

SUBSTRATOS DE COMPÓSITOS CERÂMICOS NO SISTEMA Si-Al-O-N-C PREPARADOS COM PRECURSORES POLIMÉRICOS

Rocha, R.M. (1); Schffler, M. (2); Greil, P. (2); Bressiani, J.C.(1); Bressiani, A. H. A. (1)

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN-CNEN/SP
(2) Ceramic and Glass Department of Erlangen –Nuernberg University

Abstract

One of the advantages of the active filler controlled polymer pyrolysis process (AFCOP) is the application of the various plastic shaping technologies. In the current work, doctor blade technique was combined with polymer pyrolysis process to produce ceramic composite substrates. Substrates with thickness of 600 μm were prepared spreading a slurry on acetate film. The slurry composition comprises 60 vol% of polysiloxane and 40 vol% of active filler divided in metallic Al and Si. Due to the polymer phase in the starting mixture a flexible and thin substrate can be easily formed. The substrates were pyrolysed in nitrogen atmosphere up to 1500 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h resulting in a thin parallel substrate. SiAlON, AlN and β -SiC are among the identified crystalline phases after pyrolysis. The substrates shown open porosity higher than 25%, and thermal expansion coefficient lower than commercially available alumina substrates.

Key words: preceramic polymer, tape casting, polysiloxane, active filler.

INTRODUÇÃO

Uma das grandes vantagens do novo processamento baseado na pirólise controlada de polímeros com preenchimento ativo é a possibilidade da aplicação das várias técnicas de conformação plástica disponíveis^[1,2,3,4]. Devido ao grande volume de fase polimérica, ou seja dos polímeros inorgânicos que fornecem alta porcentagem de fase cerâmica após pirólise, pode-se utilizar processos como injeção por moldagem^[5] e no caso deste trabalho *tape casting*.

Tape Casting ou *doctor blade* foi descrito por Howatt et al.^[6] em 1947 como o processo de espalhamento de uma suspensão, formando uma fita. Este processo é hoje em dia largamente utilizado para produzir folhas finas de cerâmica (substratos) ou estruturas planares em multicamadas, que são compostos de vários materiais cerâmicos empregados em diferentes aplicações. Substratos de Al_2O_3 e AlN são usados com a impressão de circuitos em filmes finos e grossos; eletrólito sólido para sensores ou conversão de energia; cerâmicas piezoelétricas para atuadores e transdutores; SiC e RBSN (reaction bonded silicon nitride)

para trocadores de calor; substratos do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ para obter melhores propriedades mecânicas^[7]. *Tape Casting* também é o método comercial mais eficiente e amplamente utilizado para fabricar componentes em multicamadas com eletrodos impressos sobre algumas ou várias camadas^[8].

O presente trabalho consiste na obtenção de substratos cerâmicos pela técnica de *Tape Casting* utilizando polímeros organometálicos que atuam, tanto como ligantes como fornecedores de grande porcentagem de fases cerâmicas após pirólise (em torno de 80%). A utilização destes polímeros faz com que a etapa de queima dos orgânicos (binder burn-out) seja desnecessária, uma vez que estes materiais são convertidos em SiO_2/SiC , Si_3N_4 , SiC ou fase vítrea de Si-O-C(N) durante a pirólise, dependendo da temperatura utilizada^[9]. Foram introduzidos dois metais como carga ativa, o alumínio (Al) e o silício (Si). Durante a pirólise estes metais reagem com os produtos sólidos e gasosos gerados na decomposição do polímero e também com a atmosfera de N_2 dando origem a um compósito multifásico com microestrutura e propriedades únicas^[10]. A escolha desses metais como carga ativa se deve as possíveis fases cerâmicas que podem resultar durante a pirólise como o SiC e o AlN que são materiais importantes tanto para aplicação estrutural como funcional^[11].

O objetivo deste trabalho é a preparação de substratos de compósitos cerâmicos por tape casting, utilizando precursores poliméricos e a avaliação destes substratos quanto às fases cristalinas obtidas, porosidade e tamanho dos poros, morfologia estrutural e determinação do coeficiente de expansão térmica.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Dois precursores poliméricos com concentração de carbono diferentes foram utilizados: poli(metilsiloxano) $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ (Mk, Wacher Chemie, Alemanha), que se apresenta na forma de pó à temperatura ambiente e possui uma razão molecular Si/O/C de 1/1.5/ 1; e poli(fenilsiloxano) (H62, Wacher Chemie) que se apresenta como um líquido de alta viscosidade à temperatura ambiente e caracteriza-se por uma composição molecular aproximada de $\text{RSiO}_{1.5}$, onde $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{:CH}_3\text{:CH}_2\text{=CH:H}$, como 2.8:1.5:1:1 com razão Si/O/C de 1/1.5/3.2. Os materiais utilizados como carga ativa foram os pós de Si e Al metálicos, com diâmetro médio de 3,5 μm e 30 μm , respectivamente, determinados por espalhamento de laser. Foram adicionados à suspensão dois catalisadores: (i)- ácido oléico, que atua no processo de cross-linking do solvente com o polímero, atuando à temperatura ambiente; (ii) acetilacetato de zircônio que atua no cross-linking do polímero em temperaturas em torno de 100 °C.

Foram preparadas suspensões com viscosidade adequada para a obtenção de substratos de espessura uniforme ($\approx 600 \mu\text{m}$), contendo 60% em volume de polímeros e 40% em vol. de material inorgânico no substrato depois de seco. Na Tabela I estão apresentadas as composições dos substratos pirolisados em N_2 . Após a obtenção da suspensão, esta é espalhada manualmente sobre o filme de acetato utilizando um dispositivo que possui uma lâmina que determina a espessura do tape (doctor blade). Depois da secagem à temperatura ambiente por 24 horas, o tape é removido do filme de acetato, cortado em pedaços de 2,5x2,5 cm e seco em estufa por 30 minutos.

Tabela I : Composição dos substratos preparados com 60% vol de polímero e 40% vol de carga ativa

substrato	Polimetilsiloxano(Mk) %vol	Polifenilsiloxano(H62) %vol	Al %vol	Si %vol
(40Mk20H62)20Al20Si	40	20	20	20
60Mk20Al20Si	60	-	20	20
60Mk30Al10Si	60	-	30	10

O processo de pirólise foi realizado em um tubo de alumina com uma extremidade fechada, com fluxo dinâmico de nitrogênio. Os tapes foram colocados sobre suportes planos de SiC e posicionados na região quente do forno. O programa de tratamento térmico consistiu em uma rampa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1500°C com patamar de 2h, seguindo de resfriamento com taxa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Após a pirólise os substratos apresentaram espessura em torno de $700 \mu\text{m}$.

Os substratos foram caracterizados de acordo com os seguintes métodos: (i) determinação da densidade aparente e % de porosidade aberta utilizando o método de imersão; (ii) ganho de massa, pesando-se os substratos antes e após a pirólise; (iii) identificação das fases cristalinas por difração de raios X (DRX) (Rigaku Demax 2000, radiação $\text{Cu K}\alpha$); (iv) distribuição do tamanho de poros abertos por porosimetria de intrusão de mercúrio (AutoPore III - Micromeritics) com pressão de intrusão máxima de 414 MPa; (v) observação da microestrutura e porosidade por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Phillips XL30); (iv) determinação do coeficiente de expansão térmica na faixa de temperatura de 200 a 1000°C por dilatometria (Netsch dilatometer 402).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a pirólise, as três diferentes composições de substratos apresentaram boa resistência mecânica aparente, sem trincas grandes ou empenamento. A Figura 1 ilustra as placas cortadas de substratos antes e após a pirólise.

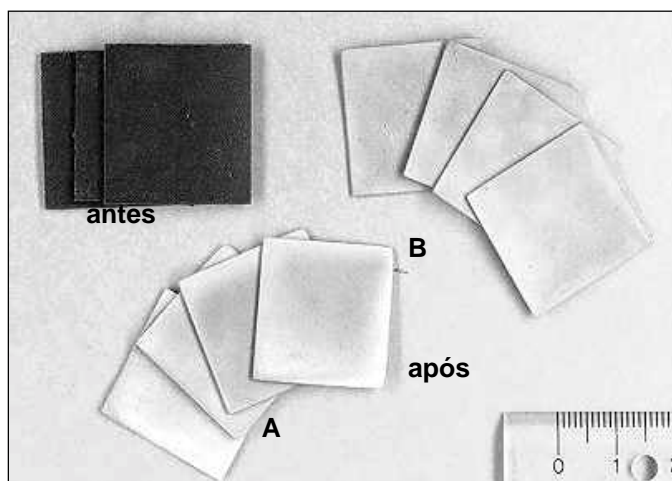


Figura 1: Substratos de composição (A) 60Mk-20Al20Si e (B) 60Mk-30Al10Si, antes e após a pirólise.

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas de raios X dos pós dos substratos pirolisados a 1500 °C. As principais fases cristalinas identificadas são: β -SiC, AlN, SiAlON e Al₂O₃. Observa-se que, dependendo da concentração de carga ativa Al/Si, ocorre maior variação de intensidade relativa nas fases presentes. Este fato pode ser notado ao se comparar os difratogramas dos substratos de composição 60Mk-20Al20Si e 60Mk-30Al10Si. Para o substrato com maior concentração de Al houve maior formação de AlN e relativamente menor formação de SiAlON. Por outro lado ao se alterar a concentração de C no sistema pela introdução do polímero H62 (polifenilsiloxano), a composição das fases do substrato (40Mk-20H62)-20Al20Si manteve-se praticamente a mesma do substrato 60Mk-20Al20Si. Para melhor entendimento da formação dessas fases durante a pirólise, faz-se necessário uma análise detalhada das várias reações que ocorrem entre os produtos de decomposição da fase polimérica, carga ativa e atmosfera de pirólise, o que não está no escopo deste trabalho.

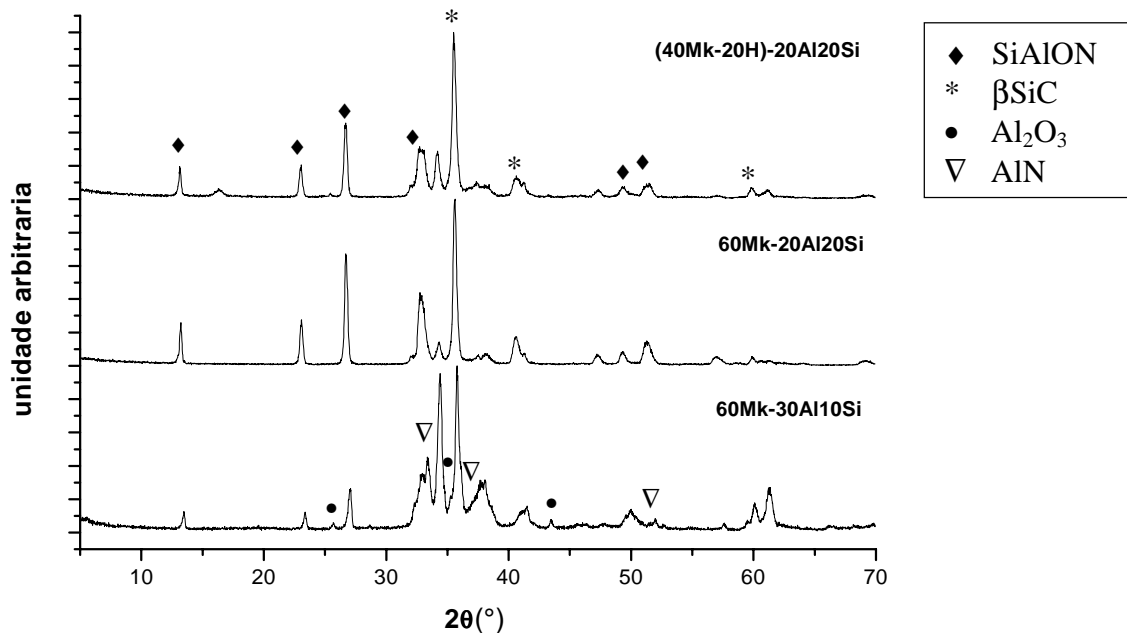


Figura 2: Difratogramas de Raios X dos substratos pirolisados, indicando as fases cristalinas identificadas

Pelos dados apresentados na Tabela II tem-se que o substrato 60Mk-30Al10Si foi o que apresentou maior ganho de massa pela nitretação do Al e Si e também a maior densidade aparente. No entanto, os valores de porosidade aberta determinados pelos métodos de imersão e porosimetria de mercúrio apresentaram uma variação muito grande o que não foi observado nos demais substratos. Este fato pode ser explicado por esta composição apresentar distribuição de tamanhos de poros numa faixa de menores tamanhos em relação às demais amostras, podendo ser determinados apenas quando utilizadas altas pressões no equipamento de porosimetria. Isto pode ser evidenciado pelo diâmetro médio dos poros, apresentado na Tabela II e pela distribuição do tamanho de poros dos três substratos apresentadas na Figura3. Observa-se também nesta figura que as curvas dos substratos (40Mk-20H62)-20Al20Si e 60Mk-20Al20Si apresentam distribuições bem próximas.

Tabela II: Dados de ganho de massa, densidade aparente, porosidade e diâmetro médio dos substratos pirolisados.

Composição	Ganho de massa (%)	Densidade* g/cm ³	Porosidade aberta* (%)	Porosidade aberta [§] (%)	Diâmetro médio dos poros [§] (μm)
40Mk20H62-20Al20Si	14,6	2,24 ± 0,02	25,3	27,4	0,12
60Mk -20Al20Si	15,5	2,27 ± 0,02	25,5	27,7	0,16
60Mk-30Al10Si	16,4	2,34 ± 0,02	25,1	35,2	0,09

* método de imersão

§ obtido por porosimetria de mercúrio

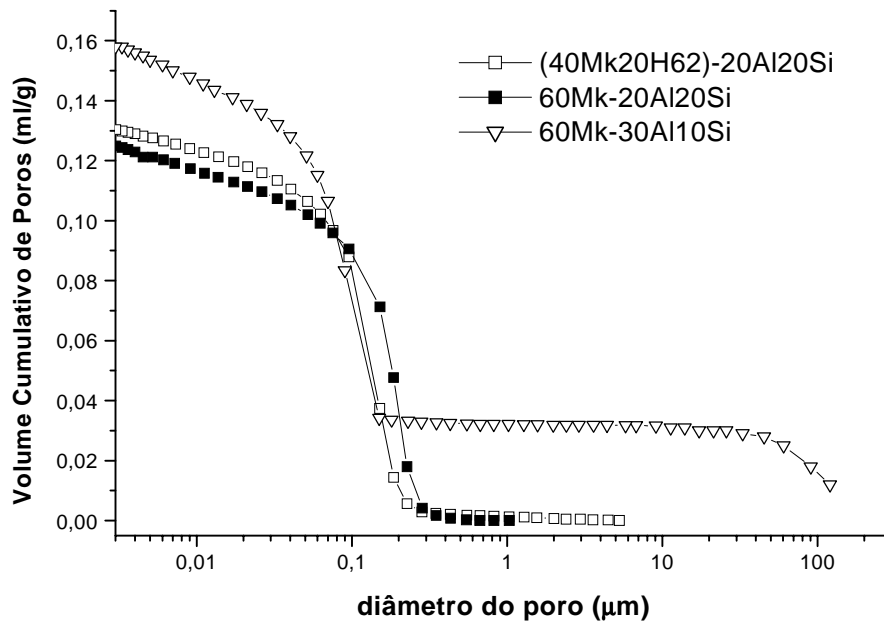


Figura 3: Volume Cumulativo de Poros como função do tamanho de poros das três diferentes composições de substrato.

A maior porosidade determinada para o substrato 60Mk-30Al10Si, deve-se provavelmente a maior concentração de Al, que apesar de proporcionar um maior ganho de massa, devido às reações de nitretação, possui tamanho médio de partícula relativamente grande o que dificulta um melhor empacotamento do pó no substrato a verde. Esta estrutura de menor empacotamento não é capaz de se acomodar com a retração da fase polimérica, que se encontra entre as partículas de Al, gerando dessa forma maior porosidade após a pirólise.

Na Figura 4 são apresentadas micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície fraturada dos três substratos. Nesta análise morfológica foi possível observar a grande porosidade do material e que os tamanhos dos poros estão concordantes com os determinados por porosimetria de mercúrio.

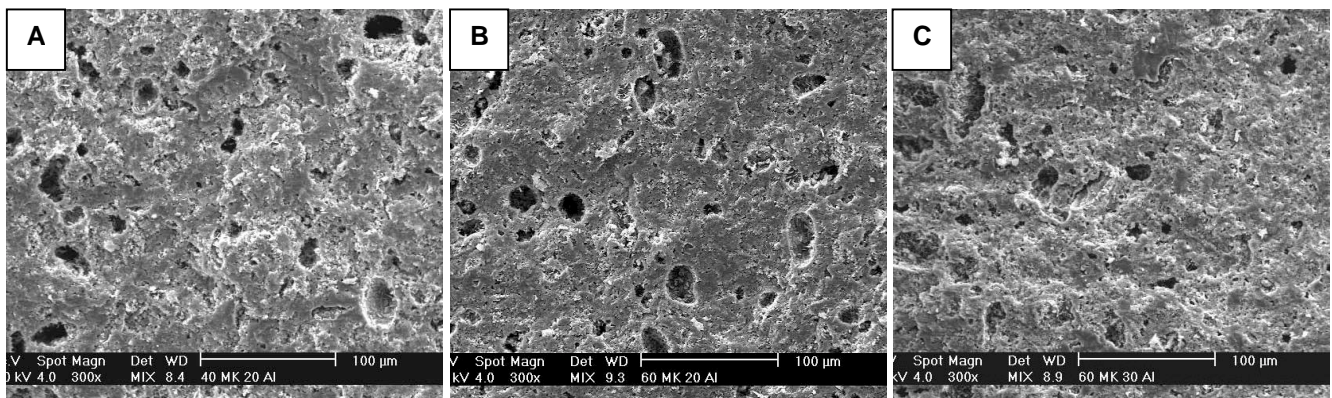


Figura 4: Micrografias de MEV da superfície fraturada dos substratos de composição (a) 40Mk20H62-20Al20Si, (b) 60Mk-20Al20Si e (c) 60Mk-30Al10Si.

Na análise microestrutural mais detalhada, pode-se observar um efeito bastante interessante nestes sistemas, a formação de cristais hexagonais e partículas de whiskers dentro dos poros de maior diâmetro. Os cristais hexagonais foram observados em maior quantidade nos substratos (40Mk-20H62)-20Al20Si e 60Mk-20Al20Si, ao passo que os whiskers foram observados nos substratos com maior concentração de Al. A Figura 5 apresenta micrografias de MEV da região interna a um poro de cada substrato. As Figuras 5A e 5B mostram maior quantidade de cristais hexagonais, que podem ser, de acordo com as fases identificadas nos difratogramas de raios X, tanto β -SiC como SiAlON. Na Figura 5C aparece predominantemente um emaranhado de whiskers, que é característico de AlN, tendo sido também esta fase identificada no difratograma de raios X em maior proporção no substrato 60 Mk-30Al10Si.

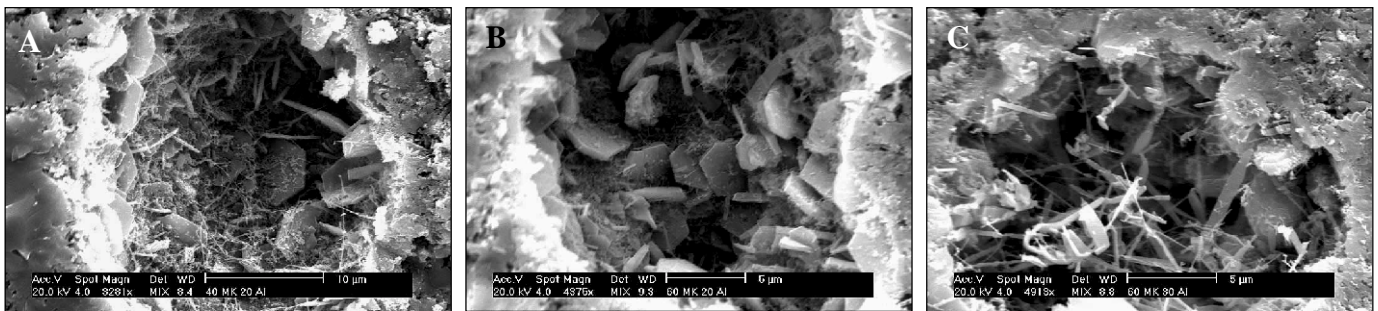


Figura 5: Micrografias de MEV da região interna dos poros dos substratos (a) 40Mk20H62-20Al20Si, (b) 60Mk-20Al20Si e (c) 60Mk-30Al10Si.

O coeficiente de expansão térmica (α) foi determinado na faixa de temperatura de 200 a 1000°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Foi utilizado para a determinação da expansão linear, sistema com porta amostra e vareta de alumina e atmosfera inerte de Ar, para evitar oxidação dos substratos. Devido à pequena espessura dos substratos, as amostras para o ensaio dilatométrico exigiram uma preparação especial. Para cada composição foram cortadas pequenas placas de aproximadamente (15x5)mm, sendo coladas 5 placas paralelamente e desbastadas para que todas tivessem exatamente o mesmo comprimento e largura, resultando num corpo de prova com dimensões aproximada de (15x5x4) mm. Após o desbaste, foi removida a cola e as placas foram enroladas com fio de platina. Este conjunto de placas presas pelo fio de platina foi posicionado no equipamento e medida a variação linear em função da temperatura. Além das três composições estudadas neste trabalho, também foi medido o α de um substrato comercial de alumina de espessura de 800 μ m. O ensaio do substrato de alumina serviu tanto para avaliação do modo de preparação das amostras, como

para comparação do α determinado para o substrato de alumina com o α dos outros substratos estudados neste trabalho.

A Figura 6 apresenta as curvas de dL/L_0 em função da temperatura dos substratos preparados pelo método dos precursores poliméricos e do substrato comercial de alumina. Na legenda do gráfico são apresentados os valores de α para cada amostra calculados a partir dos pontos da curva. Observa-se que as curvas dos substratos de composição (40Mk20H62-20Al20Si) e 60Mk-20Al20Si praticamente se sobrepõem, apresentando coeficiente de expansão térmica inferior ao do substrato 60Mk-30Al10Si, que por sua vez também apresentou um α menor que o substrato de alumina.

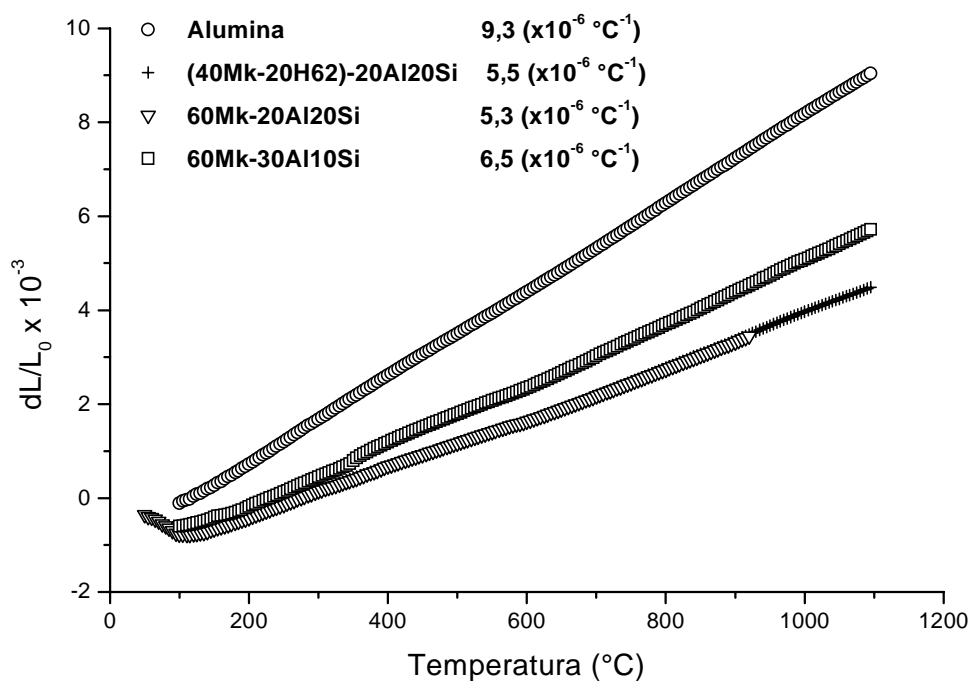


Figura 6: Curvas de dL/L_0 em função da Temperatura de amostras de substrato de alumina e substratos de compósito cerâmico no sistema Si-Al-O-N-C.

CONCLUSÃO

A obtenção de substratos de compósitos cerâmicos pela técnica de *tape casting* mostrou-se viável com a utilização da pirólise controlada de polímeros inorgânicos com carga ativa de Al/Si. Foram obtidos substratos de espessura relativamente fina (600 μm) com boa planicidade. Toda a carga ativa de Si e Al reagiu com os produtos gasosos e sólidos de decomposição do polímero e com a atmosfera de N_2 gerando fases cristalinas importantes como SiAlON, AlN e β -SiC, a uma temperatura relativamente baixa (1500 $^\circ\text{C}$). Devido ao processo de pirólise ocorrer com formação e liberação de gases, a porosidade dos substratos pirolisados nas três composições, apresentou-se muito elevada. Esta característica dos

substratos obtidos por precursores poliméricos deve ser melhor estudada para diminuir estes valores de porosidade e conseqüentemente aumentar a resistência mecânica. Os substratos pirolisados apresentaram baixo coeficiente de expansão térmica, comparativamente ao substrato de alumina, o que é uma característica importante para uma possível aplicação tecnológica.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Capes e ao projeto Probral pelo suporte financeiro destinado a este trabalho. Também são agradecidas as colaborações de Rene Ramos de Oliveira pelas observações ao Microscópio Eletrônico de Varredura e da Dra. Ivana C. Cosentino pelas medidas de Porosimetria de Mercúrio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Greil, P. Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics. *Key Engineering Materials* Vols. 132-136, 1981-1984, 1997.
2. Greil, P., Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.78, p. 835, 1995.
3. Kleebe, H. J.; Suttor, D.; Müller, H.; Ziegler, G. Decomposition-Crystallization of Polymer-Derived Si-C-N Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (11), 2971-77, 1998.
4. Greil, P. Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics. *Journ. Eur. Ceram. Soc.* 18,1905-1914, 1998.
5. Walter, S.; Suttor, D.; Erny, T.; Hahn, B.; Greil, P. Injection Moulding of Polysiloxane/Filler Mixtures for Oxycarbide Ceramic Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 16, p. 1996.
6. Howatt, G.N.; Breckenridge, R. G.; Brownlow, J. M. *J. Am. Ceram. Soc.* V.30, p. 237-242, 1947.
7. Rossen, A. Basic Requirements for Tape Casting of Ceramic Powders. *Ceramic Transactions*, v. 1, p.675-692, Ceramic powder Science II ,part B, edited by G. L. Messing, E. R. Fuller, and H. Hauser. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
8. Tavernor, A. W.; Li, H.P.S.; Bell, A.J.; Stevens, R. Improved Compaction in Multilayer Capacitor Fabrication. *Journ. Eur. Ceram. Soc.* v. 19, p. 1691-1695, 1999.
9. Rice, R.W. Ceramic from Polymer Pyrolysis, Opportunities and Needs- A Materials Perspective. *Am. Ceram. Soc. Bull.* v.62, p. 889-892, 1983.
10. Colombo, P.; Abdirashid, O.; Maddalena, A.; Marchetti, A.; Aluminum powder-preceramic polymer mixtures for the preparation of ceramic composites. *Fourth Euro Ceramics-* V. 4, p. 117-124, 1995.
11. Li, J. F.; Sugimori, M.; Watanabe, R. Synthesis of a Ceramic alloy powder in the SiC-AlN System by direct reaction between the constituent elements. *Key Engineering Materials*, Vols. 159-160, p. 83-88, 1999.