

Efeitos do carbono na evolução de segundas-fases e na densificação do nitreto de alumínio com Y_2O_3

(Effects of carbon on second-phase evolution and densification of aluminum nitride with Y_2O_3)

A. L. Molisani¹, H. Goldenstein¹, H. N. Yoshimura²

¹Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo, Av. Prof. Mello Moraes 2463, S. Paulo, SP 05508-900

²Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia 166, Santo André, SP 09210-170

humberto.yoshimura@ufabc.edu.br, amolisani@gmail.com

Resumo

Foi investigado o efeito da adição do carbono na evolução de segundas-fases e na densificação do AlN com 4% em massa de Y_2O_3 . A mudança de composição da segunda-fase do AlN com Y_2O_3 foi induzida pela adição de 0,5% e 1,0% em massa de carbono. A sinterização sob atmosfera de nitrogênio foi realizada em forno com elemento resistivo de tungstênio entre 1650 °C e 1850 °C. A evolução de segunda-fase mostrou uma tendência para formar fases mais ricas em ítrio com o aumento do teor de carbono, o que atrasou a densificação do AlN com Y_2O_3 devido ao aumento da temperatura de formação de fase líquida. O efeito prejudicial causado pela adição de carbono diminuiu com o aumento da temperatura de sinterização, pois todas as amostras atingiram quase completa densificação após sinterização a 1800 °C. A adição de carbono induziu uma evaporação significativa de compostos durante a sinterização, mas o comportamento de densificação foi pouco influenciado pela redução na fração de fase líquida existente na temperatura de sinterização e pelo gás aprisionado no interior dos poros fechados.

Palavras-chave: AlN, Y_2O_3 , carbono, sinterização, segundas-fases.

Abstract

The effect of carbon addition on the second-phases evolution and on the densification of AlN with 4wt.% Y_2O_3 was investigated. The change of second-phase composition of AlN with Y_2O_3 was induced by the addition of 0.5wt.% and 1.0wt.% carbon. Sintering under nitrogen atmosphere was performed in tungsten heated furnace between 1650 °C and 1850 °C. The second-phase evolution had a tendency to form Y-richer phases with increasing carbon content, which delayed the densification of AlN with Y_2O_3 due to the increase of liquid-phase formation temperature. The harmful effect caused by the addition of carbon was diminished with increasing sintering temperature, since all samples achieved almost full densification after sintering at 1800 °C. The addition of carbon induced significant evaporation of compounds during sintering, but the densification behavior was little influenced by the reduction in liquid-phase fraction formed at sintering temperature or the entrapped gas inside the closed pores.

Keywords: AlN, Y_2O_3 , carbon, sintering, second-phases.

INTRODUÇÃO

A cerâmica de nitreto de alumínio (AlN) tem potenciais aplicações como substrato e material de encapsulamento para dispositivos eletrônicos, pois apresenta alta condutividade térmica, elevada resistência à ruptura dielétrica, baixas perdas em alta frequência, elevada resistividade elétrica e coeficiente de expansão térmica ($4,4 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ entre 20 °C e 200 °C) próximo daquele do silício ($3,2 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ entre 20 °C e 200 °C), que é um dos principais materiais usados pela indústria de microeletrônica para a fabricação de *chips* [1, 2]. Além disso, apresenta boas propriedades mecânicas, próximas das cerâmicas de alumina [3, 4]. Assim, a cerâmica de AlN é uma excelente candidata para substituir as cerâmicas de alumina (Al_2O_3) e berília (BeO) na fabricação de dispositivos semicondutores. Adicionalmente, o AlN

pode ser empregado na fabricação de absorvedor de calor (*heat sink*), espalhador de calor para laser, ferramenta de corte, componente para sistema óptico-eletrônico e cadinho de fundição [2].

A superfície das partículas do pó de AlN apresenta uma camada de óxido amorfo ou hidróxido de alumínio [5, 6], decorrente da reação de hidrólise causada pela umidade do meio ambiente. Durante a sinterização, o oxigênio desta camada entra em solução sólida na rede cristalina do AlN, o que leva à formação de vacâncias de alumínio devido à compensação de carga gerada pela substituição de nitrogênio por oxigênio [7]. A presença de vacâncias de alumínio melhora a densificação do AlN devido ao aumento de seu coeficiente de autodifusão [1, 2]. Por outro lado, a condutividade térmica é diminuída drasticamente com o aumento da concentração de vacâncias de alumínio, pois os

fônons, responsáveis pela condução de calor em materiais cerâmicos, têm seu livre caminho médio diminuído pela interação fônon-vacância [2, 8].

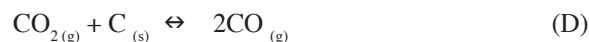
Inicialmente, os aditivos de sinterização foram usados para promover a densificação do AlN em menores temperaturas por sinterização via fase líquida [9], pois é difícil ocorrer densificação nesta cerâmica devido à sua natureza covalente. Adicionalmente, sua condutividade térmica melhorou significativamente com o uso de aditivos de sinterização, pois o aditivo reage com o oxigênio (na forma de Al_2O_3) da superfície das partículas de AlN, formando segundas-fases de aluminato [10]. Deste modo, o oxigênio é incorporado às segundas-fases de contorno de grão, o que evita ou minimiza sua solubilização na rede cristalina do AlN. Os óxidos de alcalinos terrosos e de terras raras são usados habitualmente como aditivos de sinterização, mas a ítria (Y_2O_3) se tornou mais popular porque o AlN preparado com este aditivo pode apresentar elevados valores de condutividade térmica (180-230 W/mK) [2].

A cerâmica de AlN é freqüentemente sinterizada em forno com elemento resistivo de grafita e sob atmosfera de gás nitrogênio. Deste modo, estabelece-se uma atmosfera de nitrogênio parcialmente redutora durante a sinterização, que é considerada como um dos mecanismos responsáveis pela melhora da condutividade térmica do AlN [11-15]. A atmosfera redutora promove a desoxidação das fases de contorno de grão, o que melhora a condutividade térmica devido à “limpeza” (*cleanness*) da microestrutura por meio da diminuição da fração de segundas-fases de baixa condutividade térmica [11, 15-18]. Embora haja um consenso para utilizar uma atmosfera redutora na otimização da condutividade térmica do AlN com Y_2O_3 , observou-se que a presença de uma atmosfera fortemente redutora pode inibir a densificação e, assim, diminuir drasticamente a condutividade térmica [18]. Há procedimentos comumente usados para impedir a formação de uma atmosfera excessivamente redutora, tais como [18]: utilização de cadinho de nitreto de boro (BN) ou cadinho de grafita com uma camada protetora de pó de nitreto de boro (BN) ou de pó de AlN.

Algumas reações químicas, que descrevem o processo de desoxidação e nitretação das segundas-fases durante a sinterização sob atmosfera redutora de monóxido de carbono, foram propostas para o AlN com Y_2O_3 [11]:



Parte do gás CO_2 produzido durante o processo de desoxidação das segundas-fases (reações A a C) pode ser convertida em gás CO devido à presença de carbono proveniente da grafita do cadinho e do elemento de aquecimento do forno. Deste modo, a atmosfera redutora pode ser mantida durante a sinterização por meio da reação:



Alguns trabalhos propuseram que, durante a sinterização sob atmosfera redutora, as fases de aluminato de ítrio presentes no interior do corpo consolidado podem ser decompostas em Al_2O_3 e Y_2O_3 e, então, ao migrarem para a superfície do corpo sofrem desoxidação e nitretação, conforme previsto pelas reações A e C [15].

Outra forma utilizada para aumentar a condutividade térmica do AlN com Y_2O_3 é o uso de pó de grafita ou de negro de fumo como aditivo de sinterização [12, 18, 19]. O aumento da condutividade térmica é decorrente da diminuição da fração de segundas-fases, que ocorre devido ao processo de desoxidação por carbono. Yan *et al.* [20] propuseram que o carbono reage preferencialmente com o oxigênio (na forma de Al_2O_3) presente na superfície do pó de AlN (reação E), pois o Y_2O_3 é mais estável termodinamicamente do que o Al_2O_3 . Outros trabalhos também indicaram que a adição de carbono induz a desoxidação da superfície do pó de AlN por meio da reação [19, 21]:



Como o Al_2O_3 é essencial para formar a fase líquida e promover a densificação do AlN, Yan *et al.* [20] propuseram que há uma condição limite que possibilita a densificação do AlN com Y_2O_3 na presença de carbono, dada pela razão molar entre o carbono adicionado e o teor de oxigênio do pó de AlN. Segundo os autores [20], a densificação do AlN somente ocorre na condição em que a razão C/O é menor do que 1, já que na condição $\text{C/O} > 1$ todo o Al_2O_3 reage com o carbono (reação E) e não há alumina remanescente para reagir com o Y_2O_3 para formar aluminatos de ítrio de baixo ponto de fusão. Neste caso, observa-se que o aumento do teor de carbono induz à diminuição da fração de Al_2O_3 presente no pó de AlN, o que resulta na formação de aluminatos mais ricos em Y_2O_3 ou na completa inibição da formação de aluminatos de ítrio.

Por outro lado, foi proposto que o processo de desoxidação e nitretação durante a sinterização do AlN com adição simultânea de Y_2O_3 e C pode ocorrer de acordo com as reações E a G [12]:



Neste mecanismo considera-se que a formação dos aluminatos de ítrio ocorre antes da desoxidação e nitretação do Al_2O_3 (reação E) ou ocorre simultaneamente com a reação E [12]. Em seguida, os aluminatos de ítrio são desoxidados pelo carbono, conforme as reações F e G. Neste caso, a formação dos aluminatos de ítrio ocorre independente da adição ou não de carbono, o que difere do mecanismo proposto em [20]. Estes resultados mostram que o mecanismo de evolução das segundas-fases durante

a sinterização do AlN com adição simultânea de Y_2O_3 e C não está completamente estabelecido. Assim, o objetivo deste trabalho é investigar o mecanismo de evolução das segundas-fases do AlN com Y_2O_3 , onde a mudança de composição é induzida pela adição de pó de grafita. Além disso, é investigado o efeito da composição das segundas-fases na densificação do AlN com Y_2O_3 .

EXPERIMENTAL

As matérias-primas usadas na preparação dos corpos sinterizados foram: pó de nitreto de alumínio (AlN, grau F, Tokuyama Soda, Japão), pós de Y_2O_3 (Aldrich Chem. Co., Alemanha) e de grafita (C, grafite de lubrificação, Brasil) como aditivos de sinterização, polietileno glicol (PEG, Nacalai Tesque, Japão) como ligante, álcool isopropílico PA como meio de mistura, e suspensão de nitreto de boro (BN, Union Carbide, EUA), aplicado como revestimento do cadinho. Quatro composições de pós foram investigadas (% em massa): 1) AlN sem aditivo, 2) AlN com 4% Y_2O_3 (amostra 4Y), 3) AlN com 4% Y_2O_3 e 0,5% de C (amostra 4Y05C), e 4) AlN com 4% Y_2O_3 e 1,0% de C (amostra 4Y1C). Os pós de partida foram misturados em álcool isopropílico para evitar o problema de hidrólise do pó de AlN em ambiente aquoso. A dispersão de pós foi preparada em recipiente cilíndrico de material polimérico com 300 mL de álcool isopropílico, 2% em massa de PEG e 250 g de esferas de material polimérico (diâmetro 6 mm) para 100 g de material sólido. A mistura da dispersão de pós foi realizada em um moinho de bolas (Yamato, UB32, Japão) com velocidade de 80 rpm por 24 h. A secagem foi realizada em uma placa quente a 100 °C por 12 h e a granulação foi realizada em peneira com tela de náilon de 80 mesh. A conformação foi realizada em duas etapas: prensagem uniaxial com pressão de 10 MPa por 30 s (Gardelin, Brasil) seguida de prensagem isostática a frio com pressão de 150 MPa por 15 s (Yuken Rubber Press, YRDW-26-100-R, Japão). O corpo compactado apresentou aproximadamente 15 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. A sinterização foi realizada entre 1650 °C e 1850 °C por 1 h sob fluxo de gás nitrogênio (~2 L/min) em forno com elemento resistivo de tungstênio (Nems, NM 15, Japão), com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 e 30 °C/min, respectivamente. Um patamar intermediário a 500 °C por 0,5 h foi realizado para eliminação do ligante. Para cada amostra, foram preparados três corpos-de-prova em cada temperatura de sinterização.

A densidade do corpo conformado foi determinada pelo método geométrico (a partir das medidas de dimensão e massa), enquanto a densidade do corpo sinterizado foi determinada pelo método de imersão em líquido (método de Arquimedes). A equação H foi usada para calcular a densidade dos corpos sinterizados com poros fechados, enquanto os corpos sinterizados porosos, com baixa densidade, foram recobertos (impregnados) com um esmalte cosmético (utilizado para pintar unhas) e, então, a densidade foi determinada com a equação I:

$$\rho_e = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{Liq}} \rho_{Liq} \quad (H)$$

$$\rho_e = \frac{m_{ar}}{\left(\frac{m_{ar-imp} - m_{Liq-imp}}{\rho_{Liq}} \right) - \left(\frac{m_{ar-imp} - m_{ar}}{\rho_{imp}} \right)} \quad (I)$$

onde ρ_e é a densidade calculada, m_{ar} é a massa da amostra medida ao ar, m_{Liq} é a massa da amostra medida imersa em líquido, ρ_{Liq} é a densidade do líquido (álcool isopropílico) em função da temperatura, m_{ar-imp} é a massa da amostra impregnada medida ao ar, $m_{Liq-imp}$ é a massa da amostra impregnada medida imersa em líquido e ρ_{imp} é a densidade do material usado para impregnar a amostra ($\rho_{esmalte} \approx 1,31 \text{ g/cm}^3$) [22]. Os resultados de densidade foram apresentados em porcentagem de densidade teórica (% DT), que foi calculada pela regra das misturas usando as densidades de 3,26 g/cm³ para o AlN e 5,01 g/cm³ para o Y_2O_3 . A perda de massa foi determinada pela diferença entre as massas dos corpos sinterizado e compactado, subtraindo os 2% em massa de ligante adicionado ao corpo compactado. A análise por difração de raios X (DRX) foi realizada com radiação do cobre ($Cu-K_{\alpha 1}$) e velocidade de varredura 0,5°/min em um difratômetro Rigaku RINT 2000. As análises por DRX foram realizadas nas seções transversais polidas das amostras com alta densidade. Já as amostras com baixa densidade foram moídas em um moinho de anéis de carbeto de tungstênio (Spex, Shatterbox 8500) e, então, compactadas e analisadas por DRX. Os arquivos JCPDS utilizados para identificar as fases cristalinas foram: 25-1133 (AlN), 33-0040 (YAG, $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$), 34-0368 (YAM, $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$), 33-0041 (YAP, $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$), 41-1105 (Y_2O_3) e 76-2495 (YN). Tanto superfícies de fratura como superfícies polidas dos corpos sinterizados foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Jeol, JSM 6300), sendo as microanálises químicas realizadas com um espectrômetro de energia dispersiva (EDS, Noran) acoplado ao MEV. As amostras foram recobertas com ouro em uma campânula a vácuo e, então, foram analisadas com tensão de trabalho de 15 kV.

RESULTADOS

Densidade

A densidade relativa dos corpos compactados foi de 55%DT. Os resultados de densidade relativa em função da temperatura de sinterização são apresentados na Fig. 1. O AlN sem aditivo teve pouca densificação com o aumento da temperatura de sinterização, pois atingiu somente 74%DT após sinterização a 1850 °C. A adição de 4% de Y_2O_3 (amostra 4Y) deslocou a curva de densificação do AlN para menores temperaturas. A densidade da amostra 4Y aumentou significativamente com o aumento da temperatura de sinterização, atingindo quase completa densificação após

sinterização a 1750 °C (~97%DT, Fig. 1). Esta amostra sinterizada a 1800 °C e 1850 °C alcançou densidade de 99%DT.

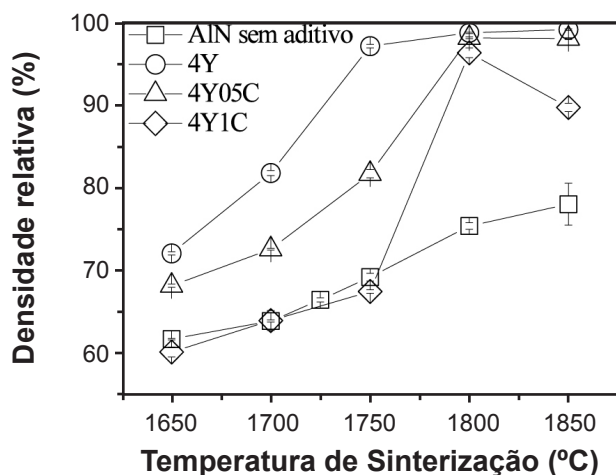


Figura 1: Densidade relativa das amostras 4Y, 4Y05C e 4Y1C em função da temperatura de sinterização.

[Figure 1: Relative density of the 4Y, 4Y05C, and 4Y1C samples as a function of the sintering temperature.]

Em relação à amostra 4Y, a adição de carbono limitou significativamente a densificação até 1750 °C (Fig. 1), sendo que as curvas de densificação foram deslocadas para maiores temperaturas de sinterização. A adição de 1% de carbono praticamente inibiu a ação efetiva do Y_2O_3 em promover a densificação do AlN entre 1650 °C e 1750 °C, pois as amostras 4Y1C e AlN sem aditivo tiveram curvas de densificação próximas nesta faixa de temperatura de sinterização (Fig. 1). Porém, a amostra 4Y1C e, também, a amostra 4Y05C atingiram quase completa densificação após sinterização a 1800 °C (~99%DT). Isto mostrou que o aumento de temperatura compensou o efeito prejudicial do carbono na densificação do AlN com Y_2O_3 . O aumento da temperatura de sinterização de 1800 °C para 1850 °C não mudou o comportamento de densificação da amostra 4Y05C (~99%DT), mas causou uma diminuição significativa de densidade na amostra 4Y1C (~98% para ~90%DT, Fig. 1).

Perda de massa

Os resultados de perda de massa em função da temperatura de sinterização são apresentados na Fig. 2. A amostra 4Y apresentou perda de massa menor que 1% entre 1650 °C e 1850 °C, o que indicou a ocorrência de pouca evaporação de compostos durante sinterização. Já as amostras 4Y05C e 4Y1C apresentaram perdas de massa significativamente maiores do que a amostra 4Y nesta faixa de temperatura. Isto mostrou que a adição de carbono causou uma evaporação significativa de compostos durante a sinterização do AlN com Y_2O_3 . A amostra 4Y05C sinterizada entre 1650 °C e 1850 °C apresentou valores de perda de massa na faixa de 2,8% a 3,7% (Fig. 2). Estes valores de perda de massa foram maiores do que o valor de perda teórica de CO_2 proveniente

da reação de oxidação de 0,5% de carbono (~ 2%). Já a amostra 4Y1C apresentou valores de perda de massa na faixa de 3,3% a 4,0% (Fig. 2), cujos valores foram abaixo ou próximos do valor de perda teórica de CO_2 proveniente da queima de 1% de carbono (~ 4%). Estes resultados indicaram que, em relação à amostra 4Y, a adição de carbono causou uma diminuição significativa na quantidade de óxidos formadores de fase líquida durante a sinterização. Após sinterização a 1800 °C, as amostras com carbono apresentaram valores próximos de perda de massa (Fig. 2), o que não aconteceu nas demais temperaturas de sinterização. Isto pode ter influenciado o comportamento de densificação das amostras com carbono, pois as duas amostras atingiram valores próximos de densidade somente na temperatura de 1800 °C (Fig. 1).

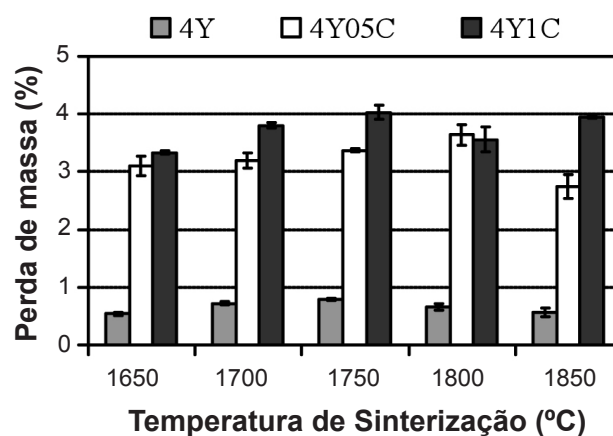


Figura 2: Perda de massa das amostras 4Y, 4Y05C e 4Y1C em função da temperatura de sinterização.

[Figure 2: Weight loss of the 4Y, 4Y05C, and 4Y1C samples as a function of the sintering temperature.]

Evolução das segundas-fases

Os resultados de DRX das amostras 4Y, 4Y05C e 4Y1C sinterizadas entre 1650 °C e 1850 °C são apresentados na Tabela I. A amostra 4Y sinterizada a 1650 °C e 1700 °C apresentou em ordem de preponderância as fases YAG, YAM e YAP. O aumento da temperatura de sinterização causou uma inversão na ordem de preponderância das segundas-fases, pois a amostra 4Y sinterizada a 1750 °C apresentou maior quantidade da fase YAP, seguida por YAG e YAM. Após sinterização a 1800 °C e 1850 °C, a amostra 4Y apresentou em ordem de preponderância somente as fases YAP e YAG (Tabela I). Embora a fase YAP seja estável somente entre 1835 °C e 1865 °C, [1] este aluminato é frequentemente identificado em amostras de AlN com Y_2O_3 [20, 23, 24].

A adição de carbono levou à formação de segundas-fases mais ricas em Y_2O_3 em relação à amostra 4Y (Tabela I). A amostra 4Y05C apresentou em ordem de preponderância as fases YAM e Y_2O_3 entre 1650 °C e 1750 °C. Nesta faixa de temperatura, a amostra 4Y1C apresentou em ordem de preponderância as fases Y_2O_3 e YN (nitreto de ítrio), o que

Tabela I - Composição das segundas-fases identificadas por DRX das amostras 4Y, 4Y05C e 4Y1C sinterizadas entre 1650 °C e 1850 °C.

[Table I - Composition of second-phases identified by XRD of the 4Y, 4Y05C, and 4Y1C samples sintered between 1650 °C and 1850 °C.]

T (°C)	Segundas-fases em ordem de preponderância		
	Amostras		
	4Y	4Y05C	4Y1C
1650	YAG, YAM, YAP	YAM, Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ , YN
1700	YAG, YAM, YAP	YAM, Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ , YN
1750	YAP, YAG, YAM	YAM, Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ , YN
1800	YAP, YAG	YAP	YAP, Y ₂ O ₃
1850	YAP, YAG	YAP	Y ₂ O ₃ , YN

Nota: YAG (3Y₂O₃.5Al₂O₃), YAM (2Y₂O₃.Al₂O₃) e YAP (Y₂O₃.Al₂O₃).

mostrou a inibição da formação de fases de aluminatos de ítrio entre 1650 °C e 1750 °C com a adição de 1% de carbono. Estes resultados indicaram que aconteceu uma evaporação preferencial de Al₂O₃ durante a sinterização até pelo menos 1750 °C. Isto está de acordo como os resultados de perda de massa (Fig. 2), que indicaram uma evaporação significativa

de compostos durante a sinterização das amostras 4Y05C e 4Y1C. O aumento da temperatura de sinterização acima de 1750 °C levou somente à formação da fase YAP na amostra 4Y05C (Tabela I). Já a amostra 4Y1C sinterizada a 1800 °C apresentou em ordem de preponderância as fases YAP e Y₂O₃ (Tabela I). Porém, esta amostra voltou a apresentar as fases Y₂O₃ e YN após sinterização a 1850 °C. Estes resultados mostraram que a amostra 4Y1C apresentou uma mudança significativa na evolução das segundas-fases (Tabela I), pois aconteceu a formação de uma fase de aluminato de ítrio após sinterização a 1800 °C, que não foi observada nas demais temperaturas de sinterização. A 1800 °C, as duas amostras com adição de carbono atingiram valores de densidade próximos daquele observado para a amostra sem carbono (Fig. 1). Os resultados indicaram que a densificação do AlN com Y₂O₃ foi favorecida pela formação de fases de aluminatos de ítrio, onde o aumento da fração de Al₂O₃ na composição destes aluminatos promoveu a densificação em mais baixas temperaturas de sinterização, como pode ser observado pela formação das fases YAG e YAM na amostra 4Y (Tabela I).

Evolução microestrutural

A Fig. 3 mostra imagens de MEV e um espectro de EDS

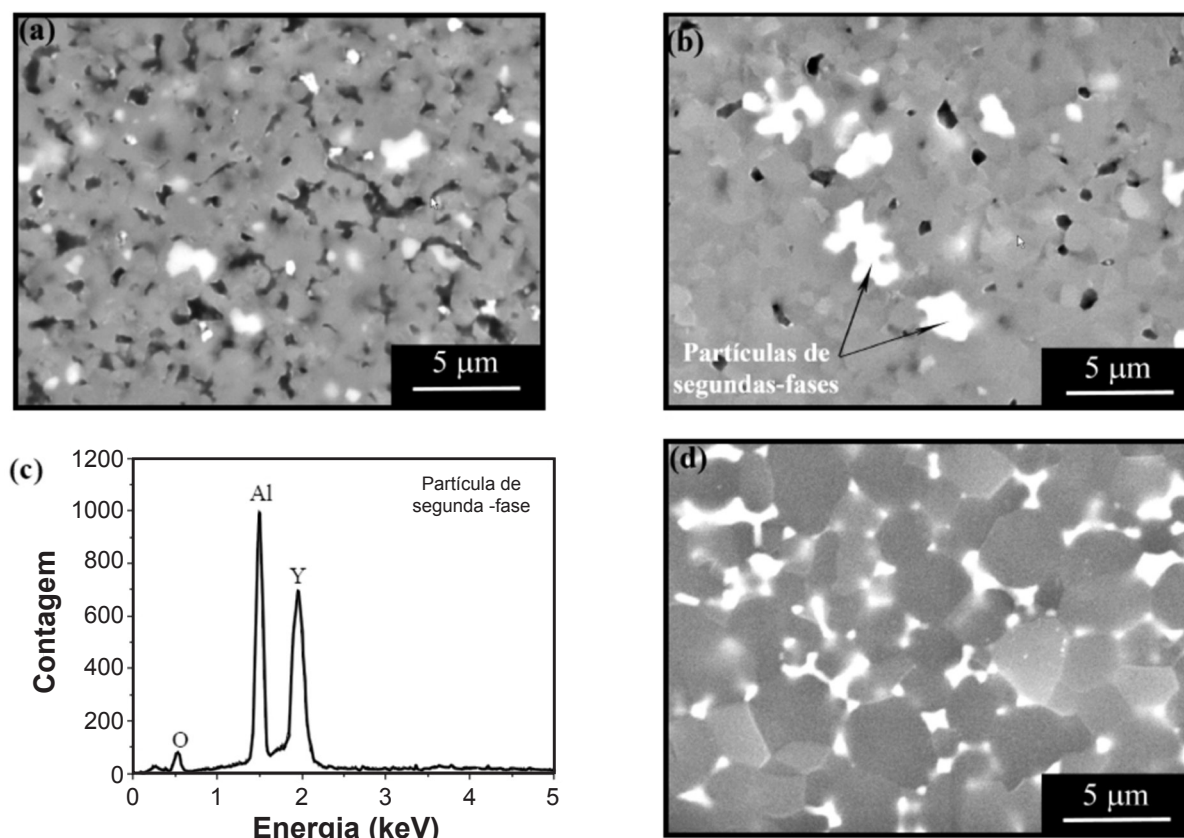


Figura 3: Imagens de MEV (elétrons secundários) das superfícies polidas da amostra 4Y sinterizada a 1700 °C (a), 1750 °C (b) e 1850 °C (d). Espectro de EDS de uma partícula de segunda-fase observada na amostra 4Y sinterizada a 1750 °C (c).

[Figure 3: SEM images (secondary electrons) of polished surfaces of the 4Y sample sintered at 1700 °C (a), 1750 °C (b), and 1850 °C (d). EDS spectrum of a second-particle observed in the 4Y sample sintered at 1750 °C (c).]

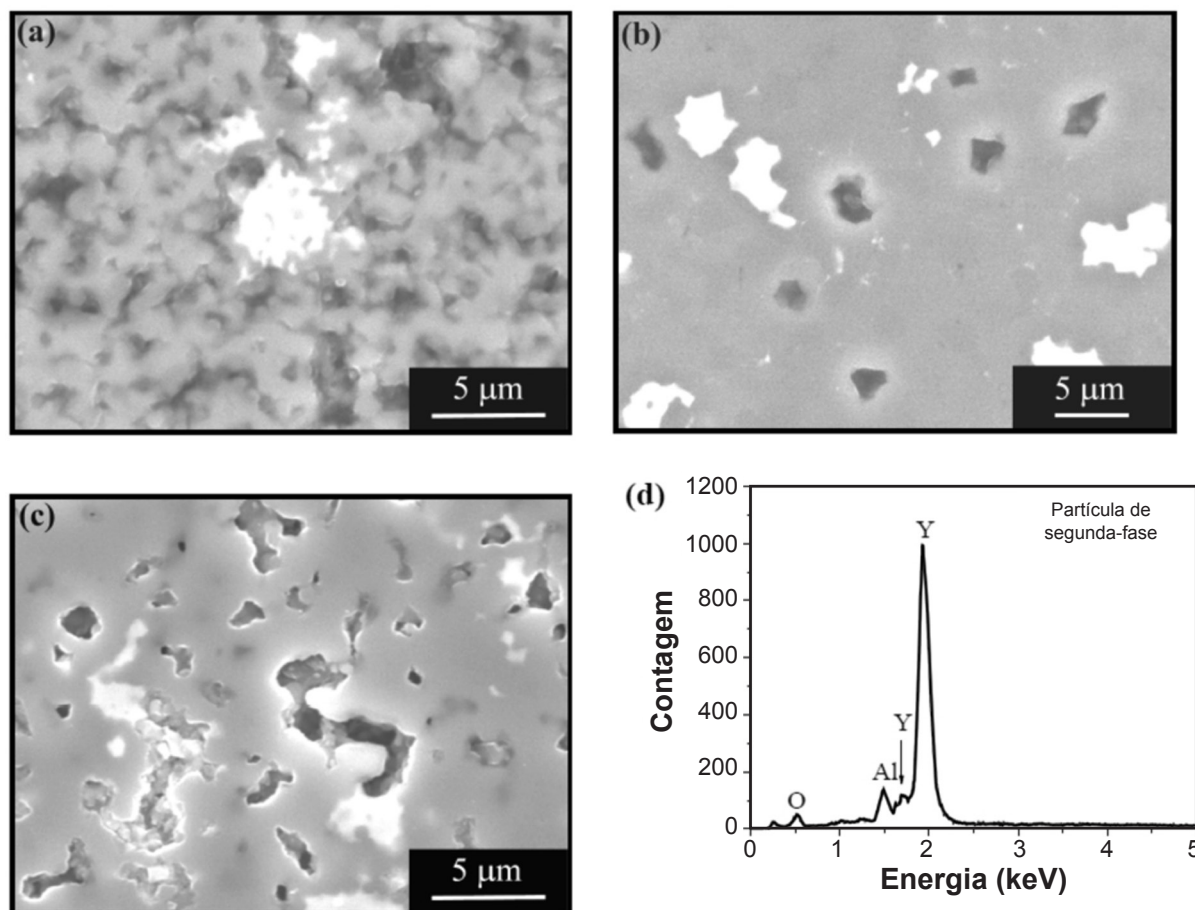


Figura 4: Imagens de MEV (elétrons secundários) das superfícies polidas das amostras com adição de carbono: amostra 4Y05C sinterizada a 1750 °C (a) e amostra 4Y1C sinterizada a 1800 °C (b) e 1850 °C (c). Espectro de EDS de uma partícula de segunda-fase observada na amostra 4Y1C sinterizada a 1750 °C (d).

[Figure 4: SEM images (secondary electrons) of polished surfaces of the samples with addition of carbon: 4Y05C sample sintered at 1750 °C (a) and 4Y1C sintered at 1800 °C (b) and 1850 °C (c). EDS spectrum of a second-phase particle observed in the 4Y1C sample sintered at 1750 °C (d).]

da amostra 4Y. Após sinterização a 1700 °C, esta amostra apresentou uma microestrutura com poros interconectados (Fig. 3a), onde se observou somente o crescimento de pescoços entre as partículas primárias de AlN, que é uma característica microestrutural associada com o estágio intermediário da sinterização no estado sólido. Nesta temperatura de sinterização, a amostra 4Y apresentou cerca de 80% DT (Fig. 1). Porém, observou-se uma microestrutura praticamente densa após sinterização a 1750 °C (Fig. 3b). Esta rápida alteração microestrutural indicou a ocorrência de densificação por sinterização via fase líquida. Isto é plausível, pois a temperatura de formação de fase líquida para o AlN com Y_2O_3 pode ocorrer a partir de aproximadamente 1720 °C, quando a fase YAG está presente [1, 2].

Partículas de segundas-fases foram observadas na amostra 4Y sinterizada entre 1650 °C e 1800 °C (Figs. 3a e 3b), como relatado em trabalhos anteriores [1, 2]. Estas partículas grandes de segundas-fases são decorrentes da utilização de pó de Y_2O_3 com distribuição granulométrica mais larga do que a do pó de AlN [1, 2]. A análise por EDS

destas partículas revelou a presença de O, Al e Y (Fig. 3c), o que mostrou serem partículas de aluminatos de ítrio, conforme resultados de DRX (Tabela I). Em trabalhos anteriores [1, 2], identificou-se que estas partículas são compostas por aluminatos de ítrio mais refratários (YAM ou YAP) do que a fase YAG. Estas partículas fundiram e penetraram (molharam) entre os grãos de AlN somente na temperatura de sinterização de 1850 °C (Fig. 3d). As amostras 4Y05C e 4Y1C sinterizadas a 1750 °C apresentaram microestruturas com poros interconectados e características típicas do estágio intermediário de sinterização no estado sólido (Fig. 4a), similares àquela observada na amostra 4Y sinterizada a 1700 °C (Fig. 3a). No entanto, estas amostras apresentaram microestruturas praticamente densas após sinterização a 1800 °C (Fig. 4b), indicando que os mecanismos de sinterização via fase líquida foram ativados nesta temperatura, o que levou a um processo de rápida densificação. Estes resultados mostraram que a adição de carbono aumentou a temperatura de formação da fase líquida, o que levou ao atraso na densificação do AlN com Y_2O_3 . Porosidade residual foi observada nas amostras

4Y05C e 4Y1C sinterizadas a 1800 °C (Fig. 4b), o que explica a pequena diferença de densidade entre as amostras sem e com carbono sinterizadas a 1800 °C (Fig. 1). Acima desta temperatura de sinterização, a amostra 4Y05C continuou com uma microestrutura densa, mas a amostra 4Y1C apresentou um aumento significativo de poros (Fig. 4c), que resultou na sua diminuição de densidade entre 1800 °C e 1850 °C (Fig. 1).

Partículas grandes de segundas-fases também foram observadas nas amostras 4Y05C e 4Y1C sinterizadas até 1800 °C (Figs. 4a e 4b). Na amostra 4Y05C, as partículas de segundas-fases exibiram espectros de EDS similares ao observado na amostra 4Y (Fig. 3c), além de mostrar a mesma tendência para penetrar entre os grãos de AlN na temperatura de sinterização de 1850 °C (Fig. 3d), indicando serem de fases YAM ou YAP, conforme resultados da análise por DRX (Tabela I). Entretanto, a amostra 4Y1C continuou a apresentar partículas grandes de segundas-fases acima de 1800 °C (Fig. 4c). A análise por EDS das partículas de segundas-fases da amostra 4Y1C revelou a presença de alto teor de Y e baixos teores de O e Al (Fig. 4d), o que indicou serem de fase Y_2O_3 , possivelmente de partículas originais não reagidas durante a sinterização, conforme resultados de DRX (Tabela I), exceto quando sinterizada a 1800 °C, pois nesta temperatura o espectro de EDS foi similar àquele obtido para as amostras 4Y e 4Y05C (Fig. 3c). Estes resultados indicaram que a densificação da amostra 4Y1C foi limitada acima de 1800 °C (Figs. 1 e 4c) devido à presença de fases Y_2O_3 e YN (Tabela I) mais refratárias do que os aluminatos de ítrio.

DISCUSSÃO

Evolução das segundas-fases

Em trabalho anterior verificou-se que o AlN com Y_2O_3 , quando sinterizado sob atmosfera não redutora, apresenta indícios significativos de evaporação de segundas-fases somente acima de 1900 °C [1]. Foi indicado que os compostos Al_2O_3 e Y_2O_3 podem evaporar durante a sinterização do AlN sob atmosfera não redutora, mas a taxa de evaporação do Al_2O_3 aumenta mais rápido com a temperatura, principalmente acima de 1850 °C [23]. Deste modo, a evolução de segundas-fases do AlN com Y_2O_3 sinterizado sob atmosfera não redutora mostra uma tendência para formar fases mais ricas em Y_2O_3 com o aumento da temperatura de sinterização, como observado na amostra 4Y (Tabela I). Os resultados do presente trabalho (amostra 4Y, Tabela I), bem como os reportados [1, 23], mostraram que as amostras sinterizadas em altas temperaturas tendem a apresentar segundas-fases com composição igual ou próxima da fase YAP. Como esta fase é mais estável do que os demais aluminatos (YAG e YAM) acima de 1835 °C [25], pode-se dizer que, durante a sinterização do AlN em altas temperaturas, a fase líquida tende a perder mais Al_2O_3 para atingir uma composição próxima da fase YAP. A evaporação preferencial de Al_2O_3 pode acontecer durante a sinterização do AlN com Y_2O_3 , pois a pressão parcial de oxigênio do Al_2O_3

é maior do que aquela observada para o Y_2O_3 [12, 20]. Estes resultados indicaram que, independente do tipo de atmosfera de sinterização (redutora ou não), pode ocorrer evaporação de compostos, principalmente durante a sinterização em altas temperaturas (> 1800 °C). Porém, a evaporação de compostos foi considerada baixa, já que os valores de perda de massa da amostra 4Y sinterizada entre 1650 °C e 1850 °C foram menores do que 1% (Fig. 2).

Durante a sinterização do AlN com Y_2O_3 sob atmosfera redutora, o processo de desoxidação das segundas-fases tem sido proposto para ocorrer pela desoxidação e nitretação inicial dos aluminatos de ítrio, seguida pela desoxidação e nitretação das fases remanescentes (Al_2O_3 e Y_2O_3), conforme sugerido pelas reações A a C. Quando pó de grafita ou de negro de fumo é usado como aditivo de sinterização, o processo de desoxidação e nitretação do AlN com Y_2O_3 pode proceder de acordo com a reação E [19, 20] ou de acordo com as reações E a G [12]. No presente trabalho, propõe-se um mecanismo alternativo para o processo de desoxidação por carbono e nitretação dos compostos durante a sinterização do AlN com Y_2O_3 . Com base nos resultados de DRX (Tabela I), observa-se que o mecanismo de desoxidação e nitretação do AlN com adição simultânea de Y_2O_3 e C pode proceder de acordo com as reações E e G. Para a amostra 4Y05C sinterizada entre 1650 °C e 1750 °C, observou-se a presença das fases YAM e Y_2O_3 (Tabela I), o que sugere que a adição de 0,5% de C causou a desoxidação de parte do Al_2O_3 contido no pó de AlN (reação E), resultando na formação de um aluminato rico em Y_2O_3 (YAM) e na presença de Y_2O_3 não reagido. Porém, quando se adicionou 1% de carbono, observaram-se as fases Y_2O_3 e YN após a sinterização entre 1650 °C e 1750 °C (amostra 4Y1C, Tabela I), o que indicou que a adição em excesso de carbono causou a completa desoxidação e nitretação do Al_2O_3 contido no pó de AlN (reação E), bem como a parcial desoxidação e nitretação do Y_2O_3 adicionado (reação G). Isto mostra que o processo de desoxidação da superfície do pó de AlN ocorre antes da reação entre Al_2O_3 e Y_2O_3 para formação dos aluminatos de ítrio, diferente de mecanismo proposto [12]. Portanto, a reação F não é prevista para acontecer durante a sinterização do AlN com adição simultânea de Y_2O_3 e C.

Densificação

Em relação ao AlN sem aditivo, a adição de 4% de Y_2O_3 (amostra 4Y) deslocou a curva de densificação para menores temperaturas (Fig. 1), o que mostrou que este aditivo aumentou significativamente a sinterabilidade desta cerâmica. Esta melhora no comportamento de densificação do AlN com Y_2O_3 pode ser atribuída à formação de fase líquida em torno de 1720 °C [1, 2], pois esta temperatura corresponde à temperatura eutética ($L \rightarrow YAG + \alpha-Al_2O_3$) mais baixa prevista no diagrama de fase do sistema ternário AlN- Y_2O_3 - Al_2O_3 [9]. Assim, a amostra 4Y atingiu densidade de 97% DT a partir de 1750 °C (Fig. 1) porque sua densificação ocorreu por sinterização via fase líquida

acima de 1720 °C. Por outro lado, a amostra 4Y1C apresentou um comportamento de densificação próximo daquele observado para o AlN sem aditivo abaixo de 1800 °C (Fig. 1). Estes resultados indicaram que a adição de 1% de carbono praticamente inibiu a ação efetiva do Y_2O_3 em promover densificação no AlN em baixas temperaturas de sinterização. Como a amostra 4Y1C não apresentou fases de aluminato de ítrio entre 1650 °C e 1750 °C (Tabela I) e sabendo-se que a formação de aluminatos de ítrio promove uma densificação significativa no AlN por sinterização no estado sólido [1, 2, 26], pode-se dizer que o AlN apresentou pouca densificação em decorrência da não formação de aluminatos de ítrio durante a sinterização até 1750 °C. Estes resultados confirmaram que a formação de aluminatos de ítrio e a subsequente reação destas segundas-fases com o AlN podem induzir uma significativa densificação no AlN antes da formação de fase líquida (~80% DT, Fig. 1), como relatado em trabalhos anteriores [1, 2]. Estes resultados reforçam a interpretação de que a adição de carbono causa a desoxidação do Al_2O_3 presente na superfície do pó de AlN, o que pode inibir a formação de aluminatos, caso não haja Al_2O_3 suficiente para reagir com o aditivo de sinterização (Y_2O_3).

As amostras 4Y05C e 4Y1C não apresentaram a fase YAG entre 1650 °C e 1750 °C (Tabela I) e, portanto, não ocorreu formação de fase líquida a partir de 1720 °C, limitando a densificação em relação à amostra 4Y (Fig. 1). As amostras com carbono sinterizadas até 1750 °C apresentaram microestruturas com poros interconectados (Fig. 4a), confirmando que não houve formação de fase líquida até esta temperatura, pois a presença de poros interconectados é uma característica microestrutural do estágio intermediário da sinterização no estado sólido. Corrobora esta assertiva, o fato de que o aumento do teor de Y_2O_3 , acima de 5% em massa, causou um atraso significativo na densificação do AlN [27, 28]. Sabendo-se que a composição das segundas-fases varia em função dos teores de aditivo de sinterização e de oxigênio presente na superfície do pó de AlN [23], a adição em excesso de Y_2O_3 pode levar à formação de fases mais ricas em Y_2O_3 , ou seja, mais refratárias do que a fase YAG. Isto aumenta a temperatura de formação da fase líquida durante a sinterização, resultando no atraso da densificação, isto é, no aumento da temperatura de sinterização. Estes resultados reforçam a interpretação de que a formação da fase YAG pode levar à formação de fase líquida ao redor de 1720 °C e, então, promover a completa densificação do AlN em temperaturas tão baixas quanto 1800 °C (Fig. 1). As amostras 4Y e 4Y05C apresentaram microestruturas com partículas de segundas-fases após sinterização entre 1650 °C e 1800 °C (Figs. 3a, 3b, 4a e 4b). Outros trabalhos [10, 16, 24] também evidenciaram partículas grandes de segundas-fases no AlN preparado com Y_2O_3 ou óxidos de terras raras sinterizado abaixo de 1850 °C. Estas partículas de segundas-fases apresentaram composição mais refratária (YAM ou YAP) do que a fase YAG e fundiram somente acima de 1800 °C (Fig. 3d) [1, 2], pois as fases YAM e YAP são associadas com fase líquida acima desta temperatura de sinterização, como

previsto no diagrama de fase do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 [25]. Na amostra 4Y1C sinterizada a 1850 °C (Fig. 4c), as partículas de segundas-fases foram associadas com a fase Y_2O_3 (Tabela I e Fig. 4d) e, portanto, permaneceram na microestrutura até esta temperatura de sinterização, pois esta fase (Y_2O_3) tem maior temperatura de fusão do que as fases de aluminatos de ítrio, conforme previsto no diagrama de fase do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 [25]. Como as amostras 4Y05C e 4Y1C atingiram densidades elevadas, próximas daquela observada para a amostra 4Y, após a sinterização na temperatura de 1800 °C (Fig. 1), pode-se dizer que pequenas frações de fase líquida foram suficientes para promover a densificação do AlN com Y_2O_3 . Embora tenha ocorrido elevada evaporação de compostos com a adição de carbono (Fig. 2), as amostras 4Y05C e 4Y1C não apresentaram evidências da ocorrência de aprisionamento de gás no interior dos poros fechados, que pode dificultar a densificação em decorrência da estabilização dos poros durante a sinterização em altas temperaturas [29]. Estes resultados indicaram que a densificação do AlN não foi praticamente influenciada pela quantidade de fase líquida presente durante a sinterização e pelo aprisionamento de gás nos poros fechados. Portanto, a densificação do AlN com Y_2O_3 foi influenciada, principalmente, pela temperatura de formação de fase líquida, pois as amostras com carbono apresentaram pouca densificação abaixo de 1800 °C em decorrência da formação de segundas-fases mais refratárias em relação à amostra sem carbono (Tabela I).

CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo, no qual se verificou o mecanismo de evolução de segundas-fases e o efeito da composição das segundas-fases na densificação do AlN com 4% de Y_2O_3 entre 1650 °C e 1850 °C, onde a variação da composição foi induzida pela adição de 0,5% e 1% em massa de carbono, levaram às seguintes conclusões: a adição de carbono induz à formação de fases refratárias ricas em ítrio, que retarda a densificação do AlN devido ao aumento da temperatura de formação de fase líquida. A formação de segundas-fases ricas em ítrio é decorrente da desoxidação e nitretação do Al_2O_3 presente na superfície do pó de AlN, o que inibe a formação de aluminatos ricos em Al_2O_3 , os quais apresentam menores temperaturas de fusão; as espécies voláteis geradas pela desoxidação com carbono não permaneceram aprisionadas no interior dos poros fechados durante a sinterização em altas temperaturas e, portanto, não influenciaram o comportamento de densificação do AlN com Y_2O_3 ; a diminuição da fração de segundas-fases líquidas, causada pela desoxidação por carbono, não influencia a densificação do AlN com Y_2O_3 no processo de sinterização assistida por fase líquida.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] A. L. Molisani, H. N. Yoshimura, H. Goldenstein, *Cerâmica* **52**, 322 (2006) 151.
- [2] A. L. Molisani, H. N. Yoshimura, H. Goldenstein, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **20** (2009) 1.
- [3] H. N. Yoshimura, A. L. Molisani, N. E. Narita, P. C. Cesar, H. Goldenstein, *Mater. Res.* **10**, 2 (2007) 127.
- [4] H. N. Yoshimura, N. E. Narita, A. L. Molisani, H. Goldenstein, *J. Mater. Sci.* **44**, 21 (2009) 5773.
- [5] J. Li, M. Nakamura, T. Shirai, K. Matsumaru, C. Ishizaki, K. Ishizaki, *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006) 937.
- [6] A. Kocjan, K. Krnel, T. Kosma, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** (2008) 1003.
- [7] G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl, J. W. Vandersande, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 7 (1987) 641.
- [8] A. Al-Shaikhi, G. P. Srivastava, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 083554.
- [9] K. Watari, H. J. Hwang, M. Toriyama, S. Kanzaki, *J. Mater. Res.* **14**, 4 (1999) 1409.
- [10] A. V. Virkar, T. B. Jackson, K. L. More, R. A. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) 1421.
- [11] K. Watari, M. Kawamoto, K. Ishizaki, *J. Mater. Sci.* **26** (1991) 4727.
- [12] T. Nakamatsu, F. Pomar, K. Ishizaki, *J. Mater. Sci.* **34** (1999) 1553.
- [13] K. Watari, H. Nakano, K. Urabe, K. Ishizaki, S. X. Cao, K. Mori, *J. Mater. Res.* **17**, 11 (2002) 2940.
- [14] H. Nakano, K. Watari, H. Hayashi, K. Urabe, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 12 (2002) 3093.
- [15] H. Nakano, K. Watari, K. Urabe, *J. Am. Ceram. Soc.* **23**, 10 (2003) 1761.
- [16] M. Kasori, F. Ueno, *J. Eur. Ceram. Soc.* **15**, 5 (1995) 435.
- [17] A. M. Hundere, M. A. Einarsrud, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16**, 8 (1996) 899.
- [18] R.-R. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 9 (1991) 2242.
- [19] G.-C. Lai, Y. Nagai, *J. Ceram. Soc. Japan* **103**, 1 (1995) 6.
- [20] H. Yan, W. R. Cannon, D. J. Shanefield, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 1 (1993) 166.
- [21] K.-H. Lin, Y.-C. Lin, S.-T. Lin, *J. Mater. Process. Technol.* **201** (2008) 701.
- [22] A. L. Molisani, *Sinterização e caracterização de propriedades mecânicas de cerâmicas de nitreto de alumínio*, Tese Dr., Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo, S. Paulo, SP (2009) 63.
- [23] S. Mitra, G. Dutta, I. Dutta, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 9 (1995) 2335.
- [24] P. S. De Baranda, A. K. Knudsen, E. Ruh, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 7 (1994) 1846.
- [25] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, *Phase diagrams for ceramists*, The Am. Ceram. Soc., EUA (1964).
- [26] M. Tajika, W. Rafaniello, K. Niihara, *Mater. Lett.* **46** (2000) 98.
- [27] N. H. Kim, Q. D. Fun, K. Komeya, T. Meguro, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 10 (1996) 2645.
- [28] J. Jarrige, K. Bouzouita, C. Doradoux, M. Billy, *J. Eur. Ceram. Soc.* **12**, 4 (1993) 279.
- [29] W. Dong, H. Jain, M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 7 (2005) 1714.
- (Rec. 25/01/2010, Ac. 20/02/2010)