UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

RAÚL JULIÁN REVELO TOBAR

**Obtenção e caracterização de substratos vitrocerâmicos dielétricos a base de
diopsídio conformados por *Tape Casting***

São Carlos

2019

RAÚL JULIÁN REVELO TOBAR

Obtenção e caracterização de substratos vitrocerâmicos dielétricos a base de diopsídio conformados por *Tape Casting*

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Dr. Eduardo Bellini Ferreira.

São Carlos

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

R449o Revelo Tobar, Raúl Julián
 Obtenção e caracterização de substratos
vitrocerâmicos dielétricos a base de dióxido
conformados por Tape Casting / Raúl Julián Revelo
Tobar; orientador Eduardo Bellini Ferreira. São Carlos,
2018.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Dióxido. 2. LTCC. 3. Tape casting. 4.
Vitrocerâmicas. 5. Dielétricos. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: **RAUL JULIAN REVELO TOBAR**

Título da tese: "Obtenção e caracterização de substratos vitrocerâmicos dielétricos a base de diopsídio conformados por *Tape Casting*"

Data da defesa: 24/01/2019

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Eduardo Bellini Ferreira**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Associado **Rafael Salomão**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Profª. Drª. **Ana Candida Martins Rodrigues**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Prof. Associado **Carlos Alberto Fortulan**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **Murilo Camuri Crovace**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Luís Fernando Costa Alberto**

*Esse trabalho esta dedicado
à minha família*

AGRADECIMENTOS

a Deus pela vida e seus inexoráveis planos para comigo,

à minha mãe Zoila Rosa, ao meu pai Leonel, pelo esforço, dedicação e pelo apoio incondicional

ao meus irmãos Maira, Pablo, Ernesto, Angela, Dario e Evelyn, a meus sobrinhos Daniel, Sofia, Deiby, Samuel e Sara, pelo suporte e carinho desde a distancia

aos todos esses amigos na Colômbia, no Brasil e onde quer que estejam por compartilhar sua amizade e um pedaço de sua vida comigo,

ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira pela orientação, paciência, dedicação, amizade e por todos e cada um dos ensinamentos e papos nesses seis anos no grupo de vidros, seu apoio e ajuda foram fundamentais no meu crescimento pessoal e profissional,

ao Prof. Carlos Alberto Fortulan e ao Eng. Sergio Machado pela disposição e ajuda na construção da maquina de tape casting,

ao PPG-CEM e o SMM-EESC-USP, pela infraestrutura cedida, aos professores, técnicos do laboratório, e funcionários pelas orientações e ajuda recebida quando foi pedida,

aos meus companheiros e amigos do GEMaV e da Pós-Graduação: Roger, Bacha, Artur, Leticia, Johnata, Guilherme, Maria, José, Leonardo e muitos mais, obrigado pela amizade, companheirismo, discussões, almoços e churrascos,

a todas essas pessoas que de alguma maneira durante esses seis anos de pós-graduação contribuíram para ser possível esse trabalho.

à Fapesp CEPID N° do Processo: 2013/07793-6 pelo apoio financeiro,

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

RESUMO

REVELO, R. J. **Obtenção e caracterização de substratos vitrocerâmicos dielétricos a base de diopsídio conformados por *Tape Casting***. 124p. Tese de Doutorado –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Nos últimos anos tem sido grande o interesse na tecnologia de fabricação de cerâmicas cossinterizadas a baixas temperaturas (LTCC – Low Temperature Cofired Ceramics), usualmente inferiores a 1000 °C, para fabricação de dispositivos microeletrônicos multicamadas a partir de substratos cerâmicos e vitrocerâmicos. Além do considerável progresso nas comunicações wireless, a indústria eletrônica tem demandado miniaturização, multifuncionalidade e compactação de circuitos e componentes de última geração. Com esse propósito, busca-se desenvolver substratos, sinterizados a baixa temperatura, com baixa perda dielétrica e retração controlada. O diopsídio (CaO.MgO.2SiO_2) é considerado de grande potencial para uso como substrato na referida tecnologia para aplicações em altas frequências, pois apresenta baixa constante dielétrica e capacidade de ser sinterizado a temperaturas relativamente baixas. Assim, o objetivo do presente trabalho foi a obtenção de substratos vitrocerâmicos conformados por *tape casting* a partir de pó de vidro com a composição do diopsídio, passando por tratamentos térmicos de sinterização e cristalização, avaliando o comportamento da retração durante a sinterização para diferentes distribuições de tamanho de partícula. Para isso, fizeram-se moagens do vidro em álcool isopropílico durante 6, 12 e 24 h, em seguida suspensões cerâmicas de pó vítreo foram preparadas e caracterizadas reologicamente buscando-se a máxima concentração de sólidos para a colagem das fitas cerâmicas. Para esse trabalho foi construída uma máquina de *tape casting* para conformação de fitas finas a partir de suspensões de vidro diopsídio. As fitas coladas foram sinterizadas em tratamentos não isotérmicos com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e a retração linear das fitas foi caracterizada simultaneamente. Curvas de retração e densificação foram calculadas usando o modelo de Clusters de sinterização de vidros por escoamento viscoso com cristalização concorrente, e comparadas com os valores experimentais. Finalmente, foram avaliadas as características físicas, térmicas, microestruturais e dielétricas das fitas sinterizadas. A melhor distribuição de tamanho de partícula foi a representada pelo $D_{50} = 5,7 \mu\text{m}$, que apresentou as melhores condições reológicas e de dispersão em barbotinas, sendo possível preparar suspensões com concentração de até 49 %vol de sólidos e fitas de espessura acima de 1 mm. A retração linear ao término da sinterização variou de acordo com a densidade de empacotamento, que por sua vez depende da concentração inicial de sólidos. A maior concentração e densidade de empacotamento foram obtidas para a distribuição de maior tamanho de partícula ($D_{50} = 13,4 \mu\text{m}$) e apresentou uma retração linear de 14%. O substrato de diopsídio sinterizado e totalmente cristalizado de 1 mm de espessura e 14% de porosidade apresentou constante dielétrica de 5,3 e perdas dielétricas menores que 0,008 para uma frequência de 30 GHz. Os resultados demonstram que o material obtido a partir do processo de manufatura desenvolvido tem grande potencial de inovação.

Palavras Chave: Diopsídio, LTCC, *tape casting*, vitrocerâmicas, dielétricos.

ABSTRACT

REVELO, R. J. **Obtaining and characterization of dielectric glass-ceramic substrates based on diopside manufactured by Tape Casting.** 124p. Thesis (Doctor of Science). –São Carlos Engineering School, University of São Paulo, São Carlos, 2019.

In recent years there has been a great deal of interest in Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) manufacturing technology, usually below 1000 °C, for the manufacture of multilayer microelectronic devices from ceramic and glass-ceramic substrates. In addition to the considerable progress in wireless communications, the electronics industry needs miniaturization, multifunctionality, and integration of the latest components and circuits. Therefore, it is sought to develop dense, sintered at low-temperature substrates, with low loss dielectric and controlled shrinkage. The diopside ($\text{CaO.MgO}_2\text{.SiO}_2$) has a great potential for use as a substrate for LTCC technology for high-frequency applications since it presents low dielectric constant and the capacity of sintered at low temperatures. The aim of this work was to obtain glass-ceramic substrates prepared by tape casting from diopside glass powder through sintering and crystallization thermal treatments, assessing the behavior of shrinkage during sintering for different particles sizes. For this purpose, the glass was milled in isopropyl alcohol for 6, 12 and 24 h, then slurries from glass powder were prepared and rheological characterized, aiming at the using the highest possible solids concentration to tape casting. It was manufactured a tape casting machine to thin tape making from diopside glass powder slurries. The tapes were sintered in non-isothermal treatments with a heating rate of 5 °C/min and the linear shrinkage of the tapes was characterized in situ. Shrinkage and densification curves were calculated using the Clusters model of glass sintering with concurrent crystallization compared with the experimental values. Finally, the physical, thermal, microstructural and dielectric characteristics of the sintered tapes were evaluated. The best particle size distribution was represented by the $D_{50} = 5.66 \mu\text{m}$, which presented the optimal rheological and dispersion conditions in slurries, is it possible to prepare suspensions with a concentration of up to 49% volume solids and tape of the thickness of 1 mm. The linear shrinkage after sintering varied according to the green density, which in turn depends on the initial solids concentration. The highest concentration and green density were obtained for the largest particle size distribution ($D_{50} = 13.40 \mu\text{m}$) and showed a linear shrinkage of 14%. The sintered and fully crystallized diopside substrates of 1 mm thickness and 14% porosity showed a dielectric constant of 5.3 and dielectric losses of less than 0.008 at a frequency of 30 GHz. The results show that the material obtained has great potential for innovation.

Keywords: Diopside, LTCC, *tape casting*, glass ceramic, dielétric.

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. Diagrama do processo de fabricação de um módulo LTCC	34
Figura 2. Classificação dos substratos LTCC segundo os mecanismos de densificação.....	36
Figura 3. Esquema gráfico do estágio inicial de sinterização de duas partículas esféricas de raio (r), ligadas por um pescoço com retração linear de ΔL	39
Figura 4. Ilustração do modelo de dupla camada elétrica para uma partícula em um meio iônico.	47
Figura 5. Representação esquemática do processo de <i>Tape Casting</i>	50
Figura 6. Esquema do escoamento de um fluido entre placas paralelas	50
Figura 7. Efeito da pressão hidrostática sob o perfil de velocidades ao longo da espessura da fita depositada. ($P_3 < P_2 < P_1$)	51
Figura 8. Processo <i>tape casting</i> para conformação de fitas cerâmicas	52
Figura 9. Mecanismos de polarização e variação da (a) constante dielétrica e (b) perda dielétrica com a frequência.....	55
Figura 10. Variação do atraso da propagação de sinais com a permissividade para diferentes materiais cerâmicos	57
Figura 11. Perdas dielétricas para diferentes materiais comerciais para aplicações em LTCC	58
Figura 12. Fluxograma do procedimento experimental.....	60
Figura 13. Projeto e montagem do equipamento laboratorial para <i>Tape Casting</i> e componentes em ABS obtidos por impressão 3D.	62
Figura 14. Fluxograma do processo de obtenção de fitas cerâmicas por <i>tape casting</i>	66
Figura 15. Esquema da montagem para medição óptica <i>in situ</i> da retração linear de fitas cerâmicas durante a sinterização.	67

Figura 16. Programa de aquecimento para a queima das fitas cerâmicas.....	68
Figura 17. Curvas acumulativas do tamanho de partícula das partículas de vidro diopsídio em função do tempo de moagem. Onde o Q3(X) é o passante acumulativo em volume.	76
Figura 18. Distribuição de tamanhos de partícula de vidro diopsídio em função do tempo de moagem.....	77
Figura 19. Curvas de DSC para diferentes distribuições de tamanho partículas de vidro de diopsídio com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, com indicação das temperatura características.....	79
Figura 20. Curvas de defloculação para o dispersante Darvan C-N em uma suspensão de 34 % vol. de partículas de vidro de diopsídio a uma taxa de cisalhamento de 1,7 s ⁻¹	80
Figura 21. Curvas de potencial zeta em função do pH para diferentes tamanhos de partículas medido a 25 °C.....	81
Figura 22. Viscosidade de uma suspensão contendo 27 %vol. de sólidos e PVA como ligante.	84
Figura 23. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para diferentes tamanhos de partícula na máxima concentração de sólidos.....	86
Figura 24. Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para diferentes tamanhos de partícula na máxima concentração de sólidos.....	88
Figura 25. Comparação da viscosidade para suspensões com D ₅₀ :13,4 µm para diferentes concentrações de sólidos e ligantes PVA e Emulsão acrílica (EA).	88
Figura 26. (a) Microestrutura superfície da seção transversal de uma fita verde com tamanho de partícula D ₅₀ : 5,66 µm obtida por microscopia eletrônica de varredura. (b) Detalhe da mesma.	90
Figura 27. Análises termogravimétricas de fitas preparadas com diferentes ligantes: PVA e emulsão acrílica.....	92

Figura 28. Densidades relativa e concentração de sólidos em função da distribuição de tamanho de partícula representado pelo D_{50}	94
Figura 29. Retração linear por medição óptica in situ de fitas obtidas por tape casting durante a queima. Taxa de aquecimento: 5 °C/min até 950 °C.	95
Figura 30. Imagens utilizadas para calcular a evolução da retração linear com a temperatura para um tratamento com taxa de aquecimento: 5 °C/min até 950 °C.....	95
Figura 31 (a) - (f). Microestruturas das fitas após sinterização de compactos de vidro diopsídio em pó com diferentes distribuições granulométricas. (a) e (b) D_{50} : 13,40 μm . (c) e (d) D_{50} : 5,66 μm . (e) e (f) D_{50} : 1,63 μm . As imagens da direita são detalhes das microestruturas à esquerda.	97
Figura 32. Difrátograma do pó de fitas sinterizadas por aquecimento a 5 °C/min até 950 °C, variando a distribuição de tamanho de partícula.	99
Figura 33. Comparação densidade relativa para os métodos de conformado variando o tamanho de partícula inicial.....	101
Figura 34. Dilatometria de cilindros obtidos por prensagem isostática para diferentes distribuições granulométricas, com aquecimento a 5 °C/min até 1000 °C.	103
Figura 35 (a) - (b). Microestruturas obtidas por MEV para os cilindros depois da sinterização para uma distribuição de partículas com D_{50} : 5,66 μm	103
Figura 36. Viscosidade em função da temperatura para o vidro diopsídio calculada a partir dos parâmetros da Tabela 3 obtidos do trabalho do Reis.	104
Figura 37. Taxa de crescimento calculada de cristais em função da temperatura para o diopsídio a partir do vidro usando os parâmetros do trabalho do Reis.....	105
Figura 38. Fração superficial cristalizada em função da temperatura para o diopsídio inicialmente vítreo calculada usando os parâmetros do trabalho do Reis	106

Figura 39. Simulação da densificação para as fitas obtidas por <i>tape casting</i> com diferentes distribuições granulométricas usando o modelo de Clusters.	108
Figura 40. Diagrama esquemático da retração de um cubo.	109
Figura 41. Comparação da retração linear para valores experimentais e calculados pelo modelo de Clusters Modificado para fitas obtidas por <i>tape casting</i>	110
Figura 42. Densidades relativas versus temperatura experimentais e calculadas pelo modelo de Clusters para fitas obtidas por <i>tape casting</i> de partículas com uma distribuição de tamanhos, $D_{50}=5,66\ \mu\text{m}$	113
Figura 43. Microestrutura da seção transversal polida e atacada com uma solução (atacada com solução de HF 0,1% massa) de fitas ($D_{50} = 5,66\ \mu\text{m}$) após tratamento térmico de sinter-cristalização por aquecimento a $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ até diferentes temperaturas máximas: (a) $800\ ^\circ\text{C}$, (b) $850\ ^\circ\text{C}$, (c) $875\ ^\circ\text{C}$ e (d) $950\ ^\circ\text{C}$	114
Figura 44. Difratoograma do pó obtido em amostras de fitas (D_{50} : $5,66\ \mu\text{m}$) com diferentes tratamentos de sinter-cristalização parcial. (a) Padrão do diopsídio, (b) $850\ ^\circ\text{C}$, (c) $875\ ^\circ\text{C}$ e (d) $950\ ^\circ\text{C}$	115
Figura 45. Representação esquemática do mecanismo de densificação e cristalização para partículas pequenas ($D_{50}=5,66\ \mu\text{m}$) com baixa concentração de núcleos na superfície	116
Figura 46. CET em função da fração cristalizada calculada.	117
Figura 47. a) micrografia da seção transversal da interface entre o substrato cerâmico e um eletrodo condutor de prata; b) detalhe da mesma, com maior magnificação.	118
Figura 48. Retração linear na sinterização para uma pasta condutiva de prata (a) 1- Diâmetro de $2\ \mu\text{m}$. (b) 1- Diâmetro $6\ \mu\text{m}$. Também mostra a influencia da adição de vidro de PbO (2- 20%vol, 3-10%vol, 4- 5%vol)	119
Figura 49. Permissividade (ϵ_r') e perdas dielétricas ($\text{Tan}\delta$) na faixa das microondas para substratos cerâmicos (D_{50} : $5,66\ \mu\text{m}$) de $0,96\ \text{mm}$ de espessura e densidade relativa de 86%.	

.....	120
Figura 50. (a) Permissividade e (b) perdas dielétricas na faixa do microondas comparando substratos de diopsídio por tape casting, diopsídio prensado e alumina prensada.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Substratos dielétricos comerciais para aplicações em LTCC ³ .	35
Tabela 2. Formulação das suspensões aquosas para <i>tape casting</i> .	64
Tabela 3. Parâmetros de ajuste da equação VFT para o vidro de diopsídio ⁸¹ .	70
Tabela 4. Parâmetros usados no cálculo da taxa de crescimento de cristais ^{14,81} .	71
Tabela 5. Parâmetros experimentais e constantes usadas no cálculo do Modelo de Clusters.	73
Tabela 6. Análise química em % massa e % mol do vidro determinada por FRX.	75
Tabela 7. Valores do D ₁₀ , D ₅₀ e D ₉₀ das curvas de distribuição de tamanho.	77
Tabela 8. Formulação das suspensões para diferentes distribuições granulométricas usando como ligante PVA e plastificante Glicerol.	82
Tabela 9. Formulação das suspensões para diferentes distribuições granulométricas usando como ligante emulsão acrílica.	84
Tabela 10. Parâmetros usados para o <i>tape casting</i> e relação com a viscosidade e espessura das fitas coladas.	89
Tabela 11. Características físicas das fitas verdes e sinterizadas.	93
Tabela 12. Massa específica do diopsídio vítreo e cristalizado.	93
Tabela 13. Valores de porosidade e densidade do material cristalizado.	98
Tabela 14. Densidade aparente e retração linear de corpos prensados à verde e depois da queima realizadas pelo método de Arquimedes.	101
Tabela 15. Parâmetros experimentais usados para os cálculos pelo modelo de Clusters.	106
Tabela 16. Características físicas de fitas (D ₅₀ =5,66 µm) sinterizadas em diferentes temperaturas.	112

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

LTCC	Low Temperature Co-fired Ceramics
HTCC	High Temperature Co-Fired Ceramic
BSG	Borate Silicate Glass
PVA	Poli(Vinil Álcool)
EA	Emulsão acrílica
a_0	raio inicial dos poros esféricos.
D	deslocamento dielétrico
D_{10}	porcentagem volumétrica para diâmetros de partículas superiores a 10% do volume total de partículas
D_{50}	porcentagem volumétrica para diâmetros de partículas superiores a 50% do volume total de partículas
D_{90}	porcentagem volumétrica para diâmetros de partículas superiores a 90% do volume total de partículas
D_u	coeficiente de difusão efetivo
E	campo elétrico
f	fração de sítios preferenciais para crescimento
k_B	constante de Boltzmann
K_s	fator de forma
l_0	comprimento inicial do compacto
P	polarização
P_T	porosidade total
N_s	número de núcleos por unidade de área
Q	carga do elétron
q	taxa de aquecimento
R	constante dos gases J/mol.K

r	raio da partícula
t	tempo
$t_{0.8}$	tempo necessário para que a densidade relativa do compacto seja 0,8
T	temperatura
T_c	temperatura máxima do pico exotérmico
T_g	temperatura de transição vítrea
T_i	temperatura do início (<i>onset</i>) do pico de cristalização
$U(T)$	taxa de crescimento de cristais em função da temperatura
V_{ci}	volume da fase i cristalizada
V_g	volume do vidro residual
V_{gc}	volume do material vitrocerâmico
V_m	volume molar
v_r	fração volumétrica das partículas com raio r
V_{total}	volume total da fase cristalizada
V_τ	volume da fase cristalina no tempo τ
x	fração cristalizada (% massa)
ΔG_u	variação de energia livre associada à formação de cristais (J/mol)
Δl_{CET}	diferença de comprimento causada pela expansão térmica,
Δl_{sin}	retração causada pela sinterização por fluxo viscoso das partículas,
$\dot{\gamma}$	taxa de cisalhamento
ξ_r	habilidade de formação de pescoço
μ	momento dipolar
α	fração volumétrica cristalizada
α'	relação entre a superfície cristalizada e a superfície inicial
α_s	fração superficial cristalizada.
γ	tensão superficial entre as fases

δ	distância de separação dos centros das cargas
ϵ_0	permissividade do vácuo
ϵ_r	permissividade relativa ou constante dielétrica de um material
ζ	potencial zeta
$\eta(T)$	viscosidade em função da temperatura
θ	função de passo de valor 0 ou 1
λ	distância média de salto,
λ	distância média de salto da unidade estrutural
ρ_a	densidade aparente do corpo
ρ_{ab}	massa específica do material
ρ_c	densidade da fase cristalina
ρ_F	densificação no estagio de Frenkel
ρ_{MS}	densificação no estagio final modelo de Mackenzie & Shuttleworth
$\rho_{C,F}$	densificação no estagio de Frenkel considerando a cristalização superficial
$\rho_{C,MS}$	densificação no estagio de Mackenzie & Shuttleworth considerando a cristalização superficial
ρ_g	densidade do vidro
ρ_0	densidade inicial relativa do compacto de partículas
ρ_T	densidade total relativa do corpo
ρ_τ	densidade da vitrocerâmica para um tempo τ
σ	tensão de cisalhamento
χ	suscetibilidade elétrica do material

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	27
2.	OBJETIVO GERAL.....	31
2.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	31
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
3.1.	TECNOLOGIA LTCC	33
3.2.	CERÂMICAS E VITROCERÂMICAS DIELÉTRICAS	34
3.3.	SINTERIZAÇÃO DE VIDROS	39
3.4.	SINTERIZAÇÃO DE VIDROS COM CRISTALIZAÇÃO SIMULTÂNEA E CONCORRENTE	41
3.5.	FRAÇÃO CRISTALIZADA	41
3.6.	MODELO DE CLUSTERS.....	42
3.7.	RETRAÇÃO LINEAR DE UM COMPACTO DURANTE A SINTERIZAÇÃO.....	44
3.8.	SUSPENSÕES CERÂMICAS PARA <i>TAPE CASTING</i>	45
3.9.	CONFORMAÇÃO DE SUBSTRATOS VIA <i>TAPE CASTING</i>	49
3.10.	PROPRIEDADES DIELÉTRICAS.....	52
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
4.1.	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDRO DE DIOPSÍDIO	60
4.2.	FABRICAÇÃO DE EQUIPAMENTO DE <i>TAPE CASTING</i>	61
4.3.	FORMULAÇÃO DAS SUSPENSÕES.....	62
4.4.	CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES.....	64
4.5.	CONFORMAÇÃO DE FITAS CERÂMICAS POR <i>TAPE CASTING</i>	65
4.6.	TRATAMENTOS TÉRMICOS DE SINTERIZAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO	66
4.7.	CARACTERIZAÇÃO DAS FITAS SINTERIZADOS	68
4.8.	CONFORMADO E SINTERIZAÇÃO DO “PADRÃO OURO”	70
4.9.	CÁLCULOS DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO USANDO O MODELO DE CLUSTERS	70
4.10.	EXPANSÃO TÉRMICA EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO CRISTALIZADA.....	73
4.11.	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS.....	73
4.12.	CARACTERIZAÇÃO DA INTERFACE SUBSTRATO/ELETRODO	74
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75

5.1. ANÁLISES QUÍMICA DO VIDRO OBTIDO	75
5.2. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS	75
5.3. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS PARTÍCULAS	78
5.4. DISPERSÃO E ESTABILIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS NA SUSPENSÃO	79
5.5. MÁXIMA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS ATINGIDA	81
5.6. FORMULAÇÕES E REOLOGIA DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS.....	82
5.7. CONFORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FITAS A VERDE.	88
5.8. CARACTERIZAÇÃO DAS FITAS APÓS SINTERIZAÇÃO.....	92
5.9. COMPARAÇÃO DE DENSIFICAÇÃO COM O PADRÃO OURO.	99
5.10. CÁLCULOS DE RETRAÇÃO E DENSIFICAÇÃO USANDO O MODELO DE CLUSTER.	104
5.11. MODELO DE CLUSTERS COMPARADO A VALORES EXPERIMENTAIS DE RETRAÇÃO.....	108
5.12. TRATAMENTOS TÉRMICOS PARCIAIS DE DENSIFICAÇÃO.....	111
5.13. EXPANSÃO TÉRMICA DOS SUBSTRATOS	116
5.14. ACORDO ENTRE OS CET DO SUBSTRATO E DE UM MATERIAL CONDUTOR	117
5.15. PROPRIEDADES DIELÉTRICAS	119
6. CONCLUSÕES.	123
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	126
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	127

1. INTRODUÇÃO

O uso de substratos cerâmicos na produção de dispositivos eletrônicos integrados multicamadas avançou continuamente nos últimos 50 anos ¹. A unidade básica de dispositivos multicamadas são substratos finos cerâmicos. Seu uso tem sido difundido devido à característica de serem estáveis mecânica e termicamente em diversas condições ambientais. Atualmente, encontram-se aplicações de tais dispositivos em todas as áreas da eletrônica, como telefones celulares, comunicação via satélite, componentes de supercomputadores, carros elétricos e mais recentemente em áreas biológicas, médicas e farmacêuticas ^{1,2}

O acelerado crescimento das vendas de dispositivos móveis tem gerado um grande avanço no setor de telecomunicações nas últimas décadas, pelo qual o esforço por desenvolver melhores tecnologias de transmissão de dados para dispositivos móveis tem sido intenso e de progresso contínuo. Ao mesmo tempo, uma grande variedade de aplicações utiliza banda larga e tecnologia de alta frequência de onda. Os telefones móveis tendem a usar maiores frequências de onda, desde 800 MHz até 2 GHz, e cada vez mais dispositivos de uso diário estão utilizando frequências de onda maiores, por exemplo, GPS (*global positioning system*, 1,5 GHz), WLAN (*wireless local area network*, 2,4 GHz), Bluetooth (2,45 GHz) e as comunicações via satélite utilizam várias dezenas de GHz ^{3,4}.

A cossinterização cerâmica em baixa temperatura (*LTCC, Low Temperature Co-fired Ceramic*) desempenha um papel muito importante na miniaturização de dispositivos e módulos funcionais. São exemplos de aplicações: dispositivos monolíticos como filtros passa-faixa ou passa-banda (*band-pass filter*), pontes e acopladores direcionais, placas de circuitos de grande tamanho para módulos de radio frequência RF para telefonia celular, e unidades de controle de carros elétricos ^{2,5}. Além das aplicações eletrônicas tradicionais, a tecnologia

LTCC tem grande potencial em aplicações de armazenagem de energia, químicas e em biologia. Nos últimos anos foram desenvolvidos alguns trabalhos de fabricação de sensores, atuadores e outros dispositivos baseados em estruturas com microfluidos usando módulos LTCC ^{5,6}.

Dentre os sistemas composicionais que podem ser usados como substratos LTCC se encontram os sistemas vitrocerâmicos que a partir de tratamentos térmicos de sinterização e cristalização controlados pode se determinar, segundo sua microestrutura, as propriedades dielétricas e térmicas finais. Daqui surge o interesse em usar um sistema vitrocerâmico baseado no diopsídio (CaO.MgO.2SiO_2), que apresenta uma constante dielétrica ($\epsilon_r < 10$) na frequências do micro-ondas e capacidade de sinterizar a baixas temperaturas ($< 900^\circ\text{C}$). Da revisão bibliográfica se encontraram trabalhos que mostram e avaliam as propriedades dielétricas de sistemas com base no diopsídio em altas frequências e que relacionam a microestrutura com a constante e as perdas dielétricas ^{4,7-13}. Separadamente tem se estudado a influencia do formato e tamanho de partículas na cinética de cristalização do vidro diopsídio mediante as curvas de cristalização obtidas a partir de calorimetria exploratória de varredura (DSC, da sigla em inglês) ¹⁴. Karamanov ¹⁵⁻¹⁷ e Fokin ¹⁸ estudaram a formação de porosidade durante a cristalização da camada superficial em partículas de diopsídio, devido à diferença de densidade entre as fases vítrea e cristalina. Também, tem se usado compactos de vidro diopsído para avaliar modelos de sinterização por fluxo viscoso e cristalização concorrente usando o modelo de Clusters, e medir a fração cristalizada e taxa de crescimento de cristais ^{19,20}. Esses vidros têm sido suficientemente estudados no que se refere à determinação dos mecanismos e sua cinética de nucleação e crescimento ²¹⁻²⁴.

Portanto, aproveitando o conhecimento teórico e dados experimentais que existem sobre esse sistema vítreo, faz-se a hipótese de que é possível fabricar substratos vitrocerâmicos a base de diopsídio a partir da preparação de uma suspensão estável de

partículas de vidro com a composição do diopsídio em meio aquoso, passando por um processo de conformação por *tape casting* e um tratamento não isotérmico de sinterização e cristalização.

Este trabalho tem como originalidade a preparação de suspensões aquosas de vidro diopsídio para conformar substratos vitrocerâmicos por *tape casting*, além de relacionar a distribuição de tamanhos de partículas com as características reológicas das suspensões cerâmicas e a densificação após o tratamento térmico de sinterização e a cristalização.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo desse trabalho foi a obtenção de substratos vitrocerâmicos com a composição do diopsídio (CaO.MgO.2SiO_2) conformado pelo processo de *tape casting* seguido de um tratamento térmico de sinterização e cristalização.

2.1.Objetivos Específicos

- Estudar o comportamento reológico das suspensões de pó de vidro diopsídio variando a distribuição de tamanho de partícula, concentração de sólidos e quantidade de aditivos na formulação.
- Obter suspensões estáveis com máxima concentração de vidro diopsídio para o conformado de fitas por *tape casting*.
- Estabelecer a relação entre a retração linear e a densidade de compactação das fitas verdes.
- Simular a densificação e a retração linear das fitas por sinterização de fluxo viscoso com cristalização concorrente usando o modelo de *Clusters*.
- Avaliar as características de expansão térmica e propriedades dielétricas das fitas obtidas dos processos de *tape casting* e sinterização.
- Prospectar a possibilidade para aplicações dielétricas em frequências na faixa do micro-ondas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Tecnologia LTCC

A cossinterização de cerâmicas a baixa temperatura (LTCC, *Low Temperature Cofired Ceramics*) permite combinar materiais com diferentes características, facilitando a integração de diferentes funções elétricas. Uma vantagem de utilizar a tecnologia LTCC é a possibilidade de incorporar componentes passivos e eletrodos metálicos em substratos interconectados.

Os substratos usados em módulos de encapsulamento LTCC são filmes cerâmicos finos de espessura entre 1 e 3000 μm conformados por colagem de fita (*Tape Casting*) em cuja superfície são montados circuitos elétricos soldados e conectados entre si por eletrodos condutores²⁵. Um módulo LTCC é formado pelo empilhamento de substratos cerâmicos dielétricos contendo componentes eletrônicos ativos e passivos, que são os elementos funcionais do sistema integrado da estrutura multicamada. Na etapa final do processo, os substratos empilhados são sinterizados a uma temperatura adequada para simultaneamente cossinterizar os eletrodos metálicos, em geral de prata, ouro e cobre, cujas temperaturas de fusão são 961, 1063 e 1084 °C, respectivamente^{3,26}. Na Figura 1, ilustra-se o processo de fabricação de um módulo LTCC.

Uma das principais dificuldades do uso da tecnologia LTCC é a retração linear das placas cerâmicas durante o processo de queima. As distorções dimensionais na junção da cerâmica/metal, causadas pela retração linear do substrato durante o processo de sinterização, devem ser controladas e minimizadas. A diferença da retração do substrato, eletrodos e componentes passivos deve ser pequena para evitar deformações e defeitos, tais como trincas, fissuras, empenamento e separações entre os componentes devido à incompatibilidade na retração das placas vitrocerâmicas e os condutores metálicos²⁷.

Figura 1. Diagrama do processo de fabricação de um módulo LTCC ⁶.

Uma aplicação interessante, que vem crescendo em relevância, são em metamateriais, estruturas multicamadas cossinterizadas que introduzem arranjos periódicos (ou ressonadores) projetados para produzir propriedades eletromagnéticas específicas, mudando o comportamento da propagação de ondas, como, por exemplo, resultando em índice de refração negativo ¹. Esses materiais têm criado uma ampla gama de novas aplicações na região das micro-ondas, rádio frequência e terahertz, como em lentes dielétricas e antenas miniaturizadas.

3.2. Cerâmicas e vitrocerâmicas dielétricas

Substratos para módulos multicamadas devem ter constante dielétrica $\epsilon_r < 10$, ²⁸expansão térmica ajustável a dos outros componentes, alta condutividade térmica, alta resistência mecânica e compatibilidade química. O material deve ser selecionado tendo em conta a aplicação final, ou seja, considerando as propriedades dielétricas, termomecânicas e químicas necessárias.

A Tabela 1 resume as principais especificações de substratos dielétricos comerciais

para aplicações em LTCC.

Tabela 1. Substratos dielétricos comerciais para aplicações em LTCC ³.

Fabricante LTCC	Composição	Constante dielétrica (ϵ_r) 1MHz	Coefficiente de expansão térmica, CET. ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	Resistência à flexão (MPa)
Asashi glass	Al ₂ O ₃ 35 % massa + Forsterita 25 % massa + BSG* 40 % massa	7,4	5,9	235
Kyocera	BSG + SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Cordierita	5,0	4,0	190
	Vidro cristalizável + Al ₂ O ₃	6,2	4,2	210
Dupont	Al ₂ O ₃ +CaZrO ₃ + Vidro	8,0	7,9	200
NEC	(PbO-BSG) Vidro 45% massa + Al ₂ O ₃ 55 % massa	7,8	4,2	300
Murata	BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	6,1	8,0	200

*BSG, *Borate Silicate Glass*, Vidro Boro Silicato.

A alumina tem sido o material mais usado na produção de substratos para aplicações em microeletrônica mediante processos de cossinterização a altas temperaturas (HTCC. *High Temperature Co-Fired Ceramic*), usando temperaturas de processo próximas a 1500 °C ²⁹. A principal desvantagem, devido à elevada temperatura de sinterização da alumina, é o uso de metais condutores de pontos de fusão maiores de 1600 °C (Ex: Mo, W e Mo-Mn) ³. Mais recentemente, o processo LTCC surgiu como alternativa, e composições de menor temperatura de sinterização (<900 °C) têm sido estudadas para permitir o uso de condutores como cobre, ouro e prata, de menor custo e boa condutividade elétrica.

Os substratos para aplicações LTCC podem ser classificados segundo o mecanismo de densificação, como apresenta-se no esquema da Figura 2.

Figura 2. Classificação dos substratos LTCC segundo os mecanismos de densificação³⁰.

Substratos cerâmicos

Nos últimos anos tem sido introduzidos substratos LTCC livres de vidro. Exemplos são alguns sistemas fosfatos (CaCuP_2O_7 , SrCuP_2O_7 , LiMgPO_4)³¹, $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ ³², $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ³³. Com o aumento da temperatura e/ou tempo de tratamento, a densificação desses sistemas cerâmicos ocorre pela formação de pescoços entre as partículas do compacto e crescimento por difusão no estado sólido, seguidos pelo fechamento progressivo dos poros e formação de contornos de grãos³⁴. Essas mudanças microestruturais são cadenciadas pelo transporte de material por diferentes mecanismos de difusão, como pelo contorno de grão, pela rede, e evaporação e condensação.

Substratos de sistemas cerâmica + vidro

A adição de pó de um vidro com temperatura de transição vítrea relativamente baixa diminui a temperatura de sinterização do sistema, favorecendo a densificação por fase líquida. O vidro amolecido facilita o arranjo e agrupamento das partículas cerâmicas sólidas (*fillers*)^{6,35}. Dependendo do sistema e da quantidade de vidro adicionado, são possíveis dois mecanismos de sinterização por fase líquida: reativa ou não-reativa.

Sinterização por fase líquida reativa ocorre em sistemas nos quais as partículas sólidas

apresentam solubilidade na fase líquida na temperatura de sinterização; algumas partículas pequenas se dissolvem na fase líquida e podem se reprecipitar na interface das partículas maiores, aumentando o tamanho de grão. As características desse mecanismo é a baixa quantidade de vidro usado (aproximadamente 10% vol.), o uso de sistemas vítreos de baixa viscosidade e alta reatividade em relação à fase cristalina das partículas cerâmicas empregadas. A reação entre as fases durante o aquecimento podem formar ou não uma terceira fase ^{36,37}.

Na *sinterização por fase líquida não-reativa* se apresenta em partículas sólidas insolúveis na fase líquida durante o aquecimento, por tanto, se requiere uma maior quantidade de vidro para preencher todos os espaços do compacto de partículas cerâmicas e assim completar a densificação. Os principais parâmetros desse processo são o tamanho e volume das partículas cerâmicas, a taxa de aquecimento e temperatura final ^{36,38}.

Sistemas vitrocerâmicos

Produzidos a partir da sinterização de pós vítreos que mediante tratamentos térmicos densificam por escoamento viscoso simultaneamente à cristalização das partículas. Com a cristalização controlada, as fases formadas determinam as propriedades dielétricas e termomecânicas finais. A sinterização entre as partículas neste tipo de substrato acontece em temperaturas acima da transição vítrea do material, onde também ocorre a cristalização, em geral a partir das superfícies. A densificação depende diretamente do tamanho de partícula, da viscosidade e do empacotamento do compacto verde ^{6,34,35}. As cinéticas de sinterização por fluxo viscoso e cristalização superficial devem ser controladas para promover a densificação completa do material. Se forma mais rápida, a cristalização superficial impede o fluxo viscoso e, portanto, a densificação.

O interesse em usar materiais vitrocerâmicos à base de diopsídio (CaO.MgO.2SiO_2)

para produzir substratos aplicados na tecnologia LTCC é devido à sua baixa constante dielétrica ($\epsilon_r < 10$) e sua capacidade de sinterizar a baixas temperaturas ($< 900\text{ }^\circ\text{C}$)^{4,27,29}. Além disso, a composição das fases e suas características microestruturais, tais como tamanho de cristalitos, distribuição e grau de porosidade inter- e intragranular, afetam diretamente suas propriedades dielétricas, mecânicas e térmicas^{4,7,9,11}, e podem ser controlados para maximizar seu desempenho.

No caso dos substratos de diopsídio, assim como qualquer outro sistema cerâmico, é possível correlacionar a densidade relativa do corpo sinterizado com a constante dielétrica^{4,39}. Com o aumento da porosidade, a constante dielétrica da vitrocerâmica diminui, pois a constante dielétrica dos poros é aproximadamente igual a um⁴. Durante o processo de sinterização do sistema à base de diopsídio vítreo, a porosidade pode crescer em função da formação da fase cristalina a partir da superfície das partículas vítreas e da significativa variação de volume durante a cristalização⁴⁰. Pequenas mudanças de porosidade não afetam as propriedades dielétricas tanto quanto afetam as propriedades mecânicas. No caso de módulos multicamadas, tanto as propriedades dielétricas quanto mecânicas são importantes. Ao diminuir a densificação por causa do aumento da porosidade, a resistência mecânica no substrato diminui⁴⁰. As características microestruturais também são influenciadas pela distribuição de tamanhos de partícula, a concentração de sólidos na suspensão e o empacotamento das partículas na fita conformada por *tape casting*, que afetam significativamente o comportamento da sinterização e da cristalização, e obviamente também as propriedades dielétricas e mecânicas do substrato vitrocerâmico^{11,41,42}. Os mecanismos de sinterização e cristalização do sistema diopsídio têm sido muito estudados, sendo possível descrever bem a densificação das partículas a partir dos modelos de fluxo viscoso nos diferentes estágios de sinterização^{15,16,21,24,43}, o que permite alcançar um grande controle de algumas propriedades físicas e dielétricas dependentes das características microestruturais e

de porosidade ^{4,7,10,11}.

3.3. Sinterização de vidros

Se duas partículas inicialmente esféricas estão em contato em temperaturas acima da transição vítrea, forma-se um pescoço entre elas, que cresce pelo escoamento viscoso do material em direção à região do pescoço, como esquematizado na Figura 3. A taxa de sinterização de um compacto de partículas vítreas depende, majoritariamente, da viscosidade da fase líquida, da tensão superficial e do tamanho das partículas ³⁷. Os estágios inicial e final de sinterização são bem explicados pelos modelos de Frenkel e Mackenzie & Shuttleworth, respectivamente.

Figura 3. Esquema gráfico do estágio inicial de sinterização de duas partículas esféricas de raio (r), ligadas por um pescoço com retração linear de ΔL .

O modelo de Frenkel descreve o estágio inicial da sinterização isotrópica para partículas esféricas monodispersas e é válido para densidades relativas menores de 0,8 ou para uma retração linear de até 10% ³⁷. Do modelo proposto por Frenkel pode-se demonstrar que a

taxa inicial de retração é diretamente proporcional à tensão superficial e inversamente proporcional à viscosidade e ao tamanho das partículas Eq. (1).

$$\frac{\Delta L(t)}{L_o} = \frac{3}{8} \frac{\gamma}{\eta(T) \cdot r} \cdot t \quad (1)$$

onde γ é a energia superficial vidro-vapor, r é o raio inicial da partícula e $\eta(T)$ é a viscosidade em função do tempo t .

Nos estágios iniciais ou de Frenkel, a taxa de densificação de um compacto de partículas vítreas acima da transição vítrea é expressa pela Eq. (2). Substituindo a Eq. (1) na Eq. (2) e integrando, obtemos a solução para calcular a densidade do compacto em um tempo determinado, Eq. (3).

$$\frac{\rho_F(t)}{dt} = \frac{\rho_o}{(1 - \frac{\Delta L(t)}{L_o})^3} \quad (2)$$

$$\rho_F(t) = \frac{\rho_o}{(1 - \frac{3}{8} \frac{\gamma}{\eta(T) \cdot r} \cdot t)^3} \quad (3)$$

Onde ρ_o é a densidade inicial relativa do compacto de partículas e $\rho_F(t)$ é a densificação no estágio de Frenkel em função do tempo.

Para os estágios finais de sinterização por fluxo viscoso, quando a densidade relativa é maior que 0,8, Mackenzie & Shuttleworth derivaram a taxa de densificação considerando a redução do tamanho de poros esféricos de raios iguais isolados na matriz ⁴⁴. Uma simplificação do modelo de Mackenzie & Shuttleworth foi proposta por Prado e colaboradores ⁴⁵, considerando que a cinética não depende do número, mas do tamanho inicial dos poros, onde a taxa de densificação é representada pelas Eqs. (4) e (5).

$$\frac{d\rho_{MS}(t)}{dt} = \frac{3\gamma}{2 \cdot a_o \cdot \eta(T)} (1 - \rho_{MS}(t)) \quad (4)$$

$$\rho_{MS}(t) = 1 - (1 - \rho_o) \cdot e^{-\frac{3}{2 \cdot a_o \cdot \eta(T)} \gamma \cdot t} \quad (5)$$

onde, a_o é o raio inicial dos poros esféricos e $\rho_{MS}(t)$ é a densificação no estágio final seguindo o modelo de Mackenzie & Shuttleworth em função do tempo.

3.4. Sinterização de vidros com cristalização simultânea e concorrente

A sinterização e a cristalização concorrente acontecem simultaneamente acima da transição vítrea, ou seja, no estado de líquido super-resfriado, mas em taxas diferentes. A cristalização da superfície das partículas diminui a área superficial disponível para a sinterização por fluxo viscoso, incrementando a viscosidade aparente nessa temperatura e inibindo a densificação^{15,17}. Na Eq. (6), proposta por Müller⁴⁶, a taxa de sinterização é diretamente proporcional à fração superficial não cristalizada.

$$\frac{d\rho_c(T)}{dT} = \frac{d\rho(T)}{dT} (1 - \alpha_s(T)) \quad (6)$$

onde ρ_c é a densidade relativa de um compacto durante o processo de sinterização considerando a cristalização superficial e α_s é a fração superficial cristalizada.

3.5. Fração cristalizada

Usando a teoria cinética de transformação de fases de *Johnson & Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK)*, consideramos que a fração superficial cristalizada, $\alpha_s(t)$, é dada pela Eq. (7)^{47,48}.

$$\alpha_s(t) = 1 - e^{-\alpha'(t)} \quad (7)$$

A expressão, α' , descreve a relação matemática entre a superfície cristalizada e a superfície inicial para cristais crescentes em função do tempo, em dada temperatura, sem considerar a sobreposição das áreas cristalizadas⁴⁹. A forma desse parâmetro é apresentada na Eq. (8) para cristais circulares crescendo em uma superfície infinita.

$$\alpha'(t) = \pi \cdot N_s \cdot U(T)^2 \cdot t^2 \quad (8)$$

onde N_s é o número de núcleos por unidade de área, e $U(T)$ é a taxa de crescimento de cristais em função da temperatura.

A taxa de crescimento de cristais, $U(T)$, é dada de acordo com alguns modelos que descrevem o fenômeno, os mais conhecidos são o modelo normal, de crescimento por discordâncias em hélice, e o de nucleação superficial secundária. O modelo de crescimento por discordâncias em hélice é conhecido por descrever razoavelmente bem a taxa de crescimento de cristais de diopsídio a partir de um vidro de mesma composição ⁴³. Nesse caso, considera-se que os sítios preferenciais para crescimento de cristais na interfase líquido-sólido são as imperfeições na escala atômica ocasionadas por discordâncias em hélice na superfície dos cristais ⁵⁰⁻⁵². A Eq. (9) mostra a expressão matemática desse modelo.

$$U(T) = f \cdot \frac{D_u(T)}{\lambda} \left[1 - e^{\left(-\frac{\Delta G_u(T)}{R.T} \right)} \right] \quad (9)$$

onde λ é a distância média de salto da unidade estrutural, $\Delta G_u(T)$ é a variação de energia livre por mol associada à formação de cristais, R é a constante dos gases. $D_u(T)$ é o coeficiente de difusão efetivo que controla a taxa de deslocamento atômico ou molecular para formação de novas ligações na interface líquido/cristal e seu comportamento, f é a fração de sítios preferenciais para crescimento:

$$D_u(T) \cong \frac{k_B \cdot T}{\lambda \cdot \eta(T)} \quad (10)$$

$$f = \frac{\lambda \cdot \Delta G}{4 \cdot \pi \cdot \gamma \cdot V_m} \quad (11)$$

Nas Eqs. (10) e (11), λ é a distância média de salto, k_B é a constante de Boltzmann e V_m é o volume molar, e γ a tensão superficial entre as fases.

3.6. Modelo de Clusters

O processo de densificação de um compacto de partículas de vidro com uma distribuição de tamanhos e considerando-se a cristalização superficial dessas partículas pode ser descrito pelo modelo de Clusters. O modelo de Clusters afirma que as partícula menores tendem preferencialmente a se agrupar, formando clusters nos espaços intersticiais deixados

pelas partículas maiores ⁴⁵. Cada um dos clusters sinteriza individualmente e seu comportamento pode ser explicado nos diferentes estágios de sinterização usando os modelos de Frenkel e Mackenzie & Shuttleworth ⁵³.

A expressão geral para o modelo de Clusters é:

$$\rho_T = \rho_F(t < t_{0.8}) + \rho_{MS}(t > t_{0.8}) + \rho_{MS} \quad (12)$$

onde ρ_T é a densidade total relativa do corpo, $t_{0.8}$ é o tempo necessário para que a densidade relativa do compacto seja 0,8, o limite onde o caráter da sinterização muda do estágio inicial, descrito pelo modelo de Frenkel, ao final, passando a ser descrito pelo modelo de Mackenzie-Shuttleworth.

Para tratamentos térmicos não-isotérmicos utiliza-se as Eqs. (3) e (5), onde o tempo passa a ser descrito como uma variável dependente da temperatura e da taxa de aquecimento, q : $dt = dT/q$. As equações resultantes são mostradas a seguir.

$$\rho_{C,F}(T) = \frac{\rho_o}{\left[1 - \frac{3\gamma K_s}{8 r \cdot q} \int_{T_o}^T \left[\frac{1 - \alpha_s(T)}{\eta(T)}\right] dT\right]^3} \quad (13)$$

$$\rho_{C,MS}(T) = 1 - (1 - \rho_o) \cdot e^{-\frac{3}{2} \frac{\gamma}{a_o \cdot q} \int_{T_{0.8}}^T \left[\frac{1 - \alpha_s(T)}{\eta(T)}\right] dT} \quad (14)$$

Onde $\rho_{C,F}$ é a densificação no estágio de Frenkel considerando a cristalização superficial, $\rho_{C,MS}$ é a densificação no estágio de Mackenzie & Shuttleworth considerando a cristalização superficial, K_s é o fator de forma de partículas irregulares, $T_{0.8}$ é a temperatura no qual a determinada fração de tamanho de partícula atinge a densidade relativa de 0,8.

Um parâmetro de ajuste, K_s , conhecido como fator de forma, foi acrescentado nas soluções propostas para as expressões do modelo de Clusters para partículas de formatos irregulares. Esse parâmetro é relacionado ao desvio do formato esférico. $K_s = 1$ corresponde ao formato esférico, enquanto para partículas irregulares têm sido reportados valores entre 1,8 e 5. ⁵³

Já para um compacto de partículas com tamanhos diferentes, r , a densidade relativa deve ser calculada pela somatória das densidades dos clusters de cada tamanho de partículas, em um intervalo relativamente curto, multiplicadas pelas correspondentes frações volumétricas, v_r , como indica a Eq. (15).²⁰

$$\rho_T(T) = \sum_r^n (\rho_{C,F}(r, T) \cdot \theta_F(T_{0.8} - T) \xi_r + \rho_{C,MS}(r, T) \cdot \theta_{MS}(T - T_{0.8})) \cdot v_r \quad (15)$$

onde ξ_r é definido como a habilidade de formação de pescoço para cada tamanho de partícula, r é o raio inicial da partícula e v_r é fração volumétrica das partículas com raio r .

Por simplicidade, pode-se preliminarmente assumir que não existem interações entre partículas de diferentes tamanhos durante o estágio de Frenkel e os clusters sinterizam-se independentemente, pelo qual o valor de $\xi_r = 1$. O parâmetro θ é uma função de passo de valor 0 ou 1, dependendo se o argumento da função é negativo ou positivo, respectivamente, e serve para mudar do estágio inicial do modelo de Frenkel para o estágio final do modelo de Mackenzie-Shuttleworth.

3.7. Retração linear de um compacto durante a sinterização

A retração linear total, Δl_T , após tratamento térmico do compacto de partículas vítreas pode ser representado pela expressão:

$$\frac{\Delta l_T}{l_o} = \frac{\Delta l_{CET}}{l_o} + \frac{\Delta l_{Sin}}{l_o} + \frac{\Delta l_{Cri}}{l_o} + \frac{\Delta l_{Lig}}{l_o} \quad (16)$$

Na Eq. (16), l_o é o comprimento inicial do compacto; Δl_{CET} corresponde à diferença de comprimento causada pela expansão térmica, Δl_{Sin} é a retração causada pela sinterização por fluxo viscoso das partículas, Δl_{Cri} corresponde à retração causada pela variação de volume devida à transformação de fase, e ao fato da fase cristalina ter uma densidade maior que a do vidro; e finalmente Δl_{Lig} corresponde à retração possivelmente ocasionada pela queima do ligante usado no processo de conformação por *tape casting*.

Assim como a retração linear, o volume de um material vitrocerâmico, segue uma função aditiva dos volumes das fases vítrea e cristalinas presentes ⁵⁴.

$$V_{gc} = \sum V_{ci} + V_g \quad (17)$$

onde V_{gc} é o volume total de um material vitrocerâmico assumindo que não apresenta porosidade, V_{ci} é o volume da fase i cristalizada e V_g é o volume do vidro residual.

Em consequência, a densidade da vitrocerâmica pode ser calculada a partir das densidades e frações em massa das fases presentes. No caso de sistemas estequiométricos onde a fase cristalina tem a mesma composição que as partículas de vidro inicial, a densidade da vitrocerâmica, ρ_τ , para um determinado tempo τ é representada pela Eq. (18).

$$\frac{100}{\rho_\tau} = \frac{100-x}{\rho_g} + \frac{x}{\rho_c} \quad (18)$$

onde x é a fração cristalizada (% massa), e ρ_g e ρ_c são as densidades do vidro e cristal, respectivamente.

A partir da Eq. (18), e a assumindo a fração volumétrica cristalizada como $\alpha = V_\tau/V_{\text{total}}$, onde V_τ é o volume da fase cristalina da vitrocerâmica no tempo τ e V_{total} é o volume do corpo totalmente cristalizado, podemos estimar a evolução da fração volumétrica cristalizada para qualquer tratamento térmico de cristalização parcial e pode ser estimada através da Eq. (19)⁵⁴.

$$\alpha = \frac{(\rho_\tau - \rho_g)\rho_c}{(\rho_c - \rho_g)\rho_\tau} \quad (19)$$

Onde α é a fração volumétrica cristalizada como, ρ_g é a densidades do vidro, ρ_c é a densidade da fase cristalina e ρ_τ é a densidade da vitrocerâmica para um tempo τ .

3.8. Suspensões cerâmicas para *Tape Casting*

A técnica de conformação conhecida como *Tape Casting*, *Doctor Blade* ou colagem de

fita consiste essencialmente na deposição de um filme de barbotina ou suspensão de partículas cerâmicas sobre um substrato polimérico para obtenção de fitas ou filmes cerâmicos densos com espessuras finas após secagem entre 1 e 3000 μm ^{55,56}. Os primeiros projetos e tentativas de *tape casting* foram realizados nos anos 40, mas a primeira patente de fabricação do equipamento em processos não contínuos foi publicada em 1952 por Howatt ^{57,58}. As principais vantagens deste processo são sua simplicidade e baixo custo na produção de fitas e filmes cerâmicos.

O processo de *tape casting* compreende duas etapas importantes: a preparação da suspensão e a conformação das fitas cerâmicas. Em relação às suspensões cerâmicas, é importante considerar a matéria-prima, o tipo de meio líquido e aditivos usados. As partículas cerâmicas são dispersas em um meio líquido ou veículo que pode ou não ser aquoso. Dentre os aditivos se encontram: dispersantes, ligantes e plastificantes. Cada um deles tem uma função específica na suspensão, influenciando tanto a reologia da barbotina, como as características do material verde e após a sinterização. Deve-se assegurar uma boa dispersão das partículas sólidas no líquido durante a preparação da suspensão, o que pode ser realizado mediante curvas de dispersão e análises do potencial zeta.

O potencial zeta, é uma medida indireta do potencial elétrico na superfície das partículas dispersas. A água é considerada com um solvente universal que apresenta um caráter iônico elevado. Nesse meio iônico, as partículas, devido a sua carga superficial, associam-se a íons de carga contrária, formando uma camada relativamente fixa, denominada camada de Stern. Essa primeira camada é insuficiente para neutralizar a carga superficial da partícula, pelo que, uma nuvem de íons é atraída para regiões próximas à partícula. A concentração desses íons diminui em função da distancia em relação à superfície da partícula, originando a chamada camada difusa. Essas duas camadas é o que conhecemos como modelo de dupla camada elétrica, ilustrado na Figura 4. Ao se aplicar um campo elétrico, as partículas

junto com a nuvem de íons constituintes das camadas vão se deslocar a uma determinada velocidade. Essa velocidade de migração é conhecida como mobilidade eletroforética. Ao aplicar uma diferença de potencial, as partículas vão adquirir velocidade e haverá um ponto onde alguns íons não conseguirão manter-se ao redor das partículas, esse ponto é considerado como limite de separação ou plano de cisalhamento, o valor da potencial aplicado nesse ponto é denominado potencial zeta, ζ . Espera-se que quanto maior seja o valor de ζ , em valor absoluto, a suspensão seja mais estável, porque maior serão as forças repulsiva entre partículas.

Figura 4. Ilustração do modelo de dupla camada elétrica para uma partícula em um meio iônico⁵⁹.

Dispersantes

Para manter uma suspensão ou dispersão de partículas cerâmicas estável e assim evitar a formação de aglomerados de partículas, é importante adicionar um dispersante ou defloculante na formulação. Essas moléculas têm a função de recobrir a superfície das

partículas sólidas controlando a interação entre as mesmas mediante mecanismos de estabilização eletroestática, estérica ou eletro-estérica ^{55,60}. Uma suspensão estável permite obter uma suspensão com alta concentração de sólidos, a conformação de peças uniformes e uma sinterização homogênea.

Ligantes

Os ligantes são aditivos geralmente constituídos por longas cadeias poliméricas dissolvidas em água em forma de emulsão. A função é ligar as partículas sólidas para fornecer a resistência mecânica necessária para manter o formato das fitas depois da secagem do meio líquido e assim garantir a maneabilidade do substrato nas etapas posteriores do processo. A adição de ligantes afeta as características reológicas das suspensões cerâmicas, devido a que as cadeias poliméricas envolvem as partículas dispersas diminuindo a mobilidade destas na suspensão ⁶¹⁻⁶³. Existe grande variedade de polímeros orgânicos que podem ser usados como ligantes para processos de *tape casting*. No caso de suspensões aquosas, dois grandes grupos poliméricos são amplamente usados: vinil e acrílico ^{55,61}.

Plastificantes

Os plastificantes são substâncias orgânicas de menor peso molecular que o ligante, cuja função principal é permitir que as fitas sejam flexíveis e possam ser dobradas, cortadas e perfuradas no estado verde seco ou semi-seco sem fraturar. Para isso as moléculas do plastificante agem nas cadeias poliméricas do ligante, rompendo o alinhamento das mesmas e permitindo com isso uma maior movimentação das partículas na matriz polimérica. Os plastificantes aumentam a flexibilidade e a trabalhabilidade das fitas conformadas por *tape casting* ^{55,61}. Existem dois tipos de plastificantes que se diferenciam pelo mecanismo de funcionamento, o primeiro diminui a temperatura de transição vítrea, T_g , do ligante, enquanto o segundo age como um lubrificante dessas cadeias poliméricas ⁵⁵. Devido às características

fisioquímicas de cada um, o plastificante escolhido deve ser compatível quimicamente com o ligante usado na formulação da suspensão.

Outros aditivos

Além dos aditivos dispersantes, ligantes e plastificantes, outros auxiliares de processo podem ser adicionados nas formulações de suspensões cerâmicas. Um exemplo são os antiespumantes, surfactantes que migram para a interface ar/líquido e diminuem a tensão superficial, diminuindo a estabilidade de bolhas, e com isso auxiliando na eliminação de bolhas e espuma ⁶⁰.

3.9. Conformação de substratos via *Tape Casting*

Os elementos mais importantes do processo e que devem estar presentes em todos os equipamentos de *tape casting* são: o reservatório de suspensão; a lâmina niveladora (ou *blade*), um sistema de tração da superfície coletora ou do cabeçote, e uma câmara de secagem. O reservatório constitui-se de uma cavidade e uma lâmina niveladora que permite a liberação controlada da suspensão. A barbotina é depositada sobre a superfície coletora contendo um filme desmoldante, geralmente sobre um filme de poliéster siliconado (Mylar®, Dupont), que faz parte de um sistema ajustável de tração controlada por um motor com controle de velocidade. A espessura (δ) da camada de suspensão depositada vai depender da abertura (h) do *doctor blade*, da velocidade de tração (v_0) da superfície coletora e da altura (H_0) da suspensão no reservatório. A Figura 5 é uma representação esquemática do processo de *tape casting* mostrando cada uma de suas características.

Figura 5. Representação esquemática do processo de *Tape Casting* ⁵⁶.

Assumindo um fluido entre duas placas paralelas sendo que a placa superior se move a uma velocidade relativa v_0 , como se apresenta na Figura 6, podemos calcular a taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$, que experimenta a suspensão quando passa embaixo do *doctor blade* usando a Eq. (20). Portanto, a partir de valores de viscosidade experimentais, da abertura do *doctor blade* e da velocidade do filme coletor podemos conhecer a viscosidade para esse taxa de cisalhamento.

Figura 6. Esquema do escoamento de um fluido entre placas paralelas ⁵⁶.

$$\dot{\gamma} \approx \frac{dv_0}{dh} \approx \frac{v_0}{h} \quad (20)$$

A pressão hidrostática em frente ao *blade*, que depende do nível da barbotina no interior do reservatório (H_0), deve ser mantida constante durante o processo para evitar

variações na espessura do filme. Pode-se observar na Figura 7, esquematicamente, o efeito da pressão sobre o perfil de velocidade e a espessura do filme.

Figura 7. Efeito da pressão hidrostática sob o perfil de velocidades ao longo da espessura da fita depositada. ($P3 < P2 < P1$)⁶⁴.

Suspensões de partículas cerâmicas com altas concentrações de sólidos (acima de 20 %vol) tendem a se comportar como um fluido não-newtoniano, ou seja, sua viscosidade aparente não é constante, mas é função não linear da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). Os modelos reológicos que mais se ajustam aos valores de viscosidade de suspensões usadas em *tape casting* são: lei de potência, fluido de Bingham, Herschel-Bulkley e em algumas suspensões aquosas o de Casson^{56,65,66}. Tais modelos são descritos nas equações a seguir.

$$\text{Lei de Potência:} \quad \sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (21)$$

$$\text{Herschel-Bulkley:} \quad \sigma = \sigma_o + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (22)$$

$$\text{Fluido Plástico de Bingham:} \quad \sigma = \sigma_o + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (23)$$

$$\text{Modelo de Casson:} \quad \sigma^{1/2} = \sigma_o^{1/2} + (\eta \cdot \dot{\gamma})^{1/2} \quad (24)$$

onde: K é uma constante de consistência ($\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$); n é uma constante de comportamento (adimensional); σ é a tensão de cisalhamento (Pa); $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (s^{-1}); σ_o o limite de escoamento e η é a viscosidade.

Posteriormente, o filme cerâmico colado e úmido passa por um processo de secagem controlada para remoção da maior quantidade do líquido, o que pode ser realizado com aquecimento ou à temperatura ambiente em uma câmara de secagem para evitar possíveis trincas e defeitos superficiais na fita verde, devido a uma secagem brusca⁶⁷. Após a secagem,

as fitas são enroladas e estão prontas para a fabricação de componentes em processos posteriores. O processo de conformação de fitas cerâmicas por *tape casting* é esquematizado no diagrama da Figura 8.

Figura 8. Processo *tape casting* para conformação de fitas cerâmicas ⁵⁶.

Pesquisas têm sido realizadas em cada etapa do processo *tape casting*, por exemplo, em características e propriedades dos pós cerâmicos, solventes e aditivos ^{61,68,69}, preparação da barbotina ^{62,65,66}, escoamento e comportamento reológico da suspensão dentro do reservatório ^{56,66,70}, secagem das fitas coladas e propriedades do material obtido ⁷¹⁻⁷⁴.

As dificuldades no desenvolvimento de novos materiais para uso de tecnologias LTCC não só estão relacionadas a suas propriedades dielétricas, como também ao processo de conformação, ao comportamento de sinterização, às propriedades termomecânicas, à compatibilidade química, ao custo de produção e à faixa de variação de cada um desses parâmetros ^{6,25, 75-77}.

3.10. Propriedades dielétricas

Assumindo um material dielétrico inserido entre dois eletrodos em forma de placas com uma diferença de potencial entre elas gerando um campo elétrico, a resposta no interior

do material dielétrico será o aparecimento de cargas elétricas opostas ao sinal dos eletrodos. Esse fenômeno é conhecido como polarização ^{37,78}. Segundo a teoria eletromagnética a densidade de fluxo elétrico é definida como, D [C/m^2], que é a soma da carga superficial no vácuo, $\epsilon_0 E$, e a polarização, P , do dielétrico, como mostra a Eq. (25) ⁷⁸.

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 (1 + \chi) E = \epsilon E \quad (25)$$

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (26)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi) \quad (27)$$

onde, χ é a suscetibilidade elétrica do material, E é a intensidade do campo ou diferença de voltagem e ϵ_0 a permissividade do vácuo igual a $8,8542 \times 10^{-12}$ F/m ⁷⁸.

Podemos definir a permissividade do material pela Eq. (28)

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad (28)$$

onde ϵ_r , é a permissividade relativa, também chamada constante dielétrica do material.

A constante dielétrica ϵ_r é uma propriedade intrínseca do material e está relacionada com a resposta do material a um campo elétrico manifestada pela polarização.

Igualando as Eqs. (27) e (28) obtemos que a suscetibilidade dielétrica do material é igual a,

$$\chi = \epsilon_r - 1 \quad (29)$$

Desde uma aproximação microscópica, podemos definir o momento dipolar como um vetor μ , expressado pela Eq. (30).

$$\mu = Q\delta \quad (30)$$

onde, δ é a distância de separação dos centros das cargas e Q representa a carga como um múltiplo da carga do elétron igual a $\pm ze$.

Os efeitos da polarização em escala atômica nos permite conhecer a variação do momento de dipolo elétrico quando o material está sob a influência de um campo elétrico uniforme ⁷⁸. Por tanto, a polarização para um grupo de cargas atômicas é expressado pela Eq. (31).

$$P = N \cdot \mu = N \cdot Q \cdot \delta \quad (31)$$

onde, μ é um vetor momento dipolar, N o número de dipolos por unidade de volume e Q representa a carga.

Relacionando a polarização a nível macroscópico Eq. (26) e microscópico Eq. (31), e substituindo o valor de χ da Eq. (29), obtemos a expressão descrita pela Eq. (32).

$$\varepsilon_r - 1 = \frac{P}{\varepsilon_0 E} = \frac{NQ\delta}{\varepsilon_0 E} \quad (32)$$

A Eq. (32) representam o efeito da polarização: quanto maior a separação das cargas de um dipolo δ , devido a um campo elétrico E aplicado, mais polarizável é um material e maior será a constante dielétrica.

A polarização de um átomo ou um íon é definida pela Eq. (33).

$$\alpha_a = \frac{P}{N \cdot E_{loc}} \quad (33)$$

Onde, E_{loc} é o campo elétrico local que experimenta o átomo.

A constante dielétrica dos materiais depende da polarização gerada por elétrons, íons e pela orientação do dipolo. A expressão de Clausius-Mossotti, Eq. (34) relaciona a constante dielétrica a nível macroscópico, ε_r e a polarizabilidade em um átomo α ⁷⁸.

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 1} = \frac{\alpha_a N}{3\varepsilon_0} \quad (34)$$

Portanto, a polarização de um dielétrico, α_D , é a soma das contribuições dos mecanismos de polarização eletrônica α_e , iônica α_i , de dipolar α_o e da carga espacial α_s .

$$\alpha_D = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + \alpha_s \quad (35)$$

A contribuição de cada mecanismo de polarização depende da frequência de alternância do campo elétrico com que é medida, como representado na Figura 9. Nas frequências das microondas, a região de interesse deste trabalho, os mecanismos que predominam são as polarizações iônica e eletrônica.

Figura 9. Mecanismos de polarização e variação da (a) constante dielétrica e (b) perda dielétrica com a frequência ⁷⁸.

Com a aplicação de a um campo alternado a um capacitor de placas paralelas contendo um material dielétrico, o material experimentara um atraso entre a polarização e o campo elétrico, devido a que os dipolos do material precisam de um tempo para se reorientar ³⁷. Ao aplicar um campo elétrico que varia com uma frequência $\omega = 2\pi f$, a polarização descrita na Eq. (26) pode ser reescrita na Eq. (36).

$$P(\omega) = \epsilon_o \chi E(\omega) \quad (36)$$

onde a susceptibilidade dielétrica, χ em função de ω pode ser expressada em notação complexa, assim:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad (37)$$

A permissividade de materiais dielétricos lineares e isotrópicos pode ser descrito pela Eq. (38) ²⁸.

$$\varepsilon = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \quad (38)$$

onde a parte real, ε_r' , corresponde à permissividade do material sem perdas, a parte imaginária, ε_r'' , é o fator de perda do dielétrico.

As perdas dielétricas são basicamente a perda de energia elétrica em forma de dissipação de calor do material dielétrico ao se aplicar um campo elétrico. O valor das perdas é quantificado pela tangente entre ε'' e ε' , Eq. (39).

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (39)$$

O uso de um material cerâmico ou vitrocerâmico para aplicações de LTCC depende de suas propriedades dielétricas. Por exemplo, materiais de baixa permissividade relativa ($\varepsilon_r = 4-12$) são usados como camadas para substratos, usados, por exemplo, para aumentar a velocidade da transmissão dos sinais elétricos ⁷⁹. A propagação do sinal tem uma relação diretamente proporcional à permissividade do material, como é apresentado na Figura 10.

Figura 10. Variação do atraso da propagação de sinais com a permissividade para diferentes materiais cerâmicos²⁹.

Outra característica muito importante em aplicações LTCC é que devem ter a menores perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) em altas frequências. Na Figura 11, comparam-se valores de perdas dielétricas de diferentes materiais para substratos LTCC comerciais.

Figura 11. Perdas dielétricas para diferentes materiais comerciais para aplicações em LTCC ⁷⁹.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e procedimentos experimentais planejados na busca de obter substratos vitrocerâmicos a base de diopsídio. Inicialmente foi preparado e caracterizado o vidro com a composição estequiométrica do diopsídio usado como matéria-prima dos substratos. Uma vez caracterizado química e termicamente o vidro, procedeu-se a moê-lo em álcool isopropílico em um moinho de bolas durante 6, 12 e 24 h para obter três diferentes DTP. A partir desses pós de vidro foram formuladas e caracterizadas suspensões aquosas visando obter suspensões altamente concentradas e estáveis para em seguida conformar fitas usando o processo de *tape casting*. Foi projetada e construída uma máquina laboratorial de *tape casting* para conformar substratos finos entre 300-1000 µm de espessura. As peças conformadas passaram por um tratamento não isotérmico a 5 °C/min para sinterização e cristalização dos substratos. Um modelamento teórico da retração linear e densificação foi realizado para comparação com os resultados experimentais. Finalmente, foram caracterizadas a microestrutura, a expansão térmica, as fases cristalizadas e as propriedades dielétricas na frequência dos 30 GHz dos substratos sinterizados.

No fluxograma da Figura 12 é apresentado em sequência dos procedimentos gerais para obtenção dos substratos vitrocerâmicos a base diopsídio.

Figura 12. Fluxograma do procedimento experimental.

4.1. Obtenção e caracterização de vidro de diopsídio

Para a produção de vidro de diopsídio foram utilizados pós de CaCO_3 (Synth 99%), MgO (Oximag USP, Buschle & Lepper 98,2%) e SiO_2 (Zetasil, Santa Rosa 99,9%), como matérias-primas. A composição estequiométrica do diopsídio, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ou CaO.MgO.2SiO_2 , foi preparada a partir da mistura das matérias-primas secas em um homogeneizador mecânico (Turbula, Eskens) por 2h e fusão em um cadinho de platina a 1500 °C durante 3 h em forno de laboratório com carregamento pela base (DT-31-RS-78, Deltech Inc, EUA). Uma vez fundido e homogeneizado, o material foi vertido e resfriado rapidamente em uma placa de aço inox para vitrificação. A composição química do vidro obtido foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) em um espectrômetro marca Bruker (Modelo S8 Tiger) no Laboratório de Caracterização Tecnologia da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

O vidro foi pulverizado por moagem de discos rotativos (Pulverisette 13, Fritsch), e as partículas menores que 2 mm passaram por nova moagem em álcool isopropílico, em

moinho de bolas de alumina (jarro e bolas), durante 6, 12 e 24 h. As partículas de vidro foram caracterizadas quanto à DTP usando a técnica de difração a laser em um equipamento Nanotec, Fritsch, e sua densidade foi determinada em um picnômetro de hélio (Micropycnometer 1000e, Quantachrome). A DTP e a densidade das partículas são características importantes para a determinação de seu comportamento reológico em suspensão aquosa, de empacotamento à verde e na densificação durante a queima.

O comportamento térmico do vidro em pós com diferentes DTP foi caracterizado através da determinação da temperatura de cristalização por calorimetria exploratória diferencial (DSC 404, Netzsch, Alemanha). Análises de DSC foram realizadas para as distribuições de tamanho de partícula obtidas, no aquecimento, a 5 °C/min.

4.2. Fabricação de equipamento de *Tape Casting*

Com a assessoria do Prof. Carlos Alberto Fortulan do Departamento de Engenharia Mecânica da EESC-USP e do Engenheiro Sérgio Machado Filho, uma máquina laboratorial foi projetada e construída para a conformação de fitas cerâmicas com espessura entre 100 e 1000 µm. As especificações do equipamento de bancada foram: comprimento máximo de 1,5 m; largura máxima de deposição de 100 mm; velocidade ajustável de deposição maior que 2 mm/s; espessura da fita ajustável com precisão de 0,01 mm; deposição sobre filme de poliéster bobinado (Mylar ®); diâmetro máximo de bobina de 3000 mm; fluxo controlado e direcionado de ar para exaustão. Para garantir a precisão da espessura do filme depositado, o reservatório de suspensão foi posicionado sobre um desempenho de granito natural, e entre eles é arrastado um filme de poliéster siliconado onde, em sua superfície, é depositada a suspensão. O reservatório da suspensão cerâmica foi fabricado em alumínio com lâmina (*doctor blade*) em aço inoxidável AISI 420 temperado, retificado e polido. O ajuste da

abertura para saída da suspensão é realizado por dois micrômetros de precisão de 10 μm .

Para a tração do filme foi utilizado um motor elétrico de indução monofásico de potência de 25 W, equipado com fonte para variação de velocidade, adaptado a uma redução de 30:1, com rotação após redução de 1 a 56 rpm, e torque final de 4,5 N.m, suficiente para realizar a tração do filme e da suspensão depositada. A montagem com relação de polias 5:1 permitiu velocidades de arraste de 24 a 1300 mm/min. O projeto virtual, o protótipo físico montado e alguns componentes em ABS fabricados por impressão 3D são apresentados na Figura 13.

Figura 13. Projeto e montagem do equipamento laboratorial para *Tape Casting* e componentes em ABS obtidos por impressão 3D.

4.3. Formulação das suspensões

Suspensões aquosas em volumes de aproximadamente 60 ml foram preparadas por adição de vidro de dióxido de silício em pó a uma solução de água destilada e poliacrilato de amônio como dispersante (Darvan C-N, Vanderbilt, Norwalk, CT), o qual é constituído de moléculas de poli(acrilato de amônio) com massa molecular entre 10.000-16.000 g/mol dissolvidas em água com uma concentração de 25% em volume, e alia os mecanismos de repulsão estérica e

eletroestática para afastar as partículas sólidas em suspensão^{80,81}.

As suspensões foram misturadas durante 24 h em um recipiente de polietileno de 300 ml com bolas de alumina com uma carga de bolas de 45% em volume rolado em um rola-jarros com uma velocidade de 15 rpm. Depois desse tempo foram adicionados um ligante e um plastificante (detalhados a seguir), e a suspensão foi deixada homogeneizar por mais 8 h no moinho a baixa velocidade de 8 rpm.

Para a obtenção de substratos densos e com mínima retração após a queima, as suspensões cerâmicas para *tape casting* devem ter a maior concentração de sólidos possível. Para tanto, foram preparadas suspensões variando-se o volume de pó vítreo para determinar a máxima concentração de sólidos que poderia ser trabalhada. Suspensões classificadas como “concentradas” normalmente têm mais de 20% em volume de sólidos⁸¹.

Foram avaliados dois tipos de ligantes poliméricos solúveis em água nas formulações: álcool polivinílico (PVA) com massa molecular ~250.000 g/mol (Mowiol 18-88, Sigma Aldrich), e uma emulsão aniônica com 100% de copolímero acrílico (AQ 1650 – Águia Química). Como o PVA foi fornecido em forma sólida, foi necessário primeiro solubilizá-lo em água a 70 °C e agitação mecânica durante 4 horas antes de adicioná-lo à suspensão. A concentração máxima de PVA solubilizada em água foi de 10% em massa. A emulsão acrílica foi fornecida pronta para uso com teor de copolímero acrílico de 51% em massa. A concentração de ligante nas formulações com PVA foi de 8% da massa de sólidos, enquanto com emulsão acrílica foi de 12,75% da massa de sólidos.

Nas formulações com o ligante PVA, Glicerol (99,5% Synth) foi usado como plastificante em uma relação plastificante/ligante constante de 0,66 em massa. Nas suspensões com emulsão acrílica, por recomendação do fabricante não foi usado plastificante, pois as

próprias moléculas de água funcionam como lubrificante das cadeias poliméricas acrílicas.

Além do ligante e do plastificante, o antiespumante Tensiol 398 (Lamberti) na concentração de 1% da massa de sólidos foi usado para eliminar as bolhas de ar presas na suspensão durante a fase de mistura e homogeneização.

A Tabela 2 resume as densidades e proporção dos aditivos das suspensões aquosas preparadas para *tape casting*.

Tabela 2. Formulação das suspensões aquosas para *tape casting*.

Material	Função	Densidade, g/cm ³	Concentração nas suspensões	Concentração no aditivo
Dióxido de Silício	Pó de vidro	2,82	> 20% vol	
Água	Meio líquido	1,00	< 80% vol	
Darvan C-N	Dispersante	1,00	0,1% massa ¹	25% vol
PVA	Ligante	1,27	8% massa ¹	10% massa
Emulsão Acrílica		1,14	13% massa ¹	51% massa
Glicerol	Plastificante	1,26	66,6% massa ²	
Tensiol	Antiespumante	1,10	1% massa ¹	

¹ em relação à massa de vidro; ² em relação à massa do PVA

4.4. Caracterização das suspensões

As suspensões preparadas foram caracterizadas pelas medidas de sua massa específica e viscosidade. Para a determinação da densidade específica, utilizou-se um picnômetro de vidro de 25,0 ml. A relação da diferença de massa do picnômetro preenchido e vazio pelo seu volume permite calcular sua massa específica.

Para avaliar o grau de dispersão e a quantidade ótima de dispersante, curvas de defloculação foram determinadas medindo-se a viscosidade em função da taxa de cisalhamento de suspensões com diferentes teores de dispersante.

A viscosidade foi medida para alíquotas de 9,0 ml em um viscosímetro Brookfield DV3T, usando os sensores de referência SC4-31 e SC-34 para faixas de viscosidade entre 15-600000 cP. As medidas de viscosidade foram realizadas em taxas de cisalhamento altas a

baixas, programando-se a alteração da velocidade de rotação do sensor de forma descendente de 200 a 1 rpm, e duração de 1 s por medida. A taxa de cisalhamento nos ensaios esteve na faixa entre 0,28 e 68 s⁻¹. As curvas de tensão de cisalhamento e de viscosidade foram obtidas pela determinação da tensão e da viscosidade, respectivamente, em função da taxa de cisalhamento. Foram também medidas curvas de viscosidade variando-se a concentração de sólidos e a distribuição do tamanho de partícula para observação da influência desses parâmetros.

Para determinar a densidade de cargas superficiais e avaliar o efeito da dupla camada elétrica das partículas na defloculação foi medido o potencial zeta das partículas de vidro de dióxido de silício em função do pH, com e sem dispersante. O ajuste do pH, ácido e básico, foi realizado titulando-se soluções diluídas de HCl (1M) e NaOH (1M), respectivamente. As medidas foram realizadas no equipamento Litesizer 500 (Anton Paar) usando suspensões com 2 % em massa de sólidos em água ultrapura (Mili-Q).

4.5. Conformação de fitas cerâmicas por *Tape Casting*

O processo de obtenção das fitas cerâmicas desde a preparação da suspensão até a caracterização das fitas verdes se resume no fluxograma da Figura 14. Os ensaios de colagem de fitas cerâmicas por *Tape Casting* foram realizados com ao menos 40 ml de suspensão para obtenção de fitas com área de aproximadamente 10 cm x 15 cm.

Os parâmetros de operação usados na colagem de fitas pelo processo de *tape casting*, mantidos constantes para todas as formulações, foram: i) abertura do *blade* de 900 µm; ii) velocidade de arrastre do filme de *Mylar* de 2,20 mm/s; e iii) altura máxima da suspensão no reservatório de 10 mm. As fitas resultantes do processo de conformação foram deixadas no equipamento para secar à temperatura ambiente durante 24 h, e em seguida foram cortadas e

removidas para medição da espessura e densidade aparente.

A espessura das fitas foi medida com um micrômetro digital com precisão de 0,001 mm (IP65, Mitutoyo), em três pontos distintos ao longo da diagonal da fita conformada e separação de 100 mm. Amostras retangulares de 30 mm x 22 mm foram cortadas para medida do volume e da massa, para o cálculo da densidade aparente das fitas verdes.

Figura 14. Fluxograma do processo de obtenção de fitas cerâmicas por *tape casting*.

4.6. Tratamentos térmicos de sinterização e cristalização

As fitas coladas foram submetidas a tratamento térmico de remoção de aditivos, sinterização e cristalização em uma única queima, utilizando um forno elétrico de laboratório. Os parâmetros de temperatura e tempo de tratamento térmico foram definidos de acordo com os resultados da temperatura de degradação dos componentes orgânicos e a temperatura de cristalização do vidro de dióxido de silício obtida pelos ensaios de TGA e DSC, respectivamente.

A temperatura de degradação dos aditivos foi determinada por análise termogravimétrica (TGA) usando um equipamento Pyris-1 (Marca Perkin Elmer), amostra de

aproximadamente 30 mg da fita verde, e aquecimento a 5 °C/min até 900 °C em atmosfera de argônio.

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno tubular de laboratório adaptado com uma janela de vidro de sílica e uma câmera fotográfica para determinação *in situ* da retração linear. A Figura 15 ilustra esquematicamente a montagem do equipamento. A variação do comprimento das fitas coladas em função da temperatura foi medida em imagens digitais com a ajuda do software de processamento de imagens ImageJ 1.38J.

Figura 15. Esquema da montagem para medição óptica *in situ* da retração linear de fitas cerâmicas durante a sinterização⁸².

As amostras foram sinterizadas em tratamentos não isotérmicos por aquecimento a 5 °C/min até 950 °C/min. Ao longo do aquecimento, um intervalo isotérmico foi realizado a 400 °C por 2 h para decomposição do ligante orgânico. A Figura 16 mostra o perfil de temperatura usado nos tratamentos térmicos de sinterização e cristalização.

Figura 16. Programa de aquecimento para a queima das fitas cerâmicas.

Para o estudo da evolução da microestrutura em função da temperatura máxima de tratamento, foram realizados tratamentos térmicos de sinterização e cristalização parciais até as máximas temperaturas: 800, 825, 850 e 875 °C.

4.7. Caracterização das fitas sinterizados

As fitas sinterizadas foram caracterizadas em relação a sua densidade aparente, massa específica, retração linear e microestrutura. A densidade aparente foi medida pela determinação das dimensões comprimento, largura e espessura das fitas sinterizadas, e sua massa pesada em uma balança analítica (AUX 220, Shimadzu). A espessura das fitas foi medida com um micrômetro digital Mitutoyo com 1 μm de resolução.

A microestrutura da seção transversal dos substratos sinterizados foi analisada por microscopia usando um microscópio óptico de luz refletida (Axio Scope A1, Zeiss) e um microscópio eletrônica de varredura MEV-FEG (Inspect F50, FEI). As frações porosa e cristalina foram medidas por análise de imagens 2D obtidas a partir das imagens de microscopia óptica e eletrônica.

As amostras sinterizadas e cristalizadas foram então moídas em um almofariz de ágata

com pistilo até obtenção de um pó suficientemente fino para minimizar a presença de poros no interior das partículas. A massa específica das amostras totalmente cristalizadas foram medida em um picnômetro de helio Ultrapycnometer 1000e (Quantachrome Instruments). A porosidade total foi calculada de acordo com a Eq. (40) ¹⁷.

$$P_T = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_{ab}}\right) \cdot 100 \quad (40)$$

onde ρ_{ab} é a massa específica do material e ρ_a é a densidade aparente do corpo.

O método descrito por Karamanov, 1999 ⁵⁴, Eq. (41), foi utilizado para determinar a evolução do grau de cristalização das fitas sinterizadas em função da temperatura, com aquecimento a uma taxa constante.

$$\alpha = \frac{(\rho_\tau - \rho_g)\rho_c}{(\rho_c - \rho_g)\rho_\tau} \quad (41)$$

onde α é a fração mássica cristalizada, ρ_τ é massa específica da vitrocerâmica, ρ_g é a densidade do vidro e ρ_c é densidade do cristal. Todas essas densidades foram determinadas experimentalmente para amostras em pó através de um picnômetro de hélio Ultrapycnometer 1000e (Quantachrome Instruments).

As mesmas amostras em pó utilizadas para determinação da densidade e fração cristalizada foram usadas para caracterização das fases cristalinas por difração de raios X em um difratômetro Rotaflex RV 200B (Rigaku-Denki), com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=0,15406$ nm) e velocidade de avanço do goniômetro de 2° /min.

4.8. Conformado e sinterização do “padrão ouro”

Com o proposito de avaliar a influencia do empacotamento a verde na densificação dos substratos segundo o processo de conformação, foram produzidos corpos de prova cilíndricos conformados por prensagem uniaxial a 40 MPa seguida de prensagem isostática sob uma pressão de 200 MPa em uma prensa (AIP, Modelo CP360) usando as mesmas DTP do vidro diopsídio que se usaram para conformar as fitas por *tape casting*. Para facilitar a conformação dos corpos de prova, o pó vítreo foi misturado com ligante PVB (Sigma Aldrich) em uma dosagem de 3% em massa dissolvido em álcool isopropílico. Esses cilindros foram queimados em um dilatômetro DIL 402 (Netzsch) nas mesmas condições de tratamento térmico usadas nas fitas, taxa de aquecimento de 5 °C/min até 950 °C.

4.9. Cálculos da cinética de sinterização usando o modelo de Clusters

A densificação por escoamento viscoso, simultaneamente à cristalização superficial das partículas de vidro de diopsídio para um corpo compacto foi descrita pelo modelo de Clusters, segundo a Eq. (15). Antes é necessário conhecer a viscosidade do vidro de diopsídio em função da temperatura, $\eta(T)$. Usando os parâmetros de ajuste da expressão de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), Eq. (42), às medidas experimentais realizadas para um vidro de diopsídio por Reis, 2012¹⁹, pode-se calcular sua curva de viscosidade em função da temperatura. A Tabela 3 apresenta os valores calculados por Reis, 2012,¹⁹, dos parâmetros de ajuste para o cálculo da viscosidade do vidro de diopsídio.

$$\text{Log } \eta = -A + \frac{B}{T-T_0} \quad (42)$$

Tabela 3. Parâmetros de ajuste da equação VFT para o vidro de diopsídio¹⁹.

Parâmetros	Valor
A	-4,27
B	3961
T_0	751

A Eq. (9) foi usada para calcular a velocidade de crescimento de cristais, $U(T)$, para o vidro de diopsídio, onde antes é necessário calcular o coeficiente de difusão efetivo, Du , pela Eq. (10), e a fração de sítios preferenciais de crescimento, f , pela Eq. (11). Para o cálculo desses valores foram usados os parâmetros teóricos e experimentais resumidos na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros usados no cálculo da taxa de crescimento de cristais^{14,19}.

Parâmetros		Valores	
Temperatura de fusão	T_m	1670	K
Volume molar	V_m	$6,61 \times 10^5$	m^3/mol
Parâmetro de rede	λ	4,79	Å
Tensão superficial ⁸³	γ	0,366	J/m^2
Entalpia de fusão	ΔH_m	138	KJ/mol
Constante de Boltzmann	K_B	$1,381 \cdot 10^{23}$	$J \cdot K^{-1}$
Constante dos gases	R	8,314	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

A densidade de núcleos superficiais, N_S , foi determinada experimentalmente a partir das micrografias após os tratamentos parciais até 850 °C realizados nas fitas. Para isso, foi determinada a quantidade de cristais interceptados pelo plano polido. A contagem foi feita usando o software Image J. O número mínimo de cristais contabilizados foi de 300 em pelo menos três micrografias analisadas.

Para calcular a fração superficial cristalizada das partículas de diopsídio para processos não isotérmicos, como o proposto neste trabalho, o tempo na Eq. (7) pode ser tratado como uma variável dependente da temperatura, $dt = dT/q$, onde q é a taxa de

aquecimento constante. Substituindo o valor de α' expresso pela Eq. (8) na Eq. (7) e derivando em função da temperatura obtemos a expressão da fração superficial cristalizada em função da temperatura, Eq. (43).

$$\alpha_s(T) = 1 - e^{-\pi \frac{N_s}{q^2} (\int_{T_o}^T U(T) dT)^2} \quad (43)$$

Onde α_s é a fração superficial cristalizada, N_s é o número de núcleos por unidade de área, q é a taxa de aquecimento e $U(T)$ é a taxa de crescimento de cristais em função da temperatura

Substituindo as constantes e variáveis da Eq. (43) obtém-se em um gráfico a curva da fração superficial cristalizada do vidro de diopsídio em função da temperatura. Conhecendo $\alpha_s(T)$, podemos calcular a cinética de sinterização de um compacto de partículas através do modelo de Clusters, considerando a distribuição de tamanhos de partículas do pó de vidro de diopsídio usado na conformação das fitas.

A cinética de densificação com cristalização concorrente das fitas conformadas por *tape casting* a partir de pós com uma distribuição de tamanhos de partículas foi calculada considerando-se o modelo de Clusters (Eq. (15)). Os parâmetros experimentais e constantes usados nos cálculos são resumidos na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros experimentais e constantes usadas no cálculo do Modelo de Clusters.

Parâmetros		Valores	Unidades
Taxa de aquecimento	q	5,0	°C/min
Temperatura de transição vítrea	T_g	723	°C
Densidade de núcleos superficiais	N_s	$1,14 \times 10^{11}$	m ⁻²
Fração da densidade inicial	ρ_0	0,56	
Habilidade de formação de pescoço	ξ_r	1	
Fator de forma	K_s	2	

A densidade relativa da fita sinterizada foi calculada a partir do tamanho das partículas representada pelo seu raio e sua fração volumétrica pelo modelo de Clusters através da soma das densidades correspondentes às faixa granulométrica na distribuição de tamanhos (clusters) nos diferentes estágios de sinterização (Frenkel ou Mackenzie-Shuttleworth). Os resultados foram comparados aos valores experimentais da densidade relativa das fitas sinterizadas nas diferentes temperaturas.

4.10. Expansão térmica em função da fração cristalizada

O coeficiente de expansão térmica (CET) foi medido a partir do coeficiente angular das curvas dilatométricas obtidas de corpos de prova cilíndricos conformados por prensagem uniaxial a 40 MPa seguida de prensagem isostática sob uma pressão de 200 MPa em uma prensa (AIP, Modelo CP360) e parcialmente sinterizados e cristalizadas a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até temperaturas máximas de 800, 825, 850 e 875 °C. A fração cristalizada foi calculada usando a Eq. 40.

4.11. Caracterização das propriedades dielétricas

A permissividade e as perdas dielétricas dos substratos sinterizados foram avaliadas em frequências da região do microondas (~30 GHz) no Laboratório de Metamateriais da

EESC-USP sob supervisão do Professor Ben-Hur Viana Borge, em amostras na forma de placas retangulares de 8,6 mm x 4,3 mm e espessura de aproximadamente 1 mm. As placas foram encaixadas no interior de uma guia de onda padrão WR-34 e as medidas foram realizadas em um analisador de Rede ZVA-40 (Marca Rohde & Schwarz). O tratamento dos valores para o cálculo dos parâmetros foi realizado segundo o método de calibração independente ⁸⁴. Como foi explicado na Eq. (38) ϵ_r' real é a permissividade relativa do material e a divisão de ϵ_r' real por ϵ_r'' imaginária é a tangente de perdas Eq. (39).

4.12. Caracterização da interface substrato/eletrodo

Para avaliar a interface dos substratos vitrocerâmicos de diopsídio com o metal condutor, foram traçadas linhas de tinta condutora com partículas de prata (marca Circuit Scribe) acima da superfície de uma fita verde, posteriormente aquecida a 5 °C/min até 950 °C, com um patamar a 400 °C de 2 h para eliminação dos aditivos orgânicos. A fita sinterizada foi cortada transversalmente através da interface, embutida em resina, lixada passando pelas lixas 400, 600 e 1200 e logo polida no pano usando como abrasivo óxido de Cerio na politrix metalografica (Aropol VV-PU, Arotec) durante 20 minutos, para análise da microestrutura da secção transversal por microscopia eletrônica de varredura usando um equipamento MEV-FEG (FEI modelo Inspect F50).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análises química do vidro obtido

Os resultados da análise da composição química do vidro fundido, caracterizada por Fluorescência de Raios X (FRX), são apresentados na Tabela 6. Pode-se observar um pequeno desvio da composição teórica do dióxido de silício, que está dentro do erro experimental do equipamento. As diferenças observadas são pequenas e pode-se considerar que estão dentro do erro experimental do equipamento.

Tabela 6. Análise química em % massa e % mol do vidro determinada por FRX.

Componente	Composição Teórica		Composição Experimental	
	Massa %	Mol %	Massa %	Mol %
MgO	18,6	25,0	18,2	24,5
CaO	25,9	25,0	26,3	25,4
SiO₂	55,5	50,0	55,5	50,1

5.2. Distribuição do tamanho das partículas

As Figuras 17 (distribuição acumulada) e 18 apresentam a distribuição de tamanhos de partículas do pó de vidro dióxido de silício variando os tempos de moagem em 6, 12 e 24 h. Pode-se observar que quanto maior o tempo de moagem, mais as curvas se deslocam para tamanhos menores. Nos três casos observa-se a presença de ombros ou picos que indicam o caráter polidisperso das distribuições de partículas, tanto bimodal como trimodal. A moagem de 24 h apresenta um segundo pico em aproximadamente 300 nm que faz que a distribuição granulométrica seja bimodal, o que pode ser devido ao tempo prolongado da moagem que faz com que algumas partículas finas experimentem reagrupamento. Distribuições largas que misturam partículas grossas e finas, como a da moagem de 6 h, podem apresentar um melhor empacotamento que as distribuições estreitas ⁸¹. O D_{90} , D_{50} e D_{10} são parâmetros

granulométricos, que representam as porcentagens volumétricas para diâmetros de partículas superiores ao 90%, 50% e 10% do volume total de partículas. Avaliando as porcentagens das curvas acumulativas em diferentes tempos, podemos conhecer o diâmetro médio das partículas pelo D_{50} , enquanto que as frações de partículas grossas e finas estão representadas pelo D_{90} e D_{10} , respectivamente. Esses valores se resumem para as três condições de moagem na Tabela 7.

Figura 17. Curvas acumulativas do tamanho de partícula das partículas de vidro diopsídio em função do tempo de moagem. Onde o $Q3(X)$ é o passante acumulativo em volume.

Figura 18. Distribuição de tamanhos de partícula de vidro diopsídio em função do tempo de moagem.

Na Tabela 7 pode-se observar que a fração de partículas mais grossas diminui mais rapidamente com o tempo de moagem que a redução de tamanho experimentada pelas partículas mais finas. A eficiência da moagem em moinho de bolas depende de outros fatores, além do tempo, como a carga de material, o tamanho e a distribuição de tamanho dos corpos moedores, entre outros^{85,86}.

Tabela 7. Valores do D_{10} , D_{50} e D_{90} das curvas de distribuição de tamanho.

Amostra	1	2	3
Tempo de moagem (h)	6	12	24
D_{10}	2,75	1,71	0,79
D_{50}	13,40	5,66	1,63
D_{90}	40,79	13,67	2,84

5.3. Caracterização térmica das partículas

A Figura 19 ilustra as temperaturas características obtidas da análise por DSC do pó de vidro diopsídio para as diferentes DTP mostradas na Figura 17. Os pontos marcados são a temperatura de transição vítrea (T_g); o início (*onset*) do pico de cristalização (T_i), que pode ser considerado uma temperatura convencional para o início da cristalização, e a temperatura máxima do pico exotérmico (T_c) atribuída à cristalização da fase diopsídio. Para a DTP fina, representada pela curva preta (D_{50} :1,63 μm), o início do pico de cristalização se localiza a uma temperatura menor que para as outras DTP, devido a que as partículas menores apresentam maior relação superfície/volume, e portanto, maior quantidade de núcleos superficiais que induzem à cristalização⁸⁷. Enquanto que as DTP maiores e médias apresentam valores de *onsent* próximos, o que pode ser explicado por apresentarem distribuições largas que misturam partículas finas e médias como é observado na Figuras 17 e 18. Para tratamentos isotérmicos ou não-isotérmicos, pode-se calcular a taxa de densificação de compactos de partículas de vidro sinterizados utilizando-se o modelo de Clusters^{18,88}.

Figura 19. Curvas de DSC para diferentes distribuições de tamanho partículas de vidro de dióxido de silício com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, com indicação das temperatura características.

5.4. Dispersão e estabilização das partículas na suspensão

Como foi descrito no capítulo Materiais e Métodos, o dispersante usado para dispersar as partículas de vidro de dióxido de silício em suspensão foi o poliacrilato de amônio (Darvan C-N, Vanderbilt, Norwalk, CT). Para observar o efeito da concentração do dispersante na viscosidade da suspensão, a Figura 20 ilustra as curvas de defloculação para o poliacrilato de amônio para as três DTP representadas pelo seu D_{50} . Os valores de viscosidade foram medidos usando uma suspensão com 34 %vol. de sólidos a uma taxa de cisalhamento de $1,7 \text{ s}^{-1}$, valor próximo à taxa de cisalhamento experimentada pela barbotina ao passar sob o blade. O valor mínimo de viscosidade nas três DTP foi alcançado para uma adição de dispersante entre 0,1% e 0,12% em massa de sólidos. Acima dessa concentração de dispersante a viscosidade aumenta, alcançado uma saturação de moléculas de poliacrilato adsorvidas na superfície disponível das partículas de vidro de dióxido de silício, essas moléculas não absorvidas permanecem livres na solução diminuindo o volume de solvente e dificultando o fluxo, aumentando assim a viscosidade da suspensão.

Figura 20. Curvas de defloculação para o dispersante Darvan C-N em uma suspensão de 34 % vol. de partículas de vidro de diopsídio a uma taxa de cisalhamento de $1,7 \text{ s}^{-1}$.

As curvas de potencial zeta das suspensões de vidro para as três condições de tamanho de partículas em função do pH se apresentam na Figura 21. Dessas curvas se obtém várias informações importantes relacionadas à carga superficial das partículas. O ponto de carga zero (*pcz*) corresponde ao valor de pH onde as partículas alcançam a neutralidade elétrica, o que para as partículas de vidro de diopsídio corresponde a um pH menor que 2. Esse valor é característico de todas as suspensões de sistemas silicatos^{89,90}, onde os grupos SiO^- presentes na superfície das partículas reagem com os íons H_3O^+ da solução aquosa. Com o aumento da concentração dos íons H_3O^+ a diferença entre o potencial de superfície e a camada difusa tende a se neutralizar⁹⁰. Quanto maior o potencial zeta, maior será o potencial de carga da camada de Stern, e maior será a repulsão eletrostática entre as partículas. Portanto, considera-se que suspensões aquosas são estáveis eletrostaticamente para valores absolutos de potencial zeta maiores de $\pm 30 \text{ mV}$ ⁹¹. As suspensões aquosas de partículas de vidro de diopsídio apresentam um pH básico entre 10 e 12, a mesma faixa de pH que corresponde aos maiores valores absolutos das curvas de potencial zeta. Já as suspensões de partículas com 0,1% em

massa de sólidos de dispersante (Darvan CN) apresentaram pH entre 10 e 11, e potencial zeta acima de 30 mV, o que está de acordo com os resultados das curvas de defloculação para suspensões aquosas contendo poliacrilato de amônio, que apresenta diminuição da viscosidade. Na literatura não se encontraram valores de dispersão nem potencial zeta de partículas de vidro diopsídio em suspensões aquosas que nos deem uma referência, mas dos valores experimentais podemos concluir que as dispersões de partículas de vidro diopsídio são altamente alcalinas e nessa faixa de pH apresentam um valor de potencial zeta alto, sem necessidade de dispersante. Ao adicionar o poliacrilato de amônio aumentamos o valor de potencial zeta, garantindo ainda mais a estabilidade da suspensão.

Figura 21. Curvas de potencial zeta em função do pH para diferentes tamanhos de partículas medidas a 25 °C.

5.5. Máxima concentração de sólidos atingida

O volume máximo de sólidos na suspensão, foi calculado adicionando pó de vidro em água destilada sem dispersante e colocado em agitação em um moinho de bolas durante 2

horas, depois se abriu o recipiente para observar o comportamento da suspensão. A máxima concentração de sólidos possível de manter em suspensão varia dependendo do tamanho de partículas. As máximas concentrações de sólidos alcançadas foram de 47,7, 43,5 e 34,3 % em volume para tamanhos de partícula médios de 13,40, 5,66 e 1,63 μm , respectivamente. Como era o esperado, a concentração máxima de sólidos na suspensão diminuiu com a diminuição do tamanho das partículas, pois com a redução de tamanho a área superficial total das partículas aumenta e, portanto, a quantidade de água necessária para molhar toda a superfície das partículas é maior, diminuindo o teor de água livre e afetando características como a fluidez e trabalhabilidade da suspensão durante o *tape casting*⁸¹.

5.6. Formulações e reologia das suspensões cerâmicas

Conhecendo-se o máximo teor de sólidos possível de se adicionar em uma suspensão aquosa para cada distribuição de tamanho de partículas de vidro de diopsídio, procedeu-se a calcular a quantidade de vidro, água, ligante e outros aditivos necessários para preparar as suspensões para *tape casting*. As formulações das matérias-primas são apresentadas nas Tabelas 8 e 9 usando como ligante PVA e emulsão acrílica, respectivamente. Para cada formulação, calculou-se a densidade teórica da suspensão e a concentração de sólidos em massa (% massa) e volume (%vol.).

Tabela 8. Formulação das suspensões para diferentes distribuições granulométricas usando como ligante PVA e plastificante Glicerol.

D ₅₀ (μm)		13,40		5,66		1,63	
Função	Material	% massa	% vol.	% massa	% vol.	% massa	% vol.
Pó de vidro	Diopsídio	65,2	41,3	62,3	38,1	54,8	30,8
Líquido	Água	25,4	45,3	28,7	49,4	37,3	59,1
Dispersante	Darvan C-N	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ligante	PVA	5,2	7,3	5,0	6,8	4,4	5,5
Plastificante	Glicerol	3,5	4,9	3,3	4,5	2,9	3,7

Antiespumante	Tensiol	0,7	1,1	0,6	1,0	0,5	0,8
Massa específica da suspensão	g/cm ³	1,78		1,73		1,59	
Concentração de Sólidos	% massa	72,0		68,5		59,5	
	% vol.	47,7		43,5		34,3	

Como foi descrito no procedimento experimental, o PVA foi previamente solubilizado em água com aquecimento e agitação mecânica, alcançando uma concentração de 10% em massa de PVA. Ao adicionar a solução de PVA na suspensão, a máxima concentração de sólidos alcançada foi de 27 % vol. para a DTP de maior tamanho médio. Acima desse valor as suspensões perderam estabilidade e as partículas começaram a aglomerar-se, mudando a consistência da suspensão para pastosa e difícil de trabalhar. Considerando a baixa solubilidade do PVA (10% em massa), a água extra adicionada à suspensão diminuiu a concentração de sólidos. Além disso, o uso de PVA demanda a adição de plastificantes, o que contribui ainda mais para a diminuição do volume de sólidos na suspensão. O PVA (Mowiol® 18-88, Sigma Aldrich) usado na formulação se caracteriza por apresentar cadeias poliméricas longas ($M_n \sim 250.000$ g/mol), que contribuem para o aumento da viscosidade de suspensões cerâmicas. A Figura 22 apresenta a curva de viscosidade para uma suspensão de concentração 27 %vol. de sólidos preparada com partículas de vidro com $D_{50} \approx 13,40$ μm e PVA com adição de 8% em massa, em relação à massa do pó de vidro.

Figura 22. Viscosidade de uma suspensão contendo 27 %vol. de sólidos e PVA (Mowiol ® 18-88, Sigma Aldrich) como ligante.

A Tabela 9 mostra a formulação de suspensões cerâmicas para as três distribuições de tamanho e usando emulsão acrílica como ligante. Diferente do que aconteceu com o PVA, a emulsão acrílica veio preparada e sua concentração de sólidos na emulsão foi maior (51% em massa). Mesmo assim, a adição de emulsão acrílica não diminuiu a concentração em volume de sólidos das formulações. As emulsões poliméricas se caracterizam por serem dispersões poliméricas insolúveis em água que, mediante a adição de um surfactante, formam micelas suspensas em água ⁹². Portanto, esse tipo de ligante ajuda na preparação de suspensões altamente concentradas sem aumentar a viscosidade.

Tabela 9. Formulação das suspensões para diferentes distribuições granulométricas usando como ligante emulsão acrílica.

D ₅₀ (µm)		13,40		5,66		1,63	
Função	Material	% massa	% vol.	% massa	% vol.	% massa	% vol.
Pó de vidro	Diopsídio	65,5	41,5	62,6	38,3	55,0	30,9

Líquido	Água	25,5	45,5	28,8	49,7	37,4	59,4
Dispersante	Darvan C-N	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ligante	Emulsão Acrílica	8,3	11,8	8,0	10,9	7,0	8,8
Antiespumante	Tensiol	0,7	1,1	0,6	1,0	0,5	0,8
Massa específica da suspensão	g/cm³	1,79		1,73		1,59	
Concentração de Sólidos	% massa	72,0		68,5		59,5	
	% vol.	47,7		43,5		34,3	

As Figuras 23 e 24 apresentam as curvas de viscosidade e tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, respectivamente, para as formulações mostradas na Tabela 9. Essas curvas permitem analisar o efeito do tamanho e da concentração das partículas no comportamento reológico das suspensões de vidro em pó. Lembrando, essas formulações foram realizadas com as máximas concentrações de sólidos possíveis para cada uma das três distribuições granulométricas estudadas.

Na Figura 23, observa-se claramente que a viscosidade da suspensão aumenta consideravelmente com a diminuição da taxa de cisalhamento para o menor tamanho de partícula ($D_{50} \approx 1,63 \mu\text{m}$), limitando assim o volume de sólidos adicionados à suspensão. Para essa DTP, a presença de uma fração significativa de partículas de tamanhos sub-micrométricos (Figura 18) intensifica fenômenos de interação interpartículas (a saber, formação de dipolos induzidos, forças e ligações de Van der Waals) devido às cargas superficiais, aglomerando as partículas, diminuindo a densidade de empacotamento e, posteriormente, a densificação das peças sinterizadas⁸¹. Além disso, na máxima concentração de sólidos para cada distribuição de tamanhos torna-se difícil manter a estabilidade da suspensão devido à maior proximidade entre as partículas e portanto maior probabilidade de formação de aglomerados ocasionada pelas forças superficiais de atração. No caso da

distribuição de partículas mais grossas ($D_{50} \approx 13,40 \mu\text{m}$), a área superficial é menor e as forças que predominam sobre as partículas são as forças mássicas ou gravitacionais que podem causar a sedimentação das partículas maiores, deixando em suspensão só as partículas menores, resultando em uma viscosidade menor ⁸¹.

Figura 23. Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para diferentes tamanhos de partícula na máxima concentração de sólidos.

As curvas de tensão em função da taxa de cisalhamento são apresentadas na Figura 24. Observa-se que a curva de tensão associada à distribuição de tamanhos de $D_{50} \approx 13,40 \mu\text{m}$ mostra um comportamento pseudoplástico, ou seja que a viscosidade aparente (σ/γ) da suspensão diminui com a taxa de cisalhamento. Essa suspensão, apesar de ter a maior concentração de sólidos dentre as três condições testadas com emulsão acrílica, apresentou uma viscosidade menor se comparada à com PVA, a comparação de viscosidade para o mesmo tamanho de partícula variando o ligante é mostrada na Figura 25. Pode-se concluir que, embora tenha sido adicionada como ligante, a emulsão acrílica também ajudou na dispersão das partículas de dióxido de titânio em suspensões aquosas altamente concentradas, que coincide com

o observado no trabalho do Goulart, 2016⁹³, para suspensões aquosas de pó de zircônia estabilizada com ítria usando como ligante a mesma emulsão acrílica.

Na Figura 24, observa-se que a suspensão de partículas com $D_{50} \approx 5,66 \mu\text{m}$ apresentou uma leve dilatância em altas taxas de cisalhamento (acima de 34 s^{-1}). O comportamento dilatante se caracteriza pelo aumento da viscosidade aparente da suspensão com o aumento da taxa de cisalhamento. A dilatância em altas taxas de cisalhamento aparece em suspensões altamente concentradas. Outro fator que contribui para esse comportamento é a morfologia irregular das partículas. Em baixas taxas de cisalhamento essa suspensão apresentou o comportamento de um fluido pseudoplástico. É difícil garantir se apresenta tensão de escoamento, pois a mínima taxa de cisalhamento medida no viscosímetro Brookfield utilizado era $0,68 \text{ s}^{-1}$. Pode-se considerar que essa suspensão, em suas condições de concentração e tamanho de partículas, se manteve estável e dispersa o suficiente para ser usada na colagem de fitas por *tape casting*.

Por sua vez, a suspensão de menor concentração de sólidos (34,3 %vol.) e tamanho de partículas ($D_{50} \approx 1,63 \mu\text{m}$) apresentou um comportamento pseudoplástico com tensão de escoamento próxima a 2,8 Pa. O aparecimento da tensão de escoamento pode acontecer pela atuação de forças atrativas ou repulsivas entre as partículas. No primeiro caso facilitam a aglomeração das partículas e no segundo dificultam o deslocamento das mesmas na suspensão^{56,81}. Além disso, é difícil garantir a estabilidade de suspensões de partículas finas, com grande área superficial, e com o máximo volume de sólidos, pois podem apresentar tendência a um comportamento reopéxico, ou seja, aumento da viscosidade aparente em função do tempo a uma taxa de cisalhamento constante, devido à possível formação de novos aglomerados pelas forças de atração entre partículas.

Figura 24. Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para diferentes tamanhos de partícula na máxima concentração de sólidos.

Figura 25. Comparação da viscosidade para suspensões com D50:13,4 μm para diferentes concentrações de sólidos e ligantes PVA e Emulsão acrílica (EA).

5.7. Conformação e caracterização das fitas a verde.

Os parâmetros de operação usados para a colagem das fitas são resumidos na Tabela 10. A partir dos valores de velocidade de arrastre v_o e abertura do *blade* h , com a Eq. (20) pode-se calcular a taxa de cisalhamento máxima que experimenta a suspensão ao passar entre o *blade* e a fita coletora durante a colagem (Figura 5). O valor calculado foi de $2,44 \text{ s}^{-1}$. Conhecendo-se a taxa de cisalhamento, pode-se obter a viscosidade correspondente para cada suspensão testada referindo-se à Figura 23. Na Tabela 10 são apresentados os resultados de viscosidade para a taxa de cisalhamento de $2,44 \text{ s}^{-1}$ e as espessuras das fitas coladas após secagem à temperatura ambiente.

Pode-se observar que a maior espessura resultou da distribuição de tamanhos com $D_{50} \approx 5,66 \text{ }\mu\text{m}$ e concentração de sólidos de 43,5 %vol. Nesse caso, foram obtidas fitas com mais de 1 mm de espessura, valor maior que a da abertura do *blade*. Durante o processo, os parâmetros de operação foram mantidos constantes, mas o comportamento reológico das suspensões mudou dependendo da concentração de sólidos e da DTP. As variações de espessura de devem, portanto, à diferença entre a velocidade de arrastre do filme coletor e a velocidade com que a suspensão escorrega sobre esse filme, que esta diretamente relacionada à viscosidade da suspensão. Quando a velocidade de escorregamento é maior que a velocidade do filme de arrastre surge um efeito de capilaridade que resulta em fitas coladas com espessura maior que a da abertura do *blade* ⁵⁵. Caso contrário, quando a velocidade do filme é maior que a velocidade de escorregamento, a espessura da fita colada é menor que a da abertura do *blade*.

Tabela 10. Parâmetros usados para o *tape casting* e relação com a viscosidade e espessura das fitas coladas.

D_{50} μm	Concentração de sólidos %vol.	v_o mm/s	h μm	γ s^{-1}	Viscosidade cP	Espessura da fita μm
---------------------------	-------------------------------------	---------------	----------------------	-----------------------------	-------------------	---------------------------------------

13,40	27,0 *				5200	300	±15
13,40	47,7	2 - 2,2	900	2~2,44	233,9	325	±8
5,66	43,5				314,1	1105	±24
1,63	34,3				1988,1	551	±26

* Com ligante PVA; as demais com emulsão acrílica.

A Figura 26 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da seção transversal da fita verde de maior espessura. Nas imagens é possível observar a morfologia irregular das partículas apresentando terminações agudas que em alguns casos tem uma forma alongada. Nota-se também o ligante aderido tanto na superfície quanto nas pontas dessas partículas, o qual mantém as partículas ligadas depois da secagem.

(a)

(b)

Figura 26. (a) Microestrutura superfície da seção transversal de uma fita verde com tamanho de partícula $D_{50} \approx 5,66 \mu\text{m}$ obtida por microscopia eletrônica de varredura. (b) Detalhe da mesma.

Os resultados de análises termogravimétricas (TGA) de amostras de fitas formuladas com diferentes ligantes (PVA e emulsão acrílica) são apresentadas na Figura 27, a partir das

quais pode-se identificar as temperaturas em que ocorrem reações com perdas de massa relacionadas a estes aditivos orgânicos. Na formulação com PVA se apresentam perdas bruscas em aproximadamente 100 e 200 °C, e uma queda gradual até aproximadamente 450 °C relacionadas à evaporação da água remanescente, e à decomposição do plastificante (glicerol) e do PVA, respectivamente. A fita com emulsão acrílica apresentou perda de massa contínua até aproximadamente 350 °C, passando por uma queda mais acentuada, associada à separação e evaporação das cadeias poliméricas acrílicas ⁵⁵. As perdas totais na formulação com emulsão acrílica foram de 5,3 % em massa, enquanto para a com PVA foram de 14,4 % em massa. Essas perdas estão relacionadas à evaporação de água remanescente da secagem e à decomposição ou evaporação dos aditivos poliméricos adicionados como auxiliares de processo, dispersante, ligante, plastificante e antiespumante.

Como um dos objetivos do trabalho era produzir fitas de alta compactação, que favorecessem o máximo de densificação por tratamento térmico, decidiu-se descartar as formulações com PVA devido à baixa concentração de sólidos alcançada e à alta carga de material polimérico necessária, que posteriormente precisa ser eliminada na queima. Além disso, o PVA após a queima pode deixar cinzas residuais em atmosfera não oxidantes, deixando os substratos sinterizados de cor escura ⁵⁵. Enquanto, que a queima da emulsão acrílica é mais limpa, sem presença de cinzas.

Figura 27. Análises termogravimétricas de fitas preparadas com diferentes ligantes: PVA e emulsão acrílica.

5.8. Caracterização das fitas após sinterização

Algumas características físicas das fitas, a saber, as densidades aparente e relativa das fitas à verde e sinterizada, e sua retração linear após sinterização são resumidas na Tabela 11. A medida da densidade relativa foi calculada pela razão entre a densidade aparente ou volumétrica e a massa específica das partículas. As massas específicas do dióxido de silício vítreo e cristalizado são apresentadas na Tabela 12. Na Figura 28, pode-se observar como o empacotamento melhorou com o aumento da concentração de sólidos na suspensão e distribuições com maiores tamanhos de partículas nos intervalos estudados. O maior empacotamento à verde (densidade relativa 62,2%) foi alcançado para a distribuição com $D_{50} \approx 13,40 \mu\text{m}$, que apresentou o intervalo mais largo de tamanhos de partículas, como observado na Figura 18. Por outro lado, a DTP com menores tamanhos de partículas ($D_{50} \approx 1,63 \mu\text{m}$) apresentou as menores densidades relativas antes e após a sinterização, pois a suspensão usada foi a de menor concentração de sólidos pela sua maior tendência a aglomerar

e, portanto, mais alta viscosidade. A retração linear após a queima apresentou um comportamento inversamente proporcional à densidade relativa, quanto maior o empacotamento, menor a retração, como é de se esperar. A maior retração observada foi de 26,3% ($D_{50} \approx 1,63 \mu\text{m}$) e a menor de 14,7 % ($D_{50} \approx 13,40 \mu\text{m}$), lembrando que tais medidas foram realizadas ao longo do comprimento das fitas, ou seja, na direção de tração para colagem. Tipicamente, os valores de retração de fitas cerâmicas após a queima para aplicações em sistemas LTCC estão entre 12 e 16% nas direções perpendicular e paralela ao tracionamento para a colagem e 15-25% na espessura ⁹⁴.

Tabela 11. Características físicas das fitas verdes e sinterizadas. Taxa de aquecimento: 5°C/min até 950 °C.

D_{50} μm	Concentração de sólidos %vol.	Densidade a verde*		Densidade sinterizada		Retração linear %
		g/cm^3	%	g/cm^3	%	
13,40	47,7	$1,75 \pm 0,03$	$62,2 \pm 0,9$	$2,82 \pm 0,03$	$88,1 \pm 0,9$	$14,7 \pm 1,1$
5,66	43,5	$1,62 \pm 0,02$	$57,4 \pm 0,7$	$2,76 \pm 0,04$	$86,2 \pm 1,3$	$17,0 \pm 0,7$
1,63	34,3	$1,16 \pm 0,02$	$41,2 \pm 0,7$	$2,27 \pm 0,03$	$71,0 \pm 1,0$	$25,6 \pm 1,3$

* Sem ligante

Tabela 12. Massa específica do dióxido de silício vítreo e cristalizado.

Densidade (g/cm^3)	Experimental	Teórico ¹⁸
Dióxido de silício vítreo	$2,82 \pm 0,02$	2,84
Dióxido de silício cristalino	$3,20 \pm 0,03$	3,29

Figura 28. Densidades relativa e concentração de sólidos em função da distribuição de tamanho de partícula representado pelo D_{50} .

A Figura 29 apresenta dados de retração linear das fitas em função da temperatura para tratamentos não-isotérmicos com aquecimento a 5 °C/min. As medidas correspondem à diferença entre os comprimentos inicial e final do comprimento (em vista lateral) dos corpos de prova medida em imagens obtidas *in situ* das fitas durante os tratamentos térmicos. O intervalo de tempo entre cada medida foi de 30 s. A barra de erro representa o desvio-padrão de três medidas para cada temperatura. O desvio aumenta com a temperatura devido à perda de resolução das imagens pelo aumento da radiação emitida em altas temperaturas. O *onset* ou início da retração em aproximadamente 760 °C é similar para as três granulometrias, acima da transição vítrea, quando começa a sinterização por fluxo viscoso. Com a diminuição do tamanho das partículas, a habilidade de sinterização aumenta. À medida em que aumenta o tamanho de partícula, os dados de densificação se deslocam para maiores temperaturas, e a máxima retração também é alcançada em uma temperatura maior. Como se observou dos dados de retração das fitas na Tabela 11, quanto menor o empacotamento ou a densidade à verde, maior será a retração depois da queima. Na Figura 30 mostra-se alguns exemplos de imagens com diferentes contraste que foram usadas para a medida do comprimento das

amostras e cálculo da retração linear.

Figura 29. Retração linear por medição óptica in situ de fitas obtidas por tape casting durante a queima. Taxa de aquecimento: 5 °C/min até 950 °C.

Figura 30. Imagens utilizadas para calcular a evolução da retração linear com a temperatura para um tratamento com taxa de aquecimento: 5 °C/min até 950 °C.

As microestruturas de seções transversais das fitas após sinterização são apresentadas

nas imagens obtidas por MEV nas Figuras 31 (a)-(f). Nas imagens obtidas com elétrons retroespalhados é possível observar uma microestrutura monofásica que mostra a total transformação das partículas de vidro inicial em diopsídio cristalino, confirmada por DRX do pó das mesmas (Figura 32). A variação na quantidade de poros com o tamanho de partícula tem a ver com a diferença no empacotamento das partículas na fita durante a colagem. Pode-se observar a maior quantidade de poros para a fita de menor densidade de empacotamento. A porosidade total foi calculada a partir da diferença da densidade absoluta e densidade aparente segundo a Eq. (40). Os resultados são apresentados na Tabela 13, e confirmam o observado nas microestruturas.

Figura 31 (a) - (f). Microestruturas das fitas após sinterização de compactos de vidro diopsídio em pó com diferentes distribuições granulométricas. (a) e (b) D_{50} : 13,40 μm . (c) e (d) D_{50} : 5,66 μm . (e) e (f) D_{50} : 1,63 μm . As imagens da direita são detalhes das microestruturas à esquerda.

Tabela 13. Valores de porosidade e densidade do material cristalizado a uma taxa de 5°C/min.

D₅₀ (μm)	Porosidade (% área)	Porosidade total (%), calculada	Densidade cristal (g/cm³)
13,40	11,8 ±1,9	11,9	3,20 ± 0,03
5,66	12,2 ±1,2	13,8	
1,63	3,7 ±0,5	29,1	

Também pode-se observar nas microestruturas da Fig. 31 as diferenças no tamanho médio dos poros. Para a DTP com maior tamanho de partículas observa-se a presença de alguns poros grandes, maiores que o tamanho médio inicial das partículas, o que não ocorre para as outras DTP, que apresentam poros de tamanhos menores e mais uniformes. Esse aumento no tamanho dos poros deve-se a um empacotamento irregular das partículas nessa região ou à formação de gases pela decomposição do material orgânico, ocasionando uma densificação heterogênea ⁹⁵.

Na Figura 31 (b) são indicados por círculos alguns poros localizados no contorno dos grãos de diopsídio cristalino. Tais poros são denominados poros interpartícula, porque estão localizados entre as partículas de vidro, e durante o estágio final da sinterização ou com o avanço da cristalização superficial foram aprisionados nos espaços entre as partículas, perdendo a conexão com a superfície. Em geral, contém gases, a não ser que a sinterização ocorra no vácuo.

Denomina-se porosidade intrapartícula aquela que surge para aliviar tensões residuais de tração no interior das partículas, tensões essas ocasionadas pelo crescimento da camada cristalina a partir da superfície em sistemas com a densidade das fases vítrea e cristalina muito diferentes ¹⁸. Não foi possível identificar poros intrapartícula nas micrografias da Fig. 31, já que podem ter sido englobados pelos poros interpartícula, ou porque no caso de partículas pequenas a cristalização pode se comportar como cristalização homogênea ou no volume

como é explicado por Fernandes, 2017 ¹⁴.

Os resultados da caracterização cristalina por DRX das fitas após sinterização são ilustrados na Figura 32. Observa-se a partir dos difratogramas, que as partículas de vidro diopsídio cristalizaram totalmente após a queima das fitas nas três distribuições de tamanho de partícula. Aparentemente não há presença de vidro residual. Ao comparar os difratogramas das três condições de tamanho de partícula com o difratograma padrão de Diopsídio (JCPDS-86-932) eles confirmam que a fase obtida corresponde a uma fase só de diopsídio.

Figura 32. Difratograma do pó de fitas sinterizadas por aquecimento a 5 °C/min até 950 °C, variando a distribuição de tamanho de partícula.

5.9.Comparação de densificação com o padrão ouro.

Para avaliar a influência do empacotamento na densificação dos substratos, foram realizados ensaios de dilatometria em corpos cilíndricos fabricados por prensagem isostática usando as mesmas condições de DTP utilizadas na preparação das fitas coladas por *tape casting*. Algumas características físicas dos corpos de prova são apresentadas na Tabela 14. Como esperado, os valores de densidade à verde foram maiores e de retração linear menores que os encontrados nas fitas. Isso se deve aos diferentes processos de conformação. Na prensagem isostática o empacotamento das partículas é mais compacto por haver uma menor quantidade de água e aditivos entre as partículas da mistura inicial, e pela alta pressão de prensagem isostática. Por outro lado, na colagem de fitas parte-se de uma barbotina com alta proporção de líquido e aditivos, a pressão de conformação é quase nula, e o grau de empacotamento depende da viscosidade, da concentração de sólidos, da estabilidade das partículas na suspensão, além de outros fatores de processo. Os valores de densidade e retração na Tabela 14 são muito próximos para as três distribuições granulométricas, não havendo em geral diferenças significativas entre elas. Como resultado, também não se observam diferenças significativas nos valores de retração linear; os valores de retração foram próximos de 10% para as três granulometrias. No caso dos corpos cilíndricos conformados por prensagem, a maior densidade relativa após a queima foi de $89,0 \pm 1,2\%$ para a distribuição granulométrica com $D_{50} = 5,66 \mu\text{m}$. Na Figura 33 comparamos os resultados de densidade relativa para as fitas obtidas por *tape casting* e corpos prensados no estado a verde e sinterizado, com exceção da amostra de menor tamanho de partícula, as densidades relativas das amostras depois da queima são próximas às encontradas para os cilindros.

Tabela 14. Densidade aparente e retração linear de corpos prensados à verde e depois da sinterização (Taxa de aquecimento a 5 °C/min até 950 °C) realizadas pelo método de Arquimedes.

D ₅₀ (μm)	Densidade a verde*		Densidade sinterizada		Retração linear	Porosidade
	g/cm ³		g/cm ³			
13,40	1,99 ± 0,07	70,6 % ± 2,5%	2,76 ± 0,01	86,3 ± 0,3%	10,2% ± 0,6	13,8%
5,66	2,03 ± 0,06	72,0% ± 2,1%	2,88 ± 0,04	90,0 ± 1,3%	9,9% ± 0,9	10,0%
1,63	2,04 ± 0,05	72,3% ± 1,8%	2,81 ± 0,10	87,8 ± 3,1%	9,5% ± 0,8	12,2%

Figura 33. Comparação densidade relativa para os métodos de conformado variando o tamanho de partícula inicial.

As curvas dilatométricas dos corpos prensados são apresentadas na Figura 34. Em todas as curvas se observa uma pequena dilatação na temperatura desde 100 °C até uma temperatura próxima à temperatura de transição vítrea (~720 °C), a partir desse ponto começa o amolecimento da superfície das partículas e o processo de sinterização por fluxo viscoso. Essa dilatação corresponde à expansão térmica do vidro diopsídio, caracterizada pelo seu coeficiente CET, que foi medida experimentalmente e o resultado foi de $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Nas medidas experimentais de retração das fitas, a dilatação devida à expansão térmica foi

observada, mas não de forma tão evidente quanto nas curvas dilatométricas. Devido ao maior empacotamento das partículas pela prensagem, resultando em uma maior aproximação entre as mesmas.

Dos resultados de densidade aparente após sinterização e das curvas de retração dos compactos prensados para as três DTP observa-se que os valores resumidos na Tabela 14 não diferem muito e em alguns casos são iguais pelo desvio padrão das medidas. Um aspecto que já foi observado nas curvas de retração das fitas na Figura 29 é que para maiores tamanhos de partículas as curvas de sinterização se deslocam para altas temperaturas.

A Figura 35 apresenta a microestrutura do compacto prensado de partículas com uma DTP com D_{50} : 5,66 μm , após a dilatometria, onde observamos o diopsídio completamente cristalizado com porosidade total calculada de 10%. Assim como aconteceu com a retração linear e porosidade após sinterização (Tabela 14), as microestruturas dos corpos prensados é similar ao encontradas nas fitas, Figura 31 (c) -(d). Portanto, valida-se a constatação de que a retração total depois da queima depende do empacotamento inicial do corpo conformado e não do tamanho de partícula nos intervalos utilizados. No caso das fitas obtidas por *tape casting* o empacotamento depende da concentração de sólidos e a estabilidade da suspensão. A densificação dos corpos vai depender do estágio final de densificação, afetado pela cristalização concorrente da superfície das partículas de diopsídio. O que foi comparado quantitativamente na próxima seção usando o modelo de Cluster.

Figura 34. Dilatometria de cilindros obtidos por prensagem isostática para diferentes distribuições granulométricas, com aquecimento a 5 °C/min até 1000 °C.

Figura 35 (a) - (b). Microestruturas obtidas por MEV para os cilindros depois da sinterização para uma distribuição de partículas com D_{50} : 5,66 μm .

5.10. Cálculos de retração e densificação usando o Modelo de Cluster.

Para o modelamento da densificação de vidros por fluxo viscoso com cristalização concorrente através do modelo de Clusters, é preciso conhecer a função da viscosidade com a temperatura. No caso do diopsídio, a viscosidade em função da temperatura foi obtida pela expressão de Vogel-Fulcher-Tamman, Eq. (42), utilizando-se os parâmetros experimentais da Tabela 3 dados por Reis ¹⁹. A Figura 36 apresenta a curva resultante.

Figura 36. Viscosidade em função da temperatura para o vidro diopsídio calculada a partir dos parâmetros da Tabela 3 obtidos do trabalho de Reis ¹⁹.

A cinética de cristalização $U(T)$ (Eq. (9)) para o diopsídio foi calculada a partir do coeficiente de difusão, D_u (Eq. (10)), da fração de sítios preferências de crescimento, f (Eq. (11)) e da energia livre associada à formação dos cristais, ΔG . Assim, a partir dos parâmetros da Tabela 4, foi possível obter a taxa de crescimento de cristais em função da temperatura para o vidro de diopsídio, Figura 37.

Figura 37. Taxa de crescimento calculada de cristais em função da temperatura para o diopsídio a partir do vidro usando os parâmetros do trabalho de Reis¹⁹.

O número de núcleos por unidade de área, N_s , encontrado experimentalmente seguindo o procedimento explicado na seção 4.8, foi de $1,14 \times 10^{11} \pm 0,2 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$, valor próximo ao obtido por Reis¹⁹ de $1,41 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$, que fez a contagem do número de núcleos na superfície dos pós de diopsídio observados por microscopia eletrônica de varredura. Conhecendo-se N_s e $U(T)$, a fração superficial cristalizada, α_s , das partículas de diopsídio foi calculada para tratamentos não isotérmicos usando a Eq. (43) para uma taxa de aquecimento, $q = 5 \text{ °C/min}$, Figura 38. Na Eq. (43), o efeito do tamanho de partícula não é considerado no cálculo da fração cristalizada. Cabe lembrar que α_s indica a fração cristalizada a partir de um número fixo de núcleos, N_s , presentes na superfície, diferente da fração volumétrica cristalizada, α , calculada pela Eq. (41). Da curva de α_s em função da temperatura pode-se observar que a cristalização começa em aproximadamente 830 °C e termina pouco antes dos 900 °C.

Figura 38. Fração superficial cristalizada em função da temperatura para o dióxido de silício inicialmente vítreo calculada usando os parâmetros do trabalho de Reis ¹⁹.

A Figura 39 mostra as simulações de densificação em função temperatura para as fitas obtidas por *tape casting*. As curvas plotadas foram calculadas usando o modelo de Clusters Modificado (Eq. (15)) para processos não isotérmicos em compactos de pó de vidro com uma DTP. Os parâmetros experimentais usados nos cálculos das simulações são resumidos na Tabela 15. A distribuição de tamanhos de partículas é representada pelo seu D_{50} ; ρ_o corresponde à densidade relativa do compacto verde, K_s é um fator de forma, usado como parâmetro de ajuste, e T_o é a temperatura de transição vítrea do vidro dióxido de silício. A taxa de aquecimento, q , foi corrigida considerando-se a diferença entre a temperatura determinada pelo termopar de controle do forno e o termopar de medida localizado próximo à amostra. Apesar do forno ter sido programado para aquecer a 5 °C/min, o termopar calibrado e colocado ao lado da amostra registrou uma taxa de aquecimento de 4,78 °C/min.

Tabela 15. Parâmetros experimentais usados para os cálculos pelo modelo de

Clusters.

Processo de conformado	D_{50} (μm)	ρ_0	q ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	K_s	T_0
<i>Tape Casting</i>	13,40	0,622	4,78	2	720
	5,66	0,574			
	1,63	0,412			

Como apresentado na Seção 2.3, o estágio inicial da densificação ocorre pela sinterização das partículas por fluxo viscoso como descrito por Frenkel (Eq. (13)), que, além das características do vidro como viscosidade e tensão superficial, leva em consideração o tamanho das partículas. A taxa de aquecimento foi mantida constante ($q = 4,78^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Devido ao formato irregular das partículas e à dificuldade de medir experimentalmente a habilidade de formação de pescoços, ξ , não foi considerado a interação entre as partículas de diferentes tamanhos durante o estágio inicial, assumindo-se assim que os clusters sintetizaram independentemente. Das curvas da Figura 39 pode-se observar claramente que ao diminuir o tamanho das partículas a densificação é completada a temperaturas menores. Para comparar as simulações com valores experimentais foram realizados tratamentos parciais que serão discutidos na seção 5.12.

Figura 39. Simulação da densificação para as fitas obtidas por *tape casting* com diferentes distribuições granulométricas usando o modelo de Clusters.

5.11. Modelo de Clusters comparado a valores experimentais de retração

Para o cálculo da retração em função da temperatura assumiu-se uma estrutura cúbica simples de comprimento da aresta l (Figura 40), densidade inicial ρ_o (Eq. (44)), e densidade final depois do tratamento térmico igual a ρ_T (Eq. (45)). A partir da relação entre densidade final e densidade inicial (Eq. (46)), obtém-se a retração linear (Eq. (47)) em função da densidade total, calculada pelo Modelo de Clusters (Eq. (15)). Portanto, a partir da Eq. (47) é possível calcular a retração linear para um processo não isotérmico variando a distribuição de tamanho de partículas, simulando as condições das fitas durante a sinterização.

Figura 40. Diagrama esquemático da retração de um cubo.

$$\rho_o = \frac{m}{l^3} \quad (44)$$

$$\rho_T = \frac{m}{(l-\Delta l)^3} \quad (45)$$

$$\frac{\rho_T}{\rho_o} = \frac{l^3}{(l-\Delta l)^3} = \frac{1}{(1-\frac{\Delta l}{l_o})^3} \quad (46)$$

$$\frac{\Delta l}{l_o} = 1 - \left(\frac{\rho_T}{\rho_o}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (47)$$

onde ρ_T é a densidade total calculada pelo modelo de Clusters, Eq. (15).

A Figura 41 mostra as simulações das curvas de retração em função da temperatura usando a Eq. (47), e os valores experimentais de retração das fitas durante a sinterização. Como se mencionou anteriormente, a barra de erro corresponde ao desvio padrão de três medições realizadas para cada ponto.

Figura 41. Comparação da retração linear para valores experimentais e calculados pelo modelo de Clusters Modificado para fitas obtidas por *tape casting*.

Apesar do ajuste entre os valores experimentais e simulados não ser perfeito, os valores experimentais têm uma boa aproximação às tendências indicadas pelas curvas calculadas. Observa-se que a taxa de sinterização aumenta com a diminuição do tamanho de partículas, e quanto maior a densidade inicial, menor a retração final das amostras. Assumindo que os parâmetros usados no cálculo como η , γ , U estejam corretos para a composição de dióxido de silício testada, algumas causas possíveis para o desvio dos resultados seriam: os modelos teóricos não consideram a dilatação térmica que sofrem as partículas de vidro com a temperatura, como foi observado nas curvas dilatométricas da Figura 34. Embora tenha sido usado um fator de forma, $K_s = 2$, as irregularidades no formato das partículas dificultam o arranjo das mesmas durante o estágio inicial da sinterização, desviando-se das suposições do modelo de Frenkel, que assume partículas esféricas em um arranjo cúbico simples⁹⁶.

As distribuições com diâmetros médios de 5,66 e 13,40 µm apresentaram um melhor

ajuste entre os valores experimentais e calculados. Esse resultado pode ser explicado por suas DTP mais largas e, portanto, um empacotamento mais denso de partículas no compacto verde, além da maior facilidade de dispersão. Por outro lado, o modelo de Clusters não descreve bem a sinterização do compacto com a distribuição de menores tamanhos de partículas ($D_{50} = 1,63 \mu\text{m}$), possivelmente devido ao relativamente pequeno número de núcleos por unidade de área, $N_s = 1,14 \times 10^{11} \text{ núcleos}/\text{m}^2$. Nesse caso, o diâmetro mínimo para que exista pelo menos um núcleo na superfície de uma partícula é de $1,67 \mu\text{m}$, muito próximo ao diâmetro médio dessa distribuição, deixando de fora quase a metade das partículas da distribuição. Isso quer dizer que a ocupação progressiva da superfície das partículas por cristais, uma suposição do modelo de clusters, deixa de ser válida para partículas da ordem e menores que esse diâmetro crítico.

5.12. Tratamentos térmicos parciais de densificação

Para acompanhar a evolução da microestrutura das fitas durante a densificação, foram realizados tratamentos térmicos para cristalização parcial por aquecimento a $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até diferentes temperaturas finais: 800, 825, 850, 875 e $950 \text{ }^\circ\text{C}$. As características físicas das fitas após o tratamento são resumidas na Tabela 16. Além das densidades aparentes, foram medidas as massas específicas das fitas na forma de pós, obtidos por moagem, e com esses valores foram calculadas as densidades relativas. Além disso, foram determinadas a fração cristalizada e a porosidade total usando as Eqs. (40) e (41), respectivamente.

Tabela 16. Características físicas de fitas ($D_{50}=5,66\ \mu\text{m}$) sinterizadas tratamentos parciais.

Temperatura °C	Densidade Aparente (g/cm^3)	Densidade Relativa	Massa específica (g/cm^3)	Fase Cristalina	Porosidade Total
800	$1,97 \pm 0,03$	$0,70 \pm 0,01$	$2,82 \pm 0,02$	0,0%	30,2%
825	$2,58 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,01$	$2,86 \pm 0,03$	11,8%	9,9%
850	$2,65 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,01$	$2,89 \pm 0,02$	20,4%	8,4%
875	$2,65 \pm 0,06$	$0,84 \pm 0,02$	$3,18 \pm 0,05$	95,2%	16,6%
950	$2,76 \pm 0,05$	$0,86 \pm 0,02$	$3,20 \pm 0,03$	99,8%	13,8%

As densidades relativas resultantes foram então comparadas com a curva de densificação prevista pelo modelo de Clusters, como se ilustra na Figura 42. Claramente se observa que para o estágio inicial de sinterização o modelo explica bem os resultados experimentais, onde a sinterização depende só do fluxo viscoso e as partículas começam a coalescer entre elas sem que a cristalização limite o processo (Figura 43-a). No entanto, os valores experimentais desviam dos previstos pelo Modelo de Clusters no estágio final de sinterização, ou seja, para densidades relativas maiores que 0,8. A 825 °C a fita já apresenta uma fração cristalina de 12% e 10% porosidade. A 850 °C os cristais de diopsídio crescem no contorno das partículas de vidro (Figura 43-b), mas a densificação avança de forma que a porosidade diminui a 8,3%. Em 875 °C a cristalização é quase completa e a porosidade aumenta até 16,6%, possivelmente devido ao surgimento de poros pela diferença de densidade das fases vítrea e cristalina. Na microestrutura da Figura 43-c não é possível identificar a pequena fração de vidro residual. Finalmente, a 950 °C, a cristalização da fase diopsídio é total, como se observa na microestrutura da Figura 43-d.

Figura 42. Densidades relativas versus temperatura experimentais e calculadas pelo modelo de Clusters para fitas obtidas por *tape casting* de partículas com uma distribuição de tamanhos, $D_{50}=5,66\ \mu\text{m}$.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 43. Microestrutura da seção transversal polida e atacada com uma solução (atacada com solução de HF 0,1% massa) de fitas ($D_{50} = 5,66 \mu\text{m}$) após tratamento térmico de sinter-cristalização por aquecimento a $5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até diferentes temperaturas máximas: (a) $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $875 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e (d) $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os espectros de DRX para as amostras depois dos tratamentos térmicos de sinter-cristalização parcial são apresentados na Figura 44. Revela-se a presença de fase vítrea a $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$, mas acima de $875 \text{ }^{\circ}\text{C}$ o vidro residual não é mais aparente.

Figura 44. Difratoograma do pó obtido em amostras de fitas (D_{50} : 5,66 μm) com diferentes tratamentos de sinter-cristalização parcial. (a) Padrão do diopsídio, (b) 850 °C, (c) 875 °C e (d) 950 °C.

Como o tamanho das partículas limita sua área superficial, que sua vez se relaciona ao N_s , percebe-se que para partículas finas, como as utilizadas neste trabalhadas, a baixa concentração de núcleos superficiais impede o crescimento de uma casca cristalizada na superfície das partículas. Em partículas de 5,66 μm de diâmetro, o número de núcleos superficiais por partícula seria de aproximadamente 3,4. A fração fina dessa distribuição granulométrica representada pelo (D_{10} =1,71 μm) chegariam tão só a um núcleo por partícula. Nessas condições, e de acordo com o demonstrado no trabalho do Fernandes ¹⁴ para partículas

menores de 45 μm , o compacto alcançaria uma alta taxa de densificação das partículas de vidro, seguido de cristalização no volume, gerando porosidade interpartícula durante a sinterização devido ao aprisionamento de gases preexistentes no arranjo inicial das partículas⁹⁷. O mecanismo aqui explicado se ilustra na representação esquemática da Figura 45.

Figura 45. Representação esquemática do mecanismo de densificação e cristalização para partículas pequenas ($D_{50}=5,66 \mu\text{m}$) com baixa concentração de núcleos na superfície¹⁴.

5.13. Expansão térmica dos substratos

Na Figura 46 são apresentados os valores experimentais de CET em função da fração cristalizada. A medida do CET para o vidro de diopsídio foi realizada diretamente em um corpo de prova cortado de uma peça de vidro e seu valor foi $11,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Com o aumento da fração cristalizada no compacto, o coeficiente de expansão térmica também aumenta até um valor $13,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, correspondente ao CET da peça completamente cristalizada e contendo como única fase detectável o diopsídio. Como mencionado na seção 5.9, durante o tratamento térmico o compacto de partículas, ou no presente caso as fitas, além de experimentar uma retração por causa da densificação, sofre uma dilatação com o aumento da temperatura. No caso dos cilindros prensados, a máxima dilatação medida das curvas dilatométricas em temperaturas menores que T_g , Figura 34, foi de 0,4%. Os valores de CET aqui obtidos, tanto para a fita verde como sinterizada, são próximos aos encontrados em substratos eletrônicos tradicionais, como os de alumina ($7,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e PCB ($12 - 20 \times 10^{-6}$

$\text{K}^{-1})$ ⁷⁹. Em sistemas multicamadas é importante que o substrato dielétrico esteja em acordo com as expansões e retrações dos dispositivos montados em sua superfície, para evitar falhas nas conexões e soldagens entre os chips e os substratos. Por exemplo, um plano de aterramento para Chips com circuitos de ouro apresentam CET de $14,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ⁹⁴.

Figura 46. CET em função da fração cristalizada calculada.

5.14. Acordo entre os CET do substrato e de um material condutor

As Figuras 47 (a) e (b) mostram as micrografias da seção transversal da interface entre o substrato de dióxido de silício, na condição ($D_{50}=5,66 \mu\text{m}$), e um recobrimento de prata. Observamos falta de aderência da camada de prata sobre a superfície do substrato. Além disso, na Figura 47(a) observa-se a presença de uma trinca transversal propagando-se no volume do próprio condutor. O desprendimento na interface deve ter acontecido devido a diferenças na retração durante o tratamento térmico, ocasionando o surgimento de tensões tanto no condutor como no substrato. Cabe mencionar que em um dos substratos metalizados testados observou-se uma curvatura convexa, o que indica que a retração do condutor é menor que a do substrato cerâmico, gerando esforços de contração na camada de prata e tração sob o

substrato. A temperatura de fusão da prata é de 960 °C e seu CET é de 19,7 ppm K⁻¹⁹⁴

Figura 47. a) micrografia da seção transversal da interface entre o substrato cerâmico e um eletrodo condutor de prata; b) detalhe da mesma, com maior magnificação.

A Figura 48 mostra o comportamento da retração linear durante a sinterização de pastas condutivas contendo prata com diferentes tamanhos de partículas. Observa-se uma mudança no comportamento da curva de retração com a diminuição no tamanho de partículas, a saber, não observa-se a dilatação inicial e a retração ocorre na faixa dos 300 e 550 °C, até 14,5%, e a partir daí o compacto de prata dilata. A tinta condutora usada na metalização contém nanopartículas de prata com um tamanho médio de 370 nm. Nesse nível de tamanho de partículas pode-se assumir que a sinterização vai aumentar em relação ao material fino mostrado na Fig. 43(a), diminuindo drasticamente a temperatura de densificação e afetando a compatibilidade com o substrato cerâmico. Portanto, para corrigir a falta de adesão do condutor com o substrato, não é suficiente aperfeiçoar as condições de tratamentos térmicos, mas sim conhecer melhor e controlar as condições de sinterização do condutor. Nesse caso, sugere-se testar tinta ou pasta condutiva com tamanhos de partícula maiores, e a possibilidade de testar tintas de prata combinadas com fritas, que são as mais usadas comercialmente na indústria de LTCC, buscando maior compatibilidade com o substrato do presente trabalho

94,98

Figura 48. Retração linear na sinterização para uma pasta condutiva de prata (a) 1- Diâmetro de 2 μm . (b) 1- Diâmetro 6 μm . Também mostra a influencia da adição de vidro de PbO (2- 20%vol, 3-10%vol, 4- 5%vol) ⁹⁹.

5.15. Propriedades dielétricas

Os resultados da caracterização das propriedades dielétrica como permissividade relativa (ϵ_r') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) para a faixa da frequência das microondas são apresentadas na Figura 49. As medidas foram realizadas só para fitas preparadas com a distribuição de partículas caracterizada por $D_{50} = 5,66 \mu\text{m}$, pois eram necessários corpos de prova com espessura próxima a 1 mm para encaixe no guia de onda. O substrato de diopsídio sinterizado a 950 °C, com 0,96 mm de espessura e uma densidade relativa de 86% apresentou constante dielétrica de 5,3 e perdas dielétricas de 0,006 para uma frequência de 30 GHz. Não se encontram trabalhos que reportem valores da constante dielétrica para o diopsídio nessa faixa de frequência, mas no trabalho de Choi e Kim ¹⁰ foi relatada a constante dielétrica para o diopsídio a 12 GHz, com valores entre 6,92 e 7,05 para densidades relativas entre 89 e 92%. Apesar dos valores não serem diretamente comparáveis, por terem sido medidos em diferentes frequências, os valores são compatíveis, considerando-se que a presença de porosidade

diminui a constante dielétrica ⁴.

Figura 49. Permissividade (ϵ_r') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) na faixa das microondas para substratos cerâmicos (D_{50} : 5,66 μm) de 0,96 mm de espessura e densidade relativa de 86%.

Para facilitar a comparação, foram realizadas medidas de permissividade e perdas dielétricas na faixa de 28 a 32 GHz, para substratos prensados e sinterizados de dióxido de titânio (950 °C) e alumina prensada e sinterizada a (1500 °C). O compacto prensado de dióxido de titânio foi obtido com o mesmo pó utilizado para *tape casting*, portanto com a mesma distribuição granulométrica, e seguiu o mesmo protocolo de tratamento térmico. As curvas de permissividade e perdas dielétricas são apresentadas na Figura 50.

(a)

(b)

Figura 50. (a) Permissividade e (b) perdas dielétricas na faixa do microondas comparando substratos de diopsídio por *tape casting* e prensado e alumina prensada.

Como era esperado, a permissividade da alumina, 7,6 a 30 GHz, é maior que a do diopsídio. Tipicamente, a permissividade para a alumina a 1 MHz é de 9,4. Como discutido na Figura 9, a permissividade é menor na frequências de GHz que a obtida em MHz, explicado pela contribuição de vários mecanismos de polarização.

O valor da permissividade dielétrica para diopsídio prensado foi 6 a 30 GHz. A densidade relativa do substrato prensado foi de 91%, enquanto que a do substrato conformado por *tape casting* foi de 86%, confirmando o efeito da porosidade sobre o valor da constante dielétrica. As discontinuidades apresentadas na curva de permissividade do diopsídio prensado devem-se principalmente a variações na espessura do corpo de prova, ocasionando folga na guia de onda.

O comportamento das perdas dielétricas com a variação da frequência na faixa do microondas pode ser observado na Figura 50-b para diferentes materiais. As perdas aceitas para aplicações em telecomunicações são de menos de 0,01⁹⁴. As menores perdas foram obtidas para o diopsídio conformado por *tape casting* e seu comportamento é inverso ao obtido pela permissividade.

6. CONCLUSÕES.

Dos resultados obtidos nesse trabalho, pode-se concluir que:

Foi possível obter substratos vitrocerâmicos à base de dióxido de silício preparando suspensões aquosas concentradas e estáveis, conformando os substratos por *tape casting* e passando-os por tratamentos térmicos de sinterização e cristalização. A maior densidade relativa atingida e menor retração linear após a sinterização foi de 88,1% e 14,7%, respectivamente, para a condição de DTP com tamanho médio de 13,40 μm .

A concentração de sólidos em suspensões estáveis varia dependendo da distribuição de tamanhos de partículas vítreas de dióxido de silício, quanto menor as partículas, maior será a viscosidade das suspensões, limitando assim o volume de sólidos possível em suspensão. As máximas concentrações de sólidos alcançadas em suspensões foram de 47,7%, 43,5% e 34,3% em volume para tamanhos de partícula médios de 13,40, 5,66 e 1,63 μm , respectivamente. O uso de emulsão acrílica (AQ 1650 –Água Química) apresentou melhor desempenho como ligante que o PVA com massa molecular ~ 250.000 g/mol (Mowiol® 18-88, Sigma Aldrich), auxiliando também na dispersão das partículas em suspensões altamente concentradas.

As densidades de compactação das fitas verdes conformadas por *tape casting* aumentam com a concentração de sólidos das suspensões a partir das quais são produzidas. A maior densidade relativa à verde alcançada foi de 62,2% para uma DTP com tamanho médio de 13,40 μm .

Como esperado, a variação do tamanho de partículas afeta a cinética de sinterização das partículas de vidro dióxido de silício dentro do compacto. A taxa de sinterização aumenta e a curva de sinterização em função da temperatura em tratamentos não isotérmicos desloca-se

para temperaturas mais baixas com a diminuição do tamanho de partículas, o que leva a completar a retração do corpo compacto a temperaturas menores. O nível de retração alcançado após os tratamentos térmicos depende fortemente e é inversamente proporcional à densidade de empacotamento das fitas verdes. Quanto maior o empacotamento, menor a retração que experimentam as fitas durante a sinterização. O maior empacotamento à verde e a menor retração foram de 62,2% e 14,7%, respectivamente, para a DTP com maior tamanho de partícula (D_{50} : 13,40 μm).

A retração linear termina justo com o começo da cristalização superficial das partículas de diopsídio. Para as DTP estudados, a retração se mostrou independente da cristalização durante o processo de sinterização, que foi incipiente, dependendo unicamente do coalescimento entre partículas por fluxo viscoso. Esse atraso na cristalização deveu-se ao uso de partículas finas o suficiente, com uma baixa concentração de núcleos superficiais, não levando à formação de uma casca cristalizada na superfície das partículas.

Pela baixa concentração de núcleos na superfície das partículas, o mecanismo de cristalização desviou do comportamento considerado pelo Modelo de Clusters, a saber, a formação progressiva de uma camada cristalizada a partir da superfície das partículas, limitando a sinterização por fluxo viscoso. No caso estudado, o comportamento de cristalização se assemelhou mais ao da nucleação homogênea ou heterogênea pela adição de agentes nucleantes com cristalização no volume, formando porosidade interpartícula no vidro residual aprisionado entre os grãos crescentes de diopsídio cristalino, pela diferença de densidade entre as fases vítrea e cristalina do mesmo.

A expansão térmica da vitrocerâmica à base de diopsídio aumenta linearmente com a fração cristalizada. Os coeficientes de expansão térmica dos materiais totalmente vítreo e cristalino foram $11,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $13,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectivamente. O acordo entre o substrato e o material condutor depende da diferença de retração que esses dois materiais apresentam

durante a sinterização.

A permissividade a 30 GHz dos substratos de diopsídio obtidos por *tape casting* ($\epsilon'_r=5,3$) foi menor comparada aos substratos de diopsídio prensados ($\epsilon'_r=6,0$) para a condição de DTP com D_{50} : 5,66 μm , devido ao aumento da porosidade com o processo de sinterização e cristalização.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Buscar condições de operação do processo da máquina de *tape casting* para obter fitas espessas com diferentes distribuições de tamanho de partícula.
- Avaliar a densificação das fitas cerâmicas conformadas com uma mistura de vidro diopsídio e uma fração de partículas de diopsídio cristalizadas.
- Estudar a densificação e cristalização das fitas cerâmicas em tratamentos isotérmicos.
- Melhorar o procedimento da medida de N_s para compactos de partículas irregulares
- Caracterizar o comportamento de retração linear e expansão térmica do metal condutor visando melhorar o acordo substrato- condutor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Sundlof, B. & Fasano, B. Ceramics in Packaging. in *Global Roadmap for Ceramic and Glass Technology* (ed. FREIMAN, S.) 397–418 (Wiley-American Ceramic Society, 2007).
2. Randall, C. A. *et al.* Present and Future Challenges in Multilayer Ceramic Devices. in *Global Roadmap for Ceramic and Glass Technology* (ed. FREIMAN, S.) 361–380 (Wiley-American Ceramic Society, 2007).
3. Imanaka, Y. *Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology*. (2005).
4. Kim, J., Hwang, S., Sung, W. & Kim, H. Thermal and dielectric properties of glass-ceramics sintered based on diopside and anorthite composition. *J. Electroceramics* **23**, 209–213 (2009).
5. Tamura, H., Harada, J. & Suguimoto, Y. Trends in Research and Development on Microwave Materials for Low-Temperature Co-Fired Ceramics. in *Global Roadmap for Ceramic and Glass Technology* (ed. FREIMAN, S.) 325–336 (Wiley-American Ceramic Society, 2007).
6. Birol, H. Fabrication of Low Temperature Co-Fired Ceramic (Ltcc)-Based Sensor and Micro-Fluidic Structures, Phd Thesis. *Techniques* **3696**, (ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2007).
7. Joseph, T. & Sebastian, M. T. Effect of Glass Addition on the Microwave Dielectric Properties of CaMgSi₂O₆ Ceramics. *Mater. Res. Bull.* **9**, 1–9 (2009).
8. Choi, B. K. & Kim, E. S. Microwave dielectric properties of cordierite-diopside glass-ceramics. *J. Electroceramics* 89–95 (2014). doi:10.1007/s10832-014-9927-z
9. Feng, K. C., Chou, C. C., Chu, L. W. & Chen, H. Zirconia nucleating agent on microstructural and electrical properties of a CaMgSi₂O₆ diopside glass-ceramic for microwave dielectrics. *Mater. Res. Bull.* **47**, 2851–2855 (2012).
10. Choi, B. K. & Kim, E. S. Effects of Crystallization Behavior on Microwave Dielectric Properties of CaMgSi₂O₆ Glass-Ceramics. *J. Korean Ceram. Soc.* **50**, 70–74 (2013).
11. Choi, B. K., Sun, G. N. & Kim, E. S. Microwave dielectric properties of diopside glass-ceramics. *Ceram. Int.* **39**, S677–S680 (2013).
12. Chou, C.-C., Feng, K.-C., Chen, C.-S. & Chu, L.-W. Development of CaMgSi₂O₆ diopside glass ceramic as microwave dielectric material. *2011 Int. Symp. Appl. Ferroelectr. 2011 Int. Symp. Piezoresponse Force Microsc. Nanoscale Phenom. Polar Mater.* 1–4 (2011). doi:10.1109/ISAF.2011.6014001
13. Kim, J., Hwang, S., Sung, W. & Kim, H. Effect of anorthite and diopside on dielectric properties of Al₂O₃/glass composite based on high strength of LTCC substrate. *J. Mater. Sci.* **43**, 4009–4015 (2008).
14. Fernandes, R. G. Efeito do tamanho e forma das partículas na cinética de cristalização de pó de vidro de diopsídio detectada por DSC. (USP, 2017).
15. Karamanov, A. & Pelino, M. Sinter-crystallisation in the diopside-albite system. Part I. Formation of induced crystallisation porosity. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 2511–2517 (2006).
16. Karamanov, A. & Pelino, M. Sinter-crystallization in the diopside-albite system. Part II. Kinetics of crystallization and sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 2519–2526 (2006).
17. Karamanov, A. & Pelino, M. Induced crystallization porosity and properties of sintered diopside and wollastonite glass-ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 555–562 (2008).
18. Fokin, V. M., Abyzov, A. S., Schmelzer, J. W. P. & Zanolto, E. D. Stress induced pore formation and phase selection in a crystallizing stretched glass. *J. Non. Cryst. Solids* **356**, 1679–1688 (2010).

19. Reis, R. Avaliação de modelos de sinterização por fluxo viscoso e determinação da taxa de crescimento de cristais e fração cristalizada em vidros. (UFSCar, 2012).
20. Soares, V. O., Reis, R. C. V. M., Zanotto, E. D., Pascual, M. J. & Durán, A. Non-isothermal sinter-crystallization of jagged Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass and simulation using a modified form of the Clusters model. *J. Non. Cryst. Solids* **358**, 3234–3242 (2012).
21. Ferreira, E. B., Lopez-Richard, V., Zanotto, E. D. & Marques, G. E. Analytical model for heterogeneous crystallization kinetics of spherical glass particles. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 2616–2618 (2009).
22. Ferreira, E. B., Nascimento, M. L. F., Stoppa, H. & Zanotto, E. D. Methods to estimate the number of surface nucleation sites on glass particles. *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B* **49**, 81–89 (2008).
23. Zanotto, E. D. Surface nucleation in a diopside glass. *J. Non. Cryst. Solids* **130**, 217–219 (1991).
24. Reinsch, S., Nascimento, M. L. F., Müller, R. & Zanotto, E. D. Crystal growth kinetics in cordierite and diopside glasses in wide temperature ranges. *J. Non. Cryst. Solids* **354**, 5386–5394 (2008).
25. Sebastian, M. T. & Jantunen, H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review. *Int. Mater. Rev.* **53**, 57–90 (2008).
26. Wang, S. F., Dougherty, J. P., Huebner, W. & Pepin, J. G. Silver-Palladium Thick-Film Conductors. *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 3051–3072 (1994).
27. Wagner, M., Roosen, A., Stiegelschmitt, A., Schwanke, D. & Bechtold, F. In-Situ Shrinkage Measurements of LTCC Multilayers by Means of an Optical Dilatometer. *Key Eng. Mater.* **206–213**, 1281–1284 (2001).
28. Pozar, D. M. *Microwave Engineering*. (John Wiley & Sons, INC, 1998).
29. Tummala, R. Ceramic and Glass Ceramic Packaging in the 1990s. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 895–908 (1991).
30. Rabe, T., Schiller, W. A., Hochheimer, T., Modes, C. & Kipka, A. Zero shrinkage of LTCC by self-constrained sintering. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2**, 374–382 (2005).
31. Thomas, D., Abhilash, P. & Sebastian, M. T. Casting and characterization of LiMgPO₄ glass free LTCC tape for microwave applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* **33**, 87–93 (2013).
32. Abhilash, P., Thomas, M. & Peethambharan, K. Glass free , non-aqueous LTCC tapes of Bi₄(SiO₄)₃ with high solid loading. *J. Eur. Ceram. Soc.* **35**, 2313–2320 (2015).
33. Bian, J., Kim, D. & Sun, K. Glass-free LTCC microwave dielectric ceramics. **40**, 2120–2129 (2005).
34. Mohanram, A. Co-Sintering of Integrated Ceramics: Fundamentals, Observations and Design Guidelines, PhD Thesis. (The Pennsylvania State University, 2005).
35. Jean, J. H. & Gupta, T. K. Liquid-phase sintering in the glass-cordierite system: particle size effect. *J. Mater. Sci.* **27**, 4967–4973 (1992).
36. German, R. M. *Sintering from empirical observations to scientific principles*. (Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2014).
37. Kingery, W. D., Uhlmann, D. R. & Bowen, H. K. *Introduction to Ceramics*. (Wiley, 1976).
38. Rabe, T., Gemeinert, M. & Schiller, W. A. Development of Advanced Low Temperature Co-Fired Ceramics (LTCC). *Key Eng. Mater.* **264–268**, 1181–1184 (2004).
39. Valant, M. & Suvorov, D. Microstructural phenomena in low-firing ceramics. *Mater. Chem. Phys.* **79**, 104–110 (2003).
40. Karamanov, A., Arrizza, L., Matekovits, I. & Pelino, M. Properties of sintered glass-ceramics

- in the diopside–albite system. *Ceram. Int.* **30**, 2129–2135 (2004).
41. Hwang, S. & Kim, H. Effect of frit size on microwave properties of glass-ceramic in low temperature co-fired ceramics. *Thermochim. Acta* **455**, 119–122 (2007).
 42. Feng, K. C., Lin, C.-Y., Chou, C. C. & Chu, L.-W. Effect of Particle Size on Crystallization and Microwave Dielectric Characteristics of CaMgSi₂O₆ Glass-Ceramics. *Ferroelectrics* **435**, 91–97 (2012).
 43. Nascimento, M. L. F., Ferreira, E. B. & Zanotto, E. D. Kinetics and mechanisms of crystal growth and diffusion in a glass-forming liquid. *J. Chem. Phys.* **121**, 8924–8928 (2004).
 44. Mackenzie, J. K. & Shuttleworth, R. A Phenomenological Theory of Sintering. *Proc. Phys. Soc.* **62**, 833 (1949).
 45. Oscar Prado, M., Dutra Zanotto, E. & Müller, R. Model for sintering polydispersed glass particles. *J. Non. Cryst. Solids* **279**, 169–178 (2001).
 46. Müller, R. *et al.* Effect of rigid inclusions on sintering of low temperature co-fired ceramics. *Phys. Chem. Glas. J. Glas. Sci. Technol. Part B* **48**, 259–266 (2007).
 47. Kolmogorov, A. N. On the statistical theory of metal crystallization. *Bull. Acad. Sci. USSR, Math. Ser.* **1**, 355 (1937).
 48. Prado, M. O., Ferreira, E. B. & Zanotto, E. D. Sintering kinetics of crystallizing glass particles. a review. in *Ceramic Transactions* **170**, 163–179 (2005).
 49. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II - Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J. Chem. Phys.* **8**, 212–224 (1940).
 50. Luis, M. *et al.* Dynamic processes in a silicate liquid from above melting to below the glass transition. *J. Chem. Phys.* **135**, (2011).
 51. Reis, R. M. C. V, Fokin, V. M. & Zanotto, E. D. Determination of Crystal Growth Rates in Glasses Over a Temperature Range Using a Single DSC Run. *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 2001–2008 (2016).
 52. Fokin, V. M., Reis, R. M. C. V, Abyzov, A. S., Chinaglia, C. R. & Zanotto, E. D. Nonstoichiometric crystallization of lithium metasilicate – calcium metasilicate glasses . Part 1 — Crystal nucleation and growth rates. *J. Non. Cryst. Solids* **362**, 56–64 (2013).
 53. Prado, M. O., Nascimento, M. L. F. & Zanotto, E. D. On the sinterability of crystallizing glass powders. *J. Non. Cryst. Solids* **354**, 4589–4597 (2008).
 54. Karamanov, A. & Pelino, M. Evaluation of the degree of crystallisation in glass-ceramics by density measurements. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 649–654 (1999).
 55. Mistler, R. & Twiname, E. *Tape casting: theory and practice.* (2000).
 56. Jabbari, M. *et al.* Ceramic tape casting : A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis. *Mater. Sci. Eng. B* **212**, 39–61 (2016).
 57. Howatt, G. N. & Metucheb, N. J. Method of Producing High-Dielectric High-Insulation Ceramic Plates.
 58. Howatt, G. N., Breckenridge, R. G. & Brownlow, J. M. Fabrication of Thin Ceramics for Capacitors. *J. Am. Ceram. Soc. Cermic Soc.* **30**, 237–242 (1947).
 59. Particle Science Drug Development Services. *Technical Brief. An Overview of the Zeta Potential.* **2**, (2012).
 60. Shanefield, D. J. *Organic additives and ceramic processing.* (1995).
 61. Hotza, D. & Greil, P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. *Mater. Sci. Eng. A* **202**, 206–217 (1995).

62. Chartier, T. & Bruneau, A. Aqueous tape casting of alumina substrates. *J. Eur. Ceram. Soc.* **12**, 243–247 (1993).
63. Mistler, R. E., Bianchi, E., Wade, B. & Hurlbut, J. Evaluation of an environmentally friendly plasticizer for polyvinyl butyral for use in Tape Casting. in *31st International Cocoa Beach Conference of the American Ceramic Society* 1–9 (2007).
64. Kim, H. J., Krane, M. J. M., Trumble, K. P. & Bowman, K. J. Analytical Fluid Flow Models for Tape Casting. *J. Am. Ceram. Soc.* **2775**, (2006).
65. Pa, Æ. C., Ianos, R. & Laza, Æ. I. The influence of combustion synthesis conditions on the α -Al₂O₃ powder preparation. *Mater. Res. Bull.* **36**, 2059–2072 (2001).
66. Tok, a I. Y., Boey, F. Y. C. & Lam, Y. C. Non-Newtonian fluid flow model for ceramic tape casting. *Mater. Sci. Eng. A* **280**, 282–288 (2000).
67. Terstra, R. A., Pex, P. P. A. C. & Vries, A. H. de. *Ceramic Processing. Search* (Springer Science - Bussines Media, B.V., 2005). doi:10.1201/9780849332166.ch24
68. Ferreira, J. M. F., Mei, S. & Guedes, M. Aqueous Processing of Ceramic and Glass-Ceramic Substrates: The Future Trends in Tape Casting Technology. *Mater. Sci. Forum* **442**, 27–36 (2003).
69. Ryu, B., Takahasi, M. & Sukuzi, S. Effect of Added Organics on Mechanical Properties of Alumina Green Sheets Prepared by Doctor Blade Method. *J. Ceram. Soc. Japan* **100**, 422–425 (1992).
70. Polfer, P., Fu, Z., Breinlinger, T., Roosen, A. & Kraft, T. Influence of the Doctor Blade Shape on Tape Casting-Comparison Between Analytical, Numerical, and Experimental Results. *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 3233–3240 (2016).
71. Yu, H., Ju, K., Liu, J. & Li, Y. Tape casting and dielectric properties of SiO₂-filled glass composite ceramic with an ultra-low sintering temperature. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **25**, 5114–5118 (2014).
72. Rauscher, M. & Roosen, A. Influence of low-temperature co-fired ceramics green tape characteristics on shrinkage behavior. in *International Journal of Applied Ceramic Technology* **4**, 387–397 (2007).
73. Muralidharan, M. N., Seema, A., Sunny, E. K. & Dayas, K. R. Design, fabrication and electrical characterization of high material constant Chip-in-Glass thermal sensors. in *2012 1st International Symposium on Physics and Technology of Sensors (ISPTS-1)* 208–211 (IEEE, 2012). doi:10.1109/ISPTS.2012.6260925
74. Lu, A. G. & Qiu, T. Sintering and dielectric properties of CaO-B₂O₃-SiO₂ low temperature co-fired ceramics. in *2008 International Conference on Microwave and Millimeter Wave Technology* **1**, 382–385 (IEEE, 2008).
75. Lenkkeri, J., Jaakola, T., Kautio, K., Lahti, M. & Collander, P. Prospects and limits of LTCC technology. *Adv. Microelectron.* **32**, (2005).
76. Dellert, A., Heunisch, A. & Roosen, A. The origin of anisotropic shrinkage in tape-cast green tapes. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* (2011). doi:10.1111/j.1744-7402.2011.02665.x
77. Besendörfer, G., Roosen, A., Modes, C. & Betz, T. Factors influencing the green body properties and shrinkage tolerance of LTCC green tapes. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* (2007). doi:10.1111/j.1744-7402.2007.02119.x
78. Barsoum, M. W. *Fundamentals of Ceramics*. (2003).
79. Sebastian, M. T. Low Temperature Cofired Ceramics. in *Dielectric Materials for Wireless Communications* (Elsevier Ltd, 2008).
80. Lasalle, A., Guizard, C., Deville, S., Rossignol, F. & Carles, P. Investigating the dispersion state of alumina suspensions: Contribution of cryo-field-emission gun scanning electron

- microscopy characterizations. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 244–249 (2011).
81. Ivone R. de Oliveira, Studart, A. R., Pileggi, R. G. & Pandolfelli, V. C. *Dispersão e empacotamento de partículas princípios e aplicações em processamento cerâmico*. (Fazendo Arte Editorial, 2000).
 82. Cologna, M., Sglavo, V. M. & Bertoldi, M. Sintering and Deformation of Solid Oxide Fuel Cells Produced by Sequential Tape Casting. **813**, (2010).
 83. Taniguchi, H. Surface tension of melts in the system CaMgSi₂O₆-CaAl₂Si₂O₈ and its structural significance. *Contrib. to Mineralogy Petrol.* **100**, 484–489 (1988).
 84. Hasar, U. C. Thickness-Invariant Complex Permittivity Retrieval from Calibration-Independent Measurements. *IEEE Microw. Wirel. Components Lett.* **27**, 201–203 (2017).
 85. Bosa, A., Silvestri, A., Wanderlind, A. & Pasini, D. Influência do Resíduo in natura das Matérias-primas, Carga de Bolas e Resíduo Final no Tempo de Moagem via Úmida em Moinho de Bolas. *Cerâmica Ind.* **12**, (2007).
 86. Joaquim, M., Ribeiro, P. M. & Abrantes, C. Moagem em Moinho de Bolas : Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. *Cerâmica Ind.* **6**, 7–11 (2001).
 87. Ray, C. S., Yang, Q., Huang, W. & Day, D. E. Surface and Internal Crystallization in Glasses as Determined by Differential Thermal Analysis. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 3155–60 (1996).
 88. Prado, M. O. & Zanotto, E. D. Glass sintering with concurrent crystallization. *Comptes Rendus Chim.* **5**, 773–786 (2002).
 89. Antonio, J. *et al.* The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspensions. 29–37 (2014).
 90. Behrens, S. H., Grier, D. G., Behrens, S. H. & Grier, D. G. The charge of glass and silica surfaces The charge of glass and silica surfaces. **6716**, (2001).
 91. Vallar, S., Houivet, D., Fallah, J. El, Kervadec, D. & Haussonne, J. Oxide slurries stability and powders dispersion : Optimization with zeta potential and rheological measurements. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1017–1021 (1999).
 92. Kristoffersson, A. & Carlström, E. Tape Casting of Alumina in Water with an Acrylic Latex Binder. *J. Eur. Ceram. Soc.* **17**, 289–297 (1997).
 93. Goulart, C. A. Obtenção por colagem de fita aquosa de eletrólitos planos de zircônia estabilizada com ítria. (Universidade Federal de São Carlos, 2016).
 94. Lee, J.-H. & Tentzeris, M. M. *Three-Dimensional Integration and Modeling: A Revolution in RF and Wireless Packaging*. **2**, (2007).
 95. Exner, H. E. & Müller, C. Particle Rearrangement and Pore Space Coarsening During Solid-State Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 1384–1390
 96. Frenkel, J. Viscous Flow of Crystalline Bodies Under the Action of Surface Tension. *Phys. Tech. Inst. Acad. Sci. USSR* **9**, 385 (1945).
 97. Kingery, W. D. Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory. *J. Appl. Phys.* **301**, (1959).
 98. Nakayama, K., Nagai, A. & Iida, N. Pb-Free Silver Conductive Paste with High Reliability Uncoated Conventional coating. *Mater. Trans.* **48**, 594–599 (2007).
 99. Eberstein, M. *et al.* Sintering and contact formation of glass containing silver pastes. *Energy Procedia* **27**, 522–530 (2012).