p. 2573-2580. , 2012.
5. 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 Slip Casting. **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Joinville. v.1, p. 2149-2156.2012.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos:

1. ARCARO, S.; NETO RODRIGUES, J.B.; CESCNETO, F.R.; TEIXEIRA, J.D.; RAUPP-PEREIRA, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Natural amorphous silica fiber green bodies formed by gelcasting. **XIº Brazilian MRS Meeting**, 2012, Florianópolis. Anais XI Encontro da SBPMat.