

Efeito do teor de Y_2O_3 na sinterização do nitreto de alumínio

(Effect of Y_2O_3 content on the sintering of aluminum nitride)

A. L. Molisani¹, H. N. Yoshimura¹, H. Goldenstein²

¹Laboratório de Tecnologia Cerâmica, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de S. Paulo - IPT
Av. Prof. Almeida Prado 532, S. Paulo, SP 05508-901

²Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo
Av. Prof. Mello Moraes 2463, S. Paulo, SP 05508-900
molisani@ipt.br

Resumo

O Y_2O_3 é o principal aditivo usado na sinterização de cerâmicas de AlN com elevada condutividade térmica, que são destinadas a produção de dispositivos eletrônicos de alta performance. Neste trabalho, investigou-se o efeito do teor de aditivo na sinterização de AlN com 0,5 a 4% em peso de Y_2O_3 , correlacionando os resultados de densidade, análise microestrutural e a evolução das segundas fases em função da temperatura de sinterização. Os corpos compactados foram sinterizados em atmosfera de nitrogênio usando um forno com elemento resistivo de tungstênio entre 1650 e 2000 °C por 1 h. Os resultados mostraram que a densificação das amostras de AlN com até 4% de Y_2O_3 ocorreu por sinterização no estado sólido até 1700 °C. Acima desta temperatura, a densificação ocorreu por sinterização assistida por fase líquida. A fusão da fase YAG foi responsável pela formação de líquido ao redor de 1725 °C nas amostras de AlN com até 4% de Y_2O_3 . A quantidade de fase líquida aumentou em função do teor de aditivo nas amostras somente após a densificação total devido à fusão das partículas grandes refratárias de aluminatos de ítrio (YAP e YAM) em altas temperaturas. Assim, o aumento do teor de Y_2O_3 (0,5 a 4% em peso) não causou variações significativas no comportamento de densificação do AlN porque a quantidade de fase líquida foi próxima na faixa de temperatura em que ocorreu a densificação. A adição de apenas 0,5% em peso de Y_2O_3 aumentou significativamente a sinterabilidade do AlN. O uso de Y_2O_3 com larga distribuição granulométrica em relação a do AlN não causou a formação de poros grandes. Os resultados mostraram uma tendência de evaporação de compostos óxidos nas amostras de AlN com Y_2O_3 sinterizadas principalmente acima de 1850 °C.

Palavras-chave: AlN, Y_2O_3 , sinterização, microestrutura, segunda-fase.

Abstract

Y_2O_3 is the main sintering aid for high thermal conductivity AlN ceramics for the production of electronic devices. The effect of varying the amount of Y_2O_3 as sintering aid for AlN from 0.5 to 4 wt% was investigated. The effects of different amounts of Y_2O_3 were correlated with results of density and microstructural analysis, as well as the evolution of second phases, as a function of sintering temperature. Green bodies were sintered in nitrogen atmosphere using a tungsten element furnace, between 1650 and 2000 °C for 1 h. The results showed the densification of AlN samples with Y_2O_3 by solid state sintering up to 1700 °C; above this temperature, densification occurred by liquid-phase sintering. The melting of a YAG phase caused the formation of liquid phase at around 1725 °C, in samples of AlN with up to 4 wt% Y_2O_3 . The amount of liquid-phase increased with increasing sintering aid content only after the full densification of the samples, due to the melting of large refractory particles of yttrium aluminates (YAP and YAM) at high temperatures. As a result, the increase of the Y_2O_3 content (0.5 to 4 wt%) did not cause significant variations in the densification behavior of the AlN, as the amount of liquid-phase was similar for all temperatures in the range at which densification occurred. The addition of only 0.5 wt% Y_2O_3 increased significantly the sinterability of AlN. The use of Y_2O_3 with large particle size distribution in relation to AlN did not cause the formation of large pores. The results showed a trend towards oxide compounds evaporation in AlN samples with Y_2O_3 , when sintered above 1850 °C.

Keywords: AlN, Y_2O_3 , sintering, microstructure, second-phase.

INTRODUÇÃO

O nitreto de alumínio (AlN) apresenta elevada condutividade térmica, além de um conjunto de propriedades físicas, tais como elevada resistência à ruptura dielétrica, baixas perdas de energia em alta frequência, elevada

resistividade elétrica e baixo coeficiente de expansão térmica ($4,4 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ entre 20 e 400 °C), próximo ao do silício ($3,2 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ entre 20 e 400 °C), que é o principal material usado na fabricação de *chips* [1, 2]. Este conjunto de propriedades torna AlN um forte candidato para substituir Al_2O_3 e BeO na fabricação de dispositivos eletrônicos de alta performance,

como por exemplo substratos para transistores de potência, material de encapsulamento para circuitos integrados e componentes para laser [1].

O AlN é constituído predominantemente por ligações covalentes e apresenta uma estrutura cristalina 2H similar à da wurstzita [2]. Existem vários trabalhos indicando que o AlN apresenta baixa sinterabilidade devido à sua natureza covalente [3-5]. O pó de AlN em contato com a umidade do meio ambiente reage rapidamente, formando em sua superfície uma camada de hidróxido ou óxido de alumínio [6]. Sakai e Iwata [7] mostraram que o aumento do teor de oxigênio no pó de AlN favorece a densificação a 1800 °C por prensagem a quente devido ao aumento do seu coeficiente de autodifusão. Existem alguns trabalhos mostrando que é possível obter cerâmicas densas de AlN por sinterização sem pressão a partir de 1900 °C [8, 9], mas sua condutividade térmica é considerada baixa, ao redor de 80 W/mK [10, 11], quando comparada com a do monocristal com baixo teor de oxigênio (~320 W/mK) [12]. Apesar da condutividade térmica da cerâmica de AlN ser baixa em relação à do monocristal, esta é quatro vezes maior do que a do Al₂O₃ (20 W/mK) [1]. Na literatura, observou-se a proposição de dois mecanismos de sinterização para o AlN. O primeiro mostra que a camada de óxido amorfo presente na superfície do pó de AlN se transforma em α -Al₂O₃ ao redor de 1200 °C [13]. Acima de 1650 °C, α -Al₂O₃ reage com AlN formando a fase ALON, que favorece a densificação. Em altas temperaturas, isto é, acima de 1900 °C, a fase ALON reage com AlN formando a fase politipóide 27R (Al₉O₃N₇), que também favorece a densificação. O segundo mecanismo indica que a densificação do AlN em altas temperaturas (> 1900 °C) ocorre pela formação de fase líquida [14, 15], que é prevista pelo diagrama de equilíbrio de fases do sistema AlN-Al₂O₃ a partir de 1850 °C [16].

Komeya *et al.* [17] sinterizaram AlN com diversos aditivos e observaram que a adição de óxidos de metais alcalinos terrosos e de terras raras possibilitou obter cerâmicas densas por sinterização sem pressão em temperaturas mais baixas do que a do AlN puro. Os resultados das análises microestrutural e de difração de raios X levaram estes autores à conclusão de que a densificação do AlN ocorreu por sinterização assistida por fase líquida. A presença de fase líquida se deve à fusão dos aluminatos do sistema Al₂O₃-óxido, que são formados pela reação entre a camada de Al₂O₃ presente na superfície do pó de AlN e o aditivo [18]. Kuramoto *et al.* [18] indicaram que os aditivos de sinterização têm sido utilizados por duas razões: i) para favorecer a densificação e ii) para capturar o oxigênio presente na superfície do pó de AlN, de modo que este não permaneça ou entre em solução sólida na sua rede cristalina. Slack [12] mostrou que a presença de oxigênio na rede cristalina do AlN diminui drasticamente a condutividade térmica devido principalmente à formação de lacunas de alumínio, que são geradas na troca do nitrogênio pelo oxigênio na rede cristalina.

As rotas de fabricação das cerâmicas de AlN com elevada condutividade térmica estão estabelecidas, sendo

os principais aditivos usados Y₂O₃, CaO e a mistura de ambos. Dentre estes aditivos, Y₂O₃ é o mais eficiente, sendo observados valores de condutividade térmica variando de 180 a 230 W/mK [19-22]. A condutividade térmica do AlN aumenta consideravelmente em função do teor de Y₂O₃, sendo observado um teor otimizado de aditivo variando de 3 a 5% em peso [19-22]. Existem poucos estudos sobre a sinterização de AlN com Y₂O₃ [14, 23-25], os quais elucidam parcialmente os mecanismos envolvidos na sinterização desta cerâmica. Koestler *et al.* [23] indicaram que a densificação do AlN foi favorecida em baixas temperaturas devido à formação de aluminatos de ítrio por reação no estado sólido. Alguns autores [14, 24, 25], que usaram pós nanométricos, também observaram uma significativa densificação de AlN com Y₂O₃ em baixas temperaturas, ou seja, abaixo da menor temperatura eutética prevista no diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al₂O₃-Y₂O₃ (~1760 °C) [26]. Estes autores indicaram que a densificação do AlN em baixas temperaturas está relacionada com a alta sinterabilidade dos pós nanométricos, mas também indicaram que a formação de aluminatos de ítrio por sinterização no estado sólido pode ter contribuído. Em altas temperaturas, isto é, acima de 1760 °C, a densificação do AlN com Y₂O₃ ocorre por sinterização assistida por fase líquida devido à fusão dos aluminatos de ítrio [14, 17, 23-25].

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência do teor de Y₂O₃ na sinterização de AlN através da correlação dos resultados de densidade, análise microestrutural e evolução das segundas fases em função da temperatura de sinterização.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas usadas foram: i) pó de AlN com 0,85% em peso de oxigênio (Tokuyama Soda, grau F); ii) pó de Y₂O₃ (Aldrich); iii) polietileno glicol como ligante (Nacalai Tesque); iv) álcool isopropílico PA como meio de mistura; e v) tinta de nitreto de boro (BN) para recobrimento do cadinho. Preparou-se pós granulados de AlN puro e com 0,5%, 2% e 4% em peso de Y₂O₃. As dispersões de pós foram acondicionadas em jarros de material polimérico com elementos de moagem (bolas) do mesmo material. As misturas foram realizadas em um moinho de bolas (Yamato, UB32) com velocidade de 80 rpm. Após 20 h de mistura, adicionou-se 2% em peso de PEG às dispersões que retornaram ao moinho por mais 2 h. As dispersões foram secas em uma placa aquecedora e granuladas em uma peneira de náilon com tela de 80 mesh. Os corpos compactados foram confeccionados por prensagem uniaxial a 10 MPa por 10 s, seguida de prensagem isostática a 150 MPa por 15 s. As sinterizações foram realizadas em forno com elemento resistivo de tungstênio (Nems, NM-15) entre 1650 e 2000 °C por 1 h e com fluxo de gás nitrogênio. Uma sinterização adicional foi realizada a 1725 °C por 1 min, seguindo os mesmos parâmetros das demais sinterizações. As taxas de aquecimento e de resfriamento foram 10 e 30 °C/min, respectivamente. As amostras foram acondicionadas em um cadinho de molibdênio recoberto com tinta de BN e com cama de pó de AlN. As densidades dos corpos

compactados foram determinadas pelo método geométrico e as dos corpos sinterizados pelo método de Arquimedes. As densidades relativas foram determinadas pela regra das misturas, usando as densidades teóricas do AlN ($3,26 \text{ g/cm}^3$) e do Y_2O_3 ($5,01 \text{ g/cm}^3$). A análise granulométrica do pó de AlN foi realizada por sedigrafia (Micromeritics, Sedigraph 5100) e do pó de Y_2O_3 por difração de raios laser (Malvern, Mastersize 2000). As análises por difração de raios X foram realizadas em um difratômetro (Rigaku, Rint 2000), sendo as fases cristalinas identificadas pelos seguintes cartões JCPDS: 25-1133 (AlN), 33-0040 (YAG, $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$), 34-0368 (YAM, $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), 33-0041 (YAP, $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e 41-1105 (Y_2O_3). As análises microestruturais das superfícies de fratura foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (Jeol 6300) e as microanálises químicas foram realizadas por espectrometria por dispersão de energia (Noran) acoplada ao MEV.

RESULTADOS

As análises morfológicas realizadas por MEV mostraram que as partículas de AlN apresentaram morfologia tendendo à forma isométrica (Fig. 1A), enquanto as de Y_2O_3 tenderam à forma de placas irregulares (Fig. 1B). O pó de AlN apresentou uma distribuição granulométrica estreita e um tamanho médio de partícula ao redor de $0,6 \mu\text{m}$ (Fig. 1C), enquanto o pó de Y_2O_3 apresentou larga distribuição granulométrica e um tamanho médio de partícula ao redor de $5,5 \mu\text{m}$.

As densidades dos corpos compactados de AlN puro e com Y_2O_3 foram ao redor de 55% da densidade teórica (DT). A Fig. 2 mostra os resultados de densidade relativa em função da temperatura de sinterização das amostras de AlN puro e com 0,5, 2 e 4% de Y_2O_3 . Entre 1650 e 1850 °C, o AlN puro apresentou

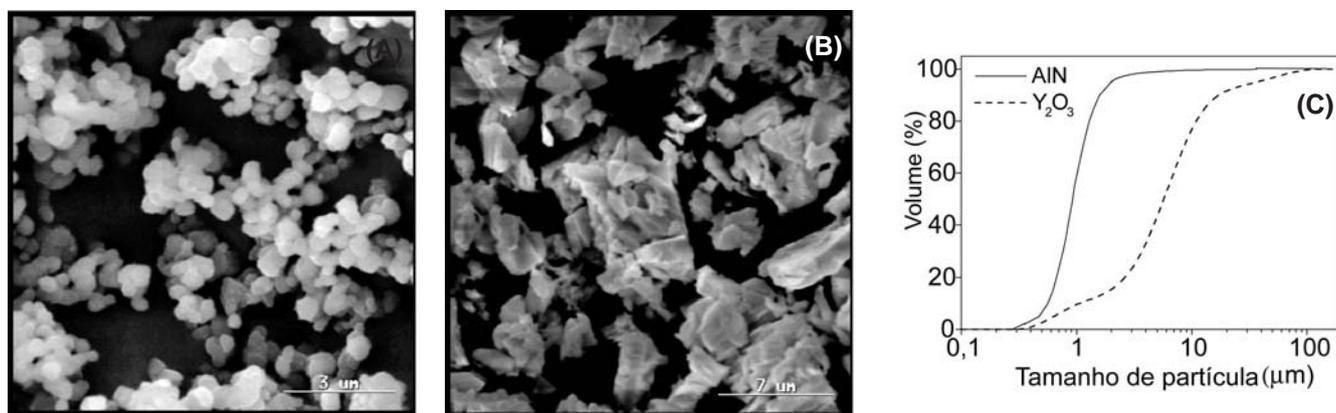


Figura 1: Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV dos pós de AlN (A) e de Y_2O_3 (B) e as distribuições granulométricas destes pós (C). [Figure 1: SEM secondary electron images of AlN (A) and Y_2O_3 (B) powders and their respective particle size distributions (C).]

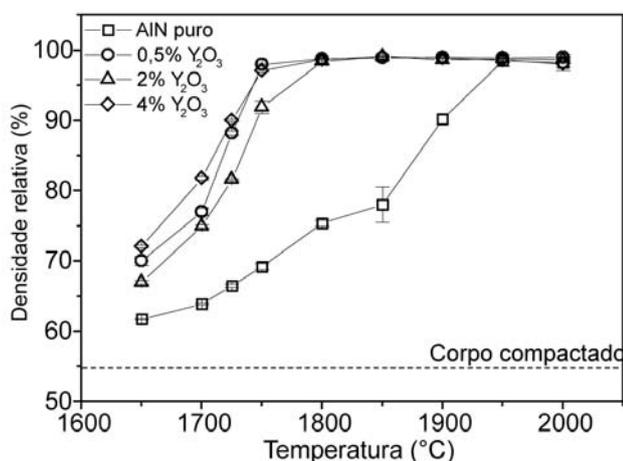


Figura 2: Resultados de densidade relativa em função da temperatura de sinterização (1650 a 2000 °C por 1 h) das amostras de AlN puro e com Y_2O_3 . [Figure 2: Relative density results as a function of sintering temperature (1650 and 2000 °C for 1 h) for pure AlN samples and for samples with Y_2O_3 .]

Tabela I - Resultados de segundas-fases das análises de DRX das amostras de AlN com Y_2O_3 .

[Table I - Results of second-phases by XRD analysis of AlN with Y_2O_3 samples.]

Temperatura (°C)	Segundas fases em ordem de preponderância		
	0,5% Y_2O_3	2% Y_2O_3	4% Y_2O_3
1650	YAG	YAG	YAG, YAM, YAP
1700	YAG	YAG	YAP, YAG, YAM
1725	YAG	YAG	---
1750	YAG	YAG	YAP, YAG, YAM
1800	YAG	YAG	YAP, YAG
1850	YAG	YAG	YAP, YAG
1900	YAG	YAG	YAP, YAG
1950	YAG	YAP	YAP
2000	Y_2O_3	YAP	YAP

Nota: YAG ($\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$), YAM ($\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$) e YAP (AlYO_3).

um aumento de densidade relativamente baixo, chegando a atingir densidade ao redor de 78% DT a 1850 °C. Acima desta temperatura, o AlN puro apresentou um aumento significativo de densidade em função da temperatura, atingindo densidade ao redor de 98% DT a 1950 °C (Fig. 2).

A adição de uma pequena quantidade de Y_2O_3 (0,5% em peso) deslocou a curva de densificação do AlN para menores temperaturas (Fig. 2). As curvas de densificação das amostras de AlN com 0,5 e 4% de Y_2O_3 foram próximas na faixa de temperatura estudada. Entre 1650 e 1800 °C, a curva de densificação da amostra com 2% de Y_2O_3 apresentou-se levemente deslocada para maiores temperaturas em relação às curvas das demais amostras com aditivo (Fig. 2). As amostras de AlN com 0,5 e 4% de Y_2O_3 atingiram valores de densidade ao redor de 97% DT a 1750 °C, enquanto a amostra com 2% de aditivo atingiu um valor de densidade ao redor de 92% DT na mesma temperatura. A partir de 1800 °C, todas as amostras de AlN com Y_2O_3 apresentaram valores de densidade próximos e praticamente constantes,

ficando ao redor de 99% DT.

Os resultados de DRX da amostra de AlN puro sinterizada a 1850 e 2000 °C mostraram somente a fase AlN. A Tabela I apresenta os resultados da análise de DRX das amostras de AlN com Y_2O_3 sinterizadas entre 1650 e 2000 °C por 1 h. Entre 1650 e 1950 °C, a amostra de AlN com 0,5% de Y_2O_3 apresentou a fase YAG e a 2000 °C a fase Y_2O_3 . A amostra de AlN com 2% de Y_2O_3 apresentou a fase YAG entre 1650 e 1900 °C e a fase YAP a 1950 e 2000 °C. O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 mostra que a fase YAP é estável somente em altas temperaturas, isto é, entre 1831 e 1858 °C [26]. A amostra de AlN com 4% de Y_2O_3 apresentou em ordem de preponderância as fases YAG, YAM e YAP a 1650 °C. O aumento da temperatura de sinterização causou uma inversão na ordem de preponderância das segundas fases na amostra com 4% de Y_2O_3 (Tabela I), sendo observada a 1700 e 1750 °C uma maior quantidade da fase YAP, seguida por YAG e YAM. Entre 1800 e 1900 °C, esta amostra apresentou em ordem de preponderância as fases

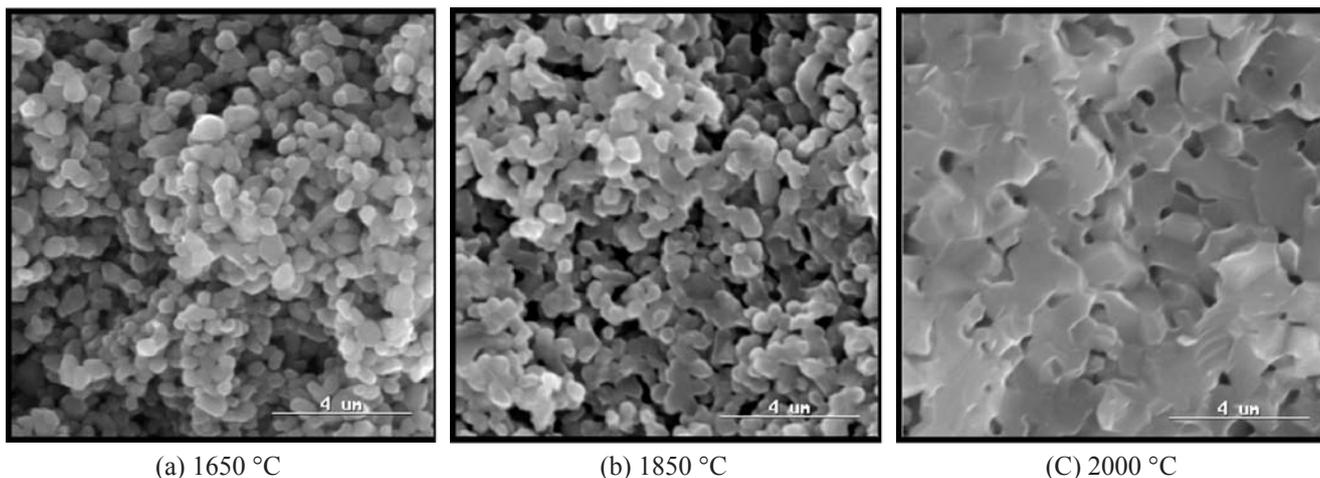


Figura 3: Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN puro.
[Figure 3: SEM secondary electron images of fracture surfaces of pure AlN sample.]

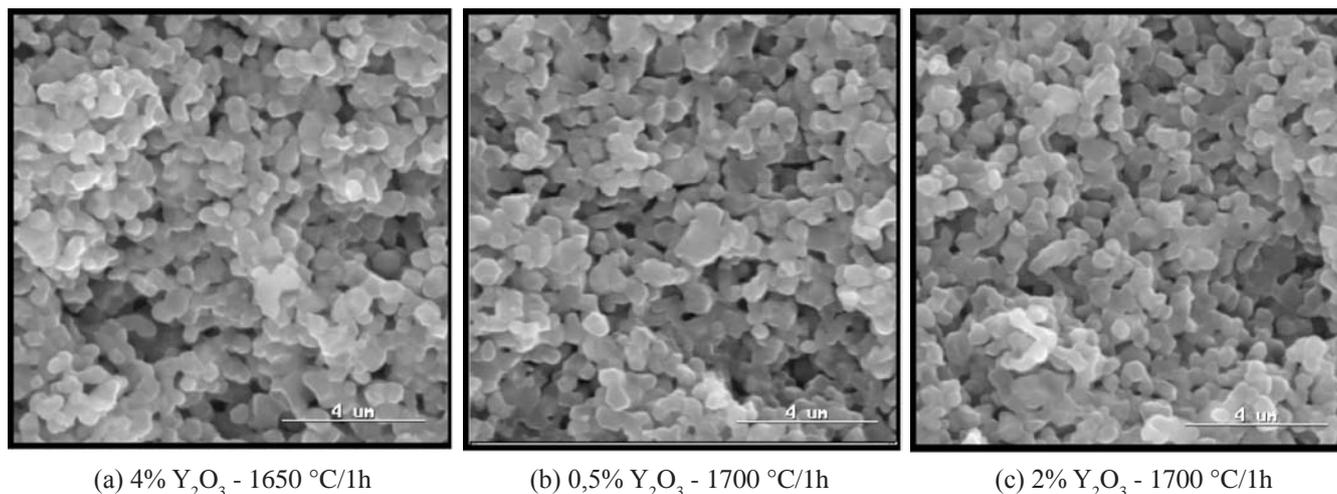


Figura 4: Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV da superfície de fratura das amostras de AlN com Y_2O_3 sinterizadas até 1700 °C.
[Figure 4: SEM secondary electron images of fracture surfaces of AlN samples with Y_2O_3 sinterized up to 1700 °C.]

YAP e YAG. A 1950 e 2000 °C observou-se na amostra com 4% de Y_2O_3 somente a fase YAP.

Os resultados da análise microestrutural da amostra de AlN puro mostraram pouca densificação microestrutural entre 1650 e 1850 °C (Figs. 3a e 3b), sendo observada somente a formação de pescoços entre as partículas. Acima

de 1850 °C, observou-se que as taxas de densificação microestrutural e de crescimento de grão aumentaram de forma significativa. Porém, a 2000 °C foi observada uma microestrutura apresentando uma quantidade considerável de poros residuais. Acima de 1900 °C observaram-se grãos com fraturas do tipo transgranular (Fig. 3c).

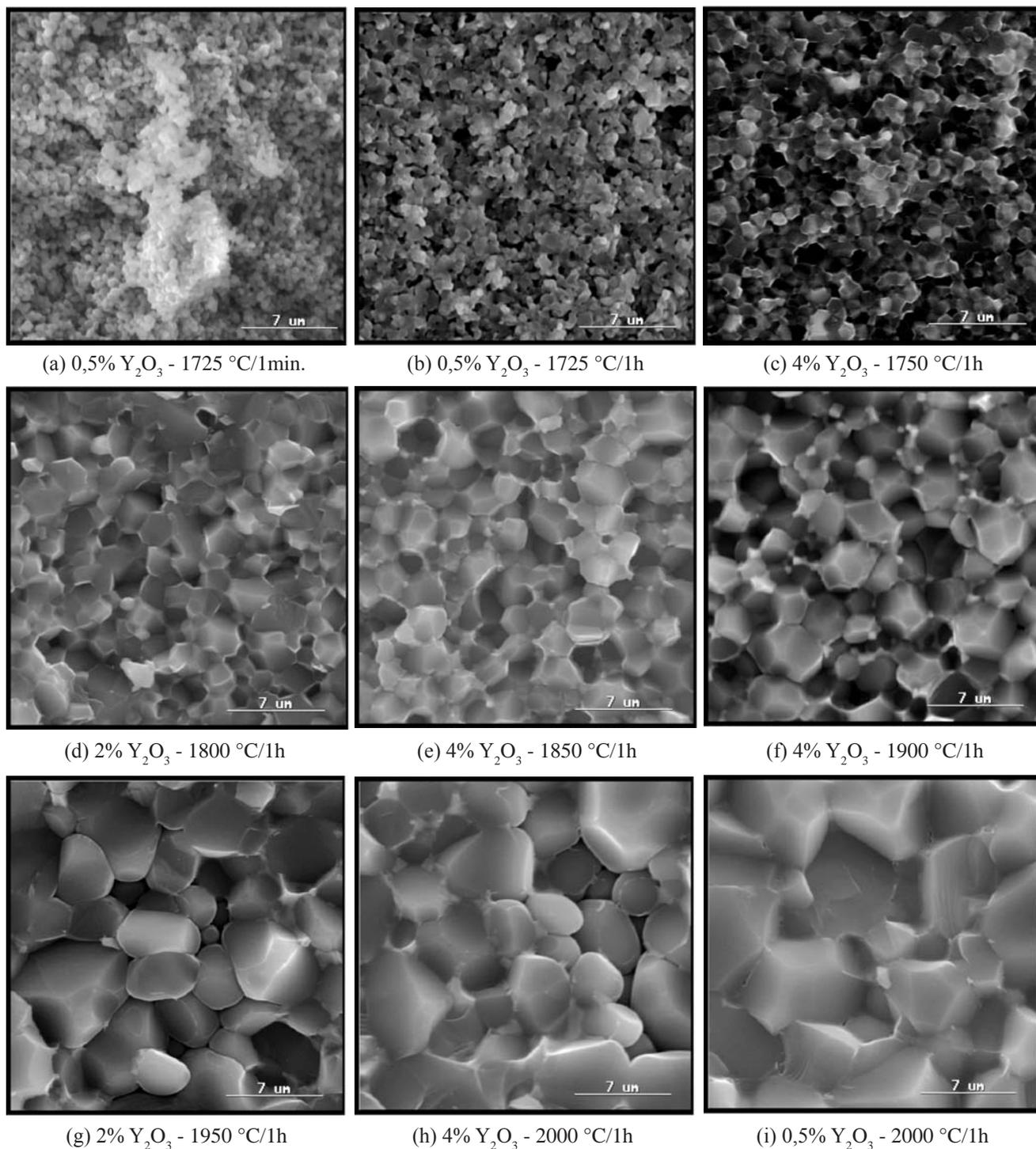


Figura 5: Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV das superfícies de fratura das amostras de AlN com Y_2O_3 sinterizadas acima de 1700 °C. [Figure 5: SEM secondary electron images of fracture surfaces of AlN with Y_2O_3 sample sintered above 1700 °C.]

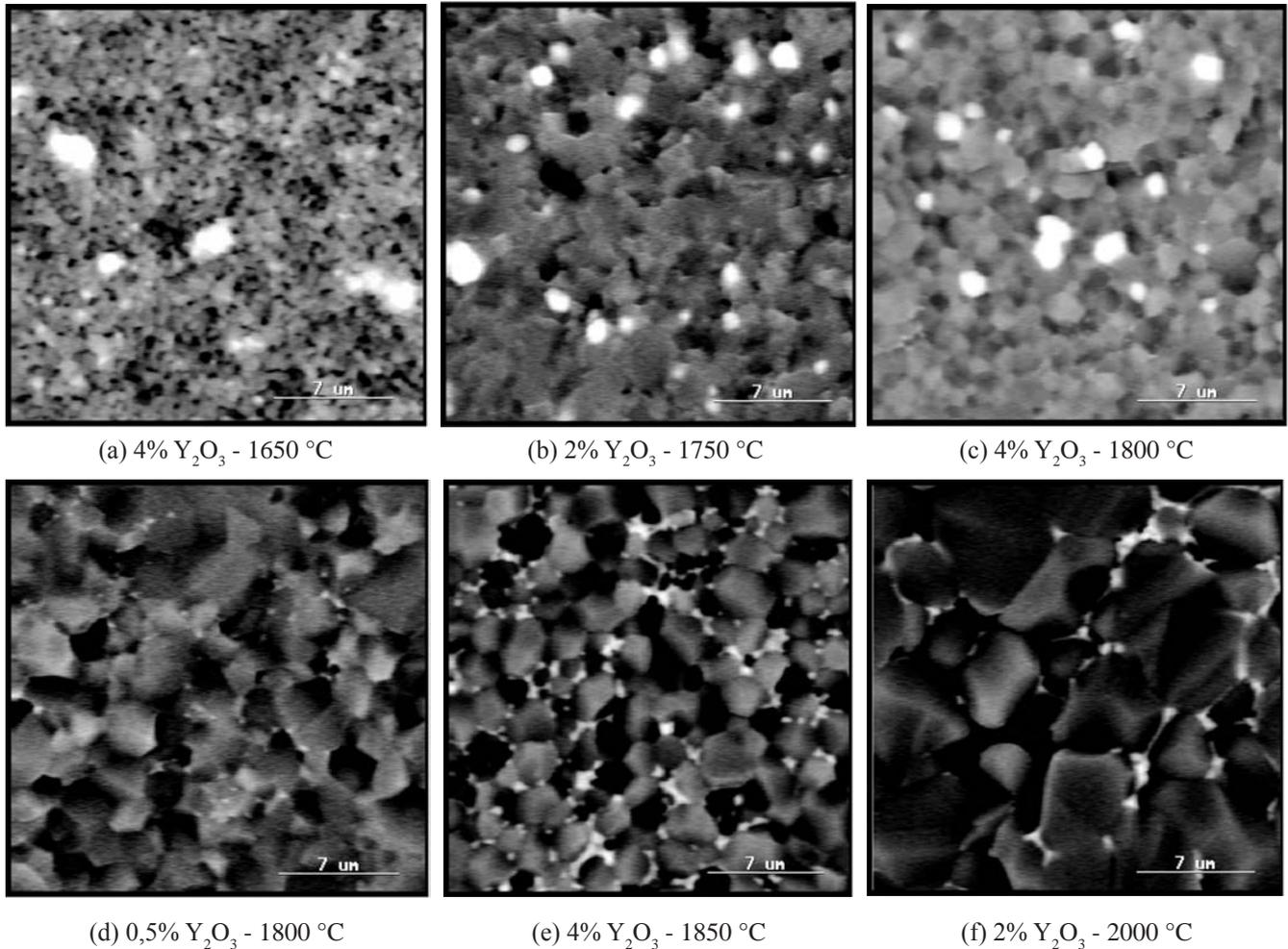


Figura 6: Imagens de elétrons retroespalhados obtidas por MEV das superfícies de fratura das amostras de AlN com Y_2O_3 .
 [Figure 6: SEM backscattered electron images of fracture surfaces of AlN sample with Y_2O_3 .]

As amostras de AlN com Y_2O_3 apresentaram uma evolução microestrutural mais rápida (Fig. 4) do que a do AlN puro, concordando com os resultados de densidade (Fig. 2). A 1650 e 1700 °C, observou-se nas amostras de AlN com Y_2O_3 somente a formação de pescoços entre as partículas dos pós de partida (Fig. 4), sendo este tipo de morfologia microestrutural similar ao da amostra de AlN puro sinterizada a 1850 °C (Fig. 3b).

Nas amostras de AlN com Y_2O_3 sinterizadas a 1725 °C por 1 min, observou-se a formação de aglomerados de partículas relativamente densos (Fig. 5a), cuja quantidade aumentou ligeiramente em função do teor de aditivo. A 1725 °C, observou-se que o aumento do tempo de sinterização (1 para 60 min) promoveu uma rápida densificação microestrutural das amostras de AlN com Y_2O_3 (Figs. 5a e 5b). As amostras de AlN com 0,5 e 4% de Y_2O_3 atingiram elevados valores de densidade (~97% DT) a 1750 °C, sendo observada uma microestrutura com poucos poros residuais (Fig. 5c). A amostra de AlN com 2% de Y_2O_3 apresentou uma evolução microestrutural ligeiramente atrasada em relação às demais

amostras com Y_2O_3 . Os grãos das amostras de AlN com 2 e 4% de Y_2O_3 se apresentaram facetados e com tendência a forma equiaxial entre 1750 e 1900 °C (Fig. 5c-f), enquanto a amostra com 0,5% de Y_2O_3 apresentou este mesmo tipo de morfologia até 2000 °C (Fig. 5i). Acima de 1900 °C, observou-se grãos com morfologia arredondada nas amostras de AlN com 2 e 4% de Y_2O_3 (Figs. 5g e 5h). Entre 1650 e 1750 °C, as amostras de AlN com Y_2O_3 apresentaram grãos com fraturas do tipo transgranular (Figs. 4 e 5c), sendo observado um crescimento de grão significativo a partir de 1725 °C (Figs. 5b-h). O aumento de temperatura causou uma mudança no tipo de fratura dos grãos, sendo observado um predomínio de fraturas intergranulares acima de 1800 °C em todas as amostras com Y_2O_3 .

A Fig. 6 mostra imagens de elétrons retroespalhados da superfície de fratura das amostras de AlN com Y_2O_3 . Entre 1650 e 1800 °C observou-se partículas relativamente grandes de segundas fases dispersas pela microestrutura das amostras de AlN com 2 e 4% de Y_2O_3 (regiões claras, Fig. 6a-c), cuja quantidade apresentou um pequeno aumento em função do

teor de aditivo. Os resultados das microanálises químicas por EDS realizadas nas partículas grandes de segunda fase (Fig. 6a-c) mostraram oxigênio, alumínio e ítrio, indicando que estas partículas são de aluminatos de ítrio. Estes resultados estão em acordo com os resultados de DRX (Tabela I). A amostra de AlN com 0,5% de Y_2O_3 não apresentou partículas grandes de segunda fase dispersas pela microestrutura em toda a faixa de temperatura estudada. Porém, observou-se finas partículas de segunda fase dispersas ao longo dos contornos de grão do AlN (regiões claras, Fig. 6d). A partir de 1850 °C, as partículas grandes de segunda fase observadas nas amostras com 2 e 4% de Y_2O_3 fundiram e se espalharam pelos contornos de grão do AlN (Fig. 6e-f).

DISCUSSÃO

Os resultados da análise microestrutural por MEV do AlN puro não mostraram evidências da formação de fase líquida em toda a faixa de temperatura estudada, apesar da indicação que em altas temperaturas (≥ 1900 °C) a densificação do AlN pode ser favorecida pela formação de fase líquida [14, 15]. As fases ALON e 27R, que também podem favorecer a densificação do AlN, não foram identificadas por DRX na amostra de AlN puro sinterizada a 1850 e 2000 °C. O teor de oxigênio no pó de AlN foi baixo (0,85% em peso) e, portanto, a quantidade de segundas fases formadas durante a sinterização deve ter ficado abaixo do limite de detecção da análise de DRX. A análise microestrutural por MEV não mostrou grãos alongados, que são característicos da fase politipóide 27R [16], indicando que esta fase não foi formada ou se apresentou em pequena quantidade ao longo dos contornos de grão. A formação de pescoços entre as partículas até 1850 °C (Fig. 3a-b) e o rápido engrossamento microestrutural (*coarsening*) acima desta temperatura (Fig. 3c) indicaram que a densificação do AlN puro ocorreu por sinterização no estado sólido na faixa de temperatura estudada.

Os resultados da análise microestrutural por MEV das amostras de AlN com Y_2O_3 mostraram somente a formação de pescoços entre as partículas até 1700 °C (Fig. 4), indicando que até esta temperatura a densificação destas amostras ocorreu por sinterização no estado sólido. Em relação ao corpo compactado, as amostras de AlN com Y_2O_3 sinterizadas a 1700 °C apresentaram um aumento médio de densidade ao redor de 20% (Fig. 2), o que corresponde a uma densificação ao redor de 45% por sinterização no estado sólido. Sakai e Iwata [7] observaram que o aumento do teor de oxigênio presente no pó de AlN favorece a sua densificação por sinterização no estado sólido devido ao aumento do seu coeficiente de autodifusão. No presente trabalho, observou-se que a adição de Y_2O_3 aumentou significativamente o coeficiente de autodifusão do AlN, pois promoveu um aumento médio de densidade ao redor de 11% em relação ao AlN puro a 1700 °C (Fig. 2). O AlN puro apresentou uma densificação na mesma proporção somente

a 1850 °C.

Entre 1650 e 1800 °C, as amostras de AlN com 2 e 4% de Y_2O_3 apresentaram partículas relativamente grandes de segunda fase dispersas pela microestrutura (Figs. 6a-c). Na literatura, observou-se que as amostras de AlN com Y_2O_3 e com terras raras sinterizadas ao redor de 1800 °C apresentaram microestruturas similares às observadas nas Figs. 6b-c [27-29]. As análises de amostras de AlN com Y_2O_3 por microscopia eletrônica de transmissão indicaram que as partículas de Y_2O_3 reagem com o óxido presente na superfície do pó de AlN, transformando-se em partículas de aluminatos de ítrio a partir de 1150 °C [23]. Estes autores indicaram que a composição dos aluminatos varia em função do teor de oxigênio no pó de AlN e do teor de aditivo usado. Outros trabalhos também observaram a formação de fases de aluminatos de ítrio em baixas temperaturas, isto é, entre 1200 e 1600 °C [14, 24, 30]. No presente trabalho, o tamanho médio das partículas grandes de segunda fase (Figs. 6b-c) foi próximo ao tamanho médio das partículas iniciais de Y_2O_3 (Figs. 1b-c). Os resultados da microanálise química por EDS e de DRX (Tabela I) mostraram que estas partículas são de aluminatos de ítrio. Estes resultados reforçam a idéia de que as partículas de Y_2O_3 se transformaram em partículas de aluminatos de ítrio durante o aquecimento até a temperatura de sinterização.

De certo modo, a presença de partículas de aluminatos de ítrio abaixo de 1725 °C era esperada (Fig. 6a), já que a temperatura eutética mais baixa do sistema ternário AlN- Al_2O_3 - Y_2O_3 é ao redor de 1720 °C [31]. No entanto, estas partículas persistiram na microestrutura das amostras de AlN com 2 e 4% de Y_2O_3 até 1800 °C (Fig. 6c). Estas partículas não apresentaram aspecto de material fundido, pois sua morfologia permaneceu praticamente a mesma entre 1650 e 1800 °C (Figs. 6a-c). A partir de 1850 °C, observou-se que estas partículas grandes fundiram e o líquido formado se espalhou e molhou os contornos de grão do AlN (Figs. 6e-f). Estes resultados indicaram que estas partículas de aluminatos de ítrio apresentam composições químicas com temperaturas eutéticas superiores a 1800 °C. Os resultados da análise de DRX mostraram que a amostra de AlN com 4% de Y_2O_3 apresentou fases mais refratárias (YAP e YAM, Tabela I) entre 1650 e 1800 °C, o que reforçou a idéia de que as partículas grandes de segunda fase não fundiram nesta faixa de temperatura porque apresentam temperaturas eutéticas superiores. Apesar da amostra de AlN com 2% de Y_2O_3 ter apresentado partículas grandes de aluminatos de ítrio entre 1650 e 1800 °C (Fig. 6b), os resultados da análise de DRX mostraram somente a presença da fase YAG nesta faixa de temperatura (Tabela I). A fase YAG apresenta um ponto eutético ($L \rightarrow YAG + \alpha-Al_2O_3$) a 1720 °C [31] ou a 1760 °C [26], indicando que esta fase deveria ter fundido acima destas temperaturas. A fase YAM pode se decompor nas fases YAG e Y_2O_3 ou em uma fase de composição não conhecida e Y_2O_3 durante o resfriamento [32]. Este resultado reforça a idéia de que as partículas grandes observadas na

amostra de AlN com 2% de Y_2O_3 são de aluminatos de ítrio mais refratários, os quais se transformaram provavelmente em YAG e Y_2O_3 durante o resfriamento. Analogamente, a fase YAG pode se decompor nas fases YAP (metaestável) e $\alpha-Al_2O_3$ [33, 34], o que justifica a presença da fase YAP à temperatura ambiente nas amostras de AlN com 2 e 4% de Y_2O_3 . Provavelmente, as fases Y_2O_3 e $\alpha-Al_2O_3$ não foram identificadas por DRX porque a quantidade destas fases ficou abaixo do limite de detecção da análise.

Os resultados da análise microestrutural mostraram evidências da formação de fase líquida nas amostras de AlN com Y_2O_3 sinterizadas a 1725 °C por 1 min. Neste caso, observou-se a presença de aglomerados de partículas relativamente densos dispersos pela microestrutura (Fig. 5a), cuja quantidade apresentou um pequeno aumento em função do teor de aditivo. A 1725 °C observou-se que o aumento do tempo de sinterização de 1 para 60 min promoveu um aumento na quantidade e no tamanho dos aglomerados de partículas (Figs. 5a-b), indicando que o estágio de rearranjo de partículas da sinterização assistida por fase líquida foi ativado. A partir de 1725 °C, observou-se que as taxas de densificação e de crescimento de grão aumentaram significativamente (Figs. 5b-d), indicando que acima desta temperatura o estágio de solução-reprecipitação da sinterização assistida por fase líquida foi ativado. Estes resultados mostraram que a partir de 1725 °C a densificação das amostras de AlN com Y_2O_3 ocorreu por sinterização assistida por fase líquida.

A amostra de AlN com 0,5% de Y_2O_3 não apresentou partículas grandes de aluminatos de ítrio dispersas pela microestrutura em toda a faixa de temperatura estudada. Nesta amostra, observou-se somente a fase YAG na faixa de temperatura em que ocorreu a densificação (1650 a 1800 °C, Fig. 2 e Tabela I). Estes resultados sugeriram que as partículas de YAG na amostra com 0,5% de Y_2O_3 fundiram ao redor de 1725 °C, ativando os mecanismos de densificação por sinterização assistida por fase líquida. Durante o resfriamento, a fase líquida, que promoveu a densificação total da amostra ao redor de 1800 °C, precipitou na forma de finas partículas ao longo dos contornos de grão do AlN (Fig. 6e). Entre 1725 e 1800 °C as amostras de AlN com 2 e 4% de Y_2O_3 também apresentaram a fase YAG junta ou não com as fases YAP e YAM (Tabela I), indicando que nesta faixa de temperatura também ocorreu a formação de fase líquida devido à fusão da fase YAG. Acima de 1800 °C a quantidade de fase líquida durante a sinterização das amostras de AlN com Y_2O_3 aumentou em função do teor de aditivo devido à fusão das partículas grandes de aluminatos de ítrio (Figs. 6e-f). Na literatura, observou-se que o aumento da fração de líquido acelera de forma significativa a densificação [35, 36]. Porém, no presente trabalho, observou-se que as curvas de densificação das amostras de AlN com Y_2O_3 foram relativamente próximas (Fig. 2), indicando que o aumento do teor de aditivo (0,5 a 4% em peso) não causou variações significativas no

comportamento de densificação. Estes resultados indicaram que a quantidade de líquido presente durante a densificação das amostras de AlN com até 4% de Y_2O_3 foi próxima, já que a quantidade de fase líquida aumentou em função do teor de aditivo após a densificação, isto é, acima de 1800 °C. Existem relatos mostrando que adições acima de 5% em peso de Y_2O_3 causaram atrasos significativos na densificação em relação às amostras de AlN com menor teor de aditivo [37, 38]. Isto deve estar relacionado com a composição das segundas fases formadas durante a sinterização, que se tornam mais refratárias à medida que se aumenta o teor de Y_2O_3 . Assim, a formação de líquido, que acelera a densificação, ocorreu somente em mais altas temperaturas, o que causou um atraso significativo na sinterização do AlN com mais de 4% de Y_2O_3 . No presente trabalho, a formação da fase YAG nas amostras de AlN com até 4% de Y_2O_3 promoveu a formação de fase líquida ao redor de 1725 °C, aumentando a taxa de densificação e, conseqüentemente, promovendo uma diminuição média ao redor de 180 °C na temperatura de sinterização do AlN (Fig. 2). Apesar da literatura indicar o uso de 3 a 5% em peso de Y_2O_3 para se obter cerâmicas de AlN com elevada condutividade térmica [19-22], observou-se no presente trabalho que uma pequena adição deste aditivo (0,5% em peso) foi suficiente para promover a densificação do AlN em menores temperaturas. Assim, estes resultados mostraram que o aumento do teor de Y_2O_3 tem como finalidade aumentar a condutividade térmica do AlN e não favorecer a sua densificação.

Supondo que todo oxigênio (0,85% em peso) esteja presente somente na superfície do pó de AlN, o teor de Al_2O_3 presente na superfície do pó é ao redor de 2% em peso. Assim, para 0,5% em peso de Y_2O_3 , a composição estequiométrica inicial prevista no diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 [26] está localizada no campo das fases $\alpha-Al_2O_3$ e YAG ($3Al_2O_3 \cdot 5Y_2O_3$), porém próxima do campo $\alpha-Al_2O_3$. Analogamente, para 2% de Y_2O_3 , a composição estequiométrica também está localizada no campo das fases $\alpha-Al_2O_3$ e YAG, porém próxima da composição da fase YAG. Para 4% de Y_2O_3 , a composição estequiométrica está localizada no campo das fases YAG e YAM ($2Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$). Neste caso, em altas temperaturas, esta composição está localizada no campo das fases YAP ($Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$) e YAM. Os resultados da análise de DRX da amostra de AlN com 0,5% de Y_2O_3 mostraram que ocorreu evaporação de Al_2O_3 em altas temperaturas (Tabela I), pois foi observado que a fase YAG presente em quase toda a faixa de temperatura estudada foi reduzida para a fase Y_2O_3 a 2000 °C. Existem vários trabalhos mostrando que o aumento da temperatura e do tempo de sinterização causa a evaporação de compostos óxidos, sendo observada uma tendência de redução das fases de aluminatos de ítrio para a fase Y_2O_3 [39-42]. No caso das amostras de AlN com 2 e 4% de Y_2O_3 , observou-se que as fases YAG e YAM podem se transformar em fases com composições químicas distintas durante o resfriamento, o que gerou dúvidas quanto a evaporação de compostos

óxidos em altas temperaturas. Porém, observou-se uma leve tendência de evaporação de segundas fases em função do aumento da temperatura de sinterização nestas amostras.

Existem alguns trabalhos mostrando que o uso de aditivos de sinterização com larga distribuição granulométrica em relação ao material base (matriz) geram poros grandes que atrasam de forma significativa a densificação [43-46]. Estes autores observaram que as partículas grandes de aditivo fundem durante o aquecimento até a temperatura de sinterização. O líquido formado pela fusão destas partículas grandes migra por efeito de capilaridade entre os grãos mais finos, deixando os sítios antes ocupados por estas partículas vazios. Nas amostras de AlN com 2 e 4% de Y_2O_3 , observou-se que o líquido formado pela fusão das partículas grandes de aluminatos de ítrio se espalhou pela microestrutura (Fig. 6e), promovendo um aumento na espessura dos contornos de grão do AlN. Estes resultados mostraram que o líquido formado em altas temperaturas (> 1800 °C) causou um novo rearranjo dos grãos na microestrutura, redistribuindo-os de forma a ocupar todos os espaços vazios, o que evitou a formação de poros grandes. Acima de 1850 °C, as amostras com contornos de grão mais espessos apresentaram poros entre os grãos (Figs. 5g-h e 6f). Estes resultados indicaram que as segundas fases presentes nos contornos de grão evaporaram em altas temperaturas, o que deixou espaços vazios (poros) entre os grãos. A amostra de AlN com 0,5% de Y_2O_3 não apresentou este tipo de poro na mesma faixa de temperatura porque a espessura do seu contorno de grão foi mais fina (Figs. 5i e 6d). O crescimento de grão e a evaporação de segundas fases promoveram o deslocamento do restante das segundas fases para a região do ponto triplo (Fig. 6f). O aumento da temperatura de sinterização até 2000 °C não foi o suficiente para eliminar estes poros devido às baixas taxas de difusão na região porosa. Neste caso, as ausências de fase líquida e de contato entre os grãos foram as responsáveis pela diminuição da taxa de difusão na região porosa, o que restringiu o crescimento de grão por acomodação de forma nestas regiões. Apesar dos resultados da análise de DRX não esclarecerem a ocorrência de evaporação de segundas fases nas amostras de AlN com 2 e 4% de Y_2O_3 (Tabela I), os resultados da análise microestrutural indicaram que pode ter ocorrido a evaporação de segundas fases em altas temperaturas nestas amostras.

CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que a densificação das amostras de AlN com até 4% de Y_2O_3 ocorreu por sinterização no estado sólido até 1700 °C. Acima desta temperatura, a sinterização destas amostras ocorreu por sinterização assistida por fase líquida. A fase YAG foi a responsável pela formação de líquido ao redor de 1725 °C nas amostras de AlN com até 4% de Y_2O_3 , o que aumentou significativamente a taxa de densificação destas amostras em relação ao AlN puro. A quantidade de fase líquida, que favorece a densificação,

aumentou em função do teor de aditivo somente após a densificação total das amostras, devido à fusão das partículas grandes refratárias de aluminatos de ítrio (YAP e YAM) em altas temperaturas (>1800 °C). Assim, o aumento do teor de Y_2O_3 (0,5 a 4% em peso) não causou variações significativas no comportamento de densificação do AlN porque a quantidade de fase líquida foi próxima na faixa de temperatura em que ocorreu a densificação. A adição de apenas 0,5% em peso de Y_2O_3 aumentou significativamente a sinterabilidade do AlN, abaixando sua temperatura de sinterização em média 180 °C. O uso de Y_2O_3 com larga distribuição granulométrica em relação ao AlN não causou a formação de poros grandes. Os resultados mostraram uma tendência de evaporação de compostos óxidos nas amostras de AlN com Y_2O_3 sinterizadas em altas temperaturas, isto é, acima de 1850 °C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de S. Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro (Projetos 01/03968-9 e 02/02035-1). Um dos autores agradece o apoio do CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] Y. Baik, R. A. L. Drew, *Key Eng. Mater.* **122-124** (1996) 553.
- [2] L. M. Sheppard, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **69**, 11 (1990) 1801.
- [3] C. Greskovich, J. H. Rosolowski, *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 7-8 (1976) 336.
- [4] S. Prochazka, C. F. Bobik, *Proc. Fifth Int. Conf. on Sintering and Related Phenomena*, Eds.: G. C. Kuczynski, *Mater. Sci. Res., Indiana*, **13** (1979) 321.
- [5] M. -C. Wang, C. -C. Yang, N. -C. Wu, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **10**, 108 (2000) 869.
- [6] P. Bowen, J. G. Highfield, A. Mocellin, T. A. Ring, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3 (1990) 724.
- [7] T. Sakai, M. Iwata, *J. Mater. Sci.* **12** (1977) 1659.
- [8] H. Tanigushi, S. Kikutani, N. Kuramoto, *Proc. 4th Int. Symp. Sci. and Techn. of Sintering*, Eds.: S. Somiya, M. Shimada, M. Yoshimura, Elsevier Science Publishers Ltd., Tokyo, **2** (1988) 956.
- [9] Y. -W. Park, S. -C. Choi, *Third Euro-Ceramic*, Eds.: P. Duran, J. F. Fernandes, Faenza Editrice Ibérica, Spain, **1** (1993) 955.
- [10] Y. Kurokawa, K. Utsumi, H. Takamizawa, *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, 7 (1988) 588.
- [11] K. Watari, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **109**, 1 (2001) S7.
- [12] G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids* **34** (1973) 321.
- [13] T. Sakai, M. Kuriyama, T. Inukai, T. Kizima, *Yogyo-Kyokai-Shi.* **86**, 4 (1978) 174.
- [14] N. Hashimoto, H. Yoden, S. Deki, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 8 (1992) 2098.

- [15] R. A. L. Drew, Y. Baik, M. Entezarian, *Mater. Sci. Forum.* **325-26** (2000) 249.
- [16] J. W. McCauley, N. D. Corbin, *J. Am. Ceram. Soc.* **62**, 9-10 (1979) 476.
- [17] K. Komeya, H. Inoue, A. Tsuge, *Yogyo-KyoKai-Shi.* **89**, 6 (1981) 330.
- [18] N. Kuramoto, H. Taniguchi, I. Aso, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **68**, 4 (1989) 883.
- [19] A.V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 11 (1989) 2031.
- [20] H. Buhr, G. Müller, H. Wiggers, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 4 (1991) 718.
- [21] P. S. de Baranda, A. K. Knudsen, E. Ruh, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 7 (1994) 1846.
- [22] A. M. Hundere, M. -A. Einarsrud, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996) 899.
- [23] C. Koestler, H. Bestgen, A. Roosen, W. Boecker, *Third Euro-Ceramic, Eds.: P. Duran, J.F. Fernandes, Faenza Editrice Ibérica, Spain*, **1** (1993) 913.
- [24] K. Watari, M. E. Brito, M. Yasuoka, M. C. Valecillos, S. Kanzaki, *J. Ceram. Soc. Jpn* **103**, 9 (1995) 891.
- [25] M. Tajika, W. Rafaniello, K. Niihara, *Mater. Lett.* **46** (2000) 98.
- [26] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, *Phase Diagram for Ceramists. Am. Ceram. Soc. (1964) Fig. 2344.*
- [27] P. S. de Baranda, A. K. Knudsen, E. Ruh, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 7 (1994) 1846.
- [28] M. Kasori, F. Ueno, *J. Eur. Ceram. Soc.* **15** (1995) 435.
- [29] T. B. Jackson, A. V. Virkar, K. L. More, R. B. Dinwiddie Jr, R. A. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 6 (1997) 1421.
- [30] L. Qiao, H. Zhou, H. Xue, S. Wang, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 61.
- [31] K. Shinozaki, Y. Sawada, N. Mizutani, *Ceram. Trans.* **71** (1996) 307.
- [32] H. Yamane, M. Omori, A. Okubo, T. Hirai, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 9 (1993) 2382.
- [33] J. L. Caslavsky, D. J. Viechnicki, *J. Mat. Sci.* **15** (1980) 1709.
- [34] S. Wang, T. Akatsu, Y. Tanabe, E. Yasuda, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 39.
- [35] W. D. Kingery, *J. Appl. Phys.* **30**, 3 (1959) 301.
- [36] O. -H. Kwon, G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 2 (1990) 275.
- [37] J. Jarrige, K. Bouzouita, C. Doradoux, M. Billy, *J. Eur. Ceram. Soc.* **12** (1993) 279.
- [38] N. H. Kim, Q. D. Fun, K. Komeya, T. Meguro, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 10 (1996) 2645.
- [39] A. M. Hundere, M. -A. Einarsrud, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996) 899.
- [40] J. Jarrige, J. P. Lecompte, J. Mullot, G. Müller, *J. Eur. Ceram. Soc.* **17** (1997) 1891.
- [41] C. -F. Chen, M. E. Perisse, A. F. Ramirez, N. P. Padture, H. M. Chan, *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 1595.
- [42] Y. -D. Yu, A. M. Hundere, R. Hoier, R. E. Dunin-Borkowski, M. -A. Einarsrud, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 247.
- [43] A. L. Molisani, "Sinterização de nitreto de alumínio com compostos contendo cálcio", *Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo* (2004).
- [44] R. M. German, *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press, New York (1985) 65.
- [45] J. -J. Kim, B. -K. Kim, B. -M. Song, D. -Y. Kim, D. N. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 10 (1987) 734.
- [46] S. -M. Lee, S. -J. L. Kang, *Acta Mater.* **46**, 9 (1998) 3191.
- (*Rec. 02/06/2005, Ac. 30/09/2005*)