

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

Sabrina Arcaro

**SÍNTESE, PROCESSAMENTO COLOIDAL E SINTERIZAÇÃO
DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DO SISTEMA LZS
(Li₂O-ZrO₂-SiO₂) + Al₂O₃**

Florianópolis
2016

Sabrina Arcaro

**SÍNTESE, PROCESSAMENTO COLOIDAL E SINTERIZAÇÃO
DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DO SISTEMA LZS
(Li₂O-ZrO₂-SiO₂) + Al₂O₃**

Tese submetida ao Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

Coorientador: Dr. Rodrigo Moreno Botella

Florianópolis
2016

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

Arcaro, Sabrina

Síntese, Processamento Coloidal e Sinterização de
Compósitos Nanoestruturados do Sistema LZS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$)
+ Al_2O_3 / Sabrina Arcaro ; orientador, Antonio Pedro
Novaes de Oliveira ; coorientador, Rodrigo Moreno Botella.
- Florianópolis, SC, 2016.
208 p.

Tese (doutorado) - 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.
Vidrocerâmica. 4. Processamento coloidal;. 5. Spark Plasma
Sintering. I. Novaes de Oliveira, Antonio Pedro . II.
Moreno Botella, Rodrigo. III. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais. IV. Título.

Sabrina Arcaro

Síntese, processamento coloidal e sinterização de compósitos nanoestruturados do sistema LZS ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$) + Al_2O_3

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

Florianópolis, novembro de 2016.

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Coordenador do Programa

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

Dr. Rodrigo Moreno Botella
(Coorientador – ICV/CSIC)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sônia Regina Homem
de Mello Castanho
(IPEN)

Prof. Dr. Carlos Pérez
Bergmann
(UFRGS)

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues
Montedo
(UNESC)

Prof. Dr. Fabiano Raupp-
Pereira
(UFSC)

Prof. Dr. Dachamir Hotza
(UFSC)

*“Hoy es el día más hermoso de nuestra vida, querido Sancho;
los obstáculos más grandes, nuestras propias indecisiones;
nuestro enemigo más fuerte, el miedo al poderoso y a nosotros mismos;
la cosa más fácil, equivocarnos;
la más destructiva, la mentira y el egoísmo;
la peor derrota, el desaliento;
los defectos más peligrosos, la soberbia y el rencor;
las sensaciones más gratas, la buena conciencia, el esfuerzo para ser
mejores sin ser perfectos, y sobre todo, la disposición para hacer el bien y
combatir la injusticia donde quiera que esté”.*

*El ingenioso hidalgo Don Quixote de La Mancha
Miguel de Cervantes y Saavedra*

“Um dia você aprende...
... que o tempo não é algo que possa voltar para trás.
Portanto, plante seu jardim e decore sua alma, ao invés de esperar que
alguém lhe traga flores...
Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos
conquistar se não fosse o medo de tentar.”

William Shakespeare

AGRADECIMENTOS

Início agradecendo a Deus. Ele esteve sempre ao meu lado durante esta caminhada, que muitas vezes, tornou-se tortuosa e árdua. Porém, Deus me deu persistência e determinação, e colocou em meu caminho algumas pessoas que posso chamar de anjos, os quais, sem eles, eu não teria chegado até aqui.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, exemplo de profissional, por me proporcionar as melhores oportunidades, pelo desafio do tema proposto, pela sua orientação, pelo apoio e confiança demonstrados durante a realização deste trabalho.

A mi co-director de tesis, Dr. Rodrigo Moreno por su bienvenida, ya que siempre se puede contar con su entusiasmo contagioso, su alegría y su palabra cariñosa. Su reconocimiento, su apoyo, su confianza manifestada y su disponibilidad diaria, contribuyeron de manera decisiva para que este trabajo haya llegado a buen término. ¡Siempre o estaré agradecida!

Agradeço aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade de participar e pelas contribuições pessoais acerca desta tese de doutorado.

Ao secretário do PGMAT Rogério Antonio Campos, por estar sempre disponível. As agências de fomento à pesquisa e estudos, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro no Brasil e no exterior, e a 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.

Al Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV). Allí siempre he tenido el apoyo de Dr. Maribel Nieto, Dr. Eva Chinarro, Dr. Berta Moreno, Rosa Navidad y de mis compañeros de laboratorio Dr. Mario Borlaf, Acácio Rincón, Guillermo, Ángel, Sérgio, Juan Alberto, y sobre todo del mejor becario (sin beca) y más trabajador que he conocido, Alejandro Fuentes Iglesias. Su ayuda y su amistad fueron fundamentales para este trabajo y para mi estancia en el ICV. Todo el trabajo hecho durante el tiempo que he pasado en el ICV, se ha realizado en colaboración con otros dos institutos. El Instituto de Tecnología de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia (ITM-UPV) y el Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología del Principado de Asturias. Tanto Dr. Amparo Borrel y Dr. Maria Dolores Salvador, pertenecen al primero, así como Carlos Gutierrez por toda la ayuda y colaboración por esta tesis.

A todos os meus colegas e amigos dos laboratórios da UFSC: CERMAT, LABMAT, LCME e POLICOM que possibilitaram a realização de análises e uso de materiais, contribuindo consideravelmente para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos do laboratório VITROCER: Alexandre Bortolotto Teixeira, Bianca Goulart de Oliveira Maia, Elisângela Guzi de Moraes, Francielly Roussenq Cesconeto, Gilberto da Silva Falk, Graziela Guzi de Moraes, Ida Eunice Favarin Pozzobom, Kamila Almeida de Oliveira, Lara Barros Rebouças, Luyza Bortolotto Teixeira, Marcelo Tramontin Souza, Naiane Paiva Stochero, Tatiana Pineda, Verônica Moreno Arguello, pelo apoio, colaboração e diversão durante os momentos de convivência.

Pelos exemplares alunos de iniciação científica que passaram por este laboratório durante a minha estada, Ana Cláudia Zanette de Araújo, André Luiz Paiva, Caroline Pereira Martendal, Gabriella Dias, Hugo Henrique Venturelli, Marina Zilli, Viviane Kattermann Fernandes, que de uma forma ou de outra colaboraram para realização deste trabalho.

Por otra parte, en Madrid no estaba sola, tenía a “mis amigos de Madrid” que he ido haciendo durante el 1 año que estuve allí y con los que he aprendido, me he divertido y nunca me he sentido desamparada. Por ello, gracias a Keyt (Katilayne Vieira, mi niña mayor), a Gabriela Segarra, Marcieli Lubini y Fabíola Arndt. Aunque seguimos en contacto, os echo de menos, no es lo mismo tenerlos todos los días a tenerlos cada equis tiempo.

Agradeço aos meus pais e à minha irmã por sempre me incentivarem perante os desafios, por me ensinarem, acima de tudo, a ter caráter, força de vontade, e a não desistir jamais.

Ao Tiago, meu amado, que sabe muito bem a sua importância nessa tese, ouvinte atento de algumas dúvidas, inquietações, desânimos e sucessos. Obrigada pelo permanente apoio, pela confiança e pela valorização sempre tão entusiasta, de mim, e do meu trabalho, dando-me, desta forma, coragem para ultrapassar a culpa pela distância e pelo tempo que a cada dia lhe subtraía.

Obrigado a todos os meus familiares, em especial meus sogros, ao meu cunhado e meus amigos em particular que sempre entenderam a minha ausência em muitos momentos e datas comemorativas.

Com todos vocês, divido a alegria desta experiência, porque ninguém vence sozinho!!! OBRIGADA A TODOS!

RESUMO

Compósitos do sistema LZS+Al₂O₃ foram obtidos por meio de duas rotas de processamento. Na Rota A, o sistema LZS (19,58Li₂O.11,10ZrO₂.69,32SiO₂) foi obtido a partir da fusão das matérias-primas (carbonato de lítio, quartzo e silicato de zircônio). As fritas obtidas foram moídas e misturadas com nanopartículas de Al₂O₃ (13 nm; 1-5 %). Na Rota B, os sistemas LZS e LZS+Al₂O₃ foram obtidos por meio do processamento coloidal de óxidos nanoestruturados de precursores (SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ e um precursor de lítio obtido da reação de Li₂CO₃ e ácido acético). As suspensões obtidas foram congeladas em nitrogênio líquido e liofilizadas. As nanoestruturas obtidas apresentaram ~25 nm de diâmetro. Os pós resultantes das duas rotas foram conformados por prensagem uniaxial e colagem de fitas. Posteriormente foram sinterizados e suas propriedades foram avaliadas. A incorporação de nanopartículas de Al₂O₃ em matriz LZS reduziu significativamente o coeficiente de expansão térmica (CET). Os compósitos obtidos por meio da Rota A sinterizados a 900 °C obtiveram densidades relativas de 92 a 98%, apresentaram silicato de zircônio e espodumênio-β como principais fases cristalinas, dureza entre 4,6 e 6 GPa, módulo de elasticidade entre 78 e 111 GPa. Por outro lado, os compósitos nanoestruturados, produzidos pela Rota B apresentaram as fases cristalinas Li₂ZrSi₆O₁₅, dissilicato de lítio, e silicato de zircônio. A baixa sinterabilidade dos compósitos, demonstrou a necessidade do uso de técnicas não convencionais de sinterização, como o *Spark Plasma Sintering* (SPS). Os curtos tempos de processo de SPS (1 min), não permitem que a zircônia reaja para formar silicato de zircônio, já que a evolução das fases depende da reação da alumina para formar outras fases cristalinas. O CET obtido pelos compósitos sinterizados por SPS não resultou tão baixo quanto aos sinterizados de forma convencional, no entanto, tiveram as maiores densidades e melhores propriedades mecânicas, ou seja, dureza entre 5 e 9 GPa e módulo de elasticidade entre 78 e 105 GPa. Após processamento coloidal dos pós obtidos pelas duas rotas de processamento, foram produzidas fitas flexíveis, homogêneas, livre de trincas e de fácil descolagem do substrato. Arquiteturas complexas foram obtidas, como laminados 4 camadas com concentrações graduais de nanopartículas de Al₂O₃, o vitrocerâmico LZS foi laminado em bicamadas com o aço inoxidável AISI 316L e o compósito nanoestruturado 5A_{nB} com *wafer de silício* e foram obtidas bicamadas livres de trincas e delaminações.

Palavra Chave: Compósitos; vitrocerâmico; LZS; processamento coloidal; multicamadas; *spark plasma sintering*..

ABSTRACT

LZS/ Al_2O_3 composites were obtained by two processing routes. In Route A, the LZS system ($19.58\text{Li}_2\text{O}\cdot 11.10\text{ZrO}_2\cdot 69.32\text{SiO}_2$) was obtained by melt of raw materials (lithium carbonate, quartz and zirconium silicate). The frits were milled and mixed with Al_2O_3 nanoparticles (13 nm; 1-5vol.%). In Route B, the LZS and LZS + Al_2O_3 systems were obtained by colloidal processing of the oxide precursors nanoparticle (SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , and a lithium precursor obtained by reaction of Li_2CO_3 and acetic acid). The suspensions were frozen in liquid nitrogen and lyophilized. The nanostructure obtained showed ~ 25 nm in diameter. The resulting powders of the two routes were conformed by uniaxial pressing and tape casting. Subsequently, they were sintered and their properties were evaluated. The Al_2O_3 addition resulted in reduced the coefficient of thermal expansion (CTE). The composites obtained through Route A sintered at 900°C obtained relative densities of 92 to 98%, presented zirconium silicate and β -spodumene as the main crystalline phases, hardness between 4.6 and 6 GPa, modulus of elasticity between 78 and 111 GPa. On the other hand, the nanostructured composites produced by Route B presented the crystalline phases $\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$, lithium disilicate, and zirconium silicate. The low sinterability of the composites demonstrated the need for the use of non conventional sintering techniques, such as Spark Plasma Sintering (SPS). The short SPS process times (1 min) do not allow the zirconia to react to form zirconium silicate, since the evolution of the phases depends on the reaction of the alumina to form other crystalline phases. The CTE obtained by the composites sintered by SPS was not as low as conventional sintered, however, they had the highest densities and better mechanical properties, that is, hardness between 5 and 9 GPa and modulus of elasticity between 78 and 105 GPa. After colloidal processing of the powders obtained by the two processing routes, flexible, homogeneous strips were produced, free of cracks and easy take-off of the substrate. Complex architectures were obtained as 4 layer laminates with graded concentrations of Al_2O_3 nanoparticles, the LZS glass ceramic was laminated in bilayers with AISI 316L stainless steel and 5A_{NB} nanostructured composite with silicon wafer and freezings were obtained from cracks and delaminations.

Keywords: Composites; glass-ceramic; LZS; colloidal processing; multilayers; spark plasma sintering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema mostrando a diferença entre pós aglomerados (a) e pós agregados (b).	45
Figura 2: Esquema mostrando a classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a sua composição química e a forma de seus constituintes.	46
Figura 3: Esquema de classificação dos materiais nanoestruturados	47
Figura 4: Diagrama esquemático ilustrando diferentes temperaturas de início de sinterização de pós nanoestruturados e de pós microestruturados.	49
Figura 5: Configuração do sistema <i>Spark Plasma Sintering</i> (SPS)	52
Figura 6: Fluxo dos pulsos de corrente através das partículas do pó.	52
Figura 7: Diagrama de fases do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	57
Figura 8: Diagrama de fases do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: A - petalita ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.8\text{SiO}_2$); B - ortoclásio de lítio ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$); C - espodumênio- β ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$); D- eucryptita ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$); E - espodumênio- β_{ss} ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4-10\text{SiO}_2$).	59
Figura 9: Mecanismos de dispersão. (a) eletrostática; (b) estérica; (c) eletroestérica.	64
Figura 10: Arranjo espacial de íons que constituem a dupla camada elétrica.	65
Figura 11: Evolução do potencial elétrico	65
Figura 12: Formação da estrutura <i>core-shell</i> a partir de um material heterocoagulado.	68
Figura 13: Potencial zeta em função do pH para duas espécies de diferentes partículas.	68
Figura 14: Representação de diferentes partículas com distintas características químicas carregadas com o mesmo sinal.	69
Figura 15: Classificação reológica dos diferentes tipos de fluidos.	73
Figura 16: Comportamento reológico de fluidos dependentes do tempo.	74
Figura 17: Esquema de um equipamento (<i>tape-caster</i>) de processamento contínuo de colagem de fitas cerâmicas.	77
Figura 18: Principais etapas envolvidas na realização desta tese de doutorado	80
Figura 19: Ilustração do aparato experimental para o processo de congelamento da suspensão.	83
Figura 20: Fotografia do liofilizador utilizado para o processo de liofilização.	84
Figura 21: (a) Dispositivo nivelador <i>doctor blade</i> utilizado na produção das fitas; (b) Micrômetros reguladores de altura; (c) equipamento de colagem em fitas de carro móvel; (d) controlador de velocidade; (e) motor.	87
Figura 22: Desenho esquemático que mostra os passos de preparação e a configuração das multicamadas antes do processo de queima. (a) cortador cilíndrico; e (b) multicamadas com composição graduada.	88
Figura 23: Curvas de distribuição de tamanhos de partículas para os pós das matérias primas utilizadas para a obtenção das fritas do precursor vitrocerâmico.	99
Figura 24: Micrografia do aspecto morfológico das nanopartículas de ZrO_2 (MEV-FEG) (a) e SiO_2 (MET)(b).	100

Figura 25: Comportamento do potencial zeta das nanopartículas de zircônia e de sílica com a variação do pH.....	101
Figura 26: (a) Micrografia (MEV) e (b) distribuição do tamanho de partículas da Al_2O_3 submicrométrica.	102
Figura 27: Micrografia (MET) mostrando nanopartículas de Al_2O_3	103
Figura 28: Curvas de fluxo para a suspensão dos precursores do sistema LZS obtidos via síntese por dispersão.	105
Figura 29: Curvas de análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica de composição do sistema LZS obtidos via síntese por dispersão de nanopartículas (ROTA B).....	106
Figura 30: Valores de tamanhos de partícula (d_{10} , d_{50} e d_{90}) referentes a pós do precursor vitrocerâmico LZS em função do tempo de moagem a seco.	107
Figura 31: Micrografias (MEV) mostrando a morfologia do pó vítreo do precursor do sistema LZS obtido pela Rota A, após o processo de moagem, (a) com pequeno aumento e (b) com maior aumento - detalhe.	108
Figura 32: Micrografias (MET) mostrando o aspecto morfológico e relação dimensional de tamanhos (diâmetros) médios das partículas dos pós do precursor LZS nanoestruturado.	109
Figura 33: Difratoograma de raios X do pó de vidro, precursor do vitrocerâmico do sistema LZS.	111
Figura 34: Difratoograma de raios X do pó do precursor do sistema LZS nanoestruturado logo após a liofilização (a) e calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (b), $\bullet Li_2SiO_3$; # Badeleíta.	111
Figura 35: Curva de expansão térmica de um bastão de vidro LZS, não tratado termicamente.	113
Figura 36: Variação dimensional para o precursor vitrocerâmico do sistema LZS, obtido pela Rota A, e de composições LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de composições LZS + Al_2O_3 contendo 5% Al_2O_3 submicrométrica (5As).	114
Figura 37: Curvas de análise térmica diferencial (ATD) para o precursor vitrocerâmico do sistema LZS, obtido pela Rota A, e de composições LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 (1An, 2,5An e 5An) e de composições LZS + Al_2O_3 contendo 5% Al_2O_3 submicrométrica (5As).	115
Figura 38: Curvas de retração térmica linear para o precursor do sistema LZS nanoestruturado, obtido pela Rota B, e de composições LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 (1An _B , 2,5An _B e 5An _B).....	116
Figura 39: Curvas de análise térmica diferencial (ATD) do precursor do sistema LZS nanoestruturados, obtido pela Rota B (LZS _B), e da composição contendo LZS + 5% Al_2O_3 (5An _B).	117
Figura 40: Difratoogramas de raios X mostrando a evolução das fases cristalinas do vitrocerâmico LZS, obtido pela Rota A, nas temperaturas de queima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ (a), $850\text{ }^\circ\text{C}$ (b), $900\text{ }^\circ\text{C}$ (c) e $950\text{ }^\circ\text{C}$ (d) por um tempo de 30 min, respectivamente, * $ZrSiO_4$; $\diamond Li_2Si_2O_5$; \blacklozenge Quartzo.....	118
Figura 41: Difratoogramas de raios X mostrando a evolução das fases cristalinas do vitrocerâmico LZS com a adição de 5% de Al_2O_3 nanométrica, obtidos por meio da	

Rota A, nas temperaturas de queima de 800(a), 850(b), 900(c) e 950 °C(d) durante 30 min, respectivamente, * ZrSiO ₄ ; ◇ Li ₂ Si ₂ O ₅ ; ◆ Quartzo; ♥ LiAlSi ₂ O ₆ ; ● Li ₂ SiO ₃ .	119
Figura 42: Difratogramas de raios X mostrando a evolução das fases cristalinas nos compósitos nanoestruturados do sistema LZS, obtidos por meio da Rota B (LZS _B), nas temperaturas de queima de 950 (a), 1000 (b), 1050 (c), 1100 (d) e 1150 °C (e) por 30 min, respectivamente. ♣ Li ₂ ZrSi ₆ O ₁₅ ; * ZrSiO ₄ ; ◇ Li ₂ Si ₂ O ₅ ; ◆ Quartzo; Δ Cristobalita.	120
Figura 43: Difratogramas de raios X mostrando as fases cristalinas encontradas nos compósitos nanoestruturados do sistema LZS e com 5% de adição de Al ₂ O ₃ nanométrica, obtidos por meio da Rota B de processamento (5An _B) e tratados termicamente a 950 (a), 1000 (b), 1050 (c), 1100 (d) e 1150 °C (e) por 30 min, respectivamente. ♣ Li ₂ ZrSi ₆ O ₁₅ ; * ZrSiO ₄ ; ◇ Li ₂ Si ₂ O ₅ ; ◆ Quartzo β; ♥ LiAlSi ₂ O ₆ ; ● Li ₂ SiO ₃ .	121
Figura 44: Densidade relativa em função da temperatura de queima do vitrocerâmico LZS, de composições LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de composições LZS + Al ₂ O ₃ contendo 5% Al ₂ O ₃ submicrométrica (5As) obtidos pela Rota A.	123
Figura 45: Retração linear em função da temperatura de queima do vitrocerâmico LZS, de composições LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de composições LZS + Al ₂ O ₃ contendo 5% Al ₂ O ₃ submicrométrica (5As) obtidos pela Rota A.	124
Figura 46: Efeito da temperatura de queima para amostras queimadas por 120min sobre a densidade relativa, ρ _{rel} (%), calculadas a partir de amostras de pós e de compactos de pós do compósito LZS nanoestruturado (LZS _B), e de composições LZS + Al ₂ O ₃ , contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ (1An _B , 2,5An _B , 5An _B), obtidos pela Rota B.	126
Figura 47: Valores de retração linear do compósito LZS nanoestruturado (LZS _B), e de composições LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ (1An _B , 2,5An _B , 5An _B), obtidos pela Rota B.	128
Figura 48: Micrografias em menor e maior magnificação (MEV), da superfície de fratura de amostras do vitrocerâmico LZS (a), de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1 (b), 2,5 (c) e 5% de Al ₂ O ₃ nanométrica (d) (1An, 2,5An e 5An) e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 5% Al ₂ O ₃ submicrométrica (e) (5As) obtidos pela Rota A, queimados por 900 °C por 30 min.	131
Figura 49: Micrografias em menor e maior magnificação (MEV), da superfície de fratura de amostras do compósito do sistema LZS nanoestruturado (LZS _B) (a), e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1 (b), 2,5 (c) e 5% de Al ₂ O ₃ (d) (1An _B , 2,5An _B , 5An _B), obtidos pela Rota B, queimados a 1000 °C por 120 min.	133
Figura 50: Micrografias (MEV) em menor e maior magnificação da superfície de fratura do compósito sistema LZS nanoestruturado (LZS _{B-SPS}) (a), e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1(b), 2,5 (c) e 5% de Al ₂ O ₃ (d) (1An _{B-SPS} , 2,5An _{B-SPS} , 5An _{B-SPS}), obtidos pela Rota B, queimados por SPS a 850 °C por 1 min.	135
Figura 51: Difratogramas de raios X, do vitrocerâmico LZS, de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de	

compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 5% Al ₂ O ₃ submicrométrica (5As) obtidos pela Rota A, queimados por 900 °C por 30 min. * ZrSiO ₄ ; ◊ Li ₂ Si ₂ O ₅ ; ◆ quartzo; ♥ LiAlSi ₂ O ₆ ; ● Li ₂ SiO ₃	136
Figura 52: Difratogramas de raios X mostrando as fases cristalinas formadas em compósitos do sistema LZS nanoestruturado (LZS _B), e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ (1An _B , 2,5An _B e 5An _B) queimados a 1000 °C por 120 min. ♣ Li ₂ ZrSi ₆ O ₁₅ ; * ZrSiO ₄ ; ◊ Li ₂ Si ₂ O ₅ ; ◆ Quartzo; ♥ LiAlSi ₂ O ₆	138
Figura 53: Difratogramas de raios X mostrando as fases cristalinas formadas em compósito sistema LZS nanoestruturado (LZS _{B-SPS}), e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ (1An _{B-SPS} , 2,5An _{B-SPS} , 5An _{B-SPS}), obtidos pela Rota B, queimados por SPS a 850 °C por 1 min.	140
Figura 54: CET do vitrocerâmico LZS, de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 5% Al ₂ O ₃ submicrométrica (5As) obtidos pela Rota A, queimados por 900 °C por 30 min.....	143
Figura 55: CET do compósito sistema LZS nanoestruturado, e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ , obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional (1000 °C por 120 min) e SPS (850 °C por 1 min).	143
Figura 56: Gráfico de Arrhenius do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) obtidos pela Rota A, queimados a 900 °C por 30 min.	147
Figura 57: Gráfico de Arrhenius do compósito LZS nanoestruturado LZS _B , e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ , (1An _B , 2,5An _B e 5An _B) obtidos por meio da Rota B, queimados a 1000 °C por 120 min.	147
Figura 58: Gráfico de Arrhenius do compósito sistema LZS nanoestruturado LZS _B , e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ , (1An _B , 2,5An _B e 5An _B) obtidos por meio da Rota B, por SPS a 850 °C por 1min.....	148
Figura 59: Dureza Vickers (HV) do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ nanométrica obtidos pela Rota A, queimados a 900 °C por 30 min.....	151
Figura 60: Dureza Vickers (HV) do compósito LZS nanoestruturado, e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ , obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional (1000 °C por 120 min) e SPS (850 °C por 1 min).	152
Figura 61: Módulo de elasticidade (E) do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ nanométrica obtidos pela Rota A, queimados a 900 °C por 30 min.....	154
Figura 62: Módulo de elasticidade (E) do compósito LZS nanoestruturado, e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ , obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional (1000 °C por 120 min) e SPS (850 °C por 1 min).	155
Figura 63: Variação do potencial zeta em função do pH para suspensões diluídas dos pós de LZS (vidro) e de Al ₂ O ₃	156
Figura 64: Curvas de fluxo de suspensões contendo 42 % (volume) do precursor vitrocerâmico LZS, dispersa com a adição de polieletrólito (poliacrilato de amônia,	

PAA 0,2 (Fig. 64 (a)) e 0,5% em massa (Fig. 64 (b)), variando o tempo de dispersão ultrassom.....	158
Figura 65: Curvas de fluxo para as suspensões do precursor vitrocerâmico LZS preparado com 1 min de ultrassons, utilizando 0,2 % (massa) de PAA com diferentes teores de sólidos, isto é, 40, 42, 45 e 47 vol.%	159
Figura 66: Variação da viscosidade aparente em função da fração volumétrica de sólidos para suspensões do precursor vitrocerâmico LZS contendo 0,2 % (massa) dispersante PAA e dispersas em ultrassom por 1 min.	160
Figura 67: curvas de fluxo para suspensões com 47 % de sólidos (volume) do precursor vitrocerâmico LZS preparado com 1 min de ultrassons, utilizando 0,2 % (massa) de PAA, e em uma etapa posterior, adição de diferentes concentrações de um ligante de emulsão acrílica, B-1000, isto é, 0, 5, 10 e 15% (% massa) (a). Fotografias das fitas imediatamente após a conformação evidenciando a baixa viscosidade das suspensões com a adição de 5% (b) e 10% (c) de ligante.	161
Figura 68: curvas de fluxo das suspensões do precursor vitrocerâmico LZS preparado com 1 min de ultrassons, utilizando 0,2 % (massa) de PAA, e em uma etapa posterior, adição de 10 % de ligante B-1000 e incorporação de 2% em massa e 5% em massa de PVA, e fotografias mostram o aspecto da fita imediatamente após a colagem (b), e da fita já seca (c), demonstrando a sua homogeneidade e flexibilidade respectivamente.	163
Figura 69: Curvas de fluxo (a) e curvas de viscosidade (b) obtidos para suspensões do precursor vitrocerâmico LZS, LZS +1 % de Al ₂ O ₃ (1An), LZS +2,5 % de Al ₂ O ₃ (2,5An) e LZS +5 % de Al ₂ O ₃ (5An) preparadas com 1 min de ultrassons, utilizando 0,2 % (massa) de PAA, com adições ligante acrílico de 10% (massa) e 5% (massa) de PVA.	164
Figura 70: Análise térmica diferencial e termogravimétrica de fitas secas do precursor vitrocerâmico LZS.	166
Figura 71: Micrografias (MEV) superfícies de fratura de amostras das fitas do vitrocerâmico LZS (a) e de compósitos LZS+Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5 % de Al ₂ O ₃ nanométrica (1An (b), 2,5An (c) e 5An (d)), submetidos a processo de queima a 900°C por 30 min.....	168
Figura 72: Curva de defloculação (viscosidade aparente X quantidade de dispersante) a partir de suspensões de precursor do sistema LZS nanoestruturado, obtido pela Rota B, com 20% (volume) de sólidos e dispersa com a adição de polieletrólito (poliacrilato de amônia, PAA) de 1 a 6 % (massa), dispersa em moinho de bolas por 24 h.....	169
Figura 73: Curvas de fluxo para suspensões do precursor do sistema LZS nanoestruturados, obtido pela Rota B, contendo 4% de dispersante (PAA), após 24 h de dispersão e homogeneização em moinho, com diferentes teores de sólidos (20, 30, 35 e 40% de sólidos).....	170
Figura 74: Variação da viscosidade aparente em função da fração volumétrica de sólidos para suspensões do precursor do sistema LZS nanoestruturados, obtido pela Rota B, contendo 4 % (massa) dispersante PAA e dispersas em moinho de bolas por 24 h.....	171

Figura 75: Curvas de fluxo para suspensões com 40 % (volume) do precursor do sistema LZS nanoestruturado, obtido pela Rota B, contendo 4 % (massa) de dispersante PAA, após 24 h de dispersão em moinho de bolas e em uma etapa posterior, adição de diferentes concentrações de um ligante de emulsão acrílica, B-1000, isto é, 0, 5, 10, 15% (% massa) (a). Fotografias das fitas imediatamente após a conformação (b) e depois de seca, evidenciado sua flexibilidade (c).	172
Figura 76: curvas de fluxo obtidos para suspensões do precursor do sistema LZS nanoestruturado (LZS _B), LZS +1 % de Al ₂ O ₃ , (1An _B), LZS +2,5 % de Al ₂ O ₃ (2,5An _B) e LZS +5 % de Al ₂ O ₃ (5An _B) preparadas com 24 h em moinho de bolas, utilizando 4 % (massa) de PAA, com conteúdo de sólidos de 40 %, e adições de ligante acrílico de 15 % (massa). As curvas de viscosidade correspondentes são mostradas na Figura 76(b).	174
Figura 77: Micrografias da superfícies de fratura de amostras de fitas do compósito LZS nanoestruturados (a) (LZS _B) e de compósitos LZS+Al ₂ O ₃ contendo 1(b), 2,5(c) e 5 % de Al ₂ O ₃ nanométrica (d) (1An _B , 2,5An _B e 5An _B), submetidos a processo de queima a 1000°C por 120 min.	176
Figura 78: Microestrutura de corte transversal (A), bem como os resultados da análise química semiquantitativa realizada por EDX na camada LZS e nas camadas com 1 e 5 % de alumina, 1An e 5An ((b), (c), (d)) materiais obtidos pela Rota A.	177
Figura 79: Micrografias (MEV) de amostras bicamada LZS /AISI 316L (a) (b) detalhe em maior ampliação.	179
Figura 80: Micrografias (MEV) de amostras bicamada LZS /AISI 316L (a) (b) detalhe em maior ampliação.	179

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferentes tipos de compósitos nanoestruturados.	45
Tabela 2: Propriedades do vitrocerâmico do sistema LZS de composição (9,56Li ₂ O.22,36ZrO ₂ .68,08SiO ₂ (% em massa).	61
Tabela 3: Valores de potencial Zeta conhecidos para diversos óxidos.	66
Tabela 4: Parâmetros para caracterização de dispersão de partículas.	70
Tabela 5: Classificação dos exemplos de diferentes métodos de processamento coloidal.	76
Tabela 6: Composição química das matérias-primas utilizadas para a produção do pó vítreo, precursor vitrocerâmico do sistema LZS.	78
Tabela 7: Composições formuladas de LZS e Al ₂ O ₃	82
Tabela 8: Distribuição dos diâmetros (d ₁₀ , d ₅₀ e d ₉₀) das partículas das matérias-primas.	99
Tabela 9: Tamanho de partícula (d ₅₀) e áreas superficiais específicas medidas para as nanopartículas comerciais de ZrO ₂ e SiO ₂	100
Tabela 10: Composição química dos precursores do sistema LZS vitrocerâmico e nanoestruturado.	110
Tabela 11: Tamanho de cristalito do sistema LZS, obtido pela Rota B, calculado por meio da equação de Scherrer.	112
Tabela 12: Valores de densidade relativa para os compósitos nanoestruturados LZS, obtidos pela Rota B, queimados a 1050 °C por 30 min, em função da taxa de aquecimento.	125
Tabela 13: Valores de densidade relativa para os compósitos nanoestruturados LZS, obtidos pela Rota B, queimados a 1050 °C com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, em função do tempo de permanência na temperatura.	125
Tabela 14: Valores de densidade relativa, ρ _{rel} (%), calculada a partir de amostras de pós e de compactos de pós do compósito LZS nanoestruturado (LZS _{B-SPS}), e de composições LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ (1An _{B-SPS} , 2,5An _{B-SPS} , 5An _{B-SPS}), obtidos pela Rota B, e sinterizados via SPS na temperatura de 850°C por 1 min (100°C/min, 80 Mpa).	129
Tabela 15: Fração cristalina relativa de amostras do vitrocerâmico LZS, de e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 5% Al ₂ O ₃ submicrométrica (5As) obtidos pela Rota A, queimados a 900 °C por 30 min.	137
Tabela 16: Fração cristalina relativa de amostras do compósito do sistema LZS nanoestruturado (LZS _B), e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ (1An _B , 2,5An _B , 5An _B), obtidos pela Rota B, queimados a 1000 °C por 120 min.	139
Tabela 17: Fração cristalina relativa de amostras do compósito sistema LZS nanoestruturado (LZS _{B-SPS}), e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ (1An _{B-SPS} , 2,5An _{B-SPS} , 5An _{B-SPS}), obtidos pela Rota B, queimados por SPS a 850 °C por 1 min.	141
Tabela 18: Condutividade térmica do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5 % de Al ₂ O ₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) obtidos pela	

Rota A e queimados a 900 °C por 30 min e condutividade térmica do compósito LZS nanoestruturado, e de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5 % de Al ₂ O ₃ , obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional (1000 °C, 120 min, LZS _B , 1An _B , 2,5An _B e 5An _B) e SPS (850 °C, 1 min LZS _{B-SPS} , 1An _{B-SPS} , 2,5An _{B-SPS} e 5An _{B-SPS}).....	145
Tabela 19: Constante dielétrica e perda dielétrica do vitrocerâmico LZS, de compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ nanométrica obtidos pela Rota A, queimados a 900 °C por 30 min, do compósito LZS nanoestruturado, e compósitos LZS + Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al ₂ O ₃ , obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional (1000 °C por 120 min) e SPS (850 °C por 1 min).	149
Tabela 20: Valores ε e tan δ de sistemas comerciais [170].....	150
Tabela 21: Raio iônico para cada tipo de íon.....	157
Tabela 22: Características físicas das fitas de LZS, LZS+1 % Al ₂ O ₃ (1An), LZS+2,5 % Al ₂ O ₃ (2,5An), LZS+5 % Al ₂ O ₃ (5An) processadas.	165
Tabela 23: Densidades relativas e retração linear de fitas do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS+Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5 % de Al ₂ O ₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An), submetidos a processo de queima a 900°C por 30 min.....	167
Tabela 24: Características físicas das fitas de LZS _B , LZS+1 % Al ₂ O ₃ (1An _B), LZS+2,5 % Al ₂ O ₃ (2,5An _B), LZS+5 % Al ₂ O ₃ (5An _B) processadas.	174
Tabela 25: Densidade relativa e retração linear das fitas do compósito LZS nanoestruturados (LZS _B) e de compósitos LZS+Al ₂ O ₃ contendo 1, 2,5 e 5 % de Al ₂ O ₃ nanométrica (1An _B , 2,5An _B e 5An _B), submetidos a processo de queima a 1000 °C por 120 min.....	175

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATD: Análise Térmica Diferencial

ATG: Análise Termogravimétrica

BET: *Braunauer, Emmet e Teller*

C: Capacitância paralela equivalente

CAPES: Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CERMAT: Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos

CET: Coeficiente de Expansão Térmica

CNPq: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

CSM: *Continuous Stiffness Measurement*

D: Diâmetro do eletrodo interno

d: Espessura da amostra

D_{ap}: Densidade Aparente

DC: Corrente Contínua

D_{real}: Densidade Real do Sólido

D_{rel}: Densidade Relativa

Ea: Energia de Ativação

EFAS: *Electric Field Assisted Sintering*

FAST: *Field Assisted Sintering Technique*

FRX: Fluorescência de Raios X

GOF: *Goodness of fit*

HIP: *Hot isostatic pressing*

HP: *Hot Pressing*

ICSD: *Inorganic Crystal Structure Database*

ICV/CSIC: *Instituto de Cerámica y Vidrio/ Consejo Superior de Investigaciones Científicas*

IEP: *isoelectric point*

JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

k: Condutividade térmica

k_B: Constante de Boltzmann

LABMAT: Laboratório Interdisciplinar de Materiais

L_f: Diâmetro da amostra tratada termicamente (mm)

L_i: Diâmetro da amostra não tratada termicamente (mm)

LPS: *Liquid Phase Sintering*

LTCC: *Low temperature Co-fired Ceramic*

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

PAS: *Plasma Assisted Technique*

PCZ: Ponto de Carga Zero

PECS: *Pulsed Electric Current Sintering*

POLICOM: Laboratório de Polímeros e Compósitos
PPC: *Plasma Pressure Consolidation*
R: Resistência Elétrica
 R_t : Retração Térmica Linear
SOFC: *Solid Oxide Fuel Cell*
SPS: *Spark Plasma Sintering*
 T_c : Temperatura de Cristalização
 T_f : Temperatura de Fusão
 T_g : Temperaturas de Transição Vítreas
 T_s : Temperatura de Amolecimento Dilatométrico
UFSC: Universidade Federal de Santa Catarina
VITROCER: Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos
 Z' : Parte Real da Impedância
 Z'' : Parte Imaginária da Impedância
 α : Coeficiente Angular
 ϵ_0 : Constante Dielétrica do Meio
 ϵ_r : Constante Dielétrica
 ρ : Resistividade Elétrica
 σ : Condutividade Elétrica
 β : Largura da meia altura
 θ : Ângulo de Bragg
 λ : Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	37
1.1 OBJETIVOS	41
1.1.1. Objetivo Geral	41
1.1.2. Objetivos Específicos	41
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO	42
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
2.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS	43
2.1.1 Definição de materiais nanoestruturados	43
2.1.2 Materiais compósitos nanoestruturados	45
2.1.3 Sinterização de pós nanoestruturados	47
2.1.4 Reação no estado sólido	50
2.2 “SPARK PLASMA SINTERING” (SPS)	51
2.3 MATERIAIS VITROCERÂMICOS	53
2.3.1 Definição e características	53
2.3.2 Processamento de materiais vitrocerâmicos	55
2.3.3 Vitrocerâmicos baseados no sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ (LS)	57
2.3.4 Vitrocerâmicos baseados no sistema $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LAS)	58
2.3.5 Vitrocerâmicos baseados nos sistemas $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (LZS) E $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA)	60
2.4 PROCESSAMENTO DE PÓS CERÂMICOS	62
2.5 ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES COLOIDAIIS	63
2.5.1 Definições	63
2.5.2 Estabilização eletrostática e potencial zeta	64
2.5.3 Estabilização estérica	66
2.5.4 Estabilização eletrostérica	67
2.5.5 Heterocoagulação	67
2.6 REOLOGIA	69
2.6.1 Conceitos básicos	69
2.6.2 Tipos de fluidos	71

2.6.3	Efeito do tempo sobre o comportamento reológico de suspensões	73
2.7	SECAGEM POR LIOFILIZAÇÃO	74
2.8	TÉCNICAS DE CONFORMAÇÃO DE SUSPENSÕES COLOIDAIAS	75
2.8.1	Suspensões para colagem de fitas	76
3	MATERIAIS E MÉTODOS	78
3.1	MATÉRIAS-PRIMAS E REAGENTES	78
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	80
3.2.1	Obtenção dos precursores do sistema LZS	81
3.2.1.1	<i>Rota A: Obtenção do precursor vitrocerâmico LZS, formulação e preparação de composições de LZS +Al₂O₃</i>	81
3.2.1.2	<i>Rota B: Obtenção do precursor LZS nanoestruturado e preparação de composições de LZS +Al₂O₃</i>	82
3.2.2	Conformação	84
3.2.2.1	<i>Conformação de pós via prensagem uniaxial</i>	84
3.2.2.2	<i>Conformação por colagem de fitas</i>	85
3.2.2.3	<i>Obtenção de materiais multicamadas</i>	87
3.2.3	Processos de queima	88
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	89
3.3.1	Caracterizações físicas e químicas	89
3.3.1.1	<i>Análise de distribuição de tamanho de partículas: Difração laser e Dispersão dinâmica de luz</i>	89
3.3.1.2	<i>Área superficial específica: Adsorção-dessorção de nitrogênio</i>	90
3.3.1.3	<i>Composição química: Fluorescência de raios X</i>	90
3.3.1.4	<i>Determinação do potencial zeta: Velocimetria laser Doppler</i>	90
3.3.1.5	<i>Análise reológica das suspensões</i>	91
3.3.1.6	<i>Variação dimensional e densificação</i>	91
3.3.2	Caracterizações térmicas	92
3.3.2.1	<i>Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG)</i>	92
3.3.2.2	<i>Dilatometria</i>	92
3.3.3	Caracterizações estruturais e microestruturais	93
3.3.3.1	<i>Análise estrutural</i>	93

3.3.3.2	Microestrutura: Microscopia eletrônica de transmissão (MET), e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	94
3.3.4	Medidas de propriedades	94
3.3.4.1	Propriedades térmicas	95
3.3.4.2	Propriedades elétricas	95
3.3.4.3	Propriedades mecânicas	97
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
4.1	CARACTERIZAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS	98
4.1.1	Matérias-primas utilizadas para fusão do precursor vitrocerâmico	98
4.1.2	Matérias-primas utilizadas para obtenção do precursor nanoestruturado	100
4.1.3	Matérias-primas utilizadas para as composições de LZS+ Al ₂ O ₃	102
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS PRECURSORES DO SISTEMA LZS	104
4.2.1	Rota B: Síntese dos precursores do sistema LZS por dispersão de nanopartículas	104
4.2.2	Tamanho de partícula e morfologia dos pós	107
4.2.3	Análise química	109
4.2.4	Análise estrutural	110
4.2.5	Densidades reais	112
4.2.6	Expansão térmica do precursor vitrocerâmico	113
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES LZS+Al₂O₃:	113
4.3.1	Análises térmicas	113
4.3.2	Evolução das fases cristalinas	118
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS OBTIDOS PELA ROTA A (VITROCERÂMICOS) E ROTA B (NANOESTRUTURADOS)	122
4.4.1	Comportamento dos compactos de pós durante a queima convencional: Densidade relativa e retração linear	122
4.4.2	Comportamento dos compactos de pós durante a queima por <i>Spark Plasma Sintering</i> (SPS): Densidade relativa e retração linear	128
4.4.3	Caracterização microestrutural	130
4.4.4	Caracterização estrutural: Quantificação das fases cristalinas	136
4.5	PROPRIEDADES DOS MATERIAIS OBTIDOS	142

4.5.1	Propriedades Térmicas	142
4.5.1.1	<i>Coefficiente de expansão térmica (CET)</i>	142
4.5.1.2	<i>Condutividade térmica</i>	145
4.5.2	Propriedades elétricas	146
4.5.2.1	Condutividade elétrica	146
4.5.2.2	Constante dielétrica	149
4.5.3	Propriedades Mecânicas	150
4.5.3.1	Dureza	151
4.5.3.2	Módulo de Elasticidade	153
4.6	ESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES, COLAGEM DE FITAS, E LAMINAÇÃO	155
4.6.1	Estabilização de suspensões e colagem de fitas dos materiais obtidos pela Rota A	155
4.6.2	Estabilização de suspensões e colagem de fitas dos materiais obtidos pela Rota B	168
4.6.3	Obtenção de materiais multicamadas	177
5	CONCLUSÃO	181
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	183
	REFERÊNCIAS	185
	ANEXOS	205

1 INTRODUÇÃO

Os constantes avanços na indústria originam-se da necessidade do desenvolvimento de soluções para as mais variadas aplicações. É evidente, nos últimos 20 anos, o surgimento de estruturas com elevada complexidade oriundas da junção das mais diversas classes de materiais. Muitos esforços têm sido dedicados para melhorar o comportamento mecânico, térmico e químico dos materiais cerâmicos, explorando diferentes estratégias, tais como o estudo de novas composições, a utilização de reforços como partículas, fibras, e o uso de fases secundárias nanométricas para se obter compósitos e nanocompósitos de matriz cerâmica [1-5]. A demanda por materiais mais eficientes para diferentes aplicações tem estimulado a pesquisa, por sua vez, de novos compostos que tenham baixa expansão térmica, já que o comportamento dos materiais em diferentes temperaturas é crucial em muitas aplicações. De fato, a resistência do material ao choque térmico está relacionada, principalmente, com um baixo coeficiente de expansão térmica (CET), visto que materiais frágeis são mais susceptíveis à fratura em consequência de variações dimensionais não uniformes [6, 7].

Materiais que apresentam baixos CET estão sendo desenvolvidos para aplicações que requerem rápidas variações de temperatura, tais como trocadores de calor, cerâmicas para uso em fornos domésticos, e bicos de queimadores. Além disso, em aplicações envolvendo a união de materiais, o comportamento térmico, com relação a expansão térmica, requer um ajuste/compatibilização bastante estreito, por exemplo, em sistemas vidro-vitrocerâmico/metal os quais incluem selagens herméticas em tubos de laser e tubos de vácuo, isolamentos a alta temperatura como selantes de células de combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell-SOFC*) e substratos utilizados no microempacotamento eletrônico na tecnologia LTCC (*low temperature co-fired ceramic*) [8-15].

Entretanto, os materiais vitrocerâmicos podem ser a solução em muitas situações devido ao seu elevado potencial aplicativo em consequência de sua alta resistência mecânica, química e à abrasão, elevada dureza, CET variável com ajuste da composição química, e possibilidade de sinterização com densidades relativamente elevadas (92-98 %), a temperaturas em média inferiores a 1000 °C. As características e propriedades dos materiais vitrocerâmicos dependem basicamente das propriedades intrínsecas e da morfologia dos cristais formados, da fase vítrea e da porosidade residual. A fase cristalina, responsável por determinar as propriedades finais de um material vitrocerâmico, é controlada por meio da composição química do precursor vitrocerâmico

(vidro) e por meio do ciclo de tratamento térmico aplicado. Desse modo, um número ilimitado de materiais vitrocerâmicos pode ser preparado por meio de processos usuais de fabricação de materiais cerâmicos, visto que a tecnologia mais recente de produção de vitrocerâmicos consiste na sinterização e cristalização de um compacto de pós do precursor vitrocerâmico [16, 17].

O vitrocerâmico do sistema de LZS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$) tem sido investigado desde 1996 [18] e vem ocupando lugar de destaque na literatura científica nos últimos anos, devido principalmente às suas propriedades interessantes, em particular do ponto de vista da sua resistência mecânica e a sua dureza e resistência relativamente elevada à abrasão e ao ataque químico. Estudos relativamente recentes [19, 20] têm demonstrado que os vitrocerâmicos do sistema LZS contêm silicatos de lítio e zircônio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e ZrSiO_4) como principais fases cristalinas, o que lhes confere dureza de $8 \pm 0,5$ GPa, resistência à flexão de 190 ± 13 MPa e tenacidade à fratura de $3,65 \pm 0,20$ MPa.m^{1/2}. No entanto, esse vitrocerâmico apresenta limitações para algumas aplicações já que possui um CET relativamente elevado ($8,8 - 10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). A produção de vitrocerâmicos com CET mais baixos pode ser a solução em muitas situações de interesse prático. De fato, alguns estudos [21-27] foram realizados a fim de determinar a influência de adições de alumina numa matriz de vitrocerâmico LZS, já que a alumina, devido à afinidade com o lítio, forma cristais de espodumênio- β ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$). Esta fase cristalina possui baixo CET ($0,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). A modificação do sistema LZS com a substituição parcial da zircônia por alumina e processamento via fusão de bateladas contendo matérias-primas em proporções adequadas para a obtenção vitrocerâmicas do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ resultou em redução do CET ($4 - 6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) dos materiais produzidos. Assim, quantidades apropriadas desta fase podem resultar em materiais com CET apropriados para aplicações específicas.

De maneira análoga, compósitos de LZS/ Al_2O_3 (com alumina com tamanho de partícula submicrométrico, $\sim 0,2 \text{ } \mu\text{m}$) preparados por meio de reação no estado sólido, sem a necessidade de uma fusão para cada composição, originaram materiais com CET bastante variados ($9,54$ a $3,36 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e com baixa condutividade térmica ($4,65$ e $2,98 \text{ W/mK}$) [28, 29]. Este comportamento indica que o composto obtido pode ser muito interessante do ponto de vista de aplicações que requerem baixos e muito bem definidos CET, como no caso de materiais multicamadas.

Vale salientar que há mais de 4 mil anos o homem produz vidros por meio da fusão de matérias-primas naturais. A técnica de fusão é utilizada até hoje na fabricação de vidros de janelas, vitrocerâmicos, louças, objetos de adorno, vidros ópticos, lentes, diversos sensores monitorados

ópticamente, materiais supercondutores e ainda incontáveis materiais com diversas aplicações. As temperaturas necessárias para esse processo dependem da composição química do material desejado, mas quase sempre se situam acima de 1500°C. Considerando essa situação, é difícil pensar em materiais vítreos sem pensar em fornos, energia, calor e elevadas temperaturas.

No entanto, no século passado surgiu uma nova técnica de preparação de materiais vítreos sem a utilização do processo de fusão. A técnica consiste em preparar vidros a partir da hidrólise do tetraetil ortossilicato (TEOS), em combinações com nitratos, acetatos e até com alcoxídeos de outros metais. Essas reações são realizadas em temperatura ambiente e formam um produto que é uma solução coloidal, conhecida como sol, e que lentamente se converte em um gel vítreo imerso em um meio aquoso. Essas duas fases, sol e gel, dão nome à rota de síntese. Ao secar o gel resultante, é possível obter um vidro[30-32].

Atualmente, os métodos de obtenção e modificação de propriedades em materiais vítreos já são bastante conhecidos, e a facilidade do ajuste da composição pela reatividade de partículas com menores tamanhos tem despertado atenção. No entanto, o que ainda não está claro é se há possibilidade de obtenção destes mesmos sistemas, com as mesmas fases cristalinas, ou similares, por meio de outras rotas de síntese e processamento que não seja por meio de processos de fusão ou síntese sol gel. O conhecimento das propriedades dos materiais nanoestruturados, por exemplo, é muito importante como base para o desenvolvimento de futuras aplicações tecnológicas, já que são esperadas melhoras significativas nas propriedades, uma maior pureza e melhor homogeneidade.

O estudo da produção e caracterização de materiais nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e tecnológica nos últimos anos, devido às possibilidades de melhora das diversas propriedades que estes materiais podem ter em comparação a materiais cujas dimensões estão em escala micrométrica. O estudo para compreender as alterações que as propriedades dos materiais apresentam em escala nanométrica é essencial para o desenvolvimento de novas estruturas e materiais para aplicações específicas e com desempenho adequado. No entanto, as propriedades das nanopartículas podem contribuir de maneira positiva para a consolidação dos materiais projetados, somente se forem processadas de maneira adequada, já que as grandes forças interpartículas resultam em propriedades incomuns dos pós, tal como baixas densidades. Desta forma, a etapa de processamento dos pós é de suma importância. Para diminuir a quantidade de aglomerados e dispersar mais facilmente as nanopartículas, é normalmente utilizado o processamento

coloidal [33]. Além disso, uma das grandes vantagens da utilização de pós com tamanhos de partículas menores é a diminuição da temperatura de sinterização, já que, neste caso, há um aumento da área superficial dos pós. Assim, materiais produzidos a partir de pós com dimensões nanométricas são sinterizados a temperaturas menores (200 a 400 °C) que aquelas utilizadas na sinterização dos mesmos materiais obtidos a partir de pós com partículas de dimensões micrométricas [34, 35].

Dentro desse contexto, esta tese de doutorado tem como objetivo geral a obtenção de compósitos densos nanoestruturados dos sistemas LZS e LZS- Al_2O_3 por meio da síntese via processamento coloidal de óxidos nanoestruturados (precursores dos sistemas cerâmicos em foco). O processamento coloidal de pós nanoestruturados origina sistemas mais reativos (cinética mais veloz) resultando em materiais mais estáveis e, por conseguinte, com propriedades mais bem definidas e permanentes dentro de amplos intervalos. Assim, o conhecimento dos fenômenos relacionados ao processamento coloidal e das reações nas temperaturas de consolidação dos materiais deste estudo, é de suma importância para o domínio e controle do processamento destes compósitos em aplicações muito específicas que requerem, igualmente, um acurado controle de suas propriedades. Portanto, esses novos materiais serão conformados por meio de processos típicos dos materiais cerâmico como a obtenção de compactos de pós (prensagem uniaxial) e de suspensões aquosas (*tape casting*), e sinterizados por processos de queima convencionais e não convencionais (*spark plasma sintering*- SPS).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo desta tese, de uma maneira geral, está relacionado à síntese, caracterização e o processamento coloidal de compósitos nanoestruturados de precursores dos sistemas LZS e LZS + Al₂O₃, para a obtenção de materiais em uma ampla faixa de coeficiente de expansão térmica.

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

1.1.2. Objetivos Específicos

1) Produzir pós do precursor vitrocerâmico do sistema LZS, por rota convencional, isto é, fusão, solidificação (obtenção de fritas), e preparar misturas de LZS com diferentes proporções de alumina submicrométrica e nanométrica e promover a reação no estado sólido visando a obtenção de materiais com diferentes coeficientes de expansão térmica;

2) Obter por meio da síntese via processamento coloidal utilizando nanopartículas dos óxidos precursores, pós precursores do sistema LZS e LZS+Al₂O₃, a fim de estudar seu comportamento térmico, estrutural, morfológico e avaliar a possibilidade de obtenção de compósitos nanoestruturados;

3) Obter e caracterizar substratos produzidos via colagem de fitas do sistema LZS e LZS + Al₂O₃ para os materiais obtidos pelas duas rotas de síntese com a finalidade de obter camadas finas de materiais com distintos coeficientes de expansão térmica e avaliar as suas compatibilidades com diferentes metais.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos. No primeiro capítulo, fez-se uma breve introdução sobre o tema estudado, procurando-se, assim, justificar o seu desenvolvimento e, também, apresentar os objetivos gerais e específicos.

O segundo capítulo traz a revisão bibliográfica necessária para entendimento desta tese, descrevendo alguns conceitos sobre materiais nanoestruturados, materiais vitrocerâmicos e processamento coloidal.

No terceiro capítulo são apresentadas as matérias-primas e as metodologias utilizadas para a formulação, processamento e caracterização dos precursores do sistema LZS e dos materiais compósitos obtidos.

O quarto capítulo apresenta os resultados e as discussões. Nesse capítulo são apresentadas as caracterizações dos precursores do sistema LZS e dos materiais compósitos obtidos.

O quinto capítulo apresenta as conclusões relacionadas aos principais resultados obtidos, de acordo com os objetivos fixados, e as sugestões para futuros trabalhos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

2.1.1 Definição de materiais nanoestruturados

Nas últimas três décadas surgiu uma grande variedade de terminologias incluindo o prefixo nano (nanopartícula, nanomaterial, nanofase, nanoestruturado, nanotecnologia, nanociência), para descrever certos materiais e tecnologias que denotam uma ordem de tamanho de 10^9 m, e se caracterizam por possuir dimensões compreendidas entre 1 e 100 nm [35].

Devido a estas dimensões extremamente pequenas, os materiais nanoestruturados são caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas quando comparados aos materiais convencionais. Estas variações nas propriedades resultam do tamanho reduzido, forma dos cristalitos, baixa densidade e/ou número de coordenação nas interfaces entre os elementos estruturais [34]. Nessa escala de tamanho, os materiais apresentam propriedades, antes não observadas quando em tamanho micro ou macroscópico, por exemplo, a tolerância à temperatura, a variedade de cores, as alterações da reatividade química e a condutividade elétrica [36]. A maior diferença de materiais de uma mesma composição química, de nanomateriais e materiais cujas dimensões estão em escala micrométrica é o aumento da fração do número de átomos na superfície dos nanomateriais, bem como o aumento considerável da área superficial.

A essência da nanociência e nanotecnologia está fundamentada na habilidade de se poder trabalharem nível molecular/estrutural, átomo por átomo, para criar grandes estruturas organizadas. O grande interesse por materiais nanoestruturados vem das mudanças significativas nas propriedades dos produtos obtidos, as quais estão associadas a certas características, tais como: grande aumento de solubilidade, mudanças nos coeficientes de difusão, grande estabilidade microestrutural, aumento da resistência mecânica em materiais frágeis, diminuição no tamanho de falhas, grande plasticidade e otimização de propriedades magnéticas.

Os principais desafios na obtenção de materiais nanoestruturados estão relacionados ao controle do tamanho do sistema, na capacidade de obtenção da composição desejada, no controle das interfaces e na capacidade de transferir o processamento desses nanomateriais para escala industrial[37].

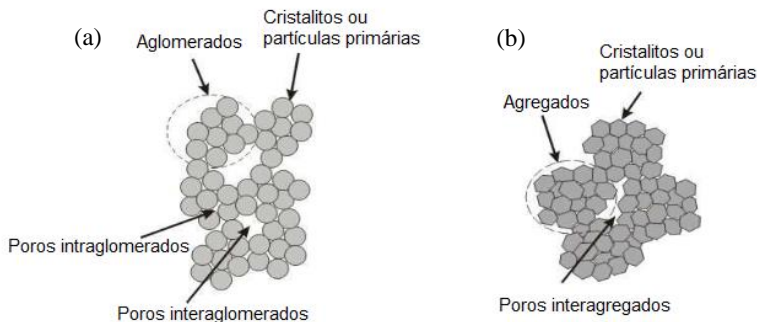
As aplicações mais importantes de materiais nanoestruturados estão relacionadas a materiais eletrônicos, magnéticos, e optoeletrônicos, com mais de 2/3 do mercado, seguidos por aplicações biomédicas, farmacêuticas e cosméticas, com quase 1/5 do mercado, e aplicações energéticas, catalíticas e estruturais que representam o restante, entre as quais se destacam a produção de suportes catalíticos para automóveis, membranas cerâmicas, pilhas combustíveis, fotocatalizadores. O campo da cerâmica não é uma exceção dentro da nanotecnologia. As aplicações mais relevantes nesse campo incluem nanopartículas de alta superfície específica em aplicações para dielétricos, filmes finos ou multicamadas para dispositivos isolantes ou semicondutores[38, 39].

O estudo para compreender as alterações que as propriedades dos materiais apresentam em escala nanométrica é essencial para o aproveitamento dessas novas propriedades, possibilitando o desenvolvimento de novas estruturas e materiais, com finalidades específicas mais interessantes. No entanto, essas propriedades das nanopartículas apenas podem se manifestar e se consolidar se forem processadas de maneira adequada. Desta forma, a etapa de processamento dos pós é fundamental. Para diminuir a quantidade de aglomerados e dispersar mais facilmente as nanopartículas, é utilizado o processamento coloidal[38].

Em consequência da grande área superficial e do grande excesso de energia de superfície dos sistemas de pós ultra-finos, a formação de aglomerados durante o processamento destes pós é algo quase sempre inevitável. Nos aglomerados fortes, também denominados de agregados, geralmente as ligações entre as partículas são ligações químicas primárias formadas por reação química, calcinação ou sinterização, já nos aglomerados fracos, as ligações são relativamente fracas e podem ser do tipo *van der Waals*, eletrostática, magnética ou por capilaridade[40], podendo ser facilmente rompidas por ação mecânica e pela utilização de dispersantes. Deste modo, vários métodos vêm sendo estudados com o intuito de minimizar a formação de agregados ou aglomerados fortes. Já foi comprovado que a presença de agregados que não foram destruídos no processo de conformação, leva a uma densidade heterogênea do corpo a verde, gerando compactos sinterizados de baixa densidade. Esses compactos apresentam baixa resistência mecânica devido à grande incidência de defeitos não eliminados durante a etapa de sinterização[41].

Basicamente dois tipos de aglomerados podem ser formados durante o processamento do pó cerâmico: os aglomerados fortes, também chamados de agregados, e os aglomerados fracos. A Figura 1 mostra esquematicamente as diferenças dos pós aglomerados e agregados.

Figura 1: Esquema mostrando a diferença entre pós aglomerados (a) e pós agregados (b).



Fonte: [42], adaptado pela Autora (2016)

2.1.2 Materiais compósitos nanoestruturados

Os compósitos representam uma classe de materiais onde duas ou mais substâncias combinadas passam a exibir propriedades únicas, que não são possíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais. Um compósito exibe além das propriedades inerentes de cada constituinte, propriedades intermediárias associadas à formação de uma região interfacial. A possibilidade da combinação das propriedades de um material com ao menos uma de suas dimensões em escala nanométrica com outros tipos de materiais, forma os chamados nanocompósitos, ou compósitos nanoestruturados. Podem ser formados pela combinação de diferentes materiais do tipo inorgânico-inorgânico ou orgânico-inorgânico (sendo estes últimos denominados materiais híbridos) [43]. Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos de compósitos nanoestruturados que podem ser classificados de acordo com a natureza da matriz.

Tabela 1: Diferentes tipos de compósitos nanoestruturados.

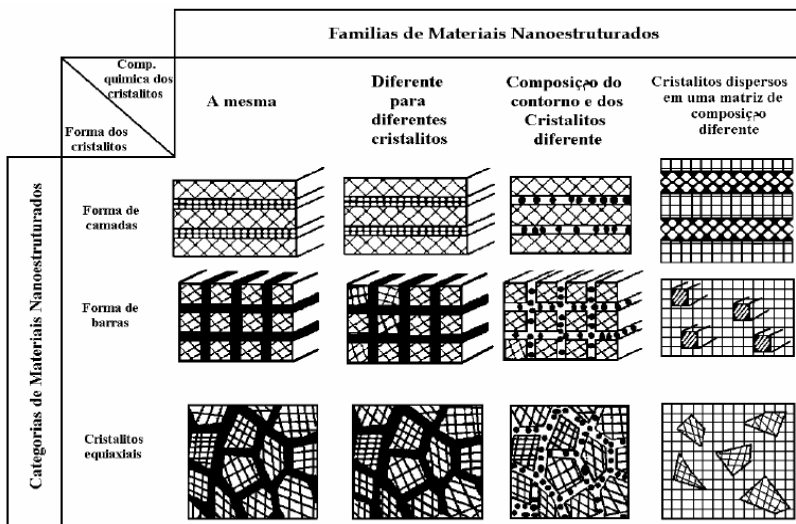
Classe	Exemplos
Metálicos	Fe-Cr/Al ₂ O ₃ , Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Cr, Fe/MgO, Al/NTC, Mg/NTC, etc.
Cerâmicos	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , SiO ₂ /Ni, Al ₂ O ₃ /TiO ₂ , Al ₂ O ₃ /SiC, Al ₂ O ₃ /CNT, Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ , etc.
Poliméricos	Polímeros termoplásticos/ termofixos/ silicatos lamelares, poliéster/TiO ₂ , polímero/nanotubos de carbono, polímero/hidróxidos duplos lamelares, etc.

Fonte: [44].

Os compósitos nanoestruturados são classificados, em 12 grupos de acordo com sua composição química e a forma de seus constituintes [40]. A Figura 2 mostra um esquema que resume essa classificação. De acordo com a sua forma, os materiais nanoestruturados podem ser divididos em três categorias: cristaltos em camadas planas, cristaltos em cilindros (com espessura de camada ou diâmetro do cilindro da ordem de poucos nanômetros) e materiais nanoestruturados compostos de cristaltos equiaxiais.

Dependendo da composição química dos cristaltos, essas três categorias podem ainda ser agrupadas em quatro famílias. Na primeira família os cristaltos e as regiões interfaciais têm a mesma composição química; na segunda família os cristaltos apresentam diferentes composições químicas representadas por diferentes hachuras; a terceira família é característica da variação composicional que ocorre primeiramente entre os cristaltos e regiões interfaciais; a quarta família é formada por cristaltos nanométricos dispersos em uma matriz de composição química diferente.

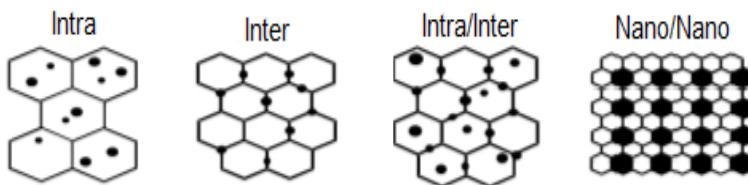
Figura 2: Esquema mostrando a classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a sua composição química e a forma de seus constituintes.



Fonte: [40], adaptado pela Autora (2016).

Neste trabalho, serão considerados os compósitos nanoestruturados com cristalitos equiaxiais pertencentes à quarta família, os quais podem ainda ser classificados em quatro tipos: intragranular, intergranular, intra/intergranular e nano/nano compósitos. Essa classificação é descrita na Figura 3, onde, no tipo intragranular, as partículas nanométricas estão dispersas principalmente dentro dos grãos da matriz; no tipo intergranular, as partículas nanométricas estão dispersas principalmente nos contornos dos grãos da matriz; no tipo intra/inter, as partículas estão tanto nos contornos como dentro dos grãos da matriz e no tipo nano/nano tanto a matriz como as inclusões possuem grãos de tamanhos nanométricos, como no caso do presente trabalho [45].

Figura 3: Esquema de classificação dos materiais nanoestruturados



Fonte: [45], adaptado pela Autora (2016)

Em sistemas cerâmicos, as principais propriedades melhoradas são a resistência mecânica e a tenacidade à fratura. No campo das cerâmicas avançadas, destaca-se os compósitos nanoestruturados à base de alumina de alta densidade e elevada pureza, utilizadas como biomateriais devido à alta resistência à corrosão, boa compatibilidade, alta resistência ao desgaste e moderada resistência mecânica. Por outro lado, a sua baixa tenacidade à fratura limita as suas aplicações, que pode ser melhorada com inclusões nanométricas.

Os materiais nanoestruturados prometem ainda grandes aplicações no setor aeroespacial devido às suas propriedades de resistência, leveza e estabilidade térmica, equipando aeronaves, foguetes, estações espaciais e plataformas de exploração planetária ou solar, o que, conseqüentemente, resulta em um grande número de inovações, produtos e riquezas [46, 47].

2.1.3 Sinterização de pós nanoestruturados

A obtenção de materiais cerâmicos passa por uma etapa de processamento que visa produzir microestruturas com alta densidade, ou seja, que apresentem uma porosidade mínima ou praticamente inexistente,

tal que as suas propriedades intrínsecas prevaleçam na sua totalidade. Esta etapa, é conhecida como sinterização, e pode ser descrita como um processo no qual um pó compactado de um sólido cristalino ou não-cristalino passa por um processo de queima, durante o qual ocorre a eliminação dos poros existentes entre as partículas iniciais acompanhado de uma retração do corpo, combinado com um crescimento dos seus grãos (coalescência) e uma intensa união entre as partículas adjacentes[48].

A força motriz para a sinterização é a redução da energia livre do sistema, conseguida mediante a diminuição da superfície específica devido ao crescimento das áreas de contato da partícula, a diminuição do volume do poro e/ou esferoidização destes, a eliminação das concentrações dos defeitos de rede de não-equilíbrio (defeitos de ponto, discordâncias) na massa de pó, sendo residual do processo de conformação e a eliminação de estados de não-equilíbrio devido à solubilidade sólida mútua ou pela reatividade química, no caso de sistemas multicomponentes [49-51]

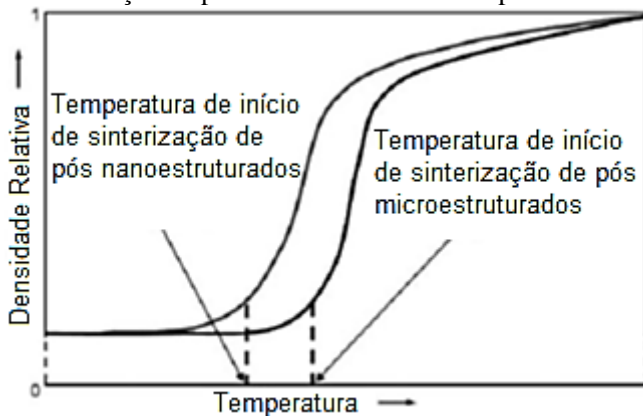
Para que a sinterização possa ocorrer, é necessário um mecanismo para o transporte de material, além de uma fonte de energia (calor) para ativar e, principalmente, sustentar este transporte. Os possíveis mecanismos de transporte de matéria são a evaporação e condensação, difusão superficial, difusão volumétrica, difusão de contorno de grão ou o escoamento viscoso. Este último é predominante nos sistemas vítreos [52, 53].

A sinterização pode ocorrer segundo um dos dois principais mecanismos, sinterização por fase sólida e sinterização por fase líquida. A sinterização no estado sólido, em que não ocorre fusão ou formação de fase líquida e o transporte de matéria ocorre por difusão. Neste caso, pode ocorrer com ou sem solubilidade sólida dos componentes. Já a sinterização com fase líquida, uma das fases presentes funde e o transporte de matéria ocorre por movimento capilar do líquido formado e da difusão através deste. A quantidade de fase líquida pode chegar a 30% em volume na temperatura de sinterização, desde que o líquido possua uma boa molhabilidade em relação ao sólido e que haja uma boa solubilidade do sólido no líquido [49-53].

As teorias gerais de sinterização afirmam que a temperatura de sinterização de um material é frequentemente correlacionada com o ponto de fusão do mesmo. Além disso, afirmam que no caso de sinterização de pós nanoestruturados, a temperatura de fusão pode diminuir com a diminuição do tamanho das partículas e, conseqüentemente ocorre uma redução da temperatura de sinterização [42, 54]. Este fato está relacionado a maior sinterabilidade apresentada pelas nanopartículas, devido à maior área superficial, e portanto a mobilidade atômica dos átomos nos contornos de

grão, podendo causar uma maior difusividade em comparação a materiais com tamanho de partículas micrométricas.[55]. Um diagrama esquemático ilustrando diferentes temperaturas de início de sinterização de pós nanoestruturados e de pós microestruturados é mostrado na Figura 4.

Figura 4: Diagrama esquemático ilustrando diferentes temperaturas de início de sinterização de pós nanoestruturados e de pós microestruturados.



Fonte: [56], adaptado pela Autora (2016).

Com base no comportamento experimental típico, observado na Figura 4, a temperatura de partida pode ser definida como a temperatura à qual a fase de densificação rápida inicia. Em geral, a densidade relativa é deslocada para a esquerda quando pós nanométricos são usados em vez de pós micrométricos. Estudos sobre a sinterização de nano zircônia estabilizada com ítria, nano titânia e nano alumina têm mostrado que a temperatura de sinterização de pós nanoestruturados inicia a uma temperatura de 200 °C menor do que os pós em escala micrométrica [57-60].

Apesar da sinterização de materiais nanoestruturados partir dos mesmos princípios básicos da sinterização de partículas em escala micrométrica, uma série de questões e desafios são exclusivas para a sinterização de pós nanoestruturados. A utilização de pós nanométricos traz um conjunto de contribuições positivas para o processo de sinterização, mas também para o surgimento de diversas dificuldades de processamento [49, 61]. Além disso, a densificação das nanoestruturas é fortemente afetada pela aglomeração de partículas, poros e variáveis de processamento. Embora muitos desses fatores também afetem a sinterização de partículas

de tamanho micrométrico convencionais, os efeitos são mais drásticos e amplificados no caso dos nanomateriais, devido principalmente a alta reatividade relacionada com a alta área superficial.[42, 55]

2.1.4 Reação no estado sólido

A reação que ocorre entre os elementos de materiais de multicomponentes e a consequente formação de fases é denominada reação no estado sólido. Esta reação ocorre entre óxidos e/ou carbonatos por meio da mistura e/ou moagem seguida de tratamento térmico em temperaturas relativamente altas, próximas dos pontos de fusão dos componentes, podendo decompor o material final [62]. É necessário, para que a reação aconteça, que as partículas estejam em contato efetivo, e que a distribuição dos reagentes seja homogênea, para um produto final quimicamente homogêneo [63].

Diversos fatores são responsáveis por modificar a reatividade dos sólidos e das reações em estado sólido. Na maioria dos casos estas reações se dão a partir de pós pouco reativos, e fatores como: temperatura, distribuição de tamanho de partícula das matérias primas e a efetividade das misturas utilizadas ocupam lugar de destaque, podendo modificar consideravelmente a cinética da reação [64].

A temperatura é um fator de extrema relevância para um processo em estado sólido, pelo fato de a energia de ativação necessária para vencer a barreira termodinâmica entre reagentes e produto ser exponencialmente proporcional à temperatura [65]. Outro fator importante é a influência de distribuição de tamanhos de partículas na reatividade dos sólidos, e este é de fácil intuição, já que as partículas menores de um conjunto devem, a princípio, ser consumidas mais rapidamente que as partículas maiores. Portanto a velocidade da reação por unidade de volume está diretamente ligada ao raio das partículas individuais e, do ponto de vista físico, está associada aos parâmetros: área e energia superficial das partículas; velocidade de dissolução, sublimação, dissociação e reação química com outras espécies; e espessura da camada de produto formado durante o processo de reação, que influencia a velocidade de difusão através delas [48]. O terceiro e último fator aborda a natureza e o número de pontos de contato entre as partículas das espécies que participam da reação, e essa é a característica que diferencia este tipo de reação heterogênea das reações sólido-líquido e sólido-gasoso. Pelo fato de, neste tipo de reação, as partículas estarem fixas, o processo dependerá da extensão do contato inicial entre os reagentes, e isso depende enormemente do processo de mistura ao qual foram submetidos os componentes [64].

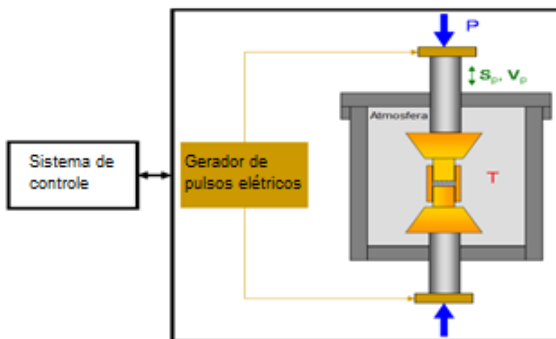
2.2 “SPARK PLASMA SINTERING” (SPS)

Além do estudo para otimização dos processos tradicionais de sinterização de materiais nanoestruturados, tecnologias de sinterização inovadoras vêm sendo estudadas e aperfeiçoadas nos últimos anos. Estas incluem a técnica de sinterização em duas etapas e várias técnicas de sinterização com auxílio de pressão. A sinterização em duas etapas é planejada/utilizada para dissociar a densificação e processos de crescimento de grão que ocorrem durante a sinterização convencional. Técnicas de sinterização concomitantemente a aplicação de pressão são utilizadas para alcançar plena densificação mantendo tamanhos de grãos nanométricos. Processos de prensagem quente (*Hot pressing* - HP) e prensagem isostática a quente (*Hot isostatic pressing* - HIP) têm sido utilizados para a sinterização e consolidação de pós nanométricos. Outros processos de sinterização únicos, tais como microondas, laser e sinterização por plasma (*Spark plasma sintering* - SPS) têm sido amplamente aplicados em pesquisas envolvendo a sinterização das nanoestruturas.

A técnica de sinterização SPS tem se destacado nos últimos anos [66-69] perante os demais métodos devido as vantagens que incluem: menores temperaturas de sinterização, curto tempo de patamar e a possibilidade de densificação de materiais extremamente difíceis de obter por outros métodos de sinterização. Essa técnica permite empregar temperaturas e tempos de sinterização mais baixos que aquelas empregadas na sinterização utilizando métodos convencionais, o que a caracteriza como uma técnica efetiva para a obtenção de materiais nanocristalinos totalmente densos e com o mínimo crescimento de grão [70-73].

Em resumo, a técnica de SPS se diferencia das demais técnicas de sinterização pela maneira pela qual as amostras são aquecidas. Nesse método o pó é prensado uniaxialmente em um molde de grafite e altas correntes elétricas são aplicadas diretamente no molde promovendo altas taxas de aquecimento além de aplicação simultânea de pressão. O pó é aquecido pela descarga entre as partículas e pela corrente elétrica através do molde de grafite. Devido às descargas, as superfícies das partículas são ativadas e um fenômeno de auto aquecimento é gerado entre as mesmas e assim, a transferência de calor e de massa ocorre rapidamente. O processo de SPS é caracterizado pela alta eficiência térmica devido ao aquecimento direto do molde de grafite e do pó a ser sinterizados pela passagem de altas correntes alternadas [74]. A Figura 5 apresenta a configuração típica do sistema SPS.

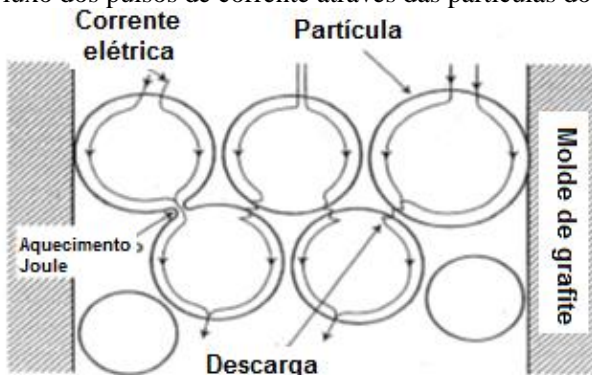
Figura 5: Configuração do sistema *Spark Plasma Sintering* (SPS)



Fonte:[37], adaptado pela Autora (2016).

No processo de prensagem a quente convencional, por exemplo, o principal fator que promove densificação é o aquecimento gerado por uma resistência elétrica, e o fluxo plástico dos materiais devido à aplicação de pressão. No caso do processo de sinterização por plasma, além desses fatores existe também a aplicação direta da corrente elétrica. O pulso de corrente alternada, aplicado diretamente no molde de grafite e na amostra pode gerar: (a) *SparkPlasma*, (b) pressão de impacto pela geração do plasma, (c) aquecimento Joule e (d) difusão por campo elétrico [73, 75]. A Figura 6 apresenta um esquema de como pode ser o fluxo dos pulsos de corrente através das partículas do pó.

Figura 6: Fluxo dos pulsos de corrente através das partículas do pó.



Fonte: [75].

Os parâmetros típicos do processamento mediante SPS incluem: (a) pressões aplicadas entre 50 e 100 MPa (quando o molde for de grafite, já que a pressão pode depender do material do molde utilizado); (b) taxas de aquecimento de até 600°C/min; (c) duração dos pulsos de ~10 ms com ciclos de 2 a 5 ms (d) parâmetros máximos de pulso de 10000 A e 10 V.

O início da sinterização depende do tamanho inicial da partícula, que limita o início da contração. Normalmente, é difícil determinar quando a sinterização foi completada. No entanto, o deslocamento do pistão (aplicação de pressão) pode ajudar a determinar a finalização da sinterização por SPS [76, 77].

O processo de SPS oferece várias vantagens em relação aos processos convencionais, tais como prensagem a quente, prensagem isostática a quente e sinterização sem pressão seguida de prensagem isostática a quente, incluindo a facilidade de operação, alta velocidade de sinterização, alta reprodutibilidade, segurança e confiabilidade, além de apresentar menor consumo energético, que é em torno de um terço a um quinto menor do que nos processos apresentados acima [78].

Apesar dos excelentes resultados obtidos por esta técnica, existem algumas limitações, tais como: necessidade de um molde de grafite, formato limitado das peças, custo muito elevado, e uma menor eficiência de sinterização para materiais não metálicos.

2.3 MATERIAIS VITROCERÂMICOS

2.3.1 Definição e características

Vitrocerâmicos são materiais policristalinos contendo fase vítrea residual, obtidos a partir de vidros sujeitos à cristalização controlada [79, 80].

As primeiras tentativas de preparar materiais vitrocrystalinos foram feitas por Reamur em 1739, mas o problema da transformação controlada de um material vítreo em uma cerâmica policristalina foi resolvido nos laboratórios da *Corning Glass Works*, EUA, por Stookey, somente em 1957. A técnica utilizada, que previa um primeiro tratamento térmico de nucleação seguido de cristalização, obteve grande sucesso, tanto no campo da pesquisa quanto na indústria, possibilitando a obtenção de materiais com propriedades interessantes do ponto de vista estético e tecnológico [81].

Os vitrocerâmicos são materiais relativamente novos, com aplicações em diferentes setores da indústria, devido às suas características específicas e propriedades que variam dentro de grandes intervalos [82].

As características dos materiais vitrocerâmicos dependem, basicamente, das propriedades intrínsecas dos cristais (morfologia, quantidade, tamanho e distribuição) e da fase vítrea residual formada e também da porosidade residual que constitui os vitrocerâmicos sinterizados. O tipo de fase cristalina e as propriedades dos materiais vitrocerâmicos podem ser controlados, portanto, pela composição química do precursor vitrocerâmico e do tratamento térmico aplicado (sinterização e cristalização) [80, 83, 84].

De acordo com a principal fase cristalina presente ou composição química, pode-se classificar os vitrocerâmicos em seis grupos [83].

a) *Esodumênio-β* ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$): obtidos pela nucleação a 780 °C e sucessivo tratamento térmico de crescimento de cristais a 1125 °C. Sua principal aplicação está relacionada a fabricação de utensílios usados para assar alimentos.

b) *Quartzo-β*: apresentam cristais muito pequenos (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 esodumênio-β. São adequados à fabricação de espelhos de telescópio e podem ser usados como utensílios para assar alimentos.

c) *Cordierita* ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$): apresentam elevada resistência mecânica e resistividade elétrica, sendo muito utilizados como cápsula de antenas de radares e para contenção de cabeças de mísseis.

d) *Micas*: constituídos de micas de vários tipos, todas contendo flúor. Podem ser usinados com tolerâncias dimensionais relativamente estreitas ($\pm 0,01$ mm), devido à microestrutura laminar dos cristais.

e) *Silicatos de lítio*: a cristalização é induzida pela luz ultravioleta, devido à presença de CeO_2 e da prata metálica, presentes no precursor (vidro), que agem, respectivamente, como sensibilizantes e nucleantes de cristais de metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) e de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

f) *Escórias siderúrgicas*: obtidos a partir de escórias, são utilizados principalmente, devido a sua elevada resistência à abrasão, para pavimentação e, em geral, como material de construção (sobretudo industrial).

Dentre os maiores sucessos comerciais das aplicações dos materiais vitrocerâmicos podem-se citar: Pyroceram, Vision, Ceradur, Jena 2000 [84, 85]; Narumi, Cercor, Macor, Dicor [84]; Zerodur; Ceran-Top-System, Ceran, Robax; dentre outros [27]. Na área de revestimentos cerâmicos, os vitrocerâmicos também têm encontrado aplicações, como as marcas Enduro [83] e Neoparies, principalmente porque aumentam algumas propriedades mecânicas, a capacidade de recobrimento e as resistências química e à abrasão [86].

2.3.2 Processamento de materiais vitrocerâmicos

Originalmente, os materiais vitrocerâmicos foram desenvolvidos a partir da fusão de óxidos, conformação do líquido viscoso e resfriamento controlado ou tratamento térmico posterior. Operações de acabamento, algumas vezes, são requeridas após a etapa de conformação. Por outro lado, a tecnologia do pó vem sendo empregada para a obtenção de materiais vitrocerâmicos sinterizados. Neste caso, o pó (obtido a partir da fritagem do fundido) do precursor vitrocerâmico (vidro) é compactado na forma desejada e, então, submetido a um tratamento térmico, compreendido pelas etapas de sinterização e cristalização, que resulta na consolidação e definição das propriedades do compacto de pós. No entanto, esses materiais obtidos a partir de compactos de pós de seus precursores (vidros) e consolidados por sinterização e cristalização possuem, além da fase ou das fases cristalinas e da fase vítrea residual, porosidade residual [27].

As propriedades dos vitrocerâmicos dependem da composição química e, principalmente, da microestrutura resultante. Portanto, na fabricação de vidros projetados para a produção de materiais vitrocerâmicos é importante observar alguns cuidados especiais em cada etapa do processo [83]. As matérias-primas, devidamente selecionadas para atender uma determinada composição química, são misturadas a seco e fundidas, e o líquido homogêneo obtido é vazado em água para a obtenção de uma frita do precursor vitrocerâmico. A frita obtida é moída, geralmente, a úmido, de modo que pós, com tamanhos médios de partículas tipicamente entre 5 e 20 μm , dependendo do processo, são 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 conformação de vitrocerâmicos produzidos a partir da tecnologia do pó têm sido estudadas, tais como, compactação uniaxial [20, 87], extrusão [88], moldagem por injeção [87] e laminação [89, 90], prototipagem rápida [90], método da réplica polimérica [91, 92], entre outros. Dentre as aplicações de maior interesse, pode-se mencionar a aplicação de uma fina camada desse material como proteção ao desgaste [93], como isolantes térmicos [94], como placas na indústria eletrônica [95, 96], aplicações em biomédicas [97-99], como selantes de células combustíveis de óxido sólido (*Sólid Oxid Fuell Cell* - SOFC) [100-102], suportes catalíticos [103], ferramenta de corte [104], entre outros. Os compactos de pós de precursores vitrocerâmicos, 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: ~300-400°C) desses ligantes, antes que ocorra o processo de densificação do material. A sinterização, nesse caso, ocorre por fluxo viscoso [105].

Para a otimização dos tratamentos térmicos de cristalização e a transformação do vidro em vitrocerâmica, é necessário conhecer sua cinética de cristalização, dada pelas taxas de nucleação e crescimento de cristais em função da temperatura. 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 [106].

A cristalização pode ocorrer na superfície, quando os cristais crescem perpendicularmente à superfície e, volumetricamente, quando os cristais são nucleados uniformemente em todo o volume do material. Nesse caso, a nucleação pode ser também heterogênea. A cristalização superficial 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 consequência importante do mecanismo de cristalização ser do tipo de superfície é que a sinterização do vitrocerâmico é melhorada. Na cristalização volumétrica há um aumento da viscosidade do sistema, o que dificulta a sinterização [107].

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 térmico a diferentes temperaturas assumem um papel importante na nucleação e no desenvolvimento da fase cristalina desejada e, portanto,

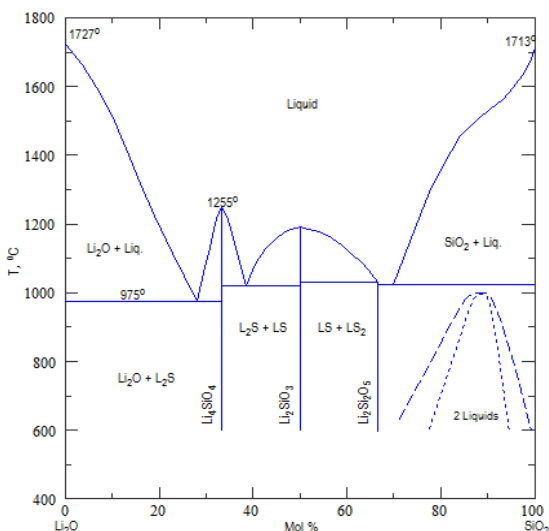
na microestrutura resultante. Quando ocorre a cristalização de um vidro, sua densidade aumenta e por consequência, o vitrocerâmico se contrai. Essa contração é geralmente pequena, da ordem de 1 a 5% do volume, e deve-se ter cuidados especiais durante o processamento para garantir uniformidade do produto acabado [108].

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 ampla faixa de coeficientes de expansão térmica, possibilidade de serem opacos ou até mesmo transparentes, 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.

2.3.3 Vitrocerâmicos baseados no sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (LS)

As principais fases cristalinas formadas no sistema silicato de lítio para a preparação de materiais vitrocerâmicos são metassilicato de lítio ($\text{Li}_2\cdot\text{SiO}_2$) e dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$), como mostrado no diagrama de fases da Figura 7.

Figura 7: Diagrama de fases do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$



Fonte:[109]

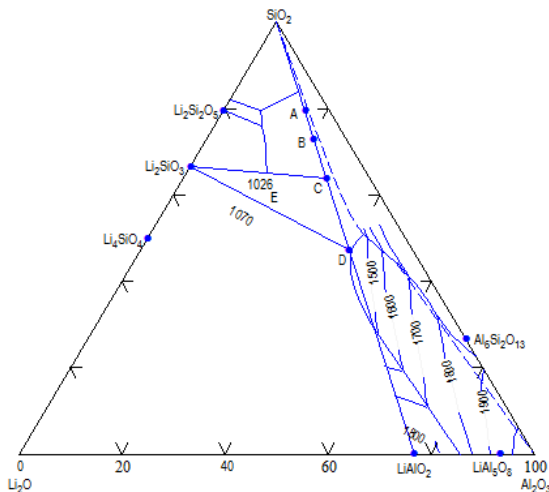
O cristal de dissilicato de lítio funde congruentemente a 1033 °C na composição 33,33%(mol) Li_2O e 66,67%(mol) SiO_2 (estequiométrica). Uma transformação polimórfica da fase cristalina ocorre a aproximadamente 939 C.

O P_2O_5 é o agente nucleante mais apropriado para este sistema. Quando adicionado de 1 a 4 %, em massa, a taxa de nucleação aumenta de cerca de 10^9 para 10^{11} $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$. A natureza da fase cristalina formada depende da composição básica do vidro, do tratamento térmico empregado e dos aditivos presentes, como K_2O , Na_2O e Al_2O_3 formando com SiO_2 uma fase vítrea residual neste sistema [80]. Concentrações superiores a 3 % em massa de K_2O auxiliam na formação de $\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$, enquanto que Na_2O aumenta a separação de $\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$. A adição de Al_2O_3 retarda a cinética de cristalização e possibilita, em quantidades maiores do que 5 % em massa, a precipitação de espodumênio- β . Em quantidades mais elevadas de SiO_2 , acima de 80 % em massa, quartzo pode também ser separado, especialmente a temperaturas mais altas de tratamento térmico. Devido à maior solubilidade em água do $\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$ e do $\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$ em relação ao vidro inicial, estes materiais podem ser usados na preparação de materiais fotoplásticos e fotocerâmicos. As propriedades importantes destes materiais incluem um elevado coeficiente de expansão térmica.

2.3.4 Vitrocerâmicos baseados no sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS)

O sistema LAS baseia-se em vitrocerâmicos de aluminossilicatos de lítio, onde a principal fase cristalina obtida pode ser uma solução metaestável de quartzo- β ou uma fase estável de espodumênio- β ou eucryptita- β . As pesquisas referentes a este sistema têm sido realizadas com os propósitos de formação de solução sólida de quartzo- β , aperfeiçoamento da eficiência dos agentes nucleantes e para a determinação do campo de estabilidade dos cristais de solução sólida de quartzo- β [85]. Os vitrocerâmicos baseados em aluminossilicato de lítio são, essencialmente, substâncias com baixo coeficiente de expansão térmica. A Figura 8 mostra o diagrama de fases deste sistema. O tipo de fase cristalina depende da composição inicial, do tratamento térmico escolhido e dos agentes nucleantes empregados. Os agentes nucleantes mais eficientes para este sistema são TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 ou uma mistura destes, para atingir uma alta taxa de nucleação [80].

Figura 8: Diagrama de fases do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: A - petalita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$); B - ortoclásio de lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$); C - espodumênio- β ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$); D- eucryptita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); E - espodumênio- β_{ss} ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4-10\text{SiO}_2$).



Fonte: [110]

Soluções sólidas de quartzo- β podem ser separadas por tratamento térmico apropriado como única fase cristalina formada, permitindo a obtenção de materiais de baixo CET e transparentes, já que o quartzo- β pode ser precipitado com dimensão inferior ao comprimento de onda da luz visível ($1 < 400 \text{ nm}$). Por exemplo, usando-se por volta de 2% molar de TiO_2 e 2% molar de ZrO_2 , cristais muito finos (100 nm) podem ser obtidos. Os materiais vitrocerâmicos transparentes baseados na solução sólida de quartzo- β contém, normalmente, pelo menos dois dos seguintes óxidos: Li_2O , MgO e ZnO . Dentro da família de cristais de solução sólida que podem ser derivados da estrutura de cristal de quartzo- β , a composição estequiométrica eucryptita- β é especial [85]. O TiO_2 e ZrO_2 são eficientes agentes nucleantes neste sistema. Além disso, a utilização de ambos tem a vantagem de reduzir a temperatura da transformação do vidro base no vitrocerâmico [85].

2.3.5 Vitrocerâmicos baseados nos sistemas $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (LZS) E $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA)

Os vitrocerâmicos pertencentes ao sistema LZS apresentam uma série de interessantes propriedades técnicas tais como elevada resistência mecânica, elevada dureza na superfície, elevada resistência à abrasão e química, boa resistência ao choque térmico, entre outras que podem variar dependendo da composição química e das condições de tratamentos térmicos empregados [111].

O vitrocerâmico do sistema LZS é obtido por sinterização do pó do precursor vitrocerâmico, mediante aplicação de um único ciclo de tratamento térmico (sinterização e cristalização). Isso acontece devido à elevada energia de superfície das partículas do pó de vidro, que exerce um efeito catalítico na etapa de sinterização e cristalização [111].

Oliveira, (1997) [111] investigou amplamente esse sistema ternário, variando o teor de ZrO_2 de 0 a 13,04% molar para vidros de relação molar $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ de 70/30 a 78/22. Oliveira experimentou várias adições de ZrO_2 a um vidro do sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ e concluiu que o teor molar de ZrO_2 de 11,10% representa o limite máximo de solubilidade permitido desse óxido nesse sistema, sem que ocorra cristalização no precursor vitrocerâmico (vidro) após solidificação ao ar. Dentre as características observadas, quanto à adição de ZrO_2 , destacam-se a melhora na durabilidade química e as propriedades físicas e estruturais do vidro. Isto se deve ao aumento na densidade do vidro, conseguida à custa da adição de ZrO_2 . O aumento da concentração de ZrO_2 aumenta a densidade da estrutura por dois motivos: o zircônio é mais denso e, a partir de certa quantidade, o zircônio muda o número de coordenação, assumindo valores maiores, aumentando as forças de ligação da estrutura do vidro, compactando-a e estabilizando-a. A presença deste óxido confere uma redução no coeficiente de expansão térmica do vidro, aumento da densidade, grande aumento da durabilidade química, aumento da dureza e uma notável tendência à cristalização. Certa composição pertencente ao sistema LZS apresenta temperatura de transição vítrea em torno de 600°C e um pico de cristalização em torno de 860°C . A esse pico de cristalização está associada à formação das fases silicato de zircônio e dissilicato de lítio, que são responsáveis pelas boas propriedades desse material. A cristalização dessas fases no sistema investigado ocorre sem a adição de qualquer agente nucleante [106].

Com base nos resultados obtidos, foi concluído que o vitrocerâmico produzido e investigado tem grande potencial para a aplicação em superfícies sujeitas a intenso desgaste por abrasão, como é o caso de pavimentos cerâmicos já que sua dureza e resistência ao desgaste é superior

a do quartzo. Tais características, de elevadas durezas e resistências ao desgaste por abrasão e a ataques químicos, estão relacionadas, sobre tudo, aos cristais de silicato de zircônio formados durante a etapa de cristalização [106, 111].

O processamento do material vitrocerâmico do sistema LZS foi aperfeiçoado e a partir dos resultados de testes de usinagem, se mostrou adequado para ser utilizado como ferramenta de corte com geometria definida na usinagem de bronze [19, 104]. As propriedades do vitrocerâmico LZS obtidas por Oliveira (1997) [106, 111] e melhoradas por Teixeira (2012) [19, 104] podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades do vitrocerâmico do sistema LZS de composição $9,56\text{Li}_2\text{O} \cdot 22,36\text{ZrO}_2 \cdot 68,08\text{SiO}_2$ (% em massa).

<i>Propriedades</i>	<i>Vitrocerâmico LZS</i>	
	Oliveira (1997) [111]	Teixeira (2012) [104]
Tratamento térmico (temperatura-tempo)	900 °C/20 min	900 °C/120 min
Compactação	40 MPa	100 MPa
Densidade relativa (%)	97±0,5	96±2
Microdureza <i>Vickers</i> (GPa)	6,05±0,4	8,14±0,53
Módulo de elasticidade (GPa)	107±1,2	115,7±1,1
Resistência à flexão (MPa)	163±9	191±12
Tenacidade à fratura (Mpa.m ^{1/2})	-	3,6±0,2
CET (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	8-10	12,5±0,1
Condutividade térmica (W/mK)	-	4,89±0,03

Fonte: [104, 111]

Com a finalidade de diminuir o coeficiente de expansão térmica de vitrocerâmicos do sistema LZS, foi estudado o efeito da adição de partículas micrométricas de Al₂O₃ (5 µm) numa matriz vítrea de LZS (10 µm). Amostras sinterizadas a 900°C por 45 min apresentaram, além dos silicatos de lítio e de zircônio, o espodumênio-β que é uma fase cristalina cerâmica que possui um baixo coeficiente de expansão térmica (próximo de zero) [21].

Percebendo-se que com a adição de alumina é possível reduzir o coeficiente de expansão térmica linear de compósitos vitrocerâmicos e com a finalidade de obter esmaltes vitrocerâmicos compatíveis com suportes cerâmicos para cerâmicas de revestimento, Montedo [27] estudou um novo sistema vitrocerâmico, substituindo parcialmente zircônia por alumina em composição de vitrocerâmico do sistema LZS, com o intuito de formar a

fase cristalina espodumênio- β e diminuir o coeficiente de expansão térmica. O sistema vitrocerâmico LZSA formado apresentou as seguintes propriedades: resistência mecânica à flexão (100-160 MPa), resistência a ataques químicos (ácidos – 0,5%, bases – 1%, perdas em massa), resistência ao desgaste por abrasão profunda (40 – 80 mm³) e baixo coeficiente de expansão térmica ($4 - 6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$).

Com base em trabalhos na literatura [23-25, 27, 90, 111], Arcaro 2013 [28, 29] mostrou que apenas com a variação no teor de alumina submicrométrica no vitrocerâmico do sistema LZS, por reação no estado sólido e sem a necessidade de uma fusão para cada composição, é possível obter uma larga faixa de CET (9,54 a $3,36 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), além de baixa condutividade térmica (4,65 e 2,98 W/mK), obtendo-se assim materiais relativamente compatíveis para aplicações na tecnologia LTCC.

2.4 PROCESSAMENTO DE PÓS CERÂMICOS

O processamento de materiais cerâmicos implica em uma série de operações que compreendem desde a caracterização e adequação do pó, à conformação dos mesmos em uma peça com formato desejado, à sinterização da peça, para desenvolver sua microestrutura, e possíveis etapas de acabamento e usinagem. A principal característica do processamento cerâmico é a estreita relação e dependência que existe entre a microestrutura, as propriedades e as variáveis do processo, existindo uma “memória de processamento”, porque as heterogeneidades se mantêm através das diferentes etapas do processo, ocasionando aparição de defeitos no produto final [37].

Dentre as características dos sistemas de partículas utilizados na obtenção de amostras densas, é importante a alta pureza com partículas de menor tamanho médio possível. Quanto menor o tamanho médio de partículas, maior a área superficial e, conseqüentemente, maior a energia associada ao sistema, e menor a temperatura de sinterização requerida para obtenção de materiais com alta densidade relativa. Os pós devem possuir estreita distribuição de tamanhos de partículas para evitar o crescimento excessivo de grãos, e devendo-se também evitar a formação de aglomerados, pois estes sinterizam mais rápido que as partículas ao seu redor, gerando falhas internas após a sinterização [53].

O método de conformação é selecionado dependendo da forma e complexidade do material a ser fabricado, volume de produção, acabamento final, entre outros. O processo de conformação não só inclui produzir materiais com formatos e dimensões desejadas, mas também produzir compactos com maior densidade e uniformidade. Ambos os processos

ocorrem simultaneamente. Existem numerosos métodos de conformação para materiais cerâmicos, assim como maneiras de classificá-los. Uma das mais difundidas e aceitas é a classificação em função da consistência e umidade do material [112].

a) **Conformação a seco:** A umidade é muito baixa (<7 % massa). Os pós podem ser compactados por aplicação de pressão em determinada direção, sendo normalmente axial e isostática.

b) **Conformação plástica:** Possui umidade entre 15 e 50 % (massa) o que confere uma certa plasticidade, permitindo a conformação mediante extrusão ou moldagem por injeção (neste caso se faz necessário adição de polímeros).

c) **Conformação a partir de suspensões:** Também conhecido como processamento coloidal. Neste caso, se parte de suspensões, normalmente coloidais, em que o conteúdo de líquido pode ser maior que 50 % (massa). Os métodos mais comuns se baseiam nos mecanismos de filtração ou colagem (colagem de barbotina, colagem de fitas), floculação/coagulação, gelificação e deposição.

2.5 ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES COLOIDAIS

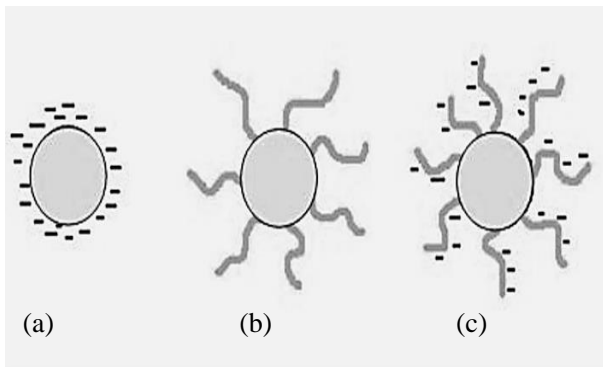
2.5.1 Definições

A classe de partículas coloidais engloba partículas com dimensões entre 1 nm e 1 μ m. As partículas com dimensões coloidais são conhecidas por apresentarem elevada área superficial. Sob o ponto de vista energético, os coloides podem ser estáveis (reversíveis), onde estão inseridos neste grupo as micelas, proteínas e alguns polímeros de cadeia curta. Os coloides termodinamicamente instáveis (irreversíveis) envolvem os materiais cerâmicos, em geral, e alguns microrganismos. É de se esperar que essas partículas de tamanho tão pequeno tendam à aglomeração para reduzir a sua energia de superfície [113].

Para aplicar qualquer um dos métodos de conformação coloidal, uma das etapas mais críticas é a preparação de suspensões estáveis e homogêneas, e para isso é necessário desenvolver rotas versáteis e robustas para estabilizar os sistemas nanoestruturados. As partículas dispersas num meio líquido estão em constante movimentação aleatória, conhecida como movimento *browniano*. Esse fenômeno causa uma elevada frequência de colisões entre partículas. A estabilidade das suspensões coloidais é diretamente dependente do modo como as partículas interagem durante o movimento de colisão [41, 114, 115].

O mecanismo de estabilização de suspensões é baseado no balanceamento das forças repulsivas e atrativas tanto do desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação da sua superfície com o meio líquido (eletrostático), quanto da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas, que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico), ou ainda da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (eletroestérico), no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico, vistos na Figura 7. Todos esses fenômenos alteram a interface partícula/líquido do sistema, promovendo a dispersão da suspensão [41, 114, 116].

Figura 9: Mecanismos de dispersão. (a) eletrostática; (b) estérica; (c) eletroestérica.

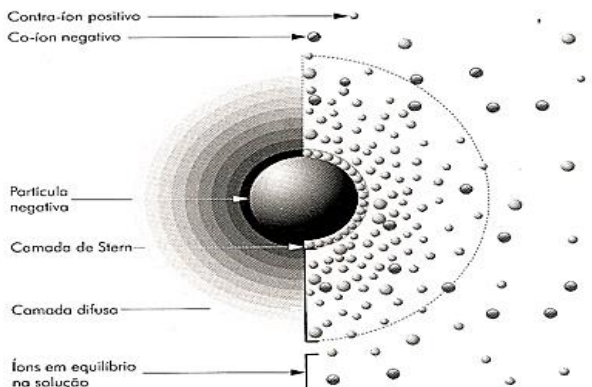


Fonte: [113].

2.5.2 Estabilização eletrostática e potencial zeta

O mecanismo de estabilização eletrostático consiste na formação de uma nuvem de íons ao redor das partículas. Desta forma, ao se inserir pós em um meio líquido, instantaneamente se forma uma nuvem de cargas elétricas ao seu redor, conhecida como dupla camada elétrica, mostrada na Figura 10. Esta região é formada por uma primeira camada de íons de sinais opostos (contra-íons) que está firmemente adsorvida na superfície por atração eletrostática e uma segunda camada mais externa (camada difusa). A região de interface entre as duas camadas é chamada camada de Stern e é nesta região onde ocorre o cisalhamento durante o fluxo de líquido[41, 115].

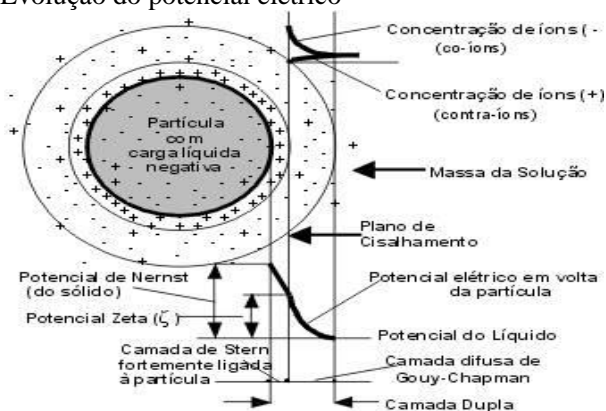
Figura 10: Arranjo espacial de íons que constituem a dupla camada elétrica.



Fonte: [117].

A Figura 11 mostra a evolução do potencial elétrico, onde o mesmo apresenta um valor máximo junto à superfície da partícula. Os contra-íons prontamente adsorvidos promovem um decaimento linear do valor de potencial até atingir a camada de Stern. Esta região é muito importante na caracterização química das partículas. Sob aplicação de um potencial elétrico, as partículas aumentam a velocidade (mobilidade eletrocinética). O valor obtido consiste no conceito de potencial zeta da partícula e é empregado para avaliar o potencial repulsivo entre as partículas [41, 115].

Figura 11: Evolução do potencial elétrico



Fonte:[118].

Sabendo-se que o potencial zeta é determinado indiretamente a partir de medições de mobilidade eletroforética em função do pH do meio líquido, então se pode determinar o valor de pH onde as atividades superficiais de íons com carga positiva e negativa são iguais. Este valor equivale à neutralização das cargas positivas e negativas e é conhecido como ponto de carga zero (PCZ) [119]. O pH no qual o potencial de repulsão das partículas é zero conhece-se como ponto isoelétrico (PIE). Em ausência de íons adsorvidos especificamente os valores de PCZ e PIE coincidem[120].

Quanto maior o afastamento do PCZ, maior será a sua condição de estabilidade. Suspensões coloidais são consideradas estáveis com base nas medidas de potencial zeta das partículas quando esses se encontram com valores superiores a +30 mV e inferiores a -30 mV. Caso contrário, se o pH estiver na faixa do PCZ as partículas tenderão a se aglomerar e estabelecer uma estrutura rígida (gel) sob a forma de uma suspensão floculada [41, 115, 121-123]. A Tabela 3 mostra os valores de potencial zeta conhecidos para diversos óxidos.

Tabela 3: Valores de potencial Zeta conhecidos para diversos óxidos.

Material	PCZ (pH)
Quartzo	2-3
Sílica amorfa	2-3
Zircônia	4 – 5
Zircônia - 3 mol% Y ₂ O ₃	5-6
Ytria	8-9
Alumina- α	9 – 9,5
Titânia	5-6
MgO	>12
ZnO	9

Fonte:[41].

2.5.3 Estabilização estérica

O mecanismo eletrostático apresenta uma série de limitações quanto ao controle da estabilidade de suspensões, como a dependência do pH da suspensão e a concentração de eletrólitos, estes que podem aumentar a força iônica do líquido e provocar a redução da resistência contra a aglomeração das partículas. Para solucionar este problema, se faz uso do mecanismo estérico [124]. O princípio se baseia na adsorção à superfície de moléculas orgânicas (geralmente de origem polimérica), onde atuam como agentes de repulsão física[115, 120]. Para o polímero ser efetivo, deve haver interação atrativa entre a superfície da partícula e o polímero utilizado. Além disso, a

espessura da camada de recobrimento deve ser extensa o suficiente para não entrar na distância de forte atuação das forças de *Van der Waals*. Por último, o polímero ainda precisa apresentar afinidade com o líquido[115]. Se comparado com o mecanismo eletrostático, o mecanismo estérico apresenta as seguintes vantagens [125]:

a) **Pouca sensibilidade aos eletrólitos:** Suspensões estabilizadas eletrostaticamente se comportam diferentemente se modificada a força iônica do líquido, que por sua vez altera a configuração da dupla camada elétrica;

b) **Variação do meio líquido:** Suspensões estabilizadas estericamente apresentam eficiência tanto em meio aquoso quanto em meio não aquoso;

c) **Reversibilidade à floculação:** Suspensões estabilizadas estericamente se encontram em condição termodinâmica favorável. Em contrapartida, suspensões estabilizadas eletrostaticamente estão em equilíbrio metaestável e a condição de aglomeração de partículas é a de menor energia, dificultando a sua redispersão.

2.5.4 Estabilização eletrostérica

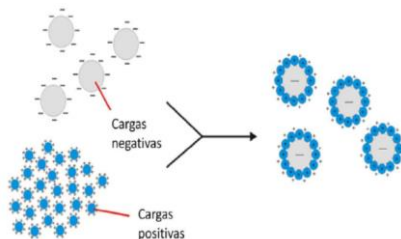
As suspensões coloidais podem ser estabilizadas pela presença de uma nuvem iônica ao redor das partículas (estabilização eletrostática) e pela adição de polímeros. O último mecanismo de estabilização é a combinação destes dois efeitos, conhecido como mecanismo de estabilização eletrostérica [115, 125]. Neste mecanismo, polímeros dispersantes específicos possuem grupos ionizáveis que adsorvem às partículas. Estes polímeros são chamados de polieletrólitos. No mecanismo eletrostérico, a carga superficial da partícula passa a ser influenciada também pela carga elétrica desenvolvida pela dissociação do eletrólito. Os poliacrilatos são os dispersantes preferenciais para a maioria das situações.

2.5.5 Heterocoagulação

Quando a força atrativa entre as partículas coloidais é superior à força repulsiva, deve ocorrer a formação de agregados permanentes, e este processo é chamado de coagulação. A formação de agregados a partir de superfícies quimicamente diferentes (com sinal de carga superficial opostos), no caso de sistemas multifásicos, é chamada de heterocoagulação. Esta pode ser induzida em um processamento coloidal, provocando a atração eletrostática entre as partículas com tamanhos diferentes. Essa metodologia é eficiente na obtenção de compósitos com morfologia

controlada, pois quando o material heterocoagulado é posteriormente submetido a um tratamento térmico, podem ser obtidas estruturas do tipo “*core-shell*”, nas quais, as partículas menores se dispõem ao redor das maiores formando uma camada exterior[41, 126]. A Figura 12 exemplifica a formação dessa estrutura.

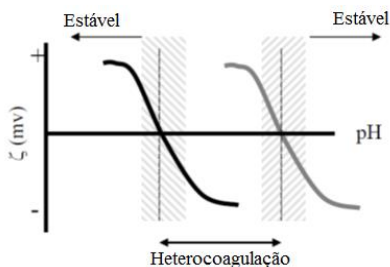
Figura 12: Formação da estrutura *core-shell* a partir de um material heterocoagulado.



Fonte:[126], adaptado pela Autora (2016).

Como pode ser observado na Figura 12, para que a heterocoagulação ocorra, é necessário que as distintas partículas tenham cargas contrárias para um mesmo pH. Desta forma, existe um contato direto entre as partículas, já que predominam as forças atrativas e não é possível a redispersão. Na Figura 13 são mostrados os potenciais zeta em função do pH para duas espécies de partículas diferentes. É possível definir duas zonas, sendo a primeira, em valores intermediários de pH, onde se observam cargas opostas das partículas, e as zonas de valores extremos de pH.

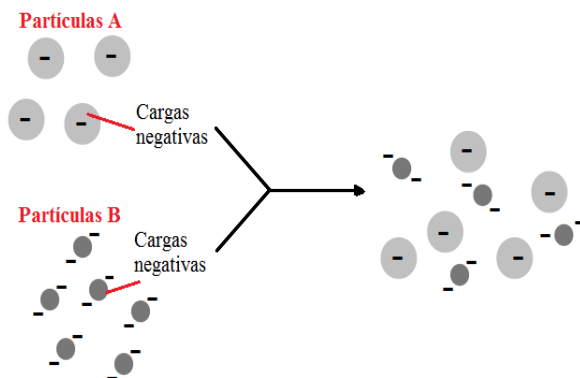
Figura 13: Potencial zeta em função do pH para duas espécies de diferentes partículas.



Fonte: [41], Adaptado pela Autora (2016).

Por outro lado, em pHs extremos, estão as zonas de estabilidade onde partículas com cargas semelhantes mantêm-se dispersas no meio, devido a repulsão eletrostática existente entre elas. Quando é possível induzir partículas quimicamente diferentes, a pHs onde elas possam estar carregadas com o mesmo sinal, chamamos de dispersão. Na Figura 14 mostra-se uma representação esquemática.

Figura 14: Representação de diferentes partículas com distintas características químicas carregadas com o mesmo sinal.



Fonte: Autora (2016).

2.6 REOLOGIA

2.6.1 Conceitos básicos

De um modo geral a reologia estuda o comportamento de fluidos homogêneos sob a ação de tensões. É um termo de origem grega formado pelos radicais *rheos* (fluir) e *logos* (estudo). Reologia é um campo de estudo de grande importância do processamento industrial de materiais particulados devido a necessidade de produção, qualidade, armazenamento, bombeamento e transporte, onde em pelo menos uma etapa do processo houve a necessidade de dispersar pós em um meio líquido [114, 115, 127]. Ao efetuar um estudo reológico para dispersão de partículas, é necessário conhecer as características da suspensão que se trabalha, como exibidas na Tabela 4. Estas características facilitam, na etapa de interpretação das curvas obtidas, correlacionar resultados e condições de produção e processamento das suspensões [120, 128].

Tabela 4: Parâmetros para caracterização de dispersão de partículas.

Propriedades da fase dispersa	Distribuição de tamanhos Forma da partícula Densidade Energia de superfície Homogeneidade
Fase contínua	Aquosa Não aquosa
Propriedades de interface	Dupla camada elétrica Potencial Zeta Densidade de adsorção Espessura da camada adsorvida
Propriedades coloidais	Fração de sólidos Estabilidade Reologia

Fonte: [50].

No processamento coloidal, o meio líquido tem como função no sistema atuar como agente de dispersão das partículas, dissolver sais, polímeros e outros aditivos dentro da suspensão. A espécie do líquido (aquoso ou não aquoso) usado na composição da suspensão coloidal altera sua consistência, logo, o comportamento reológico. A utilização de água é mais usual devido ao menor custo, disponibilidade ao uso e ausência de toxicidade. Para o caso dos líquidos orgânicos como álcool e acetona, seu uso é idealizado quando as partículas que compõe a suspensão reagem com a água ou quando a etapa de secagem é problemática, como a produção de substratos por colagem de fitas [129-132].

Em suspensões altamente concentradas, além da concentração de sólidos, a morfologia das partículas e a sua distribuição de tamanhos também influenciam nos valores obtidos de viscosidades. O fluxo da suspensão provoca orientação das partículas e quanto maior a razão de aspecto das partículas, maior será a turbulência gerada pela dissipação de energia. O tamanho das partículas que compõem a suspensão é um fator muito importante e deve receber a devida atenção para que se tenha um bom controle da sua estabilidade.

Suspensões com partículas de menor tamanho exibem os maiores valores de viscosidade. Este comportamento é atribuído a grande interação entre duplas camadas elétricas, de forma que, diminuindo o tamanho de partícula, se aumenta a extensão da dupla camada e também por causa da diminuição do livre caminho médio entre as partículas. Suspensões constituídas de partículas com distribuição aberta garantem melhor empacotamento, permitindo redução da viscosidade. Isto ocorre porque

partículas menores preenchem os interstícios das partículas maiores, diminuindo o volume ocupado pelo sólido. Consequentemente, a camada de água se torna mais espessa, diminuindo a viscosidade da suspensão [33, 114, 115, 128].

Suspensões concentradas apresentam um valor mínimo de tensão para iniciar o seu escoamento, denominada tensão de escoamento. Esta tensão se origina a partir da presença de partículas aglomeradas de modo que se forma uma estrutura rígida tridimensional. Isso se deve principalmente a partículas que possuem elevada área superficial e/ou de naturezas diferentes (partículas com sinais de carga opostos). A rugosidade também é um fator que pode gerar aglomeração devido a facilidade de contatos entre si. Entrelaçamento de cadeias poliméricas é mais um fator causador de tensão de escoamento[33, 114, 120, 128].

2.6.2 Tipos de fluidos

De forma geral, o comportamento reológico das suspensões pode ser classificado de acordo com quatro modelos: fluidos newtonianos, pseudoplástico, dilatante e plástico de Bingham. Isaac Newton, em 1687, foi responsável pela primeira abordagem matemática, correlacionando a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) que sofre um fluido com a aplicação de uma tensão externa (τ). Considerando que os fluidos se deformam continuamente, não é possível determinar um valor de deformação absoluta. Assim, a caracterização reológica de suspensões compreende taxas de deformação em função do tempo ($\dot{\gamma}$). O modelo de Newton é explicado pela representação de duas lâminas paralelas separadas a uma distância dx . Essas lâminas se movem com velocidades diferentes “ v_1 ” e “ v_2 ” sob ação de uma dada força F [41].

O volume contido nessas lâminas sofre cisalhamento, onde a taxa de deformação representa o gradiente de velocidade ao longo da distância de separação entre lâminas. Há uma relação de proporcionalidade entre taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e tensão (τ) externa sobre as lâminas e para esta constante foi dado o nome de viscosidade de um fluido (η), conforme descrito pelas Equações 1 e 2.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx} \quad \text{Equação (1)}$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Equação (2)}$$

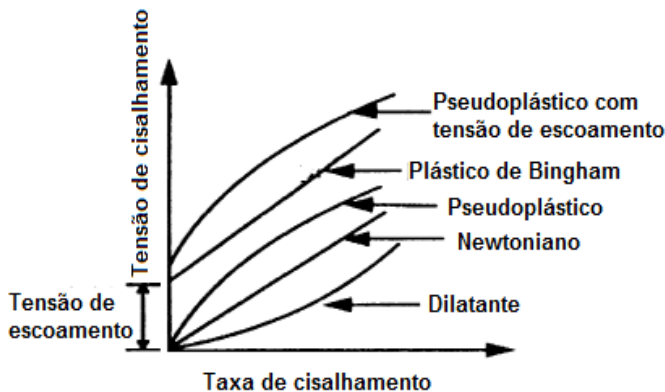
Os fluidos de interesse tecnológico que se desviam do comportamento newtoniano, ou seja, não apresentam uma relação linear entre tensão e taxa de cisalhamento, são chamados fluidos não-newtonianos e possuem valores de viscosidades dependentes da velocidade de cisalhamento. Os casos mais comuns de fluidos não-newtonianos são aqueles que têm sua viscosidade reduzida conforme a taxa de cisalhamento aumenta, chamados de pseudoplásticos. Quando apresentam um valor de tensão determinante ao escoamento são chamados de fluidos plásticos. Este comportamento reológico pode acontecer por vários fatores como as características físicas das partículas e dos aditivos que compõem a sua suspensão. No caso das suspensões, a presença de partículas com elevada área superficial possui elevada tendência à aglomeração. Estes aglomerados são estruturas tridimensionais porosas que absorvem água dentro dos seus poros e, com menos líquido no meio, há um maior número de colisões entre as partículas, aumentando assim a viscosidade da suspensão[41, 114, 127]. Ao sofrer cisalhamento, passam por mecanismos de quebra, liberando a água aprisionada dentro dos poros. Além de ruptura de aglomerados, o fenômeno de pseudoplasticidade pode ser visto em sistemas líquidos, cujas moléculas ou cadeias poliméricas, durante seu repouso estão emaranhadas. Com a aplicação do cisalhamento, há orientação preferencial das suas cadeias ao escoamento. Por último, a aplicação de cisalhamento rompe moléculas solvatadas, que também aprisionam moléculas de água na sua estrutura. Estes três fatores contribuem para o aparecimento da pseudoplasticidade[41].

Eventualmente, os fluidos apresentam um aumento no valor de viscosidade a medida que se aumenta a relação tensão/taxa cisalhante. A este comportamento, dá-se o nome de dilatância. Esse comportamento é característico de suspensões altamente concentradas, onde as partículas encontram-se muito bem empacotadas e bastante próximas entre si. Para que haja escoamento nessa situação, é necessário que o líquido flua através dos canais entre as partículas. Embora o escoamento de líquido entre as partículas seja relativamente fácil sob baixas taxas de cisalhamento, com o aumento da sua intensidade torna-se cada vez mais difícil, resultado do maior número de choques entre elas. Desta forma, todos os fatores que contribuem para a redução da distância média de separação entre as partículas e dificultam a movimentação relativa entre elas, favorecem o comportamento dilatante da suspensão[127].

Os fluidos plásticos de Bingham são aqueles que possuem um comportamento como o newtoniano, ou seja, possuem uma relação linear de viscosidade com a taxa de cisalhamento, mas necessitam de certa tensão nominal para iniciar o seu escoamento. Os diferentes comportamentos

reológicos dos fluidos relacionando tensão e taxa de cisalhamento são mostrados na Figura 15 [41].

Figura 15: Classificação reológica dos diferentes tipos de fluidos.



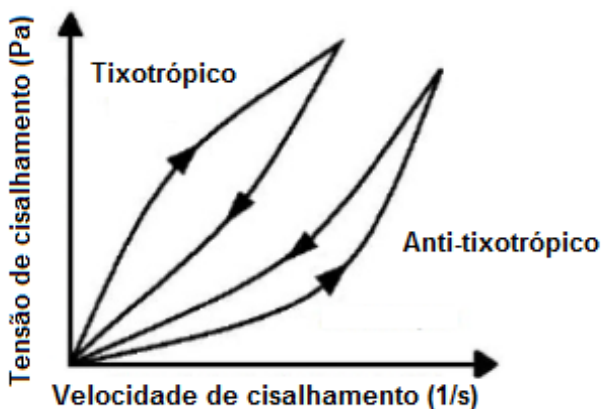
Fonte: [41].

2.6.3 Efeito do tempo sobre o comportamento reológico de suspensões

O papel do tempo na caracterização reológica visa compreender mecanismos de escoamento conforme se mantém o fluido a um dado valor fixo de taxa de cisalhamento. Quando a viscosidade diminui com a evolução da tensão e da taxa de cisalhamento, tem-se um fluido pseudoplástico. Contudo, combinado a eventos de recuperação ao cessar o esforço, recebe o nome de tixotropia. O comportamento tixotrópico tem origem quando tais suspensões são mantidas a baixas taxas de cisalhamento por um período e, em seguida, são submetidas a taxas superiores em um intervalo relativamente curto de tempo. Isso é feito para a destruição dos aglomerados presentes na suspensão. Porém, essa quebra de aglomerados requer certo tempo e devido a esse fato, observa-se comportamento tixotrópico em suspensões. A vantagem tecnológica das suspensões com características tixotrópicas está no fato de que a suspensão no seu estado de repouso possui maior viscosidade e ao passar por etapas de transporte, bombeamento ou até mesmo o seu uso, tem-se uma condição melhor de escoamento. Parâmetros reológicos diferentes resultarão em curvas de histerese características. Conseqüentemente, o histórico de cisalhamento é um fator importante. A tixotropia é vista na curva de fluxo como sendo a área resultante que compreende as curvas de subida e descida de todo o ensaio reológico [41].

O comportamento reológico oposto, no qual a viscosidade aumenta com uma taxa de cisalhamento constante se dá o nome de reopexia, também conhecida como anti-tixotropia. Este comportamento não é muito comum, mas é explicado com processos de gelificação e enrijecimento causado por transições de redox de espécies de superfície, formação de pontes de hidrogênio ou uniões eletrostáticas. Outro fator que pode originar reopexia é o fator de forma e a morfologia das partículas (plaquetas ou bastões) e o uso de dispersantes com cadeias poliméricas muito estendidas que compõe as suspensões [41, 114, 115, 127]. A Figura 16 apresenta as curvas típicas de comportamentos dependentes do tempo.

Figura 16: Comportamento reológico de fluidos dependentes do tempo.



Fonte: [41].

2.7 SECAGEM POR LIOFILIZAÇÃO

A liofilização consiste em um processo de secagem por congelamento e sublimação do gelo sob vácuo que transforma a água sólida diretamente em vapor. A liofilização ocorre geralmente em três etapas: congelamento, secagem primária (sublimação) e secagem secundária. O congelamento é a primeira etapa de separação da liofilização e influencia significativamente as etapas subsequentes da secagem. Durante esse estágio, o material deve ser resfriado de forma a garantir que a temperatura esteja baixa o suficiente para que ocorra a sublimação do solvente na pressão de operação do liofilizador. A velocidade de congelamento influencia nas etapas subsequentes, pois congelamentos rápidos resultam

em cristais pequenos, portanto, poros pequenos e numerosos. Todavia, velocidades de congelamento mais lentas resultam na formação de poros maiores que facilitam a saída do vapor de água nas etapas de secagem, mas que podem danificar a estrutura do produto [37].

O congelamento é considerado o ponto mais importante do processo. Existem várias formas de congelamento de suspensões de nanopartículas cerâmicas descritas na literatura, mas a mais comum é a utilização de nitrogênio líquido (-196 °C) [37, 133, 134]. Há também outros métodos como congelamento em freezer a -70 °C [133], a -45 °C [135] e a -60 °C [136]. O calor e a pressão devem ser definidos já que determinam em qual fase (sólido, líquido ou gás) uma substância permanecerá. Ao nível do mar onde a pressão é de 1 atm, a água é um líquido, se a temperatura estiver entre o ponto de congelamento (0 °C) e o ponto de ebulição (100 °C). Entretanto, abaixo de 0°C, sob pressão muito reduzida, a água estará na forma de vapor, e a sublimação ocorre em condições de pressão e temperatura abaixo do seu ponto triplo ($T=0,01$ °C e $P=4,58$ mmHg), pois a fase líquida não ocorre nestas condições [137-139]. Desta forma, após o congelamento, o produto é levado à câmara de vácuo do liofilizador mantida em condições de pressão e temperatura do solvente a ser removido, onde ocorrerá a secagem primária que consiste na etapa de sublimação de 80 a 90% do solvente congelado. A última etapa da liofilização é a secagem secundária que é responsável por remover a umidade residual que fica no produto mesmo após a etapa de sublimação durante a secagem primária. Essa água residual está fortemente adsorvida ao substrato sólido (proteínas ou outras macromoléculas), sendo também chamada de água ligada [138, 139].

2.8 TÉCNICAS DE CONFORMAÇÃO DE SUSPENSÕES COLOIDAIS

Qualquer técnica de conformação de suspensões parte da preparação de uma suspensão estável e homogênea. As etapas de mistura e moagem são decisivas, de modo que as partículas possam atingir o equilíbrio superficial. Além disso, é necessário alcançar uma concentração de sólidos elevado, a fim de reduzir a quantidade de líquido a ser eliminado durante a secagem, entretanto sem prejudicar o comportamento de fluxo, já que isso pode impedir a injeção ou o vazamento em um molde, por exemplo. Se a suspensão é estável, as forças de repulsão irão impedir a tendência das partículas serem atraídas e, portanto, a presença de aglomerados é evitado. Isto é, o processamento coloidal confere a capacidade de reduzir o número e tamanho dos defeitos, resultando em uma microestrutura uniforme [33]. Outro destaque do processamento coloidal é a possibilidade de obtenção de

uma grande variedade de formatos, em alguns casos de grande complexidade, o que pode reduzir e até mesmo eliminar a etapa de usinagem.

As técnicas de conformação a partir de suspensões mais conhecidas são a colagem de barbotina, colagem de fitas, imersão, deposição eletroforética, réplica, injeção em baixa pressão, extrusão, calandragem, coagulação/floculação e gelificação. Cada rota de processamento envolve valores de velocidades de cisalhamento típicas e alguns são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Classificação dos exemplos de diferentes métodos de processamento coloidal.

<i>Processo</i>	<i>Velocidade/taxa de cisalhamento (s^{-1})</i>
Atomização, impressão e pintura	$10^3 - 10^4$
Moldagem por injeção	$10^2 - 10^4$
Extrusão	$10^2 - 10^3$
Colagem de fitas e imersão	$10^1 - 10^3$
Moldagem com baixa pressão	$10^1 - 10^2$
Colagem (filtração)	$< 10^1$

Fonte:[41].

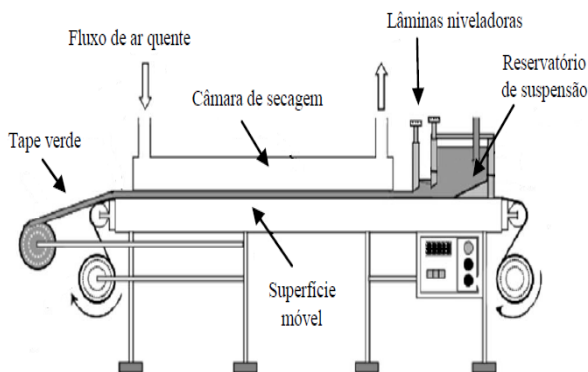
2.8.1 Suspensões para colagem de fitas

Substratos laminados podem ser produzidos com baixo custo usando a técnica de colagem de fitas ou *tape casting*. É uma rota de processamento coloidal na qual as peças são obtidas por deposição e evaporação de uma suspensão previamente estabilizada. Os componentes obtidos partem de espessuras da ordem de micrômetros, podendo chegar até alguns poucos milímetros. A colagem de fitas foi desenvolvida e patenteada por Glen Howatt para a fabricação de capacitores. Além de capacitores, podem ser fabricados por colagem de fitas sensores piezoelétricos, dissipadores de calor e eletrodos para células a combustível [48, 140, 141]. Como todas as rotas de processamento coloidal conhecidas, a colagem de fitas parte de uma suspensão previamente estabilizada da matéria-prima de interesse. Após a suspensão preparada, são adicionados plastificantes e ligantes para conferir plasticidade e resistência à verde, respectivamente. Em casos especiais, aditivos surfactantes e anti-espumantes são adicionados para assegurar boa interação entre a suspensão e os aditivos que a compõem [112, 140-142].

O equipamento utilizado como padrão industrial, 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, na colagem de fitas, a suspensão é armazenada dentro de um reservatório, que possui uma abertura calibrada por um par de micrômetros, 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 câmara de secagem com temperatura controlada[140, 141, 143]. A Figura 17 apresenta uma imagem esquemática de um equipamento utilizado na conformação de fitas cerâmicas por colagem de fitas.

Figura 17: Esquema de um equipamento (*tape-caster*) de processamento contínuo de colagem de fitas cerâmicas.



Fonte: [141].

Após a evaporação do solvente, as partículas dispersas no substrato polimérico dão origem a uma fita flexível com espessuras entre 50 e 400 μm . A fita deve apresentar valores adequados de densidade, flexibilidade e resistência mecânica, de maneira a permitir seu manuseio e armazenagem, sem geração e/ou indução de defeitos [90, 141].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido, em sua grande parte, durante o estágio no exterior, realizado nas instalações do *Instituto de Cerâmica y Vidrio* (ICV/CSIC), localizado em Madri, Espanha, no período entre janeiro e dezembro de 2015. Todavia, contou-se também com a infraestrutura do Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER), Núcleo de Materiais Cerâmicos e Vidros (CERMAT), Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LABMAT), Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM), pertencentes ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Este trabalho foi custeado com recursos da CAPES/Brasil por meio do projeto PVE (A011/2013) coordenado pelo orientador desta tese.

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS E REAGENTES

Para a produção do precursor vitrocerâmico (pó de vidro) do sistema LZS utilizado neste trabalho, foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- Carbonato de lítio, (Li_2CO_3), Synth, 99% de pureza;
- Silicato de zircônio, (ZrSiO_4), Colorminas, ~99% de pureza;
- Quartzo, (SiO_2), Colorminas, ~99% de pureza.

A composição química das matérias-primas utilizadas para a produção do precursor vitrocerâmico do sistema LZS é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6: Composição química das matérias-primas utilizadas para a produção do pó vítreo, precursor vitrocerâmico do sistema LZS.

Óxidos constituintes	Composição química das matérias-primas (% massa)		
	Quartzo	Silicato de zircônio	Carbonato de lítio
SiO_2	99,14	33,6	
Al_2O_3	0,78	0,9	
Fe_2O_3	0,05	0,1	
K_2O	0,03		
P_2O_5		0,1	
TiO_2		0,1	
ZrO_2		65,2	
Li_2O			40,37
Perda ao fogo			59,63

Para a obtenção de precursores óxidos do sistema LZS nanoestruturado, os precursores de lítio e as nanopartículas utilizadas, foram:

- Pó nanométrico de ZrO_2 atomizada, 40N-0801 (Inframat, Reino Unido), tamanho de partículas d_{50} entre 30 e 60 nm e superfície específica, entre 15 e 40 m^2/g ;
- Suspensão aquosa de SiO_2 amorfa Levasil 200A, (Bayer, Alemanha), 40% em volume de sólidos, tamanho de partículas d_{50} 15 nm e superfície específica de 200 m^2/g ;
- Carbonato de lítio (Synth, Brasil);
- Ácido acético glacial (Quimex, Peru);

Para elaboração das composições com a finalidade de redução do coeficiente de expansão térmica de vitrocerâmicas/compósitos do sistema LZS, foram utilizadas duas aluminas com diferentes tamanhos de partículas:

- Suspensão aquosa de Al_2O_3 submicrométrica, Aerodisp W 470x (Evonik-Degussa, Alemanha), 70% em volume de sólidos, d_{50} de 0,2 μm .
- Pó nanométrico de Al_2O_3 , Aeroxide® AluC (Evonik-Degussa, Alemanha), tamanho de partículas d_{50} ~13 nm e superfície específica de 100 m^2/g .

Os aditivos utilizados durante a obtenção das suspensões estáveis para colagem de fitas foram:

- Poliacrilato de amônio Duramax D-3005 (Rohm & Haas, USA) com 35% de matéria ativa;
- Solução concentrada de álcool polivinílico (PVA, Optapix PAF 35, Zschimmer-Schwarz, Alemanha) com 35% de matéria ativa;
- Emulsão de poli (metacrilato de metila) (PMMA, Duramax B-1000, Rohm & Haas, USA) com 55% de massa ativa.

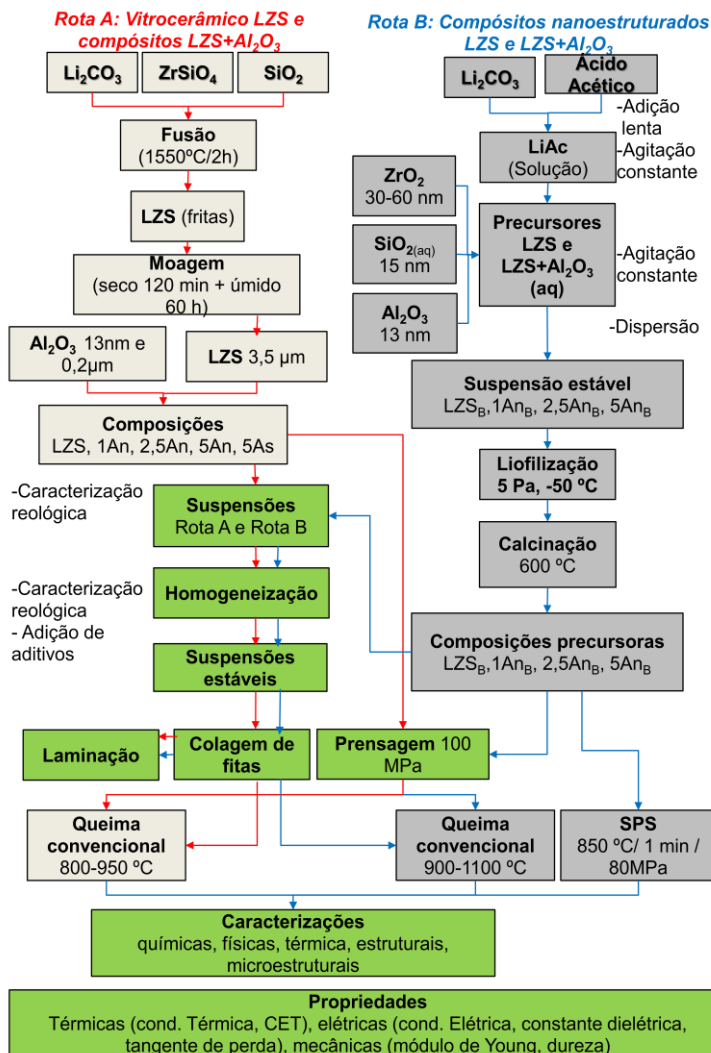
Os substratos metálicos utilizados para obtenção dos laminados bicamadas foram:

- Substrato de silício (*wafers* de silício), tipo *p*, orientação (100), (Silicon Valley Microelectronics, Inc., EUA) com dimensões 20 mm x 40 mm, CET $2,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$;
- Substrato de aço inoxidável AISI 316L (Suministros Industriales TXOFRE S.L.L., Espanha) com dimensões 20 mm x 40 mm, CET $16 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 18 apresenta as principais etapas envolvidas na realização desta tese de doutorado

Figura 18: Principais etapas envolvidas na realização desta tese de doutorado



Fonte: Autora (2016).

3.2.1 Obtenção dos precursores do sistema LZS

Uma composição do sistema LZS $19.58\text{Li}_2\text{O} \cdot 11.10\text{ZrO}_2 \cdot 69.32\text{SiO}_2$ (% molar) e composições contendo LZS + Al_2O_3 foram investigadas a partir da obtenção dos mesmos por duas rotas distintas. As rotas foram denominadas Rota A, quando da obtenção de um precursor vitrocerâmico e, em uma etapa posterior, mistura com Al_2O_3 , e denominada Rota B, quando da obtenção do mesmo sistema por processamento coloidal de óxidos de nanopartículas e um precursor de lítio.

3.2.1.1 Rota A: Obtenção do precursor vitrocerâmico LZS, formulação e preparação de composições de LZS + Al_2O_3

As matérias-primas silicato de zircônio, carbonato de lítio e quartzo, tiveram suas massas devidamente determinadas em uma balança (Shimadzu BL200, Japão) para obter-se cerca de 6 kg vidro, precursor vitrocerâmico, de composição/formulação molar $19,58\text{Li}_2\text{O} \cdot 11,10\text{ZrO}_2 \cdot 69,32\text{SiO}_2$ ou seja, $9,56\text{Li}_2\text{O} \cdot 22,36\text{ZrO}_2 \cdot 68,08\text{SiO}_2$ (% em massa). A mistura foi homogeneizada em moinho rápido de laboratório (150 rpm, Servitech, CT-242, Brasil) com jarro de porcelana contendo bolas de alumina e então, introduzida em cadinhos de platina, (capacidade de 100 mL) e fundida a $1550\text{ }^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, em forno elétrico tipo elevador, (Jung, CPM45, Brasil), por 2 h. Em seguida, o fundido foi vazado em água destilada e as fritas obtidas foram secas em estufa (SP-100/100-A, SP Labor®, Brasil) a $110 \pm 5^\circ\text{C}$. Uma pequena quantidade do fundido foi vertido em molde de cobre para obtenção de um bastão para análise dilatométrica.

Posteriormente, a frita foi submetida a processos de moagens, os quais foram realizados em duas etapas, isto é, em moinho rápido de laboratório (150 rpm, Servitech, CT-242, Brasil) e, então, em moinho giratório com jarro de alumina contendo esferas também de alumina (250 rpm, CE-500/D, Cienlab, Brasil), sendo os tempos de moagem definidos de acordo com estudo específico sobre a eficiência de moagem.

Com o auxílio de uma balança digital (Shimadzu BL200) foram pesadas as porções relativas (Tabela 7) de pós do precursor vitrocerâmico LZS obtido e das aluminas submicrométrica e nanométrica. Cada composição foi homogeneizada ($T=25\text{ }^\circ\text{C}$) a úmido (70% vol. de água) em um agitador mecânico de hélices (500 rpm, RW 200 digital, IKA, Alemanha), seca em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h e desagregada.

Tabela 7: Composições formuladas de LZS e Al₂O₃.

<i>Composições</i>	<i>LZS(% vol.)</i>	<i>Al₂O_{3nano}(% vol.)</i>
LZS, LZS _B	100	0
1An, 1An _B	99	1
2,5An, 2,5An _B	97,5	2,5
5An, 5An _B	95	5

Fonte: Autora(2016).

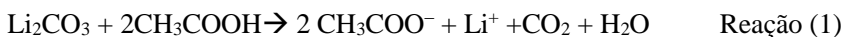
As composições foram formuladas com base em trabalhos anteriores realizados pelo grupo. Uma composição contendo LZS e 5% de alumina submicrométrica (5As) foi formulada a fim de comparar o CET obtido com a adição de alumina nanométrica.

Esta rota de obtenção do sistema LZS, será denominada Rota A, ao longo de todo o trabalho.

3.2.1.2 Rota B: Obtenção do precursor LZS nanoestruturado e preparação de composições de LZS +Al₂O₃

Para produção de um material nanoestruturado contendo 19.58Li₂O.11.10ZrO₂.69.32SiO₂ (% molar), a mesma composição do vitrocerâmico LZS, foi preparada, inicialmente, uma solução contendo água destilada, carbonato de lítio e ácido acético glacial.

O carbonato de lítio foi hidrolisado em meio ácido (ácido acético glacial) para favorecer a solubilidade dos íons lítio e para eliminar o carbonato em forma de gás carbônico, conforme a reação (1):



O lítio, na forma iônica, fica livre e o sal resultante (acetato), hidrolisado, gera uma base forte, liberando OH⁻ segundo a reação (2):



A solução foi mantida em agitação constante, em um agitador mecânico de hélices (RW 200 digital, IKA, Alemanha), em temperatura ambiente (T=25 °C) durante 1 h, para completa solubilização dos componentes. O pH da solução resultante foi observado e mantido em 11. O ZrO₂ foi adicionado lentamente, e, por fim a suspensão aquosa contendo as nanopartículas de SiO₂.

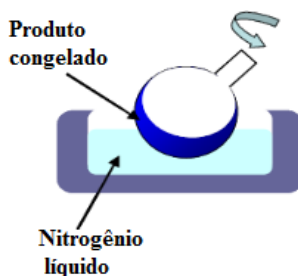
A suspensão resultante, de nanopartículas precursoras do sistema LZS, foi mantida em agitação mecânica por 1 h e submetida à dispersão em

ultrassom (UP 400s, *Hielscher Ultrasonics GmbH*, Alemanha, com uma potência de 400 W).

Em uma etapa posterior foram adicionadas, lentamente, sob agitação constante, em agitador mecânico de hélices (IKA RW 200 digital), as nanopartículas de alumina em concentrações volumétricas, a fim de se obter as composições mostradas na Tabela 7.

Com a finalidade de transformar em pó as suspensões produzidas a partir das nanopartículas e garantir homogeneidade das mesmas, foi empregada a técnica de liofilização. Cada suspensão foi depositada em um balão volumétrico, o qual foi acoplado em um rotavapor (120 rpm, RV 10 basic, IKA, Alemanha), e congelada em um banho de nitrogênio líquido. A ilustração do aparato experimental é mostrada na Figura 19.

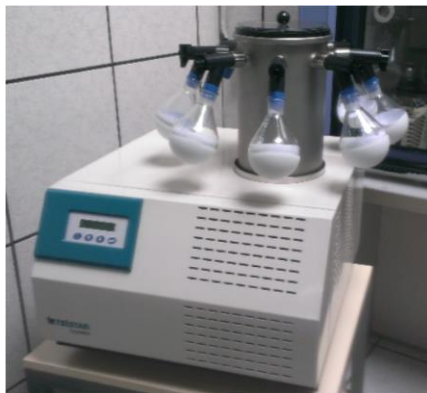
Figura 19: Ilustração do aparato experimental para o processo de congelamento da suspensão



Fonte: [144], adaptado pela Autora (2016)

Uma vez congelada a suspensão, procedeu-se com a liofilização, que consistiu na extração do gelo por sublimação, mediante vácuo. O liofilizador utilizado foi o Cryodos 50, (Telstar, Espanha). O equipamento possui dois componentes: uma bomba de vácuo que proporciona pressão de 5 Pa e um sistema frigorífico que esfria uma serpentina a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, e que congela a água sublimada. O material foi mantido no liofilizador por 24 h. O liofilizador pode ser visto na Figura 20.

Figura 20: Fotografia do liofilizador utilizado para o processo de liofilização.



Fonte: Autora (2016).

A sublimação do gelo deu lugar à formação de aglomerados de forma esférica. Para desaglomeração, utilizou-se um moinho planetário (250 rpm, PM 100, Retsch, Alemanha) durante 5 min.

Para extração do material orgânico (acetatos e orgânicos presentes nas nanopartículas comerciais) dos pós resultantes da síntese, foi realizada uma etapa de calcinação a 600°C durante 4 h.

Esta Rota de obtenção do sistema LZS, bem como das composições de LZS + Al₂O₃ será denominada ROTA B, ao longo de todo o trabalho.

3.2.2 Conformação

Os pós dos precursores do sistema LZS, bem como das composições de LZS + Al₂O₃ formuladas, obtidos pelas diferentes rotas, foram conformados por meio de prensagem uniaxial, e por colagem de fitas.

3.2.2.1 Conformação de pós via prensagem uniaxial

Os pós dos precursores do sistema LZS, bem como os pós das composições de LZS + Al₂O₃ obtidos pelas diferentes rotas, foram umidificados com água destilada (5%) e foram prensados uniaxialmente por meio de uma prensa hidráulica (P10 ST, Bovenau, Brasil) em matrizes de aço, a 100 MPa para a obtenção de corpos de prova com dimensões nominais de 10 mm de diâmetro e 6 mm de altura.

3.2.2.2 Conformação por colagem de fitas

Para a conformação via colagem de fitas, inicialmente, foi necessária a obtenção de suspensões estáveis dos pós dos precursores do sistema LZS, bem como os pós das composições de LZS + Al₂O₃ obtidos pelas diferentes rotas.

- *Rota A: Obtenção de suspensões estáveis para o precursor vitrocerâmico LZS e as composições de LZS + Al₂O₃*

Suspensões aquosas concentradas de pó vítreo (precursor vitrocerâmico) LZS foram preparadas por meio de agitação mecânica (IKA) variando as concentrações do conteúdo volumétrico de sólidos 30 a 47%, utilizando água deionizada como solvente. Estas suspensões foram estabilizadas com um polieletrólito comercial (dispersante) à base de poliácrlato de amônio (Duramax D-3005, Rohm & Haas, EUA) adicionado em concentrações de 0,2 e 0,5% em relação à massa seca de sólidos. As suspensões foram dispersas por tempos de até 3 min com uma sonda de ultra-sons (Dr. Hielscher UP400S, Alemanha).

Em seguida, diferentes concentrações de alumina (1, 2,5 e 5%) foram adicionadas a suspensões de LZS, mantendo-se em todos os casos a viscosidade entre 150 e 200 mPa.s na velocidade de cisalhamento de 150 s⁻¹. Esta viscosidade é considerada ideal para a obtenção de fitas de 0,2 mm obtidas na velocidade da colagem de 30 mm.s⁻¹. Isso implica na variação do teor de sólidos das suspensões. Para a sua preparação, as suspensões foram mecanicamente agitadas (RW 200 digital, IKA, Alemanha) durante a adição das nanopartículas de Al₂O₃ e, posteriormente, homogeneizadas em moinho de alumina rotativo (Mahwah NJ 07430U.S, Stoneware, USA) contendo bolas de alumina durante 1 h para assegurar a homogeneidade do sistema.

- *Rota B: Obtenção de suspensões estáveis para o precursor LZS nanoestruturado e as composições de LZS + Al₂O₃*

Suspensões aquosas concentradas dos pós das nanopartículas precursoras do sistema LZS e composições de LZS+Al₂O₃ foram preparadas por meio de agitação mecânica (IKA) variando as concentrações do conteúdo volumétrico de sólidos de 20 a 40 %, utilizando água deionizada como meio de dispersão. Em uma etapa posterior, as suspensões foram colocadas em moinho gira-jarros por 24h, para facilitar a desaglomeração das nanopartículas. Estas suspensões foram estabilizadas

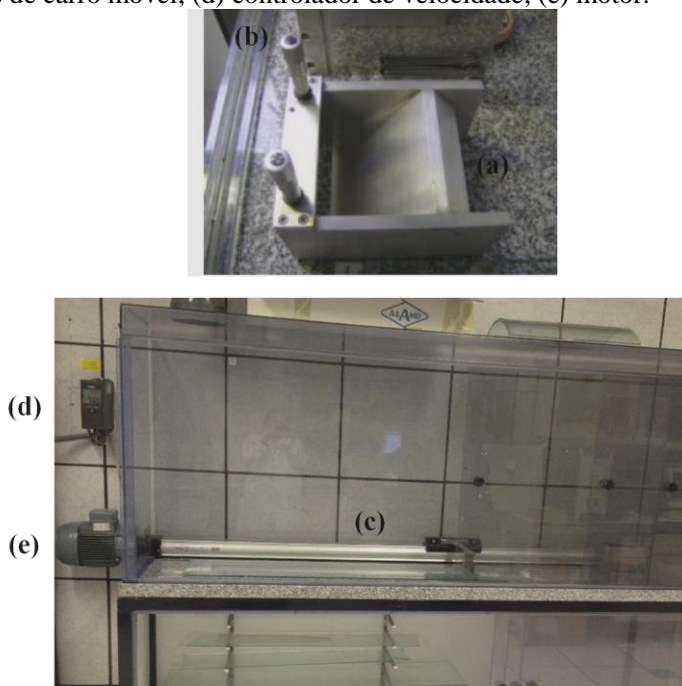
com um polieletrólito comercial (dispersante) à base de poliacrilato de amônio (Duramax D-3005, Rohm & Haas, EUA) adicionado em concentrações de 1 a 4 % em relação à massa seca de sólidos.

- *Colagem de fitas*

As suspensões estáveis do precursor do sistema LZS, bem como das composições de LZS + Al₂O₃, obtidas, por meio das diferentes rotas desenvolvidas e utilizadas neste trabalho, foram conformadas por colagem de fitas. A estas suspensões, foram adicionados, de forma gradativa, quantidades de ligante. O ligante utilizado foi uma emulsão acrílica de poli (metacrilato de metila), PMMA, (Duramax B-1000 Rohm & Haas, EUA), composto por 55% em massa de sólidos. A quantidade adicionada foi determinada por meio de estudo reológico específico a ser apresentado posteriormente. Para os pós do precursor vitrocerâmico, foi necessária a adição de um segundo ligante, PVA (Optapix PAF 35, Zschimmer-Schwarz, Alemanha, com 35% de matéria ativa). Após a homogeneização dos ligantes durante 1 h em um moinho de bolas de alumina (IKA RW 200 digital, Alemanha), as suspensões foram desgaseificadas durante 2 h, sob rotação lenta, isto é, 40 rpm.

A suspensão estável e com os aditivos já adicionados, foi colocada em um equipamento de colagem de fitas, e a obtenção das mesmas (fitas) se deu com um *tape caster* construído em laboratório com a abertura do *doctor blade* em espessuras de 200 µm, sendo o motor com frequência de 15 Hz e velocidade de avanço de 30 mm/s. As fitas, com largura de 10 mm e comprimento de 400 mm, foram obtidas com taxa de cisalhamento estimada em 150 s⁻¹. Um filme de poliéster do tipo Mylar foi utilizado como substrato às fitas o qual foi recoberto com uma fina camada de graxa de silicone para facilitar sua remoção. O processo de secagem foi realizado a temperatura ambiente dentro da máquina por 48 h. A Figura 21, mostra fotografias do dispositivo nivelador juntamente com a máquina de colagem em carro móvel utilizado para produzir as fitas cerâmicas.

Figura 21: (a) Dispositivo nivelador *doctor blade* utilizado na produção das fitas; (b) Micrômetros reguladores de altura; (c) equipamento de colagem em fitas de carro móvel; (d) controlador de velocidade; (e) motor.

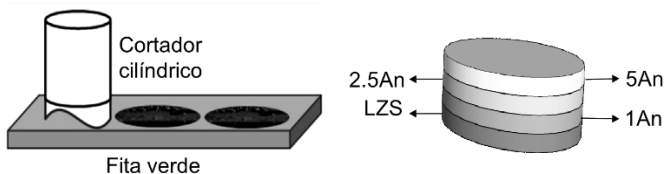


Fonte: Autora (2016).

3.2.2.3 Obtenção de materiais multicamadas

Materiais multicamadas foram preparados a partir dos materiais do sistema LZS e LZS+Al₂O₃ obtidos pela Rota A, cortando as fitas verdes em discos com 20 mm de diâmetro. Os discos obtidos foram laminados aplicando uma pressão manual e usando algumas gotas de água como agente de colagem, em temperatura ambiente. Foram obtidos materiais contendo 4 camadas e com o aumento gradual da concentração de alumina. A disposição dos diferentes laminados verdes formados a partir da laminação dos discos pode ser visto na Figura 22.

Figura 22: Desenho esquemático que mostra os passos de preparação e a configuração das multicamadas antes do processo de queima. (a) cortador cilíndrico; e (b) multicamadas com composição graduada.



Fonte: Autora (2016).

3.2.2.4 Obtenção de materiais bicamadas cerâmica/metal

Laminados retangulares (20 mm x 40 mm) bicamadas cerâmica/metal de materiais selecionados de cada uma das rotas de processamento, foram obtidos utilizando uma termoprensa (Schultz, PTH 15, Brasil) com controle de pressão em torno de 30 MPa e temperatura de 60 °C. Os metais utilizados foram substrato de silício (*wafers* de silício), tipo *p*, orientação (100), (Silicon Valley Microelectronics, Inc., EUA), e substrato de aço inoxidável AISI 316L (Suministros Industriales TXOFRE S.L.L., Espanha).

3.2.3 Processos de queima

- *Rota A:*

Os corpos de prova obtidos por prensagem do precursor vitrocerâmico LZS e composições de LZS + Al₂O₃, foram secos em estufa a 110 °C, por 2 h. Subsequentemente foram submetidos a processos de queima em forno convencional (H 70, Nabertherm, modelo com controlador P330, Alemanha), em temperaturas de 800, 850, 900 e 950°C, durante 30 min, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriados inercialmente até a temperatura ambiente.

Para o processo de queima das fitas deste mesmo material, foi necessária uma etapa de remoção da matéria orgânica com baixa taxa de aquecimento, isto é, 0,5 °C/min até 400 °C durante 120 min. A sinterização / cristalização foi realizada a 900 °C durante 30 min com uma

taxa de aquecimento relativamente baixa ($2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para evitar a deformação das fitas.

- *Rota B:*

Os corpos de prova obtidos por prensagem e por colagem de fitas, do precursor do sistema LZS nanoestruturado e as composições com Al_2O_3 , foram secos em estufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 2 h. Em uma etapa posterior, os corpos obtidos foram queimado sem forno convencional (H 70, Nabertherm, modelo com controlador P330, Alemanha) nas temperaturas de 900, 950, 1000 1050 e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante diferentes tempos (30, 120 min), com diferentes taxas de aquecimento ($1, 5$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e resfriados inercialmente até a temperatura ambiente. Além disso, um processo de queima não convencional, também foi utilizado. Para isso, os pós do precursor LZS nanoestruturado e suas composições com Al_2O_3 foram submetidos ao processo de queima utilizando-se a técnica de SPS. Inicialmente, os pós foram introduzidos em molde de grafite e prensados uniaxialmente a 10 MPa. Em seguida, os compactos obtidos foram introduzidos no SPS (HP D-25, FCT System GmbH, Alemanha) e aquecidos por corrente elétrica a uma taxa de $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob pressão de 80 MPa, até a temperatura de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ com duração de pulsos de 1 min. O monitoramento da temperatura de queima foi realizado com um pirômetro ótico, que mede a temperatura na parede do molde de grafite.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

Esta seção descreve as técnicas utilizadas para a caracterização das matérias-primas e formulações desenvolvidas.

As caracterizações foram realizadas com a finalidade de se obter informações que possibilitassem comparar as rotas de obtenção do sistema LZS (vitrocerâmico e nanoestruturado), quanto as suas propriedades químicas e físicas, estruturais e microestruturais e suas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas.

3.3.1 Caracterizações físicas e químicas

3.3.1.1 *Análise de distribuição de tamanho de partículas: Difração laser e Dispersão dinâmica de luz*

Para determinar o tamanho de partícula das matérias-primas utilizadas bem como determinar o tamanho de partícula do precursor

vitrocerâmico LZS após o processo de moagem, foram utilizadas duas técnicas distintas:

- A difração laser usada para determinar a faixa de tamanhos entre 0,20 e 880 μm (Mastersizer S, Malvern, Reino Unido).
- A dispersão dinâmica de luz usada para determinar a faixa de tamanhos entre 0,6 nm e 6 μm (Zetasizer Nano ZS, Malvern, Reino Unido). Neste caso, foram preparadas suspensões diluídas com 0,01 % em massa, utilizando, quando necessário, diferentes quantidades de dispersante e tempos de ultrassom.

3.3.1.2 Área superficial específica: Adsorção-dessorção de nitrogênio

Para determinar a área superficial específica das matérias-primas utilizadas, bem como do precursor vitrocerâmico obtido após o processo de moagem, foi utilizado o método BET (Monosorb Surface Area Analyzer MS-13, Quantachrome, EUA). Os materiais foram desgaseificados a 150°C durante 2 h.

3.3.1.3 Composição química: Fluorescência de raios X

A análise química da composição das matérias-primas utilizadas e composição do precursor do sistema LZS obtidos pelas diferentes rotas, foi realizada por meio da técnica de fluorescência de raios X (FRX, PW 2400, Philips, Holanda) com tubo de 3 kW e alvo de ródio. A fração de lítio foi determinada por absorção atômica (969, Unican, Reino Unido)

3.3.1.4 Determinação do potencial zeta: Velocimetria laser Doppler

O valor de potencial zeta (mV) das matérias-primas nanométricas utilizadas, bem como do pó vítreo (precursor vitrocerâmico) LZS, foi determinado pela técnica de velocimetria laser Doppler à temperatura de 25°C (Zetasizer Nano ZS, Malvern, Reino Unido). As medidas foram realizadas diluindo 1 g de cada composição em 1000 mL de água destilada, usando como eletrólito inerte o KCl 10^{-2} M e HCl e KOH (10^{-1} M) para alterar o pH. A partir da curva resultante do ensaio, foi possível definir o ponto de carga zero (PCZ), ou seja, o ponto onde as cargas superficiais se anulam e há floculação.

3.3.1.5 Análise reológica das suspensões

O estudo do comportamento reológico das suspensões dos precursores do sistema LZS obtidos pelas diferentes rotas, bem como das composições de LZS + Al₂O₃, foi realizado em um reômetro (Haake RS 50, Thermo Electron, Alemanha), com configuração de sensor duplo cone/prato (DC60/2, Thermo Haake, Alemanha) que requer um volume de amostra entre 5 e 10 mL. Esse método de medida consiste em três etapas no modo de velocidade (cisalhamento) a uma temperatura constante de 25 °C.

Inicialmente, produziu-se um incremento linear de velocidade de cisalhamento de 0 a 1000 s⁻¹ em 3 min. Em uma segunda etapa, estabeleceu-se um patamar de velocidade de cisalhamento de 1000 s⁻¹ durante 120 s, e então, em uma terceira etapa, promoveu-se uma diminuição da velocidade de cisalhamento de 1000 até 0 s⁻¹ em 300 s.

Assim, curvas de fluxo foram determinadas para avaliação da estabilidade das suspensões. Foram estudadas as condições ótimas de dispersão, em função de parâmetros como quantidade de sólidos em suspensão, proporção de dispersante, tempo de homogeneização, dispersão em ultrassom e proporção de ligantes.

3.3.1.6 Variação dimensional e densificação

A fim de determinar a retração térmica linear dos precursores do sistema LZS obtidos pelas diferentes rotas, bem como das composições de LZS + Al₂O₃, foram utilizados cinco corpos de prova, de cada composição conformada por prensagem uniaxial e colagem de fitas, para cada condição de tratamento térmico. As dimensões dos corpos de prova foram medidas antes e depois do processo de queima, com auxílio de um paquímetro digital (CD-6" CSX-B, Mitutoyo, EUA) com 0,01 mm de resolução. A retração térmica linear foi calculada por meio da Equação 3.

$$R_t = \left(\frac{D_f - D_i}{D_i} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação (3)}$$

Onde R_t é a retração térmica linear diametral (%), D_i é a medida do diâmetro da amostra não tratada termicamente (mm) e D_f é a medida do diâmetro da amostra tratada termicamente (mm).

A densidade aparente, a verde e após tratamento térmico, foi medida aplicando-se o princípio de Arquimedes com imersão em água a 25 °C, (Shimadzu Ax200 equipado com kit para medição da densidade SMK 401). A densidade real de cada amostra foi determinada por picnometria ao gás

hélio (AccuPyc 1340, Micromeritics, USA). A densidade relativa foi calculada, relacionando as medidas de densidade aparente e real das amostras conforme a Equação 4.

$$D_{\text{rel}} = \left(\frac{D_{\text{ap}}}{D_{\text{real}}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação (4)}$$

Onde D_{rel} é a densidade relativa (%), D_{ap} é a densidade aparente (g/cm^3) e D_{real} é a densidade real ou verdadeira do sólido (g/cm^3).

3.3.2 Caracterizações térmicas

3.3.2.1 Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG)

Amostras dos precursores do sistema LZS obtidos pelas diferentes rotas, bem como das composições de LZS + Al_2O_3 foram submetidos a ensaios de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) (SDT Q600, TA Instruments, EUA). A partir dessas análises térmicas, foi possível determinar as temperaturas, de cristalização (T_c) e de fusão (T_f), e as transformações físicas e químicas que ocorrem com os materiais, quando tratados termicamente. As análises foram realizadas em atmosfera oxidante (ar), com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em um intervalo de temperatura compreendido entre 25 e $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, usando-se um cadinho de platina vazio como material de referência.

3.3.2.2 Dilatometria

A curva de expansão térmica do vidro de LZS (precursor vitrocerâmico) não tratado termicamente, na forma de um bastão (~5 mm de comprimento com 5 mm de diâmetro) foi obtida em um dilatômetro (DIL 402 C, Netzsch, Alemanha) e foi utilizada para determinar o coeficiente de expansão térmica linear (CET) do vidro LZS, na faixa de temperatura de 26- $500 \text{ }^\circ\text{C}$, e as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de amolecimento dilatométrico (T_s). O ensaio foi realizado em atmosfera oxidante (ar) a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os precursores do sistema LZS, obtidos pelas diferentes rotas, bem como das composições de LZS + Al_2O_3 , foram submetidos a ensaio de dilatometria em um dilatômetro óptico (ODHT, Expert System Solution, Misura, Itália) onde foram obtidas as curvas de retração térmica. As amostras foram aquecidas até a fusão, com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera oxidante (ar). A partir dessas curvas, foi possível

determinar as temperaturas de início e de fim do processo de densificação, em termos de retração, das composições formuladas.

3.3.3 Caracterizações estruturais e microestruturais

3.3.3.1 Análise estrutural

Por meio da técnica de difração de raios X foi possível realizar as análises qualitativas e quantitativas das fases cristalinas, e tamanho de cristalito.

Para investigar a natureza amorfa do precursor vitrocerâmico LZS e investigar as fases cristalinas formadas após as diferentes condições de tratamento térmico do precursor vitrocerâmico LZS obtidos pelas diferentes rotas, bem como das composições de LZS + Al₂O₃, foi utilizado um difratômetro de raios X (X'Pert, Philips) acoplado a um tubo de cobre (radiação CuK α), potência de 40 kV e 30 mA. As condições de ensaio foram: passo de 0,02°, tempo de passo de 1s e intervalo de medida em 2 θ , de 3 a 80°. Para identificação das fases cristalinas formadas, foi utilizado o banco de dados JCPDS.

Os tamanhos de cristalito, para os materiais nanoestruturados (D), foram calculados utilizando a Equação 5 de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \text{Equação (5)}$$

Sendo k uma constante cujo valor é 0,9999, λ o comprimento de onda da radiação incidente utilizada, β a largura da meia altura em radianos do pico mais intenso e θ o ângulo de Bragg em graus.

A quantificação relativa das fases cristalinas presentes nos materiais obtidos pelas diferentes rotas, após tratamentos térmicos, teve como base o método de Rietveld [145]. Ao contrário de outros métodos utilizados na quantificação de fases cristalinas, o método de Rietveld utiliza todo o intervalo angular do padrão de difração, aumentando a precisão do refinamento, uma vez que minimiza problemas devido à sobreposição de picos. As diferenças entre os dois difratogramas são calculadas segundo o método dos mínimos quadrados, sendo essa diferença minimizada à medida que o modelo teórico se aproxima das características da estrutura [146, 147]. Os dados cristalográficos foram encontrados, com um bom grau de aproximação, em tabelas internacionais de cristalografia e arquivos ICSD. Com os dados de cada fase individual, e com o auxílio do programa computacional X'Pert High Score Plus[®], simulou-se o espectro teórico das

fases cristalinas presentes no material. No entanto, ele considera o material como estando 100% cristalizado, o que não se aplica aos materiais vitrocerâmicos em estudo. Os teores aqui identificados serão denominados teores relativos, uma vez que não foi quantificada a parte amorfa do material.

3.3.3.2 Microestrutura: Microscopia eletrônica de transmissão (MET), e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliar características morfológicas do precursor do sistema LZS nanoestruturado, Rota B, após o processo liofilização e calcinação, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão (JEM 2011, JEOL, Japão), com intensidade de 100 kV. As amostras foram dispersas em acetona durante 10 min de ultrassom.

Para avaliar características, morfológicas após o processo de moagem do precursor vitrocerâmico do sistema LZS, Rota A, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura MEV (JSM-6701F, Jeol, Japão).

As micrografias da microestrutura formada após o processo de queima do precursor vitrocerâmico LZS obtidos pelas diferentes rotas, bem como das composições de LZS + Al₂O₃, conformadas por tanto por prensagem uniaxial quanto por colagem de fitas, foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura, MEV, (JSM-6701F, Jeol, Japão). Amostras das superfícies de fraturas foram recobertas com um fino filme de ouro (Au) e, então, levados ao MEV para análise da microestrutura.

Para avaliação da compatibilidade química e termomecânica dos laminados bicamada, foi analisada em MEV a seção transversal polida dessas amostras, verificando-se a existência ou não de defeitos como trincas e delaminações junto as suas interfaces.

3.3.4 Medidas de propriedades

As propriedades elétricas (condutividade elétrica, constante dielétrica e tangente de perda), mecânicas (dureza e módulo de Young) e térmicas (condutividade térmica e CET) dos materiais sinterizados nas melhores condições selecionadas ao longo do trabalho, foram avaliadas e correlacionadas com a estrutura e microestrutura dos materiais obtidos. Foram avaliadas as propriedades dos materiais vitrocerâmicos LZS e as composições obtidas com LZS+Al₂O₃, produzidos pela Rota A, queimados a 900 °C por 30 min. Para os compósitos produzidos pela Rota B, foram avaliadas as propriedades para os compósitos queimados por queima convencional a 1000 °C por 120 min e por SPS a 850 °C por 1 min. As

propriedades foram avaliadas nos compósitos conformados por prensagem uniaxial.

3.3.4.1 *Propriedades térmicas*

A condutividade térmica (k) foi medida por meio do equipamento TCi Thermal Conductivity Analyzer (C-Therm Technologies). A medida é realizada em temperatura ambiente e baseada na norma ASTM D 7984 [148]. Utiliza um sensor de reflectância de calor de apenas um lado da amostra, onde se aplica uma fonte de calor constante e momentânea. As amostras tiveram as faces lixadas e polidas. Foram realizadas 5 medidas em cada face das amostras.

O coeficiente de expansão térmica linear (CET) foi calculado a partir de curvas de expansão térmica produzidas em um dilatômetro de contato (402 EP, Netzsch Gerätebau) a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera oxidante (ar). O coeficiente de expansão térmica linear foi calculado no intervalo de temperatura compreendido entre 26 e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.4.2 *Propriedades elétricas*

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em atmosfera de ar sobre uma amostra cilíndrica ($6,5\text{ mm}$ de diâmetro x 3 mm de altura) recoberta em ambas as faces por pasta de platina como eletrodo. Para garantir maior aderência da pasta de platina, a amostra foi calcinada a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (As amostras queimadas por SPS, foram calcinadas a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Os fios terminais de platina, em contato com os eletrodos de platina, foram conectados aos terminais de contato de um potenciostato (Agilent 4294A). As medidas elétricas foram realizadas utilizando uma sonda de duas pontas, na faixa de frequência entre 1 MHz e 10 Hz com amplitude de 50 mV em um intervalo de temperatura compreendido entre 300 e $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ com incrementos de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. É importante salientar que para temperaturas abaixo de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ não foi possível obter a curva de impedância com precisão, pois a condutividade eléctrica é muito baixa em relação aos efeitos do eletrodo.

Com estas medidas, obtém-se um gráfico de Z'' (parte imaginária da impedância) por Z' (parte real da impedância), chamado de plano complexo da impedância. O gráfico Z'' x Z' é um semicírculo, cuja interseção, a baixas frequências, com o eixo dos reais (Z') fornece a resistência da amostra. Os espectros de impedância adquiridos foram analisados

utilizando o software de ZVIEW®. A resistência (R), por sua vez, é convertida em resistividade (ρ) conforme Equação 6:

$$\rho = R \frac{L}{S} \quad \text{Equação (6)}$$

Em que S é a área (cm) recoberta da superfície da amostra, e L a espessura da amostra (cm). A partir do cálculo da resistividade, finalmente, é possível obter a condutividade elétrica (σ), por meio da Equação 7:

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

Posteriormente, é possível calcular a energia de ativação do material, ou seja, a energia necessária para o transporte da espécie condutora do material, neste caso, os íons. Esta energia é calculada a partir da equação de Arrhenius[149]($\log \sigma(\text{S.cm}^{-1})$) versus $1000/T$ (K^{-1}), descrita na Equação 8:

$$\ln(\sigma \cdot T) = \frac{-E_a}{kT} \quad \text{Equação (8)}$$

Onde E_a é a energia de ativação para o processo de condução[150].

Medidas de constante dielétrica (ϵ_r) e tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) foram realizadas em equipamento de medidas LCR E4980A (Keysight) utilizando o Test Fixture específico para medição da constante dielétrica 16451B (Keysight) em frequências de 1 MHz, a temperatura ambiente.

O princípio de funcionamento do ensaio baseia-se na aplicação da amostra como um capacitor dentro de um circuito fechado, onde é medido a capacitância e o fator de dissipação da amostra sob determinada tensão. Devido à geometria dos eletrodos e da amostra, é possível calcular a constante dielétrica por meio da Equação 9:

$$\epsilon_r = \frac{C_p \cdot d}{(\pi \cdot D)^2} \cdot \epsilon_0 \quad \text{Equação (9)}$$

Onde ϵ_r é a constante dielétrica do material, ϵ_0 a constante dielétrica do meio (neste caso ar: $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A}\cdot\text{s/V}\cdot\text{m}$), C a capacitância paralela equivalente; d, a espessura da amostra e D o diâmetro do eletrodo interno.

3.3.4.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas avaliadas para os materiais sinterizados foram a dureza e o módulo de elasticidade longitudinal, ou módulo de Young (E). Os ensaios foram realizados por técnicas de indentação instrumentadas. Essa técnica é capaz de determinar os valores de dureza dos materiais em volumes nanométricos de material sem a necessidade de observar a imagem impressa pelo indentedor. Os equipamentos trabalham em uma escala de cargas entre 102 e 10⁻⁵ g. A técnica é fundamentada no Cálculo da dureza por meio do registro das curvas de carga-descarga (curvas P-h) do ensaio e da profundidade alcançada (h_{\max}) pelo indentedor.

O ciclo de carregamento de um teste típico nanoindentação para determinar a dureza e módulo de elasticidade, é realizada em várias etapas: (a) o indentedor é penetrado sobre a superfície da amostra até que esta seja detectada mediante um sinal e uma sensibilidade pré-definida, (b) o indentedor penetra a amostra mediante um aumento de carga até a profundidade ou carga programada. (c) a carga é mantida durante alguns segundos para permitir que ocorra toda a deformação plástica, (d) se descarrega registrando toda a recuperação elástica até aproximadamente 90% da carga e, (e) se mantém novamente a carga constante durante uns segundos. Esta serve para determinar o desvio térmico por meio do cálculo da inclinação deste trecho da curva.

Dureza (H) e módulo de elasticidade (E) foram analisadas utilizando um nanoindentador (G-200, Agilent Technol., Santa Clara, CA) em uma profundidades máxima de 2000 nm com um indentedor de geometria Berkovich, previamente calibrado com sílica. A rigidez de contato (S) foi determinada mediante a técnica CSM (do inglês, *Continuous Stiffness Measurement*), que permite calcular os perfis de dureza e módulo de elasticidade longitudinal em profundidade. A amplitude de oscilação foi programada em 2 nm com uma frequência de 45 Hz.

Foram realizadas 16 indentações, com espaçamento de 100 μm entre elas, dispostas numa matriz (4 x 4) para todas as amostras analisadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo reporta e discute os resultados obtidos neste trabalho de tese de doutorado.

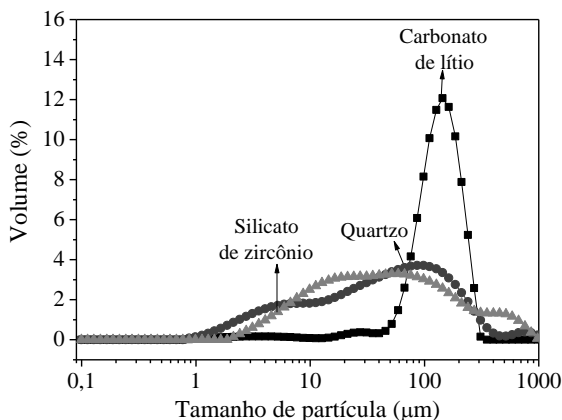
4.1 CARACTERIZAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 Matérias-primas utilizadas para fusão do precursor vitrocerâmico

A manufatura de vidros e fritas requer uma faixa de tamanho de partículas específica para assegurar uma maior homogeneidade do fundido já que estes influenciam no tempo de fusão dos vidros e fritas. Partículas com tamanhos excessivamente grandes farão com que a fusão ocorra mais lentamente em relação às partículas com tamanhos menores, resultando em maior tempo de fusão e ainda em partículas não fundidas, originando defeitos no produto final. Por outro lado, partículas excessivamente pequenas resultam em um pó muito reativo, resultando em uma rápida fusão dessas partículas com relação às demais, prejudicando a homogeneidade do fundido. Uma especificação típica de matérias-primas para utilização na produção de vidros e fritas, basicamente, requer 90 % das partículas entre 500 e 125 μm , com até 3 % entre 500 e 710 μm . Recomenda-se evitar partículas com tamanhos maiores que 710 μm e menores que 63 μm [151, 152].

A Figura 23 mostra as curvas de distribuição de tamanhos de partículas para os pós das matérias primas utilizadas para a obtenção das fritas do precursor vitrocerâmico do sistema LZS e a Tabela 8 mostra a distribuição dos diâmetros (d_{10} , d_{50} e d_{90}).

Figura 23: Curvas de distribuição de tamanhos de partículas para os pós das matérias primas utilizadas para a obtenção das fritas do precursor vitrocerâmico.



Fonte: Autora (2016).

Tabela 8: Distribuição dos diâmetros (d_{10} , d_{50} e d_{90}) das partículas das matérias-primas.

$d_{(\mu\text{m})}$	Li_2CO_3	Quartzo	Zr_2SiO_4
d_{10}	74,7	4,5	8,62
d_{50}	143	58	64
d_{90}	232	215	306

Fonte: Autora (2016).

É possível observar pela análise da Figura 23 e da Tabela 8, distribuição de tamanho de partícula das matérias primas, que o d_{50} das partículas de Li_2CO_3 , quartzo e Zr_2SiO_4 é de 143, 58, 64 μm respectivamente. Além disso, 90% das partículas estão abaixo de 232, 215 e 306 μm , e apenas 10% das partículas tem tamanhos abaixo de 74,7, 4,5 e 8,62 μm , respectivamente. Pode-se dizer, de modo geral, que o tamanho e distribuição das partículas das matérias-primas utilizadas, se mostraram adequadas para fabricação de vidros e fritas, já que estão no limite de tamanhos recomendados para a fusão de vidros. Desta forma, as matérias primas puderam ser utilizadas no estado de fornecimento, não necessitando passar por etapas adicionais como moagem e/ou peneiramento.

4.1.2 Matérias-primas utilizadas para obtenção do precursor nanoestruturado

A Tabela 9 mostra os tamanhos de partícula (d_{50}) e as áreas superficiais específicas medidas para as nanopartículas comerciais (ZrO_2 e SiO_2) utilizadas para obtenção do precursor do sistema LZS nanoestruturado.

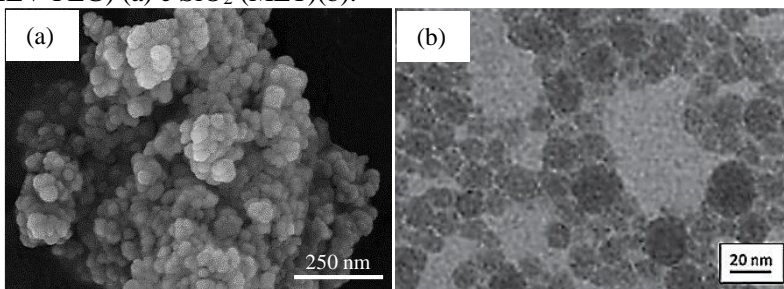
Tabela 9: Tamanho de partícula (d_{50}) e áreas superficiais específicas medidas para as nanopartículas comerciais de ZrO_2 e SiO_2 .

Amostra	Tamanho de partícula d_{50} (nm)	Área de superfície específica (m^2/g)
Zircônia	53	53,2
Sílica	15	205

Observa-se, pela análise da Tabela 9, que as nanopartículas comerciais possuem, de fato, tamanhos nanométricos e alta área superficial específica. Os valores medidos de 53 nm e 53,2 m^2/g , de d_{50} e área superficial para a ZrO_2 e 15 nm e 205 m^2/g para a SiO_2 estão de acordo com os valores fornecidos pelo fabricante.

A Figura 24 mostra o aspecto morfológico das nanopartículas de ZrO_2 (MEV-FEG) e SiO_2 (MET), onde pode-se confirmar, observando as partículas primárias, o tamanho nanométrico das mesmas.

Figura 24: Micrografia do aspecto morfológico das nanopartículas de ZrO_2 (MEV-FEG) (a) e SiO_2 (MET)(b).



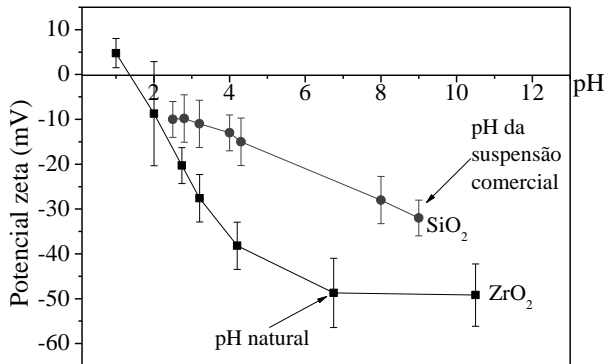
Fonte: Autora (2016)

A determinação do potencial zeta das nanopartículas é fundamental para o entendimento sobre a estabilidade da suspensão a ser preparada. É necessário conhecer o ponto isoelétrico (PIE) das matérias-primas, que é o ponto que equivale à neutralização das cargas positivas e negativas para

óxidos puros. Além disso, para que ocorra a dispersão dos óxidos precursores do sistema LZS é necessário que as forças de repulsão entre as partículas, superem as forças de atração.

A Figura 25, mostra o comportamento do potencial zeta das nanopartículas de zircônia e de sílica com a variação do pH.

Figura 25: Comportamento do potencial zeta das nanopartículas de zircônia e de sílica com a variação do pH.



Fonte: Autora (2016)

Pode-se perceber, a partir da análise da Figura 25, que o valor encontrado para o PIE para o ZrO₂ foi de aproximadamente 2. Para valores de pH maiores que 2, observou-se que o valor de potencial zeta aumenta continuamente até o pH 7, mantendo-se constante até o valor limite medido a pH 10. Para esses valores de pH, o potencial zeta é maior que -40,0 mV, indicando que, nessas condições de pH é possível preparar suspensões estáveis com as nanopartículas comerciais de ZrO₂.

Para as nanopartículas de SiO₂, pode-se perceber, que o PIE não chegou a ser medido, mas está próximo de pH 1. Além disso, o potencial zeta aumenta continuamente com o incremento do pH até o valor medido de pH 9, com potencial zeta superior a -30mV, indicando uma estabilidade das nanopartículas comerciais de SiO₂ a este pH. Como pode ser observado, as partículas de SiO₂ estão carregadas negativamente a qualquer pH, o que sugere a presença de moléculas adsorvidas na superfície da sílica, necessárias para manter as partículas dispersas na suspensão coloidal comercial utilizada. A superfície das partículas de sílica nanométrica coloidal vêm sendo estudadas [126], observando-se que existe uma

estabilização estérica, correspondente a uma camada de polímero adsorvida na superfície de aproximadamente 1 nm de espessura.

O alto valor de potencial zeta para as nanopartículas indica elevada estabilidade das mesmas quando em suspensão, em pHs acima de 7, pois as partículas carregadas se repelem e essa força supera a tendência natural à agregação. Isso permite que, ao fazer a mistura em suspensão dessas nanopartículas, tanto a ZrO_2 quanto a SiO_2 já se encontram eletrostericamente estabilizadas, evitando formação de aglomerados ou heterocoagulação.

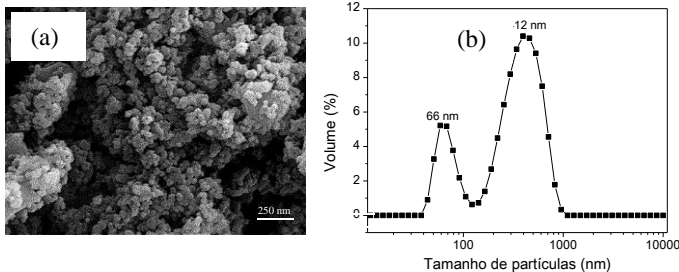
Na solução de acetato de lítio, a qual foram adicionadas as nanopartículas de SiO_2 e de ZrO_2 , houve uma contribuição dos íons OH^- para o aumento do pH da suspensão final. De fato, o pH medido para a solução resultante foi de 11, facilitando assim, em uma etapa posterior, a efetividade da síntese dos precursores do sistema LZS por dispersão das nanopartículas.

4.1.3 Matérias-primas utilizadas para as composições de LZS+ Al_2O_3

Trabalhos anteriores [28, 29] demonstraram que a incorporação de partículas submicrométricas de Al_2O_3 à matriz vítrea de LZS resultaram em efetivas reduções do CET dos compósitos sinterizados obtidos. A Figura 24 mostra a micrografia (MEV) e a curva de distribuição de tamanhos de partículas da alumina comercial W 470 x, denominada submicrométrica.

No entanto, a alumina submicrométrica, é de fato, uma mistura de alumina coloidal (partículas primárias de 66 nm) e partículas submicrométricas de corundum (412 nm), e tem, portanto, uma distribuição bimodal de tamanho de partícula, como pode ser visto na Figura 26(a) e (b). A área superficial específica medida por BET foi de $37 \text{ m}^2/\text{g}$.

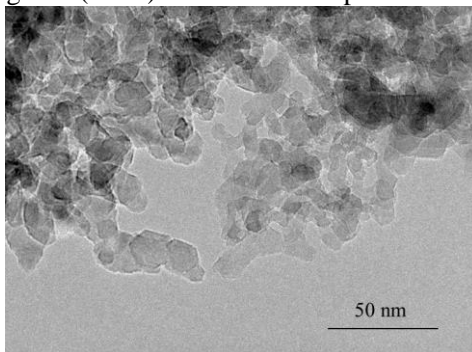
Figura 26: (a) Micrografia (MEV) e (b) distribuição do tamanho de partículas da Al_2O_3 submicrométrica.



Fonte: Autora (2016)

A alumina nanométrica utilizada, (Aloca), apresenta, de fato, tamanho de partícula (d_{50}) de ~ 13 nm e superfície específica medida por BET de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. A Figura 27 mostra a micrografia das nanopartículas de Al_2O_3 , onde é possível confirmar o tamanho nanométrico por meio da observação das partículas primárias das mesmas. Mais caracterizações comprovando o tamanho nanométrico desta Al_2O_3 comercial são encontradas na literatura [126, 153].

Figura 27: Micrografia (MET) mostrando nanopartículas de Al_2O_3 .



Fonte: Autora (2016).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS PRECURSORES DO SISTEMA LZS

4.2.1 Rota B: Síntese dos precursores do sistema LZS por dispersão de nanopartículas

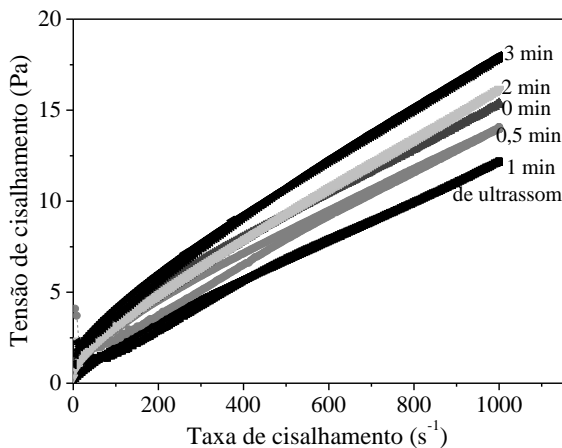
Antes de passar para a descrição referente aos pós precursores do sistema LZS, é necessário o entendimento da nova rota de síntese proposta para estes materiais.

Nesta síntese, é necessário que as partículas sejam estáveis em suspensão, e para isso é preciso trabalhar em pHs extremos. Como pode ser observado, de acordo com o potencial zeta das nanopartículas já apresentado na Figura 25, pHs básicos são requeridos para manter as partículas estáveis, ou seja, com o mínimo de aglomeração.

A síntese foi conduzida a temperatura ambiente, e foram testados, previamente, vários ácidos, orgânicos e inorgânicos, buscando-se sempre a melhor alternativa para se obter os íons Li^+ dispersos, e que a solução em que se encontrassem estivesse em pH básico para que não prejudicasse a estabilização das nanopartículas de SiO_2 e ZrO_2 , de modo a se obter uma suspensão estável de precursores de LZS. A partir deste estudo prévio, concluiu-se que quanto maior a força do ácido, pior é o processo de estabilização das partículas, já que íons H^+ são liberados para o meio e com isso, o pH da suspensão final se torna ácido, desestabilizando as nanopartículas de SiO_2 e ZrO_2 . Portanto, a melhor alternativa é a utilização de um ácido orgânico fraco, que ao reagir com o carbonato de lítio e hidrolisar, torna-se um sal de acetato, que ao hidrolisar, gera uma base forte como desejado. Assim, optou-se pelo ácido acético glacial.

Para atingir a solubilidade da quantidade em massa de carbonato de lítio necessária para obter-se a composição química do LZS, foi necessário estabelecer uma solução de 5 mol.L^{-1} de ácido acético glacial. Após a estabilização da reação e a adição das nanopartículas de zircônia e, posteriormente, as nanopartículas de sílica, a estabilidade da suspensão foi avaliada por meio das suas curvas de fluxo, conforme pode ser visualizado na Figura 28.

Figura 28: Curvas de fluxo para a suspensão dos precursores do sistema LZS obtidos via síntese por dispersão.

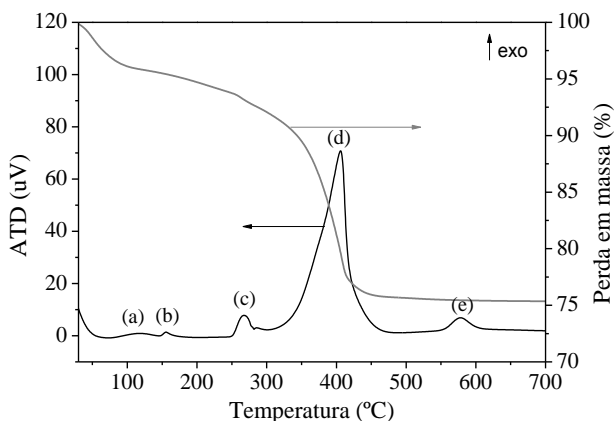


Fonte: Autora (2016)

É possível observar pela análise da Figura 28 que a suspensão obtida, contendo os precursores do sistema LZS, possui baixa viscosidade, além de não possuir histerese, nem sinais de aglomeração. A dispersão com ultrassom por 1 min foi eficaz para desfazer aglomerados fracos entre as partículas, já que 2 min de ultrassom produz a reaglomeração das partículas.

Os pós, obtidos por liofilização, a partir dessas suspensões, foram submetidos à análise térmica diferencial a fim de verificar a temperatura de tratamento térmico (calcinação) para eliminação dos aditivos orgânicos utilizados tanto nas nanopartículas comerciais, quanto para os aditivos empregados durante a síntese (acetato). A Figura 29 mostra as curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica.

Figura 29: Curvas de análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica de composição do sistema LZS obtidos via síntese por dispersão de nanopartículas (ROTA B).



Fonte: Autora (2016).

É possível observar, pela termogravimetria (TG) apresentada na Figura 29, que há uma perda de massa total de aproximadamente 25 %. A primeira etapa desta perda em massa corresponde a 4 % e ocorre na faixa de temperatura de 30 a 100 °C, e se refere à eliminação da umidade presente no material. Na faixa de temperatura de 100 a 300 °C é possível observar uma perda de massa de 4 %, que está acompanhada de três eventos exotérmicos ((a), (b) e (c)), e pode estar relacionado, além da desidratação da amostra, a combustão do ácido acético [154]. Nas temperaturas compreendidas entre 300 e 550 °C, altera-se a inclinação da curva de TG, denotando-se uma perda em massa mais vigorosa. Acompanhando tal perda de massa de 17 %, observa-se um pico exotérmico intenso com máximo em 405 °C, que corresponde, principalmente, à eliminação das moléculas dos aditivos orgânicos utilizados na obtenção e estabilização da suspensão coloidal da sílica (SiO_2) [126]. A partir dessas observações, foi possível decidir sobre a temperatura de calcinação dos pós, para eliminar todos os resíduos orgânicos existentes, que poderiam prejudicar na sinterização dos mesmos. Posteriormente, a 580 °C, pode ser observado um pico exotérmico, que pode estar relacionado a um evento de cristalização, provavelmente de fases contendo silicatos de lítio.

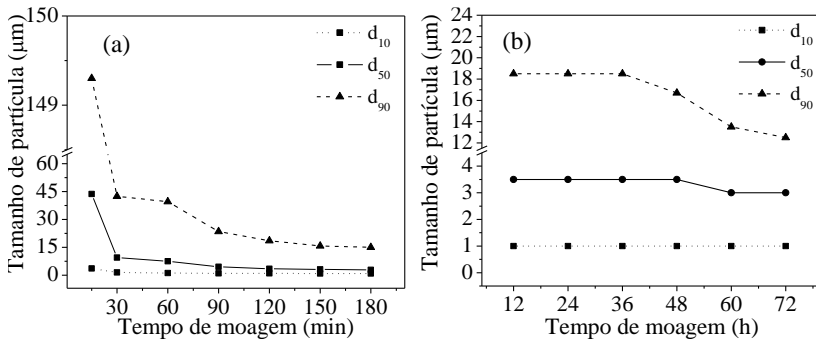
Com base nos resultados de ATD/TG, foi possível definir a temperatura de calcinação dos pós precursores do sistema LZS em 600 °C, já que a partir desta temperatura não há mais materiais orgânicos que

possam prejudicar as etapas subsequentes de processamento. A taxa de aquecimento selecionada foi relativamente lenta ($0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), e o tempo de permanência, na temperatura selecionada, fixado em 4 h, para garantir que os 25 % de materiais orgânicos presentes possam ser eliminados.

4.2.2 Tamanho de partícula e morfologia dos pós

A caracterização dos pós do precursor vitrocerâmico do sistema LZS (vidro), obtido pela Rota A, iniciou com o estudo da eficiência de moagem das fritas. A Figura 30 apresenta os valores de tamanho de partícula (d_{10} , d_{50} e d_{90}) em função do tempo de moagem do pó do precursor vitrocerâmico LZS a seco (Figura 30 (a)) e a úmido (moagem a úmido após 120 min de moagem a seco) (Figura 30(b)).

Figura 30: Valores de tamanhos de partícula (d_{10} , d_{50} e d_{90}) referentes a pós do precursor vitrocerâmico LZS em função do tempo de moagem a seco.



Fonte: Autora (2016).

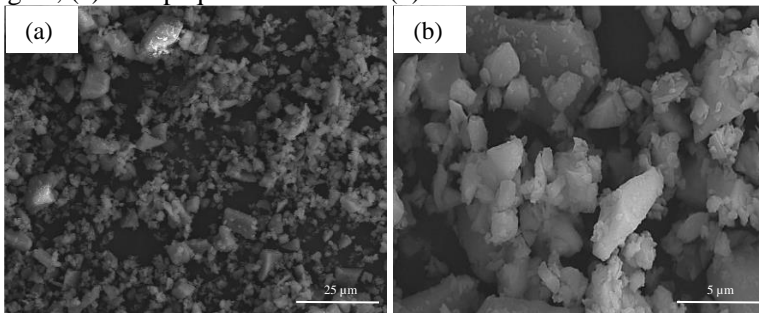
Na Figura 30(a) é possível observar, claramente, o efeito que o tempo de moagem a seco na cominuição das partículas. Percebe-se que o aumento do tempo de moagem do precursor vitrocerâmico LZS resulta em menores tamanhos de partículas até o tempo de 120 min, mantendo-se constante até o tempo de 180 min para todos os diâmetros médios de partículas. Com 15 min de moagem o pó apresentou d_{90} e d_{50} de 150 e 44 µm, respectivamente. Após 120 min de moagem o d_{90} e d_{50} observado foram, respectivamente, 18,5 e 3,5 µm. Sendo assim, o tempo mais eficiente e selecionado para moagem a seco foi de 120 min. Ainda a fim de estreitar a distribuição de tamanhos de partículas e diminuir o d_{90} das partículas, o pó moído por 120 min a seco foi então moído a úmido e os valores dos tamanhos das partículas são mostrados na Figura 30(b). É

possível perceber que o d_{90} manteve-se constante até 36 h de moagem, e diminuiu de 18 para 14 μm quando o tempo de moagem passa de 36 para 60 h. Isso acontece porque a moagem a úmido atua no sentido de fragmentar preferencialmente as partículas maiores e, estreitando assim, a distribuição de tamanhos de partículas. Esse nível de tamanhos de partículas contribui para aumentar a superfície específica das partículas e, portanto, aumentar a reatividade durante a queima. Tempos maiores que 60 h de moagem já não são mais eficientes.

Deste modo, após a moagem, os pós do precursor vitrocerâmico do sistema LZS utilizado possuem tamanho de partícula d_{50} de 3,5 μm , e área superficial específica de 2,5 m^2/g .

A Figura 31 mostra o aspecto morfológico apresentado pelo pó vítreo precursor do sistema LZS após o processo de moagem.

Figura 31: Micrografias (MEV) mostrando a morfologia do pó vítreo do precursor do sistema LZS obtido pela Rota A, após o processo de moagem, (a) com pequeno aumento e (b) com maior aumento - detalhe.

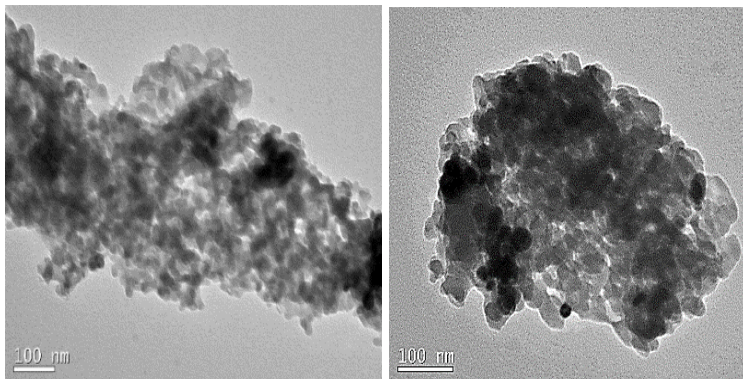


Fonte: Autora (2016).

A partir da análise das micrografias da Figura 31, pode ser observada a presença de partículas com perfil angular e com valores de diâmetro médio variando entre 2 e 8 μm , o que está em bom acordo com as medidas de distribuição de tamanhos de partículas.

A Figura 32 mostra imagens de alta resolução, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, onde foi possível visualizar as partículas primárias dos pós calcinados do precursor nanoestruturado LZS obtido pela Rota B. Por meio das imagens obtidas foram medidos os tamanhos (diâmetros) médios dos pós do precursor LZS nanoestruturado, com auxílio de Software SizeMeter, a fim de confirmar o tamanho das partículas nanométricas.

Figura 32: Micrografias (MET) mostrando o aspecto morfológico e relação dimensional de tamanhos (diâmetros) médios das partículas dos pós do precursor LZS nanoestruturado.



Fonte: Autora (2016)

Pode-se observar, pela análise das micrografias da Figura 32, que o pó do precursor LZS nanoestruturado, é, de fato, formado por partículas primárias de cerca de 25 nm. Pode-se observar também que há formação de aglomerados. De fato, para materiais nanoestruturados, há uma maior tendência a formação de aglomerados de nanopartículas devido aos seus pequenos tamanhos de partículas e grande área de contato entre os constituintes nanométricos. Os aglomerados estão relacionados com a área superficial que as partículas apresentam, e podem ocorrer quando as partículas são ligadas por forças eletrostáticas como a de van der Waals, e os agregados por fortes ligações resultantes de processos de calcinação, fusão e reação química [155, 156].

4.2.3 Análise química

A Tabela 10 apresenta os resultados das análises químicas referentes aos precursores do sistema LZS, obtido pelas diferentes Rotas, isto é, do precursor vitrocerâmico e do precursor nanoparticulado. Como pode ser verificado, para o precursor vitrocerâmico, obtido pela Rota A, existe uma pequena diferença entre os valores de composição química teórica e analisada do pó de vidro LZS. Pode-se observar uma pequena diminuição nos valores percentuais referentes ao óxido de lítio, provavelmente em decorrência da evaporação deste no momento da fusão. No caso do óxido de alumínio, a contaminação pode estar associada ao processo de moagem

do pó de vidro, já que nesse processo foram utilizados esferas e jarro de alumina.

Tabela 10: Composição química dos precursores do sistema LZS vitrocerâmico e nanoestruturado.

Óxidos constituintes	Composição (%massa)			
	Teórica[111]	Precursor Vitrocerâmico	LZS	Precursor Nanoestruturado
Al ₂ O ₃	---	0,95	---	---
CaO	---	0,05	---	---
Fe ₂ O ₃	---	0,05	---	---
Li ₂ O	9,56	8,63		9,16
Na ₂ O	---	0,05		0,51
SiO ₂	68,1	68,02		67,85
TiO ₂	---	0,05		---
ZrO ₂	22,4	22,20		22,48
Total	100,0	100,00		100,00

Fonte: Autora (2016)

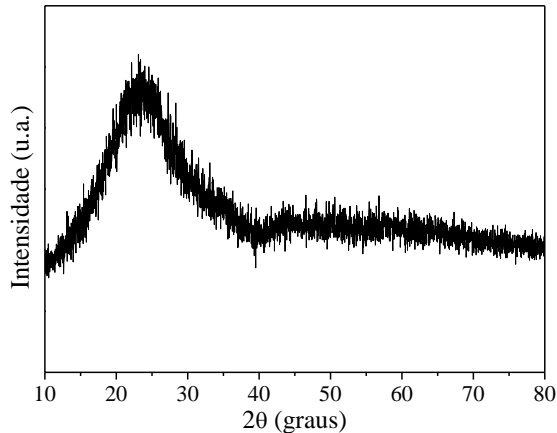
Da mesma forma, pode ser verificado, pela análise da Tabela 10, que para o precursor do sistema LZS nanoestruturado, obtido pela Rota B, é possível observar uma pequena diferença na quantidade de óxido de lítio. Este fato, pode ter ocorrido já que o lítio está livre no meio aquoso e pode ser fisicamente arrastado durante a sublimação do gelo na etapa de liofilização. No caso do óxido de sódio, a contaminação pode estar associada a estabilização das nanopartículas comerciais, já que as nanopartículas de SiO₂, por exemplo, são estabilizadas com aditivos contendo Na₂O.

Mesmo assim, esses óxidos, em pequenas quantidades, aparentemente, não afetaram o desempenho esperado do sistema LZS obtido pelas diferentes rotas, já que a pureza dos materiais obtido é superior a 99%.

4.2.4 Análise estrutural

A Figura 33 mostra um difratograma de raios X do pó do precursor vitrocerâmico (vidro) do sistema LZS, obtido pela Rota A. O difratograma de raios X exhibe uma elevação pronunciada do espectro de difração em torno de 23°, característica de fase amorfa.

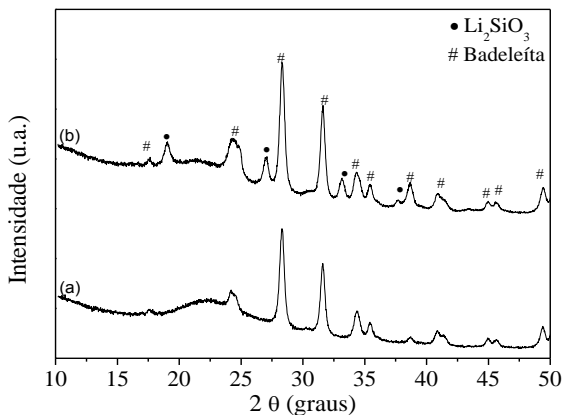
Figura 33: Difratoograma de raios X do pó de vidro, precursor do vitrocerâmico do sistema LZS.



Fonte: Autora (2016)

A Figura 34 apresenta difratogramas de raios X do pó precursor do sistema LZS nanoestruturados, obtido pela Rota B, logo após a liofilização (a) e após a calcinação a uma temperatura de 600 °C (b).

Figura 34: Difratoograma de raios X do pó do precursor do sistema LZS nanoestruturado logo após a liofilização (a) e calcinado a 600 °C (b), ● Li_2SiO_3 ; # Badeleíta.



Fonte: Autora (2016).

Os difratogramas de raios X mostrado na Figura 34 exibem uma pequena elevação do espectro de difração em torno de 23° , característica de fase amorfa, presente na sílica amorfa utilizada. Além disso, picos característicos da fase badeleíta (fase cristalina da zircônia monoclinica) podem ser observados para os dois casos. Com a calcinação em 600°C , é possível observar também a formação da fase metasilicato de lítio (Li_2SiO_3 , JCPDS 29-0829), como previsto a partir da curva de análise térmica diferencial. É possível observar, pela análise do difratograma, que há um alargamento dos picos cristalinos de difração de raios X, o que é um indicativo de que o material é composto por cristais muito pequenos (com tamanhos na escala nanométrica) [157]. A partícula primária pode ser formada por um ou vários cristalitos. No caso das nanopartículas, o tamanho de cristalito pode coincidir com o tamanho da partícula primária. Para os materiais cristalinos, o tamanho das partículas primárias ou tamanhos de cristalitos, pode ser estimado através do alargamento do pico de difração de raios X [158].

O tamanho de cristalito, calculado por meio da equação de Scherrer para os nanopartículas precursoras do sistema LZS é mostrado na Tabela 11.

Tabela 11: Tamanho de cristalito do sistema LZS, obtido pela Rota B, calculado por meio da equação de Scherrer.

LZS nanoestruturado	Tamanho de cristalito (nm)
Liofilizado	25,7 nm
Calcinado (600°C)	27,1 nm

Fonte: Autora (2016).

A partir da Tabela 11, pode-se observar que praticamente não houve alteração no tamanho de cristalito após o processo de calcinação. Além disso, os tamanhos de cristalitos são bem similares aos tamanhos obtidos na distribuição de tamanhos de partículas (partículas não aglomeradas) e os tamanhos medidos nas imagens de MET observado na Figura 32.

4.2.5 Densidades reais

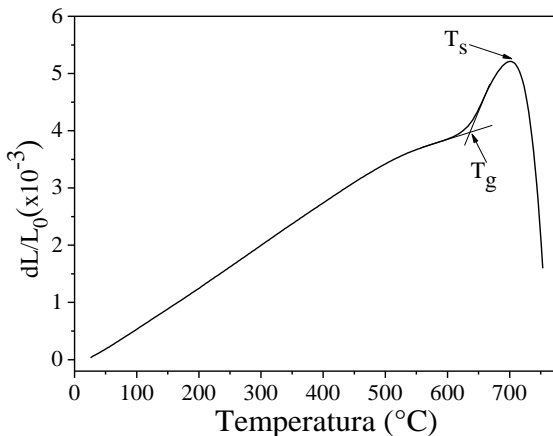
A densidade real medida do precursor vitrocerâmico do sistema LZS, obtido pela Rota A, foi $2,70 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ e está coerente, já que a calculada segundo Appen [159] foi de $2,68 \text{ g/cm}^3$.

Já para os pós calcinados a 600 °C, do precursor do sistema LZS nanostruturado, obtido pela Rota B, a densidade real medida foi de $2,61 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$.

4.2.6 Expansão térmica do precursor vitrocerâmico

A Figura 35 mostra a curva de expansão térmica de um bastão de vidro LZS, obtido pela Rota A, não tratado termicamente. A amostra foi aquecida a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 800°C . O coeficiente de expansão térmica linear (CET) é igual ao coeficiente angular da reta da curva de expansão térmica do vidro. Determina-se por meio da equação da reta, o valor do CET. Portanto, o valor do CET, entre 26 e 500°C , do precursor vitrocerâmico LZS, é de $7,14 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. A partir dessa curva, foi possível também estimar os valores de temperaturas de transição vítrea ($T_g=640^\circ\text{C}$) e de amolecimento ($T_s=700^\circ\text{C}$), respectivamente.

Figura 35: Curva de expansão térmica de um bastão de vidro LZS, não tratado termicamente.



Fonte: Autora (2016).

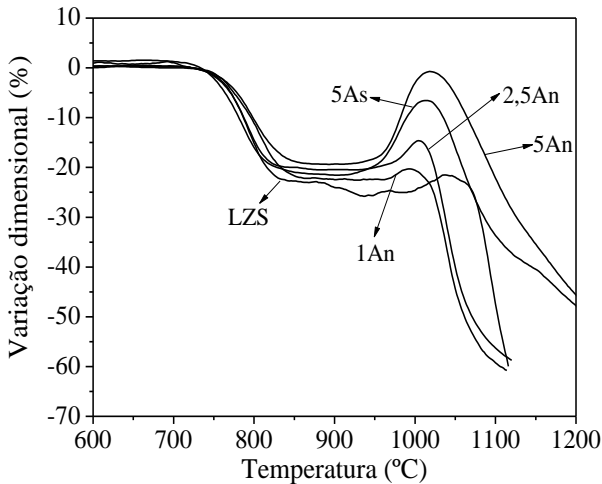
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES LZS+Al₂O₃:

4.3.1 Análises térmicas

A influência da adição das partículas submicrométricas e nanométricas de alumina na densificação do precursor vitrocerâmico LZS, é mostrada na Figura 36. Pode-se observar que a densificação, em termos de

retração, inicia-se em torno de 700 °C, concluindo-se em temperaturas ao redor de 950 °C. A retração linear foi reduzida, como esperado, com o aumento da adição da Al_2O_3 , devido a sua refratariedade, que pode reduzir a velocidade de sinterização por fluxo viscoso, se é que ainda existe alguma ou pouca fase vítrea residual. A cristalização inicia-se logo após o término da densificação, a qual permanece quase constante até 950 °C, quando ocorre uma expansão causada pelo início da fusão das fases cristalinas formadas.

Figura 36: Variação dimensional para o precursor vitrocerâmico do sistema LZS, obtido pela Rota A, e de composições LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de composições LZS + Al_2O_3 contendo 5% Al_2O_3 submicrométrica (5As).



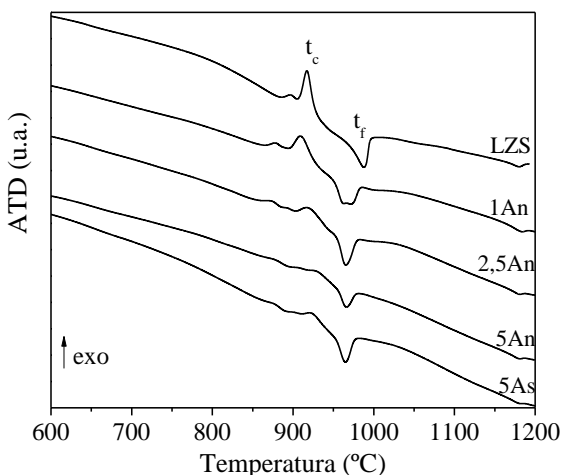
Fonte: Autora (2016).

Este comportamento, observado na Figura 36, está em boa concordância com os resultados previamente reportados para este sistema [28, 29], e pode ser tomado como referência para comparação com os materiais de Al_2O_3 com tamanhos de partículas nanométricos, cujo efeito é estudado aqui pela primeira vez. Para composições com alumina nanoparticulada, a retração linear diminuiu à medida que o teor de Al_2O_3 aumenta, como esperado. No entanto, quando se compara o comportamento térmico da composição 5An (5 % de Al_2O_3 nanométrica) com a da composição 5As (5 % de alumina submicrométrica), pode ser visto que o primeiro mostra um pico mais intenso indicando que a Al_2O_3 nanométrica

reage em maior extensão do que as partículas submicrométricas. Assim, apesar de ambas as composições terem o mesmo óxido, isto é, Al_2O_3 (com mesma composição química) a redução do tamanho de partículas aumenta a reatividade.

A Figura 37 apresenta as curvas da análise térmica diferencial para o precursor vitrocerâmico LZS (0% de Al_2O_3), de composições LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 nanométrica e de composições LZS + Al_2O_3 contendo 5% Al_2O_3 submicrométrica.

Figura 37: Curvas de análise térmica diferencial (ATD) para o precursor vitrocerâmico do sistema LZS, obtido pela Rota A, e de composições LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 (1An, 2,5An e 5An) e de composições LZS + Al_2O_3 contendo 5% Al_2O_3 submicrométrica (5As).



Fonte: Autora (2016)

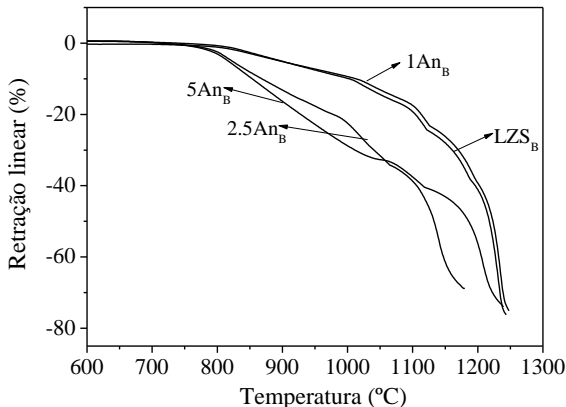
Analisando a curva termogravimétrica do precursor vitrocerâmico do sistema LZS obtido pela Rota A, percebe-se, claramente, um evento exotérmico de cristalização (t_c) em $910\text{ }^\circ\text{C}$, o qual indica a cristalização das principais fases, como silicato de zircônio e dissilicato de lítio. O evento endotérmico, em $1000\text{ }^\circ\text{C}$ é referente ao início da fusão das fases cristalinas do precursor vitrocerâmico LZS. Com o aumento da quantidade de Al_2O_3 adicionada, a cristalização simultânea das diferentes fases cristalinas no vidro precursor do sistema LZS foi inibida, uma vez que é possível observar uma redução na intensidade dos picos de cristalização. A adição de alumina faz com que a fusão ocorra a temperaturas ligeiramente mais baixas,

embora a concentração de Al_2O_3 não tenha influenciado significativamente a temperatura de fusão (T_f) das fases cristalinas formadas.

Com base nas curvas de retração térmica linear e de análise térmica diferencial das composições, é possível definir a temperatura máxima do processo de queima (sinterização/cristalização), em 950°C , e, portanto, abaixo da temperatura específica de fusão (1000°C). Assim, temperatura mínima do processo de queima é da ordem de 800°C .

A influência da adição das partículas nanométricas de alumina na densificação do precursor do sistema LZS nanoestruturado, obtido pela Rota B, é mostrada na Figura 38.

Figura 38: Curvas de retração térmica linear para o precursor do sistema LZS nanoestruturado, obtido pela Rota B, e de composições LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 (1An_B, 2,5An_B e 5An_B)



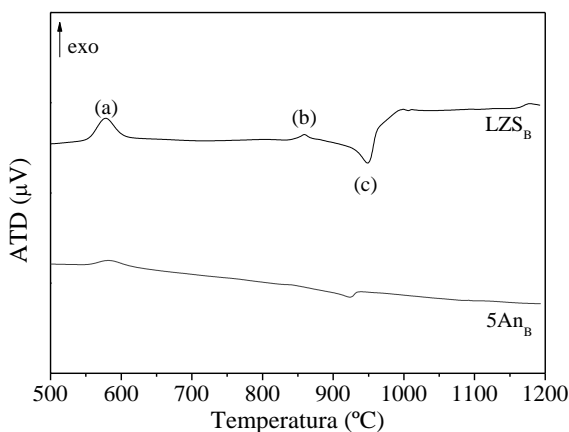
Fonte: Autora (2016).

A Figura 38 mostra a curva de retração térmica linear dos pós precursores do sistema LZS nanoestruturados, obtido pela rota B, calcinado, onde é possível observar que a densificação, em termos de retração inicia-se em aproximadamente 800°C e segue retraindo até 1150°C , onde muda a inclinação da curva de retração, e inicia-se o processo de fusão das fases cristalinas. Diferentemente do comportamento observado para os vitrocerâmicos, não há um intervalo de estabilidade dimensional. Neste caso, a alta reatividade das nanopartículas, somada com a concentração do íon alcalino lítio, atuam como fundentes e promovem a densificação/retração dos compósitos.

Além disso, pode-se notar que, ao contrário do comportamento observado para os vitrocerâmicos, neste caso, a adição da alumina provoca uma maior retração do material. Este fato pode estar relacionado com a reação das nanopartículas de alumina com o lítio a menores temperaturas, formando fase líquida, o que facilita a retração do material.

A Figura 39 mostra curvas de análise térmica diferencial (ATD) para o precursor do sistema LZS nanoestruturados, obtido pela Rota B

Figura 39: Curvas de análise térmica diferencial (ATD) do precursor do sistema LZS nanoestruturados, obtido pela Rota B (LZS_B), e da composição contendo LZS + 5% Al_2O_3 ($5An_B$).



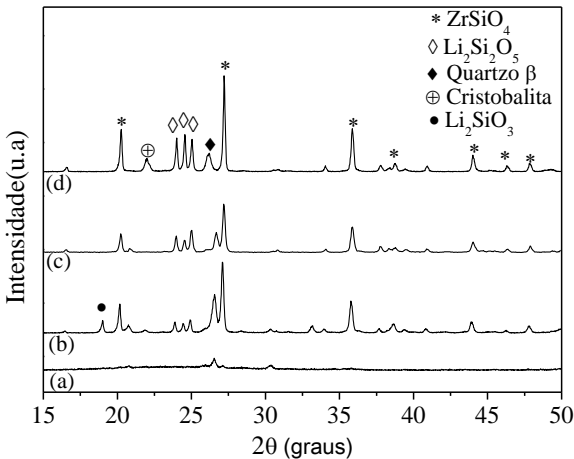
Fonte: Autora (2016)

Pela análise das curvas de ATD, pode-se observar três eventos que acontecem entre as temperaturas de 500 e 1200°C ((a), (b), (c)). Um primeiro evento exotérmico, em aproximadamente 580°C (a) que está relacionado, provavelmente, a cristalização do metassilicato de lítio (Li_2SiO_3), conforme visto no difratograma de raios X dos pós calcinados a 600°C. Em composições com adições de outros óxidos na mistura estequiométrica do dissilicato de lítio, os resultados da literatura apontam que o metassilicato de lítio se decompõe completamente acima de 820°C, onde predomina o dissilicato de lítio, o que justifica o segundo pico exotérmico observado [160] (b). O pico endotérmico observado na temperatura de aproximadamente 955°C (c) pode ser atribuído a fusão das fases cristalinas contendo lítio ($Li_2Si_2O_5 - T_m = 1033\text{ °C}$) [84]. Para a amostra contendo alumina, os mesmos picos estão presentes, no entanto, menos acentuados.

4.3.2 Evolução das fases cristalinas

A Figura 40 mostra a evolução das fases cristalinas do vitrocerâmico LZS, obtido por meio da Rota A, nas temperaturas de queima de 800 (a), 850(b), 900(c) e 950 °C (d) por um tempo de 30 min, respectivamente.

Figura 40: Difratogramas de raios X mostrando a evolução das fases cristalinas do vitrocerâmico LZS, obtido pela Rota A, nas temperaturas de queima de 800 (a), 850 (b), 900 (c) e 950 °C (d) por um tempo de 30 min, respectivamente, * ZrSiO_4 ; \diamond $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; \blacklozenge Quartzo; \oplus Cristobalita; \bullet Li_2SiO_3 .

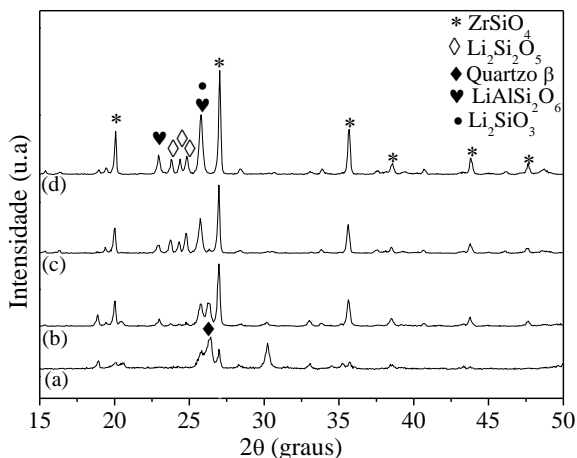


Fonte: Autora (2016).

Pode-se verificar, a partir da análise da Figura 40, que as principais fases encontradas na vitrocerâmico LZS, obtido pela Rota A, são silicato de zircônio (ZrSiO_4 , JCPDS 72-0402) e dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, JCPDS 24-651). Percebe-se, que para a temperatura de 800 °C (Figura 40 (a)), o fenômeno de cristalização praticamente não aconteceu. No entanto, picos de cristalização são observados a partir de 850 °C (Figura 40 (b, c, d)). A fase cristalina ZrSiO_4 , apresenta pouquíssima variação de intensidade dos picos cristalinos para todas as temperaturas, já que a mesmas e mantém praticamente constantes. No caso das fases metassilicato de lítio (Li_2SiO_3 , JCPDS 29-0829) e $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, bem como o quartzo β (SiO_2 , JCPDS 46-1045), os difratogramas de raios X mostram variações de intensidade dos picos, indicando que os percentuais relativos dessas fases se alteram, em decorrência dos tratamentos térmicos aplicados.

A Figura 41 mostra evolução das fases cristalinas do vitrocerâmico LZS com a adição de 5% de Al_2O_3 nanométrica, obtidos por meio da Rota A, nas temperaturas de queima de 800 (a), 850(b), 900(c) e 950 °C (d) durante 30 min, respectivamente.

Figura 41: Difratogramas de raios X mostrando a evolução das fases cristalinas do vitrocerâmico LZS com a adição de 5% de Al_2O_3 nanométrica, obtidos por meio da Rota A, nas temperaturas de queima de 800(a), 850(b), 900(c) e 950 °C(d) durante 30 min, respectivamente, * ZrSiO_4 ; \diamond $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; \blacklozenge Quartzo; \heartsuit $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$; \bullet Li_2SiO_3 .



Fonte: Autora (2016).

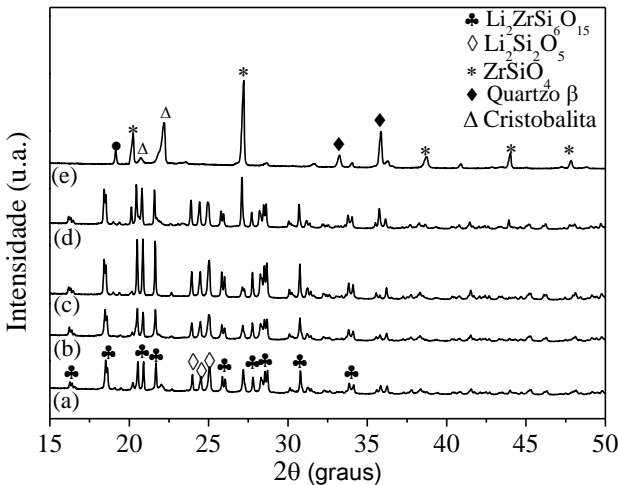
Pode-se verificar, na Figura 41, que para a composição contendo LZS e 5% de Al_2O_3 , os picos de difração associados às amostras tratadas termicamente foram atribuídos às fases cristalinas silicato de zircônio (ZrSiO_4 , JCPDS 72-0402), metassilicato de lítio (Li_2SiO_3 , JCPDS 29-0828), espodumênio- β ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, JCPDS 35-0794), dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, JCPDS 24-651) e Quartzo- β (SiO_2 , JCPDS 46-1045).

Observa-se ainda, que a adição da alumina provocou o surgimento, no sistema LZS, da fase $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ e, conseqüentemente, uma diminuição gradativa na intensidade dos picos do $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e quartzo- β . Este fato pode ser explicado pelo provável consumo do $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ para a formação do $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. Percebe-se que para a amostra da composição 5%, tratada termicamente a 800°C por 30 min (a), os picos apresentaram baixa intensidade, assim como na Figura 40 (a), para o LZS. Com o incremento da temperatura para 850°C (b), observou-se um aumento na intensidade dos

picos relacionados à fase $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ e também o aparecimento de novos picos relacionados à fase ZrSiO_4 . A 900°C (c), foram observados picos de difração associados à formação de Li_2SiO_3 e os picos relacionados a fase $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ aumentam de intensidade. A 950°C (d) as mesmas fases cristalinas presentes a 900°C foram observadas e um aumento na intensidade dos picos de todas as fases também pode ser observado. Portanto, as duas principais fases cristalinas formadas para essa composição são $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ e ZrSiO_4 , as quais contribuem para um baixo CET dos materiais produzidos.

A Figura 42 mostra a evolução das fases cristalinas dos compósitos nanoestruturados do sistema LZS, obtidos por meio da Rota B (LZS_B), nas temperaturas de queima de 950, 1000, 1050, 1100 e 1150°C por 30 min, respectivamente.

Figura 42: Difratogramas de raios X mostrando a evolução das fases cristalinas nos compósitos nanoestruturados do sistema LZS, obtidos por meio da Rota B (LZS_B), nas temperaturas de queima de 950 (a), 1000 (b), 1050 (c), 1100 (d) e 1150°C (e) por 30 min, respectivamente. ♣ $\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$; * ZrSiO_4 ; ◇ $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; ◆ Quartzo; △ Cristobalita.



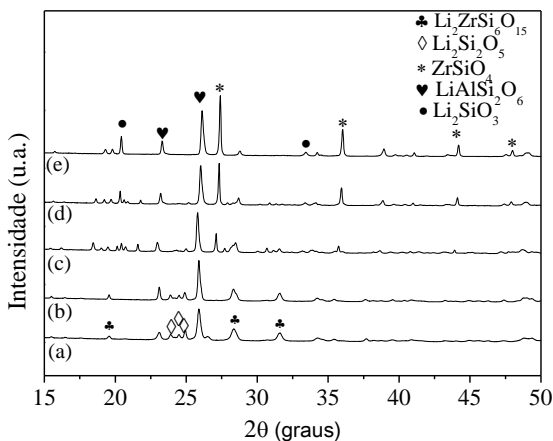
Fonte: Autora (2016).

Pode-se verificar que as principais fases presentes no compósito nanoestruturado LZS_B , obtido pela Rota B, são $\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$ (JCPDS 36-0049), cristobalita, (SiO_2 , JCPDS 89-3607), metassilicato de lítio (Li_2SiO_3 , JCPDS, 29-0828), silicato de zircônio (ZrSiO_4 , JCPDS 72-0402) e

dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, JCPDS 24-651). A fase cristalina ZrSiO_4 apresenta picos cristalinos com pouca intensidade, para amostras tratadas termicamente entre 950 e a 1050 °C (a-e). O $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e o $\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$ não apresentaram variação de intensidade dos picos cristalinos para amostras tratadas termicamente entre 950 e 1100 °C (a-d). No entanto, na temperatura de tratamento térmico de 1150 °C (e) não é mais possível observar picos referentes a estas fases cristalinas ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$), mas sim observa-se o surgimento das fases Li_2SiO_3 e cristobalita além de uma maior intensidade da fase ZrSiO_4 . Esse fenômeno pode ser explicado pela possível fusão da fase cristalina $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, formando Li_2SiO_3 e cristobalita.

A Figura 43 mostra a evolução das fases cristalinas dos compósitos nanoestruturados de sistema LZS e 5% de adição de Al_2O_3 nanométrica (5An_B), obtidos por meio da Rota B e queimados a 950, 1000, 1050, 1100 e 1150°C por 30 min, respectivamente.

Figura 43: Difratogramas de raios X mostrando as fases cristalinas encontradas nos compósitos nanoestruturados do sistema LZS e com 5% de adição de Al_2O_3 nanométrica, obtidos por meio da Rota B de processamento (5An_B) e tratados termicamente a 950 (a), 1000 (b), 1050 (c), 1100 (d) e 1150 °C (e) por 30 min, respectivamente. ♣ $\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$; * ZrSiO_4 ; ◇ $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; ◆ Quartzo β ; ♥ $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$; ● Li_2SiO_3 .



Fonte: Autora (2016).

Pode-se verificar, pela análise da Figura 43 que as principais fases cristalinas presentes no compósito nanoestruturado LZS +5% de Al_2O_3 (5An_B), obtido pela Rota B, foram silicato de zircônio (ZrSiO_4 , JCPDS 72-

0402), metassilicato de lítio (Li_2SiO_3 , JCPDS 29-0828), espodumênio- β ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, JCPDS 35-0794), dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ JCPDS 24-651) e $\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$ (JCPDS 36-0049).

Observa-se que, da mesma forma como aconteceu para os materiais obtidos por meio da Rota A, a adição da Al_2O_3 provocou o surgimento, no sistema LZS nanoestruturado, da fase $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ e, conseqüentemente, uma diminuição gradativa (até 1050°C (c)) na intensidade dos picos referentes ao $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e $\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$. Este fato pode ser explicado pelo provável consumo do $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e do $\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$ para a formação do $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. Da mesma forma, pode ser observado, a partir de 1100°C (d) o surgimento do Li_2SiO_3 . Percebe-se também, que para as amostras tratadas 950°C (a) e 1000°C (b), não é possível observar picos cristalinos referentes à fase ZrSiO_4 . Os mesmos surgem a partir de 1050°C (c) e aumentam de intensidade com o incremento da temperatura.

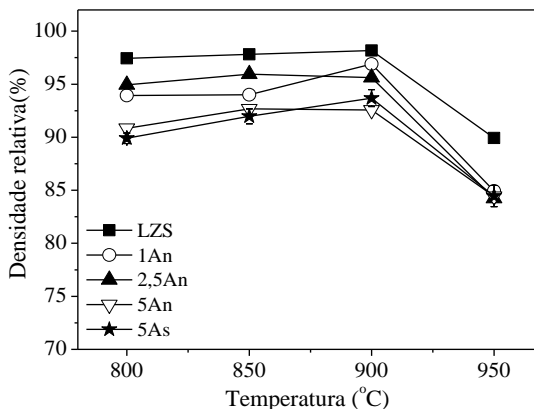
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS OBTIDOS PELA ROTA A (VITROCERÂMICOS) E ROTA B (NANOESTRUTURADOS)

4.4.1 Comportamento dos compactos de pós durante a queima convencional: Densidade relativa e retração linear

O efeito da temperatura de queima por um tempo de 30 min sobre a densidade relativa, ρ_{rel} (%), calculada a partir de medidas em amostras de pós e de compactos de pós do vitrocerâmico LZS, de composições LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de composições LZS + Al_2O_3 contendo 5% Al_2O_3 submicrométrica (5As), obtidos pela Rota A, é apresentado na Figura 44.

Pode-se observar, a partir da análise da Figura 44, que a densidade relativa das amostras queimadas nas temperaturas entre 800°C e 950°C varia em torno de 85 a 98% e diminui com o aumento da quantidade de alumina adicionada, porém não varia muito de uma composição para outra. Este fato pode ser explicado pela a refratariedade da alumina, que em tamanho nanométrico, passa a ser mais reativa, reduzindo o fluxo viscoso. Observa-se também que para todas as composições a densidade relativa é relativamente constante entre 800°C e 900°C e diminui consideravelmente à medida que a temperatura aumenta de 900°C para 950°C . Esse decréscimo da densidade relativa pode estar associado ao aumento da porosidade secundária causada pelo crescimento dos cristais, e/ou a expansão que antecede o processo de fusão.

Figura 44: Densidade relativa em função da temperatura de queima do vitrocerâmico LZS, de composições LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de composições LZS + Al₂O₃ contendo 5% Al₂O₃ submicrométrica (5As) obtidos pela Rota A.

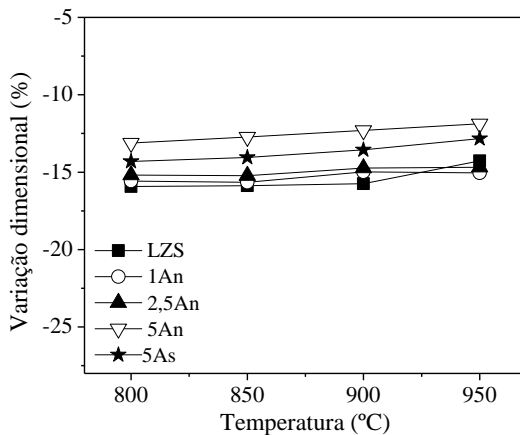


Fonte: Autora (2016)

A Figura 45 apresenta a a variação dimensional em função da temperatura de queima do vitrocerâmico LZS, de composições LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de composições LZS + Al₂O₃ contendo 5% Al₂O₃ submicrométrica (5As) obtidos pela Rota A.

Pode-se observar, que a variação dimensional permanece praticamente constante, para cada composição, variando de 12 a 16% nas temperaturas de 800, 850 e 900 °C. No entanto, a 950 °C, a retração diminui levemente. Este comportamento está de acordo com o comportamento observado com relação à variação de densidade relativa das amostras. Ainda, pode-se observar que a composição 5An possui uma menor retração com relação à composição 5As. Este fato possivelmente está relacionado a maior reatividade das nanopartículas de alumina, reduzindo o fluxo viscoso durante a etapa de sinterização do composto.

Figura 45: Retração linear em função da temperatura de queima do vitrocerâmico LZS, de composições LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de composições LZS + Al₂O₃ contendo 5% Al₂O₃ submicrométrica (5As) obtidos pela Rota A.



Fonte: Autora (2016).

Com base nos resultados observados de densidade relativa e retração linear, bem como dos resultados da evolução das fases cristalinas observadas para o vitrocerâmico LZS e as composições 1An, 2,5An, 5An, e 5As, definiu-se que a temperatura de queima a ser utilizada para dar continuidade a caracterização destes materiais, será de 900 °C por um tempo de 30 min a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Por outro lado, o estudo da sinterização dos compósitos nanoestruturados do sistema LZS e LZS+AL₂O₃ precisou de um estudo mais completo, já que estes materiais ainda não foram estudados quando obtidos por meio da Rota B de processamento. Desta forma, inicialmente foram testadas três taxas de aquecimento distintas, isto é, 1, 5 e 10°C/min. Assim, foi fixada a composição LZS, uma temperatura de queima (1050 °C) e um tempo de patamar (30 min). A densidade relativa obtida para os compósitos LZS é mostrada na Tabela12.

Tabela 12: Valores de densidade relativa para os compósitos nanoestruturados LZS, obtidos pela Rota B, queimados a 1050 °C por 30 min, em função da taxa de aquecimento

Taxa de aquecimento (°C/min)	Densidade relativa (%)
1	84,5±0,5
5	80,3±0,5
10	75,2±0,3

Fonte: Autora (2016)

Percebe-se, claramente, pela análise da Tabela 12 que taxas de aquecimento menores, promovem maior densificação do compósito nanoestruturado LZS. Para o compósito LZS a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (1050°C, 30 min), foi alcançada densidade relativa de 75%. Já para a taxa mais baixa de aquecimento, ou seja, 1 °C/min, foi alcançada a densidade relativa de 84,5%. Este fato pode estar relacionado a necessidade de taxas de aquecimento mais lentas, acarretando em maiores tempos para as nanopartículas sinterizarem e se rearranjarem, o que gera materiais com uma menor porosidade, conseqüentemente, maior densidade relativa. Desta forma, para dar continuidade ao estudo, foi selecionada a taxa de aquecimento que, neste caso, alcançou os maiores valores de densidade relativa, isto é, 1 °C/min.

Em uma etapa posterior, para definir o melhor tempo de permanência na temperatura de queima, foram testados dois patamares distintos, isto é, 30 e 120 min. Assim, foi novamente fixada a composição LZS, uma temperatura de queima (1050 °C) e um taxa de aquecimento (1 °C/min). A densidade relativa obtida para os compósitos LZS é mostrada na Tabela 13.

Tabela 13: Valores de densidade relativa para os compósitos nanoestruturados LZS, obtidos pela Rota B, queimados a 1050 °C com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, em função do tempo de permanência na temperatura.

Tempo de permanência (min)	Densidade relativa (%)
30	84,50±0,5
120	86,50±0,5

Fonte: Autora (2016).

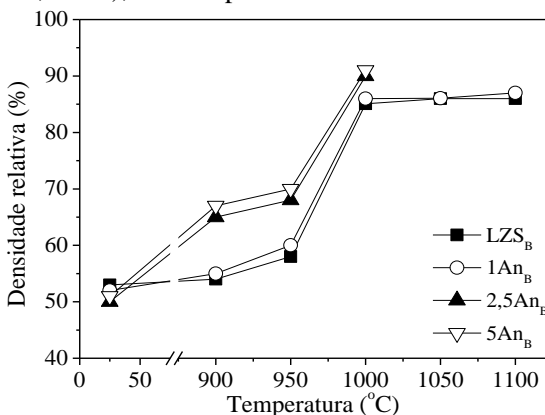
É possível observar, pela análise da Tabela 13 que o tempo de 120 min obteve uma melhor densidade relativa (~87 %) quando comparado ao tempo de 30 min (~85 %). Maiores tempos de permanência, associados a

menores taxas de aquecimento são mais eficientes para densificar estes materiais quando utilizadas técnicas convencionais de queima. Apesar de não ter um aumento tão significativo, foi selecionado o tempo de permanência de 120 min.

Após a definição da taxa de aquecimento (1 °C/min) e do tempo de patamar (120 min), para dar sequência ao trabalho, todos os compósitos (LZS_B, 1An_B, 2,5An_B, 5An_B) foram queimados em diferentes temperaturas (900, 950, 1000, 1050, 1100 °C). Vale ressaltar que os compósitos 2,5An_B e 5An_B, queimados 1050 e 1100 °C sofreram uma significativa retração perdendo a forma cilíndrica, não sendo mais possível dar continuidade a caracterização destes materiais. Este fato pode ser explicado pela fase líquida formada pela fusão de fases cristalinas de lítio a temperaturas acima de 1000 °C, como observado nos gráficos de análise térmica (Figura 38, 39) e difratograma de raios x (Figura 43).

O efeito da temperatura de queima para amostras queimadas por 120min sobre a densidade relativa, ρ_{rel} (%), calculada a partir de amostras de pós e de compactos de pós do compósito LZS nanoestruturado (LZS_B), e de composições LZS + Al₂O₃, contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ (1An_B, 2,5An_B, 5An_B), obtidos pela Rota B, é apresentado na Figura 46.

Figura 46: Efeito da temperatura de queima para amostras queimadas por 120min sobre a densidade relativa, ρ_{rel} (%), calculadas a partir de amostras de pós e de compactos de pós do compósito LZS nanoestruturado (LZS_B), e de composições LZS + Al₂O₃, contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ (1An_B, 2,5An_B, 5An_B), obtidos pela Rota B.



Fonte: Autora (2016).

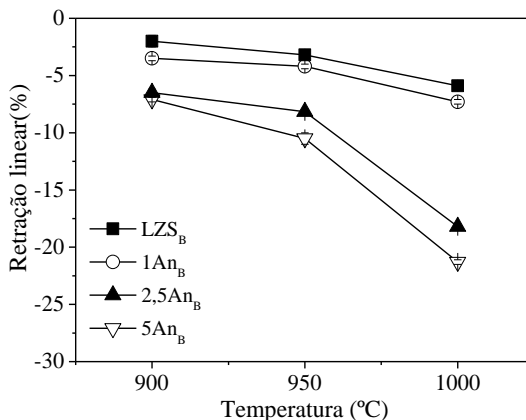
É possível observar pela análise da Figura 46 que, inicialmente, os compactos verdes, para todas as composições, alcançaram densidades relativas em torno de 50%. Tal valor de densidade relativa é o mínimo necessário para se obter alta densificação do sinterizado e conseqüentemente melhores propriedades. Pode-se perceber que a densidade relativa dos compósitos nanoestruturados varia em torno de 55 a 91 % no intervalo de temperatura compreendido entre 900 e 1100 °C. Além disso, conforme o esperado, a densidade relativa dos compósitos nanoestruturados obtidos, aumenta à medida que a temperatura de queima aumenta até a temperatura de 1000 °C. Em temperaturas acima de 1000 °C, para os compósitos LZS_B e 1An_B, não houve variações significativas na densidade relativa. Nestes casos, provavelmente o incremento da temperatura não é mais suficiente para diminuir a porosidade residual dos mesmos.

Ao contrário do comportamento observado para os vitrocerâmicos, e como já previsto na análise da retração linear por dilatometria óptica, o aumento da quantidade de alumina adicionada nos compósitos aumenta a densificação. Desta forma, observa-se que com o incremento na temperatura de 900 para 950 °C há um ligeiro aumento na densificação, não ultrapassando os 70 % de densidade relativa. Por outro lado, quando a temperatura aumenta de 950 para 1000°C, os valores de densidade relativa alcançados foram de 91% para o 5An_B, e de 90, 86, e 85% para os compósitos 2,5An_B, 1An_B e LZS_B, respectivamente.

O efeito da temperatura de queima para amostras queimadas por 120min sobre a retração linear calculada a partir de compactos de pós do compósito LZS nanoestruturado (LZS_B), e de composições LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ (1An_B, 2,5An_B, 5An_B), obtidos pela Rota B, é apresentado na Figura 47.

Observa-se que a retração linear diminui com o incremento da temperatura para todas as composições. A retração linear diminui também com o aumento da quantidade de alumina adicionada. Esses fenômenos estão de acordo com aqueles observados a partir de curva obtidas por dilatometria óptica (Figura 38). O compósito contendo 5% de alumina (5An_B) foi o que mais retraiu, chegando a 21% de retração. Entre os compactos de pós estudados o de LZS foi o que resultou na menor retração linear, ~5% para a temperatura de 1000 °C.

Figura 47: Valores de retração linear do compósito LZS nanoestruturado (LZS_B), e de composições LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ (1An_B, 2,5An_B, 5An_B), obtidos pela Rota B.



Fonte: Autora (2016)

Com base nos resultados observados de densidade relativa e retração linear, bem como dos resultados da evolução das fases cristalinas observadas para o compósito nanoestruturado LZS_B e as composições 1An_B, 2,5An_B e 5An_B, definiu-se que a temperatura de queima a ser utilizada para dar continuidade a caracterização destes materiais será de 1000 °C por um tempo de 120 min a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min.

4.4.2 Comportamento dos compactos de pós durante a queima por *Spark Plasma Sintering* (SPS): Densidade relativa e retração linear

Diante da dificuldade encontrada em conseguir densidades relativas acima de 90 % por sinterização convencional para os materiais obtidos por meio da Rota B, técnicas alternativas de queima tornam-se necessárias no sentido de ativar os mecanismos de densificação a menores temperaturas, para garantir uma maior densidade relativa. A técnica de SPS utiliza pulsos de corrente elétrica para um rápido aquecimento das amostras, somada a aplicação simultânea de pressão, promovendo um melhor empacotamento das partículas e auxiliando na remoção de poros. Desta forma, a técnica de *Spark Plasma Sintering* (SPS) foi utilizada, na tentativa de aumentar os valores de densidade relativa dos materiais obtidos pela Rota B. A determinação dos parâmetros envolvidos na queima foi realizada por meio de testes preliminares que demonstraram que uma taxa de aquecimento de

100 °C/min, uma pressão de 80 MPa e o tempo de permanência de 1 min são suficientes para a sinterização dos materiais. Com base nas curvas de dilatométrica óptica, a temperatura de queima de 850 °C foi selecionada. Vale ressaltar que temperaturas acima de 850 °C causaram início da fusão dos compósitos, o que é prejudicial para os materiais e para o sistema de SPS (forno). Temperaturas abaixo de 850 °C não são suficientes para densificar o material por SPS já que, de acordo com as curvas de dilatométrica óptica, em 800 °C, por exemplo, a densificação em termos de retração é nula. A Tabela 14 mostra os valores de densidade relativa, ρ_{rel} (%), calculada a partir de amostras de pós e de compactos de pós do compósito LZS nanoestruturado (LZS_{B-SPS}), e de composições LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ (1An_{B-SPS}, 2,5An_{B-SPS}, 5An_{B-SPS}), obtidos pela Rota B, e sinterizados via SPS na temperatura de 850°C por 1 min. A taxa de aquecimento utilizada foi de 100°C/min e uma pressão de 80 MPa.

Tabela 14: Valores de densidade relativa, ρ_{rel} (%), calculada a partir de amostras de pós e de compactos de pós do compósito LZS nanoestruturado (LZS_{B-SPS}), e de composições LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ (1An_{B-SPS}, 2,5An_{B-SPS}, 5An_{B-SPS}), obtidos pela Rota B, e sinterizados via SPS na temperatura de 850°C por 1 min (100°C/min, 80 Mpa).

Compósito	Densidade relativa (%)
LZS_{B-SPS}	92±0,5
1An_{B-SPS}	93±0,5
2,5An_{B-SPS}	95±0,5
5An_{B-SPS}	96±0,5

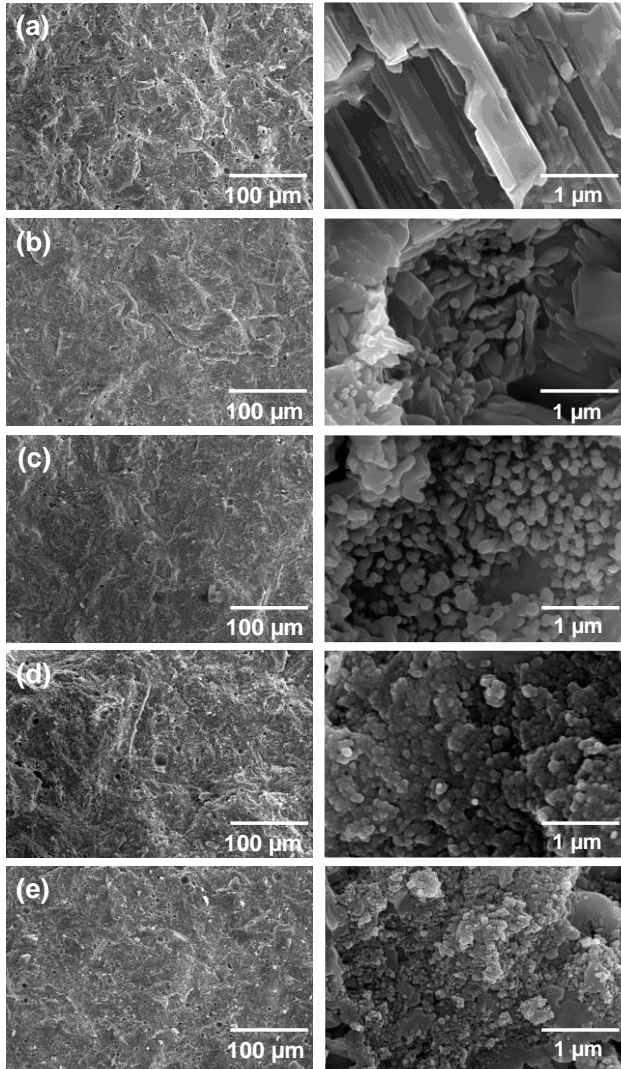
Fonte: Autora (2016)

De fato, como observado na Tabela 14, com a sinterização via SPS foi possível alcançar alta densificação, se comparado com os valores para queima convencional. Os valores de densidade relativa, neste caso, aumentam de 92 para 96 % com o incremento da quantidade de Al₂O₃ nos compósitos de 0 para 5 %, seguindo a mesma tendência da sinterização convencional. Pode-se observar ainda que as densidades relativas foram superiores àquelas alcançadas por sinterização convencional. Além disso foram utilizadas temperaturas na ordem de 150 °C abaixo da utilizada convencionalmente para os materiais obtidos pela Rota B, e 50 °C abaixo da temperatura de queima dos materiais obtidos pela Rota A, além de menor tempo de permanência.

4.4.3 Caracterização microestrutural

A Figura 48 mostra micrografias em menor e maior magnificação (MEV), da superfície de fratura de amostras das composições contendo do vitrocerâmico LZS, de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 5% Al₂O₃ submicrométrica (5As) obtidos pela Rota A, queimados a 900 °C por 30 min. A partir das análises ao MEV, como mostram as micrografias, pode-se perceber uma baixa porosidade nos materiais produzidos, já que esta é uma temperatura que, de acordo com as medidas de densidade relativa, resulta em corpos mais densos, indicando a melhor temperatura de processamento. A observação das microestruturas confirma a informação obtida a partir da densidade relativa, isto é, a porosidade aumentou ligeiramente à medida que se aumentou a quantidade de alumina adicionada. No entanto, deve notar-se que o tamanho dos poros diminui. Para observar a Al₂O₃, são necessárias micrografias com maiores aumentos. Na Figura 48(a) com maior magnificação, é possível observar a cristalização das fases cristalinas da composição do LZS. Além disso, para as composições com Al₂O₃, pode-se observar a presença de aglomerados e de Al₂O₃ reagida com o LZS em tamanhos nanométricos, Figura 48(b-e) com maior magnificação. Pode ser visto que quanto maior a quantidade de Al₂O₃, maior o número de nanopartículas presentes nos aglomerados, demonstrando, assim, a dificuldade de conseguir uma dispersão uniforme das partículas nanométricas dentro da matriz e a necessidade de melhorar a homogeneização usando, por exemplo, o processamento coloidal.

Figura 48: Micrografias em menor e maior magnificação (MEV), da superfície de fratura de amostras do vitrocerâmico LZS (a), de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1 (b), 2,5 (c) e 5% de Al₂O₃ nanométrica (d) (1An, 2,5An e 5An) e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 5% Al₂O₃ submicrométrica (e) (5As) obtidos pela Rota A, queimados por 900 °C por 30 min.

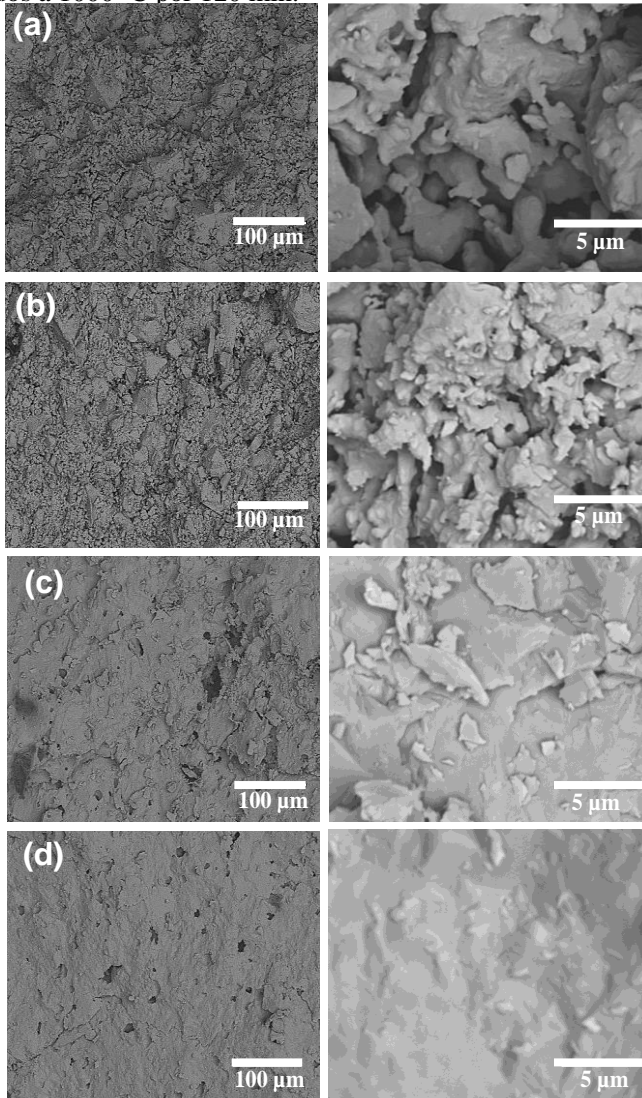


Fonte: Autora (2016)

A Figura 49 mostra micrografias em menor e maior magnificação (MEV), da superfície de fratura de amostras do compósito do sistema LZS nanoestruturado (LZS_B) (a), e de compósitos LZS + Al_2O_3 contendo 1 (b), 2,5 (c) e 5% de Al_2O_3 (d) ($1A_{nB}$, $2,5A_{nB}$, $5A_{nB}$), obtidos pela Rota B, queimados a 1000 °C por 120 min.

Pode-se perceber, em geral, que a adição de alumina melhorou a densificação, em termos de redução da porosidade dos compósitos obtidos, como esperado. Para as composições LZS_B (a), e $1A_{nB}$ (b), as micrografias mostram que, apesar da temperatura de sinterização utilizada ter sido suficiente para densificar os compactos a níveis aceitáveis, o alto grau de aglomeração causa uma retração diferencial entre os aglomerados e cria vazios na estrutura, (porosidade entre os aglomerados) como pode ser observado inclusive nas micrografias feitas com aumentos maiores. Para as composições contendo $2,5A_{nB}$ (c), $5A_{nB}$ (d), percebe-se uma maior densificação e poros fechados.

Figura 49: Micrografias em menor e maior magnificação (MEV), da superfície de fratura de amostras do compósito do sistema LZS nanoestruturado (LZS_B) (a), e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1 (b), 2,5 (c) e 5% de Al₂O₃ (d) (1An_B, 2,5An_B, 5An_B), obtidos pela Rota B, queimados a 1000 °C por 120 min.

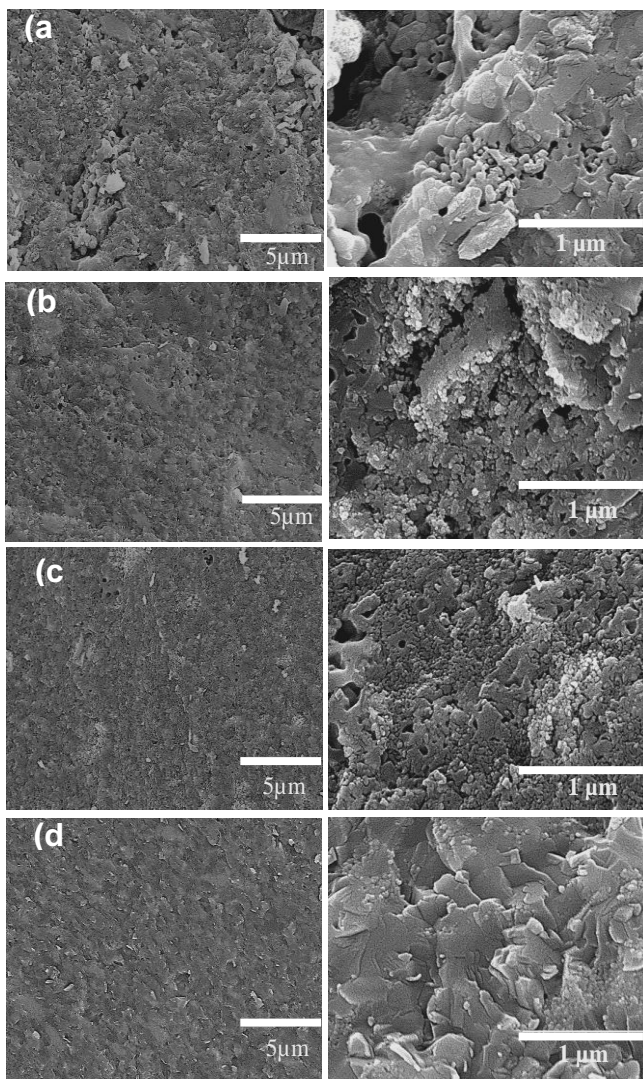


Fonte: Autora (2016)

A Figura 50 mostra micrografias (MEV) em menor e maior magnificação da superfície de fratura do compósito sistema LZS nanoestruturado (LZS_{B-SPS}) (a), e de compósitos LZS + Al_2O_3 contendo 1(b), 2,5 (c) e 5% de Al_2O_3 (d) ($1An_{B-SPS}$, $2,5An_{B-SPS}$, $5An_{B-SPS}$), obtidos pela Rota B, queimados por SPS a 850 °C por 1 min.

A partir da observação das micrografias da Figura 50, pode-se verificar que de fato foi possível a obtenção de amostras com densidades próximas as densidades teóricas. A microestrutura obtida é relativamente mais densa e homogênea que àquela de compósitos obtidos por sinterização convencional. Percebe-se, que da mesma forma que a sinterização convencional, a adição da alumina provocou uma melhora na densificação, pois nos compósitos LZS_{B-SPS} e $1An_{B-SPS}$, é possível visualizar uma porosidade maior, ainda que com poros fechados. Para os compósitos $2,5An_{B-SPS}$ e $5An_{B-SPS}$ verifica-se ainda uma redução do tamanho de poros. Outro resultado interessante que pode ser observado é a homogeneidade microestrutural, e o pouco crescimento de grão, proporcionada pelo método de SPS, já que é possível observar a microestrutura nanoestruturada.

Figura 50: Micrografias (MEV) em menor e maior magnificação da superfície de fratura do compósito sistema LZS nanoestruturado (LZS_{B-SPS}) (a), e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1(b), 2,5 (c) e 5% de Al₂O₃(d) (1A_{nB-SPS}, 2,5A_{nB-SPS}, 5A_{nB-SPS}), obtidos pela Rota B, queimados por SPS a 850 °C por 1 min.



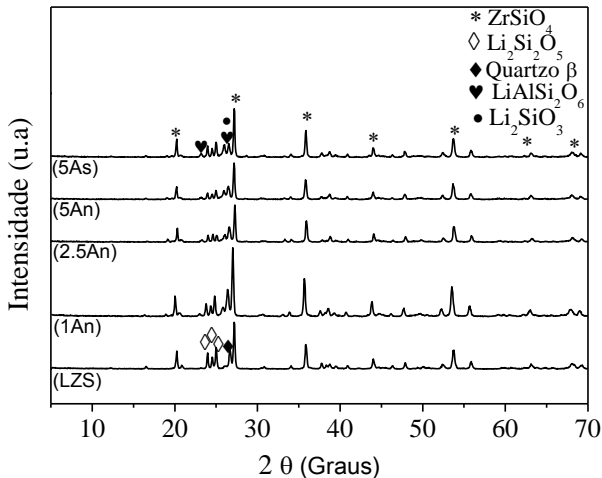
Fonte: Autora (2016)

4.4.4 Caracterização estrutural: Quantificação das fases cristalinas

Para melhor entender o comportamento dos compósitos obtidos após a queima, e as suas propriedades, as quais serão reportadas posteriormente, difratometrias de raios X foram realizadas tal que as fases cristalinas identificadas foram quantificadas por meio do método Rietveld.

A Figura 51 mostra os difratogramas de raios X, e a Tabela 15 os percentuais relativos das fases cristalinas encontradas após o refinamento, bem como os respectivos parâmetros da célula unitária do vitrocerâmico LZS, de compósitos LZS + Al₂O₃, contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 5% Al₂O₃ submicrométrica (5As) obtidos pela Rota A, queimados por 900 °C por 30 min. A.

Figura 51: Difratogramas de raios X, do vitrocerâmico LZS, de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 5% Al₂O₃ submicrométrica (5As) obtidos pela Rota A, queimados por 900 °C por 30 min. * ZrSiO₄; ◇ Li₂Si₂O₅; ◆ quartzo; ♥ LiAlSi₂O₆; ● Li₂SiO₃.



Fonte: Autora (2016).

Tabela 15: Fração cristalina relativa de amostras do vitrocerâmico LZS, de e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 5% Al₂O₃ submicrométrica (5As) obtidos pela Rota A, queimados a 900 °C por 30 min

Fase Cristalina	Parâmetros da Célula Unitária (Å)	Fração cristalina relativa (% massa)*				
		LZS	1An	2,5An	5An	5As
Silicato de Zircônio - ZrSiO₄ (ICSD 100248)	a=6,601735 b=6,601735 c=5,972209	34,8	32,5	33,1	32,5	32,8
Dissilicato de Lítio Li₂Si₂O₅ (ICSD 15414)	a=5,834453 b=14,618520 c=4,783636	44,5	28,8	20,4	17,0	25,2
Quartzo-β SiO₂ (ICSD 64980)	a=4,953144 b=4,953144 c=5,413822	20,7	20,7	20,5	18,4	20,9
Espodumênio- β LiAlSi₂O₆ (ICSD 14235)	a=7,472661 b=7,472661 c=9,03564	-	13,9	19,2	25,1	15,8
Metassilicato de Lítio Li₂SiO₃ (ICSD 28192)	a=9,402353 b=5,391150 c=4,684093	-	4,1	6,8	7,0	5,3
GOF		2,42	3,55	3,16	2,29	2,38

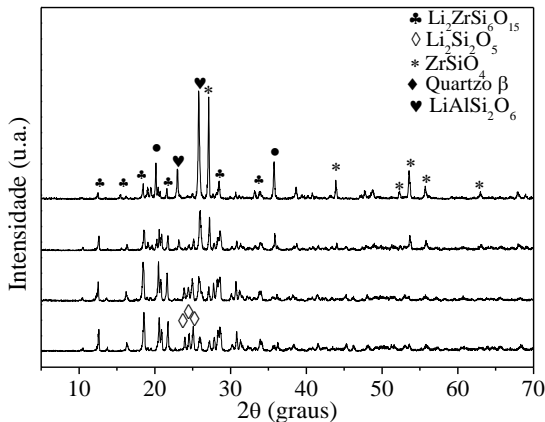
*Obs: LZS, 1An, 2,5An e 5An são referentes aos materiais cristalizados por 30 min em 900 °C.

Pode-se perceber, a partir da análise da Tabela 15, que o vitrocerâmico do sistema LZS, obtido pela Rota A, possui 34,8% de ZrSiO₄, 44,5% de Li₂Si₂O₅ e 20,7% de quartzo- β. Este comportamento é similar àquele descrito em outros trabalhos na literatura para composições do sistema LZS semelhantes [19, 104, 161]. Nota-se que o incremento de Al₂O₃ na composição dos compósitos resulta na diminuição da quantidade de Li₂Si₂O₅ dando lugar ao aparecimento do LiAlSi₂O₆ e do Li₂SiO₃. De fato, para a composição 1An, há formação de 13,9% de LiAlSi₂O₆. Para as composições 2,5 e 5An, há a formação de 19,2 e 25 % de LiAlSi₂O₆. Além disso, pode-se observar que o compósito 5As possui uma menor quantidade da fase LiAlSi₂O₆ (15,8 %), em relação a composição 5An (25,1 %). Este fato está relacionado, provavelmente a uma maior reatividade das nanopartículas de Al₂O₃ formando uma maior quantidade de LiAlSi₂O₆. Não foi possível, em nenhuma das composições, identificar fases

correspondentes a alumina (não reagida). Como não há uma relação molar estequiométrica da Al_2O_3 com o lítio para formar apenas o $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, a formação do Li_2SiO_3 , e $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ é inevitável para os compósitos 1An, 2,5An, 5An, 5As.

A Figura 52 mostra os difratogramas de raios X, e a Tabela 16 os percentuais relativos das fases cristalinas encontradas após o refinamento, bem como os respectivos parâmetros da célula unitária do compósito do sistema LZS nanoestruturado (LZS_B), e de compósitos LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 (1An_B, 2,5An_B e 5An_B) queimados a 1000 °C por 120 min.

Figura 52: Difratogramas de raios X mostrando as fases cristalinas formadas em compósitos do sistema LZS nanoestruturado (LZS_B), e de compósitos LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 (1An_B, 2,5An_B e 5An_B) queimados a 1000 °C por 120 min. ♣ $\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$; * ZrSiO_4 ; ◇ $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; ♦ Quartzo; ♥ $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.



Fonte: Autora (2016).

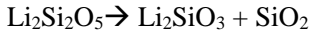
Tabela 16: Fração cristalina relativa de amostras do compósito do sistema LZS nanoestruturado (LZS_B), e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃(1An_B, 2,5An_B, 5An_B), obtidos pela Rota B, queimados a 1000 °C por 120 min.

Fase Cristalina	Parâmetros da Célula Unitária (Å)	Fração cristalina relativa (% em massa)			
		LZS	1An	2,5An	5An
Silicato de Zircônio - ZrSiO₄ (ICSD 69644)	a =6,600954				
	b=6,600954	2,3	3,4	9,7	20,4
	c =5,98844				
Dissilicato de Lítio Li₂Si₂O₅ (ICSD 15414)	a =5,930950				
	b=14,41368	20,8	18,7	2,4	1,9
	c = 4,89738				
Li₂ZrSi₆O₁₅ (ICSD 100631)	a =14,33067				
	b=17,28088	74,3	67,6	47,8	15,0
	c =10,15216				
Espodumênio-β LiAlSi₂O₆ (ICSD 14235)	a =7,50699				
	b=7,50699	-	7,7	29,0	51,2
	c = 9,10074				
Metassilicato de Lítio Li₂SiO₃ (ICSD 28192)	a =9,39807				
	b=5,41209	2,6	2,5	11,0	11,6
	c =4,68218				
GOF		2,17	2,11	1,75	1,57

Fonte: Autora (2016).

Pode-se perceber, a partir da análise da Tabela 16, que o compósito do sistema LZS, obtido pela Rota B (LZS_B), possui apenas 2,3 % de ZrSiO₄, 20,8% de Li₂Si₂O₅, 2,6% de Li₂SiO₃ e 74,3% da fase Li₂ZrSi₆O₁₅. Esta última fase cristalina indicada é, provavelmente, a fase mais estável para este sistema, e já foi encontrada em sistemas Li₂O-SiO₂-ZrO₂ com outras composições molares, obtidos por reação no estado sólido e por síntese sol gel [162-164].

Ao adicionar-se Al₂O₃, ocorre uma diminuição gradativa da fase cristalina Li₂ZrSi₆O₁₅ e também do Li₂Si₂O₅, além da formação do LiAlSi₂O₆ com um aumento considerável das quantidades relativas das fases ZrSiO₄ e Li₂SiO₃. Esse fenômeno, provavelmente, acontece porque a Al₂O₃, por ter grande afinidade com o lítio, reage com o mesmo formando LiAlSi₂O₆. Para que essa reação ocorra, a fase Li₂ZrSi₆O₁₅ é consumida, formando também ZrSiO₄. Como não há SiO₂ disponível no sistema, o fornecimento deste para a formação do LiAlSi₂O₆ poderia estar provocando a dissociação do Li₂Si₂O₅ em Li₂SiO₃ da seguinte forma:



Da mesma forma que nos compósitos de matriz vitrocerâmica obtidos pela Rota A, nos compósitos nanoestruturados obtidos pela Rota B, quanto maior a adição de Al_2O_3 no sistema, maior a quantidade de $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ formado, variando de 7,7 % (1An_B) para 51,2 % (5An_B).

A Figura 53 mostra os difratogramas de raios X, e a Tabela 16 os percentuais relativos das fases cristalinas encontradas após o refinamento, bem como os respectivos parâmetros da célula unitária do compósito sistema LZS nanoestruturado ($\text{LZS}_{B\text{-SPS}}$), e de compósitos LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 ($1\text{An}_{B\text{-SPS}}$, $2,5\text{An}_{B\text{-SPS}}$, $5\text{An}_{B\text{-SPS}}$), obtidos pela Rota B, queimados por SPS a 850°C por 1 min.

Figura 53: Difratogramas de raios X mostrando as fases cristalinas formadas em compósito sistema LZS nanoestruturado ($\text{LZS}_{B\text{-SPS}}$), e de compósitos LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 ($1\text{An}_{B\text{-SPS}}$, $2,5\text{An}_{B\text{-SPS}}$, $5\text{An}_{B\text{-SPS}}$), obtidos pela Rota B, queimados por SPS a 850°C por 1 min.

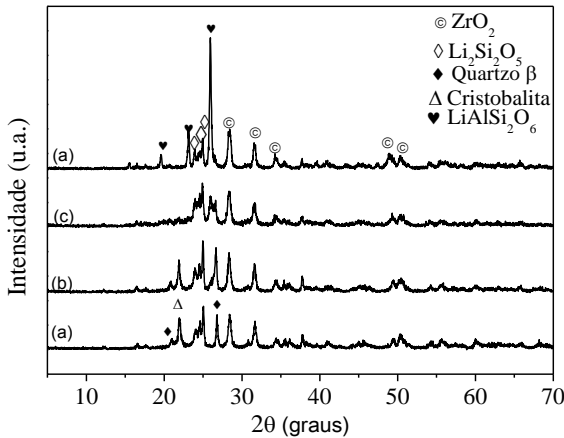


Tabela 17: Fração cristalina relativa de amostras do compósito sistema LZS nanoestruturado (LZS_{B-SPS}), e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ (1An_{B-SPS}, 2,5An_{B-SPS}, 5An_{B-SPS}), obtidos pela Rota B, queimados por SPS a 850 °C por 1 min.

Fase Cristalina	Parâmetros da Célula Unitária (Å)	Fração cristalina relativa (% em massa)			
		LZS	1An	2,5An	5An
Oxido de Zircônio Monoclínico ZrO₂ (ICSD 41010)	a = 5,15878 b = 5,21213 c = 5,33160	18,5	18,5	18,5	18,5
Dissilicato de Lítio Li₂Si₂O₅ (ICSD 78562)	a = 5,86049 b = 14,64711 c = 4,79518	44,3	43,2	31,7	18,9
Espodumênio-β LiAlSi₂O₆ (ICSD 14235)	a = 7,49205 b = 7,49205 c = 9,06451	-	8,2	26,5	58,1
Quartzo-α, SiO₂ (ICSD 16331)	a = 9,402353 b = 5,391150 c = 4,684093	15,7	14,1	13,2	4,6
Cristobalita, SiO₂ (ICSD 47440)	a = 4,953144 b = 4,953144 c = 5,413822	21,6	16,0	-	-
GOF		2,17	2,11	1,75	1,57

Fonte: Autora (2016).

Pode-se perceber, a partir dos resultados apresentados na Figura 53 e na Tabela 17, que houve uma grande diferença com relação ao método convencional de queima dos compósitos da Rota B, quanto ao tipo e quantidades relativas das fases cristalinas formadas. Percebe-se, inicialmente, que não houve a formação de silicato de zircônio. Nota-se, que para todos os compósitos obtidos por meio da Rota B, queimados a 850 °C por 1 min, via SPS, as fases cristalinas formadas foram ZrO₂ (18,5 % para todos os compósitos), Li₂Si₂O₅ e quartzo α. Como já ocorreu para os outros sistemas, a adição de alumina provocou o surgimento da fase LiAlSi₂O₆. Como esperado, esta fase cristalina aumenta gradualmente conforme as maiores quantidades de Al₂O₃ nos compósitos (1An_{B-SPS} = 8,2%; 2,5An_{B-SPS} = 26,5 %; 5An_{B-SPS} = 58,1%). No entanto, neste caso, não houve a formação do Li₂SiO₃, já que havia SiO₂ (quartzo e cristobalita) disponível no sistema para que a reação ocorresse de forma equilibrada. De

fato, constatou-se que houve uma diminuição do teor sílica com a adição de alumina.

4.5 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS OBTIDOS

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados referentes as propriedades térmicas (condutividade térmica e expansão térmica), elétricas (condutividade elétrica e constante dielétrica) e mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) dos materiais compósitos obtidos por meio da Rota A queimados a 900 °C por 30 min e Rota B queimados por processo de queima convencional (1000 °C por 120 min) e SPS (850 °C por 1 min).

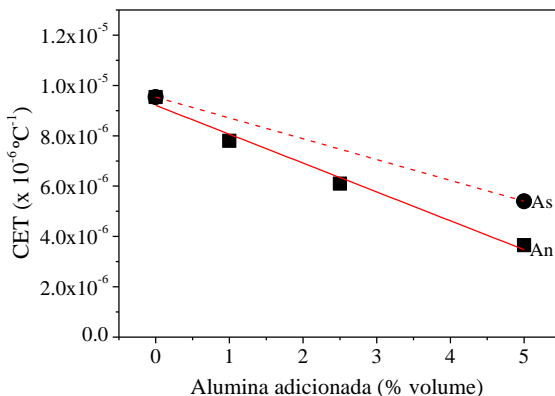
4.5.1 Propriedades Térmicas

4.5.1.1 Coeficiente de expansão térmica (CET)

Para muitas aplicações, a expansão térmica tem importância crucial. Gradientes de temperatura em um mesmo material ou diferença de coeficiente de dilatação entre materiais diferentes podem acarretar tensões e distorções em componentes e peças [165]. Existe uma boa correlação entre o coeficiente de expansão térmica (CET), a energia de ligação química e a distância interatômica média. Materiais que apresentam ligações químicas fortes apresentam CET baixo. Este é o caso da maioria dos materiais cerâmicos. No caso de materiais compósitos, formados por várias fases, o CET é função, dentre outros fatores, da natureza e percentual de cada fase presente no material, ou seja, é uma propriedade aditiva das fases presentes [80]. Neste trabalho, o CET não foi avaliado sob o ponto de vista das ligações interatômicas existentes, mas, sim, da estrutura, isto é, das fases presentes nos materiais obtidos.

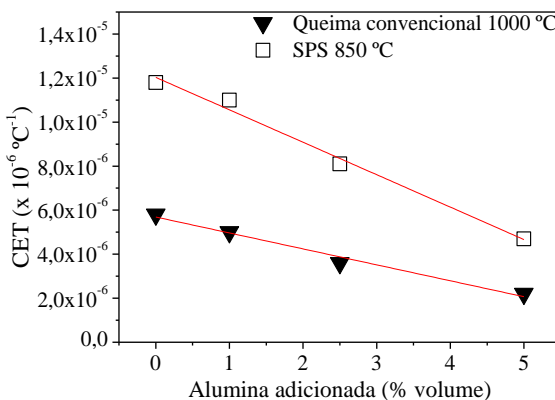
A Figura 54 mostra os valores obtidos do CET do vitrocerâmico LZS, de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 5% Al₂O₃ submicrométrica (5As) obtidos pela Rota A, queimados por 900 °C por 30 min. A Figura 55 mostra os valores obtidos do CET do compósito sistema LZS nanoestruturado, e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃, obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional (1000 °C por 120 min) e SPS (850 °C por 1 min).

Figura 54: CET do vitrocerâmico LZS, de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 5% Al₂O₃ submicrométrica (5As) obtidos pela Rota A, queimados por 900 °C por 30 min.



Fonte: Autora (2016).

Figura 55: CET do compósito sistema LZS nanoestruturado, e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃, obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional (1000 °C por 120 min) e SPS (850 °C por 1 min).



Fonte: Autora (2016).

De acordo com os resultados mostrados nas Figuras 54 e 55, o CET diminuiu com a quantidade de Al₂O₃ adicionada para todos os materiais obtidos. Para os compósitos obtidos pela Rota A (Figura 53) o CET diminuiu de 9,5 para o vitrocerâmico LZS para 3,6 x 10⁻⁶ °C⁻¹ para a composição

5An. Para os compósitos obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional, o CET diminuiu de 5,8 para o compósito LZS nanoestruturado (LZS_B), para $2,2 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ para a composição 5An_B. No caso dos compósitos obtidos pela Rota B, queimados por SPS, o CET diminuiu de 11,8 para o compósito LZS nanoestruturado (LZS_{B-SPS}) para $4,7 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$. Esta diminuição significativa no CET com a quantidade crescente de Al_2O_3 adicionada está relacionado com a formação da fase cristalina espodumênio β (que tem um CET baixo, $0,9 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$) tal como indicado na análise estrutural (Figuras 51-53 e Tabelas 15-17).

Pode ser observado, ainda pela análise da Figura 54, que o compósito 5An tem um CET significativamente menor do que a da formulação 5As (contendo alumina submicrométrica). Este fato está relacionado ao aumento da reatividade das nanopartículas com o precursor LZS devido à maior área de superfície, proporcionando maior transformação de dissilicato de lítio na fase espodumênio β . Estes resultados confirmam a hipótese de partida que, além da diminuição do CET conseguida pela adição de uma fase secundária de Al_2O_3 , uma redução adicional pode ser observada quando são utilizadas partículas em escala nanométrica. Isto permite a obtenção de materiais com baixo CET e concentrações mais baixas da fase secundária. Nesse sentido, o compósito 5As não será mais utilizado neste estudo.

Vale salientar, que as diferenças observadas para os CET dos compósitos obtidos pela Rota B (Figura 55) são devido a diferença das fases cristalinas presentes nestes materiais. Os compósitos submetidos ao processo de queima por SPS possuem mais alto CET quando comparado aos mesmos compósitos submetidos à processo de queima convencional. Este fato está relacionado a presença da fase cristalina ZrO_2 , que possui um alto valor de CET, $13 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ [49]. Além disso, de todos os materiais obtidos, observa-se que aqueles obtidos por meio da Rota B e submetidos a processo de queima convencional são os que possuem o menor CET. Apesar de não ter sido encontradas evidências na literatura a respeito de CET da fase cristalina $Li_2ZrSi_6O_{15}$, acredita-se que o baixo CET desses compósitos esteja relacionado a esta fase cristalina.

Desta forma, foi observado que, modificando as variáveis de processo (Rota de obtenção e processos de queima), é possível obter compósitos, vitrocerâmicos, ou nanoestruturados dentro de uma faixa relativamente ampla de CET, ou seja, de ~ 2 a $12 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$. Este comportamento indica que os materiais compósitos obtidos podem ser muito interessantes do ponto de vista de aplicações que requerem baixos e muito bem definidos CET como no caso de materiais multicamadas para aplicações em que se deseja acoplar distintos materiais. Desta maneira, é possível, dependendo do par que se deseja acoplar, projetar e produzir um

material com as características de expansão térmica desejadas para uma aplicação específica, atenuando-se assim as tensões produzidas por pares com coeficientes de expansão térmica diferentes.

4.5.1.2 Condutividade térmica

O calor é transportado em materiais sólidos, tanto por meio de ondas de vibração do reticulado (fônons), como por meio de elétrons livres, isto é, a condutividade total é normalmente a soma das duas contribuições. Nos materiais cerâmicos há pouca disponibilidade de elétrons livres; portanto, o transporte de calor é feito, preferencialmente, por fônons que não são tão efetivos. A Tabela 18 mostra a condutividade térmica do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) obtidos pela Rota A, queimados a 900 °C por 30 min. Além disto, mostra também a condutividade térmica do compósito LZS nanoestruturado, e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃, obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional (1000 °C por 120 min, LZS_B, 1An_B, 2,5An_B e 5An_B) e SPS (850 °C por 1 min LZS_{B-SPS}, 1An_{B-SPS}, 2,5An_{B-SPS} e 5An_{B-SPS}).

Tabela 18: Condutividade térmica do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An) obtidos pela Rota A e queimados a 900 °C por 30 min e condutividade térmica do compósito LZS nanoestruturado, e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃, obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional (1000 °C, 120 min, LZS_B, 1An_B, 2,5An_B e 5An_B) e SPS (850 °C, 1 min LZS_{B-SPS}, 1An_{B-SPS}, 2,5An_{B-SPS} e 5An_{B-SPS}).

Condutividade térmica (W/mK)			
Alumina adicionada (% volume)	Rota A - Queima convencional (900 °C, 30 min)	Rota B - Queima convencional (1000 °C, 120 min)	Rota B - SPS (850°C, 1 min)
0	4,15±0,05	1,10±0,10	3,00±0,10
1	3,65±0,05	1,90±0,10	3,10± 0,05
2,5	3,40±0,10	2,30±0,05	3,60± 0,05
5	2,90±0,05	2,55±0,05	3,35± 0,05

Fonte: Autora (2016).

Pode-se observar, pela análise da Tabela 18 que para os compósitos obtidos pela Rota A, a condutividade térmica diminui com o aumento da quantidade de alumina adicionada, variando entre 4,15 e 2,90 W/mK. Tal

diminuição da condutividade térmica pode ser atribuída à formação e aumento da fração cristalina da fase espodumênio- β já que a condutividade térmicas do espodumênio- β é de 2 W/mK.

Vale ressaltar a influência negativa da porosidade fechada sobre a condutividade térmica. Poros fechados podem ser considerados uma fase de baixa condutividade térmica dispersa na estrutura, pois estão cheios de ar e o ar é péssimo condutor de calor. Esse fato, pode explicar o aumento da condutividade térmica com o incremento da quantidade de alumina para os compósitos obtidos pela Rota B, já que nestes casos, o incremento de alumina diminui a porosidade, conseqüentemente, aumenta a condutividade térmica. Apesar deste aumento, a condutividade térmica destes materiais é tão baixa que não compromete seu uso como isolante térmico.

4.5.2 Propriedades elétricas

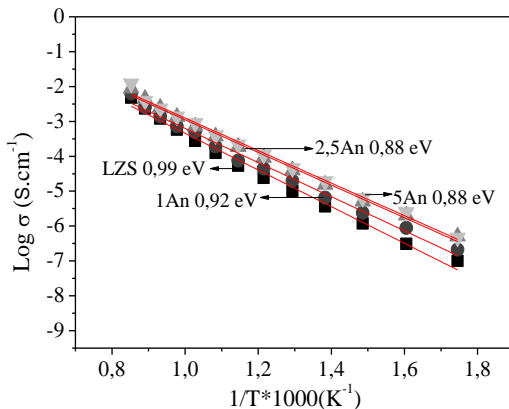
4.5.2.1 Condutividade elétrica

A caracterização elétrica dos materiais obtidos foi realizada por espectroscopia de impedância. A espectroscopia de impedância é umas das técnicas mais utilizadas para caracterização elétrica das propriedades de materiais de natureza ôhmica ou não. De uma maneira geral, a técnica consiste em colocar a amostra do material sob investigação entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. Vários tipos de estímulo podem ser considerados, no entanto, o mais comum é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com a amostra do material e os dois eletrodos [166, 167].

Tomando-se as resistências ($Z'=R$ quando $Z'' = 0$ no diagrama de impedância) com auxílio do software ZView, é possível construir um gráfico tipo Arrhenius (Log da condutividade *versus* 1000/temperatura) o qual permite calcular a energia de ativação para a condução. Na Figura 56 é possível observar o gráfico de Arrhenius para o vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS+Al₂O₃, 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ (1An, 2,5An, 5An), obtidas por meio da Rota A, queimadas a 900 °C por 30 min. A Figura 57 mostra o gráfico de Arrhenius do compósito LZS nanoestruturado LZS_B, e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃, (1An_B, 2,5An_B e 5An_B) obtidos por meio da Rota B, queimados a 1000 °C por 120 min. A Figura 58 mostra o gráfico de Arrhenius do compósito sistema LZS nanoestruturado LZS_B, e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5%

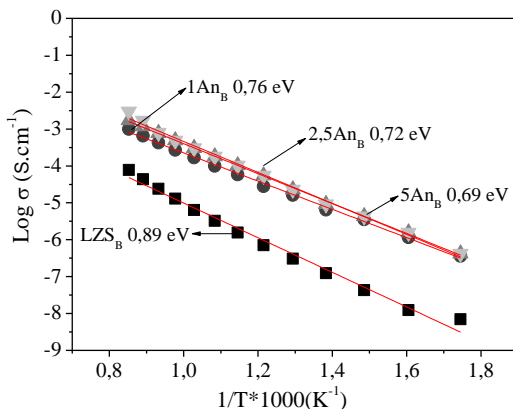
de Al_2O_3 , (1An_B , $2,5\text{An}_B$ e 5An_B) obtidos por meio da Rota B, por SPS a $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 1min. As medidas foram realizadas nas temperaturas de 300 a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 56: Gráfico de Arrhenius do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 nanométrica (1An , $2,5\text{An}$ e 5An) obtidos pela Rota A, queimados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.



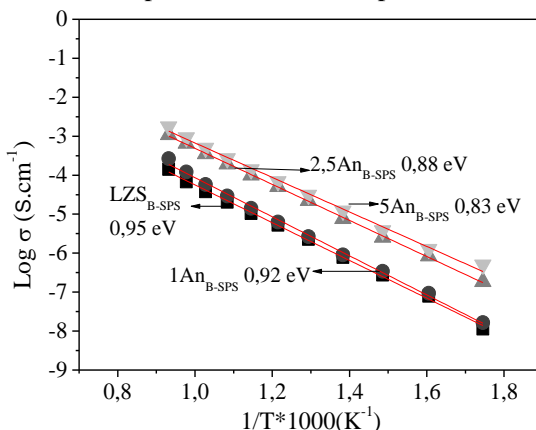
Fonte: Autora (2016).

Figura 57: Gráfico de Arrhenius do compósito LZS nanoestruturado LZS_B, e de compósitos LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 , (1An_B , $2,5\text{An}_B$ e 5An_B) obtidos por meio da Rota B, queimados a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 120 min.



Fonte: Autora (2016).

Figura 58: Gráfico de Arrhenius do compósito sistema LZS nanoestruturado LZS_B, e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃, (1An_B, 2,5An_B e 5An_B) obtidos por meio da Rota B, por SPS a 850 °C por 1min.



Fonte: Autora (2016).

Nota-se a partir da análise das Figuras 56, 57 e 58, que em todos os compósitos obtidos, a condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura de medida de valores de cerca de 10^{-8} S/cm⁻¹ a 300 °C para valores em torno de 10^{-2} S/cm⁻¹ a 900 °C, como poderia ser esperado. Em geral, os gráficos de Arrhenius indicam que, para toda a gama de temperatura testada a condutividade elétrica permanece mais elevada, com a adição de Al₂O₃. Ao contrário do que poderia ser esperado, uma vez que a alumina é um material isolante. Observando os valores de medição a baixas temperaturas, neste caso 300 °C, a condutividade elétrica obtida é de cerca de 7 ordens de grandeza inferior ao esperado para alumina e sílica, por exemplo (σ SiO₂ e Al₂O₃ = 10^{-14} S.cm⁻¹).

Neste caso, a alumina não atua como um isolante elétrico, já que toda fração de alumina é transformada em espodumênio β . O processo de condução nesses materiais é fortemente influenciado pela concentração de ions Li⁺, que possuem uma elevada mobilidade e condutividade iônica, como reportado na literatura [22, 26, 150, 168]. A energia de ativação para todos os casos diminuiu com o aumento da adição de alumina. Este fato está provavelmente relacionado com o aumento das quantidades da fase cristalina espodumênio β com as maiores adições de alumina. Outros autores relataram que vitrocerâmicos contendo esta fase cristalina possuem valores de condutividade elétrica no mesmo intervalo [22, 26].

4.5.2.2 Constante dielétrica

A constante dielétrica relativa (ϵ_r) indica o grau de polarização ou capacidade de armazenamento de carga de um isolante. É a relação entre a constante dielétrica do material e a do vácuo. Quanto maior a constante dielétrica, maior a densidade de fluxo elétrico no material para um mesmo campo aplicado [169]. A perda dielétrica ($\tan \delta$) resulta de vários mecanismos como: migração de íons, deformação e vibração de íons e polarização eletrônica. Na maioria dos isolantes cerâmicos, o mecanismo mais importante é a migração de íons, que também é fortemente afetada pela temperatura e frequência. Nos materiais vitrocerâmicos, os principais fatores que influenciam os resultados de constante e perda dielétrica são a porosidade, o tipo, distribuição e teor de fases cristalinas presentes e também o tamanho de grão [147].

A Tabela 19 mostra valores de constante dielétrica (ϵ_r) e perda dielétrica ($\tan \delta$) do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 nanométrica obtidos pela Rota A, queimados a 900 °C por 30 min. Além disso, mostra também a condutividade térmica do compósito LZS nanoestruturado, e de compósitos LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 , obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional (1000 °C por 120 min) e SPS (850 °C por 1 min)

Tabela 19: Constante dielétrica e perda dielétrica do vitrocerâmico LZS, de compósitos LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 nanométrica obtidos pela Rota A, queimados a 900 °C por 30 min, do compósito LZS nanoestruturado, e compósitos LZS + Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5% de Al_2O_3 , obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional (1000 °C por 120 min) e SPS (850 °C por 1 min).

Alumina adicionada (% volume)	Rota A - Queima convencional (900 °C, 30 min)		Rota B - Queima convencional (1000 °C, 120 min)		Rota B - SPS (850°C, 1 min)	
	ϵ_r (-)	$\tan \delta$ (-)	ϵ_r (-)	$\tan \delta$ (-)	ϵ_r (-)	$\tan \delta$ (-)
0	5,34	0,04	3,65	0,02	4,02	0,02
1	5,81	0,05	3,74	0,06	5,55	0,06
2,5	6,03	0,10	6,44	0,09	7,26	0,09
5	6,11	0,18	6,50	0,15	7,12	0,12

Pode-se observar, pela análise da Tabela 19, que para todos os compósitos estudados, o aumento de ϵ com o incremento de Al_2O_3 pode estar relacionada com a maior cristalização da fase espodumênio β , que aumenta significativamente com o aumento de alumina adicionada tal como

indicado na análise estrutural (Figuras 51-53 e Tabelas 15-17). Estudos realizados com sistemas semelhantes, tais como, o sistema vitrocerâmico LZSA, relatou valores de ϵ de 8,39-8,61 [140]. O aumento da tangente de perda pode estar relacionado com o fato de que a porosidade das amostras aumenta com a quantidade de alumina adicionada.

Valores de constante dielétrica e tangente de perda adequados são necessários para substratos utilizados, por exemplo, na indústria eletrônica. Comparando os resultados obtidos neste estudo com os valores de substratos comerciais utilizados na tecnologia LTCC (*Low Temperature Co-fired Ceramics*), é possível verificar que eles são comparáveis, por exemplo, aos sistemas comerciais produzidos pela Kyocera e Murata, de acordo a Tabela 20.

Tabela 20: Valores ϵ e $\tan \delta$ de sistemas comerciais [170].

Sistemas Comerciais	Composição	E (-)	$\tan \delta$ (-)
Kyocera G5	Vidro Borossilicato + SiO_2 + Al_2O_3 + cordierita	5,0-6,2	-
Kyocera GL 560	Vidro cristalizado + Al_2O_3	6,0	0,0017
Kyocera GL 530	-	4,9	0,0006 (2 GHz)
Murata	$\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$	6,1	0,0007

Fonte: Autora (2016)

4.5.3 Propriedades Mecânicas

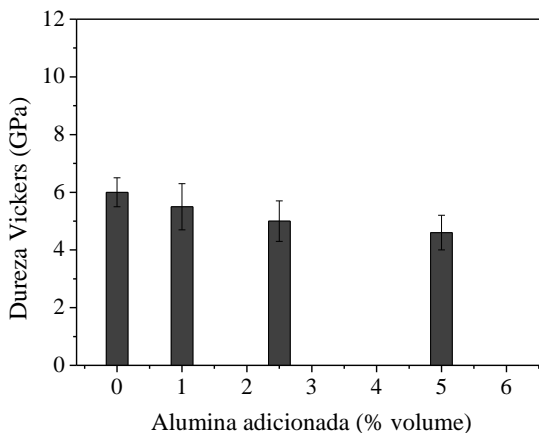
As propriedades mecânicas de um material podem ser definidas como o comportamento do mesmo frente a ação de forças externas. As propriedades dos materiais dependem da composição química e, principalmente, da microestrutura resultante. Durante o processo de sinterização, a maior parte da porosidade deve ser eliminada. Entretanto, é comum a permanência de poros. Qualquer porosidade residual exerce uma influência negativa sobre as propriedades mecânicas da cerâmica sinterizada [171]. Estudos mostram que há duas principais vertentes de modelos que prevêm esse efeito: modelos baseados em geometrias ou área da seção transversal que suporta o carregamento, isto é, os poros reduzem a área de seção reta (ocupada pela fase sólida) na qual a carga é aplicada; e modelos baseados em micromecanismos, que envolvem a concentração de tensão ao redor dos poros [172].

4.5.3.1 Dureza

A dureza é uma propriedade mecânica que expressa a resistência de um material a deformação plástica. A primeira definição de dureza foi realizada por Mohs, a partir da capacidade de um material mineral "riscar" ou não outro material, o que deu origem a popular escala de Mohs, que é uma escala arbitrada de 1 a 10 a qual está relacionada a dureza ao risco intrínseca de alguns materiais a partir do talco até o diamante [173, 174]. O conceito básico utilizado em testes de dureza é a medida da resistência à penetração de um material duro em outro mais mole. Se o material é duro, uma impressão relativamente rasa/pequena resultará, ao passo que se o material é macio, uma impressão bastante grande ou profunda será o resultado [175].

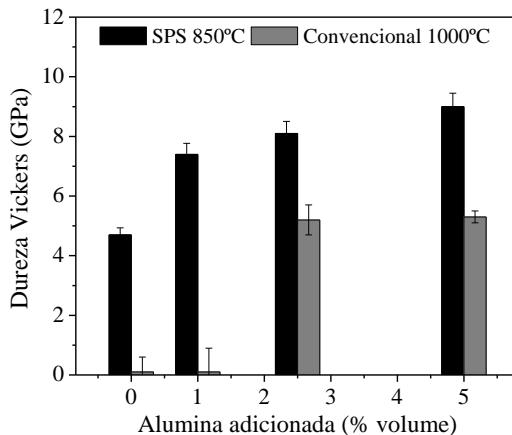
A Figura 59 apresenta os valores da dureza Vickers (HV) do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ nanométrica obtidos pela Rota A, queimados a 900 °C por 30 min. Já a Figura 60 mostra os valores dureza Vickers (HV) do compósito LZS nanoestruturado, e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃, obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional (1000 °C por 120 min) e SPS (850 °C por 1 min).

Figura 59: Dureza Vickers (HV) do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ nanométrica obtidos pela Rota A, queimados a 900 °C por 30 min.



Fonte: Autora (2016).

Figura 60: Dureza Vickers (HV) do compósito LZS nanoestruturado, e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃, obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional (1000 °C por 120 min) e SPS (850 °C por 1 min).



Fonte: Autora (2016).

Pode-se observar, pela análise da Figura 59 que foram obtidos bons resultados de dureza Vickers para os compósitos obtidos pela Rota A, isto é, valores de dureza Vickers variando 4,6-6,0 GPa. Estes bons resultados podem ser associados com a presença de cristais de silicato de zircônio que possuem uma dureza entre 9 e 10 GPa [176]. Além disso, é possível observar que houve um ligeiro decréscimo nos valores de dureza Vickers com a adição de Al₂O₃, embora este fato pode ser explicado considerando o aumento da porosidade e da quantidade da fase cristalina espodumênio β que tem um valor de dureza inferior do que a do silicato de zircônio.

Por outro lado, a dureza Vickers dos compósitos nanoestruturados obtidos pela Rota B (Figura 60) não segue a mesma tendência, como já era esperado. No caso dos compósitos submetidos ao processo de queima convencional, observa-se que a dureza Vickers de LZS_B e 1An_B foi muito baixa, não ultrapassando 1 GPa, fato que pode ser explicado pela alta porosidade destes compósitos. O incremento da adição da Al₂O₃ para 2,5 e 5% (2,5An_B e 5An_B) diminuiu a porosidade, e consequentemente, aumentou os valores de dureza Vickers para aproximadamente 5 GPa. Já para os compósitos nanoestruturados obtidos pela Rota B e submetidos ao processo de queima por SPS, os valores de dureza Vickers, ultrapassaram inclusive àqueles valores obtidos para os materiais da Rota A. Embora os valores de densidade relativa tenham sido similares para todos os

compósitos, o 5An_{B-SPS} atingiu valores de dureza 2 vezes maiores que a dureza obtida a partir de medidas realizadas no LZS nanoestruturado. Neste caso, o que deve, provavelmente, estar influenciando são, além das fases cristalinas formadas, a microestrutura que é mais homogênea com a adição da Al₂O₃.

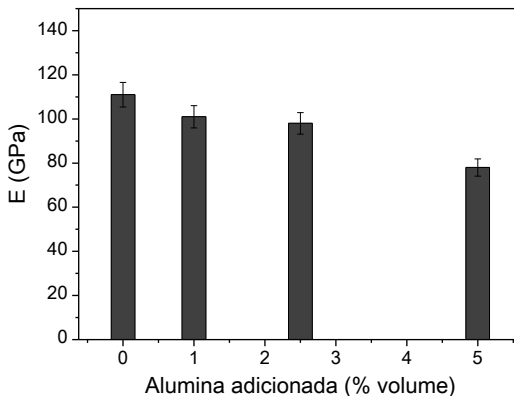
4.5.3.2 Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade ou módulo de Young (E), é definido como sendo a medida da rigidez do material e depende das forças de ligação interatômicas, da composição química, da microestrutura e da estrutura cristalográfica, portanto é uma propriedade intrínseca dos materiais. Deste modo, quanto mais rígido for o material, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão e maior será o módulo de elasticidade do material [171]. Como as ligações químicas nas cerâmicas são fortes, os módulos de elasticidade são altos. Quanto menor a porosidade, maior é o módulo de elasticidade, isso é comprovado a partir das medidas realizadas em amostras dos materiais estudados.

A Figura 61 apresenta os valores de módulo de elasticidade (E) do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ nanométrica obtidos pela Rota A, queimados a 900 °C por 30 min. Já a Figura 62 mostra os valores de módulo de Young (E) do compósito LZS nanoestruturado, e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃, obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional (1000 °C por 120 min) e SPS (850 °C por 1 min).

Pode-se observar que para os compósitos obtidos pela Rota A, o módulo de elasticidade, assim como a dureza, não teve uma flutuação muito grande de valores. Todavia, uma pequena diminuição do módulo de elasticidade pode ser observado com o incremento da de alumina adicionada variando de 111 GPa a 78 GPa do vitrocerâmico LZS para o compósito 5An. Esse fato pode estar associado principalmente ao aumento da porosidade com a adição da alumina.

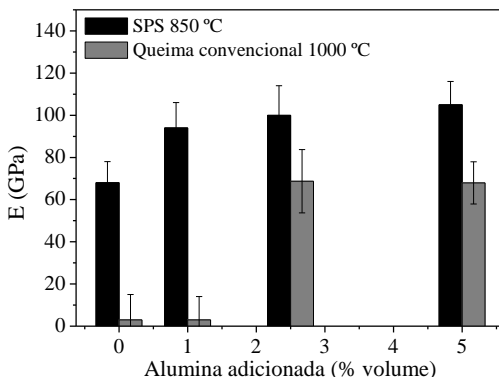
Figura 61: Módulo de elasticidade (E) do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃ nanométrica obtidos pela Rota A, queimados a 900 °C por 30 min.



Fonte: Autora (2016).

Por outro lado, o módulo de elasticidade dos compósitos nanoestruturados obtidos pela Rota B possui um comportamento distinto dos compósitos obtidos pela Rota A, como já era esperado. No caso dos compósitos submetidos ao processo de queima convencional, observa-se que a módulo de elasticidade de LZS_B e 1An_B foi muito baixa, não ultrapassando 20 GPa, fato que pode ser explicado pela alta porosidade destes compósitos. O incremento da adição da Al₂O₃ para 2,5 e 5% (2,5An_B e 5An_B) diminuiu a porosidade, e conseqüentemente, aumentou os valores de módulo de elasticidade para aproximadamente 70 GPa. Para os compósitos nanoestruturados obtidos pela Rota B e submetidos ao processo de queima por SPS, o módulo de elasticidade, teve um comportamento similar ao da dureza, isto é, a adição da alumina provocou, neste caso, um aumento do módulo de elasticidade variando de 78 a 105 GPa. Esse fato pode estar relacionado a uma melhor homogeneidade estrutural do material e, sobretudo, a uma redução da porosidade, quando da adição da alumina.

Figura 62: Módulo de elasticidade (E) do compósito LZS nanoestruturado, e de compósitos LZS + Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5% de Al₂O₃, obtidos pela Rota B, queimados por processo de queima convencional (1000 °C por 120 min) e SPS (850 °C por 1 min).



Fonte: Autora (2016).

4.6 ESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES, COLAGEM DE FITAS, E LAMINAÇÃO

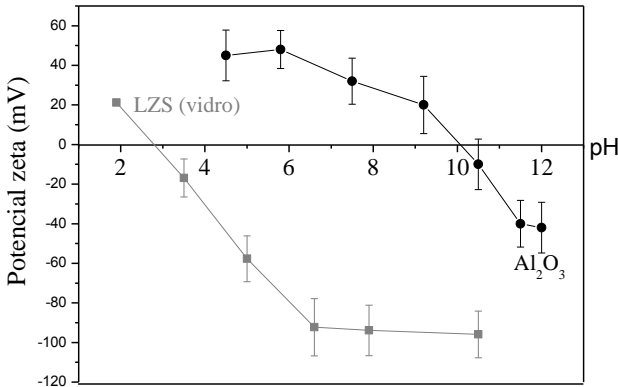
Para a obtenção de materiais multicamadas, é necessária a utilização de técnicas de processamento coloidais, tais como colagem de fita. O processo de colagem de fita é adequado para a formação de grandes áreas, peças cerâmicas com paredes finas e planas e é conveniente para adaptar estruturas em multicamadas [41, 141, 142, 177-180] por laminação de fitas para obter capacitores, microempacotamento eletrônico, piezoeletrônicos, células a combustível de óxido sólido, e baterias de íon lítio. Na colagem de fitas, a espessura de uma única fita é controlada em escala micrométrica pelo ajuste de altura da lâmina, o que torna possível a formação de cerâmicas com espessura controlável [141]. Além disso, na base da técnica de processamento de moldagem por fita, algumas estruturas especiais, incluindo estruturas de composição graduada.

4.6.1 Estabilização de suspensões e colagem de fitas dos materiais obtidos pela Rota A

A estabilidade coloidal de suspensões de LZS foi inicialmente estudada pela medida do potencial zeta de suspensões diluídas. A Figura 63

mostra a variação do potencial zeta em função do pH para suspensões diluídas de LZS (vidro) e de Al_2O_3 .

Figura 63: Variação do potencial zeta em função do pH para suspensões diluídas dos pós de LZS (vidro) e de Al_2O_3 .



Fonte: Autora (2016).

Como pode ser observado, pela análise da Figura 63, o ponto isoelétrico do precursor vitrocerâmico LZS (pós de vidro) ocorre a um pH de 3,0 e os valores de potencial zeta são muito baixos a pHs menores, de modo que a estabilidade da suspensão pode apenas ser conseguida em condições de pH básico. Nessas condições, ou seja, acima de pH 7, os valores de potencial zeta estão próximos a ~ 100 mV, até mesmo no pH natural (pH natural = 7) e sem adições dispersantes. Nos materiais óxidos, o desenvolvimento de cargas na superfície das partículas, responsáveis pelo mecanismo eletrostático de dispersão, é o resultado da reação de grupos (^-OH) superficiais com os íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-) [50]. Materiais a base de silicatos, tais como pó de vidro e sílica amorfa, apresentam hidratação superficial principalmente devido à ionização dos grupos ácidos $^-\text{SiOH}$ da superfície para formação de grupos SiO^- ou SOH^{+2} . A carga superficial final é determinada pelo pH. O ponto isoelétrico, neste caso, é então observado a pH ácido e corresponde ao estado em que uma superfície com carga neutra é conseguida [181, 182].

Por outro lado, uma dissolução de pó de vidro em água envolve a quebra de ligações de oxigênio silício na rede vítrea por meio da reação com água e íons alcalinos. De fato, de acordo com trabalho anterior [183] com o mesmo sistema de precursor vitrocerâmico LZS, pode ser verificado que os íons lítio são rapidamente removidos do vidro, devido à ação da

água. Estes íons atuam causando a repulsão entre as partículas, formando uma camada suficientemente espessa para inibir o efeito de atração de forças de Van der Waals, como demonstrado pelos valores de potencial zeta elevados. A formação da camada dupla elétrica depende da adsorção de íons que se encontram presentes no líquido de formar ligações com moléculas de água. Estas moléculas são designadas como íons hidratados (íons solvatados). Os valores dos raios iônicos hidratados para cada tipo de íon são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21: Raio iônico para cada tipo de íon.

Cation	Raio iônico (Å)	Raio hidratado (Å)
Li⁺¹	0,78	7,3
Na⁺¹	0,98	5,6
K⁺¹	1,33	3,8
NH₄⁺¹	1,43	3,3
Mg⁺²	0,78	10,8
Ca⁺²	1,06	9,6
Ba⁺²	1,43	8,8
Al⁺³	0,57	4,8

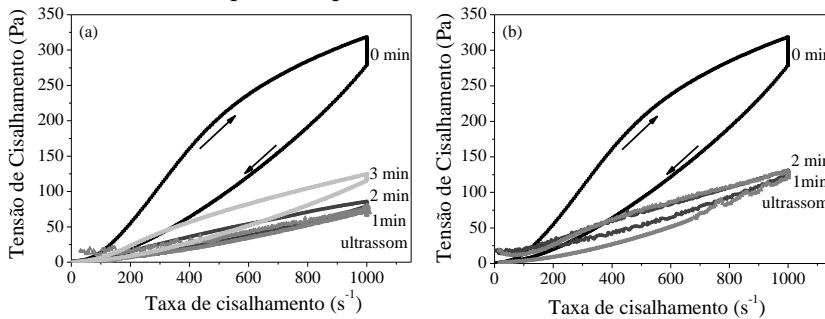
Fonte: [50]

Como pode ser visto na Tabela 21, o íon Li⁺ possui um raio iônico pequeno em comparação os demais. No entanto, ao ser hidratado, os íons de lítio passam a ser 30 % maiores do que os de sódio e 55 % maiores do que os de amônio, que são os íons de eletrólitos mais utilizados como dispersantes, justificando assim a ação de íons de lítio como dispersante das suspensões precursor vitrocerâmico LZS e reduzindo a necessidade de adição de grandes quantidades de outros defloculantes nestas suspensões.

Para alumina, o ponto isoelétrico ocorre a pH 10. A estabilidade e a melhora de dispersões ocorrem a pH acima de 11. Assim, para a estabilização de misturas de Al₂O₃ e pós de vidro LZS, pH fortemente alcalino deve ser usado. Em seguida, polieletrólitos aniônicos devem ser usados a fim de se deslocar para baixo o ponto isoelétrico de nanopartículas de alumina e torná-lo possível trabalhar a moderadamente pH básico. Trabalhos anteriores demonstraram o efeito forte de um polieletrólito no comportamento potencial zeta destas mesma nanopartículas de Al₂O₃ [184]. Nesse caso, 2% em massa de dispersante foi utilizado, deslocando o ponto isoelétrico para pHs inferiores a 5. Uma vez que o Al₂O₃ é uma fase secundária, o efeito de polieletrólitos sobre o comportamento reológico das suspensões concentradas do precursor vitrocerâmico LZS foi estudada em primeiro lugar. A Figura 64 mostra as curvas de fluxo de suspensões

contendo 42 % (volume) de precursor vitrocerâmico LZS, dispersa com a adição de polieletrólito (poliacrilato de amônio, PAA) 0,2 (Fig. 64 (a)) e 0,5% em massa (Fig. 64 (b)), variando o tempo de dispersão ultrassom.

Figura 64: Curvas de fluxo de suspensões contendo 42 % (volume) do precursor vitrocerâmico LZS, dispersa com a adição de polieletrólito (poliacrilato de amônia, PAA) 0,2 (Fig. 64 (a)) e 0,5% em massa (Fig. 64 (b)), variando o tempo de dispersão ultrassom.



Fonte: Autora (2016).

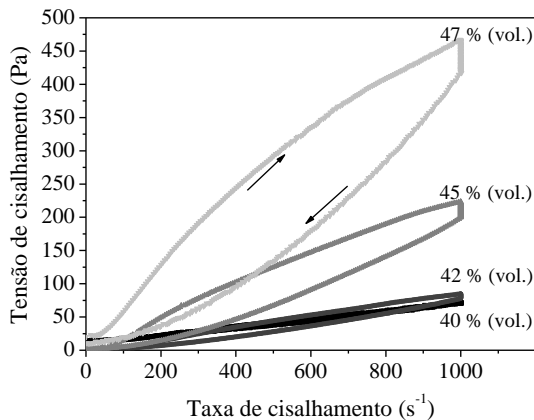
Pode-se observar, pela análise da Figura 65, que a tensão de cisalhamento diminui com o aumento do tempo de ultrassom das suspensões, de 0 para 1 min. Este comportamento indica a quebra de possíveis aglomerados de pó muito fino unidos por forças de atração que, quando submetidos a um tempo de dispersão apropriado sobre o ultrassom, são destruídos, aumentando assim a quantidade de partículas livres no sistema. Pode ser visto que a partir de 2 min de dispersão em ultrassom, há um aumento da tensão de cisalhamento, provavelmente em decorrência de um aumento da quantidade de partículas livres no sistema, resultando, desta forma, em um aumento na resistência ao fluxo, indicando que o 1 min de ultrassom é uma condição adequada para provocar a dispersão de partículas e que os tempos mais longos em ultrassom conduzem a reaglomeração das partículas em suspensão.

Percebe-se também, que a adição de 0,2% (massa) de dispersante foi suficiente para conseguir uma boa estabilização da suspensão preparada. Isso demonstra a eficácia do PAA como um estabilizante eletroestérico para esta suspensão, que prontamente se adsorve sobre as partículas e reforça a dupla camada elétrica, diminuindo assim a viscosidade aparente, o que resulta em misturas concentradas que podem ser facilmente manipuladas durante o tempo necessário para a sua conformação. O aumento da tensão

de cisalhamento observado nas suspensões com 0,5 % (massa) de agente dispersante se deve, provavelmente, ao fato de que o PAA produz reaglomeração das partículas devido à interação do dispersante com a água e as interações interfaciais e hidrodinâmicas. Assim, as suspensões foram preparadas com 1 min de dispersão em ultrassom, utilizando 2 % (massa) de PAA.

A Figura 65 mostra as curvas de fluxo para as suspensões do precursor vitrocerâmico LZS preparado com 1 min de ultrassons, utilizando 0,2 % (massa) de PAA com diferentes teores de sólidos, isto é, 40, 42, 45 e 47 vol. %

Figura 65: Curvas de fluxo para as suspensões do precursor vitrocerâmico LZS preparado com 1 min de ultrassons, utilizando 0,2 % (massa) de PAA com diferentes teores de sólidos, isto é, 40, 42, 45 e 47 vol. %



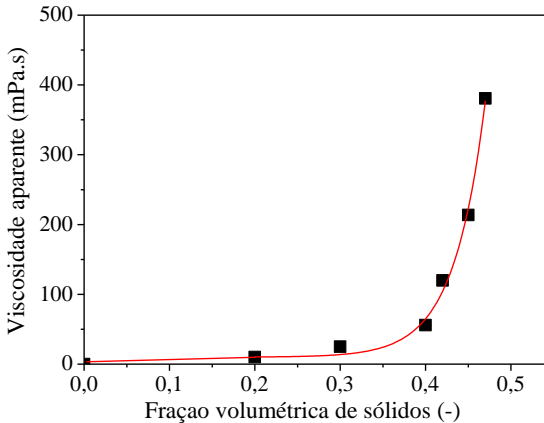
Fonte: A Autora

Após definir o teor adequado de dispersante e tempo de dispersão em ultrassom, foi possível produzir suspensões aquosas do precursor vitrocerâmico LZS até a concentração de 47 % de sólidos (volume), ainda com baixa viscosidade (o suficiente para facilitar o fluxo). Como esperado, o aumento da concentração de sólidos conduz a um aumento da resistência ao fluxo. Suspensões contendo 40 e 42 % de sólidos (volume) possuem propriedades reológicas muito semelhantes, ou seja, apresentam um comportamento fluidificante, com significativa estabilidade, pois quase não são observadas diferenças entre as curvas de subida e descida, correspondentes à velocidade de cisalhamento, apesar do aumento em 2% na concentração de sólidos. No entanto, as curvas de fluxo, correspondentes as suspensões contendo 45 e 47 % de sólidos, apresentam comportamento

tixotrópico. Este comportamento pode ser definido como sendo a área existente entre as curvas de subida e de descida das curvas de fluxo, e pode ter se manifestado devido às altas viscosidades destas suspensões que forma uma estrutura em rede.

A partir destas curvas de fluxo, é possível representar a variação da viscosidade em função da fração volumétrica de sólidos, como representa graficamente a Figura 66.

Figura 66: Variação da viscosidade aparente em função da fração volumétrica de sólidos para suspensões do precursor vitrocerâmico LZS contendo 0,2 % (massa) dispersante PAA e dispersas em ultrassom por 1 min.



Fonte: Autora (2016)

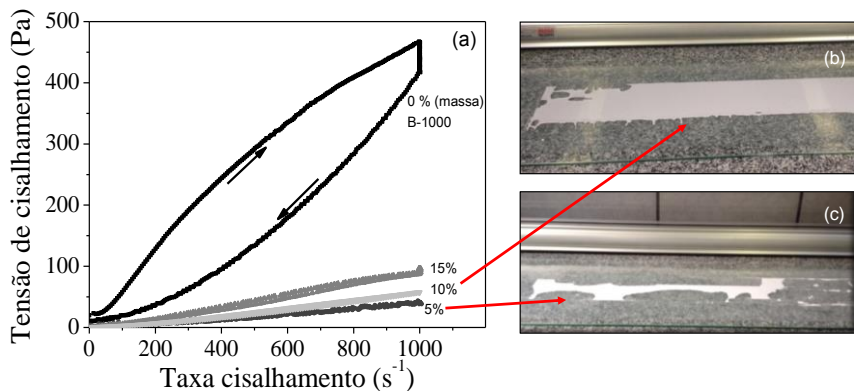
Percebe-se, pela análise da Figura 66, que neste caso os valores de viscosidade foram obtidos a uma taxa de cisalhamento de 150 s^{-1} . Essa taxa foi selecionada, uma vez que essa é a taxa de cisalhamento estimada durante a conformação por colagem de fitas. De acordo com o modelo Krieger-Dougherty, Equação 10, onde ϕ_m é a fração de volume crítico de sólidos em que o fluxo é bloqueado, a viscosidade relativa é diretamente influenciada pelo aparente fator de forma hidrodinâmico das partículas ($[\eta]$), bem como a quantidade de partículas em suspensão (ϕ).

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \quad \text{Equação (10)}$$

A curva resultante (Figura 66) pode ser ajustada ao modelo Krieger-Dougherty ($\phi_m = 0,60$ e $[\eta] = 6,5$). Observou-se que a concentração ótima de sólidos nas condições estudadas é de 47 % (volume), (71% em massa). Esta suspensão foi selecionada para prosseguir o trabalho, uma vez que teores de sólidos mais elevados levou a valores de viscosidade excessivos, impedindo até mesmo a homogeneização e dispersão em ultrassom da suspensão. Assim, este é o teor de sólidos limitante da suspensão antes da adição de ligantes.

A Figura 67 mostra as curvas de fluxo para suspensões com 47 % de sólidos (volume) do precursor vitrocerâmico LZS preparado com 1 min de ultrassons, utilizando 0,2 % (massa) de PAA, e em uma etapa posterior, adição de diferentes concentrações de um ligante de emulsão acrílica, B-1000, isto é, 0, 5, 10 e 15% (% massa) (a). Fotografias das fitas imediatamente após a conformação evidenciando a baixa viscosidade das suspensões com a adição de 5% (b) e 10% (c) de ligante B-1000.

Figura 67: curvas de fluxo para suspensões com 47 % de sólidos (volume) do precursor vitrocerâmico LZS preparado com 1 min de ultrassons, utilizando 0,2 % (massa) de PAA, e em uma etapa posterior, adição de diferentes concentrações de um ligante de emulsão acrílica, B-1000, isto é, 0, 5, 10 e 15% (% massa) (a). Fotografias das fitas imediatamente após a conformação evidenciando a baixa viscosidade das suspensões com a adição de 5% (b) e 10% (c) de ligante.



Fonte: Autora (2016).

Como pode ser observado, pela análise da Figura 67(a), a incorporação de um agente ligante à composição de suspensão muda significativamente o seu comportamento reológico. Este fato, pode ser

explicado por a emulsão conter uma matéria ativa de 55 %, e outros 45 % de água, de modo que, quanto maior é a quantidade de ligante adicionado, mais elevada é o conteúdo de água. Assim, a carga de sólidos totais diminui ligeiramente com o aumento das concentrações de ligante. Esta é a razão pela qual a viscosidade diminui fortemente com a adição de ligante.

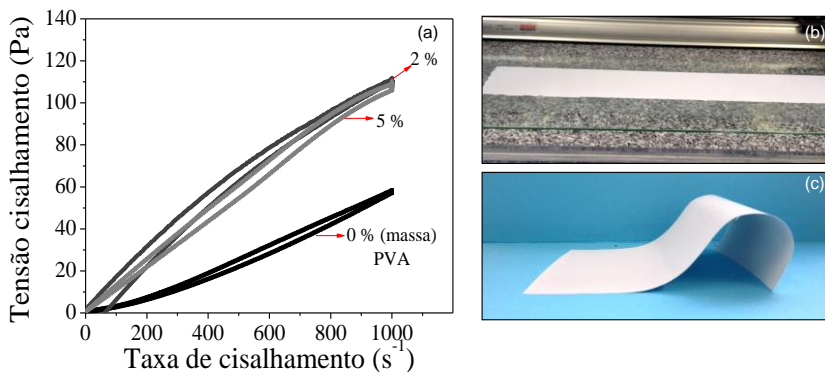
É desejável, no processamento por colagem de fitas, que a viscosidade da suspensão diminua com o aumento da taxa de cisalhamento (comportamento pseudoplástico), uma vez que ao passar pelas lâminas a suspensão é fortemente cisalhada, sendo necessários baixos valores de viscosidade. No entanto, após espalhamento sobre o substrato, a suspensão deve apresentar um aumento de viscosidade em repouso, para evitar problemas de sedimentação de partículas, bem como escoamento descontrolado [141]. Na fotografia (Figura 67 (b)) é possível observar que com a adição de 10 % (massa) de ligante (B-1000) é possível manter a forma da fita, no entanto há defeitos ao longo de toda a borda da fita, enquanto que a adição de 5 % (massa) de ligante (B-1000) (Figura 67(c)), torna a viscosidade tão baixa, que a fita não é capaz de manter a forma.

Adições de 10 % em massa de ligante (B-1000) foram as que tiveram os melhores resultados, mas não o suficiente para obter uma fita livre de defeitos, pois a viscosidade ainda é muito baixa. Para adições maiores (15% em massa) a viscosidade da suspensão do precursor vitrocerâmico LZS aumenta, mas não é capaz de frear o escoamento descontrolado, e, portanto, a fita resultante está longe de ser uniforme e sem defeitos.

Isto sugere que algumas medidas dirigidas para reforçar a aderência da fita ao substrato de conformação têm de ser tomada. Para tal propósito, um segundo ligante, (álcool polivinílico), PVA, foi incorporado para aumentar a viscosidade durante a colagem e para melhorar a adesão da fita após a secagem.

A Figura 68 mostra as curvas de fluxo das suspensões do precursor vitrocerâmico LZS preparado com 1 min de ultrassom, utilizando 0,2 % (massa) de PAA, e em uma etapa posterior, adição de 10 % de ligante B-1000 e incorporação de 2% em massa e 5% em massa de PVA(a), e fotografias mostram o aspecto da fita imediatamente após a colagem (b), e da fita já seca (c), demonstrando a sua homogeneidade e flexibilidade, respectivamente.

Figura 68: curvas de fluxo das suspensões do precursor vitrocerâmico LZS preparado com 1 min de ultrassons, utilizando 0,2 % (massa) de PAA, e em uma etapa posterior, adição de 10 % de ligante B-1000 e incorporação de 2% em massa e 5% em massa de PVA, e fotografias mostram o aspecto da fita imediatamente após a colagem (b), e da fita já seca (c), demonstrando a sua homogeneidade e flexibilidade respectivamente.



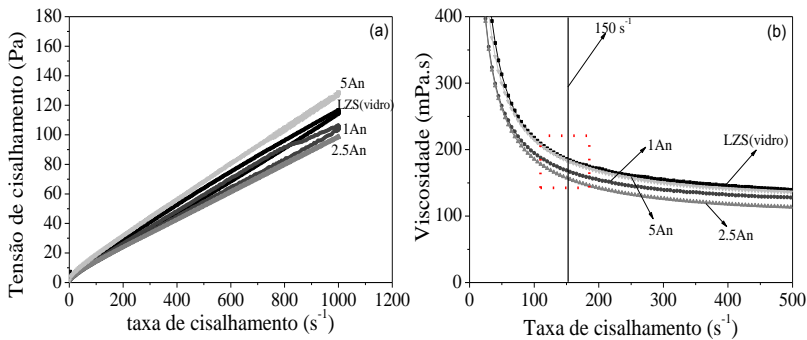
Fonte: Autora (2016).

A partir da análise da Figura 68(a), observa-se que a adição de PVA aumentou a viscosidade de suspensões, e o que é mais importante, mudando também o comportamento do escoamento de “quase” newtoniano para claramente pseudoplástico, como desejado para a colagem de fita. Dessa maneira, durante o processo de colagem, a suspensão de LZS, escoou com facilidade no início e, assim que o filme é produzido, a viscosidade aumenta e a superfície do filme se mantém nivelada, antes da evaporação do solvente. Depois da colagem de ambas as composições, apesar de terem curvas de fluxo semelhantes, observou-se que a suspensão que contém 5 % em massa de PVA foi a que permitiu também a produção de fitas homogêneas livre de defeitos e com boa flexibilidade, como evidenciado na Figura 68 (b) e (c).

Uma vez que a preparação de fitas do precursor vitrocerâmico LZS foi otimizada, o passo seguinte foi estudar o efeito da adição de nanopartículas de Al_2O_3 sobre o desempenho e o comportamento reológico para colagem de fita. A Figura 69 (a) compara as curvas de fluxo obtidos para suspensões do precursor vitrocerâmico LZS, LZS +1 % de Al_2O_3 (1An), LZS +2,5 % de Al_2O_3 (2,5An) e LZS +5 % de Al_2O_3 (5An) preparadas com 1 min de ultrassons, utilizando 0,2 % (massa) de PAA, com adições ligante acrílico de 10% (massa) e 5% (massa) de PVA. As curvas

de viscosidade por taxa e cisalhamento correspondentes são mostradas na Figura 69 (b).

Figura 69: Curvas de fluxo (a) e curvas de viscosidade (b) obtidos para suspensões do precursor vitrocerâmico LZS, LZS + 1 % de Al_2O_3 (1An), LZS + 2,5 % de Al_2O_3 (2,5An) e LZS + 5 % de Al_2O_3 (5An) preparadas com 1 min de ultrassons, utilizando 0,2 % (massa) de PAA, com adições ligante acrílico de 10% (massa) e 5% (massa) de PVA.



Fonte: Autora (2016).

Pode-se observar, pela análise da Figura 69 que as suspensões obtidas possuem curvas de fluxo (Figura 69(a)) e viscosidade (Figura 69(b)) muito similares. Para manter os mesmos parâmetros de curvas de fluxo e de viscosidade, estas suspensões foram preparadas com diferentes cargas de sólidos (isto é, 47 % volume para o precursor vitrocerâmico LZS e para a composição 1An, 45 % em volume de sólidos para a composição 2,5An e 35 % de sólidos para a composição 5An). Essa diminuição de sólidos foi necessária pelo fato de a adição das nanopartículas ocasionarem um aumento da viscosidade das suspensões. Esse comportamento pode ser atribuído a elevada área de superfície específica das nanopartículas de alumina, que recobriram todas as partículas de LZS até que todo o volume livre entre partículas fosse preenchido. Volumes maiores que 1% de alumina, tais como 2,5 e 5%, ocasionam um excesso de alumina o que contribui para um aumento na viscosidade. Além disso, diferentes cargas de sólidos foram necessárias a fim de ter viscosidades semelhantes para as diferentes suspensões quando estas passam através da lâmina. (de acordo com as condições de colagem de fita experimentais que foram estimadas em cerca de 150 s^{-1}). A esta taxa de cisalhamento as viscosidades das suspensões que conduzem a fitas homogêneas foram sempre de cerca de

170±15 mPa.s, como observado na Tabela 22, em que a espessura e a densidade relativa das fitas verdes também são resumidas.

Tabela 22: Características físicas das fitas de LZS, LZS+1 % Al₂O₃ (1An), LZS+2,5 % Al₂O₃ (2,5An), LZS+5 % Al₂O₃ (5An) processadas.

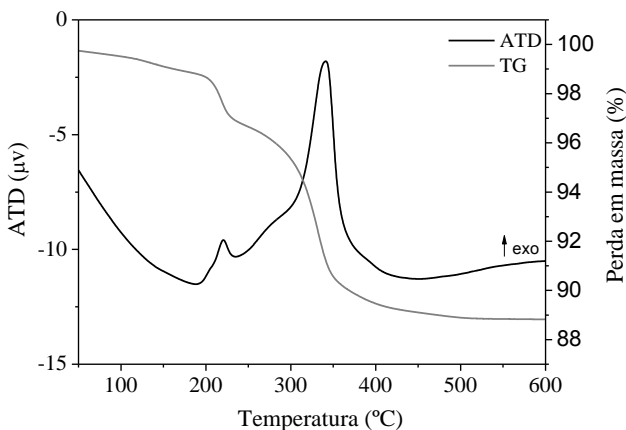
Composições	Volume de sólidos (%)	Viscosidade aparente (mPa.s)	Espessura (µm)	Densidade relativa a verde (%)
LZS	47	185	130±12	60,6±0,5
1An	47	168	135±12	61,1±0,6
2,5An	45	157	115±10	66,5±0,8
5An	35	184	105±15	59,7±0,6

Fonte: Autora (2016).

De fato, o processamento coloidal busca a otimização de uma suspensão para produzir amostras densas e com homogeneidade microestrutural. Tais amostras produzirão amostras também com maior densidade. É possível observar, pela análise da Tabela 22, que foram obtidas densidades a verde relativamente elevadas que variam entre 60 e 66 % do valor teórico, demonstrando assim a homogeneidade das fitas e a eficácia de processamento coloidal para obter fitas densas do precursor vitrocerâmico LZS estudadas mesmo com a adição de nanopartículas de alumina. A espessura das fitas verdes após secagem foi de cerca de 130-135 µm para o precursor vitrocerâmico LZS e para a composição 1An, e diminuiu para 115 e 105 µm para as composições 2,5An e 5An respectivamente. Este fato está relacionado com a diminuição da quantidade de sólidos em suspensão.

Para que não ocorram distorções da forma ou a introdução de defeitos durante o processo de queima, o grande teor de compostos orgânicos contidos nas fitas deve ser removido. E isso pode ser realizado submetendo as fitas à secagem, e logo à eliminação dos compostos orgânicos a uma taxa lenta de aquecimento. A fim de determinar a temperatura necessária para a remoção de compostos orgânicos, uma análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) foi realizada em uma fita seca de LZS, e o resultado é mostrado na Figura 70.

Figura 70: Análise térmica diferencial e termogravimétrica de fitas secas do precursor vitrocerâmico LZS.



Fonte: Autora (2016).

Na curva ATD mostrada na Figura 70, ficam evidentes dois principais eventos exotérmicos entre 220 e 340 °C que correspondem à decomposição gradual de material orgânico presente nos aditivos (ligantes PVA e ligante acrílico B-1000 respectivamente). Analisando a curva de perda em massa, verifica-se uma perda de massa total de aproximadamente 11%.

A perda de massa de ~1 % que ocorre em ~ 120 °C pode ser atribuída à evaporação da água na fita verde. A perda de massa de ~ 3% entre as temperaturas de 130 a 260 °C, e de cerca de 7 % entre as temperaturas de 260 a 400 °C, é referente a decomposição de compostos orgânicos. Temperaturas superiores a 400 °C não apresentam nenhuma perda de massa, na curva de Tg, o que sugere que os aditivos orgânicos podem ser completamente decompostos ou oxidados em óxidos de carbono até essa temperatura.

Os resultados das análises térmicas da fita verde auxiliaram a estabelecer as condições de calcinação para a remoção dos compostos orgânicos. A calcinação foi realizada com uma taxa de aquecimento muito baixa (0,5 °C/min) até a temperatura de calcinação 400 °C, onde permaneceu por 60 min em que se assume que a maior parte do material orgânico é removido. Após eliminação completa do material orgânico, os tapes foram aquecidos na mesma taxa de aquecimento empregada na etapa de pré-queima, ou seja (0,5°C/min), foram queimados

(sinterização/cristalização) a 900 °C (temperatura máxima) por 30 min. O ciclo térmico definido foi adequado para a preservação da microestrutura, evitando o surgimento de trincas e defeitos microestruturais. As condições de tratamento térmico adotadas neste trabalho estão de acordo com o que afirma a literatura [141]de que a taxa inicial deve ser baixa o suficiente para evitar o escape desordenado dos materiais orgânicos, prevenindo assim, a fratura da amostra.

A Tabela 23 mostra as densidades relativas e a retração linear de fitas do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS+Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5 % de Al₂O₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An), submetidos a processo de queima a 900°C por 30 min.

Tabela 23: Densidades relativas e retração linear de fitas do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS+Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5 % de Al₂O₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An), submetidos a processo de queima a 900°C por 30 min.

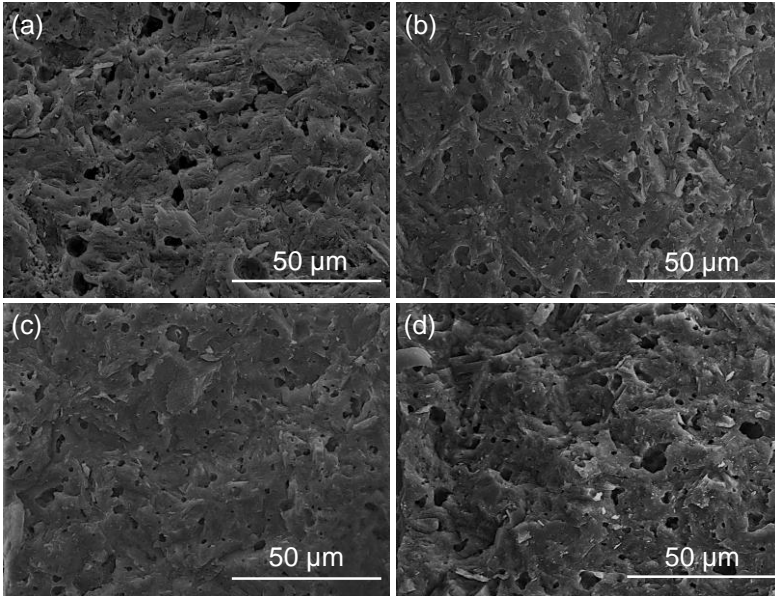
Compósitos	Densidade relativa (%)	Retração linear (%)
LZS	94,0±0,8	24,0 ± 0,5
1An	92,0±0,5	22,0 ± 0,5
2,5An	89,5±0,6	20,0 ± 0,5
5An	90,0±0,7	19,0 ± 0,5

Fonte: Autora (2016).

Pode ser visto, pela análise da Tabela 23, que as densidades relativas das amostras situam-se entre 89 e 94 %. A retração linear variou de 19 a 24 %. A adição da alumina provocou uma diminuição na retração linear, uma vez que é mais refratária que a matriz LZS, diminuindo o fluxo viscoso durante a sinterização.

As imagens da microestrutura, obtidas por meio de observações em MEV, complementam os estudos realizados por meio dos testes físicos. A Figura 71 mostra as superfícies de fratura de amostras do vitrocerâmico LZS e de compósitos LZS+Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5 % de Al₂O₃ nanométrica (1An, 2,5An e 5An), submetidos a processo de queima a 900°C por 30 min.

Figura 71: Micrografias (MEV) superfícies de fratura de amostras das fitas do vitrocerâmico LZS (a) e de compósitos LZS+Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5 % de Al₂O₃ nanométrica (1An (b), 2,5An (c) e 5An (d)), submetidos a processo de queima a 900°C por 30 min.



Fonte: Autora (2016).

Pode-se observar pela análise das micrografias que a microestrutura obtida é substancialmente homogênea e contém porosidade residual que está de acordo com as medições de densidade. Observa-se também que as adições de Al₂O₃ não tiveram uma influência significativa sobre a densificação das amostras. Os poros restantes são principalmente esféricos e fechada, como esperado para materiais com fase vítrea residual.

4.6.2 Estabilização de suspensões e colagem de fitas dos materiais obtidos pela Rota B

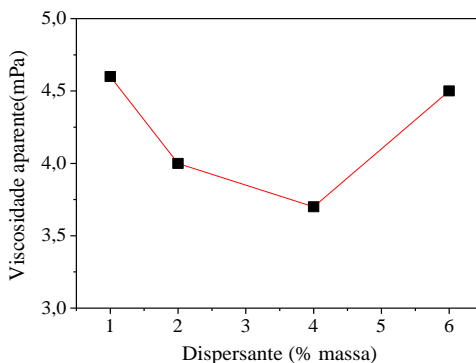
Uma suspensão bem dispersa, com baixa viscosidade e alto teor de sólidos é a ideal para minimizar os defeitos na microestrutura de materiais quando sinterizados. No entanto, estes requisitos são difíceis de serem alcançados quando pós cerâmicos com partículas com dimensões nanométricas são utilizados, devido à sua alta área de superfície específica,

que promove a agregação e/ou aglomeração, dificultando a obtenção de suspensões estáveis [156].

Estudos preliminares demonstraram que os materiais orgânicos presentes para estabilização das nanopartículas precursoras do sistema LZS, interagem e coagulam quando em contato com os materiais orgânicos necessários para a obtenção de fitas. Desta forma, para a conformação por colagem de fitas, os pós nanoestruturados, obtidos pela Rota B, liofilizados e calcinados a 600 °C, foram utilizados. O potencial zeta da mistura dos pós precursores não foi calculado, já que o erro associado ao medir o potencial de uma mistura de partículas, é muito grande e os valores obtidos podem não ser representativos. Este erro associado ocorre devido às diferenças nas cargas superficiais de cada partícula, somadas as cargas do íon lítio.

Os pós, precursores do sistema LZS, foram então, dispersos em água em moinho de bolas (gira-jarros) por um tempo fixo de 24 h, conforme recomendações encontradas na literatura [41, 112, 142]. Inicialmente a concentração de sólidos foi fixada ((20% em volume) e assim a concentração ideal de dispersante PAA, responsável por estabilizar a suspensão, foi determinada. A curva de defloculação (viscosidade aparente X quantidade de dispersante) resultante é mostrada na Figura 72. Neste caso os valores de viscosidade foram obtidos a uma taxa de cisalhamento de 150 s⁻¹. Essa taxa foi selecionada, uma vez que essa é a taxa de cisalhamento estimada durante a conformação por colagem de fitas.

Figura 72: Curva de defloculação (viscosidade aparente X quantidade de dispersante) a partir de suspensões de precursor do sistema LZS nanoestruturado, obtido pela Rota B, com 20% (volume) de sólidos e dispersa com a adição de polieletrólito (poliacrilato de amônia, PAA) de 1 a 6 % (massa), dispersa em moinho de bolas por 24 h.

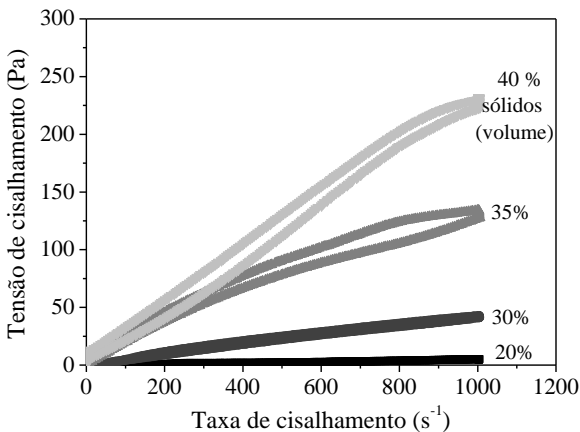


Fonte: Autora (2016).

Pode-se observar, pela análise da Figura 72, que o ponto de mínima viscosidade corresponde à adição de 4 % (massa) de dispersante para uma taxa de cisalhamento de 150s^{-1} . Menores quantidades de dispersante não são suficientes para dispersar totalmente as partículas. Maiores quantidades de dispersante provocam um aumento da viscosidade da suspensão. Isso ocorre porque ao ser alcançada a concentração ideal de dispersante, não há mais sítios livres de preenchimento pelo polímero e o excedente permanece no líquido, e ocorrendo a interações interfaciais e hidrodinâmicas. Ao contrário do comportamento observado para os materiais obtidos pela Rota A, os quais necessitaram de uma pequena quantidade de dispersante para estabilização da suspensão, os pós precursores do sistema LZS necessitam de uma quantidade muito maior. Este fato se deve à alta área superficial específica das nanopartículas, necessitando de uma maior quantidade de dispersante para estabilizá-las.

A Figura 73 mostra as curvas de fluxo para suspensões do precursor do sistema LZS nanoestruturados, obtido pela Rota B, contendo 4% de dispersante (PAA), após 24 h de dispersão e homogeneização em moinho, com diferentes teores de sólidos (20, 30, 35 e 40% de sólidos).

Figura 73: Curvas de fluxo para suspensões do precursor do sistema LZS nanoestruturados, obtido pela Rota B, contendo 4% de dispersante (PAA), após 24 h de dispersão e homogeneização em moinho, com diferentes teores de sólidos (20, 30, 35 e 40% de sólidos).



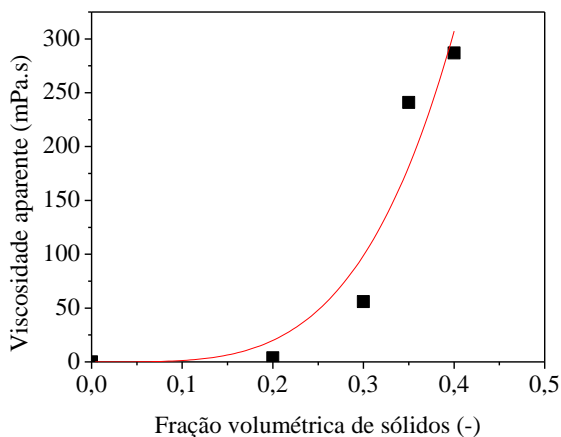
Fonte: Autora (2016).

Após definição do teor adequado de dispersante, foi possível produzir suspensões aquosas do precursor do sistema LZS nanoestruturado

até a concentração de 40 % de sólidos (volume), ainda com baixa viscosidade (o suficiente para facilitar o fluxo). Como esperado, o aumento da concentração de sólidos, conduz a um aumento da resistência ao fluxo. Suspensões contendo 20 e 30 % (volume) de sólidos são semelhantes e apresentam um comportamento fluidificante, com significativa estabilidade, pois quase não são observadas diferenças entre as curvas de subida e descida, correspondentes a velocidade de cisalhamento, apesar do aumento em 10 % na concentração de sólidos. No entanto, nas curvas de fluxo, correspondentes as suspensões contendo 35 e 40% de sólidos, observa-se um comportamento tixotrópico. Este comportamento pode ser definido como sendo a área existente entre as curvas de subida e de descida das curvas de fluxo, e pode ter se manifestado devido às altas viscosidades destas suspensões.

A partir destas curvas de fluxo, é possível representar a variação da viscosidade em função da fração volumétrica de sólidos, como representa graficamente a Figura 74.

Figura 74: Variação da viscosidade aparente em função da fração volumétrica de sólidos para suspensões do precursor do sistema LZS nanoestruturados, obtido pela Rota B, contendo 4 % (massa) dispersante PAA e dispersas em moinho de bolas por 24 h



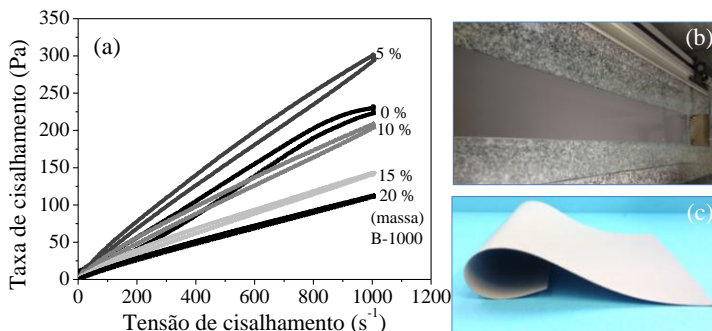
Fonte: Autora (2016).

Percebe-se, pela análise da Figura 74, que neste caso os valores de viscosidade foram obtidos a uma taxa de cisalhamento de 150 s^{-1} . Essa taxa foi selecionada, uma vez que essa é a taxa de cisalhamento estimada durante a conformação por colagem de fitas. Observou-se que a concentração ótima de sólidos nas condições estudadas é de 40 % (volume). Esta suspensão foi selecionada para prosseguir o trabalho, uma vez que teores de sólidos mais elevados leva a valores de viscosidade excessivos, impedindo até mesmo a homogeneização e dispersão em moinho da suspensão. Assim, este é o teor de sólidos limitante da suspensão antes da adição de ligantes.

Uma vez obtidas as suspensões estáveis do precursor vitrocerâmico LZS, obtido pela Rota B, estudou-se a influência e concentração do ligante (Emulsão acrílica, B-1000) adicionado a suspensão no sentido de se produzir fitas pelo processo de colagem de fitas.

A Figura 75 mostra as curvas de fluxo para suspensões com 40 % (volume) do precursor do sistema LZS nanoestruturado, obtido pela Rota B, contendo 4 % (massa) de dispersante PAA, após 24 h de dispersão em moinho de bolas e em uma etapa posterior, adição de diferentes concentrações de um ligante de emulsão acrílica, B-1000, isto é, 0, 5, 10, 15% (% massa) (a). Fotografias das fitas imediatamente após a conformação (b) e depois de seca (c).

Figura 75: Curvas de fluxo para suspensões com 40 % (volume) do precursor do sistema LZS nanoestruturado, obtido pela Rota B, contendo 4 % (massa) de dispersante PAA, após 24 h de dispersão em moinho de bolas e em uma etapa posterior, adição de diferentes concentrações de um ligante de emulsão acrílica, B-1000, isto é, 0, 5, 10, 15% (% massa) (a). Fotografias das fitas imediatamente após a conformação (b) e depois de seca, evidenciado sua flexibilidade (c).

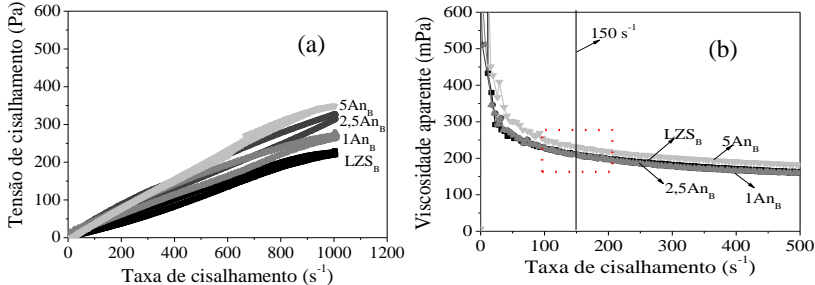


Fonte: Autora (2016).

Pode-se observar, pela análise da Figura 75 que adicionando 5 % (massa) de ligante a suspensões do precursor do sistema LZS nanoestruturado, houve um aumento considerável na resistência ao fluxo das suspensões, ao contrário do que pode ser observado no caso dos materiais obtidos pela Rota A. Este efeito sugere que a quantidade adicionada não foi suficiente para recobrir todas as partículas. Os resultados indicam que, neste caso, as moléculas de ligante produziram um efeito de formação de pontes (bridges) entre as partículas da suspensão, aumentando assim sua viscosidade. Contudo, quando se aumentou a concentração para 10, 15 e 20% em massa, a resposta foi inversa. A viscosidade da suspensão apresentou uma fluidificação significativa dada a contribuição do polímero em recobrir homogêaneamente as partículas. A quantidade de água presente na emulsão do ligante também ajudou a reduzir a resistência ao fluxo, e portanto, a viscosidade da suspensão. Assim, 15 % de PVA foi selecionado para dar continuidade ao trabalho, já que produz os melhores resultados em termos da obtenção de tapes livres de defeitos, com boa flexibilidade e com superfícies uniformes e homogêneas como pode ser visualizado na Figura 75 (b) e (c).

Uma vez que a preparação de fitas do precursor do sistema LZS, obtido pela Rota B, foi otimizada, o passo seguinte foi estudar o efeito da adição de nanopartículas de Al_2O_3 sobre o desempenho e o comportamento reológico para colagem de fita. A Figura 76 (a) compara as curvas de fluxo obtidos para suspensões do precursor do sistema LZS nanoestruturado (LZS_B), LZS +1 % de Al_2O_3 (1An_B), LZS +2,5 % de Al_2O_3 ($2,5\text{An}_B$) e LZS +5 % de Al_2O_3 (5An_B) preparadas com 24 h em moinho de bolas, utilizando 4 % (massa) de PAA, com conteúdo de sólidos de 40 %, e adições de ligante acrílico de 15 % (massa). As curvas de viscosidade correspondentes são mostradas na Figura 76(b).

Figura 76: curvas de fluxo obtidos para suspensões do precursor do sistema LZS nanoestruturado (LZS_B), LZS +1 % de Al₂O₃ (1An_B), LZS +2,5 % de Al₂O₃ (2,5An_B) e LZS +5 % de Al₂O₃ (5An_B) preparadas com 24 h em moinho de bolas, utilizando 4 % (massa) de PAA, com conteúdo de sólidos de 40 %, e adições de ligante acrílico de 15 % (massa). As curvas de viscosidade correspondentes são mostradas na Figura 76(b).



Fonte: Autora (2016)

Pode-se observar pela análise da Figura 76 que as suspensões obtidas possuem curvas de fluxo e viscosidade muito similares. Neste caso, para todas as suspensões o conteúdo de sólidos pode ser mantido em 40 % obtendo valores similares de curvas de fluxo e de viscosidade, o que poderá originar tapes com características também similares, apenas um pequeno aumento da resistência ao fluxo pode ser observado com o incremento da quantidade de alumina nas suspensões. Além disso, observa-se viscosidades semelhantes às calculadas para a taxa de cisalhamento de operação quando a suspensão passa através da lâmina de acordo com as condições de colagem de fita experimentais, a qual foi estimada em cerca de 150 s⁻¹. A esta taxa de cisalhamento as viscosidades das suspensões que conduzem à fitas homogêneas foi sempre de cerca de 215±15 mPa.s, como observado na Tabela 24, em que a espessura e a densidade relativa das fitas verdes também são resumidas.

Tabela 24: Características físicas das fitas de LZS_B, LZS+1 % Al₂O₃ (1An_B), LZS+2,5 % Al₂O₃ (2,5An_B), LZS+5 % Al₂O₃ (5An_B) processadas.

Composições	Volume de sólidos (%)	Viscosidade aparente (mPa.s)	Espessura (µm)	Densidade aparente (%)
LZS	40	209	160±10	60,55±0,5
1An	40	212	170±10	60,08±0,5
2,5An	40	212	160±10	60,51±1,0
5An	40	234	170±15	60,66±0,5

É possível observar, pela análise da Tabela 24, que foram obtidas fitas com densidades a verde relativamente elevadas, em torno de 60 % do valor teórico para todas as composições, demonstrando assim a homogeneidade das fitas e a eficácia de processamento coloidal para obter fitas densas do precursor do sistema LZS nanoestruturados e de composições LZS+Al₂O₃. A espessuras das fitas verdes após secagem foi de cerca de 160 µm, não tendo grandes flutuações de valores.

As fitas obtidas foram então submetidas ao processo de queima. As condições de queima da etapa de eliminação de orgânicos foi similar a utilizada para os tapes da Rota A, já que os ligantes orgânicos (B-1000) utilizados foram os mesmos. A etapa de sinterização ocorreu em condições otimizadas de tempo e temperatura, de acordo com a seção 4.4.1, ou seja, 0,5 °C/min até 400 °C com patamar de 60 minutos e 1 °C/min até 1000 °C com patamar de 120 min. O ciclo térmico definido foi adequado para a preservação da microestrutura, evitando o surgimento de trincas e defeitos microestruturais. As condições de tratamento térmico adotadas neste trabalho estão de acordo com o que afirma a literatura [141] de que a taxa inicial deve ser baixa o suficiente para evitar o escape desordenado dos materiais orgânicos, prevenindo assim, a fratura da amostra.

A Tabela 25 mostra os valores de densidades relativas e retração linear das fitas do compósito LZS nanoestruturados (LZS_B) e de compósitos LZS+Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5 % de Al₂O₃ nanométrica (1An_B, 2,5An_B e 5An_B), submetidos a processo de queima a 1000 °C por 120 min.

Tabela 25: Densidade relativa e retração linear das fitas do compósito LZS nanoestruturados (LZS_B) e de compósitos LZS+Al₂O₃ contendo 1, 2,5 e 5 % de Al₂O₃ nanométrica (1An_B, 2,5An_B e 5An_B), submetidos a processo de queima a 1000 °C por 120 min.

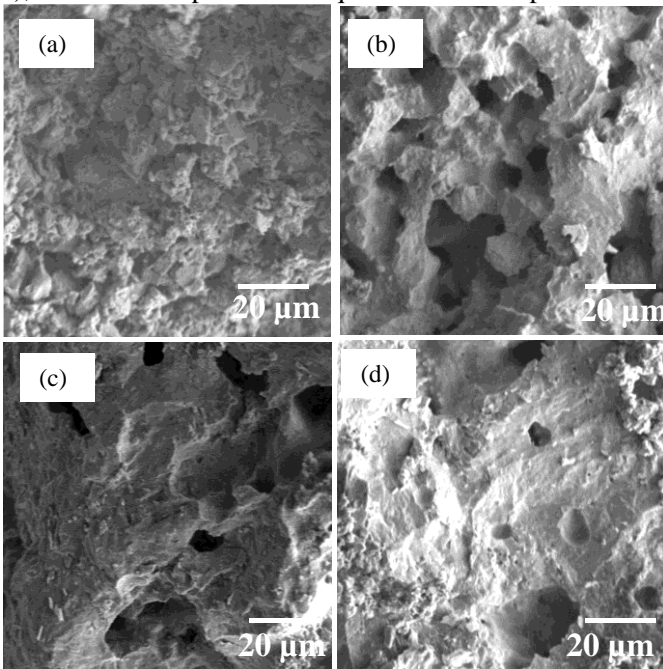
Composições	Densidade relativa (%)	Retração linear (%)
LZS _B	69,0±0,8	5,0±0,5
1An _B	71,0±0,5	9,5±0,5
2,5An _B	78,5±0,6	16,0±1,0
5An _B	81,0±0,7	21,0±0,5

Fonte: Autora (2016)

Pode ser visto, pela análise da Tabela 25, que as densidades relativas das amostras situam-se entre 69 e 81 %. A adição da alumina auxiliou na densificação dos tapes, da mesma forma que nos compactos prensados. A retração linear variou de 5 a 21 %.

As imagens da microestrutura, obtidas por meio de observações em MEV complementa os estudos realizados por meio dos testes físicos. A Figura 77 mostra as superfícies de fratura de amostras do compósito LZS nanoestruturados (LZS_B) e de compósitos LZS+ Al_2O_3 contendo 1, 2,5 e 5 % de Al_2O_3 nanométrica ($1An_B$, $2,5An_B$ e $5An_B$), submetidos a processo de queima a $1000^\circ C$ por 120 min.

Figura 77: Micrografias da superfícies de fratura de amostras de fitas do compósito LZS nanoestruturados (a) (LZS_B) e de compósitos LZS+ Al_2O_3 contendo 1(b), 2,5(c) e 5 % de Al_2O_3 nanométrica (d) ($1An_B$, $2,5An_B$ e $5An_B$), submetidos a processo de queima a $1000^\circ C$ por 120 min.



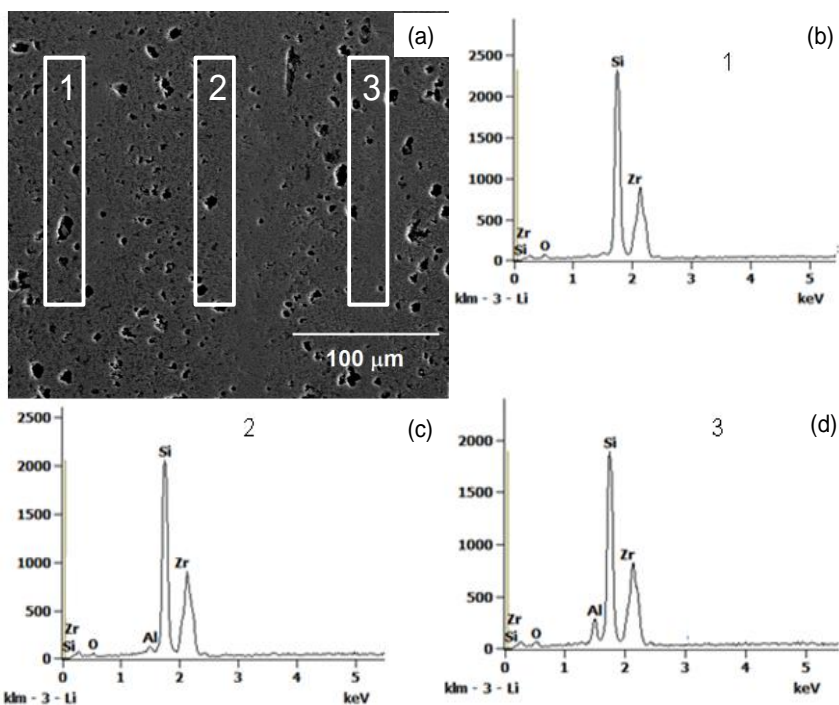
Fonte: Autora (2016).

Pode-se observar, pela análise das micrografias que a microestrutura obtida é substancialmente homogênea e contém porosidade residual que está de acordo com as medições de densidade. Observa-se também que as adições de Al_2O_3 aumentaram a homogeneidade das amostras, no entanto ainda é possível observar porosidade, ainda que com poros fechados.

4.6.3 Obtenção de materiais multicamadas

O laminado constituído por 4 camadas com a composição gradual com concentrações crescentes de alumina, dos materiais obtidos pela Rota A, foi queimado nas mesmas condições que as fitas, ou seja, a 0,5 °C/min até 900 °C por 30 min. A Figura 78 mostra a microestrutura de corte transversal (a), bem como os resultados da análise química semiquantitativa realizada por EDX na camada do vitrocerâmico LZS e nas interfaces das camadas com 1 e 5 % de Al_2O_3 , 1An e 5An ((b), (c), (d)), materiais obtidos pela Rota A.

Figura 78: Microestrutura de corte transversal (A), bem como os resultados da análise química semiquantitativa realizada por EDX na camada LZS e nas camadas com 1 e 5 % de alumina, 1An e 5An ((b), (c), (d)) materiais obtidos pela Rota A.



Fonte: Autora (2016).

A microestrutura da Figura 78 (a) revela um material relativamente denso e homogêneo em que não há nem interfaces evidentes nem delaminação. As diferentes camadas têm composição muito semelhante de modo que não há diferenças claras podem ser detectados. A análise por EDX da região 1 (Figura 78 (b)) mostra somente os picos correspondentes a Si e Zr, e representa o vitrocerâmico LZS. A Região 2 (Figura 78 (c)), mostra um pico de baixa intensidade, correspondente a Al_2O_3 . A região 3 (Figura 78 (d)) mostra um pico ligeiramente mais intenso de Al_2O_3 , indicando que a composição com maior teor de Al_2O_3 , isto é, 5An, está localizado nesta extremidade da amostra. O lítio elementar não pode ser determinado por esta técnica, devido ao baixo número atômico, e por esse motivo não aparece nas imagens. Assim, pode afirmar-se que foi possível obter laminados com diferentes composições e CET, pois esses materiais tem CET que variam de $9,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para o vitrocerâmico LZS, $7,8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para 1An, $6,1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para o 2,5An e $3,65 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para 5An. O material de composição graduada preparada neste trabalho poderia ser interessante para algumas aplicações que necessitam de tais coeficientes baixos, ou mesmo que necessitem acoplar a dois materiais de CET diferentes.

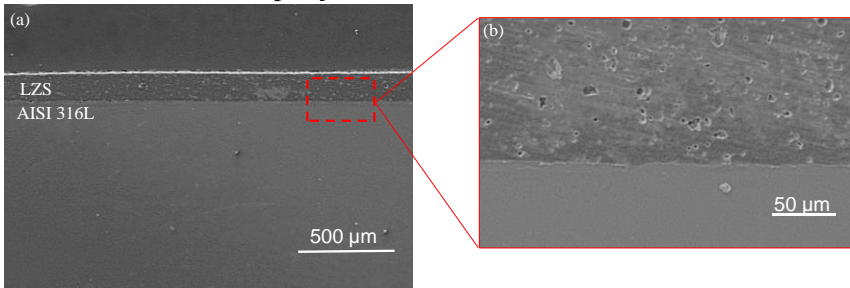
Uma das grandes vantagens da obtenção de materiais com um amplo intervalo de CET é a possibilidade de projetar e produzir um material com características de expansão térmica desejadas, para uma aplicação específica principalmente onde seja desejado um acoplamento com diferentes materiais. Desta forma, podem-se atenuar as tensões produzidas por pares de materiais, com CET diferentes.

Nesse sentido, para demonstrar as potenciais aplicações dos materiais obtidos e verificar a compatibilidade química e termomecânica dos mesmos, foram selecionados a partir de informações na literatura, dois materiais com CET distintos. O aço interconector, AISI 316L, com um alto CET ($17-18 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) para ser acoplado, como exemplo com o vitrocerâmico LZS, obtido pela Rota A, que possui um dos maiores CET dos sistemas estudados ($9-10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Além disso, para ser acoplado com o compósito 5An_B, obtido pela Rota B, que possui baixo CET, foi selecionado, o *wafer* de silício. Este foi selecionado também por ser importante chave para a construção de dispositivos de semicondutores, assim como circuitos integrados.

A amostra bicamada de uma fita do vitrocerâmico LZS, obtido pela Rota A, laminada juntamente com o aço AISI 316L, foi co-sinterizada a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30min. As micrografias da Figura 79 (a) e (b) mostram as microestruturas das amostras bicamada LZS /AISI 316L. As interfaces

apresentam boa aderência, livre de trincas e delaminações, o que indica um excelente acoplamento.

Figura 79: Micrografias (MEV) de amostras bicamada LZS /AISI 316L (a) (b) detalhe em maior ampliação.

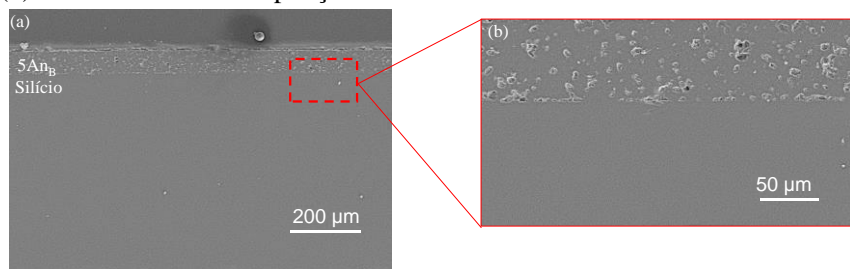


Fonte: Autora (2016)

A amostra bicamada de uma fita do compósito 5An_B, obtidos pela Rota B, laminada juntamente com o *wafer* de silício, foi co-sinterizada a 1000°C por 120min.

As micrografias da Figuras 80 (a) e (b) mostram as microestruturas das amostras bicamada. Pode-se observar que os materiais acoplaram de maneira adequada já que as interfaces se apresentam com boa aderência, livre de trincas e delaminações. Esse bom acoplamento é resultado dos CET similares dos dois materiais, já que o compósito 5An_B possui CET de $2,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e o silício possui CET de $2,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Figura 80: Micrografias (MEV) de amostras bicamada LZS /AISI 316L (a) (b) detalhe em maior ampliação.



Fonte: Autora (2016).

É importante observar, pela análise das Figuras 79 e 80, que a possibilidade de acoplamento com metais, juntamente com as excelentes

propriedades conferidas tanto pelos compósitos de matriz vitrocerâmica como pelos compósitos nanoestruturados, abre um leque de potenciais aplicações para estes materiais.

5 CONCLUSÃO

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

Dos compósitos obtidos pela Rota A:

A incorporação de nanopartículas de Al_2O_3 em matriz LZS reduziu significativamente o CET. Além disso, as nanopartículas utilizadas são mais reativas que as partículas submicrométricas.

Os compósitos obtidos, sinterizados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ obtiveram densidades relativas de 92 a 98%, apresentaram silicato de zircônio e espodumênio- β como principais fases cristalinas, dureza entre 4,6 e 6 GPa, módulo de Young entre 78 e 111 GPa.

Dos compósitos nanoestruturados obtidos pela Rota B:

Foi possível sintetizar LZS a partir das nanopartículas dos óxidos deste sistema e um precursor de lítio. A baixa sinterabilidade dos compósitos LZS + Al_2O_3 obtidos pela Rota B, demonstrou a necessidade do uso de técnicas não convencionais de sinterização, como o SPS.

Os curtos tempos de processo de SPS (1 min), não permitem que a zircônia reaja para formar silicato de zircônio, já que a evolução das fases depende da reação da alumina para formar outras fases cristalinas. O CET obtido por SPS não é tão baixo quanto àqueles obtidos quando sinterizados de forma convencional, no entanto, os materiais obtidos por essa Rota, obtiveram as maiores densidades e conseqüentemente melhores propriedades mecânicas, obtendo valores dureza entre 5 e 9 GPa e módulo de Young entre 78 e 105 GPa.

Dos materiais multicamadas obtidos:

Após processamento coloidal dos pós obtidos pelas duas rotas de processamento, foram produzidas fitas flexíveis, homogêneas, livre de trincas e de fácil descolagem do substrato, arquiteturas complexas foram obtidas, como laminados 4 camadas com concentrações graduais de nanopartículas de Al_2O_3 , o vitrocerâmico LZS foi laminados em bicamadas com o aço inoxidável AISI 316L e o compósito nanoestruturado $5A_{nB}$ foi laminado em bicamadas com *wafer de silício* e foram obtidas bicamadas livres de trincas e delaminações.

É possível, projetar e produzir um material compósito nanoestruturado ou com matriz vitrocerâmica com as características de expansão térmica desejadas para uma aplicação específica atenuando-se

assim as tensões produzidas por pares com coeficientes de expansão térmica diferentes.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo de novas composições de vitrocerâmicos por meio do processamento coloidal de nanopartículas dos óxidos precursores a fim de melhorar a densidade relativa e as propriedades mecânicas quando sinterizados em processo de queima tradicional.

Estudar a possibilidade de sinterização dos compósitos obtidos por meio do processamento coloidal de nanopartículas dos óxidos precursores por técnicas de sinterização como *hot-pressing* e *fast firing*.

Verificar a possibilidade de acoplamentos dos compósitos obtidos com outros substratos metálicos e cerâmicos.

Referências

- (1) RAJAN, V. P.; ZOK, F. W. Matrix cracking of fiber-reinforced ceramic composites in shear. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 73, p. 3-21, 2014.
- (2) WEI, J.; PEĆANAC, G.; MALZBENDER, Mechanical behavior of silver reinforced glass–ceramic sealants for solid oxide fuel cells. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, Part B, p. 15122-15127, 2015.
- (3) WIDJAJA, S. Determination of creep-induced residual stress in fiber-reinforced glass–ceramic matrix composites by X-ray diffraction. **Materials Characterization**, v. 47, n. 1, p. 47-54, 2001.
- (4) CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, v. 12, p. 1-39, 2009.
- (5) XIA, L.; JIN, F.; ZHANG, T.; HU, X.; WU, S.; WEN, G. Enhanced oxidation resistance of carbon fiber reinforced lithium aluminosilicate composites by boron doping. **Corrosion Science**, v. 99, p. 240-248, 2015.
- (6) SONG, X.; SUN, Z.; HUANG, Q.; RETTENMAYR, M.; LIU, X.; SEYRING, M.; LI, G.; RAO, G.; YIN, F. Adjustable Zero Thermal Expansion in Antiperovskite Manganese Nitride. **Advanced Materials**, v. 23, n. 40, p. 4690-4694, 2011.
- (7) ZAWRAH, M. F.; HAMZAWY, E. M. A. Effect of cristobalite formation on sinterability, microstructure and properties of glass/ceramic composites. **Ceramics International**, v. 28, n. 2, p. 123-130, 2002.
- (8) NIELSEN, K. A.; SOLVANG, M.; NIELSEN, S. B. L.; DINESEN, A. R.; BEEAFF, D.; LARSEN, P. H. Glass composite seals for SOFC application. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, p. 1817-1822, 2007.
- (9) NASCIMENTO, R. M. D.; MARTINELLI, A. E.; BUSCHINELLI, A. J. A.. Review Article: recent advances in metal-ceramic brazing. **Cerâmica**, v. 49, p. 178-198, 2003.

(10) HAYDN, M.; ORTNER, K.; FRANCO, T.; UHLENBRUCK, S.; MENZLER, N. H.; STÖVER, D.; BRÄUER, G.; VENSCHUTONIS, A.; SIGL, L. S.; BUCHKREMER, H.-P.; VAßEN, R. Multi-layer thin-film electrolytes for metal supported solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 256, p. 52-60, 2014.

(11) TIMURKUTLUK, B.; CIFLIK, Y.; KORKMAZ, H. Strength evaluation of glass–ceramic composites containing yttria stabilized zirconia after thermal cycling. **Ceramics International**, v. 41, n. 5, Part B, p. 6985-90, 2015.

(12) WEIL, K.S. The state-of-the-art in sealing technology for solid oxide fuel cells. **JOM**, v. 58, n. 8, p. 37-44, 2006.

(13) SMEACETTO, F.; SALVO, M.; SANTARELLI, M.; LEONE, P.; ORTIGOZA-VILLALBA, G. A.; LANZINI, A.; AJITDOSS, L. C.; FERRARIS, M. Performance of a glass-ceramic sealant in a SOFC short stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 1, p. 588-596, 2013.

(14) DURÁN, A.; PASCUAL, L.; PASCUAL, M. J. Vidrios y vitrocerámicos para soldadura: Usos tradicionales y nuevas áreas de aplicación. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 36, n. 4, p. 383-398, 1997.

(15) TUMMALA, R.R. Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 5, p. 895-908, 1991.

(16) HIGBY, P. L.; SHELBY, J. E. Properties of some simple glass/ceramic systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 7, p. 445-449, 1984.

(17) KINGERY, W.D. Introduction to ceramics. John Wiley & Sons. 1960.

(18) OLIVEIRA, A. P. N.; LEONELLI C.; PELLACANI, G.C. Physical properties of quenched glasses in the $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, p. 2, 1996.

- (19) TEIXEIRA, J. D.; OLIVEIRA, A. P. N.; BOHEL, L.; CESCONE, F. R.; SILIGARDI, C.; PEREIRA, M. A.. Sintering Behaviour of LZS glass-ceramics. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 7, 2012.
- (20) TEIXEIRA, J. D.; PEREIRA, M. A.; BOHEL, L.; SILIGARDI, C.; CANTAVELLA, V.; OLIVEIRA, A. P. N.; Physical-mechanical behaviour of a lzs glass-ceramic. **Materials Science Forum**, v. 775-776 p. 5, 2014.
- (21) OLIVEIRA, A. P. N.; MANFREDINI, T. **Al₂O₃ Particulate-Reinforced LZS Glass Ceramic Matrix Composite** 9th CIMTEC World Ceramics Congress, Ceramics: Getting into the 2000's. T. Group. Faenza: 8 p. 1998.
- (22) MONTEDO, O. R. K.; ALVES, I. T.; FALLER, C. A.; BERTAN, F. M.; PIVA, D. H.; PIVA, R. H. Evaluation of electrical properties of glass-ceramics obtained from mill scale. **Materials Research Bulletin**, v. 72, p. 90-97, 2015.
- (23) MONTEDO, O. R. K.; BERTAN, F. M.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; KLEIN, A. N.; DE OLIVEIRA, A. P. N. Low Thermal Expansion Sintered LZSA Glass-Ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 87, n. 7, p. 34-40, 2008.
- (24) MONTEDO, O. R. K.; FLORIANO, F. J.; FILHO, J. D. O Sintering kinetics of a 18.8Li₂O 8.3ZrO₂ 64.2SiO₂ 8.7Al₂O₃ glass ceramic. **Ceramics International**, v. 37, n. 6, p. 1865-1871, 2011.
- (25) MONTEDO, O. R. K.; HOTZA, D.; DE OLIVEIRA, A. P. N.; MESZAROS, R.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Crystallisation Kinetics of a -Spodumene-Based Glass Ceramic. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2012, p. 8, 2012.
- (26) NUERNBERG, R. B.; FALLER, C. A.; MONTEDO, O. R. K. Crystallization kinetic and thermal and electrical properties of β -spodumene/cordierite glass-ceramics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1-8, 2016.
- (27) MONTEDO, O.R.K. Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do

sistema LZSA. **Tese** (Doutorado em ciência e engenharia de materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

(28) ARCARO, S.; CESCNETO, F. R.; RAUPP-PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A. P. N. Synthesis and characterization of LZS/ α -Al₂O₃ glass-ceramic composites for applications in the LTCC technology. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5269-5274, 2014.

(29) ARCARO, S. Síntese e caracterização de compósitos de vitrocerâmica do sistema LZS/Al₂O₃-a para aplicações na tecnologia LTCC. **Dissertação** (Mestrado em ciência e engenharia de materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

(30) ZARZYCKI, J. Sol-Gel Science and Tecnology. **Proceeding of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels**, p. 257, 1989.

(31) BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; GAUR, D. Metal alkoxides. 1978. **Academic Press, New York,(b)**, Malhotra KC, Martin RL, J. Organomet. Chem, v. 239, p. 159, 1982.

(32) HURD, C.B. Theories for the Mechanism of the Setting of Silicic Acid Gels. **Chemical Reviews**, v. 22, n. 3, p. 403-422, 1938.

(33) MORENO, R. Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas. **Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio**, v. 39, n. 5, p. 601-616, 2000.

(34) KOCH, C.C. **Nanostructured materials: processing, properties and applications**. William Andrew, 2006.

(35) GLEITER, H. Nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**, v. 33, n. 4, p. 223-315, 1989.

(36) FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. Nanotechnology: general aspects and potential applications in catalysis. **Quimica Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.

- (37) TALLÓN G., C. Síntesis de nanopolvos y procesamiento de nanomateriales por liofilización. **Tese de Doutorado**. Universidad Autónoma de Madrid. 2008.
- (38) NOGI, K. **New technology to make nanocomposite particles for advanced functional materials**. CFI. Ceramic forum international: Göller, 2004. E23-E26 p.
- (39) RITTNER, M. N. Market analysis of nanostructured materials. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 81, n. 3, p. 33-36, 2002.
- (40) GLEITER, H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. **Nanostructured Materials**, v. 6, n. 1, p. 3-14, 1995.
- (41) MORENO, R. **Reología de suspensiones cerámicas**. Editorial CSIC-CSIC Press, 2005.
- (42) GROZA, J.R. Nanosintering. **Nanostructured Materials**, v. 12, n. 5, p. 987-992, 1999.
- (43) OLIVEIRA, M. M.; CASTRO, E. G.; CANESTRARO, C. D.; ZANCHET, D.; UGARTE, D.; ROMAN, L. S.; ZARBIN, A. J. A simple two-phase route to silver nanoparticles/polyaniline structures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 34, p. 17063-17069, 2006.
- (44) CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1-39, 2009.
- (45) STERNITZKE, M. Structural ceramic nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, n. 9, p. 1061-1082, 1997.
- (46) ZARBIN, A.J. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.
- (47) ELETSKII, A.V. Mechanical properties of carbon nanostructures and related materials. **Physics-USpekhi**, v. 50, n. 3, p. 225-261, 2007.

- (48) KINGERY, W.D.; BERG, M. Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. **Journal of Applied Physics**, v. 26, n. 10, p. 1205-1212, 1955.
- (49) GERMAN, R.M. Sintering theory and practice. **Solar-Terrestrial Physics (Solnechno-zemnaya fizika)**, p. 568, 1996.
- (50) REED, J. Principles of Ceramic Processing, New York: Editorial John Wiley and Sons. **Inc.**, 1995.
- (51) VLACK, L.H.V. Princípios de ciência e tecnologia dos materiais. **Rio de Janeiro: Editora Campos Ltda**, 1984.
- (52) THUMMLER, F.; OBERACKER, R. Introduction to powder metallurgy. **Oxford Science Publications**, 1993. **346**, 1993.
- (53) GERMAN, R.M. Powder metallurgy science. **Metal Powder Industries Federation**, 105 College Rd. E, Princeton, N. J. **08540, U. S. A**, 1984. **279**, 1984.
- (54) LIU, X.; YANG, P.; JIANG, Q. Size effect on melting temperature of nanostructured drugs. **Materials chemistry and physics**, v. 103, n. 1, p. 1-4, 2007.
- (55) CHAIM, R.; LEVIN, M.; SHLAYER, A.; ESTOURNÈS, C. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review. **Advances in Applied Ceramics**, 2013.
- (56) FANG, Z. Z.; WANG, H. Densification and grain growth during sintering of nanosized particles. **International Materials Reviews**, v. 53, n. 6, p. 326-352, 2008.
- (57) LEE, H.-Y.; RIEHEMANN, W.; MORDIKE, B. L. Sintering of nanocrystalline ZrO₂ and zirconia toughened alumina (ZTA). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 10, n. 3, p. 245-253, 1992.
- (58) HAHN, H. Microstructure and properties of nanostructured oxides. **Nanostructured materials**, v. 2, n. 3, p. 251-265, 1993.

- (59) NUTHALAPATI, M.; KARAK, S.; BASU, A. Comparative study of nano-TiO₂/Y₂O₃ dispersed zirconium based alloys by mechanical alloying and conventional sintering. 2015.
- (60) GU, Q.; SUN, Q.; ZHU, K.; LIU, J.; QIU, J. Low-temperature sintering and enhanced dielectric properties of alkali niobate ceramics prepared from solvothermally synthesized nanopowders. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 1135-1144, 2017.
- (61) KANTERS, J.; EISELE, U.; RÖDEL, J. Effect of initial grain size on sintering trajectories. **Acta materialia**, v. 48, n. 6, p. 1239-1246, 2000.
- (62) SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1297-1305, 1997.
- (63) MARCILLY, C.; COURTY, P.; DELMON, B. Preparation of highly dispersed mixed oxides and oxide solid solutions by pyrolysis of amorphous organic precursors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 53, n. 1, p. 56-57, 1970.
- (64) CABRELON, M.; ZAUBERAS, R.; BOSCHI, A.. Influência da temperatura e do método de mistura na formação do ZrSiO. **Cerâmica**, v. 53, p. 83-88, 2007.
- (65) RAO, C. N. R.; GOPALAKRISHNAN J.. **New directions in solid state chemistry**. Edition en anglais. Cambridge University Press, 1997.
- (66) XU, S.; LI, J.; KOU, H.; SHI, Y.; PAN, Y.; GUO, J. Spark plasma sintering of Y₂O₃-MgO composite nanopowder synthesized by the esterification sol-gel route. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 3312-3317, 2015.
- (67) NAFSIN, N.; HASAN, M. M.; DEY, S.; CASTRO, R. H. Effect of ammonia on the agglomeration of zirconia nanoparticles during synthesis, and sintering by spark plasma sintering. **Materials Letters**, v. 183, p. 143-146, 2016.

(68) LIN, D.; FAN, L.; SHI, Y.; XIE, J.; LEI, F.; REN, D. Elaboration of translucent ZnO ceramics by spark plasma sintering under low temperature. **Optical Materials**, 2016.

(69) ZHANG, J.; TU, R.; GOTO, T. Spark plasma sintering of Al₂O₃-cBN composites facilitated by Ni nanoparticle precipitation on cBN powder by rotary chemical vapor deposition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 12, p. 2083-2087, 2011.

(70) WANG, S.; CHEN, L.; HIRAI, T.. Densification of Al₂O₃ powder using spark plasma sintering. **Journal of Materials Research**, v. 15, n. 04, p. 982-987, 2000.

(71) MAMEDOV, V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method. **Powder Metallurgy**, v. 45, n. 4, p. 322-328, 2002.

(72) MUNIR, Z.; ANSELMINI-TAMBURINI, U.; OHYANAGI, M.. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 3, p. 763-777, 2006.

(73) TROMBINI, V.; PALLONE, E.; MUNIR, Z.; TOMASI, R. Spark plasma sintering (SPS) of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposites. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 62-67, 2007.

(74) HUNGRIA, T.; GALY, J.; CASTRO, A. Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuring of Piezo-Ferroelectric Materials. **Advanced Engineering Materials**, v. 11, n. 8, p. 615-631, 2009.

(75) TOKITA, M. Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology. **J. Soc. Powder Tech. Jpn.**, v. 30, p. 790-804, 1993.

(76) ISHIYAMA, M. **Plasma activated sintering (PAS) system**. Proc. 1993 Powder Metall. World Congress: Jpn. Soc. Powder & Powder Metall., 931-934 p. 1993.

(77) OMORI, M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). **Materials Science and Engineering: A**, v. 287, n. 2, p. 183-188, 2000.

- (78) TOKITA, M. **Handbook of Advanced Ceramics: Chapter 11.2. 3. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications.** Elsevier Inc. Chapters, 2013.
- (79) PARTRIDGE, G.; PHILLIPS, S. A review of transparency in glass ceramics. **Glass technology**, v. 32, n. 3, p. 82-90, 1991.
- (80) STRNAD, Z. Glass--Ceramic Materials: Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses. **Elsevier Science Publishers**, P. O. Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, 1986. 268, 1986.
- (81) STOOKEY, S. History of the Development of Pyroceram. **Research Management**, v. 1, n. 3, p. 155-163, 1958.
- (82) SOUSA, E.D. Processamento e caracterização de vitrocerâmico celular do sistema LZSA. **Tese** (Doutorado em ciência e engenharia de materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- (83) OLIVEIRA, A.; O. ALARCON. Vitrocerâmicos-Características, Propriedades e Aplicações Industriais. **Cerâmica Informação**, n. 1, 1998.
- (84) W. HOLAND, G.B. **Glass-Ceramic Technology.** Westerville: The American Ceramic Society, 2002.
- (85) PANNHORST, W. Glass ceramics: state-of-the-art. **Journal of non-crystalline solids**, v. 219, p. 198-204, 1997.
- (86) LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.. Vidrados vitrocerâmicos para queima rápida. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 3, p. 31-34, 1996.
- (87) GIASSI, L.; MONTEDO, O.; HOTZA, D.; FREDEL, M.; NOVAES DE OLIVEIRA, A. Injection moulding of $\text{LiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) glass ceramics. **Glass Technology**, v. 46, n. 3, p. 277-280, 2005.
- (88) BERTAN, F.M. Extrusão de material vitrocerâmico do sistema LZSA reforçado com partículas de ZrSiO_4 . **Dissertação** (Mestrado em ciência e engenharia de materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

(89) REITZ, G.; MONTEDO, O.; COMINI, E.; MUNDSTOCK, K.; HOTZA, D.; NOVAES DE OLIVEIRA, A. Revestimentos obtidos por laminação de pós de precursor vitrocerâmico do sistema LZSA. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 6, p. 1-5, 2008.

(90) GOMES, C. M. Obtenção e caracterização de laminados vitrocerâmicos do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) por manufatura de objetos laminados (LOM). **Tese** (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)—Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2008.

(91) S SILVA, C. B. D.; ESCOBAR, J. A.; QUINTERO, M. W.; SOUSA, E. D.; MORAES, E. G. D.; OLIVEIRA, A. P. N. D.; RAMBO, C. R.; HOTZA, D. Thermal decomposition of polyurethane foams for manufacturing LZSA cellular glass ceramics. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1104-1107, 2007.

(92) SOUSA, E. D.; SILVA, C.; FEY, T.; GREIL, P.; HOTZA, D.; DE OLIVEIRA, A. N. LZSA glass ceramic foams prepared by replication process. **Advances in applied ceramics**, v. 104, n. 1, p. 22-29, 2005.

(93) MONTEDO, O.; OLIVEIRA, A. Relação entre desgaste abrasivo superficial e brilho em porcelanato esmaltado. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 5, p. 14-21, 2007.

(94) ZHU, M.; JI, R.; LI, Z.; WANG, H.; LIU, L.; ZHANG, Z. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 398-405, 2016.

(95) 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

(96) MARQUES, V. M. F. Desenvolvimento de vitro-cerâmicos do sistema Anortite-Diopsite-Apatite co-sinterizáveis a baixa temperatura para aplicações à microelectrónica. Tese de doutorado. Universidade de Aveiro. 2006.

(97) DAVIM, E.J.C.R. Surface reactivity enhancement of silica-based glass-ceramic scaffolds. Tese de doutorado. Universidade de Aveiro. 2015.

(98) VERNE, E.; DEFILIPPI, R.; CARL, G.; BROVARONE, C. V.; APPENDINO, P. Viscous flow sintering of bioactive glass-ceramic composites toughened by zirconia particles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 5, p. 675-683, 2003.

(99) BAINO, F.; MARSHALL, M.; KIRK, N.; VITALE-BROVARONE, C.. Design, selection and characterization of novel glasses and glass-ceramics for use in prosthetic applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, Part B, p. 1482-1491, 2016.

(100) SMEACETTO, F.; DE MIRANDA, A.; CABANAS POLO, S.; MOLIN, S.; BOCCACCINI, D.; SALVO, M.; BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition of $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ on metallic interconnect and interaction with glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells application. **Journal of Power Sources**, v. 280, p. 379-386, 2015.

(101) S SABATO, A. G.; SALVO, M.; DE MIRANDA, A.; SMEACETTO, F. Crystallization behaviour of glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells. **Materials Letters**, v. 141, p. 284-287, 2015.

(102) REDDY, A. A.; EGHTESEADI, N.; TULYAGANOV, D. U.; PASCUAL, M. J.; SANTOS, L. F.; RAJESH, S.; MARQUES, F. M.; FERREIRA, J. M. Bi-layer glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 5, p. 1449-1455, 2014.

(103) POZZOBOM, I. E. F. Processamento e caracterização de espumas vitrocerâmicas (LZSA) como suportes catalíticos na produção de hidrogênio a partir do etanol. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2015.

(104) TEIXEIRA, J. D. Processamento e caracterização de vitrocerâmica do sistema $Li_2O-ZrO_2-SiO_2$ (LZS) aplicada em ferramenta de corte. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2012.

- (105) HOLLAND, W.; BEALL, G. H. **Glass ceramic technology**. John Wiley & Sons, 2012.
- (106) OLIVEIRA, A. P. N.; ALARCON, O.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.; SILIGARDI, C. Crystallisation kinetics of a $2.3\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.1\text{ZrO}_2 \cdot 6.6\text{SiO}_2$ glass. **Physics and chemistry of glasses**, v. 41, n. 2, p. 100-103, 2000.
- (107) RABINOVICH, E. Preparation of glass by sintering. **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 12, p. 4259-4297, 1985.
- (108) OLIVEIRA, A.P.N. Materiales vitrocerámicos: características, propiedades y aplicaciones industriales. **Duran, A. Introducción a los esmaltes cerámicos**, v. 1, p. 91-109, 2002.
- (109) KIM, S.S.; SANDERS, T.H.. Thermodynamic modeling of phase diagrams in binary alkali silicate systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 8, p. 1833-1840, 1991.
- (110) GALAKHOV, F.Y. Alumina region of ternary aluminosilicate systems Communication 4. The system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. **Russian Chemical Bulletin**, v. 8, n. 4, p. 550-556, 1959.
- (111) OLIVEIRA, A.P.N. **Progettazione, caratterizzazione ed ottenimento di vetri-vetroceramici appartenenti al sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$** . 1997. Università Degli Studi di Modena, Facoltà di Ingegneria.
- (112) MORENO, R. **Conformado coloidal de materiales cerámicos: métodos avanzados para materiales tradicionales**: Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid 2010.
- (113) OLIVEIRA, I. D.; STUART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico. **Fazendo arte editorial**, v. 224, 2000.
- (114) ORTEGA, F.; PANDOLFELLI, V.; RODRIGUES, J.; SOUZA, D. Artigo Revisão: Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões

cerâmicas. Parte III: Mecanismo de estabilização eletroestérica de suspensões com alumina. **Cerâmica**, v. 43, n. 281-282, p. 113-119, 1997.

(115) ORTEGA, F.; PANDOLFELLI, V.; RODRIGUES, J.; SOUZA, D. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte II: Mecanismos de estabilidade eletrostática e estérica. **Cerâmica**, v. 43, n. 280, p. 77-83, 1997.

(116) PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E.. Surfactants and Self-Assembly. **Applied colloid and surface chemistry**, p. 61-77, 2004.

(117) OTTEWILL, R. **Shaw Dj-Introduction to Colloid and Surface Chemistry**: soc chemical industry 14 belgrave square, london sw1x 8ps, england 1966.

(118) GHOSH, S.K. **Functional coatings: by polymer microencapsulation**. John Wiley & Sons, 2006.

(119) PARKS, G. A.; BRUYN, P. D. The Zero Point of Charge of Oxides I. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 6, p. 967-973, 1962.

(120) MUKHERJEE, A.; KHAN, R.; BERA, B.; MAITI, H. S. I: Dispersibility of robust alumina particles in non-aqueous solution. **Ceramics international**, v. 34, n. 3, p. 523-529, 2008.

(121) LEWIS, J.A. Colloidal processing of ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 10, p. 2341-2359, 2000.

(122) JACHIMSKA, B.; ADAMCZYK, Z. Characterization of rheological properties of colloidal zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 5, p. 2209-2215, 2007.

(123) RAO, S. P.; TRIPATHY, S. S.; RAICHUR, A. M. Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 302, n. 1, p. 553-558, 2007.

(124) SIGMUND, W. M.; BELL, N. S.; BERGSTRÖM, L. Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 7, p. 1557-1574, 2000.

- (125) HANEMANN, T. Influence of particle properties on the viscosity of polymer–alumina composites. **Ceramics International**, v. 34, n. 8, p. 2099-2105, 2008.
- (126) BURGOS MONTES, O. Síntesis y Procesamiento Coloidal de Nanocomposites de Alúmina-Mullita. 2008.
- (127) SCHRAMM, G. **Reología e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. Artliber Ed., 2006.
- (128) CHANDER, S. Challenges in characterization of concentrated suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 133, n. 1, p. 143-150, 1998.
- (129) STRAWBRIDGE, I.; JAMES, P. The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping. **Journal of non-crystalline solids**, v. 86, n. 3, p. 381-393, 1986.
- (130) TSENG, W. J.; LIN, K.-C.. Rheology and colloidal structure of aqueous TiO₂ nanoparticle suspensions. **Materials science and engineering: A**, v. 355, n. 1, p. 186-192, 2003.
- (131) GEFFROY, P.-M.; CHARTIER, T.; SILVAIN, J.-F. Preparation by tape casting and hot pressing of copper carbon composites films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 1, p. 291-299, 2007.
- (132) ZHOU, Z.; SOLOMON, M. J.; SCALES, P. J.; BOGER, D. V. The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles. **Journal of Rheology (1978-present)**, v. 43, n. 3, p. 651-671, 1999.
- (133) CHACON, M.; MOLPECERES, J.; BERGES, L.; GUZMAN, M.; ABERTURAS, M. Stability and freeze-drying of cyclosporine loaded poly (D, L lactide–glycolide) carriers. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 8, n. 2, p. 99-107, 1999.
- (134) AUVILLAIN, M.; CAVÉ, G.; FESSI, H.; DEVISSAGUET, J. Lyophilisation de vecteurs colloïdaux submicroniques. **STP Pharma**, v. 5, p. 738-744, 1989.

- (135) ABDELWAHED, W.; DEGOBERT, G.; STAINMESSE, S.; FESSI, H. Freeze-drying of nanoparticles: formulation, process and storage considerations. **Advanced drug delivery reviews**, v. 58, n. 15, p. 1688-1713, 2006.
- (136) KONAN, Y. N.; GURNY, R.; ALLÉMANN, E. Preparation and characterization of sterile and freeze-dried sub-200 nm nanoparticles. **International journal of pharmaceutics**, v. 233, n. 1, p. 239-252, 2002.
- (137) LIAPIS, A.; BRUTTINI, R. A theory for the primary and secondary drying stages of the freeze-drying of pharmaceutical crystalline and amorphous solutes: comparison between experimental data and theory. **Separations Technology**, v. 4, n. 3, p. 144-155, 1994.
- (138) ITAKURA, T.; HORIKE, S.; INUKAI, M.; KITAGAWA, S. Freeze-drying synthesis of an amorphous Zn(2+) complex and its transformation to a 2-D coordination framework in the solid state. **Dalton Trans**, v. 45, n. 10, p. 4127-31, 2016.
- (139) LIU, B.; ZHOU, X. Freeze-drying of proteins. **Methods Mol Biol**, v. 1257, p. 459-76, 2015.
- (140) GOMES, C.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P.; ACCHAR, W.; BIROL, H.; OLIVEIRA, A. P. N. D.; HOTZA, D. Laminated object manufacturing of LZSA glass-ceramics. **Rapid Prototyping Journal**, v. 17, n. 6, p. 424-428, 2011.
- (141) HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 43, n. 283-284, p. 157-164, 1997.
- (142) MORENO, R.; REQUENA, J. Introducción al colaje de cinta. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr**, v. 31, n. 2, p. 99-108, 1992.
- (143) BIROL, H. Fabrication of low temperature co-fired ceramic (LTCC)-based sensor and micro-fluidic structures. 2007.
- (144) BORLAF PINAR, M. Síntesis de xerogeles y preparación de recubrimientos nanoparticulados de TiO₂-anatasa dopada con Er³⁺ o Eu³⁺ para aplicaciones fotoluminiscentes. 2013.

(145) RIETVELD, H. M. The Rietveld method. **Physica Scripta**, v. 89, n. 9, 2014.

(146) SAKATA, M.; COOPER, M. J. Analysis of the Rietveld Profile Refinement Method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 12, n. Dec, p. 554-563, 1979.

(147) KEMETHMULLER, S.; ROOSEN, A.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Quantitative analysis of crystalline and amorphous phases in glass-ceramic composites like LTCC by the rietveld method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 8, p. 2632-2637, 2006.

(148) **ASTM D7984-16 Standard Test Method for Measurement of Thermal Effusivity of Fabrics Using a Modified Transient Plane Source (MTPS) Instrument.**

(149) WEST, A.R. **Solid State Chemistry and Its Applications** Second edition. 2014.

(150) WEST, A.R. Ionic conductivity of oxides based on Li_4SiO_4 . **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 3, n. 4, p. 327-335, 1973.

(151) MENDONÇA, C.; ARANTES, V.; ORTEGA, F.; ALBERS,. Influência da granulometria da areia na fusibilidade do sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$.

(152) David, M. A Study of Silica Sand Quality and End Uses in Surrey and Kent? www. **Ist-glass. Istthings. com/articles/glass colouring. html**, accessed july, v. 12, 2011.

(153) Burgos-Montes, O.; R. Moreno; M.T. Colomer; J.C. Farinas. Synthesis of mullite powders through a suspension combustion process. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 2, p. 484-489, 2006.

(154) Lide, D.R. **CRC handbook of chemistry and physics**. CRC press, 2004.

- (155) Kurkela, J.A.; D.P. Brown; J. Raula; E.I. Kauppinen. New apparatus for studying powder deagglomeration. **Powder Technology**, v. 180, n. 1, p. 164-171, 2008.
- (156) Qu, F.; P.C. Morais. An oxide semiconductor nanoparticle in an aqueous medium: a surface charge density investigation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 22, p. 5232-5236, 2000.
- (157) Cullity, B.D. Elements of X-ray Diffraction. 2001.
- (158) Edelstein, A.S.; R. Cammarata. **Nanomaterials: synthesis, properties and applications**. CRC Press, 1998.
- (159) Fernández Navarro, J.M. El vidrio. **Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas**, p. 593, 2003.
- (160) Höland, W.; E. Apel; C. van't Hoen; V. Rheinberger. Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of non-crystalline solids**, v. 352, n. 38, p. 4041-4050, 2006.
- (161) HAMMETTER, W.F.; R.E. LOEHMAN. Crystallization Kinetics of a Complex Lithium Silicate Glass-Ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 8, p. 577-582, 1987.
- (162) BHOSALE, T.; GAIKWAD, A. Preparation and Characterization of Lithium Zirconium Silicate for CO₂ Capture. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 9, n. 3, p. 249-262, 2014.
- (163) PFEIFFER, H.; BOSCH, P.; BULBULIAN, S. Sol-gel synthesis of Li₂ZrSi₆O₁₅ powders. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 5, p. 1255-1258, 2000.
- (164) QUINTANA, P.; WEST, R. Synthesis of Li₂ZrSi₆O₁₅, a Zektzerite-Related Phase. **Mineral. Mag.**, v. 44, n. 9, p. 361-362, 1981.
- (165) PADILHA, A.F. Microestrutura e Propriedades. **São Paulo: Hemus**, 1997.

- (166). CHINAGLIA, D.; GOZZI, G.; ALFARO, R.; HESSEL, R. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4504-1, 2008.
- (167) HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. Fundamentos de Física. **LTC, Rio de Janeiro**, v. 8, 1996.
- (168) WINTER, R.; SIEGMUND, K.; HEITJANS, P. Nuclear magnetic and conductivity relaxations by Li diffusion in glassy and crystalline $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 212, n. 2, p. 215-224, 1997.
- (169) RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design (Revised and Expanded)**: Marcel Dekker, INC. New York 1992.
- (170) SEBASTIAN, M. T.; JANTUNEN, H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review. **International Materials Reviews**, v. 53, n. 2, p. 57-90, 2008.
- (171) THOMPSON, J. Y.; STONER, B. R.; PIASCIK, J. R. Ceramics for restorative dentistry: critical aspects for fracture and fatigue resistance. **Materials Science and Engineering: C**, v. 27, n. 3, p. 565-569, 2007.
- (172) YOSHIMURA, H.; MOLISANI, A.; SIQUEIRA, G.; DE CAMARGO, A.; NARITA, N.; CESAR, P.; GOLDENSTEIN, H. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza (Effect of porosity on mechanical properties of a high purity alumina). **Cerâmica**, v. 51, p. 239-251, 2005.
- (173) GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. D. Ensaio dos Materiais.[Reimpr.]. **Editores LTC. Rio de Janeiro**, 2000.
- (174) FISCHER-CRIPPS, A.C. **Factors Affecting Nanoindentation Test Data**. Springer, 2000.
- (175) KLANSKY, J. Hardness Testing. **Characterization of Materials**, 2012.

- (176) SHI, Y.; HUANG, X.; YAN, D. Fabrication of hot-pressed zircon ceramics: Mechanical properties and microstructure. **Ceramics International**, v. 23, n. 5, p. 457-462, 1997.
- (177) BECK, M.; HATTORI, K.; KASCHTA, J.; KAKIMOTO, K.; ROOSEN, A.. Lamination and sintering behavior of tape cast, transparent Mg–Al–spinel ceramics. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, Part A, p. 3853-3859, 2015.
- (178) RINCÓN, A.; MORENO, R.; CHINELATTO, A. S. A.; GUTIERREZ, C. F.; SALVADOR, M. D.; BORRELL, A. Effect of graphene and CNFs addition on the mechanical and electrical properties of dense alumina-toughened zirconia composites. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, Part B, p. 1105-1113, 2016.
- (179) MINATTO, F. D.; MILAK, P.; DE NONI, A.; HOTZA, D.; MONTEDO, O. Multilayered ceramic composites—a review. **Advances in Applied Ceramics**, v. 114, n. 3, p. 127-138, 2015.
- (180) SANCHEZ-HERENCIA, A.; GURAUSKIS, J.; BAUDIN, C. Processing of Al₂O₃/Y-TZP laminates from water-based cast tapes. **Composites Part B: Engineering**, v. 37, n. 6, p. 499-508, 2006.
- (181) GOMES, C. M.; RAMBO, C. R.; DE OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.; GOUVEA, D.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Colloidal processing of glass–ceramics for laminated object manufacturing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 6, p. 1186-1191, 2009.
- (182) SIMHA, R. The Influence of Brownian Movement on the Viscosity of Solutions. **The Journal of physical chemistry**, v. 44, n. 1, p. 25-34, 1940.
- (183) OLIVEIRA, A. P. N.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.; RAMIS, G.; TROMBETTA, M. Properties of glasses belonging to the Li₂O–ZrO₂–SiO₂ system. **Physics and chemistry of Glasses**, v. 39, n. 4, p. 213-221, 1998.
- (184) VICENT, M.; SÁNCHEZ, E.; MALLOL, G.; MORENO, R. Study of colloidal behaviour and rheology of Al₂O₃–TiO₂ nanosuspensions to obtain

free-flowing spray-dried granules for atmospheric plasma spraying.
Ceramics International, v. 39, n. 7, p. 8103-8111, 2013.

ANEXOS

Trabalhos publicados em periódicos

- 1- ARCARO, S.; NIETO, M. I.; RODRIGUES NETO, J.B.; OLIVEIRA, A.P.N.; MORENO, R.. Al₂O₃ Nanoparticulate LZS Glass-Ceramic Matrix Composites for Production of Multilayered Materials. Journal of the American Ceramic Society, v. 1, p. 1-8, 2016. (*Early View*, DOI:10.1111/jace.14418)
- 2 - ARCARO, S.; NIETO, M.I.; MORENO, R.; OLIVEIRA, A.P.N.. The influence of nano alumina additions on the coefficient of thermal expansion of a LZS glass-ceramic composition. Ceramics International, v. 42, p. 8620-8626, 2016.
- 3- CESCONE TO, F.R.; ARCARO, S.; MAIA, B.G.O.; SOUZA, M.T.; RODRIGUES NETO, J.B.; OLIVEIRA, A.P.N.. Materiais celulares vítreos obtidos via colagem de gel de uma emulsão de óleo vegetal. Matéria (UFRJ), v. 21, p. 385-390, 2016.
- 4- ARCARO, S.; MAIA, B.G.O.; SOUZA, M.T.; CESCONE TO, F.R.; GRANADOS, L.; OLIVEIRA, A.P.N.. Thermal Insulating Foams Produced From Glass Waste and Banana Leaves. Materials Research (São Carlos. On-line), v. 1, p. 1-6, 2016. (*Ahead of print*, DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0539)
- 5- ARCARO, S.; ALBERTIN, A.; CESCONE TO, F.R.; MAIA, B.G.O.; SILIGARDI, C.; OLIVEIRA, A.P.N.. Isolantes térmicos produzidos a partir de resíduos sólidos industriais. Cerâmica, v. 62, p. 32-37, 2016.
- 6- SOUZA, M. T.; CESCONE TO, F.R.; ARCARO, S.; TEIXEIRA, A.H.B.; RAUPP-PEREIRA, F.; MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A.P.N. Synthesis and characterization of Li₂TiSiO₅ obtained by melting and solid-state reaction. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 1, p. 1-5, 2016. (*Published On-line*, DOI:10.1007/s10973-016-5396-8)
- 7- ZILLI, M.; ARCARO, S.; CESCONE TO, F. R.; MAIA, B.G.O. RAUPP PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N.. Production and Characterisation of Ceramic Foams from Industrial Solid Waste. Chemical Engineering Transactions, v. 43, p. 1783-1788, 2015.

8- MAIA, B. G. O.; ARCARO, S.; SOUZA, M.T.; OLIVEIRA, A.P.N.; OLIVEIRA, T.M.N.; RODRIGUES NETO, J.B.. Characterisation of Sand Casting and Oyster Shells as Potential Sources of Raw Material for the Production of Soda-Lime Glasses.. Chemical Engineering Transactions, v. 43, p. 1795-1800, 2015.

9- DIAS, G.M.V.; ARCARO, S.; CESCONE TO, F.R.; MAIA, B.G.O.; RAUPP-PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N.. Production and Characterisation of Glass Foams for Thermal Insulation. CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS, v. 43, p. 1777-1782, 2015.

10- ARCARO, S.; CESCONE TO, F.R.; RAUPP-PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N. Synthesis and characterization of LZS/ α -Al₂O₃ glass-ceramic composites for applications in the LTCC technology. Ceramics International, v. 40, p. 5269-5274, 2014.

11- ARCARO, S.; RODRIGUES NETO, J.B.; CESCONE TO, F.R.; TEIXEIRA, J. D.; RAUPP PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N. Processing of Silicas Formed by Slip Casting. Materials Science Forum (Online), v. 775-776, p. 525-528, 2014.

12- CESCONE TO, F.R.; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F.; RODRIGUES NETO, J.B.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. TiO₂ nanoparticulated LZSA glass-ceramic matrix composites. Ceramics International, v. 40, p. 9535-9540, 2014.

13- CESCONE TO, F. R.; RODRIGUES NETO, J. B.; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N.. Reologia de suspensões de precursor vitrocerâmico do sistema LiO₂-ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃. Cerâmica (São Paulo. Impresso), v. 60, p. 149-153, 2014.

14- SOUZA, M.T.; CESCONE TO, F.R.; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N. Caracterização de areias de quartzo do estado de Mato Grosso do Sul para aplicações industriais. Cerâmica (São Paulo. Impresso), v. 60, p. 569-574, 2014.

Trabalhos completos publicados em anais de congresso

1- TEIXEIRA, B.L.; FERNANDES, V.K.; MAIA, B.G.O.; ARCARO, S.; OLIVEIRA, A.P.N. Produção e caracterização de espumas de vidros de garrafas e casca de arroz. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra dos Coqueiros - SE, 2015.

2- FERNANDES, V.K.; TEIXEIRA, B.L.; MAIA, B.G.O.; ARCARO, S.; OLIVEIRA, A.P.N. Produção e caracterização de espumas vítreas a partir de vidros de garrafas e conchas de ostras. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra dos Coqueiros – SE, 2015.

3- TEIXEIRA, A.B.; MARTENDAL, C.P.; BONIN, L.; SANTOS, V.I.; ARCARO, S.; OLIVEIRA, A.P.N. Cristalização superficial controlada em vidro do sistema LZSA. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra dos Coqueiros – SE, 2015.

4- MARTENDAL, C.P.; TEIXEIRA, A.B.; BONIN, L.; SANTOS, V.I.; ARCARO, S.; OLIVEIRA, A.P.N. Cristalização superficial controlada em vidro do sistema LZS. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra dos Coqueiros – SE, 2015.

5- ARCARO, S.; ALBERTIN, A.; CESCNETO, F.R.; MAIA, B.G.O.; SILIGARDI, C.; RAUPP-PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N. Isolantes térmicos produzidos a partir de resíduos sólidos industriais. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bento Gonçalves, 2014. p. 1-12.

6- ARCARO, S.; MAIA, B.G.O.; CESCNETO, F.R.; GRANADOS, L.; SELLIN, N.; OLIVEIRA, A.P.N. Desenvolvimento de isolantes térmicos a partir de resíduos de garrafas de vidro e folha de bananeira. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bento Gonçalves, 2014.

7- CESCNETO, F.R.; ARCARO, S.; SOUZA, M.T.; MAIA, B.G.O.; RODRIGUES NETO, J.B.; OLIVEIRA, A.P.N. Produção de cerâmicas celulares a partir de resíduo de vidro por emulsão seguida de gelificação. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bento Gonçalves, 2014.

8- CESCNETO, F.R.; ARCARO, S.; SOUZA, M.T.; MAIA, B.G.O.; RODRIGUES NETO, J.B.; OLIVEIRA, A.P.N.. Síntese e caracterização do composto cerâmico $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ obtido por fusão e reação no estado sólido.

21° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá – MT, 2014.

9- SOUZA, M.T.; MAIA, B.G.O.; CESCNETO, F.R.; ARCARO, S.; RAUPP PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N.. Produção e caracterização de vidro sódico-cálcico a partir de areias de quartzo do estado de Mato Grosso do Sul. 21° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá – MT, 2014.

10- ZILLI, M.; ARCARO, S.; CESCNETO, F.R.; MAIA, B.G.O.; RAUPP PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N.. Produção e caracterização de espumas cerâmicas a partir de resíduos sólidos industriais. 21° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá - MT. 2014.

11- DIAS, G.M.V.; CESCNETO, F.R.; ARCARO, S.; RAUPP PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P. N.. Produção e caracterização de espumas de vidro para isolamento térmico. 21° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá – MT, 2014.