



## **SINTERIZAÇÃO E EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE AIN DOPADO COM CaCO<sub>3</sub> E CaO**

G.R. Siqueira<sup>1</sup>; A.L. Molisani<sup>2</sup>; A.C. da Cruz<sup>3</sup>; A.H.A. Bressiani<sup>4</sup>, H. Goldenstein<sup>2</sup>,  
J.C. Dutra<sup>1</sup>; H.N. Yoshimura<sup>3</sup>

Av. Prof. Almeida Prado, 532, São Paulo, SP, 05508-901, [grsiqueira@hotmail.com](mailto:grsiqueira@hotmail.com)

<sup>1</sup>UNIFEI – Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana

<sup>2</sup>EPUSP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

<sup>3</sup>IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

<sup>4</sup>IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

### **RESUMO**

*O nitreto de alumínio (AIN) é uma cerâmica avançada que pode ser usada como material de encapsulamento e como substrato na fabricação de dispositivos eletrônicos, devido às suas excelentes propriedades térmicas e elétricas. Esta cerâmica apresenta baixa sinterabilidade devido à sua natureza covalente, necessitando do uso de elevadas temperaturas de sinterização (> 1800 °C) e de aditivos (CaO e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para se obter cerâmicas densas e com elevada condutividade térmica. Neste trabalho, estudou-se o efeito da adição de CaCO<sub>3</sub> e CaO na sinterização do AIN a 1700, 1750 e 1800 °C por 1 hora. A análise microestrutural mostrou que o aumento do teor de aditivo (CaCO<sub>3</sub> e CaO) aumentou a fração volumétrica de poros, principalmente nas amostras dopadas com 4 e 8 % em peso de aditivo. Em geral, o aumento da fração de poros causou a diminuição da cinética de densificação e do crescimento de grão.*

Palavras-chave: AIN, Sinterização, Microestrutura

### **INTRODUÇÃO**

O nitreto de alumínio (AIN) apresenta um conjunto de propriedades térmicas e elétricas que o torna um excelente material para a fabricação de dispositivos



eletrônicos. Este conjunto de propriedades torna esta cerâmica uma forte candidata a substituir a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de berílio ( $\text{BeO}$ ) na fabricação de dispositivos eletrônicos de alto desempenho que geram elevada quantidade de calor em operação, porque a sua condutividade térmica é seis vezes maior que a do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à temperatura ambiente, e próxima ao do  $\text{BeO}$  a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>(1)</sup> A condutividade térmica do monocristal de  $\text{AlN}$  é  $320\text{ W/m.K}$ , que é aproximadamente 80 % da condutividade do cobre.<sup>(1,2)</sup>

O pó de  $\text{AlN}$  reage com a umidade do ar formando sobre sua superfície uma camada de hidróxido de alumínio ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>(1)</sup> Slack<sup>(3)</sup> propôs que os átomos de oxigênio entram em solução sólida na rede cristalina do  $\text{AlN}$ , ocupando as posições dos átomos de nitrogênio, causando a formação de lacunas de alumínio, que seriam responsáveis pelo espalhamento dos fónons, resultando na diminuição da condutividade térmica. Além disso, os fónons também podem ser espalhados por defeitos de rede, segundas fases, poros e contornos de grão.<sup>(1)</sup> A sinterabilidade do pó de  $\text{AlN}$  é baixa devido à predominância de ligações covalentes na sua estrutura cristalina, sendo necessário o uso de aditivos de sinterização para produzir cerâmicas densas. Komeya et al.<sup>(4)</sup> testaram diversos compostos na sinterização do  $\text{AlN}$ , e observaram que a adição de óxidos de metais alcalinos-terrosos e de terras raras possibilitou obter  $\text{AlN}$  totalmente denso. A partir da análise microestrutural e da identificação das fases secundárias presentes nas amostras sinterizadas, os autores concluíram que o processo pelo qual o  $\text{AlN}$  havia se densificado era por sinterização com fase líquida, devido a formação de aluminatos, que se tornam líquidos em altas temperaturas. Os aditivos óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) e óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) são muito usados para se obter cerâmicas de  $\text{AlN}$  densas e com elevada condutividade térmica quando sinterizadas ao redor de  $1800^\circ\text{C}$  em atmosfera de nitrogênio e sem a utilização de pressão.<sup>(5)</sup> Segundo Virkar et al.<sup>(6)</sup> os aditivos, além de favorecer a densificação do  $\text{AlN}$ , são usados também para capturar o oxigênio, evitando que este permaneça em solução sólida na rede cristalina do  $\text{AlN}$ , aumentando a condutividade térmica. Mesmo sinterizando com aditivos eficientes sob ótimas condições, dificilmente obtém-se uma condutividade térmica superior a  $150\text{ W/m.K}$ , devido ao oxigênio residual presente na rede cristalina, e da presença de fases secundárias nos contornos de grão e pontos triplos.<sup>(1)</sup>



Apesar de existirem relatos na literatura sobre a produção de AlN com alta densidade e elevada condutividade térmica, muito pouco se conhece sobre o comportamento da sinterização do AlN puro ou dopado com aditivos a base de cálcio. Assim, este trabalho apresenta um estudo comparativo a respeito da sinterização e da evolução microestrutural do AlN dopado com diferentes teores de CaO, adicionado na forma de CaO obtido da calcinação do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), e diretamente na forma de CaCO<sub>3</sub>. O motivo de se adicionar o cálcio de duas formas diferentes é que, apesar da adição de CaO ser a mais encontrada na literatura, o CaCO<sub>3</sub> possui uma maior solubilidade em meio líquido, facilitando a sua dispersão. Além disso, apresenta maior comodidade de armazenamento, pois não reage com a umidade do ar, como ocorre com o CaO.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram utilizadas as seguintes matérias-primas: (a) material base: pó de AlN (Tokuyama Soda – grau F); (b) aditivo de sinterização: pó de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) (Anidro produtos químicos – grau reagente); (c) ligante: polietileno glicol (Nacalai Tesque); e (d) meio de mistura: álcool isopropílico PA. Com a finalidade de se estudar o efeito da adição de CaCO<sub>3</sub> e CaO na sinterização do AlN, foram preparadas duas séries experimentais: 1<sup>a</sup> série) AlN dopado com CaCO<sub>3</sub>; e 2<sup>a</sup> série) AlN dopado com CaO obtido da calcinação do CaCO<sub>3</sub> a 900 °C por 6 horas ao ar. A massa de CaCO<sub>3</sub> foi convertida para CaO segundo a equação A, correspondente a relação entre as massas atômicas dos dois compostos.

$$M_{CaO} = 0,56 \cdot M_{CaCO_3} \quad (A)$$

A conversão da massa do CaCO<sub>3</sub> para CaO foi realizada com o objetivo de facilitar a comparação de resultados das duas séries experimentais. O pó calcinado foi submetido a análise de difração de Raios X (Rigaku – Rint 2000) para verificar se todo o CaCO<sub>3</sub> foi convertido para CaO. As proporções de pós de AlN dopados com CaO usados nas duas séries experimentais foram: 0,5, 1, 2, 4 e 8 % em peso. Além disso, preparou-se pó de AlN puro como material de referência. As dispersões de pós foram misturadas em um moinho de bolas por 20 horas. Em seguida, adicionou-se 2 % em peso de ligante a dispersão que retornou ao moinho por mais 2 horas. Após a secagem, os pós foram granulados em uma peneira de náilon de 80 mesh.



Os corpos verdes foram compactados na forma de discos com espessura de ~5 mm e diâmetro de ~14,5 mm. A compactação foi feita inicialmente com prensagem uniaxial (~10 MPa por 30 segundos), seguida de prensagem isostática com pressão de ~150 MPa por 15 segundos. Uma chapa de molibdênio recoberta por uma camada de nitreto de boro (BN) aplicada via spray foi usada para acomodar os corpos verdes no forno durante a sinterização. Além disso, uma camada de pó de AlN puro foi colocada sobre a chapa de molibdênio e, então, os corpos verdes foram acondicionados sobre este sistema. As sinterizações foram realizadas a 1700, 1750 e 1800°C por 1 hora, sob fluxo de gás nitrogênio de ~2 L/min. e pressão de ~0,15 kgf/cm<sup>2</sup> em um forno de resistência de tungstênio (Nems – modelo NM 15). As taxas de aquecimento e resfriamento durante a sinterização foram de 10 e 30 °C/min., respectivamente. A densidade dos corpos verdes foi determinada pelo método geométrico, enquanto a dos corpos sinterizados foi determinada pelo método de imersão em líquido (método de Archimedes). As densidades relativas dos corpos verdes e sinterizados foram calculadas em função da densidade teórica (DT) do AlN (3,261 g/cm<sup>3</sup>). As superfícies fraturadas dos corpos sinterizados foram analisadas por imagens de elétrons secundários obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (Jeol – JMS 6300).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O CaO usado como aditivo de sinterização na 2<sup>a</sup> série experimental foi obtido do pó de CaCO<sub>3</sub> calcinado a 900 °C por 6 horas ao ar. A análise de difração de raios X mostrou que todo o pó de CaCO<sub>3</sub> se decompôs em CaO, porém o pó calcinado também apresentou a fase de hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), que é proveniente da reação do CaO com a umidade do ar (Figura 1). Assim, a presença desta fase no pó calcinado deve-se principalmente a sua exposição ao ar durante a análise de difração de Raios X.

O material de referência (AlN puro) apresentou baixa sinterabilidade quando sinterizado entre 1700 e 1800 °C por 1 hora sem aplicação de pressão. A adição de ambos aditivos (CaCO<sub>3</sub> ou CaO) aumentou significativamente a sinterabilidade do AlN, indicando que ocorreu sinterização com fase líquida entre 1700°C e 1800°C (Figura 2). Existem vários relatos indicando que as adições de CaCO<sub>3</sub><sup>(7,8)</sup> e CaO<sup>(9,10,11)</sup> de fato aumentam a sinterabilidade do AlN devido a formação de

aluminatos de cálcio que se tornam líquidos em altas temperaturas, favorecendo a sua densificação.

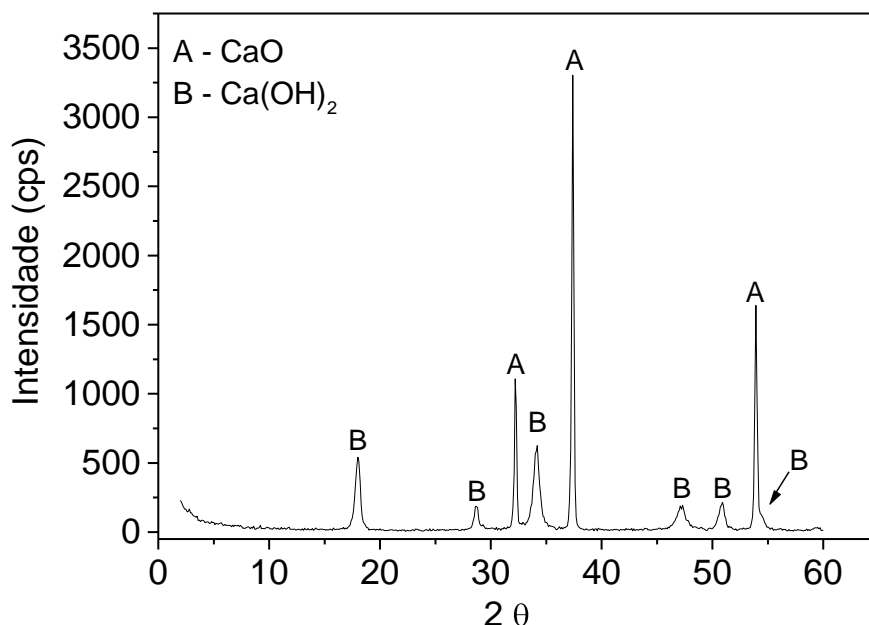
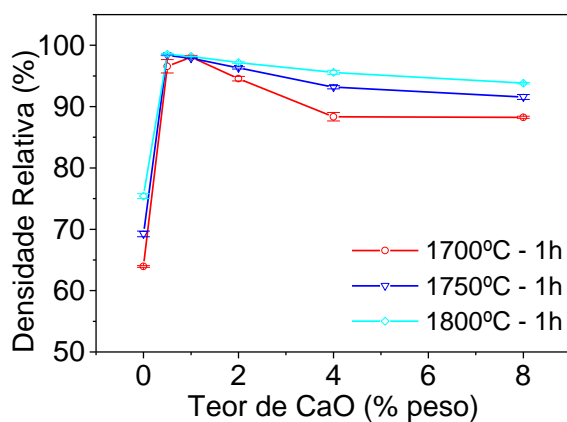
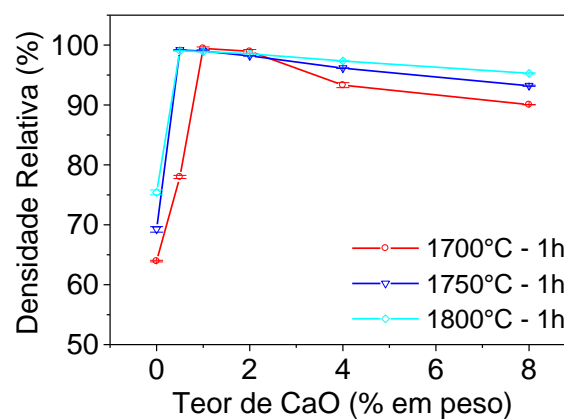


Figura 1 – Difratoograma de Raios X do pó de  $\text{CaCO}_3$  calcinado a  $900^\circ\text{C}$  por 6 horas ao ar.

A  $1700^\circ\text{C}$  observou-se que as amostras dopadas com 0,5 % em peso de CaO referentes a 1ª série experimental atingiram densidades de ~96 %DT (Figura 2a), enquanto as amostras com o mesmo teor de CaO referentes à 2ª série experimental atingiram densidades de ~77 %DT (Figura 2b).



(a) 1ª série experimental ( $\text{CaCO}_3$ )



(b) 2ª série experimental (CaO)

Figura 2 – Resultados de densidade relativa das amostras dopadas com CaO sinterizadas a 1700, 1750 e 1800 °C por 1 hora.

A microestrutura da amostra de AlN dopada com 0,5 % em peso de CaO (1<sup>a</sup> série) sinterizada a 1700 °C apresentou uma estrutura praticamente densificada, porém com alguns poros residuais (Figura 3a). Por outro lado, a microestrutura da amostra de AlN dopada com 0,5 % em peso de CaO (2<sup>a</sup> série) sinterizada a 1700 °C apresentou regiões constituídas de aglomerados densos distribuídos de forma heterogênea em uma matriz pouco densificada (Figura 3b).

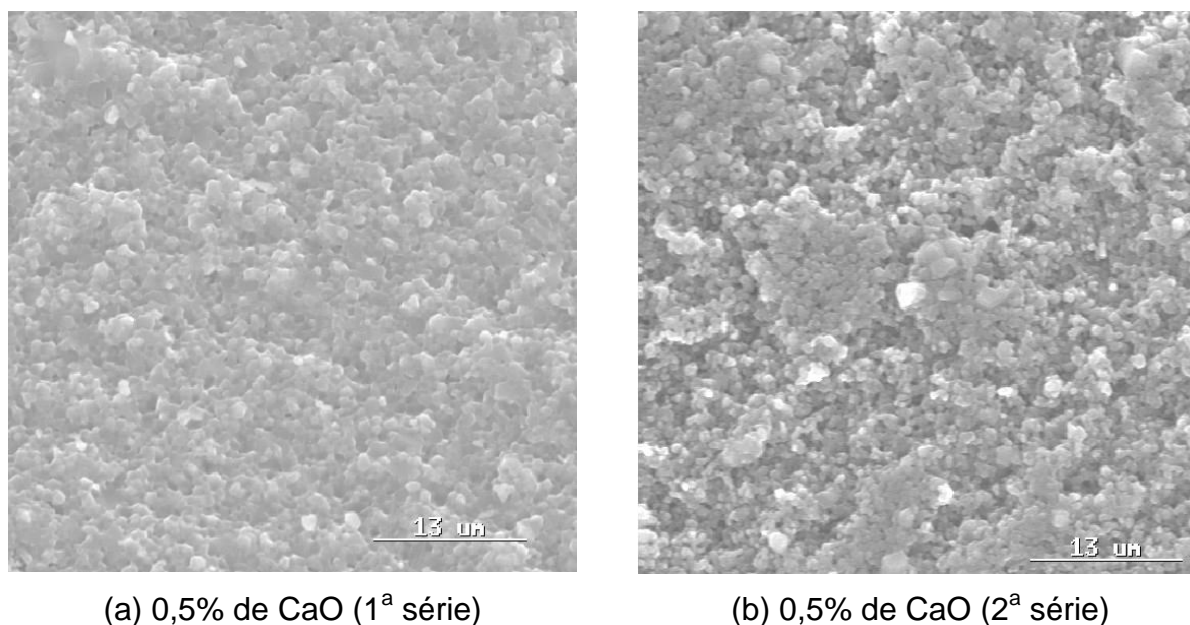
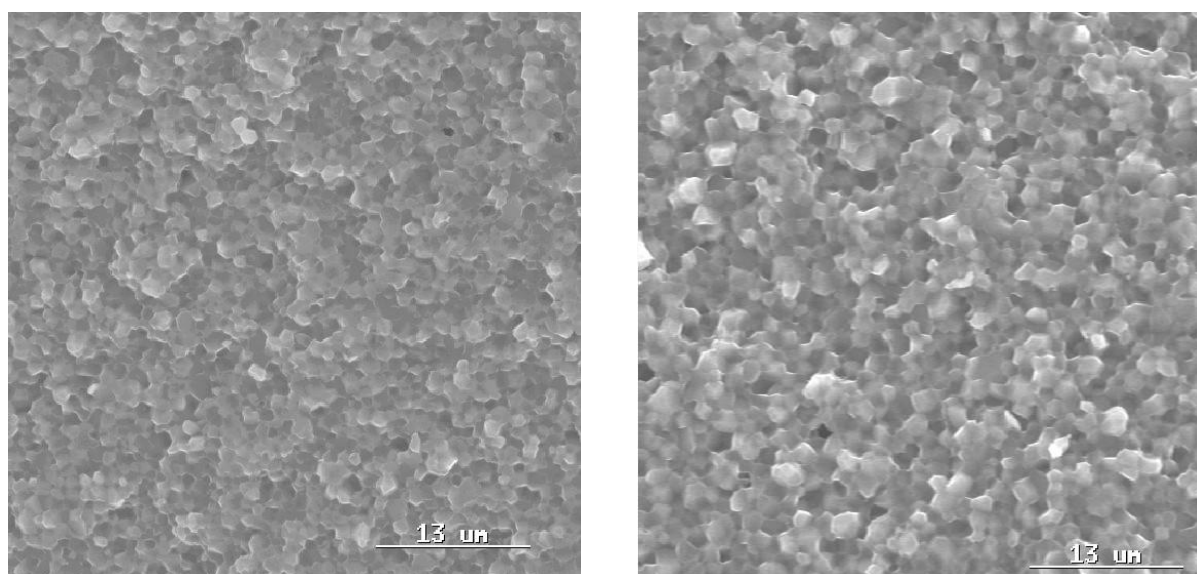


Figura 3 – Imagens de elétrons secundários de superfícies de fratura de amostras de AlN dopadas com CaO sinterizadas a 1700°C por 1 hora.

As diferenças microestruturais observadas nas amostras dopadas com 0,5 % em peso de CaO (Figura 3) podem estar relacionadas com a maior facilidade do CaCO<sub>3</sub> se dissolver em meio líquido do que o CaO. Esta maior solubilidade do CaCO<sub>3</sub> no líquido pode ter proporcionado a elaboração de dispersões mais homogêneas durante o processamento dos pós, favorecendo o processo de sinterização pela melhor distribuição dos aditivos nos compactados de pós. Porém, este efeito foi mais significativo para pequenas quantidades de aditivos (0,5 % de CaO) e baixas temperaturas (1700 °C), pois observou-se, de maneira geral, que o

aumento tanto do teor de CaO como da temperatura causaram praticamente o mesmo comportamento de densificação em ambas séries experimentais (Figura 2). A 1750 °C observou-se que as amostras dopadas com 0,5 % em peso de CaO (2<sup>a</sup> série) atingiram elevados valores de densidade, chegando até a superar os valores de densidade das amostras com 0,5 % em peso de CaO da 1<sup>a</sup> série experimental. Além disso, observou-se que as amostras com 0,5% em peso de CaO (2<sup>a</sup>. série) apresentaram maior crescimento de grão do que as amostras com 0,5% em peso de CaO da 1<sup>a</sup> série experimental (Figura 4).



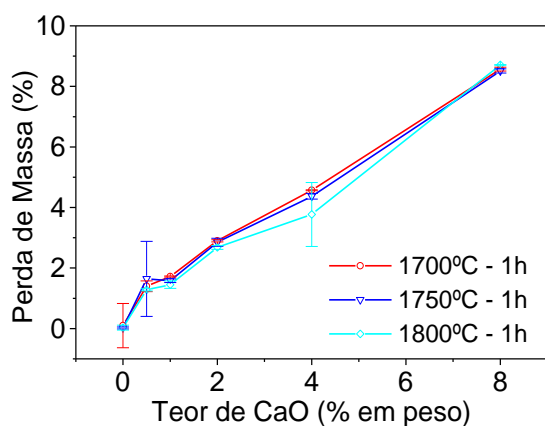
(a) 0,5% de CaO (1<sup>a</sup> série)

(b) 0,5% de CaO (2<sup>a</sup> série)

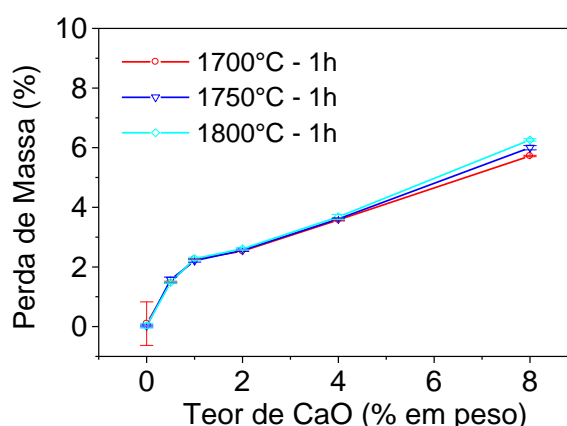
Figura 4 – Imagens de elétrons secundários de superfícies de fratura de amostras de AlN dopadas com CaO sinterizadas a 1750°C por 1 hora.

Em geral, o aumento do teor de CaO nas duas séries experimentais causou uma diminuição de densidade, principalmente nas amostras dopadas com 4 e 8 % em peso de CaO (Figura 2). Esta diminuição de densidade pode estar relacionada com a perda de massa, pois o aumento do teor de CaO gerou maior evaporação de material (Figura 5), que pode ter influenciado diretamente na determinação de densidade devido a diminuição de massa das amostras sinterizadas. Os valores de perda de massa não apresentaram variações significativas com o aumento da temperatura em ambas séries experimentais, indicando que a evaporação de material ocorreu em temperaturas inferiores a 1700 °C. As amostras de AlN puro e dopadas com 0,5, 1 e 2 % em peso de CaO apresentaram valores de perda de

massa muito próximos nas duas séries experimentais. No entanto, observou-se que as amostras dopadas com 4 e 8 % em peso de CaO (1<sup>a</sup> série) apresentaram maior perda de massa do que as amostras com 4 e 8 % em peso de CaO da 2<sup>a</sup> série experimental (Figura 5).



(a) 1<sup>a</sup> série



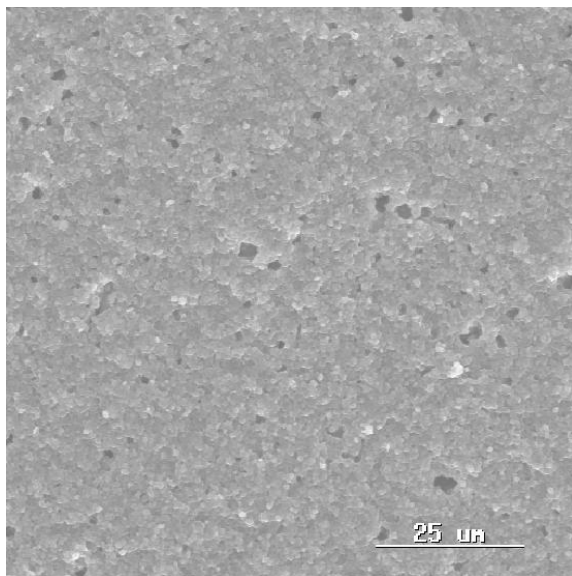
(b) 2<sup>a</sup> série

Figura 5 – Resultados de perda de massa das amostras dopadas com CaO sinterizadas a 1700, 1750 e 1800 °C por 1 hora das duas séries experimentais.

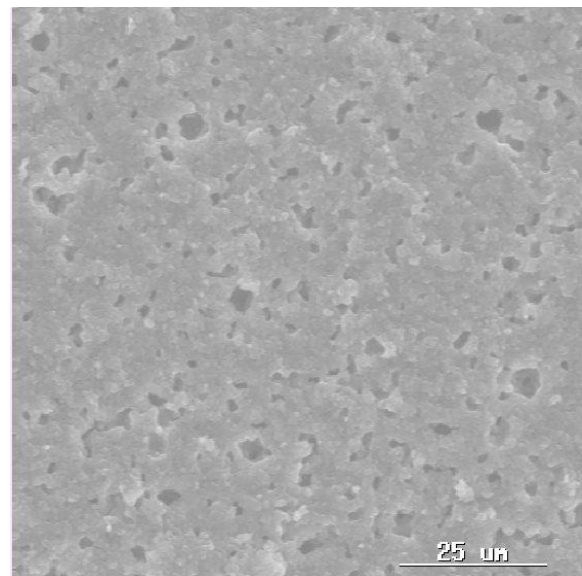
Existem relatos na literatura indicando que os aluminatos de cálcio formados durante a sinterização com fase líquida são evaporados em altas temperaturas durante a sinterização do AlN.<sup>(7,9)</sup> Assim, pode-se dizer que a perda de massa em ambas séries experimentais deve estar relacionada com a evaporação destes aluminatos de cálcio.

Komeya et al.<sup>(8)</sup> estudaram o efeito da adição de CaCO<sub>3</sub> na sinterização do AlN e observaram que amostras de AlN dopadas com 0,3 e 1% em peso de aditivo atingiram densidades acima de 96 %DT quando sinterizadas a 1750 °C por 0,5 hora e de 99 %DT quando sinterizadas a 1800°C por 1 hora. Por outro lado, as amostras de AlN somente atingiram elevada densidade quando dopadas com 2 e 3 % em peso de CaO e sinterizadas acima de 1800 °C por 1 hora.<sup>(10,11)</sup> Neste trabalho, as amostras dopadas 0,5, 1 e 2 % em peso de CaO das duas séries experimentais apresentaram elevadas densidades quando sinterizadas a 1700, 1750 e 1800 °C por 1 hora, exceto as amostras dopadas com 0,5 % em peso de CaO (2<sup>a</sup> série) sinterizadas a 1700 °C (Figura 2). Por outro lado, as amostras dopadas com 4 e 8 %

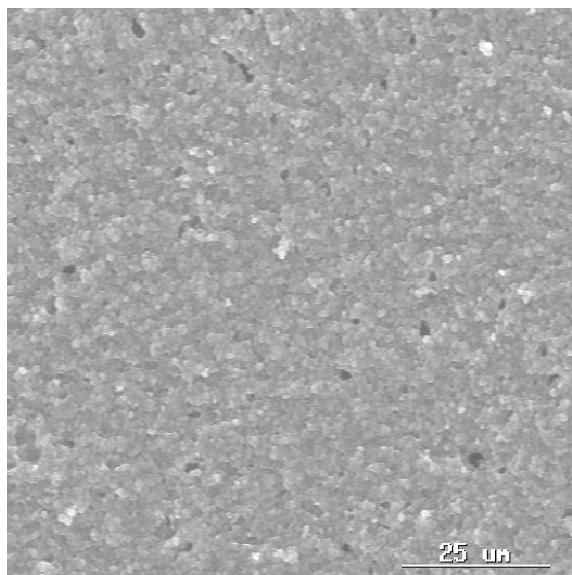
em peso de CaO, principalmente da 1<sup>a</sup> série experimental, atingiram densidades menores do que as amostras com menor teor de CaO (Figura 2). A análise microestrutural mostrou que o aumento do teor de CaO em ambas as séries experimentais promoveu o aumento da fração volumétrica de poros, principalmente nas amostras dopadas com 4 e 8 % em peso de CaO (Figura 6). Du et al.<sup>(9)</sup> também observaram que amostras dopadas com 1,5 % em mol de CaO (~2,0 % em peso de CaO) sinterizadas a 1900, 1950 e 2000 °C por 5 e 10 horas apresentaram muitos poros, cuja quantidade aumentou com o aumento da temperatura de sinterização.



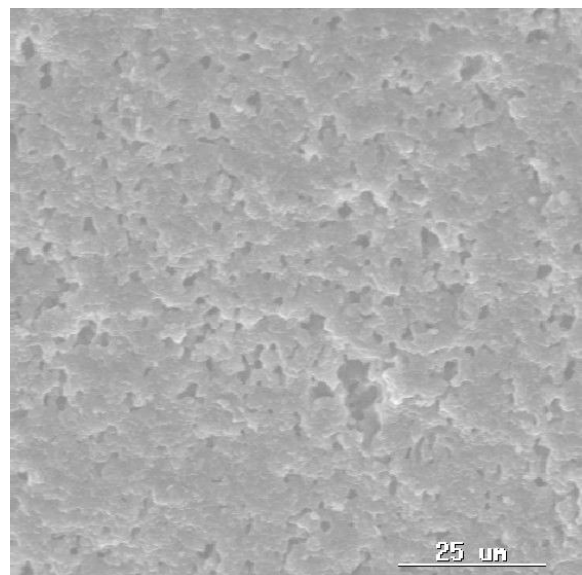
(a) 2% de CaO (1<sup>a</sup> série)



(b) 8% de CaO (1<sup>a</sup> série)



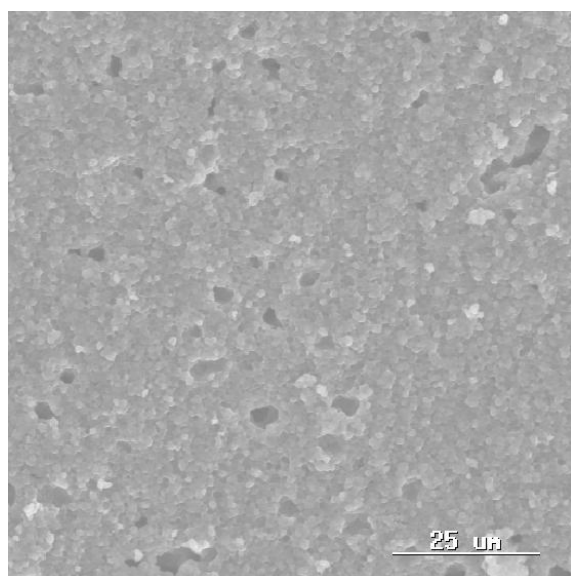
(c) 2% de CaO (2<sup>a</sup> série)



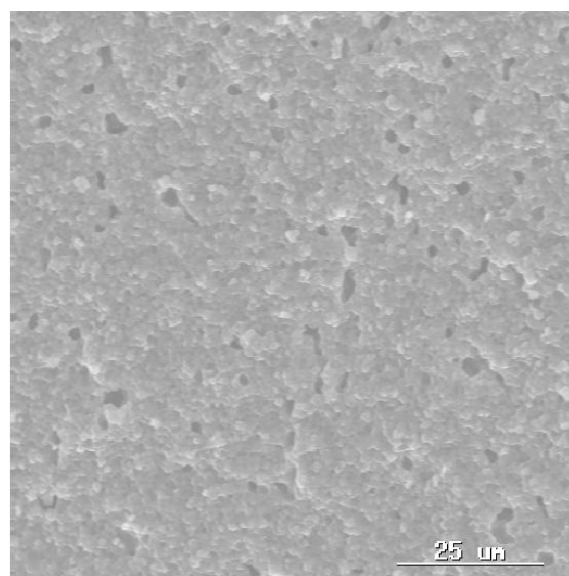
(d) 8% de CaO (2<sup>a</sup> série)

Figura 6 – Imagens de elétrons secundários de superfícies de fratura de amostras de AlN dopadas com CaO sinterizadas a 1700°C.

No entanto, observou-se neste trabalho que o aumento de temperatura (1700 a 1800 °C) causou diminuição da fração volumétrica de poros em ambos experimentos, sendo este efeito mais pronunciado nas amostras da 2<sup>a</sup> série experimental. A 1800 °C observou-se que as amostras com 8 % em peso de CaO das duas séries experimentais apresentavam poros, porém as amostras da 2<sup>a</sup> série experimental apresentaram menor fração volumétrica de poros do que as amostras com mesmo teor de CaO da 1<sup>a</sup> série (Figura 7). De maneira geral, observou-se que a adição de 4 e 8 % em peso de CaO adicionado como CaCO<sub>3</sub> (1<sup>a</sup> série) foi mais prejudicial a densificação do AlN do que a adição de CaO (2<sup>a</sup> série) devido a maior formação de poros que retardou o processo de densificação e crescimento de grão.



(a) 8% de CaO (1<sup>a</sup> série)



(b) 8% de CaO (2<sup>a</sup> série)

Figura 7 – Imagens de elétrons secundários de superfícies de fratura de amostras de AlN dopadas com CaO sinterizadas a 1800°C.

Até o momento não foi encontrada nenhuma explicação plausível sobre a maior perda de massa e a formação excessiva de poros das amostras dopadas com 4 e 8 % em peso de CaO (1<sup>a</sup> série) em relação às da 2<sup>a</sup> série experimental.

## CONCLUSÕES



O AIN puro apresentou baixa sinterabilidade quando sinterizado a 1700, 1750 e 1800 °C por 1 hora, porém a adição tanto de CaO como de CaCO<sub>3</sub> aumentou a sua sinterabilidade na faixa de temperatura estudada. O aumento da sinterabilidade do AIN dopado com CaO deve-se a formação de fase líquida (aluminatos de cálcio) em altas temperaturas, o que acelerou a sua cinética de densificação em relação ao AIN puro.

A perda de massa, que ocorreu em temperaturas inferiores a 1700 °C, está ligada principalmente a evaporação destes aluminatos formados durante o ciclo térmico de sinterização.

Em geral, o aumento do teor de aditivo em ambas as séries experimentais causou o aumento da fração volumétrica de poros. A formação de poros durante a sinterização do AIN parece estar relacionada com o tipo de aditivo usado (CaO ou CaCO<sub>3</sub>). Além disso, a maior fração volumétrica de poros observada nas amostras dopadas com CaCO<sub>3</sub> (1ª série) também pode estar relacionada com o gás formado da decomposição do CaCO<sub>3</sub> durante a sinterização. As amostras com baixo teor de CaO apresentaram densificação e crescimento de grão significativos a partir de 1750 °C, porém as amostras dopadas com 4 e 8 % em peso de CaO não atingiram máxima densidade e não apresentaram crescimento de grão na faixa de temperatura estudada, indicando que o aumento da fração volumétrica de poros em função do teor de aditivo retardou o processo de densificação e de crescimento de grão.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FUNDAÇÃO EDUCACIONAL INACIANA – UniFEI pela bolsa de iniciação científica de G.R. Siqueira; ao LABORATÓRIO DE TECNOLOGIA CERÂMICA - LTC do IPT; à FAPESP por financiar os projetos n<sup>os</sup> 01/0396-9 e 02/02035-1.

## REFERÊNCIAS

1. Y. Baik, R.A.L. Drew, Key Engineering Materials 122-124 (1996) 553-570
2. G.A. Slack, R.A. Tanzilli, R.O. Pohl, J.W. Vandersande, J. Phys. Chem. Solids, 48 (1987) 641-647
3. G.A. Slack, J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 321-335



4. K. Komeya, H. Inoue, A. Tsuge, *Yogyo-Kyodai-Shi* 89 (1981) 330-336
5. K. Watari, H.J. Hwang, M. Toriyama, S. Kanzaki, *J. Mat. Res.* 14 (1999) 1409-1417
6. A.V. Virkar, T.B. Jackson, R.A. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 2031-2042
7. H. Makihara and N. Kamehara, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 249 (1992) 437-441.
8. K. Komeya, A. Tsuge, H. Inoue, H. Ohta, *J. Mat. Science Letters* 1 (1982) 325-326
9. S. Du, Z. Liu, L. Li, Z. Gui, *Materials Letters* 25 (1995) 105-109
10. N. S. Raghavan, *Materials Science and Engineering*, A148 (1991) 307-317
11. S.F. Horvath, S.R. Witek, M.P. Harmer, *Advanced Ceramics* (1989) 121-131

#### SINTERING AND MICROSTRUCTURAL EVOLUTION OF AlN DOPED WITH CaCO<sub>3</sub> AND CaO

##### ABSTRACT

*The aluminum nitride (AlN) is an advanced ceramic that can be used as package and substrate materials in manufacturing of electronic devices, due to its excellent thermal and electric properties. This ceramic shows low sinterability due to its covalent nature, needing high sintering temperatures (> 1800 °C) and additives (CaCO<sub>3</sub> and CaO) to attain full density ceramics with high thermal conductivity. In this work, the effect of the addition of CaCO<sub>3</sub> and CaO in the sintering of AlN at 1700, 1750, and 1800 °C by 1 hour has been studied. The microstructural analysis showed that the increasing the additive amount (CaCO<sub>3</sub> and CaO) increased the volumetric fraction of pores, mainly in the samples doped with 4 and 8 wt.% additives. In general, the increasing of the volumetric fraction of pores caused the decreasing of the densification and grain growth kinetics.*

Key words: AlN, Sintering, Microstructure