

EFEITO DA ADIÇÃO DE TiO₂ EM MATRIZ VITROCERÂMICA DO SISTEMA LZSA PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS PARA LTCCs

F.R. Cesconeto¹, J.B. Rodrigues Neto^{1,2}, S. Arcaro¹, F. Raupp-Pereira¹, D. Hotza^{1,3},
A.P. Novaes de Oliveira^{1,2}

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT)

²Departamento de Engenharia Mecânica (EMC)

³Departamento de Engenharia Química (EQA)

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

88040-900 Florianópolis, SC, Brasil

franciellycesconeto@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho, compósitos foram processados com matriz vitrocerâmica, LZSA (4 µm) e nanopartículas (25 nm) de TiO₂ (0-50 vol.%), para investigar a influência do TiO₂ sobre a sinterabilidade, a cristalinidade e propriedades de materiais para a tecnologia LTCC. Os compósitos, sinterizados (700-1000°C/30 min), com densidades relativas entre 95 e 98%, apresentaram espodumênio-β, TiO₂ e Li₂TiSiO₅ como principais fases cristalinas. A resistência à flexão máxima (235±84 MPa) foi alcançada para compósitos com 40% TiO₂ sinterizados a 1000°C/30 min. O CET aumentou linearmente com a concentração de TiO₂, isto é, de 3,5 x 10⁻⁶°C⁻¹ para 0% de TiO₂ a 9,5 x 10⁻⁶°C⁻¹ para 100% TiO₂. Os valores de condutividade térmica foram baixos e aumentaram com o aumento da fração volumétrica de TiO₂, alcançando um máximo (3,30 W/mK) para amostras contendo 40% TiO₂ (sinterizadas a 1000°C/30 min). As medidas de condutividade elétrica indicam que os materiais obtidos são isolantes elétricos (~10⁻¹⁰ S.cm⁻¹).

PALAVRAS-CHAVE: vitrocerâmicos do sistema LZSA; TiO₂; compósitos; LTCC.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas co-sinterizadas a baixas temperaturas (*Low Temperature Co-fired Ceramics*, LTCCs) são empregadas para produzir dispositivos microeletrônicos multicamadas a partir de lâminas cerâmicas. Essas lâminas são denominadas substratos cerâmicos e são responsáveis pelo empacotamento microeletrônico. [1,2] Esse empacotamento confere propriedades extremamente importantes aos dispositivos, como, suporte mecânico e hermeticidade. [3] O ponto chave da tecnologia de LTCC está nos materiais cerâmicos empregados, os quais são sinterizados a temperaturas abaixo de 1000°C, [2] permitindo o uso de componentes metálicos com melhores desempenhos como a prata e o cobre que possuem baixas

resistividades elétricas. [4] Uma das abordagens estudadas, que visam à busca de novas composições de materiais sinterizáveis abaixo de 1000°C, consiste em se adicionar óxidos refratários em vidros que possuam baixa temperatura de amolecimento. [5] Dentro deste contexto os vitrocerâmicos pertencentes ao sistema LZSA apresentam propriedades interessantes, tais como, elevada dureza superficial, boa resistência mecânica, grande poder isolante, entre outras. Essas propriedades podem variar dentro de amplos intervalos, dependendo da composição química e das condições de tratamentos térmicos empregados. [6, 7] No entanto, o que torna estes vitrocerâmicos potenciais candidatos às aplicações em LTCCs é o coeficiente de expansão térmica (CET) relativamente baixo, que varia entre $4,5$ e $7,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, e também pela possibilidade de obtê-los mediante sinterização e cristalização a baixas temperaturas (700-950°C). [8, 9] Entretanto, suas propriedades podem não ser adequadas devido à porosidade residual formada durante as etapas de sinterização e cristalização. [6] O dióxido de titânio (TiO_2), em escala nanométrica, pode ser importante nesse estudo para produzir novos materiais com potencial aplicativo em LTCCs já que foi estudado em aplicações microeletrônicas como, por exemplo, em materiais utilizados no microempacotamento de capacitores, devido a sua alta constante dielétrica. [10,11] Além disso, o TiO_2 é resistente a ataques químicos e possui boa estabilidade dimensional, térmica e à corrosão em altas temperaturas. [12]

Nesse contexto, este trabalho de pesquisa tem como objetivo investigar o efeito da adição de nanopartículas (25 nm) de TiO_2 (0-50 vol.%) a uma matriz vitrocerâmica do sistema LZSA (4 μm) sobre a sinterabilidade, cristalinidade e sobre as propriedades térmicas, elétricas e mecânicas dos compósitos obtidos de maneira a se obter informações que permitam projetar materiais compatíveis para a tecnologia LTCCs entre outras aplicações.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa foram um vitrocerâmico do sistema LZSA (frita) de composição 11,7 Li_2O ·12,6 ZrO_2 ·68,6 SiO_2 ·7,1 Al_2O_3 (% em massa), com tamanho médio de partículas $d_{50}=4 \mu\text{m}$ e TiO_2 disponível comercialmente como Aerodisp W740X (Degussa-Evonik), com tamanho médio de partículas $d_{50}=25 \text{ nm}$. Detalhes sobre a preparação do material vitrocerâmico do sistema LZSA podem ser obtidos em [6]. A

Tabela 1 apresenta as diferentes composições preparadas com o precursor vitrocerâmico do sistema LZSA e TiO_2 . Cada composição foi homogeneizada a úmido (proporção entre pó e água 40/60 em volume). Subsequentemente, as suspensões das composições formuladas foram secas em estufa a 110°C por 48 h e desagregadas em moinho rápido de laboratório (Servitech, CT-242) por 15 min.

Tabela 1: Composições formuladas e preparadas a partir dos pós de LZSA e de TiO_2 .

Composições	Fração volumétrica de TiO_2 (-)	Fração volumétrica de LZSA (-)
LZSA	0	1
C ₁	0,1	0,9
C ₂	0,2	0,8
C ₃	0,3	0,7
C ₄	0,4	0,6
C ₅	0,5	0,5

Uma amostra de cada composição foi aquecida a 10°C/min até a fusão (atmosfera oxidante) em um dilatômetro ótico (Expert System solution, Misura ODHT) tal que curvas de retração linear foram obtidas. Tais curvas permitiram determinar o início e o fim do processo de densificação de compactos das composições estudadas. Para determinar os fenômenos associados às reações físico-químicas dos compósitos formulados, foi realizada análise térmica diferencial (ATD) em um equipamento Netzsch, STA EP 409, a 10°C/min em atmosfera oxidante. O pó do precursor vitrocerâmico LZSA e os pós das composições formuladas foram umidificados com 5% de água e, subsequentemente, compactados uniaxialmente (100 MPa) por meio de uma prensa hidráulica (Bovenau, P10 ST), em matriz de aço, obtendo-se corpos-de-prova com diâmetro e altura de 10 e 6 mm, respectivamente. Em uma etapa posterior, os corpos-de-prova foram sinterizados em diferentes temperaturas (700, 800, 900 e 1000°C), com taxa de aquecimento de 10°C/min com um patamar de 30 min em forno tipo mufla (Jung, J200). Para investigar as fases cristalinas formadas, após tratamentos térmicos, foi utilizado um difratômetro de raios x (Philips, PW 3710). Para calcular a retração térmica linear, foram realizadas medidas dos diâmetros dos corpos-de-prova antes e depois do processo de sinterização, utilizando-se um paquímetro (Mitotoyo, precisão de $\pm 0,01$ mm). As densidades relativas foram determinadas, relacionando-se as densidades aparentes, obtidas pelo método de Arquimedes em balança analítica (Shimadzu AX200, precisão de $\pm 0,001$ g), e as densidades teóricas, medidas por picnometria ao gás hélio (Quantachrome Ultrapycnometer 1000 (LIMAC)). A microestrutura de poros pôde ser visualizada a partir de imagens das superfícies de

fratura das amostras tratadas termicamente, obtidas em microscópio eletrônico de varredura, MEV (Philips, modelo XL-30). A condutividade térmica dos compósitos obtidos foi determinada em um equipamento TCi Thermal Conductivity Analyzer, C-Therm Technologies, em amostras em forma de disco com 30 mm de diâmetro e 8 mm de espessura. O coeficiente de expansão térmica (CET) dos compósitos foi determinado em um dilatômetro ótico (Expert system solutions, Misura ODHT) a uma taxa de aquecimento de 5°C/min no intervalo de temperatura entre 26 e 500°C. A condutividade elétrica foi determinada utilizando o método das duas pontas (fonte de corrente Keithley 6220 e eletrômetro Keithley Model 6517A) realizado em amostras com 22 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Para determinar a resistência mecânica dos compósitos obtidos, ensaios de flexão a três pontos (EMIC, modelo DL 2000) foram realizados em 10 amostras com dimensões nominais de 6 x 12 x 46 mm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 (a) e (b) mostram curvas de retração linear e de análise térmica diferencial, respectivamente, referentes ao precursor vitrocerâmico (LZSA), as composições C₁, C₂, C₃, C₄, C₅ e ao TiO₂.

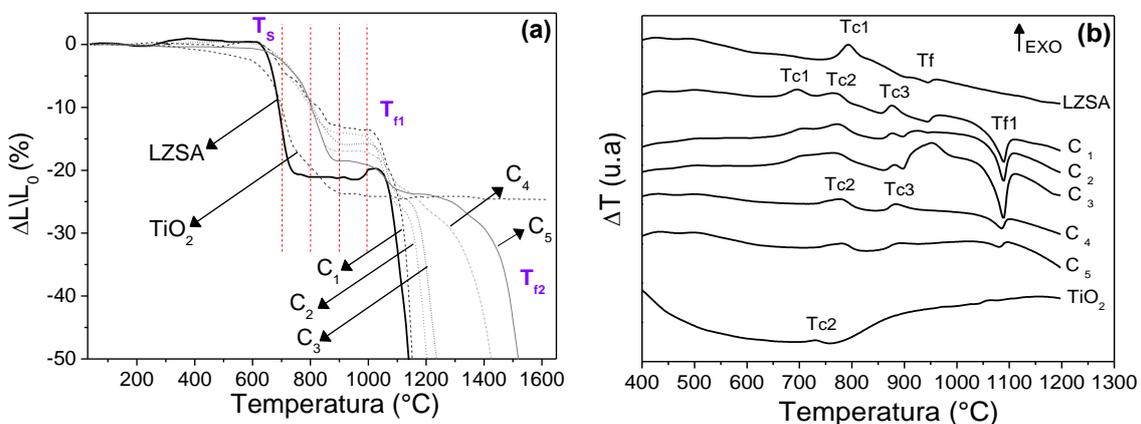


Figura 1: Curvas de retração linear (a) e de análise térmica diferencial (b) do precursor vitrocerâmico LZSA, das composições C₁, C₂, C₃, C₄ e C₅ e do TiO₂.

Observa-se (Figura 1 (a)) que o processo de densificação tem início em torno de 600°C, completando-se em 700 °C para o LZSA e a 900 °C para os compósitos e para o TiO₂. Observa-se também que as retrações referentes aos compactos dos compósitos permanecem quase constantes até 1000°C, quando tem início a fusão (T_{f1}) das fases cristalinas da matriz vitrocerâmica com diminuição da viscosidade da fase vítrea residual. A Tabela 2 apresenta as temperaturas iniciais e finais de fusão

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

Tabela 2: Temperaturas inicial (T_{f1}) e final de fusão (T_{f2}) referentes ao vitrocerâmico LZSA e das composições C_1 , C_2 , C_3 , C_4 e C_5 .

Composições						
	LZSA	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
T_{f1} (°C)	950	1000	1000	1000	1000	1000
T_{f2} (°C)	1170	1210	1240	1250	1450	1580

A partir da análise do termograma do precursor vitrocerâmico do sistema LZSA (Figura 1 (b)), percebe-se um evento exotérmico de cristalização (T_{c1}) a 800°C, o qual indica a cristalização das principais fases, como, espodumênio- β , silicato de zircônio e metassilicato de lítio; um evento endotérmico referente ao início da fusão (T_{f1}) das fases cristalinas a 950°C. À medida que se adicionou TiO_2 à matriz vítrea, observa-se (termograma da composição C_1) o aparecimento de três eventos exotérmicos de cristalização. O primeiro evento exotérmico de cristalização (T_{c1}) a 700°C representa a cristalização da fase espodumênio- β , o segundo evento exotérmico (T_{c2}) a 765°C refere-se à transformação da fase anatase para rutilo, o terceiro evento exotérmico (T_{c3}) a 875°C refere-se à cristalização do Li_2TiSiO_5 , e por ultimo, um evento endotérmico que indica fusão (T_{f1}) das fases cristalinas da matriz vitrocerâmica a 1100°C. Da mesma forma, esses eventos exotérmicos e endotérmicos também foram observados nas composições C_2 e C_3 . No entanto, à medida que frações maiores de TiO_2 foram adicionadas (termogramas C_4 e C_5), observou-se o desaparecimento do evento exotérmico (T_{c1}). No termograma referente ao TiO_2 , verificou-se apenas um evento exotérmico (T_{c2}) a aproximadamente 730°C, relacionado à transformação da fase anatase para rutilo. Assim, a adição de TiO_2 teve forte influência na antecipação do processo de cristalização das composições (C_1 , C_2 , e C_3), visto que o TiO_2 é um agente nucleante que catalisa a transformação do vidro base em vitrocerâmico. Ademais, o TiO_2 reagiu com os óxidos precursores do vitrocerâmico, formando uma nova fase (Li_2TiSiO_5). Percebe-se, entretanto, nas composições C_4 e C_5 , o desaparecimento do evento exotérmico (T_{c1}) e a diminuição da intensidade do evento endotérmico (T_{f1}). Isso, possivelmente, ocorreu devido à diminuição da quantidade do vitrocerâmico

nas composições, e por consequência, a diminuição da fração cristalizada a partir da matriz, formando assim menor quantidade de material fundido.

A Figura 2 (a) mostra a curva de retração linear e o termograma da composição C_1 em função da temperatura e a Figura 2 (b) mostra os difratogramas de raios x da composição C_1 . A composição C_1 foi escolhida como exemplo, com base na análise térmica diferencial (Figura 1 (b)), por apresentar os principais eventos exotérmicos de cristalização bem definidos. Ao analisar a Figura 2 (a) pode-se observar que cada evento exotérmico de cristalização (T_{c1} , T_{c2} e T_{c3}), é acompanhado por uma contração do material (R_1 , R_2 e R_3), evidenciadas na curva de retração linear, da mesma forma o evento endotérmico T_{f1} , que indica fusão, é acompanhado pela retração R_4 . Os principais picos de difração associados às amostras sinterizadas da composição C_1 em diferentes temperaturas, (Figura 2 (b)), foram atribuídos às fases cristalinas espodumênio- β , $LiAlSiO_6$ (JCPDS n° 330797), silicato de zircônio, $ZrSiO_4$ (JCPDS n° 06-0266), óxido de zircônio, ZrO_2 (JCPDS n° 34-0180), titanossilicato de lítio, Li_2TiSiO_5 (JCPDS n° 13-0268), rutilo, TiO_2 (JCPDS n° 34-0180) e anatase, TiO_2 (JCPDS n° 21-1272).

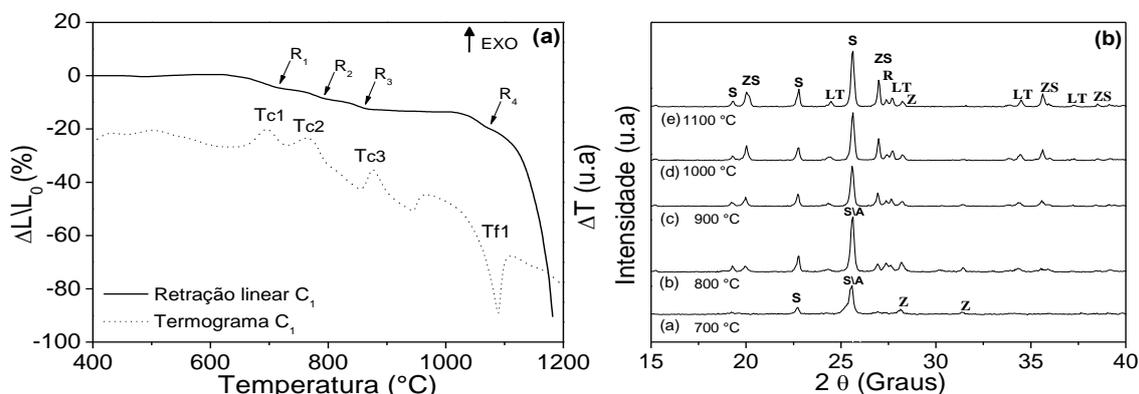


Figura 2: Curva de retração linear e análise térmica diferencial da composição C_1 (a) e difratogramas de raios x das amostras da composição C_1 queimadas a diferentes temperaturas por 30 min onde, S: espodumênio- β , LT: Li_2TiSiO_5 , R: rutilo, Z: ZrO_2 , ZS: $ZrSiO_4$, A: anatase (b).

O difratograma de raios x da amostra sinterizada a 700°C apresentou alguns picos referentes às fases espodumênio- β e óxido de zircônio, indicando o início da cristalização. Além disso, foi evidenciado o pico pertencente à fase anatase. Com o aumento da temperatura de sinterização para 800°C apareceram novos picos relacionados às fases silicato de zircônio, rutilo e titanossilicato de lítio. Entre 900°C e 1100°C foram observadas as mesmas fases cristalinas presentes a 800°C. Observou-se também, que, a partir de 1000°C, o pico de difração associado à fase cristalina anatase não foi identificado.

As Figuras 3 (a) e (b) mostram a retração linear e a densidade relativa, respectivamente, de compactos de pós do precursor vitrocerâmico (LZSA) e das composições C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, em função da temperatura de sinterização e cristalização pré-selecionadas a partir das curvas de dilatometria (Figura 1 (a)).

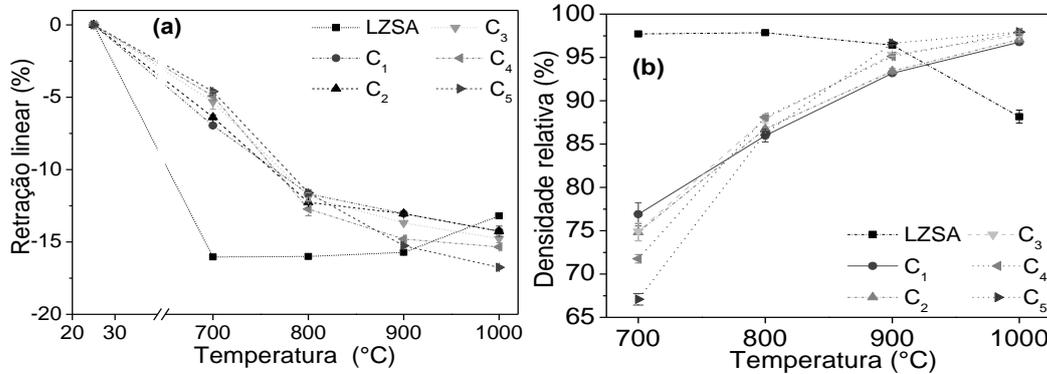


Figura 3: Curvas de retração linear (a) e curvas de densidade relativa (b) do vitrocerâmico LZSA e das composições C₁, C₂, C₃, C₄ e C₅ em função da temperatura de sinterização.

Pode-se observar (Figura 3 (a)) um aumento significativo nos valores de retração com o incremento da temperatura até 800°C, com 16 % de retração para o LZSA, e em média, de 12% para os compósitos. No entanto, a partir de 900°C, para o LZSA até a temperatura de 1000°C, observa-se uma diminuição dos valores de retração em torno de 3%. Todavia, para as diferentes composições, os valores de retração permaneceram praticamente constantes, com retrações que variam entre 14 e 17%. Esses resultados são compatíveis com os valores calculados de densidade relativa em função da temperatura, conforme Figura 3 (b). A densidade relativa referente ao sistema LZSA alcança os 98% a 700°C e diminui até 88% com o acréscimo da temperatura até 1000°C, devido ao aumento crescente da porosidade gerada pela expansão da fase vítrea residual. Para as composições (compósitos), foi observado um aumento significativo nos valores de densidade relativa até a temperatura de queima de 900°C, atingindo médias de 95%. Com o acréscimo de temperatura até 1000°C, os valores de densidade relativa aumentaram, atingindo médias de 98%. A densificação observada pode estar relacionada às maiores frações de TiO₂, que formam, durante a sinterização, uma rede tridimensional, um esqueleto, que propicia uma boa distribuição da fase líquida viscosa e preenchimento dos poros, o qual é favorecido com o aumento da temperatura.

A Figura 4 mostra as micrografias do vitrocerâmico LZSA e das composições C₁, C₂, C₃, C₄ e C₅ sinterizadas a 1000°C por 30 min, evidenciando a porosidade.

Pode-se observar, a partir da análise da Figura 4, que a porosidade diminuiu, com os poros diminuindo em quantidade e tamanho à medida que a fração de TiO_2 aumentou. Os resultados observados na Figura 4 confirmam as informações obtidas a partir das curvas de densificação (Figura 3(b)), já que as densidades relativas, calculadas para o vitrocerâmico (LZSA) e para as composições C_1 , C_2 , C_3 , C_4 e C_5 tratadas termicamente a 1000°C , por 30 min, foram 88,0; 96,0; 97,0; 97,5; 97,9 e 98,0%, respectivamente.

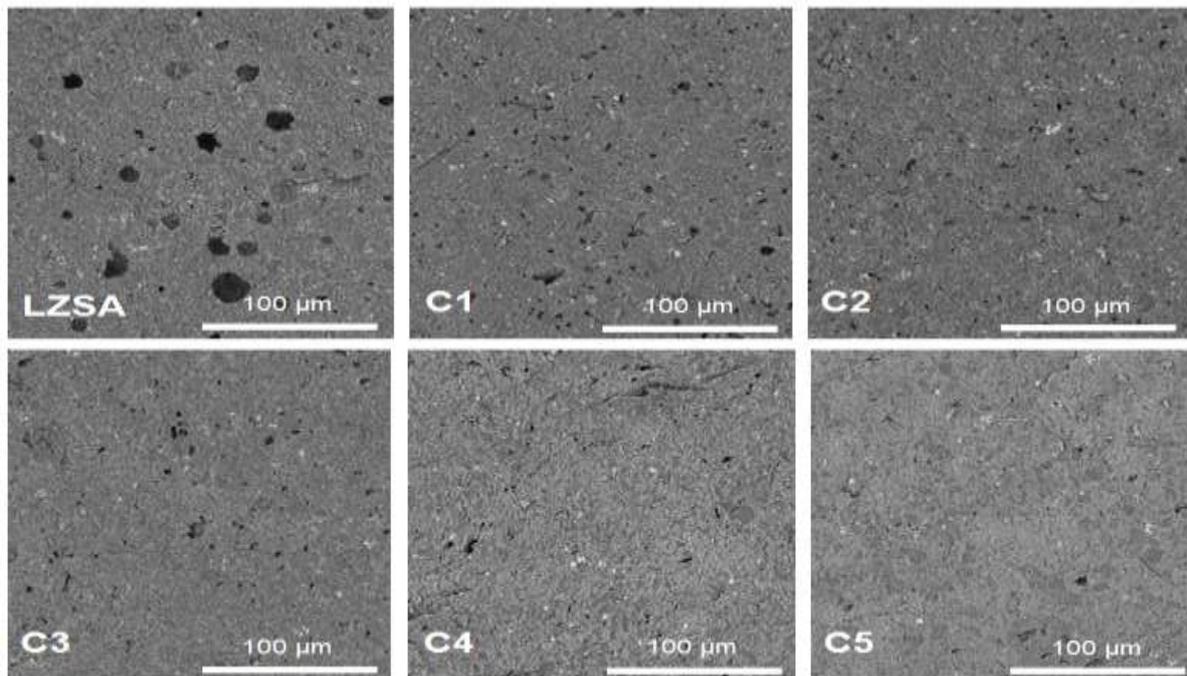


Figura 4: Micrografias (MEV) de superfícies de fratura referentes às amostras do vitrocerâmico (LZSA) e das composições (compósitos, C_1 - C_5) tratadas termicamente a 1000°C por 30 min.

Os materiais para LTCCs devem possuir elevadas densidade e cristalinidade, pois uma alta porosidade e/ou um baixo grau de cristalinidade resulta em materiais com fraco desempenho do ponto de vista das propriedades térmicas, elétricas e mecânicas. Nesse sentido, as composições escolhidas para dar continuidade a esse trabalho foram aquelas que alcançaram maior densidade relativa com microestruturas mais homogêneas, ou seja, as composições sinterizadas a 900 e $1000^\circ\text{C}/30$ min. Para reduzir a quantidade de amostras produzidas e observar as tendências das propriedades estudadas, foram escolhidas apenas algumas composições, no caso, o vitrocerâmico (LZSA) e as composições C_2 e C_4 . No caso do coeficiente de expansão térmica, CET todas as composições, sinterizadas a 900 e $1000^\circ\text{C}/30$ min, foram consideradas devido a sua importância em materiais aplicados na tecnologia de LTCCs.

A Figura 5 (a) mostra gráfico dos coeficientes de expansão térmica do vitrocerâmico LZSA, das composições C₁, C₂, C₃, C₄, C₅ e do TiO₂, e a Figura 5 (b) mostra gráfico da condutividade térmica do vitrocerâmico LZSA e das composições C₂ e C₄.

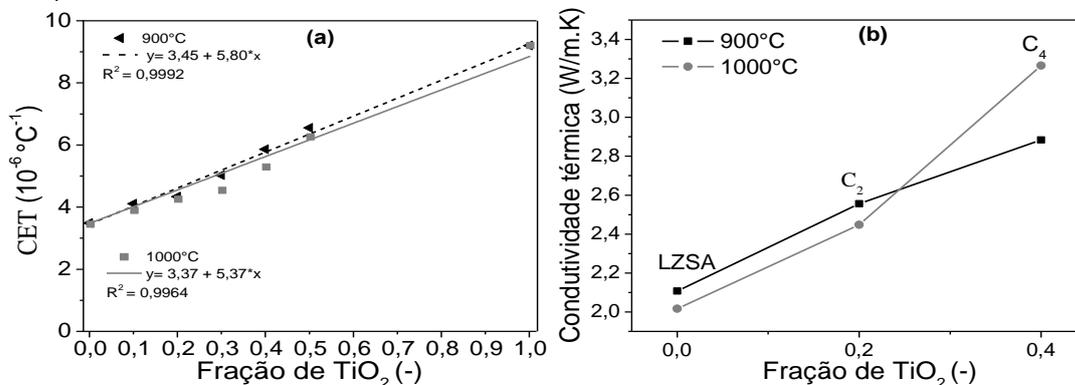


Figura 5: Coeficiente de expansão térmica do vitrocerâmico LZSA e das composições C₁, C₂, C₃, C₄, C₅ e do TiO₂ (a) e condutividade térmica (b) em função da fração de TiO₂.

Observa-se, a partir da Figura 5 (a), que os valores dos coeficientes de expansão térmica tendem a aumentar linearmente à medida que aumentam as frações de TiO₂, com tendência a alcançar o valor de coeficiente de expansão térmica do rutilo ($9,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Confrontando os valores obtidos a 900°C com os valores obtidos a 1000°C, pode-se observar que os valores dos coeficientes de expansão térmica são pouco afetados pelas temperaturas de tratamento térmico de sinterização/cristalização. A Figura 5 (b) mostra que os valores de condutividade térmica aumentam com a fração de TiO₂, tendendo a condutividade térmica deste óxido ($7,4 \text{ W/mK}$). Confrontando os valores obtidos entre 900°C e a 1000°C pode-se observar que os valores de condutividade térmica são pouco afetados entre si e existe apenas um pequeno incremento para a composição C₄ devido ao aumento da densificação, isto é, de 95% (900°C) para 98% (1000°C).

A Figura 6 (a) e (b) apresentam o gráfico da condutividade elétrica e da resistência à flexão, respectivamente, em função da fração de TiO₂, com amostras sinterizadas nas temperaturas de 900 e 1000°C por 30 min. Analisando a Figura 6 (a), pode-se observar que todas as composições são isolantes elétricos, já que os valores de condutividade são da ordem de $10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pode-se observar ainda que os valores obtidos a 900°C, para a condutividade elétrica, aumentam com a fração de TiO₂, tendendo a condutividade elétrica do TiO₂, um semicondutor, que é da ordem de $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Por outro lado, os valores de condutividade elétrica para composições sinterizadas a 1000°C são menores, pois existe a formação de uma

maior quantidade de material vitrocerâmico (LZSA) fundido e distribuído ao longo da matriz, inibindo o aumento da condutividade elétrica. A partir da Figura 6 (b), pode-se observar que os valores de resistência à flexão para o vitrocerâmico (LZSA) diminuem com o aumento da temperatura de sinterização, devido ao aumento da porosidade que passa de 4%, a 900°C, para 12%, a 1000°C.

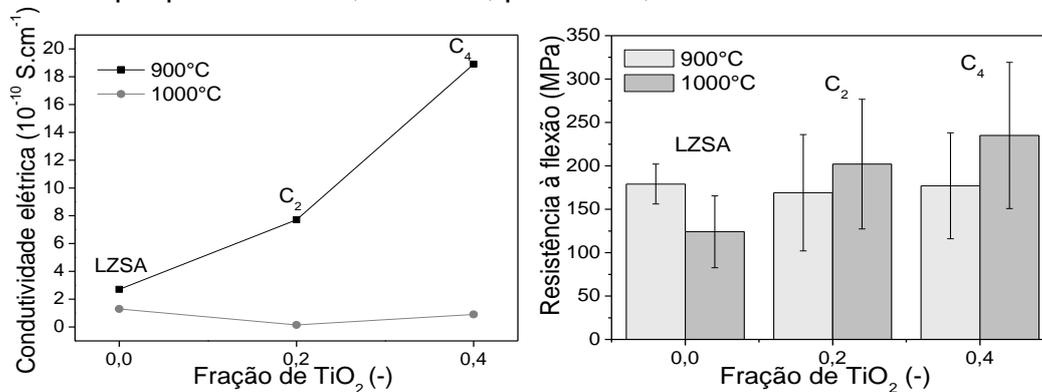


Figura 6: Condutividade elétrica (a) e resistência à flexão (b) em função da fração de TiO_2 do vitrocerâmico LZSA e das composições C₂ e C₄ tratados a 900°C e 1000°C por 30 min.

Comparando os valores de resistência à flexão entre as composições C₂ e C₄, fica claro que os melhores resultados aconteceram na temperatura de tratamento térmico de 1000°C, sendo o valor máximo encontrado para a composição C₄, isto é, $\sigma_f=235\pm84$ MPa. Um fator importante que justifica o aumento da resistência à flexão foi à elevada temperatura de sinterização, que, provavelmente, permitiu ao fundido atingir uma menor viscosidade e, conseqüentemente, uma melhor distribuição ao longo da matriz.

CONCLUSÃO

Composições contendo partículas de precursor vitrocerâmico (4 μm) do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) com adições de diferentes frações volumétricas (0-0,5) de nanopartículas de TiO_2 (25 nm) foram obtidas e conformadas por compactação uniaxial. Os resultados mostraram que as composições densificam entre 600 e 900°C tal que densidades relativas máximas foram alcançadas entre 900°C (D_R : 95%) e 1000°C (D_R : 98%).

Os coeficientes de expansão térmica das composições sinterizadas a 900 e 1000°C aumentaram linearmente, isto é, $3,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para o vitrocerâmico (LZSA), $6,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para a composição C₅ e $9,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para o TiO_2 .

Os valores de condutividade térmica são baixos e tendem a aumentar com o aumento da fração de TiO_2 , variando de 2,1 W/m.K para o vitrocerâmico (LZSA) a

3,2 W/m.K para a composição C₄ sinterizados/cristalizados a 1000°C/30 min. Esses materiais são isolantes elétricos já que apresentaram condutividades que variaram entre $2,71 \times 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para o LZSA e $18,9 \times 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para a composição C₄, sinterizados/cristalizados a 900°C/30 min.

Os resultados de resistência à flexão mostraram que os melhores resultados foram alcançados para a composição C₄ ($\sigma_f = 235 \pm 84 \text{ MPa}$) sinterizada/cristalizada a 1000°C/30 min. Esses resultados indicam que composições do vitrocerâmico LZSA com nanopartículas de TiO₂ podem contribuir para o desenvolvimento de novos materiais com densidades, propriedades térmicas, elétricas e mecânicas adequadas para aplicações na tecnologia LTCC.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESC e ao CNPq (PRONEX T.O. nº17431/2011-9) e ao projeto BRAGECRIM nº 015/09.

REFERÊNCIAS

- [1] BITTNER, A.; ABABNEH, A.; SEIDEL H.; SCHMID, U. Influence of the crystal orientation on the electrical properties of AlN thin films on LTCC substrates. **Applied Surface Science**, v. 257 p. 1088–1091, 2010.
- [2] SMETANA, W.; BALLUCH, B.; STANGL, G.; LÜFTL, S.; SEIDLER, S. Processing procedures for the realization of fine structured channel arrays and bridging elements by LTCC-Technology, **Microelectronics Reliability**, v. 49, p. 592–599, 2009.
- [3] BIROL, H.; MAEDER, T.; DZEYKA, I.; BOERS M.; RYSER, P. Fabrication of a millinewton force sensor using low temperature co-fired ceramic (LTCC) technology. **Sensors and Actuators**, v. 134, p. 334–338, 2007.
- [4] WANG, R.; ZHOU, J.; LI, B.; LONGTU, L. CaF₂–AlF₃–SiO₂ glass-ceramic with low dielectric constant for LTCC application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, p. 204–207, 2010.
- [5] LING, W.; NIE, H.; LI, Y.; ZHAN, H. Low temperature fired and electromagnetic properties of a novel ferroelectric/ferromagnetic composite material. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 525, p.120– 125, 2012.
- [6] MONTEDO, O.R.K.; OLIVEIRA, A.P.N. de. Relação entre desgaste abrasivo superficial e brilho em porcelanato. **Esmaltado Cerâmica Industrial**, v. 12 (5) p. 14-21. 2007.
- [7] BERTAN, F.M.; MONTEDO, O.R.K.; RAMBO, C.R.; HOTZA, D.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P. Extruded ZrSiO₄ particulate-reinforced LZSA glass-ceramics matrix composite. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p.1134-1142, February. 2009.

- [8] GOMES, C.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P.; ACCHAR, W.; BIROL, H.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P.; HOTZA, D. Laminated object manufacturing of LZSA glass-ceramics. **Rapid Prototyping Journal**, V. 17, p. 424 – 428, 2011.
- [9] GOMES, C.; RAMBO, C. R.; OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D.; GOUVEIA, D.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Colloidal Processing of Glass–Ceramics for Laminated Object Manufacturing. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 92, p. 1186–1191, 2009.
- [10] KIM, K. S.; SHIM, S. H.; KIM, S.; YOON, S. O. Low temperature and microwave dielectric properties of TiO₂/ZBS glass composites. **Ceramics International**, v. 36, p. 1571–1575, 2010.
- [11] YOON, A. S. H.; KIMA, D. W.; CHOB, S. Y.; HONGA, K. S. Phase analysis and microwave dielectric properties of LTCC TiO₂ with glass system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 2549–2552, 2003.
- [12] VICENT, M.; SÁNCHEZ, E.; MOLINA, T.; NIETO, M.I.; MORENO, R. Comparison of freeze drying and spray drying to obtain porous nanostructured granules from nanosized suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 1019-1028, 2012.

EFFECT OF TiO₂ ADDITION IN A LZSA GLASS-CERAMIC MATRIX TO OBTAIN MATERIALS FOR LTCCs

ABSTRACT

In this work, TiO₂ (0-50 vol. %) nanoparticles (25 nm) were added to a LZSA (4 μm) glass-ceramic matrix to prepare composites in order to investigate the influence of TiO₂ on the sinterability, crystallinity and properties to design materials to LTCCs applications. The sintered composites (700-1000°C/30 min) with relative densities between 95 and 98% showed β-spodumene, TiO₂ and L₁₂TiSiO₅ as main crystalline phases. The maximum bending strength (235±84 MPa) was achieved for composites with 40% TiO₂ sintered at 1000°C/30 min. The CTE increased linearly with the concentration of TiO₂, i.e., 3.5 x 10⁻⁶ °C⁻¹ for 0% TiO₂ and 9.5 x 10⁻⁶ °C⁻¹ to 100% TiO₂. The values of thermal conductivity were low and increased with increasing volumetric fractions of TiO₂, reaching a maximum (3.30 W/mK) for samples (40% TiO₂) sintered at 1000°C/30 min. The measurements of electrical conductivity indicate that the obtained materials are electrical insulators (~10⁻¹⁰ S·cm⁻¹).

Keywords: composites; LZSA glass-ceramics; titanium dioxide, materials for LTCCs.