ANDRÉ LUIZ MOLISANI

SINTERIZAÇÃO DE NITRETO DE ALUMÍNIO
COM COMPOSTOS CONTENDO CÁLCIO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

SÃO PAULO
2004

ANDRÉ LUIZ MOLISANI

SINTERIZAÇÃO DE NITRETO DE ALUMÍNIO
COM COMPOSTOS CONTENDO CÁLCIO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Associado Hélio Goldenstein

SÃO PAULO
2004

Aos meus pais Luiz Carlos e Maria de Lourdes

À memória de minha avó Maria

À minha futura esposa Patrícia

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Hélio Goldenstein pela confiança depositada em mim, pela orientação acadêmica e, sobretudo, pela amizade.

Ao Dr. Humberto Naoyuki Yoshimura pela orientação acadêmica, social e profissional, pela dedicação e incentivo e, sobretudo, pela amizade e apoio em momentos difíceis passados durante o período de execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Júlio César Dutra, responsável pela minha iniciação científica.

Ao PhD. Antonio Carlos Da Cruz pelo suporte financeiro e técnico.

À PhD. Ana Helena de Almeida Bressiani pela orientação acadêmica e por abrir as portas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares para a realização de ensaios técnicos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo suporte financeiro, isto é, pela concessão da bolsa de mestrado (proc. nº 01/03968-9) e do projeto de auxílio à pesquisa (proc. nº 02/02035-1).

Ao Agrupamento de Materiais Inorgânicos da Divisão de Química do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, em especial, aos Laboratórios de Tecnologia Cerâmica, de Caracterização Física de Materiais e de Análises Químicas Inorgânicas pelo suporte técnico.

Ao bolsista de iniciação científica Gabriel Ribeiro Siqueira pela dedicação e amizade.

Aos bolsistas de treinamento técnico Gisele Laisa Viana e Wellington Garcia Naves (processos FAPESP nºs 03/06535-1 e 03/06537-4, respectivamente) pela dedicação e amizade.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho.

RESUMO

O nitreto de alumínio (AlN) apresenta elevada condutividade térmica, além de um conjunto de propriedades físicas, que o torna um excelente candidato a substituir a alumina (Al_2O_3) e a berília (BeO) na fabricação de dispositivos eletrônicos de alta performance. A rota de fabricação do AlN com elevada condutividade térmica está estabelecida na literatura, sendo o Y_2O_3 e o CaO os aditivos de sinterização mais usados. No entanto, observou-se que os estudos sobre esta cerâmica esclarecem parcialmente os mecanismos envolvidos na sua sinterização. Assim, este trabalho tem como objetivo geral estudar os possíveis mecanismos envolvidos na sinterização do AlN, tendo como objetivo específico estudar a influência do teor de CaCO_3 e CaO na densificação do AlN. O comportamento de densificação do AlN com 0,5%, 1%, 2%, 4% e 8% em peso de CaO, adicionado na forma de CaCO_3 e CaO calcinado, foi estudado por sinterizações em dilatômetro e em forno com elemento resistivo de tungstênio entre 1100°C e 2000°C. Os corpos sinterizados foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, microanálise por espectrometria por dispersão de energia, difratometria de Raios X e análise química por espectrometria de emissão atômica por plasma de acoplamento induzido. Os resultados experimentais mostraram que não ocorreu variações significativas nos comportamentos de densificação das amostras de AlN com adição de CaCO_3 e CaO entre 1100°C e 1800°C, desde que as comparações sejam feitas em relação aos respectivos teores equivalentes de CaO. A adição de pequenas quantidades de ambos os aditivos, ou seja, de 0,5% em teor equivalente de CaO, aumentou de forma significativa a sinterabilidade do AlN. O aumento do teor de ambos os aditivos causou a formação de segundas fases de aluminato de cálcio mais ricas em CaO entre 1300°C e 1600°C, o que era esperado. Entretanto, acima desta faixa de temperatura, observou-se uma tendência de formar a fase CA, independente do teor e tipo de aditivo usado, mostrando que a fase CA é mais estável em altas temperaturas no AlN do que as demais fases de aluminato de cálcio previstas no sistema CaO – Al_2O_3 . Em geral, a densificação das amostras de AlN com adição de CaCO_3 e CaO foi influenciada pela rota de evolução das segundas fases, quantidade de fase líquida e a formação de poros grandes. A formação de fases ricas em CaO (C_3A e C_{12}A_7) promoveu a formação de fase líquida em baixas temperaturas, o que

causou uma rápida densificação inicial das amostras de AlN com 2% a 8% de CaO, com ambos os aditivos, abaixo de 1600°C. O aumento do teor de aditivo também favoreceu a densificação destas amostras devido à maior quantidade de fase líquida formada, porém, causou a formação de uma elevada quantidade de poros grandes. As amostras de AlN com 0,5% e 1% de CaO, com ambos os aditivos, apresentaram menor quantidade de poros grandes, porém, apresentaram fases mais ricas em Al_2O_3 (CA_2 e CA_6), as quais fundem em mais alta temperatura. Assim, somente acima de 1600°C estas amostras apresentaram rápida densificação devido à formação de fase líquida e à baixa fração de poros grandes. Por outro lado, as amostras com 2% a 8% em teor equivalente de CaO apresentaram lenta densificação devido à dificuldade de eliminação dos poros grandes, mesmo sinterizando em altas temperaturas (>1800°C). De maneira geral, os poros grandes foram sendo eliminados da microestrutura em decorrência do crescimento de grão, que ocorreu principalmente durante a sinterização assistida por fase líquida.

ABSTRACT

Aluminum nitride (AlN) presents high thermal conductivity, beyond several physical properties, that make it an excellent candidate to substitute alumina (Al_2O_3) and the berylia (BeO) in the manufacturing of high performance electronic devices. The route of production of AlN with high thermal conductivity is established in literature, with Y_2O_3 and CaO the most used sintering additives. However, the studies on this ceramics clarify only partially the mechanisms involved in its sintering. The general aim of this work was to study the possible mechanisms related in the sintering of AlN. The specific objective was to understanding the influence of the amount of CaCO_3 and CaO in the densification of AlN. The densification behavior of AlN with 0.5%, 1%, 2%, 4%, and 8% in weight of CaO, added as CaCO_3 and calcined CaO, was studied by sintering both in dilatometer and in an oven with tungsten resistive elements between 1100°C and 2000°C. The sintered bodies were analyzed by scanning electronic microscopy, microanalysis by energy dispersive spectrometry, X-ray diffractometry, and chemical analysis by ICP-AES. The same general tendencies in densification were observed in samples with CaCO_3 and calcined CaO between 1100°C and 1800°C. The addition of small amounts of both additives (0.5% CaO) strongly enhanced the sinterability of AlN. With increasing amount of both additives, calcium aluminates richer in CaO were formed between 1300°C and 1600°C, as expected. However, above this temperature range, it was observed the tendency of the formation of CA phase, independent of the additive type and content, showing that the CA phase is more stable in high temperatures in AlN than the others calcium aluminates predicted by CaO - Al_2O_3 system. As a rule, the densification of the AlN samples with CaCO_3 and calcined CaO additions was influenced by the second-phase evolution path, liquid phase content, and the formation of large pores. The formation of CaO rich phases (C_3A and C_{12}A_7) promoted the formation of liquid phase in low temperatures, which caused a fast initial densification of the AlN samples with 2% to 8% CaO, with both additives, below 1600°C. The increasing additive content also favored the densification of theses samples by the formation of a higher amount of liquid phase, but it caused the formation of higher fractions of large pores. The AlN samples with 0.5% and 1% CaO, with both additives, presented lower fractions of large pores, however they presented Al_2O_3 rich aluminate phases (CA_2 and CA_6),

which melt at higher temperatures. Thus, only above 1600°C these samples presented rapid densification because of the formation of liquid phase and the low fraction of large pores. On the other hand, the samples with 2% to 8% CaO presented slow densification because of the difficulty of the elimination of the large pores, even sintering at high temperatures ($> 1800^{\circ}\text{C}$). The large pores were gradually eliminated from the microstructure as a consequence of grain growth, which occurred mainly during the liquid phase sintering.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1.1 INTRODUÇÃO	01
1.1 Aspectos gerais	01
1.2 Sinterização do AlN	03
1.3 Objetivos	06
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	07
2.1 Sinterização	07
2.2 Sinterização no estado sólido	07
2.2.1 Mecanismo de transporte de matéria no estado sólido	07
2.2.2 Estágios da sinterização no estado sólido	08
2.2.3 Crescimento de grão	12
2.3 Sinterização assistida por fase líquida	14
2.3.1 Estágios da sinterização assistida por fase líquida	16
2.4 Defeitos microestruturais gerados durante o processamento cerâmico	21
2.5 Características relacionadas com a sinterização do AlN	25
2.5.1 Condutividade térmica e o efeito do oxigênio	25
2.5.2 Síntese do pó de AlN	26
2.5.3 Preparação do pó de AlN para conformação	27
2.5.4 Efeito da atmosfera redutora e de sistemas de aditivos com carbono	27
2.5.5 Sinterização de AlN com adição de compostos contendo cálcio	28

2.5.6 Evolução das segundas fases	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Matérias-primas	36
3.2 Processamento	36
3.2.1 Preparação dos pós granulados	37
3.2.2 Conformação dos corpos	37
3.2.3 Sinterização	38
3.3 Caracterização	39
3.3.1 Análise granulométrica	39
3.3.2 Análise por difração de Raios X	39
3.3.3 Análise química quantitativa	40
3.3.4 Densidade dos corpos compactados e sinterizados	40
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura	42
3.3.6 Ceramografia	42
4 RESULTADOS	44
4.1 Caracterização das matérias-primas	44
4.2 Caracterização dos corpos compactados	46
4.3 Sinterização	47
4.3.1 Sinterização de AlN com adição de CaCO_3	47
4.3.1.1 Sinterização em dilatômetro	47
4.3.1.2 Sinterização em forno com elemento resistivo de tungstênio	54
4.3.2 Sinterização de AlN com adição de CaO	71
5 DISCUSSÃO	85
5.1 Perda de massa	85
5.2 Evolução das segundas fases	87
5.2 Densificação	90

5.3 Formação dos macroporos	95
5.4 Mecanismos envolvidos na sinterização	97
6 CONCLUSÕES	101
7 BIBLIOGRAFIAS	103

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 – Esquema da estrutura cristalina de uma célula unitária de AlN. (BAIK; DREW, 1996) 04
- Figura 2.1 – Esquema do modelo de duas esferas referente ao estágio inicial da sinterização. G é o diâmetro da partícula e X é o diâmetro do pescoço. (GERMAN, 1996a) 09
- Figura 2.2 – Geometria dos poros em função da sua localização. (GERMAN, 1996a) 11
- Figura 2.3 – Esquema dos estágios clássicos da sinterização assistida por fase líquida envolvendo uma mistura de pós. (GERMAN, 1985) 15
- Figura 2.4 – Mecanismos de acomodação de forma e crescimento de pescoço durante o estágio intermediário: (a) achatamento de contato; (b) dissolução de grãos finos; e (c) difusão no estado sólido. (GERMAN, 1996b) 18
- Figura 2.5 – Geração de aglomerados densos e poros grandes como uma consequência da formação de líquido local e de seu espalhamento pela microestrutura. (GERMAN, 1985) 24
- Figura 2.6 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema CaO – Al₂O₃. (LEVIN *et al.*, 1964) C₃A: Ca₃Al₂O₆, CA: CaAl₂O₄, CA₂: CaAl₄O₇, CA₆: CaAl₁₂O₁₉, C₁₂A₇: Ca₁₂Al₁₄O₃₃, C₅A₃: Ca₅Al₆O₁₄. 30
- Figura 4.1 – Imagens de ES obtidas por MEV dos pós de partida de AlN, CaCO₃ e CaO. 44
- Figura 4.2 – Curvas de distribuição granulométrica dos pós de AlN, CaCO₃ e CaO. 45
- Figura 4.3 – Difratoograma de Raios X do pó de CaO obtido pela calcinação ao ar do pó de CaCO₃ a 900°C por 6 horas. 46
- Figura 4.4 – Imagens de ES obtidas por MEV das superfícies de fratura de corpos compactados de AlN com adição de CaCO₃. 47

Figura 4.5 – Curvas de retração linear (a) e de taxa de retração (b) das amostras de AlN puro e com adição de CaCO₃ sinterizadas em dilatômetro. 48

Figura 4.6 – Temperaturas de início de retração, do primeiro e segundo pico de taxa de retração, e de final de retração das amostras de AlN puro e com adição de CaCO₃ sinterizadas em dilatômetro a 1850°C por 1 hora. (Nota: Os teores de CaCO₃ foram expressos na forma de teor equivalente de CaO. As setas indicam que as temperaturas finais de retração são acima de 1850°C.) 50

Figura 4.7 – Resultados de densidade relativa dos corpos compactados e sinterizados das amostras de AlN puro e com adição de CaCO₃ sinterizadas em dilatômetro a 1850°C por 1 hora. Os teores de CaCO₃ foram expressos na forma de teor equivalente de CaO. 51

Figura 4.8 – Resultados de perda de massa das amostras de AlN puro e com adição de CaCO₃ sinterizadas em dilatômetro a 1850°C por 1 hora. (Notas: Os teores de CaCO₃ foram expressos na forma de teor equivalente de CaO. A linha 1 se refere à massa de CaCO₃ adicionada e a linha 2 se refere à massa teórica de CO₂ decorrente da decomposição do CaCO₃.) 52

Figura 4.9 – Imagem de ES obtida por MEV da superfície polida da amostra de AlN com 1,8% de CaCO₃ (1,0% de CaO) sinterizada em dilatômetro a 1850°C por 1 hora. 53

Figura 4.10 – Imagem de ES obtida por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 13,5% de CaCO₃ (8,0% de CaO) sinterizada a 1850°C por 1 hora em dilatômetro. 54

Figura 4.11 – Resultados de densidade relativa em função da temperatura das amostras de AlN puro e com adição de CaCO₃ sinterizadas em forno com elemento resistivo de tungstênio entre 1100°C e 2000°C por 1 hora. 55

Figura 4.12 – Resultados de perda de massa das amostras de AlN puro e com adição de CaCO_3 : (a) em função da temperatura e (b) em função do teor equivalente de CaO. (Notas da Fig. 4.12b: Os teores de CaCO_3 foram expressos na forma de teor equivalente de CaO. A linha 1 se refere à massa de CaCO_3 adicionada e a linha 2 se refere à massa teórica de CO_2 decorrente da decomposição do CaCO_3 .) 57

Figura 4.13 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 0,9% de CaCO_3 (0,5% de CaO). Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1300°C e 2000°C. As setas em vermelho indicam os macroporos. 58

Figura 4.14 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 1,8% de CaCO_3 (1,0% de CaO). Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1100°C e 2000°C. As setas em vermelho indicam os macroporos. 59

Figura 4.15 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 3,5% de CaCO_3 (2,0% de CaO). Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1100°C e 2000°C. 60

Figura 4.16 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 7,0% de CaCO_3 (4,0% de CaO). Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1100°C e 2000°C. 61

Figura 4.17 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 13,5% de CaCO_3 (8,0% de CaO). Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1100°C e 2000°C. 62

Figura 4.18 – Resultados da microanálise química por EDS realizada: (a) no aglomerado de partículas observado na Figura 4.15a; e (b) em uma região sem a presença de partículas grandes. 64

Figura 4.19 – Curvas de distribuição do tamanho de poros das amostras de AlN com adição de CaCO_3 sinterizadas em forno com elemento resistivo de tungstênio. 67

Figura 4.20 – Difrátogramas de Raios X do pó granulado e dos corpos sinterizados entre 1100°C e 1950°C da amostra de AlN com 7,0% de CaCO_3 (4,0% de CaO). 68

Figura 4.21 – Resultados da análise química quantitativa por ICP – AES das amostras de AlN com 0,5% a 8,0% de CaO, adicionado na forma de CaCO_3 , sinterizada em forno com elemento resistivo de tungstênio. 70

Figura 4.22 – Resultados de densidade relativa em função da temperatura das amostras de AlN puro e com adição de CaO sinterizadas em forno com elemento resistivo de tungstênio entre 1100 e 1800°C por 1 hora. 72

Figura 4.23 – Valores de perda de massa das amostras de AlN com adição de CaO sinterizadas em forno de tungstênio entre 1100°C e 1800°C por 1 hora: (a) em função da temperatura e (b) em função do teor de CaO. (Notas: A linha 1* se refere à massa de Ca(OH)_2 , a linha 1 se refere à massa de CaO adicionada e a linha 2 se refere à perda de água proveniente do Ca(OH)_2 formado pela hidrólise do pó de CaO.) 74

Figura 4.24 – Imagem de ES obtida por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 8,0% de CaO sinterizada a 1300°C. A seta vermelha indica uma partícula grande rica em cálcio. 75

Figura 4.25 – Resultados das microanálises químicas por EDS realizada: (a) na partícula grande observada na Figura 4.24 e (b) em uma região sem a presença de partículas grandes. 76

Figura 4.26 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 0,5% de CaO. Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1600°C e 1800°C. 78

Figura 4.27 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 1,0% de CaO. Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1600°C e 1800°C. 79

Figura 4.28 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 2,0% de CaO. Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1600°C e 1800°C. 80

Figura 4.29 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 4,0% de CaO. Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1600°C e 1800°C. 81

Figura 4.30 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 8,0% de CaO. Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1600°C e 1800°C. 82

Figura 4.31 – Difrátogramas de Raios X do pó granulado e dos corpos sinterizados entre 1100°C e 1950°C da amostra de AlN com 4,0% de CaO. 83

Figura 5.1 – Comparação entre os valores de perda de massa das amostras de AlN com adição de CaCO_3 e CaO sinterizadas entre 1100°C e 1800°C, onde foram subtraídas as perdas de gás CO_2 decorrente da decomposição do CaCO_3 e da água decorrente da decomposição do Ca(OH)_2 . 86

Figura 5.2 – Diagramas esquemáticos mostrando a evolução das segundas fases formadas durante a sinterização das amostras de AlN com: (a) CaCO_3 e (b) CaO. Os teores 0,9%, 1,8%, 3,5%, 7,0% e 13,5% de CaCO_3 correspondem a 0,5%, 1%, 2%, 4% e 8% de CaO, respectivamente. 88

Figura 5.3 – Resultados de densidade relativa em função do teor de aditivo das amostras sinterizadas entre 1300°C e 1800°C: (a) AlN com adição de CaCO_3 ; e (b) AlN com adição de CaO. Os teores de CaCO_3 foram expressos na forma de teor equivalente de CaO. 91

Figura 5.4 – Dados obtidos da literatura referentes à densidade relativa em função do teor equivalente em CaO de amostras de AlN com adição de compostos contendo cálcio sinterizadas entre 1650°C e 1800°C. 93

Figura 5.5 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN puro. 94

Figura 5.6 – Dados obtidos da literatura referentes à densidade relativa em função do teor equivalente em CaO de amostras de AlN com adição de compostos contendo cálcio sinterizadas a 1650°C, 1700°C e 1850°C. 94

Figura 5.7 – Diagrama esquemático mostrando o efeito da formação de fase líquida e de macroporos na densificação do AlN com adição de CaCO_3 e CaO. 95

LISTA DE TABELAS

Tabela I.I – Propriedades das cerâmicas de AlN, BeO e Al ₂ O ₃ que podem ser usadas na produção de dispositivos eletrônicos. (BAIK; DREW, 1996)	03
Tabela II.I – Mecanismos de transporte de matéria. (ASHBY, 1974)	08
Tabela II.II – Valores das constantes n, m e B da equação 2.1. (GERMAN, 1996a)	10
Tabela II.III – Resultados obtidas da literatura referente às fases cristalinas formadas durante a sinterização sem e com pressão de AlN com aditivos contendo cálcio. Nota: % em peso.	33
Tabela III.I – Impurezas presentes no pó de AlN.	36
Tabela IV.I – Resultados de tamanho de partícula referente a d ₁₀ , d ₅₀ e d ₉₀ obtidos das curvas de distribuição granulométrica dos pós de AlN, CaCO ₃ e CaO (Fig. 4.2).	46
Tabela IV.II – Segundas fases identificadas por DRX das amostras de AlN com adição de CaCO ₃ sinterizadas em forno com elemento resistivo de tungstênio.	69
Tabela VI.III – Segundas fases identificadas por DRX das amostras de AlN com adição de CaO sinterizadas em forno com elemento resistivo de tungstênio.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX: Difração de Raios X.

EDS: "Energy Dispersive Spectrometry" – Espectrometria por Dispersão de Energia.

ES: Elétrons Secundários.

ICP – AES: "Induction Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry" – Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma de Acoplamento Induzido.

MET: Microscópio Eletrônico de Transmissão.

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura.

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda.
X	Diâmetro do pescoço.
G	Diâmetro da partícula.
T	Tempo de sinterização.
B, n, m, K, C, q e α	Constantes.
ξ, k_1, k_2 e k_3	Constantes geométricas.
$\Delta L/L_0$	Taxa de retração linear.
$\Delta v/v_0$	Taxa de retração volumétrica.
γ	Energia superficial.
γ_{sv}	Energia superficial sólido – vapor.
γ_{lv}	Energia superficial líquido – vapor.
η	Viscosidade.
B	Vetor de Burgers.
K	Constante de Boltzmann.
T	Temperatura absoluta.
ρ	Densidade.
δ	Espessura do contorno de grão.
D_v	Difusividade pela rede.
D_s	Difusividade pela superfície.
D_b	Difusividade pelo contorno de grão.
D_{E/C}	Difusividade por evaporação – condensação.
D_L	Difusividade do líquido.
P_v	Pressão de vapor.

M	Peso molecular.
Ω	Volume atômico.
dp/dt	Taxa de densificação.
V	Movimentação do contorno de grão.
F	Potencial termodinâmico de curvatura do contorno de grão.
M_b	Mobilidade do contorno de grão.
S_v	Área de contorno por unidade de volume.
dG/dt	Taxa de crescimento de grãos.
G₀	Diâmetro do grão no instante t=0.
N_g	Número de poros por grão.
N_v	Número de poros por unidade volume.
ΔP	Pressão capilar.
W	Espessura do filme de líquido.
R	Raio da partícula sólida.
η_L	Viscosidade do líquido.
C₀	Solubilidade do sólido no líquido.
V₀	Volume molar de material dissolvido.
R	Constante dos gases.
r_p	Tamanho do poro.
P_p	Pressão de gás no poro.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais

A integração de circuitos eletrônicos provocou um grande impacto tecnológico tanto no meio científico quanto no meio industrial. (STREETMAN, 1990) O desenvolvimento de circuitos integrados (*chips*) permitiu a elaboração de circuitos eletrônicos complexos e miniaturizados, que são constituídos por milhares de transistores, diodos, resistores e capacitores. Com isso, tornou-se viável a elaboração de circuitos sofisticados em miniatura para serem usados em veículos espaciais, computadores de alta performance e outras aplicações onde uma grande quantidade de dispositivos eletrônicos convencionais (resistores, capacitores e transistores) seria inviável. (STREETMAN, 1990)

Em geral, a última etapa do processo de fabricação de um circuito integrado é o seu encapsulamento, que proporciona um ambiente hermético, além de propiciar proteção física, conexão elétrica e condução térmica. (ROY, 1996) Os materiais usados no encapsulamento eletrônico são escolhidos em função do tipo de aplicação e dos custos envolvidos na sua produção. Assim, a grande maioria dos dispositivos eletrônicos recebe um encapsulamento polimérico devido ao baixo custo de produção. (KNUDSEN, 1995) Este tipo de encapsulamento apresenta baixa condutividade térmica, ao redor de 1 W/mK , limitando o seu uso em circuitos integrados de alta eficiência que dissipam elevada quantidade de calor em operação. (FRAUSON, 1993; BAIK; DREW, 1996) Os materiais cerâmicos são usados como material de encapsulamento quando os dispositivos eletrônicos operam em ambientes susceptíveis ao ataque químico como, por exemplo, ambientes úmidos. (KNUDSEN, 1995) Além disso, apresentam condutividade térmica superior à dos materiais poliméricos, favorecendo o seu uso em dispositivos de alta eficiência que funcionam em alta frequência e/ou alta potência. Além de boas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas, os materiais cerâmicos usados como substrato e/ou encapsulamento de dispositivos eletrônicos devem apresentar coeficientes de expansão térmica próximos ao do silício, que é o principal material usado na fabricação de *chips*. O uso de materiais com diferentes coeficientes de expansão

térmica podem causar distorções e fissuras durante a produção de tais dispositivos eletrônicos. (FASANO *et al.*, 1998)

A alumina (Al_2O_3), por apresentar boas propriedades elétricas e mecânicas e um baixo custo de produção, tem sido empregada na fabricação de dispositivos eletrônicos de alta eficiência. (ROY, 1996) No entanto, apresenta uma baixa condutividade térmica ao redor de 20 W/mK à temperatura ambiente, além de um coeficiente de expansão térmica ($7,2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ entre 20°C e 400°C) superior ao do silício ($3,2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ entre 20°C e 400°C). (BAIK; DREW, 1996) A berília (BeO), que tem condutividade térmica entre 240-260 W/mK, vem sendo usada na fabricação de dispositivos eletrônicos de alta eficiência, porém sua utilização está diminuindo devido ao elevado coeficiente de expansão térmica ($8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ entre 20°C e 400°C), à toxicidade e ao alto custo de produção. (KNUDSEN, 1995; ROY, 1996)

O nitreto de alumínio (AlN) vem chamando a atenção do meio industrial e científico devido à sua elevada condutividade térmica (80-280 W/mK), além das propriedades elétricas, tais como elevada resistência à ruptura dielétrica, baixas perdas de energia em alta frequência, elevada resistividade elétrica e baixo coeficiente de expansão térmica ($4,4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ entre 20°C e 400°C), próximo ao do silício. (SHEPPARD, 1990; KNUDSEN, 1995; BAIK; DREW, 1996) Este conjunto de propriedades torna o AlN um forte candidato a substituir o Al_2O_3 e o BeO na fabricação de circuitos integrados que geram elevada quantidade de calor em operação. (BAIK; DREW, 1996) A Tabela I.I mostra algumas das principais propriedades do AlN , BeO e Al_2O_3 , que podem ser usados na fabricação de dispositivos eletrônicos.

O AlN também pode ser usado em outras áreas da engenharia como, por exemplo: (MROZ, 1993; KNUDSEN, 1995; BAIK; DREW, 1996) i) cadinhos para fundição de alumínio, cobre, lítio, urânio, algumas ligas ferrosas, superligas e sais fundidos à base de cloro (NaCl e KCl); ii) ferramentas de corte; iii) velas de ignição para automóveis; iv) carga para materiais poliméricos e vítreos; e v) carga para compósitos à base de alumínio e de carbetos de silício. No entanto, os estudos científicos sobre o AlN se concentram principalmente na obtenção de cerâmicas com elevada condutividade térmica destinadas a fabricação de dispositivos eletrônicos.

Tabela I.I – Propriedades das cerâmicas de AlN, BeO e Al₂O₃ que podem ser usadas na produção de dispositivos eletrônicos. (BAIK; DREW, 1996)

Propriedades	AlN	BeO	Al ₂ O ₃
Pureza (%)	> 99,5	99,5	> 99
Densidade (kg/m ³)	3250	2900	3890
Dureza Vickers (GPa)	12	12	23-27
Resistência à flexão (MPa)	340-490	245	304-314
Transmissão de luz (%) ($\lambda = 6 \mu\text{m}$, espessura = 0,5 mm)	48	opaco	opaco
Condutividade térmica (W/mK) à temperatura ambiente	160 *320	260 *370	20
Coefficiente de expansão térmica ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) – temperatura ambiente a 400°C	4,4	8,0	7,2
Resistividade volumétrica (Ωcm)	10^{14}	10^{14}	10^{14}
Constante dielétrica a 1 MHz	8,9	7,0	9,4
Perda dielétrica ($\times 10^{-4}$) a 1 MHz	8	3	4
Resistência dielétrica (kV/mm)	15	10	15

*valor teórico da condutividade térmica.

1.2 Sinterização do AlN

A Figura 1.1 mostra o esquema da estrutura cristalina de uma célula unitária de AlN. Esta cerâmica avançada é constituída predominantemente por ligações covalentes e apresenta uma estrutura cristalina hexagonal 2H semelhante a da wurstita. (MROZ, 1993; KNUDSEN, 1995; BAIK; DREW, 1996) Existem vários relatos indicando que o AlN apresenta baixa sinterabilidade devido à sua natureza covalente. (GRESKOVICH; ROSOLOWSKI, 1976; PROCHAZKA; BOBIK, 1980; KOESTLER *et al.*, 1993; BELLOSI *et al.*, 1994; WANG *et al.*, 2000) Embora vários autores tenham indicado que é difícil obter cerâmicas densas de AlN, mesmo sinterizando acima de 1900°C, observou-se na literatura alguns trabalhos que conseguiram obter cerâmicas com densidade superior a 90% da densidade teórica a partir de 1900°C. (TANIGUSHI *et al.*, 1988; PARK; CHOI, 1993) Assim, TANIGUSHI *et al.* (1988) refutaram a idéia de que o AlN é difícil de ser sinterizado

e indicaram que a sinterabilidade desta cerâmica está relacionada diretamente com as características do pó de partida, tais como tamanho de partícula, estreita distribuição granulométrica e baixos teores de impurezas. Outros trabalhos também realçaram a importância do pó fino e estreita distribuição granulométrica na sinterabilidade do AlN, (KOMEYA; INOUE, 1969; PARK; CHOI, 1993; NAGAI; LAI, 1997) inclusive para a produção de cerâmicas translúcidas de AlN. (KURAMOTO; TANIGUCHI, 1984; KURAMOTO *et al.*, 1989)

Figura 1.1 – Esquema da estrutura cristalina de uma célula unitária de AlN. (BAIK; DREW, 1996)

A sinterização do AlN foi pouco estudada e os mecanismos envolvidos na sua sinterização não foram completamente compreendidos. De maneira geral, encontrou-se na literatura a proposição de dois mecanismos que tentam explicar a sinterização do AlN. Em ambos os mecanismos, a densificação é favorecida pela presença de uma camada de hidróxido ou óxido de alumínio na superfície do pó de AlN, a qual foi formada devido à exposição do pó à umidade do meio ambiente. No primeiro mecanismo, proposto por SAKAI *et al.* (1978), a camada presente na superfície do pó de AlN é constituída por um óxido amorfo e tem uma espessura variando entre 40 Å e 120 Å. A partir de 1200°C, este óxido amorfo se transforma em alumina (α -Al₂O₃), a qual reage com o AlN a partir de 1650°C para formar uma fase espinélio de oxinitreto de alumínio (ALON). Acima de 1800°C, a densificação pode ser auxiliada pela formação do politipóide 27R (Al₉O₃N₇). No segundo

mecanismo, HASHIMOTO *et al.* (1992) e DREW *et al.* (2000) propuseram que em altas temperaturas a sinterização do pó de AlN é auxiliada pela formação de fase líquida, que é prevista no diagrama de equilíbrio de fases do sistema AlN - Al₂O₃ a partir de 1780°C (MCCAULEY; CORBIN, 1979) ou 1850°C. (MCCAULEY; CORBIN, 1983)

KOMEYA *et al.* (1981) e KOMEYA (1984) sinterizaram AlN com diversos aditivos e observaram que a adição de óxidos de metais alcalinos-terrosos e de terras raras possibilitou obter AlN com elevada densidade em mais baixa temperatura do que o AlN puro. Os resultados da análise microestrutural e da análise por 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 foram formados pela reação entre a camada de óxido presente na superfície do pó de AlN e o aditivo. (KOMEYA *et al.*, 1981; KOMEYA, 1984) Vários trabalhos posteriores confirmaram estes resultados como, por exemplo, o de DE BARANDA *et al.* (1994) e o de TAJIKA *et al.* (1999). Assim, KURAMOTO *et al.* (1989) indicaram que os aditivos de sinterização têm sido utilizados por duas razões: i) para favorecer a densificação; e ii) para capturar o oxigênio, de modo que este não permaneça ou entre em solução sólida na rede cristalina do AlN. A captura de oxigênio pelo aditivo de sinterização aumenta de forma significativa a condutividade térmica da cerâmica de AlN, pois esta propriedade térmica depende, ao menos em parte, do teor de oxigênio presente no pó de partida. O efeito do teor de oxigênio sobre a condutividade térmica do AlN será apresentado à frente.

De maneira geral, as rotas de fabricação de cerâmicas de AlN com elevada condutividade térmica estão estabelecidas, sendo os principais aditivos usados o óxido de ítrio (Y₂O₃), seguido de óxido de cálcio (CaO) e a mistura de ambos. No entanto, MOLISANI *et al.* (2001) observaram que existem poucos estudos sobre a sinterização do AlN com adição de CaO (HORVATH *et al.*, 1989) e com adição de Y₂O₃, (WATARI *et al.*, 1993a; KOESTLER *et al.*, 1993; WATARI *et al.*, 1995; TAJIKA *et al.*, 2000) e que elucidam parcialmente os mecanismos envolvidos na sinterização do AlN com aditivos.

1.3 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral estudar os possíveis mecanismos envolvidos na sinterização do AlN, tendo como objetivo específico estudar a influência do teor de CaCO_3 e CaO na densificação do AlN.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sinterização

Sinterização é o processo em que, por tratamento térmico, um compactado de pós, cristalinos ou não, é transformado em um corpo rígido devido a eventos de transporte de matéria, que freqüentemente ocorrem em escala atômica. (GERMAN, 1996a)

Em geral, existem três tipos de processos de sinterização, que são importantes para a produção de cerâmicas: (RAHAMAN, 1995a) i) sinterização no estado sólido; ii) sinterização assistida por fase líquida; e iii) sinterização viscosa. Neste estudo, em particular, serão somente abordados os processos de sinterização no estado sólido e assistida por fase líquida.

2.2 Sinterização no estado sólido

O potencial termodinâmico que opera durante a sinterização é a redução de energia em excesso associada com a superfície. (GERMAN, 1996a; BARSOUM, 1997) Segundo BARSOUM (1997) esta redução de energia pode ocorrer por: i) redução da área superficial total por um aumento no tamanho médio das partículas, causando engrossamento microestrutural (*coarsening*); e ii) criação de áreas de contornos de grãos, que promove a eliminação de interfaces sólido – vapor, promovendo densificação. Os mecanismos de densificação e engrossamento microestrutural competem entre si durante a sinterização, (BARSOUM, 1997) levando a complexas mudanças no tamanho de grão e no tamanho, forma e quantidade de poros. (GERMAN, 1996a)

2.2.1 Mecanismo de transporte de matéria no estado sólido

Os mecanismos de transporte de matéria são aqueles pelos quais ocorrem fluxos de matéria em resposta ao potencial termodinâmico de sinterização, ou seja, a redução de energia livre do sistema associado à superfície dos pós. (GERMAN, 1996a)

Os mecanismos de transporte de matéria propostos para atuar na sinterização no estado sólido são apresentados na Tabela II.I. Estes mecanismos contribuem para

o crescimento de pescoço, porém, apenas os mecanismos 4 a 6 causam a aproximação entre os centros dos grãos, promovendo densificação. (ASHBY, 1974) De maneira geral, o processo de sinterização é controlado por um conjunto de mecanismos de transporte de matéria (Tabela II.I), os quais atuam de forma cooperativa entre si, levando o corpo consolidado a uma condição mais estável por meio de mudanças microestruturais. (GERMAN, 1996a)

Tabela II.I – Mecanismos de transporte de matéria. (ASHBY, 1974)

Mecanismo	Caminho de transporte	Fonte	Absorvedor
1	Difusão pela superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão pela rede	Superfície	Pescoço
3	Difusão por vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão por contornos	Contornos de grão	Pescoço
5	Difusão pela rede	Contornos de grão	Pescoço
6	Difusão pela rede	Discordâncias	Pescoço

2.2.2 Estágios da sinterização no estado sólido

O processo de sinterização no estado sólido pode ser dividido em três estágios relacionados com modificações na estrutura geométrica e microestrutural das fases sólida (partícula ou grão) e gasosa (poro) do corpo consolidado. (COBLE, 1961a; COBLE, 1961b)

Estágio inicial

Este estágio é caracterizado pelo crescimento de um pescoço no ponto de contato entre as partículas sólidas e, conseqüentemente, pela formação de um contorno de grão na interface entre as partículas. (COBLE, 1961a) A Figura 2.1 ilustra o esquema do modelo de duas esferas referente ao estágio inicial da sinterização.

Figura 2.1 – Esquema do modelo de duas esferas referente ao estágio inicial da sinterização. G é o diâmetro da partícula e X é o diâmetro do pescoço. (GERMAN, 1996a)

Uma estimativa da taxa relativa de crescimento do pescoço pode ser dada pela razão entre o diâmetro do pescoço (X) e o diâmetro da partícula (G) em função do tempo de sinterização em condições isotérmicas. A equação para o crescimento de pescoço, para qualquer tipo de transporte de matéria, é dada de forma geral pela seguinte equação: (GERMAN, 1996a)

$$\left(\frac{X}{G}\right)^n = \frac{Bt}{G^m} \quad (2.1)$$

onde, t é o tempo de sinterização isotérmica e B, n e m são constantes para cada tipo de mecanismo de transporte de matéria. A Tabela II.II mostra os valores de n, m e B da equação 2.1 para o modelo de sinterização com esferas.

Em geral, o crescimento do pescoço ocorre até que: i) se atinja a razão $X/G \cong 0,3$; (GERMAN, 1996a) ii) o raio do pescoço atinja um valor entre 0,4 e 0,5 do raio da partícula; (RAHAMAN, 1995a) ou iii) o corpo consolidado atinja uma retração linear ao redor de 5%, isto é, se o material em questão apresentar retração. (JOHNSON, 1970; SHAW, 1989) GERMAN (1996a) indicou que a retração linear durante o estágio inicial da sinterização deveria seguir uma lei cinética similar à da equação 2.1, como mostrado na equação 2.2.

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{\frac{n}{2}} = \frac{Bt}{2^n G^m} \quad (2.2)$$

onde, $\Delta L/L_0$ é a taxa de retração linear, t é o tempo de sinterização e B , n e m são as mesmas constantes apresentadas na Tabela II.II.

Tabela II.II – Valores das constantes n , m e B da equação 2.1. (GERMAN, 1996a)

Mecanismo	n	m	B^a
Fluxo viscoso	2	1	$3\gamma/\eta$
Fluxo plástico	2	1	$9\pi\gamma b D_v/kT$
Evaporação – condensação	3	2	$(3P_v\gamma/\rho^2)(\pi/2)^{1/2}(M/kT)^{3/2}$
Difusão pela rede	5	3	$80D_v\gamma\Omega/kT$
Difusão pelo contorno de grão	6	4	$20\delta D_b\gamma\Omega/kT$
Difusão pela superfície	7	4	$56D_s\gamma\Omega^{4/3}/kT$

^asímbolos: γ : energia superficial; η : viscosidade; b : vetor de Burgers; k : constante de Boltzmann; T : temperatura absoluta; ρ : densidade teórica; δ : espessura do contorno de grão; D_v : difusividade pela rede; D_s : difusividade pela superfície; D_b : difusividade pelo contorno de grão; P_v : pressão de vapor; M : peso molecular; e Ω : volume atômico.

Estágio intermediário

COBLE (1961a) foi o primeiro a realizar um estudo cinético para o estágio intermediário da sinterização no estado sólido. Neste estágio, COBLE (1961a) propõe que os grãos se apresentam na forma de tetradecaedros regulares de tamanho uniforme, formados por octaedros com seis vértices truncados, com poros cilíndricos situados ao longo da junção de três arestas.

JOHNSON (1970) assumiu que os grãos são tetradecaedros e reescreveu a equação de COBLE; GUPTA (1967) apud JOHNSON (1970) referente ao estágio intermediário da sinterização no estado sólido da seguinte maneira:

$$\frac{dp}{dt} = K \frac{\gamma_{SV} \Omega D}{G^q kT} \quad (2.3)$$

onde, dp/dt é a taxa de densificação, K e q são constantes, D é o coeficiente de difusão apropriado, isto é, D_v ou D_b para os mecanismos de difusão pela rede ou pelo contorno de grão, respectivamente, γ_{SV} é a energia superficial sólido – vapor, Ω é o volume atômico, G é o diâmetro da partícula, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Estágio final

Neste estágio, a geometria dos poros varia em função da sua localização, ou seja, poros situados no interior dos grãos tendem a forma esférica, enquanto os poros situados nas faces e arestas dos grãos tendem a forma lenticular e, finalmente, poros situados nos cantos dos grãos tendem a forma de tetraedros arredondados (Fig. 2.2). (GERMAN, 1996a)

Figura 2.2 – Geometria dos poros em função da sua localização. (GERMAN, 1996a)

COBLE (1961a) propôs um modelo para o estágio final, supondo que os poros são esféricos e estão posicionados isoladamente nas junções de vértices de quatro grãos. A taxa de densificação para o estágio final da sinterização controlada por difusão pela rede pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{12D_v \Omega}{kTG^3} \quad (2.4)$$

onde, dp/dt é a taxa de densificação, D_v é o coeficiente de difusão pela rede, Ω é o volume atômico, G é o diâmetro da partícula, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Os poros isolados podem ser eliminados por um ou mais mecanismos de transporte de matéria, dependendo da sua localização sobre o grão. (CHIANG *et al.*, 1997) Se a mobilidade do poro for mais lenta do que a mobilidade do contorno de grão em crescimento, o poro tenderá a ficar isolado no interior do grão, resultando em uma lenta densificação, porque a eliminação do poro se dará somente por difusão pela rede. (GERMAN, 1996a) Por outro lado, se a mobilidade do poro é elevada, o poro pode permanecer unido ao contorno de grão, resultando em rápida densificação, porque os poros serão eliminados por difusão pela rede e/ou pelo contorno de grão. A mobilidade do contorno de grão depende da taxa de difusão dentro do contorno de grão, enquanto a mobilidade do poro depende da curvatura do poro (tamanho do poro) e dos mecanismos de transporte de matéria. (GERMAN, 1996a)

Em geral, os aditivos de sinterização favorecem a densificação quando: (CHIANG *et al.*, 1997) i) diminuem a taxa de engrossamento (*coarsening*) em estágios iniciais da sinterização; ii) aumentam a taxa de densificação; iii) diminuem a taxa de crescimento de grão; e iv) aumentam a mobilidade do poro para que não ocorra a separação poro –contorno de grão.

2.2.3 Crescimento de grão

O potencial termodinâmico para crescimento de grão livre de tensão é a redução de energia interfacial por unidade de área. O crescimento de grão pode ser normal ou anormal. Supondo-se inicialmente uma distribuição modal do tamanho de grão, o crescimento de grão normal é caracterizado por um aumento no tamanho médio de grão, enquanto a distribuição do tamanho de grão permanece similar à distribuição modal inicial. Por outro lado, se ocorrer crescimento de grão anormal, a distribuição do tamanho de grão passa de modal para bimodal ou sofre um alargamento. Em crescimento de grão anormal, a ocorrência de distribuição bimodal do tamanho de grão se deve ao crescimento rápido de alguns grãos em relação aos grãos finos que constituem a matriz.

Desde que o tamanho médio de grão aumente durante o crescimento de grão, o número total de grãos no sistema deve diminuir para garantir a conservação de volume no sistema. Os grãos com mais de seis lados tendem a crescer, enquanto os grãos com menos de seis lados tendem a retrair. A taxa de movimentação do contorno de grão (V) depende do potencial termodinâmico de curvatura do contorno de grão (F) e da mobilidade do contorno de grão (M_b), sendo expressa da seguinte maneira:

$$V = M_b F \quad (2.5)$$

O potencial termodinâmico de curvatura do contorno de grão pode ser expresso da seguinte maneira:

$$F = \gamma S_V \approx \gamma \left(\frac{3}{G} \right) \quad (2.6)$$

onde, γ é a energia interfacial, S_V é a área de contorno por unidade de volume e G é diâmetro do grão. (CHIANG *et al.*, 1997)

A taxa de crescimento de grãos (dG/dt) pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\frac{dG}{dt} = 2V = 2M_b F = \frac{M_b \gamma}{G} \quad (2.7)$$

Integrando a equação 2.7, tem-se:

$$G^2 - G_0^2 = 2M_b \gamma t \quad (2.8)$$

onde, G_0 é o diâmetro do grão no instante $t=0$.

A equação 2.8 é conhecida na literatura como lei parabólica de crescimento de grão. Experimentalmente é mostrado que a taxa de crescimento de grão é menor que o previsto pela equação 2.8, já que vários fatores, como a presença de poros, inclusões e solutos inibem o movimento dos contornos. (GERMAN, 1996a; CHIANG *et al.*, 1997) Neste caso, os valores experimentais se ajustam melhor a uma lei cúbica dada por:

$$G^3 - G_0^3 = \alpha t \quad (2.9)$$

onde, α é uma constante definida pela mobilidade do contorno de grão (M_b) e a energia interfacial (γ).

BERRY; HARMER (1986), THOMPSON; HARMER (1993) e FANG *et al.* (1997) indicaram que a taxa de crescimento de grão no estágio final da sinterização pode ser controlada por arraste de poro (*pore drag*). Neste caso, o crescimento de grão normal pode ser escrito genericamente da seguinte maneira:

$$\frac{dG}{dt} = \frac{CN_g D}{G^n (1-\rho)^m} \quad (2.10)$$

onde, C é uma constante, ρ é a densidade, N_g é o número de poros por grão, sendo $n=3$ e $m=4/3$ para o caso de arraste de poro controlado por difusão pela superfície ($D=D_s$), $n=2$ e $m=1$ para o caso de arraste de poro controlado por difusão pela rede ($D=D_v$), e $n=1$ e $m=2/3$ para o caso de arraste controlado por evaporação – condensação ($D=D_{E/C}$).

2.3 Sinterização assistida por fase líquida

A sinterização assistida por fase líquida pode ser definida como sendo um processo que envolve a coexistência de um líquido e de partículas sólidas durante uma determinada etapa do ciclo térmico de sinterização. Durante este processo de sinterização coexistem três fases (vapor – líquido – sólido), que geram muitas variáveis de processamento. Em geral, é difícil avaliar a influência de tais variáveis, o que dificulta a elaboração de tratamentos analíticos que possam descrever a sinterização assistida por fase líquida. (GERMAN, 1985) A fase líquida pode ser formada pela fusão do aditivo ou pela formação de um líquido eutético obtido pela reação química entre os pós do corpo conformado. (GERMAN, 1985; RAHAMAN, 1995b) A formação de fase líquida pela fusão do aditivo é comum em sistemas metálicos (ex.: Fe – Cu e W – Ni). (RAHAMAN, 1995b) Por outro lado, em sistemas cerâmicos, a formação de um líquido eutético é muito mais comum (ex.: MgO com CaO – SiO₂ e ZnO com Bi₂O₃). (RAHAMAN, 1995b)

Durante o processo de sinterização o líquido formado pode ser transiente ou persistente, dependendo da relação de solubilidade entre os pós do corpo conformado. (GERMAN, 1985) Em alguns sistemas, o líquido pode ficar presente durante grande parte do ciclo térmico de sinterização e, então: (RAHAMAN, 1995b) i) entrar em solução sólida (ex.: Si_3N_4 com $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$) ou ii) cristalizar (ex.: Si_3N_4 com $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$) ou iii) evaporar (ex.: BaTiO_3 com LiF).

A teoria clássica sobre a sinterização assistida por fase líquida divide o processo de densificação em três estágios: rearranjo, solução – reprecipitação e coalescência. (KINGERY, 1959) Entretanto, existem divergências na denominação do terceiro estágio, pois alguns o definem como “sinterização no estado sólido”. (GERMAN, 1985; BARSOUM, 1997) A Figura 2.3 mostra o esquema dos estágios clássicos da sinterização com fase líquida envolvendo uma mistura de pós.

Figura 2.3 – Esquema dos estágios clássicos da sinterização assistida por fase líquida envolvendo uma mistura de pós. (GERMAN, 1985)

2.3.1 Estágios da sinterização assistida por fase líquida

Rearranjo

A teoria clássica da sinterização mostra que após a formação de líquido ocorre uma rápida densificação devido às forças capilares geradas pelo molhamento do líquido sobre as partículas sólidas. (KINGERY, 1959; KINGERY; NARASIMHAN, 1959) Esta rápida densificação inicial é ocasionada pelo rearranjo das partículas sólidas do corpo conformado para uma condição de máximo empacotamento. (KINGERY, 1959) No entanto, observou-se que alguns sistemas podem apresentar significativa retração e mudanças microestruturais durante o aquecimento até a temperatura de formação de líquido. (GERMAN, 1985; GERMAN; FAROOQ, 1988; JOHNSON; GERMAN, 1996)

Durante o aquecimento pode ocorrer sinterização no estado sólido e, próximo à temperatura de formação de líquido, pode ocorrer sinterização ativada se os pós do corpo conformado apresentarem uma considerável solubilidade no estado sólido. (GERMAN, 1985; GERMAN; FAROOQ, 1988) Sinterização ativada no estado sólido ocorre quando os pós reagem entre si abaixando a energia de ativação do sistema. Isto resulta no aumento da taxa de difusão entre os pós, favorecendo o processo de sinterização, por meio da diminuição da temperatura e/ou do tempo de sinterização. (ZOVAS *et al.*, 1983; GERMAN, 1985) Neste caso, a densificação por rearranjo acontecerá se a solubilidade do sólido no líquido for elevada, pois o líquido formado penetrará entre os contatos sólido – sólido (pescoços) dissolvendo-os e, então, favorecendo o rearranjo de partículas. (GERMAN; FAROOQ, 1988) Porém, em sistemas que apresentam baixa fração volumétrica de líquido ou baixa solubilidade do sólido no líquido, a formação de pescoços durante o aquecimento pode afetar a densificação por rearranjo. (GERMAN, 1996b) Neste caso, os estágios intermediário e final da sinterização assistida por fase líquida são ativados para promover densificação. (GERMAN, 1985)

KINGERY (1959) foi o primeiro a postular um modelo analítico para o estágio de rearranjo. A retração linear durante o estágio de rearranjo é dada por:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta v}{v_0} \cong t^{1+y} \quad (2.11)$$

onde, $\Delta L/L_0$ é a taxa de retração linear, $\Delta v/v_0$ é a taxa de retração volumétrica, t é o tempo de sinterização e o expoente $(1+y)$ é um pouco maior do que uma unidade. Existem estudos indicando que o expoente $(1+y)$ da equação 2.11 varia na faixa de 1,1 a 1,6, mas para muitos sistemas submetidos ao estágio de rearranjo o valor de 1,3 é uma boa aproximação. (GERMAN, 1985)

O modelo analítico proposto por KINGERY (1959) mostra que o estágio de rearranjo depende apenas do tempo de sinterização. Por outro lado, GERMAN (1985) indica que as etapas mais significativas no estágio de rearranjo são a formação de líquido e o seu espalhamento e molhamento sobre os grãos sólidos da matriz e não o tempo de sinterização. Neste caso, a taxa de retração linear pode ser escrita da seguinte maneira: (GERMAN, 1985)

$$\frac{d(\Delta L/L_0)}{dt} = \frac{\Delta P W}{2r\eta_L} \quad (2.12)$$

onde, ΔP é a pressão capilar, W é a espessura do filme de líquido, r é o raio da partícula sólida e η_L é a viscosidade do líquido.

Em geral, as taxas de retrações medidas experimentalmente são mais baixas do que as calculadas pela equação 2.12, indicando que o espalhamento e a penetração de líquido pela microestrutura são as etapas limitantes do processo de sinterização assistida por fase líquida. (GERMAN, 1985)

KINGERY (1959) indicou que a máxima fração de densificação atingida pelo estágio de rearranjo para partículas esféricas depende da fração volumétrica de líquido formado. Segundo suas observações, uma quantidade de 35% em volume de líquido é suficiente para se atingir completa densificação por rearranjo. KWON; MESSING (1990) observaram também que o aumento da fração volumétrica de líquido acelera o processo de densificação, porém, propuseram que uma quantidade de 26% de líquido seria um valor razoável para se atingir completa densificação por rearranjo para o sistema alumina – aluminossilicato de magnésio. Em geral, o líquido formado durante a sinterização pode ficar presente durante grande parte do ciclo térmico e, então, entrar em solução sólida, cristalizar ou evaporar, dificultando a quantificação da fração volumétrica de líquido. Assim, pode-se usar o diagrama de equilíbrio de fases para se estimar a fração volumétrica de líquido presente durante a

sinterização, como KWON; MESSING (1990) fizeram para o sistema alumina – aluminossilicato de magnésio.

Solução – Reprecipitação

O estágio de solução – reprecipitação também conhecido como estágio intermediário depende da solubilidade do sólido no líquido, pois a taxa de densificação depende da taxa de transporte de matéria pelo líquido. (GERMAN, 1985; MORTENSEN, 1997) Este estágio é caracterizado por densificação, acomodação de forma dos grãos, achatamento de contatos, eliminação de poros e coalescimento de pescoços. (GERMAN, 1985) A Figura 2.4 mostra o esquema dos possíveis mecanismos de densificação que podem ocorrer durante o estágio intermediário da sinterização assistida por fase líquida.

Figura 2.4 – Mecanismos de acomodação de forma e crescimento de pescoço durante o estágio intermediário: (a) achatamento de contato; (b) dissolução de grãos finos; e (c) difusão no estado sólido. (GERMAN, 1996b)

O mecanismo de densificação por achatamento de contato (*contact flattening*) foi descrito por KINGERY (1959). Este processo persiste até que o pescoço atinja uma condição de equilíbrio definida pelo tamanho de grão e o ângulo diedro. (GERMAN, 1996b) Os mecanismos de transporte de matéria, que podem atuar no

estágio intermediário, são a difusão e a reação na interface. (KINGERY, 1959; KWON; MESSING, 1990; RAHAMAN, 1995b; GERMAN, 1996b) Supondo-se o modelo de duas esferas de KINGERY (1959), onde o transporte de matéria seja controlado por difusão, a retração linear durante o estágio intermediário pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta v}{v_0} = \left(\frac{6k_2 W D_L C_0 \gamma_{LV} V_0}{k_1 R T} \right)^{\frac{1}{3}} r^{-\frac{4}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad (2.13);$$

caso o transporte de matéria seja controlado por reação na interface, a retração linear durante o estágio intermediário pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta v}{v_0} = \left(\frac{2k_3 k_2 C_0 \gamma_{LV} V_0}{k_1 R T} \right)^{\frac{1}{3}} r^{-1} t^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

onde, $\Delta L/L_0$ é a taxa de retração linear, $\Delta v/v_0$ é a taxa de retração volumétrica, k_1 , k_2 e k_3 são constantes geométricas, D_L é o coeficiente de difusão no líquido, C_0 é a solubilidade do sólido no líquido, V_0 é o volume molar de material dissolvido, r é o raio da partícula inicial, t é o tempo, W é a espessura da camada de líquido entre as partículas, γ_{LV} é a energia superficial líquido – vapor, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. No caso de partículas irregulares, os expoentes das equações 2.13 e 2.14, no termo t , mudam de $1/3$ e $1/2$ para $1/5$ e $1/3$, respectivamente. (KINGERY, 1959)

O segundo mecanismo envolve a dissolução de pequenos grãos e reprecipitação sobre os grãos maiores como ilustrado na Figura 2.4b. Neste caso, ocorre um reempacotamento dos grãos, que resulta em um preenchimento mais eficiente dos espaços vazios, por onde o líquido pode preencher os poros restantes. (GERMAN, 1996b) O terceiro mecanismo envolve o crescimento de pescoço (Fig. 2.4c), que segue o mesmo desenvolvimento teórico apresentado anteriormente para o estágio inicial da sinterização no estado sólido (eq. 2.2). Em geral, este mecanismo tem grande importância em sistemas que apresentam baixa solubilidade do sólido no líquido. (GERMAN, 1996b)

Estágio final

O processo de solução – reprecipitação, iniciado no estágio intermediário, continua durante o estágio final da sinterização assistida por fase líquida. (GERMAN, 1985; RAHAMAN, 1995b) Neste estágio, a taxa de densificação pode ser escrita da seguinte maneira: (GERMAN, 1985)

$$\frac{dp}{dt} = \frac{12D_L C_0 \Omega}{kTG^2} \left(\frac{\xi}{1+\xi} \right) \quad (2.15)$$

onde, dp/dt é a taxa de densificação, D_L é o coeficiente de difusão no líquido, C_0 é a solubilidade do sólido no líquido, Ω é o volume molar, G é o diâmetro da partícula, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. O termo geométrico (ξ) depende do tamanho de grão (G), tamanho do poro (r_p) e do número de poros por unidade volume (N_V), sendo escrito da seguinte maneira:

$$\xi = \frac{\pi}{6} N_V G^2 r_p \quad (2.16)$$

A literatura propõe dois mecanismos de eliminação de poros isolados, que são: i) achatamento de contato; (KINGERY, 1959; MORTENSEN, 1997) e ii) preenchimento de poros. (PARK *et al.*, 1984; PARK *et al.*, 1986; PARK *et al.*, 1989; KIM *et al.*, 1987; KANG *et al.*, 1989; KANG *et al.*, 1991; LEE; KANG, 1998) Ambos mecanismos de eliminação de poros dependem do crescimento de grão. (LEE; KANG, 1998) Porém, existem relatos indicando que o mecanismo de preenchimento de poros é mais rápido do que o mecanismo de achatamento de contatos. (KANG *et al.*, 1991; LEE; KANG, 1998) Estes autores indicaram que o crescimento de grão causado apenas por achatamento de contatos é mais lento do que a cinética global de crescimento de grão da sinterização assistida por fase líquida, que leva em consideração os mecanismos de achatamento de contatos, dissolução de grãos finos e difusão no estado sólido (Fig. 2.4). De maneira geral, o mecanismo de preenchimento de poros se baseia na eliminação dos poros em função do crescimento de grão, que promove o deslocamento do líquido para a superfície dos poros. (KANG *et al.*, 1991) Este efeito causa o molhamento da superfície dos poros pelo líquido,

fazendo com que os grãos cresçam em direção ao centro dos poros. Por outro lado, se a fração volumétrica de líquido no compactado é muito baixa, o mecanismo de acomodação de forma dos grãos por achatamento de contato pode ser um importante mecanismo para promover densificação durante o estágio final da sinterização assistida por fase líquida. (KANG *et al.*, 1991)

2.4 Defeitos microestruturais gerados durante o processamento cerâmico

Com o objetivo de aumentar a confiabilidade dos materiais cerâmicos foram realizados estudos sistemáticos sobre o processamento cerâmico, que pode ser dividido em quatro etapas básicas: i) fabricação dos pós (síntese); ii) preparação dos pós para conformação; iii) conformação dos pós; e iv) densificação. LANGE (1989) indicou que cada etapa do processamento cerâmico tem um potencial para introduzir uma heterogeneidade detrimental que persistirá durante as etapas posteriores do processamento. Além disso, estas heterogeneidades podem gerar novos defeitos durante a etapa de densificação. De maneira geral, os principais defeitos introduzidos durante o processamento, que afetam drasticamente as propriedades do produto final são: aglomerados duros, inclusões orgânicas e inorgânicas, poros grandes e defeitos de usinagem. (LANGE, 1989) Existem vários estudos mostrando que a porosidade no corpo sinterizado pode ser causada por: i) baixa densidade do corpo conformado; (GERMAN, 1985; ZHENG; REED, 1989 e 1992; RAHAMAN, 1995c) (ii) falta de homogeneidade de mistura; (GERMAN, 1985; RAHAMAN, 1995c) iii) efeito da solubilidade entre os pós; (GERMAN, 1985; GERMAN, 1996b) e iv) efeito de gás aprisionado no interior dos poros. (GERMAN, 1985; KIM *et al.*, 1987; KANG *et al.*, 1989)

ZHENG; REED (1989 e 1992) estudaram o efeito da densidade em compactados de pós de alumina por sinterização no estado sólido. Estes autores indicaram que a porosidade de um corpo conformado pode ser dividida em três classes: i) microporos finos com tamanhos menores do que a metade do tamanho médio de partícula; ii) microporos grossos com tamanhos maiores do que os microporos finos e menores do que dez vezes o tamanho médio de partícula; e iii) macroporos com tamanhos superiores aos tamanhos dos microporos grossos. Quando se aplica baixa pressão de compactação, o corpo conformado apresenta uma

distribuição de poros bimodal, que é constituída por poros inter e transgranulares. Poros intergranulares estão localizados nos interstícios entre os grânulos, enquanto os transgranulares estão presentes dentro dos grânulos. O aumento da pressão de compactação praticamente não causou variação na distribuição dos poros transgranulares, porém causou uma significativa redução dos poros intergranulares. Este resultado mostrou que poros grandes podem ser eliminados facilmente por rearranjo de partículas durante o processo de conformação dos pós.

Poros rodeados por muitos grãos (poros grandes) apresentam uma tendência termodinâmica de coalescer. (CHIANG *et al.*, 1997) Assim, a eliminação de poros grandes durante a conformação dos pós favorece a densificação devido à maior facilidade de retração dos poros pequenos em relação aos poros grandes. ZHENG; REED (1992) estudaram a evolução microestrutural da alumina sinterizada no estado sólido e observaram que: i) os microporos finos foram totalmente eliminados; ii) os microporos grossos coalesceram; e iii) os macroporos não apresentaram variação de tamanho em relação ao compactado de pós. Estes macroporos não apresentaram variação de tamanho relativo porque tanto o corpo como os macroporos apresentaram a mesma taxa de retração durante a sinterização. Existem outros trabalhos mostrando que os poros coalescem durante a sinterização como, por exemplo: i) UEMATSU *et al.* (1992) sinterizaram alumina a 1100°C por tempos de 1 a 64 horas e observaram que a quantidade de poros diminuiu em função do tempo de sinterização, mas os tamanhos máximos dos poros aumentaram de 0,55 para 0,6 μm ; ii) RAHAMAN (1995c) indicou que se existir taxas de densificação diferentes em áreas distintas do corpo conformado pode ocorrer rearranjo de partículas local, causando um aumento significativo no tamanho dos poros entre as partículas; iii) JOYAMA *et al.* (1997) estudaram a produção de corpos porosos de mulita e observaram que os poros com tamanhos ao redor de 180 μm praticamente não variaram de tamanho entre 1277°C e 1700°C. Porém, os poros com tamanhos ao redor de 400 e 600 μm retraíram com o aumento de temperatura, atingindo tamanhos ao redor de 300 e 400 μm a 1700°C, respectivamente; e iv) AKASH; MAYO (1999) sinterizaram amostras de ZrO_2 com 3% em mol de Y_2O_3 (prensadas uniaxialmente a 1,8 GPa) a 830°C por tempos de zero a 25 horas. Neste caso, o tamanho médio dos poros aumentou de 0,3 para cerca de 0,38 μm após 25 horas. AKASH; MAYO

(1999) indicaram que o coalescimento de poros durante o estágio inicial da sinterização no estado sólido ocorreu devido ao rearranjo de partículas causado pelo crescimento de pescoços entre as partículas do corpo conformado.

KUDYBA-JANSEN *et al.* (2001) estudaram a influência do processamento cerâmico na densificação e nas propriedades mecânicas de β -Sialon. Neste caso, produziram várias amostras conformadas com diferentes densidades e observaram que não ocorreu variação significativa nos valores de densidade dos corpos sinterizados, bem como nas propriedades mecânicas. Estes autores indicaram que a característica do pó usado e a formação de líquido durante a sinterização foram os fatores responsáveis pela eliminação dos defeitos formados durante o processamento cerâmico.

No entanto, se a quantidade de líquido formado durante a sinterização for baixa pode ocorrer formação de poros na microestrutura. (GERMAN, 1985) Pequena quantidade de líquido ativa o estágio de rearranjo de partículas somente em algumas regiões do compactado de pós, causando o empacotamento de poucas partículas. Este empacotamento local causa a formação de espaços vazios no compactado de pós (poros grandes), que são eliminados durante os estágios intermediário e final da sinterização assistida por fase líquida. O esquema apresentado na Figura 2.5 mostra a geração de aglomerados densos e de poros grandes como uma consequência da formação de líquido local e de seu espalhamento pela microestrutura. Este efeito pode ser intensificado se o corpo consolidado apresentar baixa densidade, pois favorece o rearranjo das partículas.

Se a solubilidade do líquido no sólido for maior do que a solubilidade do sólido no líquido pode ocorrer expansão do compactado (empolamento). (GERMAN, 1985; GERMAN, 1996b) A formação de poros grandes durante a sinterização pode ocorrer quando o aditivo entra em solução sólida durante o aquecimento, deixando espaços vazios (poros) na microestrutura. Quanto maior o tamanho médio das partículas do aditivo, maior será o tamanho dos poros e, conseqüentemente, maior será a dificuldade para eliminá-los durante o ciclo de sinterização.

Figura 2.5 – Geração de aglomerados densos e poros grandes como uma consequência da formação de líquido local e de seu espalhamento pela microestrutura. (GERMAN, 1985)

Segundo COBLE (1961a) os poros no estágio final estão fechados e isolados no interior da matriz. Supondo-se a existência de um gás solúvel aprisionado no interior dos poros, a taxa de densificação ou eliminação de poros será controlada pela taxa de difusão do gás para fora do poro ou pela solubilidade do gás na matriz. Por outro lado, se o gás aprisionado for insolúvel na matriz, a taxa de densificação é reduzida devido ao aumento de pressão no poro (P_p). (GERMAN, 1985; KIM *et al.*, 1987; KANG *et al.*, 1989) Assim, as equações 2.3 e 2.15 referentes aos estágios finais das sinterizações no estado sólido e assistida por fase líquida respectivamente podem ser escritas em função da pressão de gás (P_p) da seguinte maneira:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{12D_V\Omega}{kTG^3} \left(\frac{4\gamma_{SV}}{r_p} - P_p \right) \quad (2.17)$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{12D_L C_0 \Omega}{kTG^2} \left(\frac{\xi}{1+\xi} \right) \left(\frac{4\gamma_{LV}}{r_p} - P_p \right) \quad (2.18)$$

onde, dp/dt é a taxa de densificação, D_V é o coeficiente de difusão pela rede, D_L é o coeficiente de difusão no líquido, Ω é o volume molar, G é o diâmetro da partícula, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, γ_{SV} é a energia da interface sólido – vapor, γ_{LV} é a energia da interface líquido – vapor, C_0 é a solubilidade do sólido no líquido, P_p é a pressão de gás no poro e r_p é o raio do poro.

2.5 Características relacionadas com a sinterização do AlN

2.5.1 Condutividade térmica e o efeito do oxigênio

O AlN é um dos poucos sólidos não metálicos que apresenta elevada condutividade térmica. O mecanismo de condução térmica em materiais cerâmicos eletricamente isolantes, como o AlN, ocorre por propagação de fônons pela rede cristalina. (SLACK, 1973; SLACK *et al.*, 1987; WATARI *et al.*, 1993a)

BOROM *et al.* (1972) indicaram que o AlN poderia ser um ótimo condutor de calor, mas que os fônons eram espalhados por impurezas residuais que limitavam a sua condutividade térmica para valores menores do que os previstos pela teoria. SLACK *et al.* (1987) confirmaram experimentalmente que o valor teórico da condutividade térmica do monocristal de AlN é de 320 W/mK, que é cerca de 80% da condutividade do cobre metálico. Em geral, observou-se que a condutividade térmica da cerâmica de AlN sem aditivos varia de 50 a 85 W/mK. (KUOKAWA *et al.*, 1988; WATARI, 2001; SUEHIRO *et al.*, 2003) Esta baixa condutividade térmica em relação à condutividade térmica do monocristal se deve à oxidação da superfície do pó de AlN quando exposto ao meio ambiente. Durante a sinterização, o oxigênio presente na forma de óxido e/ou hidróxido de alumínio na superfície do pó entra em solução sólida na rede cristalina do AlN, diminuindo drasticamente a sua condutividade térmica.

SLACK (1973) propôs que o oxigênio presente na superfície do pó de AlN entra em solução sólida, ocupando os sítios dos átomos de nitrogênio. Esta substituição do nitrogênio pelo oxigênio gera a formação de lacunas de alumínio na rede cristalina do AlN devido à compensação de carga entre os elementos químicos. Um dos principais fatores responsáveis pela diminuição da condutividade térmica do AlN são as lacunas de alumínio, que causam o espalhamento de fônons. Além disso, os fônons podem também ser espalhados por defeitos de empilhamento, segundas fases, poros e contornos de grãos. (BAIK; DREW, 1996) Existem vários trabalhos mostrando que a condutividade térmica do AlN diminui com o aumento do teor de oxigênio ou aumento da quantidade de segunda fase, tanto em monocristais como em policristais. (KURAMOTO *et al.*, 1989; BOEY *et al.*, 2002; NAKANO *et al.*, 2002; WATARI, 2002; XU *et al.*, 2003)

Assim, para se produzir cerâmicas de AlN com elevada condutividade térmica é importante que o pó sintetizado de AlN tenha baixo teor de oxigênio, o que determina a necessidade de controle desta impureza desde a síntese do pó até a produção final da cerâmica. Outras impurezas que devem ser controladas para a produção de AlN com alta condutividade térmica são o carbono e as impurezas metálicas. (WATARI *et al.*, 1993b; WATARI *et al.*, 1995) Além disso, a condutividade térmica do AlN pode ser otimizada pela utilização de aditivos de sinterização e de atmosferas parcialmente redutoras, (WATARI, 2001; YU *et al.*, 2002) que promovem a captura ou a evaporação do oxigênio presente no pó de AlN, evitando que este oxigênio entre em solução sólida.

2.5.2 Síntese do pó de AlN

O AlN pode ser sintetizado por uma grande variedade de métodos de processamento, incluindo nitretação direta do pó de alumínio, redução carbotérmica do Al_2O_3 em atmosfera de nitrogênio, deposição química a vapor, pirólise polimérica e plasma. (BAIK; DREW, 1996)

Os métodos comerciais de produção dos pós de AlN são a nitretação direta do pó de alumínio e a redução carbotérmica do Al_2O_3 . (KNUDSEN, 1995; BAIK; DREW, 1996) O processo de nitretação direta ocorre em temperaturas superiores a 1200°C envolvendo uma rápida reação entre o pó de alumínio e o gás nitrogênio. (SHEPPARD, 1990; BAIK; DREW, 1996) Este processo gera um pó com maior teor de oxigênio e de impurezas metálicas do que o pó produzido pelo método de redução carbotérmica devido à etapa de moagem que é realizada após a síntese do pó. (SHEPPARD, 1990; KNUDSEN, 1995)

No processo de redução carbotérmica, o Al_2O_3 é reduzido por carbono na presença de gás nitrogênio em temperaturas que variam de 1400°C a 1700°C . (BAIK; DREW, 1996) Um subsequente tratamento térmico entre 600°C e 900°C em ar seco é necessário para remover o excesso de carbono. O pó de AlN produzido por este método apresenta um teor de oxigênio menor ou igual a 1% em peso, enquanto o pó produzido por nitretação direta apresenta um teor de oxigênio variando de 2,5% a 5% em peso. (KNUDSEN, 1995; BAIK; DREW, 1996)

2.5.3 Preparação do pó de AlN para conformação

Um dos maiores problemas encontrados no processamento de cerâmicas estruturais de AlN é a sua hidrólise, que resulta na formação de hidróxido de alumínio, gás amônia e calor. (BAIK; DREW, 1996; LI *et al.*, 1997) Quando o pó de AlN é disperso em água à temperatura ambiente os dois reagem formando inicialmente sobre a superfície do pó uma camada de hidróxido de alumínio de baixa cristalinidade chamado de bohemita, AlOOH , o qual se transforma em um hidróxido cristalino chamado de bayerita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, após longos tempos de exposição. (BOWEN *et al.*, 1990)

Segundo BOWEN *et al.* (1990), o hidróxido formado na superfície do pó de AlN é poroso e, portanto, a água permanece em contato direto com o núcleo não reagido do pó até que todo o material se transforme em hidróxido de alumínio. Portanto, o uso de técnicas de processamento envolvendo suspensões aquosas é indesejável devido à degradação do pó de AlN. (GROAT; MROZ, 1994; SHEPPARD, 1990) O processamento do pó de AlN pode seguir duas rotas: i) o uso de soluções não aquosas (a mais usada é o álcool isopropílico) na preparação das dispersões de AlN, o que torna o processo mais caro e mais difícil; (SHEPPARD, 1990) e ii) o uso de pós de AlN resistentes à água, isto é, pós que recebem uma camada protetora com natureza hidrófoba, permitindo a elaboração de dispersões aquosas. (SHEPPARD, 1990; BAIK; DREW, 1996; GROAT; MROZ, 1994) No entanto, deve-se tomar cuidado com os tipos de aditivos e dispersantes usados, porque estes podem interagir quimicamente com a cobertura hidrófoba, fazendo com que o AlN seja atacado pela água. (GROAT; MROZ, 1994)

2.5.4 Efeito da atmosfera redutora e de sistemas de aditivos com carbono

Apesar de não haver muitos estudos quanto à influência da atmosfera de sinterização, pode-se empregar uma atmosfera inerte ou vácuo na sinterização do AlN, sendo o gás nitrogênio o mais utilizado. Como a maioria dos trabalhos utiliza um forno com elemento resistivo de grafite, a atmosfera geralmente apresenta uma pressão parcial de gás CO. Esta atmosfera parcialmente redutora é prejudicial para a densificação do AlN, pois a redução dos aditivos óxidos e/ou da camada de óxido

presente na superfície do pó de AlN pode acarretar na formação de uma quantidade insuficiente de líquido para que o processo de sinterização assistida por fase líquida opere. (KUROKAWA *et al.*, 1988; LEE, 1991; NAKAMATSU *et al.*, 1999) PROCHAZKA; BOBIK (1980) sinterizaram AlN puro e com aditivos em forno com elemento resistivo de molibdênio com atmosfera de gás nitrogênio ou argônio e não observaram diferenças significativas no comportamento de densificação. Porém, quando sinterizaram em forno com elemento resistivo de grafite, seguindo os mesmos parâmetros usados no forno com elemento resistivo de molibdênio, observaram pouca densificação, principalmente na periferia dos corpos sinterizados. Para se evitar uma atmosfera fortemente redutora, os corpos de AlN são sinterizados dentro de cadinhos de nitreto de boro (BN), ou em cadinhos de grafite recobertos com uma camada de BN, e/ou ainda sobre uma “cama” de pó de AlN. (LEE, 1991)

Por outro lado, a utilização de uma atmosfera parcialmente redutora controlada leva à diminuição do teor de oxigênio para um nível no qual a sinterização assistida por fase líquida ainda opere, possibilitando a preparação de cerâmicas de AlN com elevada condutividade térmica. Uma forma de se produzir uma atmosfera redutora controlada (*in situ*) no corpo conformado durante a sinterização é pela adição de carbono no pó de AlN. A adição de carbono junto com o Y_2O_3 possibilita preparar cerâmicas de AlN com elevada condutividade térmica. (HUSEBY; BOBIK, 1986; LEE, 1991; LAI; NAGAI, 1995; OYA, 1996; NAKAMATSU *et al.*, 1999) Outra forma é pela adição de compostos contendo carbono, como CaC_2 (KUROKAWA *et al.*, 1987; KUROKAWA *et al.*, 1988; PARK; CHOI, 1993; BELLOSI *et al.*, 1994) e $CaCN_2$ (WANG *et al.*, 2000, 2001 e 2003), que se decompõem e reagem em altas temperaturas com a camada de óxido presente na superfície do pó de AlN.

2.5.5 Sinterização de AlN com adição de compostos contendo cálcio

Existem vários trabalhos nos quais o AlN foi sinterizado com adição de compostos contendo cálcio, sendo os mais usados o $CaCO_3$ (PROCHAZKA; BOBIK, 1980; KOMEYA *et al.*, 1982; KUROKAWA *et al.*, 1988; STREICHER *et al.*, 1990; ENLOE *et al.*, 1991; MAKIHARA; KAMEHARA, 1992; JARRIGE *et al.*, 1993; WATARI *et al.*, 1996) e o CaO. (HORVATH *et al.*, 1989; WITEK *et al.*, 1989; RAGHAVAN, 1991; SURNEV *et al.*, 1991; GEITH *et al.*, 1993;

ZAHNEISEN; RÜSSEL, 1993; DU *et al.*, 1995) Os outros compostos estudados na literatura são Ca_3N_2 , (PROCHAZKA; BOBIK, 1980) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (KURAMOTO; TANIGUCHI, 1984) CaC_2 , (KUROKAWA *et al.*, 1988) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, (KURAMOTO *et al.*, 1989) CaF_2 , (SURNEV *et al.*, 1991; QIAO *et al.*, 2003) $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (HAGEN *et al.*, 2002) e CaCN_2 . (WANG *et al.*, 2000, 2001 e 2003)

KUROKAWA *et al.* (1988) estudaram a sinterização do AlN por prensagem a quente (Tokuyama Soda, Grau F) com 2% em peso de CaC_2 e observaram que as temperaturas de início e final de retração linear ocorreram ao redor de 1300°C e 1650°C , respectivamente. GEITH *et al.* (1993) estudaram a sinterização do AlN por dilatometria (Tokuyama Soda, Grau F) com 0,5% a 12% em peso de CaO e observaram que o início de retração linear ocorreu ao redor de 1500°C . ZAHNEISEN; RUSSEL (1993) sinterizaram AlN (Tokuyama Soda, Grau F) com 3% em peso de CaO e observaram que as temperaturas de início e final de retração linear ocorreram a 1400°C e 1650°C , respectivamente. WATARI *et al.* (1996) sinterizaram AlN (Tokuyama Soda, Grau F) com 1,21% em mol (1,61% em peso) de CaO adicionado na forma de CaCO_3 e observaram que o início de retração linear ocorreu ao redor de 1350°C . Estes resultados de dilatometria mostraram que a densificação do AlN com aditivos contendo cálcio (CaCO_3 , CaO e CaC_2) iniciou entre 1300°C e 1500°C . Apesar de existirem vários trabalhos sobre a sinterização do AlN com aditivos contendo cálcio, não existem estudos sobre a evolução microestrutural destas cerâmicas em baixa temperatura. A literatura indica que a temperatura eutética mais baixa do sistema ternário AlN – CaO – Al_2O_3 é ao redor de 1290°C (WATARI *et al.*, 1999) e do sistema binário CaO – Al_2O_3 é ao redor de 1390°C . (Fig. 2.6, LEVIN *et al.*, 1964)

Figura 2.6 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. (LEVIN *et al.*, 1964) C_3A : $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, CA : CaAl_2O_4 , CA_2 : CaAl_4O_7 , CA_6 : $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, C_{12}A_7 : $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, C_5A_3 : $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$.

A grande maioria dos trabalhos, que estudaram a sinterização do AlN com adição de compostos contendo cálcio, indicou que a densificação desta cerâmica é favorecida pela formação de aluminatos de cálcio que se tornam líquidos a partir de 1290°C ou 1390°C . No entanto, SINGH *et al.* (1990) estudaram a cinética de formação de aluminatos de cálcio ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}.2\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO}.3\text{Al}_2\text{O}_3$) a partir da mistura de CaCO_3 e Al_2O_3 e observaram que todos os aluminatos de cálcio previstos no diagrama de equilíbrio de fases da Figura 2.6 foram formados por reação no estado sólido entre 1200°C e 1460°C por longos tempos de sinterização.

Com relação à temperatura final de retração linear, observaram-se relatos indicando que é possível obter cerâmicas de AlN com adição de compostos contendo cálcio com elevada densidade por sinterização sem pressão entre 1550°C e 1700°C . (STREICHER *et al.*, 1990; GEITH *et al.*, 1993; ZAHNEISEN; RUSSEL, 1993; HAGEN *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2000, 2001 e 2003) Entretanto, existem relatos indicando que as cerâmicas de AlN com adição de compostos contendo cálcio

somente atingem elevada densidade quando sinterizadas ao redor de 1800°C. (PROCHAZKA; BOBIK, 1980; KOMEYA *et al.*, 1981 e 1982; LIU *et al.*, 1998; HORVATH *et al.*, 1989; WATARI *et al.*, 1999)

A análise dos resultados observados na literatura indicou que existem controvérsias com relação às temperaturas de início e final da sinterização do AlN com adição de compostos contendo cálcio. Estas controvérsias poderiam ser solucionadas se fossem realizados estudos sobre a evolução microestrutural destas cerâmicas em baixas temperaturas. Isto daria indicações a respeito dos possíveis mecanismos envolvidos na sinterização do AlN com adição de compostos contendo cálcio, além de identificar a formação de defeitos que poderiam estar relacionados com o atraso observado no processo de densificação destas cerâmicas.

2.5.6 Evolução das segundas fases

De maneira geral, observou-se na literatura que as segundas fases formadas durante a sinterização do AlN foram praticamente analisadas somente por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Isto se deve principalmente à pequena quantidade de fase líquida, que se concentrou preferencialmente nos pontos triplos, dificultando a visualização por microscopia eletrônica de varredura (MEV). (KUROKAWA *et al.*, 1988; HORVATH *et al.*, 1989; WITEK *et al.*, 1989; STREICHER *et al.*, 1990; SURNEV *et al.*, 1991) Entretanto, existem relatos que apresentaram imagens de MET em que se pode observar a presença de segundas fases molhando alguns contornos de grão do AlN. (KURAMOTO *et al.*, 1989; STREICHER *et al.*, 1990; HAFIDI *et al.*, 1992; WANG *et al.*, 2000; HAGEN *et al.*, 2002) STREICHER *et al.* (1990) observaram que as amostras de AlN com baixos teores de CaCO_3 (< 2% em peso) sinterizadas a 1650°C apresentaram segundas fases localizadas apenas nos pontos triplos, enquanto as amostras com maiores teores (4% e 6% em peso) apresentaram segundas fases molhando os contornos de grão. HAFIDI *et al.* (1992) sinterizaram a 1650°C amostras de AlN com 1% a 16% em peso de CaO por prensagem a quente e observaram que as segundas fases molharam os contornos de grão. Porém, quando sinterizaram a 1500°C foi observada a presença de segundas fases preferencialmente nos pontos triplos. Estes autores indicaram que em baixas temperaturas a fração volumétrica de fase líquida é baixa, além de

apresentar elevada viscosidade, o que afetou o molhamento dos grãos de AlN. A Tabela II.III mostra as fases cristalinas das amostras de AlN com adição de compostos contendo cálcio sinterizadas sem e com pressão. A composição química das fases cristalinas formadas durante a sinterização do AlN depende do teor de oxigênio presente no pó de AlN e do teor de aditivo. (KOESTLER *et al.*, 1993) De maneira geral, observou-se que é possível obter qualquer fase de aluminato de cálcio prevista na Figura 2.6, independentemente do teor de oxigênio presente no pó de AlN e do teor de aditivo. A adição de aditivos contendo carbono (CaC_2 e CaCN_2) e/ou o aumento da temperatura de sinterização podem causar a evaporação de segundas fases, dificultando a identificação das fases cristalinas por difração de Raios X. Nestes casos, as fases cristalinas podem ser identificadas pela técnica de difração de elétrons por MET.

KURAMOTO *et al.* (1989) observaram que o teor de cálcio não variou nas amostras de AlN com 2,1% em peso de $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizadas entre 1550°C e 1800°C por 20 minutos em forno com elemento resistivo de grafite e com cadinho de grafite recoberto com BN. WATARI *et al.* (1996) também observaram que não ocorreu variação no teor de cálcio nas amostras de AlN com 1,61% em peso de CaO adicionado na forma de CaCO_3 sinterizadas em dilatômetro entre 1000°C e 1600°C por 2 horas. No entanto, KURAMOTO *et al.* (1989) e GEITH *et al.* (1993) sinterizaram amostras de AlN com adição de compostos contendo cálcio a 1800°C por longos períodos em forno com elemento resistivo de grafite e observaram que o teor de cálcio diminuiu de forma significativa em função do aumento do tempo de sinterização.

JARRIGE *et al.* (1993) sinterizaram AlN com adição de CaO a 1700°C em forno com elemento resistivo de grafite e observaram que ocorreu elevada perda de massa. Estes autores indicaram que a perda de massa está relacionada com: i) a migração da fase líquida para a cama de pó de AlN que envolveu as amostras dentro do cadinho; e ii) a volatilização de cálcio durante a sinterização.

Tabela II.III – Resultados obtidos da literatura referentes às fases cristalinas formadas durante a sinterização sem e com pressão de AlN com aditivos contendo cálcio. Nota: % em peso.

Referências	Condições de sinterização	Teor de aditivo	Análise	Segundas fases
KOMEYA et al., 1982	AlN (Toshiba Ceramics Company); 1700°C, 1750°C, 1800°C/ 30min e 1800°C/ 1h.	0,5% a 5% CaCO ₃	DRX	Baixos teores de aditivo: CA ₆ , CA ₂ e fase espinélio; 5% de CaCO ₃ : CA.
GEITH et al., 1993	AlN (Tokuyama Soda, Grau F); 1650°C a 1950°C/ 1 a 8h em forno de grafite; Cadinho de grafite com cama de AlN.	0,5% a 12% de CaO	DRX	≥1800°C: somente AlN; 1750°C/ 1h (10% CaO): C ₁₂ A ₇ ; 1750°C/ 3h (10% CaO): CA.
WATARI et al., 1996	AlN (Tokuyama Soda, Grau F – 1,4% O); 1400°C a 1600°C/ 2h em dilatômetro com tubo de SiC.	1,61% CaO adicionado como CaCO ₃	DRX	1400 a 1600°C: C ₃ A.
WANG et al., 2003	AlN (Tokuyama Soda, Grau F – 0,85% O); 1650°C a 1800°C/ 1h e a 1750°C/ 1 a 12h; Cadinho de BN fechado.	0,5% a 5% CaCN ₂	DRX MET	DRX: somente AlN; MET: C ₃ A.
HAGEN et al., 2002	AlN (Tokuyama Soda, Grau F e ART – 0,5%p O); 1550°C a 1750°C/ 24h em forno de grafite; Cadinho de grafite ou molibdênio com ou sem cama de AlN.	4% a 14% 12CaO.7Al ₂ O ₃	DRX	CA em todas as amostras; C ₃ A e CA ₂ : em algumas amostras.
HAFIDI et al., 1992	AlN (HC Starck, Grau B – 2,2% O); Prensagem a quente: 1500°C / 27 MPa / 120 a 150 min em cadinho de grafite recoberto com BN.	% CaO	DRX	2%: CA ₂ e CA ₆ ; 6%: C ₁₂ A ₇ , CA e C ₃ A ₅ ; 10%: C ₁₂ A ₇ , C ₃ A ₅ e C ₃ A; 15%: C ₁₂ A ₇ , C ₃ A ₅ , C ₃ A e CaO.
HAFIDI et al., 1992	AlN (HC Starck, Grau B – 2,2% O); Prensagem a quente: 1650°C / 27 MPa / 40 a 60 min em cadinho de grafite recoberto com BN.	% CaO	DRX	2%: CA ₂ e CA ₆ ; 4,5%: CA e C ₁₂ A ₇ ; 8%: CA, C ₃ A e C ₃ A ₅ ; 10%: C ₃ A ₅ e C ₁₂ A ₇ .

HAGEN *et al.* (2002) sinterizaram AlN com 4% a 14% em peso de $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 1550°C e 1750°C por 24 horas em forno com elemento resistivo de grafite, usando cadinho de molibdênio com e sem cama de pó de AlN; observaram que a perda de massa aumentou em função do aumento da temperatura e do teor de aditivo. As amostras sinterizadas somente em cadinho de molibdênio apresentaram menor perda de massa do que as amostras sinterizadas com cama de pó de AlN. O resultado da análise por difração de Raios X realizada na cama de pó de AlN mostrou a presença das fases CA e CA_2 , indicando que ocorreu migração da fase líquida para a cama de pó. Estes resultados mostraram que a presença de uma cama de pó de AlN favorece a perda de massa, independente da atmosfera existente ao redor das amostras durante a sinterização.

Por outro lado, HAGEN *et al.* (2002) também indicaram que a perda de massa que ocorre durante a sinterização assistida por fase líquida do AlN em altas temperaturas se deve às altas pressões de vapores geradas pelas reações químicas entre o AlN e os aditivos óxidos. Supondo que o AlN e a fase CA (CaAl_2O_4) estejam em equilíbrio, HAGEN *et al.* (2002) descreveram a partir de dados termodinâmicos as principais reações químicas que podem ocorrer durante a sinterização do AlN:

A reação dada pela equação 2.20 é mais significativa em baixas temperaturas, isto é, entre 1500°C e 1600°C e a reação dada pela equação 2.19 é dominante acima de 1700°C . Estes autores propuseram que o $\text{Ca}_{(\text{g})}$ formado a partir destas reações pode reagir com o Al_2O_3 presente na superfície do pó de AlN usado com cama, formando aluminatos de cálcio e $\text{Al}_2\text{O}_{(\text{g})}$. Assim, a presença de uma cama de pó de AlN pode gerar um potencial termodinâmico para a remoção de cálcio das amostras durante a sinterização. DU *et al.* (1995) sugeriram que a adição de cálcio melhora o transporte por fase vapor de compostos Al – O. Estes autores indicaram que a perda de massa de amostras de Al_2O_3 com adição de CaO é muito maior em relação à perda de massa de amostras de Al_2O_3 pura. Além disso, indicaram que a perda de massa das amostras de Al_2O_3 com CaO foi muito maior do que a quantidade de aditivo

adicionado, sugerindo que pode ter ocorrido a evaporação de Al_2O_3 durante a sinterização.

De maneira geral, observou-se a partir dos resultados obtidos da literatura que a evolução das fases durante a sinterização do AlN com adição de compostos contendo cálcio dependem da quantidade de aditivo, do teor de oxigênio presente no pó de AlN, da cama de pó e da temperatura e atmosfera de sinterização.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas

As matérias-primas usadas para a preparação dos corpos sinterizados foram:

- (i) pó de nitreto de alumínio (AlN, Tokuyama Soda – grau F);
- (ii) aditivo: pó de carbonato de cálcio PA (CaCO₃, Anidrol Produtos Químicos);
- (iii) ligante: polietileno glicol (PEG, Nacalai Tesque);
- (iv) meio de mistura: álcool isopropílico PA;
- (v) revestimento do cadinho: “spray” de nitreto de boro (BN, Union Carbide).

A Tabela III.I apresenta os dados fornecidos pelo fabricante sobre o teor de impurezas presentes no pó de AlN.

Tabela III.I – Impurezas presentes no pó de AlN.

Impurezas	Teor
Oxigênio	0,85 (% em peso)
Carbono	310 ppm
Cálcio	10 ppm
Silício	< 9 ppm
Ferro	< 10 ppm

3.2 Processamento

Neste trabalho, preparou-se inicialmente pós granulados de AlN puro e com 0,9%, 1,8%, 3,5%, 7,0% e 13,5% em peso de CaCO₃. Estas quantidades de aditivo correspondem a 0,5%, 1,0%, 2,0%, 4,0% e 8,0% em peso de CaO, respectivamente, quando se desconta a perda de gás CO₂ proveniente da decomposição do CaCO₃. Posteriormente, preparou-se pós granulados de AlN com 0,5%, 1,0%, 2,0%, 4,0% e 8,0% de CaO. Neste caso, este aditivo foi obtido pela calcinação do pó de CaCO₃ a 900°C por 6 horas ao ar.

3.2.1 Preparação dos pós granulados

Em geral, produziram-se dois lotes de cada uma das composições especificadas, sendo a quantidade de cada um destes lotes igual a 100 g. A preparação dos pós granulados de AlN com adição de CaCO_3 e CaO foi realizada em álcool isopropílico devido ao problema de degradação do pó de AlN em ambientes aquosos. O ligante (PEG) foi dissolvido em álcool isopropílico a 45°C na seguinte proporção em peso: 20 % de PEG e 80 % de álcool isopropílico.

As dispersões foram preparadas em recipientes cilíndricos de material polimérico, adicionando-se 300 mL de álcool isopropílico e 250 g de esferas de material polimérico (diâmetro de ~ 6 mm) para uma massa total de 100 g de pó. Estas dispersões foram misturadas em um moinho de bolas (Yamato, UB32) com velocidade constante de 80 rpm por cerca de 20 horas. Em seguida, adicionou-se à dispersão 10 g da solução de PEG, que retornou ao moinho por mais 2 horas. Após a mistura, cada dispersão foi vertida em um bequer de material polimérico (Nalgen) e, então, secadas em uma placa quente a 100°C por 12 horas. Os materiais secos foram granulados em uma peneira com tela de náilon de 80 mesh.

3.2.2 Conformação dos corpos

A conformação dos corpos foi realizada em duas etapas: i) prensagem uniaxial com pressão de 10 MPa por 30 segundos (Gardelin); e ii) prensagem isostática com pressão de 150 MPa por 15 segundos (Yuken Rubber Press, YRDW-26-100-R). Os corpos utilizados na sinterização em forno com elemento resistivo de tungstênio foram compactados em uma matriz cilíndrica de carbetto de tungstênio com diâmetro de 15 mm. Após a prensagem isostática, estes corpos apresentaram espessura média ao redor de 5 mm e diâmetro médio ao redor de 14,5 mm. Os corpos utilizados no ensaio de dilatometria foram compactados em uma matriz cilíndrica de aço com diâmetro de 7,0 mm. Após a prensagem isostática, estes corpos apresentaram alturas que variavam de 10 a 12 mm e diâmetros ao redor de 6,0 mm.

3.2.3 Sinterização

Neste trabalho, foram utilizados dois processos de sinterização: i) sinterização em dilatômetro (Netsch, 402); e ii) sinterização em forno com elemento resistivo de tungstênio (Nems, NM-15).

Sinterização em dilatômetro

Esta série foi realizada com o objetivo de estudar a cinética de sinterização do AlN puro e com 0,9%, 1,8%, 3,5%, 7,0% e 13,5% em peso de CaCO_3 . Neste caso, os corpos compactados foram acondicionados em um cadinho de grafite recoberto com BN e calcinados em um forno com elemento resistivo de grafite (Thermal Technology, 1000–560–FP20) a 600°C por 0,5 hora em atmosfera de nitrogênio. Os ensaios de dilatometria foram realizados em um dilatômetro acoplado a um forno de resistência de grafite que permite mensurar continuamente a variação linear do corpo durante o ciclo de sinterização. O ciclo de sinterização usado para todas as amostras foi de 1850°C por 1 hora, usando-se os seguintes parâmetros de processo: i) taxa de aquecimento de 10°C/min; ii) taxa de resfriamento de 30°C/min; e iii) fluxo constante de gás nitrogênio.

Sinterização em forno com elemento resistivo de tungstênio

Esta série foi realizada com o objetivo de estudar a influência do tipo e quantidade de aditivo e da temperatura de sinterização no comportamento de densificação do AlN. Neste caso, adotou-se os seguintes parâmetros de sinterização: i) taxa de aquecimento de 10°C/min; ii) primeiro patamar a 500°C por meia hora; iii) segundo patamar na temperatura de queima (1100°C a 2000°C) por 1 hora; iv) taxa de resfriamento de 30°C/min; v) fluxo constante de 2 L/min de gás nitrogênio; e vi) pressão positiva de $\sim 0,15 \text{ kgf/cm}^2$. Os corpos compactados foram acondicionados sobre chapas de molibdênio recobertas com BN e com cama de pó de AlN puro. Os corpos com formato de pastilhas foram colocados na posição vertical (menor área de contato com a cama de pó de AlN), sendo estes separados em função do tipo e quantidade de aditivo para evitar contaminações.

3.3 Caracterização

3.3.1 Análise granulométrica

Neste trabalho, realizaram-se as análises de distribuição granulométrica usando dois tipos de analisadores de tamanho de partículas: i) sedimentação com contagem por Raios X (Micromeritics, Sedigraph 5100); e ii) difração de raios laser (Malvern, Mastersizer 2000). A determinação da distribuição granulométrica do pó de AlN foi realizada por sedigrafia, enquanto as distribuições granulométricas dos pós de CaCO_3 e CaO foram realizadas por difração de raios laser.

3.3.2 Análise por difração de Raios X

A técnica de difração de Raios X (DRX) foi utilizada para caracterizar as fases presentes tanto nos pós de partida como nos corpos sinterizados. Esta técnica de caracterização se baseia na lei de Bragg, que é dada pela Equação 3.1.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

onde, n é um número inteiro e positivo, λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência do feixe de Raios X.

O feixe de Raios X ao incidir sobre um material promove a excitação dos átomos que o constituem, fazendo com que seus elétrons vibrem na mesma frequência do feixe incidente. A vibração destes elétrons causa a emissão de Raios X em todas as direções. Porém, se os átomos estão dispostos em um reticulado cristalino com espaçamentos regulares (d) e se o feixe de Raios X apresenta um comprimento de onda (λ) da ordem do tamanho destes espaçamentos, pode ocorrer tanto interferência construtiva como destrutiva dependendo do ângulo de incidência do feixe. Neste caso, a difração ou interferência construtiva ocorrerá apenas quando a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ). As fases presentes em um determinado material são identificadas com auxílio de difratogramas padrões (cartões JCPDS), através da comparação direta do espaçamento interplanar (d) e da intensidade relativa do feixe difratado.

As análises por DRX foram realizadas em um difratômetro (Rigaku, RINT 2000), utilizando-se radiação $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ e passo de $0,1^\circ$. Em geral, as análises foram

realizadas sobre a superfície polida dos corpos sinterizados. Porém, algumas amostras foram moídas em um moinho de anéis de carbeto de tungstênio (Shatterbox, SPEX 8500). Assim, o aparecimento da fase de WC em alguns difratogramas está relacionado com a contaminação proveniente da moagem e não do forno com elemento resistivo de tungstênio. Os números dos cartões JCPDS utilizados na interpretação dos resultados foram: 25-1133* (AlN), 05-0586* (CaCO₃), 44-1481* (Ca(OH)₂), 37-1497* (CaO), 42-1468* (Al₂O₃), 09-0413* (C₁₂A₇), 11-0357^I (C₅A₃), 38-1429* (C₃A), 34-0440^I (CA), 23-1037* (CA₂) 38-0470^I (CA₆) e 25-1047* (WC).

3.3.3 Análise química quantitativa

A análise química para quantificar o teor de CaO presente nas amostras sinterizadas de AlN com adição de CaCO₃ foi realizada em um espectrômetro de emissão atômica por plasma de acoplamento induzido (Seiko, SPS 1700R). Os corpos sinterizados foram moídos em um moinho de anéis de carbeto de tungstênio (Shatterbox, SPEX 8500) por 15 segundos. As amostras na forma de pós foram solubilizadas em uma solução com 20 mL de HCl e 2 mL de HNO₃ e aquecidas em uma chapa elétrica para eliminação dos vapores nitrosos. Em seguida, as amostras foram filtradas em papel de filtro n° 40 e os resíduos foram tratados em uma solução de 0,3 g de Li₂B₄O₇. Os resultados da análise química foram expressos em porcentagem em peso na forma de óxido de cálcio (CaO).

3.3.4 Densidade dos corpos compactados e sinterizados

A densidade dos corpos compactados foi determinada pelo método geométrico, usando um paquímetro digital (Mitutoyo, CD 6'') com duas casas decimais de precisão. A densidade dos corpos sinterizados foi determinada pelo método de imersão em líquido (método de Arquimedes), usando uma balança analítica (Mettler, H35AR). A equação 3.2 foi usada para calcular a densidade das amostras com elevada densidade. Nas amostras com baixa densidade, os corpos sinterizados foram recobertos com uma camada de esmalte (para pintar unhas) para a medição da massa imersa ($m_{\text{Liq-imp}}$), sendo a densidade calculada pela equação 3.3. Em geral, os

esmaltes usados neste trabalho apresentaram um valor médio de densidade ao redor de 1,31 g/cm³.

$$\rho = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{Liq}} \rho_a \quad (3.2)$$

$$\rho = \frac{m_{ar}}{\left(\frac{m_{ar-imp} - m_{Liq-imp}}{\rho_a} \right) - \left(\frac{m_{ar-imp} - m_{ar}}{\rho_{imp}} \right)} \quad (3.3)$$

onde, ρ é a densidade da amostra, m_{ar} é a massa da amostra medida ao ar, m_{Liq} é a massa da amostra medida imersa em líquido, m_{ar-imp} é a massa da amostra impregnada medida ao ar, $m_{Liq-imp}$ é a massa da amostra impregnada mediada imersa em líquido, ρ_a é a densidade do líquido (álcool isopropílico) em função da temperatura e ρ_{imp} é a densidade do material usado para impregnar a amostra.

As densidades relativas dos corpos compactados foram calculadas usando a densidade teórica (DT) do AlN [3,261 g/cm³, (MROZ, 1993)], enquanto as densidades relativas dos corpos sinterizados foram calculadas usando a equação 3.4 obtida pela regra das misturas.

$$\rho_T = \rho_{AlN} \times (1 - M_{CaO}) + \rho_{CaO} \times M_{CaO} \quad (3.4)$$

onde, ρ_T é a densidade teórica, ρ_{AlN} é a densidade do AlN, ρ_{CaO} é a densidade do CaO [3,315 g/cm³, (WEAST, 1988)] e M_{CaO} é a fração em massa de CaO adicionado.

Em geral, as densidades dos aluminatos de cálcio são muito próximas da densidade do CaO. (WEAST, 1988) Assim, os cálculos de densidade relativa foram realizados usando a densidade do CaO. As densidades do AlN e do CaO são muito próximas e, portanto, não causaram variações significativas nos valores de densidade relativa. Para a determinação da perda de massa foi subtraído das massas dos corpos compactados os 2,0% em peso de ligante (PEG) adicionados aos pós granulados.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

As análises morfológicas dos pós de partida e das microestruturas dos corpos compactados e sinterizados foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV - JEOL, JSM 6300). Além disso, realizou-se microanálise química por espectrometria por dispersão de energia (EDS, Noram) no MEV.

As imagens obtidas no MEV são geradas pela incidência de um feixe de elétrons colimado sobre a superfície do material a ser analisado. Esta incidência promove a excitação dos átomos do material, gerando a emissão de elétrons Auger, primários, secundários, retroespalhados e transmitidos, além de Raios X e cátodo – luminescência. Os elétrons secundários e retroespalhados são capturados por um detetor que envia um sinal amplificado para um tubo de raios catódicos, onde são geradas as imagens de elétrons secundários ou de elétrons retroespalhados. Estas imagens podem ser obtidas por exposição a um filme fotográfico ou obtidas na forma digital. A análise química realizada com o EDS utiliza os Raios X gerados pela incidência do feixe de elétrons, que são capturados por um detetor que envia o sinal para um programa de computador que gera um espectrograma de energia, o qual é comparado com um banco de dados, fornecendo os elementos químicos referentes aos espectros de energia obtidos.

Neste trabalho, as imagens do material particulado e das superfícies de fratura (corpos compactados e sinterizados) ou polidas (corpos sinterizados) foram obtidas por elétrons secundários. As amostras analisadas foram recobertas com ouro por “sputtering”, para evitar o efeito de carregamento, que dificulta a obtenção de imagens.

3.3.6 Ceramografia

As amostras sinterizadas foram cortadas transversalmente (próximas ao centro) em uma cortadeira de alta rotação (Buehler, Isomet-2000) com disco de corte diamantado e polidas em um equipamento semi-automático (Buehler, Ecomet 3), utilizando diamantes em suspensão aquosa de 45 a 1 μm e sílica coloidal.

As imagens de elétrons secundários foram obtidas em MEV com aumento variando de 1000 a 5000 vezes, usando uma tensão de aceleração de 20 kV. Estas

imagens foram tratadas em um programa de edição de fotografias, onde os poros foram realçados manualmente sobre as imagens digitais, tendo-se o cuidado de remover os poros não completos localizados nas bordas destas imagens. As imagens editadas foram analisadas em um analisador de imagens (QWin, Leica), sendo quantificado mais de 700 poros em cada amostra.

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização das matérias-primas

A Figura 4.1 mostra imagens de ES obtidas por MEV dos pós de partida de AlN, CaCO₃ e CaO.

(a) pó de AlN

(b) pó de CaCO₃

(c) pó de CaO

Figura 4.1 – Imagens de ES obtidas por MEV dos pós de partida de AlN, CaCO₃ e CaO.

Em geral, observou-se que todos os pós se apresentaram na forma de aglomerados de partículas. O pó de AlN apresentou morfologia tendendo a forma esférica e com estreita distribuição granulométrica, sendo observado por MEV um tamanho médio de partícula menor do que 1 μm (Fig. 4.1a). O pó de CaCO₃ apresentou morfologia irregular e larga distribuição de tamanho de partícula, sendo observados tamanhos de partícula que variaram de alguns poucos micrômetros até cerca de 10 μm (Fig. 4.1b). O pó de CaO foi obtido pela calcinação do pó de CaCO₃

a 900°C por 6 horas ao ar. Este pó apresentou morfologia irregular e com larga distribuição de tamanho de partícula, sendo observados tamanhos que variaram de ao redor de 1 µm até cerca de 15 µm (Fig. 4.1c).

A Figura 4.2 mostra as curvas de distribuição granulométrica dos pós de partida apresentados na Figura 4.1. As distribuições granulométricas dos pós de CaCO_3 e CaO foram determinadas pelo método de difração de raios laser, enquanto a distribuição granulométrica do pó de AlN foi determinada pelo método de sedigrafia. O método de sedigrafia foi adotado para determinar a distribuição granulométrica do pó de AlN porque o resultado obtido por esta técnica foi mais coerente com o tamanho de partícula observado por MEV (Fig. 4.1a).

Figura 4.2 – Curvas de distribuição granulométrica dos pós de AlN , CaCO_3 e CaO .

A Tabela IV.I mostra os resultados de tamanho de partícula referente a d_{10} , d_{50} e d_{90} (valores dos diâmetros equivalentes das partículas referentes a 10%, 50% e 90% em volume) obtidos das curvas de distribuição granulométrica dos pós de AlN , CaCO_3 e CaO (Fig. 4.2). Os resultados da análise granulométrica mostraram que o pó de AlN apresentou uma estreita distribuição granulométrica. Embora fosse esperado um pó mais fino de CaO porque sua obtenção se deu a partir da redução (decomposição) do pó de CaCO_3 , ambos os pós apresentaram curvas de distribuição granulométrica próximas (Fig. 4.2 e Tab. IV.I). Este resultado se deve à adesão (pré-

sinterização) das partículas de CaCO_3 reduzidas a CaO durante a calcinação, o que promoveu a formação de aglomerados de partículas.

Tabela IV.I – Resultados de tamanho de partícula referente a d_{10} , d_{50} e d_{90} obtidos das curvas de distribuição granulométrica dos pós de AlN , CaCO_3 e CaO (Fig. 4.2).

Pós de partida	Tamanho de partícula (μm)		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
AlN	0,56	0,92	1,58
CaCO_3	2,71	5,64	10,87
CaO	2,12	5,32	15,35

O resultado da análise por DRX do pó de CaO indicou a presença das fases CaO e Ca(OH)_2 (Fig. 4.3). A formação da fase de hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , ocorreu devido à rápida reação do CaO com a umidade do ar durante a análise.

Figura 4.3 – Difratograma de Raios X do pó de CaO obtido pela calcinação ao ar do pó de CaCO_3 a 900°C por 6 horas.

4.2 Caracterização dos corpos compactados

A Figura 4.4 mostra microestruturas características das superfícies de fratura de alguns corpos compactados de AlN com adição de CaCO_3 , que foram preparados para as sinterizações convencionais em forno com elemento resistivo de tungstênio.

Figura 4.4 – Imagens de ES obtidas por MEV das superfícies de fratura de corpos compactados de AlN com adição de CaCO_3 .

Em geral, os corpos compactados das amostras de AlN com adição de CaCO_3 e CaO apresentaram microestruturas muito similares, indicando que a adição destes aditivos não influenciou de forma significativa o empacotamento das partículas. A densidade relativa média dos corpos compactados de AlN puro e com ambos aditivos foi ao redor de 55% DT.

4.3 Sinterização

4.3.1 Sinterização de AlN com adição de CaCO_3

4.3.1.1 Sinterização em dilatômetro

A Figura 4.5 mostra as curvas de retração linear e de taxa de retração obtidas por ensaios de dilatometria das amostras de AlN puro e com adição de CaCO_3 . O AlN puro apresentou baixa retração linear (Fig. 4.5a), indicando que este material tem baixa sinterabilidade. O início de retração linear ocorreu ao redor de 1450°C. A curva de taxa de retração (Fig. 4.5b) apresentou dois picos próximos, sendo um pico na forma de “ombro” ligado ao pico de máxima taxa de retração, cujas temperaturas foram ao redor de 1570°C e de 1720°C, respectivamente.

As amostras de AlN com adição de CaCO_3 apresentaram curvas de retração linear (Fig. 4.5a) deslocadas para menores temperaturas em relação à curva do AlN puro, sendo observadas retrações lineares máximas na faixa de 15,9% a 18,3%,

exceto a amostra com 8,0% de CaO. No início do patamar a 1850°C, a curva de retração linear da amostra com 8,0% de CaO apresentou uma mudança acentuada de curvatura, levando a uma retração linear máxima de 20,6%. Esta mudança acentuada na curva de retração linear foi provocada pela formação de uma trinca aberta no interior do corpo sinterizado durante o ciclo térmico de sinterização.

Figura 4.5 – Curvas de retração linear (a) e de taxa de retração (b) das amostras de AlN puro e com adição de CaCO_3 sinterizadas em dilatômetro.

Em geral, o aumento do teor de aditivo deslocou as curvas de retração linear para menores temperaturas (Fig. 4.5a). Até 1500°C, as amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO apresentaram curvas de retração linear similares à da amostra com 2,0% de CaO. Acima desta temperatura, as curvas de retração linear das amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO se deslocaram para maiores temperaturas em relação à curva da amostra com 2,0% de CaO.

As amostras de AlN com 0,5%, 1,0% e 2,0% de CaO submetidas aos ensaios de dilatométrica praticamente não apresentaram retração linear durante o tratamento isotérmico a 1850°C (Fig. 4.5a), indicando que a maior parte da densificação ocorreu durante o aquecimento até a temperatura máxima de sinterização. Por outro lado, as amostras de AlN puro e com 4,0% e 8,0% de CaO continuaram a retrair durante o tratamento isotérmico a 1850°C (Fig. 4.5a). Em geral, observou-se que todas as amostras apresentaram dois picos nas suas curvas de taxa de retração (Fig. 4.5b). O primeiro pico de taxa de retração das amostras de AlN com 1,0% a 8,0% de CaO foi identificado como sendo um “ombro” ligado ao segundo pico de máxima taxa de retração (Fig. 4.5b). Por outro lado, a amostra de AlN com 0,5% de CaO apresentou o primeiro pico de taxa de retração separado do pico de máxima taxa de retração.

A Figura 4.6 mostra as temperaturas de início de retração, do primeiro e segundo pico de taxa de retração, e de final de retração das amostras de AlN puro e com adição de CaCO₃, que foram submetidas aos ensaios de dilatométrica. Estas temperaturas foram determinadas a partir das curvas de taxa de retração (Fig. 4.5b). As temperaturas de início de retração das amostras de AlN com 1,0% a 8,0% de CaO foram próximas, ficando na faixa de 1286°C a 1340°C (Fig. 4.6). As temperaturas de início de retração e de primeiro pico de taxa de retração da amostra com 0,5% de CaO foram de 1217°C e 1363°C, respectivamente. Estas temperaturas foram mais baixas do que as mesmas temperaturas obtidas para as demais amostras com CaCO₃ (Fig. 4.6). Porém, a taxa de retração do primeiro pico da amostra com 0,5% de CaO foi menor do que a das demais amostras com adição de CaCO₃ (Fig. 4.5b). As temperaturas de primeiro pico de taxa de retração das amostras com 4,0% e 8,0% de CaO foram menores do que as das amostras com 1,0% e 2,0% de CaO (Fig. 4.6). No entanto, as temperaturas de segundo pico de taxa de retração destas amostras foram maiores do que as de segundo pico das amostras com 1,0% e 2,0% de CaO.

Figura 4.6 – Temperaturas de início de retração, do primeiro e segundo pico de taxa de retração e de final de retração das amostras de AlN puro e com adição de CaCO_3 sinterizadas em dilatômetro a 1850°C por 1 hora. (Notas: Os teores de CaCO_3 foram expressos na forma de teor equivalente de CaO. As setas indicam que as temperaturas finais de retração são acima de 1850°C .)

A Figura 4.7 mostra os resultados de densidade relativa das amostras de AlN puro e com adição de CaCO_3 sinterizadas em dilatômetro a 1850°C por 1 hora. O AlN apresentou densidade ao redor de 85% DT e as amostras com CaCO_3 apresentaram, em geral, densidades superiores a 95% DT, independente do teor de aditivo usado. A exceção foi a amostra com 2,0% de CaO que apresentou densidade ao redor de 94% DT. Esta baixa densidade pode estar relacionada com a densidade do corpo compactado, que foi menor do que a das demais amostras com CaCO_3 (Fig. 4.7).

Figura 4.7 – Resultados de densidade relativa dos corpos compactados e sinterizados das amostras de AlN puro e com adição de CaCO_3 sinterizadas em dilatômetro a 1850°C por 1 hora. Os teores de CaCO_3 foram expressos na forma de teor equivalente de CaO.

A Figura 4.8 mostra os resultados de perda de massa das amostras de AlN puro e com adição de CaCO_3 sinterizadas em dilatômetro a 1850°C por 1 hora. A perda de massa da amostra de AlN puro sinterizada em dilatômetro foi ao redor de 1%. Em geral, a perda de massa das amostras de AlN com adição de CaCO_3 aumentou em função do teor de aditivo. Na Figura 4.8, a linha 1 se refere ao teor de CaCO_3 adicionado e a linha 2 se refere à perda de massa de gás CO_2 decorrente da decomposição do CaCO_3 . A diferença entre as linhas 1 e 2 indica a quantidade teórica de CaO esperada para atuar como aditivo de sinterização.

As amostras de AlN com 2,0% e 4,0% de CaO apresentaram valores de perda de massa próximos dos valores esperados de perda de gás CO_2 (linha 2, Fig. 4.8), enquanto a amostra com 1,0% de CaO apresentou valor de perda de massa próximo do teor de aditivo usado (linha 1, Fig. 4.8). A amostra de AlN com 8,0% de CaO apresentou um valor de perda de massa abaixo do valor referente à perda de gás CO_2 (linha 2, Fig. 4.8). Por outro lado, a amostra de AlN com 0,5% de CaO apresentou valor de perda de massa relativamente alto, ao redor de 2,4%, que foi maior do que o

teor adicionado de CaCO_3 (linha 1, Fig. 4.8). Em geral, estes resultados sugeriram que a amostra com 0,5% de CaO apresentou perda de material acima da quantidade prevista de CaCO_3 durante a sinterização (linha 1, Fig. 4.8).

Figura 4.8 – Resultados de perda de massa das amostras de AlN puro e com adição de CaCO_3 sinterizadas em dilatômetro a 1850°C por 1 hora. (Notas: Os teores de CaCO_3 foram expressos na forma de teor equivalente de CaO. A linha 1 se refere à massa de CaCO_3 adicionada e a linha 2 se refere à massa teórica de CO_2 decorrente da decomposição do CaCO_3 .)

Os resultados da análise microestrutural das superfícies polidas das amostras de AlN com adição de CaCO_3 sinterizadas a 1850°C por 1 hora mostrou a presença de poros residuais relativamente grandes. A Figura 4.9 mostra a morfologia típica das superfícies polidas das amostras de AlN com adição de CaCO_3 sinterizadas em dilatômetro a 1850°C . Embora as amostras com CaCO_3 tenham atingido elevados valores de densidade (Fig. 4.7), observou-se que a quantidade de poros aumentou de forma significativa com o aumento do teor de aditivo. A morfologia dos grãos mudou significativamente com o aumento do teor de aditivo, sendo observado nas amostras com 0,5% e 1,0% de CaO o predomínio de grãos facetados com tendência à forma equiaxial. Porém, a amostra com 1,0% de CaO também apresentou alguns

grãos com forma arredondada. Os grãos de ambas as amostras (0,5% e 1,0% de CaO) apresentaram fraturas inter e transgranulares, porém foi observado o predomínio de fraturas intergranulares.

Figura 4.9 – Imagem de ES obtida por MEV da superfície polida da amostra de AlN com 1,8% de CaCO_3 (1,0% de CaO) sinterizada em dilatômetro a 1850°C por 1 hora.

As amostras de AlN com 2,0%, 4,0% e 8,0% de CaO apresentaram grãos com forma arredondada, porém foram observados alguns grãos facetados com tendência equiaxial. Estas amostras apresentaram somente grãos com fraturas intergranulares. A Figura 4.10 mostra uma imagem de MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 8,0% de CaO sinterizada em dilatômetro a 1850°C. Esta imagem representa a morfologia microestrutural típica observada nas amostras de AlN com 2,0% a 8,0% em teor equivalente de CaO. O tamanho de grão das amostras com CaCO_3 sinterizadas em dilatômetro a 1850°C por 1 hora diminuiu com aumento do teor de aditivo.

Figura 4.10 – Imagem de ES obtida por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 13,5% de CaCO_3 (8,0% de CaO) sinterizada a 1850°C por 1 hora em dilatômetro.

4.3.1.2 Sinterização em forno com elemento resistivo de tungstênio

Os valores de densidade relativa em função da temperatura de sinterização das amostras de AlN com adição de CaCO_3 foram ajustados a um conjunto de curvas do tipo sigmoidal (Fig. 4.11). Estas curvas de densificação foram obtidas com o objetivo de facilitar a comparação destes resultados (Fig. 4.11) com as curvas de retração linear obtidas por dilatometria (Fig. 4.5a).

O AlN puro apresentou lenta densificação entre 1650°C e 1850°C (Fig. 4.11), porém acima desta faixa de temperatura apresentou rápida densificação, atingindo valores de densidade ao redor de 98,5% DT a partir de 1950°C. A adição de 0,5% de CaO deslocou de forma significativa a curva de densidade para menores temperaturas em relação a da amostra de AlN puro.

Em geral, observou-se que as curvas de densificação das amostras de AlN com 0,5% e 1,0% de CaO foram relativamente próximas na faixa de temperatura estudada (Fig. 4.11). Em geral, estas amostras apresentaram lenta densificação em relação às demais amostras com CaCO_3 a 1500°C e 1600°C. Acima desta faixa de temperatura, as amostras com 0,5% e 1,0% de CaO apresentaram rápida densificação, atingindo elevados valores de densidades em menores temperaturas do que as demais amostras

com adição de CaCO_3 (Fig. 4.11). As amostras de AlN com 2,0%, 4,0% e 8,0% de CaO apresentaram curvas de densificação relativamente próximas na faixa de temperatura estudada (Fig. 4.11). Porém, as amostras com 2,0% e 4,0% de CaO atingiram elevados valores de densidade ($> 97\%$ DT) ao redor de 1900°C , enquanto a amostra com 8,0% de CaO apresentou densidade praticamente constante, ao redor de 95% DT, acima de 1800°C .

Figura 4.11 – Resultados de densidade relativa em função da temperatura das amostras de AlN puro e com adição de CaCO_3 sinterizadas em forno com elemento resistivo de tungstênio entre 1100°C e 2000°C por 1 hora.

Apesar das amostras de AlN com 2,0%, 4,0% e 8,0% de CaO terem apresentado valores de densidade relativa menores do que as amostras de AlN com menor teor de CaCO_3 , os valores de retração volumétrica de todas as amostras foram ao redor de 45% a 1750°C . Acima desta temperatura, os valores de retração volumétrica destas amostras permaneceram praticamente constantes. A exceção foi a amostra de AlN com 8% de CaO que apresentou uma diminuição significativa nos seus valores de retração volumétrica a partir de 1800°C , atingindo um valor ao redor de 39% a 2000°C . De maneira geral, estes resultados mostraram que adições acima

de 2,0% de CaO favoreceram a densificação do AlN em baixas temperaturas, isto é, entre 1300°C e 1600°C. Acima desta faixa de temperatura, as amostras de AlN com mais de 2,0% de CaO apresentaram um atraso significativo na densificação em relação às amostras com menores teores de aditivo. Este atraso no processo de densificação do AlN em função do teor de CaCO_3 também foi observado nos resultados de dilatometria (Fig. 4.5a).

A Figura 4.12 mostra os resultados de perda de massa da amostra de AlN puro sinterizada entre 1650°C e 2000°C e das amostras de AlN com adição de CaCO_3 sinterizadas entre 1100°C e 2000°C. A amostra de AlN puro apresentou valores de perda de massa na faixa de 0,02% a 0,3% entre 1650°C e 1800°C (Fig. 4.12a). Entre 1800°C e 1850°C, a perda de massa da amostra de AlN aumentou para 1,4%, permanecendo praticamente constante até 2000°C (Fig. 4.12a). De maneira geral, as amostras de AlN com 0,5%, 1,0% e 2,0% de CaO apresentaram valores de perda de massa praticamente constante na faixa de temperatura estudada (Fig. 4.12a). Os valores de perda de massa destas amostras variaram de 0,8% a 1,6% para 0,5% de CaO, 1,1% a 2,6% para 1,0% de CaO e 2,5% a 3,2% para 2,0% de CaO. Por outro lado, os valores de perda de massa das amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO aumentaram em função da temperatura de sinterização (Fig. 4.12a). A amostra de AlN com 4,0% de CaO apresentou valores de perda de massa na faixa de 3,6% a 5,2%, enquanto a amostra com 8% de CaO apresentou valores na faixa de 5,3% a 10,2%.

Em geral, os valores de perda de massa das amostras de AlN com adição de CaCO_3 foram iguais ou maiores do que os valores de perda de massa referente à decomposição do CaCO_3 (linha 2, Fig. 4.12b), indicando que ocorreu perda de material, além do gás CO_2 . A amostra de AlN com 8,0% de CaO sinterizada a 1100°C e 1300°C apresentou valores de perda de massa ao redor do valor previsto para a perda de gás CO_2 (linha 2, Fig. 4.12b). Em geral, a perda de massa referente ao teor de CaCO_3 adicionado (linha 1, Fig. 4.12b) foi: maior com 0,9% de CaCO_3 (0,5% de CaO); próximo com 1,8% de CaCO_3 (1,0% de CaO), exceto quando sinterizado a 2000°C; um pouco menor com 3,5% de CaCO_3 (2,0% de CaO); e menor com 7,0% e 13,5% de CaCO_3 (4,0% e 8,0% de CaO).

(a)

(b)

Figura 4.12 – Resultados de perda de massa das amostras de AlN puro e com adição de CaCO_3 : (a) em função da temperatura e (b) em função do teor equivalente de CaO. (Notas da Fig. 4.12b: A linha 1 se refere à massa de CaCO_3 adicionada e a linha 2 se refere à massa teórica de CO_2 decorrente da decomposição do CaCO_3 .)

As Figuras 4.13 a 4.17 mostram imagens de ES obtidas por MEV das superfícies de fratura das amostras de AlN com adição de CaCO_3 . Em geral, todas as amostras de AlN com adição de CaCO_3 sinterizadas a 1100°C e 1300°C apresentaram algumas partículas grandes com tamanhos ao redor de 5 μm e com a superfície relativamente lisa (Figs. 4.13a e 4.14a) dispersas entre as finas partículas de AlN. Os resultados das microanálises químicas por EDS realizadas nestas partículas grandes

mostraram somente a presença de alumínio e nitrogênio, indicando que estas são de AlN.

Figura 4.13 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 0,9% de CaCO_3 (0,5% de CaO). Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1300°C e 2000°C. As setas em vermelho indicam os macroporos.

Figura 4.14 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 1,8% de CaCO_3 (1,0% de CaO). Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1100°C e 2000°C. As setas em vermelho indicam os macroporos.

Figura 4.15 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 3,5% de CaCO_3 (2,0% de CaO). Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1100°C e 2000°C.

Figura 4.16 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 7,0% de CaCO_3 (4,0% de CaO). Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1100°C e 2000°C.

Figura 4.17 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 13,5% de CaCO_3 (8,0% de CaO). Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1100°C e 2000°C.

Os resultados da análise microestrutural mostraram a presença de poucas partículas grandes com morfologia similar à observada nas Figuras 4.13a e 4.14a. Além disso, observou-se que a quantidade destas partículas grandes praticamente não variou em função do teor de CaCO_3 adicionado. De maneira geral, as amostras de AlN com 0,5% e 1,0% de CaO sinterizadas entre 1100°C e 1600°C apresentaram pouca evolução microestrutural, isto é, pouca densificação em relação às microestruturas do corpos compactados (Figs. 4.4, 4.13a, 4.14a e 4.14b). A 1650°C, observou-se a formação tanto de aglomerados de partículas como de macroporos em ambas as amostras (Figs. 4.13b e 4.14c). Porém, a amostra de AlN com 1,0% de CaO apresentou maior quantidade de aglomerados de partículas e de macroporos. Acima de 1650°C, ocorreu uma rápida densificação microestrutural em ambas as amostras, sendo observada somente a presença de alguns poros residuais a 1750°C (Figs. 4.13e e 4.14e). A amostra de AlN com 0,5% de CaO apresentou um crescimento de grão significativo acima de 1650°C, sendo observado em altas temperaturas grãos facetados com morfologia equiaxial (Figs. 4.13f a i).

Em geral, observou-se na superfície de fratura das amostras de AlN com 0,5% e 1,0% de CaO a presença de grãos com fraturas tanto inter como transgranulares. A amostra de AlN com 1,0% de CaO apresentou uma morfologia microestrutural similar à da amostra com 0,5% de CaO na faixa de temperatura estudada, porém apresentou um tamanho de grão ligeiramente menor. Na amostra de AlN com 2,0% de CaO sinterizada a 1100°C, observou-se a presença de partículas grandes com as superfícies decoradas com partículas pequenas (Fig. 4.15a). A morfologia destas partículas grandes (Fig. 4.15a) é diferente das partículas grandes de AlN observadas em todas as amostras de AlN com adição de CaCO_3 (Figs. 4.13a e 4.14a). O resultado da microanálise química por EDS realizada na partícula grande observada na Figura 4.15a mostrou um elevado teor de cálcio (Fig. 4.18a) em relação ao resultado da microanálise química por EDS realizada em uma região da microestrutura sem a presença de partículas grandes (Fig. 4.18b).

Figura 4.18 – Resultados da microanálise química por EDS realizada: (a) na partícula grande observada na Figura 4.15a; e (b) em uma região da microestrutura sem a presença de partículas grandes.

Os resultados da análise por DRX mostraram que todas as amostras de AlN com adição de CaCO_3 apresentaram segundas fases de aluminato de cálcio a partir de 1100°C , indicando que as partículas grandes ricas em cálcio observadas na amostra de AlN com 2% de CaO (Fig. 4.15a) são de aluminato de cálcio. Os resultados da análise por DRX serão apresentados de forma detalhada à frente.

A 1300°C , observou-se na amostra de AlN com 2% de CaO a presença de partículas grandes com a superfície não decorada, ou seja, com a superfície relativamente lisa (Fig. 4.15b). O resultado da microanálise química por EDS realizada nesta partícula grande mostrou um elevado teor de cálcio, sendo o resultado desta análise similar ao observado na Figura 4.18a. Estes resultados mostraram que o aumento de temperatura de 1100°C para 1300°C fez com que as partículas grandes e as partículas pequenas aderidas em suas superfícies reagissem entre si, dando origem a partículas de segunda fase com morfologia similar à observada na Figura 4.15b. A partir de 1500°C , não se observou a presença de partículas de segunda fase dispersas pela microestrutura. Porém, observou-se a formação de microregiões densas (aglomerados de partículas densos) e de macroporos dispersos pela microestrutura (Fig. 4.15c). Acima de 1600°C , o aumento de temperatura promoveu o crescimento gradativo das microregiões densas e a retração dos macroporos (Figs. 4.15d a i). De

maneira geral, os poros residuais foram praticamente eliminados da microestrutura da amostra de AlN com 2% de CaO somente acima de 1900°C. Em geral, esta amostra apresentou grãos facetados com morfologia equiaxial e com fraturas transgranulares em baixas temperaturas (Fig. 4.15d a g). Em altas temperaturas, observou-se também a presença de grãos arredondados, principalmente ao redor dos poros residuais (4.15h e i).

As amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO sinterizada a 1100°C também apresentaram partículas grandes ricas em cálcio (Fig. 4.16a), porém a quantidade destas partículas aumentou de forma significativa com o aumento do teor de CaCO_3 . A 1300°C, observou-se na microestrutura da amostra de AlN com 4,0% de CaO a presença de partículas de segunda fase (Fig. 4.16c), que são similares às observadas na amostra com 2% de CaO sinterizada na mesma temperatura (Fig. 4.15b). Porém, observou-se também a presença de partículas parcialmente reagidas nas amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO sinterizadas a 1300°C (Fig. 4.16b). Na amostra de AlN com 8,0% de CaO, observou-se a presença de partículas de segunda fase, similares às observadas nas amostras com menor teor de aditivo (Figs. 4.15b e 4.16c), somente a 1500°C (Fig. 4.17a). Estes resultados mostraram que o aumento do teor de CaCO_3 causou um atraso significativo no processo de reação e de formação das partículas de segunda fase. De maneira geral, estas partículas de segunda fase desapareceram completamente da microestrutura das amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO acima de 1500°C. A microestrutura destas amostras sinterizadas a 1600°C (Figs. 4.16d e 4.17c) foi similar a da amostra com 2% de CaO sinterizada na mesma temperatura (Fig. 4.15c), porém a quantidade de macroporos formados aumentou de forma significativa em função do teor de CaCO_3 . Nas amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO, observou-se que as microregiões densas (aglomerados de partículas densos) cresceram com o aumento de temperatura, porém os macroporos retraíram de forma mais lenta do que nas amostras com menor teor de aditivo (Figs. 4.13 a 4.17). Em geral, as amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO apresentaram grãos com morfologia tendendo a forma equiaxial até 1850°C (Figs. 4.16 e 4.17). Acima desta temperatura, observou-se também nestas amostras a presença de grãos arredondados (Figs. 4.16h e i e 4.17g e i), principalmente ao redor dos poros residuais. Em geral, as amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO apresentaram

grãos com fraturas intergranulares. Acima de 1800°C, os corpos sinterizados da amostra de AlN com 8,0% de CaO apresentaram expansão volumétrica, que foi causada provavelmente pelo coalescimento dos macroporos na região central dos corpos sinterizados (Fig. 4.17h). De maneira geral, os resultados da análise microestrutural das amostras de AlN com adição de CaCO₃ mostraram que o aumento do teor de aditivo causou um atraso no crescimento de grão (Figs. 4.13 a 4.17), além de aumentar a quantidade de macroporos.

A Figura 4.19 mostra as distribuições dos tamanhos de poros das amostras de AlN com adição de CaCO₃ sinterizadas entre 1650°C e 1800°C. As amostras de AlN com 0,5% e 1,0% de CaO apresentaram evoluções de tamanho de poros similares entre 1650°C e 1800°C (Figs. 4.19a e b). Nestas amostras, observou-se que o aumento de temperatura de 1650°C para 1750°C causou o deslocamento das curvas de distribuição do tamanho de poros para a direita. Estes resultados indicaram que os microporos finos foram eliminados nesta faixa de temperatura (Figs. 4.13c a e e Figs. 4.14d e e), permanecendo os microporos grossos e os macroporos em ambas as amostras. A 1800°C, observou-se que as curvas de distribuição do tamanho de poros destas amostras foram deslocadas para a esquerda, isto é, para menores tamanhos de poros (Fig. 4.19a e b). Estes resultados indicaram que a 1800°C os microporos grossos diminuíram em quantidade e tamanho (Figs. 4.13f e 4.14f), pois estas amostras apresentaram aumento de densidade entre 1650°C e 1800°C.

A evolução do tamanho de poros da amostra de AlN com 2,0% de CaO não variou em função da temperatura entre 1650°C e 1800°C (Fig. 4.19c). No entanto, esta amostra apresentou um aumento de densidade significativo nesta faixa de temperatura (Fig. 4.11). Estes resultados sugeriram que a quantidade de poros reduziu entre 1650°C e 1800°C, porém o tamanho dos poros permaneceu constante entre 1650°C e 1800°C.

Entre 1650°C e 1800°C, as curvas de distribuições dos tamanhos de poros da amostra de AlN com 4,0% de CaO foram próximas abaixo de 50% da fração acumulada em frequência (Fig. 4.19d). Isto está relacionado com as microregiões densas formadas acima de 1500°C (Fig. 4.16d), que promoveram a eliminação dos microporos finos e grossos com tamanhos inferiores a 50% da fração de poros. No

entanto, esta amostra apresentou uma quantidade significativa de macroporos entre 1600°C e 1800°C (Fig. 4.16d a g).

Figura 4.19 – Curvas de distribuição do tamanho de poros das amostras de AlN com adição de CaCO_3 sinterizadas em forno com elemento resistivo de tungstênio.

Os resultados da distribuição de poros das amostras de AlN com 4,0% de CaO mostraram que o aumento da temperatura de 1650°C para 1800°C causou a retração

dos macroporos (Fig. 4.19d). Estes resultados mostraram que a retração dos macroporos foi lenta na amostra de AlN com 4,0% de CaO nesta faixa de temperatura. Na amostra de AlN com 8,0% de CaO, observou-se que os macroporos apresentaram retração entre 1650°C e 1750°C (Fig. 4.19e). Porém, observou-se que os macroporos praticamente não retraíram entre 1750°C e 1800°C. Esta amostra apresentou um aumento de densidade nesta faixa de temperatura (Fig. 4.11), indicando que ocorreu uma redução na quantidade de poros, porém o tamanho dos poros permaneceu constante entre 1750°C e 1800°C.

A Figura 4.20 mostra os difratogramas de Raios X do pó granulado e dos corpos sinterizados entre 1100°C e 1950°C da amostra de AlN com 4,0% de CaO.

Figura 4.20 – Difratogramas de Raios X do pó granulado e dos corpos sinterizados entre 1100°C e 1950°C da amostra de AlN com 7,0% de CaCO₃ (4,0% de CaO).

A Tabela IV.II mostra as segundas fases identificadas pela análise por DRX das amostras de AlN com vários teores de CaCO_3 sinterizadas entre 1100°C e 1950°C. Os resultados da análise por DRX das amostras de AlN com adição de CaCO_3 mostraram que a partir de 1100°C foram identificadas segundas fases de aluminato de cálcio que são previstas no diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 2.6).

Tabela IV.II – Segundas fases identificadas por DRX das amostras de AlN com adição de CaCO_3 sinterizadas em forno com elemento resistivo de tungstênio.

Temperatura (°C)	Segundas fases				
	0,9% CaCO_3	1,8% CaCO_3	3,5% CaCO_3	7,0% CaCO_3	13,5% CaCO_3
Pó granulado	---	---	CaCO_3	CaCO_3	---
1100	CA	CA	CA	C_{12}A_7 e C_5A_3	C_{12}A_7
1300	CA_2 e Al_2O_3	CA_2 e CA	CA e CA_{12}A_7	CA_{12}A_7	C_{12}A_7
1500	CA_2 e Al_2O_3	CA_2 e CA	C_3A e CA_{12}A_7	CA_{12}A_7	C_{12}A_7 e C_3A
1600	CA_6 e CA_2	CA_2 e CA	CA e CA_2	C_{12}A_7 e CA	C_{12}A_7 e C_3A
1700	CA_2 e CA	CA	CA_2 e CA	CA	C_{12}A_7 e C_3A
1800	CA_2 e CA	CA	CA	CA	CA
1950	CA	CA	CA	CA	CA

Notas: Apenas os pós granulados de AlN com 3,5% e 7,0% de CaCO_3 foram submetidos à análise por DRX. Os teores de 0,9%, 1,8%, 3,5%, 7,0% e 13,5% de CaCO_3 correspondem a 0,5%, 1,0%, 2,0%, 4,0% e 8,0% de CaO, respectivamente. Os resultados das fases estão apresentados em ordem de preponderância.

As amostras de AlN com 0,5%, 1,0% e 2,0% de CaO apresentaram a 1100°C somente a fase CA (Tab. IV.II). Com o aumento da temperatura, as amostras de AlN com 0,5% e 1,0% de CaO, adicionado na forma de CaCO_3 , apresentaram uma tendência de formar segundas fases ricas em alumina. Porém, em altas temperaturas estas amostras voltaram a formar a fase CA. As amostras de AlN com 2,0%, 4,0% e 8,0% de CaO apresentaram segundas fases ricas em CaO a 1300°C e 1500°C (Tab. IV.II). Porém, observou-se que o aumento de temperatura promoveu a formação de fases menos ricas em CaO, sendo observada somente a presença da fase CA em altas temperaturas. Estes resultados mostraram que as segundas fases convergiram para a fase CA em altas temperaturas, independente do teor de CaCO_3 usado.

A Figura 4.21 mostra os resultados da análise química quantitativa realizada por ICP – AES das amostras de AlN com 0,5% a 8,0% de CaO.

Figura 4.21 – Resultados da análise química quantitativa por ICP – AES das amostras de AlN com 0,5% a 8,0% de CaO, adicionado na forma de CaCO_3 , sinterizada em forno com elemento resistivo de tungstênio.

Em geral, as amostras de AlN com 0,5% a 4,0% de CaO apresentaram a 1500°C perdas de CaO ao redor de 34% em relação ao teor inicial de aditivo,

enquanto a amostra com 8,0% de CaO apresentou uma perda ao redor de 19% na mesma temperatura. Na amostra de AlN com 8,0% de CaO, observou-se que a perda de CaO foi menor do que nas demais amostras com adição de CaCO_3 entre 1100°C e 1700°C, pois esta amostra apresentou uma perda de CaO ao redor de 26% a 1700°C em relação ao teor inicial de aditivo. Acima de 1700°C, esta amostra apresentou uma perda de CaO significativa, atingindo aproximadamente 58% de perda a 2000°C em relação ao teor inicial de aditivo. A amostra com 2,0% de CaO apresentou uma perda de CaO ao redor de 52% a 1850°C em relação ao teor inicial de aditivo. De maneira geral, estes resultados indicaram que durante a sinterização do AlN com adição de CaCO_3 ocorreu uma perda significativa de CaO em todas as amostras.

4.3.2 Sinterização de AlN com adição de CaO

Nesta série experimental foram preparadas amostras de AlN com 0,5%, 1,0%, 2,0%, 4,0% e 8,0% em peso de CaO obtido da calcinação do CaCO_3 . O tempo de exposição do pó de CaO ao meio ambiente foi mínimo desde a calcinação até a pesagem do material para a preparação dos pós granulados. Assim, assumiu-se que o aditivo CaO calcinado apresentou apenas a fase CaO, apesar da análise por DRX deste pó ter apresentado também a fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Fig. 4.3). No entanto, os resultados da análise por DRX realizada após a preparação dos pós granulados mostraram apenas a presença da fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nos corpos compactados, indicando que todo o pó de CaO foi hidrolisado durante o processamento. Os resultados das análises por DRX dos pós granulados e dos corpos sinterizados serão apresentados à frente.

A Figura 4.22 mostra os resultados de densidade relativa em função da temperatura das amostras de AlN puro e com adição de CaO. Com a finalidade de facilitar a comparação de resultados entre as amostras de AlN com adição de CaCO_3 e CaO, os valores de densidade desta série experimental também foram ajustados a um conjunto de curvas do tipo sigmoidal. O aumento do teor de CaO também causou o deslocamento das curvas de densidade para menores temperaturas em relação a da amostra de AlN puro (Fig. 4.22), como observado para a adição de CaCO_3 (Figs. 4.5a e 4.11). Entre 1400°C e 1700°C, observou-se que a amostra de AlN com 2,0% de CaO apresentou rápida densificação em relação às demais amostras com adição de

CaO (Fig. 4.22), sendo atingido um valor de densidade ao redor de 98% DT a 1700°C.

Figura 4.22 – Resultados de densidade relativa em função da temperatura das amostras de AlN puro e com adição de CaO sinterizadas em forno com elemento resistivo de tungstênio entre 1100 e 1800°C por 1 hora.

As amostras de AlN com 0,5% e 1,0% de CaO apresentaram lenta densificação entre 1300°C e 1600°C (Fig. 4.22). Acima desta faixa de temperatura, estas amostras apresentaram rápida densificação, atingindo valores de densidade ao redor de 99% DT a 1700°C para 1,0% de CaO e a 1750°C para 0,5% de CaO. As amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO apresentaram curvas de densidade próximas na faixa de temperatura estudada (Fig. 4.22). Entre 1400°C e 1500°C, estas amostras apresentaram curvas de densificação próximas a da amostra com 2,0% de CaO. Acima desta faixa de temperatura, a densificação das amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO se tornou lenta em relação a da amostra com 2,0% de CaO. A 1800°C, a densidade da amostra de AlN com 2,0% de CaO foi ao redor de 98,5% DT, enquanto das amostras com 4,0% e 8,0% de CaO foi ao redor de 97% e 95% DT, respectivamente. Os resultados de densidade observados na Figura 4.22 indicaram que adições acima de 2,0% de CaO retardaram a densificação do AlN,

principalmente a partir de 1600°C. Estes resultados foram similares aos observados para as amostras de AlN com adição de CaCO₃ sinterizadas na mesma faixa de temperatura (Fig. 4.11).

Com relação aos resultados de retração volumétrica, observou-se que: i) as curvas de retração volumétrica das amostras de AlN com 2,0%, 4,0% e 8,0% de CaO foram próximas entre 1100°C e 1800°C; ii) as amostras de AlN com 1,0% e 2,0% de CaO atingiram máxima retração volumétrica a 1700°C (~46,3%), enquanto a amostra com 0,5% de CaO atingiu máxima retração somente a 1750°C (~46,5%); e iii) as amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO atingiram retrações volumétricas ao redor de 46,5% a 1800°C.

A Figura 4.23 mostra os resultados de perda de massa das amostras de AlN com adição de CaO sinterizadas entre 1100°C e 1800°C. Na Figura 4.23b, a linha 1* indica massa de Ca(OH)₂ formado a partir do pó de CaO adicionado, a linha 1 indica a massa de CaO adicionado e a linha 2 indica a perda de água proveniente da decomposição do Ca(OH)₂. As amostras de AlN com 0,5%, 1,0% e 2,0% de CaO apresentaram perdas de massa praticamente constantes entre 1100°C e 1800°C (Fig. 4.23a). Por outro lado, as amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO apresentaram um aumento considerável de perda de massa com o aumento da temperatura de sinterização. As perdas de massa das amostras de AlN com adição de CaO aumentaram com o aumento do teor de aditivo. Os valores médios de perda de massa das amostras com 0,5%, 1,0% e 2,0% de CaO foram ao redor de 1,5%, 2,2%, e 2,6%, respectivamente. A amostra de AlN com 4% de CaO apresentou perda de massa variando de 2,1% a 3,7% entre 1100°C e 1800°C, enquanto a amostra com 8% de CaO apresentou perda de massa variando de 3,2% a 6,3% para a mesma faixa de temperatura.

As amostras de AlN com adição de CaO apresentaram perdas de massa superiores à perda de água proveniente da decomposição do Ca(OH)₂ (linha 2, Fig. 4.23b), indicando que ocorreu perda de outros compostos durante o ciclo térmico de sinterização. Em geral, os valores de perda de massa das amostras com 0,5% e 1,0% de CaO foram maiores do que os respectivos teores de Ca(OH)₂ formado (linha 1*, Fig. 4.23b). Em geral, a amostra de AlN com 2,0% de CaO apresentou valores de perda de massa entre as linhas 1* e 1 da Figura 4.23b. Estes resultados indicaram que

as amostras de AlN com 0,5%, 1,0% e 2,0% de CaO apresentaram perda de outros compostos, além do CaO adicionado. As amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO apresentaram perdas de massa abaixo dos teores de CaO adicionados (linha 1, Fig. 4.23b).

Figura 4.23 – Valores de perda de massa das amostras de AlN com adição de CaO sinterizadas em forno de tungstênio entre 1100°C e 1800°C por 1 hora: (a) em função da temperatura e (b) em função do teor equivalente de CaO. (Notas: A linha 1* se refere à massa de Ca(OH)_2 , a linha 1 se refere à massa de CaO adicionada e a linha 2 se refere à perda de água proveniente do Ca(OH)_2 formado pela hidrólise do pó de CaO.)

Os resultados da análise microestrutural das amostras de AlN com adição de CaO mostraram a presença de partículas grandes com morfologia similar à observada nas amostras de AlN com adição de CaCO_3 (Figs. 4.13a e 4.14a). As amostras de AlN com 2,0%, 4,0% e 8,0% de CaO apresentaram a 1100°C e 1300°C a presença de partículas grandes com tamanhos que variaram de 1,5 μm até ao redor de 10 μm dispersas pela microestrutura. A Figura 4.27 mostra uma imagem de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 8,0% de CaO sinterizada a 1300°C, onde se observa a presença de uma destas partículas grandes. A microanálise química por EDS realizada na partícula grande observada na Figura 4.24 mostrou a presença de um elevado teor de cálcio (Fig. 4.25a) em relação a uma região da microestrutura sem a presença de partículas grandes (Fig. 4.25b). Os resultados da análise por DRX das amostras de AlN com adição de CaO mostraram a presença de fases de aluminato de cálcio a partir de 1100°C, indicando que estas partículas ricas em cálcio são de aluminato de cálcio. Os resultados de DRX serão apresentados de forma detalhada a frente.

Figura 4.24 – Imagem de ES obtida por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 8,0% de CaO sinterizada a 1300°C. A seta vermelha indica uma partícula grande rica em cálcio.

Figura 4.25 – Resultados das microanálises químicas por EDS realizada: (a) na partícula grande observada na Figura 4.24 e (b) em uma região sem a presença de partículas grandes.

As Figuras de 4.26 a 4.30 mostram imagens de ES obtidas por MEV das superfícies de fratura das amostras de AlN com adição de CaO. As amostras de AlN com 0,5% e 1,0% de CaO sinterizadas entre 1100°C e 1500°C apresentaram uma evolução microestrutural pouco significativa em relação à microestrutura dos corpos compactados, não tendo sido observada a formação de macroporos nesta faixa de temperatura. A 1600°C, observou-se a formação de aglomerados de partículas dispersos pela microestrutura da amostra de AlN com 1,0% de CaO (Fig. 4.27a). Acima desta temperatura, esta amostra apresentou rápida densificação microestrutural, sendo observada uma microestrutura praticamente densa a 1700°C (Fig. 4.27b). A amostra de AlN com 0,5% de CaO apresentou uma densificação mais lenta do que a amostra com 1,0% de CaO, sendo observada a formação de aglomerados de partículas somente a 1700°C (Fig. 4.26b). Acima desta temperatura, esta amostra também apresentou rápida densificação microestrutural, sendo observada uma microestrutura praticamente densa a 1750°C (Fig. 4.26c). Nas amostras densificadas de AlN com 0,5% e 1,0% de CaO, observou-se a presença de grãos com morfologia equiaxial e com fraturas inter e transgranulares (Figs. 4.26b e d e 4.27c e d). A amostra de AlN com 1,0% de CaO apresentou um crescimento de grão significativo a partir de 1600°C (Fig. 4.27), enquanto a amostra com 0,5% de CaO apresentou o mesmo comportamento somente acima de 1700°C (Fig. 4.26). Estes resultados mostraram que os grãos começam a crescer de forma significativa

somente quando a amostra atinge elevados valores de densidade, isto é, acima de 95% DT (Fig. 4.22).

Na amostra de AlN com 2,0% de CaO sinterizada a 1100°C, observou-se a presença de partículas grandes similares às observadas na amostra de AlN com 2,0% de CaO, adicionado na forma de CaCO_3 , sinterizada na mesma temperatura (Fig. 4.15a). Porém, observou-se também a presença de partículas grandes similares à observada na Figura 4.24. Os resultados das microanálises químicas por EDS realizadas nestas partículas grandes foram similares aos resultados das Figuras 4.18a e 4.25a, indicando que estas partículas grandes são de aluminato de cálcio. A 1300°C, observou-se somente a presença de partículas de segunda fase com morfologia similar às observadas nas Figuras 4.15b e 4.16c. A 1500°C, não se observou a presença destas partículas de segunda fase, mas foi observada a presença tanto de microregiões densas (aglomerados de partículas densos) como de macroporos dispersos pela microestrutura. Estes aglomerados de partículas se apresentaram mais densos do que a microestrutura das amostras com menor teor de aditivo sinterizadas na mesma temperatura (Figs. 4.26a, 4.27a e 4.28a). Com o aumento de temperatura, estas microregiões densas aumentaram de tamanho e os macroporos retraíram (Fig. 4.28), porém foi observada a presença de poros residuais a 1800°C (Fig. 4.28d). Na amostra de AlN com 2,0% de CaO, observou-se grãos com morfologia equiaxial e com fratura intergranular (Fig. 4.28d).

Nas amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO sinterizadas a 1100°C, observou-se também a presença de partículas grandes de segunda fase similares às observadas nas Figuras 4.15a e 4.24. De maneira geral, estas amostras apresentaram microestruturas similares a da amostra com 2,0% de CaO sinterizada na mesma temperatura, porém a quantidade de partículas grandes aumentou de forma significativa em função do teor de CaO. Com o aumento de temperatura, estas amostras apresentaram uma microestrutura composta por microregiões densas (aglomerados de partículas densos) e macroporos (Figs. 4.29a e 4.30a), similar a da amostra com 2,0% de CaO (Fig. 4.28a), porém, a quantidade de macroporos aumentou de forma significativa em função do teor de CaO (Figs. 4.28 a 4.30). As amostras de AlN com 4,0% e 8,0% de CaO apresentaram grãos com morfologia equiaxial e com fratura intergranular. Os resultados da análise microestrutural

mostraram que o aumento do teor de CaO causou um atraso significativo no crescimento de grão do AlN (Figs. 4.26 a 4.30).

Figura 4.26 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 0,5% de CaO. Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1600°C e 1800°C.

Figura 4.27 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 1,0% de CaO. Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1600°C e 1800°C.

Figura 4.28 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 2,0% de CaO. Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1600°C e 1800°C.

Figura 4.29 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 4,0% de CaO. Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1600°C e 1800°C.

Figura 4.30 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN com 8,0% de CaO. Esta prancha de micrografias mostra a evolução microestrutural desta amostra entre 1600°C e 1800°C.

A Figura 4.31 mostra os difratogramas de Raios X do pó granulado e dos corpos sinterizados entre 1100°C e 1800°C da amostra de AlN com 4,0% de CaO. A Tabela IV.III mostra as segundas fases identificadas pela análise por DRX das amostras de AlN com adição de CaO sinterizadas entre 1100°C e 1800°C. As amostras de AlN com 1,0% e 2,0% de CaO apresentaram a 1100°C somente a fase CA (Tab. IV.III), enquanto a amostra com 0,5% apresentou a fase CA₂. As amostras de AlN com maiores teores de aditivos apresentaram a 1100°C segundas fases ricas em CaO, sendo identificadas as fases C₁₂A₇ e C₅A₃ para a amostra com 4,0% de CaO e a fase C₁₂A₇ para a amostra com 8,0% de CaO. Embora o aumento do teor de CaO tenha favorecido a formação de segundas fases ricas em CaO (Tab. IV.III), observou-se que o aumento de temperatura promoveu a formação de fases menos ricas em CaO. As amostras de AlN com 2,0% e 4,0% de CaO apresentaram a fase CA a 1800°C, enquanto a amostra com 8,0% de CaO apresentou a fase C₃A. Em geral, as amostras com menor teor de CaO apresentaram fases ricas em alumina a 1800°C, sendo identificadas a fase CA₂ para a amostra com 0,5% de CaO e as fases CA e CA₂ para a amostra de AlN com 1,0% de CaO.

Figura 4.31 – Difratogramas de Raios X do pó granulado e dos corpos sinterizados entre 1100°C e 1800°C da amostra de AlN com 4,0% de CaO.

Tabela IV.III – Segundas fases identificadas por DRX das amostras de AlN com adição de CaO sinterizadas em forno com elemento resistivo de tungstênio.

Temperatura (°C)	Segundas fases				
	0,5% CaO	1,0% CaO	2,0% CaO	4,0% CaO	8,0% CaO
Pó granulado	---	Ca(OH) ₂	---	Ca(OH) ₂	---
1100	CA ₂	CA	CA	C ₁₂ A ₇ e C ₅ A ₃	C ₁₂ A ₇
1300	CA ₂	CA ₂	CA e C ₁₂ A ₇	C ₁₂ A ₇	C ₁₂ A ₇
1500	CA ₂	CA ₂	CA e C ₁₂ A ₇	C ₁₂ A ₇ e C ₃ A	C ₁₂ A ₇ e C ₃ A
1600	CA ₂ e Al ₂ O ₃	CA ₂	CA ₂ e CA ₆	C ₁₂ A ₇ e C ₃ A	C ₁₂ A ₇ e C ₃ A
1700	CA ₂	CA e CA ₂	CA e CA ₂	CA	C ₁₂ A ₇ e C ₃ A
1800	CA ₂	CA e CA ₂	CA	CA	C ₃ A

Nota: Os resultados das fases estão apresentados em ordem de preponderância.

5 DISCUSSÃO

5.1 Perda de massa

Os resultados da análise por DRX dos corpos compactados mostraram a presença de CaCO_3 e Ca(OH)_2 nas respectivas amostras de AlN com adição de CaCO_3 e CaO (Tabs. IV.II e IV.III). As amostras de AlN com ambos os aditivos sinterizadas a 1100°C apresentaram somente segundas fases de aluminato de cálcio, indicando que até esta temperatura os compostos de cálcio observados nos corpos compactados foram decompostos e reagiram com a alumina contida no pó de AlN.

A comparação dos valores de perda de massa subtraindo as massas de gás CO_2 e de água, das amostras de AlN com adição de CaCO_3 e CaO , respectivamente, é apresentada na Figura 5.1. Entre 1100°C e 1800°C , estes resultados mostraram que as perdas de massa das amostras de AlN com ambos os aditivos foram relativamente próximas, independente do teor de aditivo usado, cujos valores médios variaram de cerca de 0 a 2% para as amostras com CaCO_3 e de cerca de 0 a 3% para as amostras com CaO .

As análises dos resultados de perda de massa das amostras de AlN com ambos os aditivos apresentaram dois comportamentos distintos (Figs. 4.12 e 4.23). Em geral, as amostras de AlN com baixos teores de ambos os aditivos, isto é, com 0,5% a 2% em teor equivalente de CaO , apresentaram perda de massa praticamente constante com o aumento da temperatura, a partir de 1100°C . Estes resultados mostraram que a perda de massa nestas amostras ocorreu praticamente em baixas temperaturas, isto é, a 1100°C ou abaixo. Além disso, observou-se que os valores de perda de massa das amostras de AlN com 0,5% e 1% de CaO , com ambos os aditivos, foram próximos ou maiores do que os teores de aditivos usados (linha 1 na Fig. 4.12b e linha 1* na Fig. 4.23b). As amostras de AlN com altos teores de ambos os aditivos, isto é, com 4% e 8% em teor equivalente de CaO , apresentaram valores de perda de massa próximos das perdas referentes ao gás CO_2 e à água entre 1100°C e 1300°C (linha 2, Figs. 4.12b e 4.23b), indicando que nesta faixa de temperatura ocorreu pouca perda de massa, além das perdas previstas pela decomposição do CaCO_3 e do Ca(OH)_2 . Acima desta faixa de temperatura, estas amostras

apresentaram um aumento significativo de perda de massa em função da temperatura (Figs. 4.12a e 4.23a).

Figura 5.1 – Comparação entre os valores de perda de massa das amostras de AlN com adição de CaCO₃ e CaO sinterizadas entre 1100°C e 1800°C, onde foram subtraídas as perdas de gás CO₂ decorrente da decomposição do CaCO₃ e da água decorrente da decomposição do Ca(OH)₂.

Os resultados da análise química por ICP – AES das amostras de AlN com adição de CaCO₃ mostraram que ocorreu um aumento na perda de CaO em função da temperatura (Fig. 4.21), indicando que a perda de massa observada nas amostras de AlN com adição de CaCO₃ e CaO está, ao menos em parte, relacionada com a perda de CaO. Apesar das amostras de AlN com 0,5% e 1% de CaO, com ambos os aditivos, terem apresentado perdas de massa próximas ou acima dos teores de aditivos usados (Figs. 4.12b e 4.23b), os resultados da análise por DRX mostraram que estas amostras apresentaram segundas fases de aluminato de cálcio na faixa de temperatura estudada (Tabs. IV.II e IV.III). Estes resultados indicaram que outros compostos, além do CaO, foram perdidos durante a sinterização. As equações 2.19 e 2.20 prevêm a perda na forma gasosa de Ca, Al₂O e N₂ durante a reação do AlN com a segunda fase de aluminato de cálcio (CA).

A temperatura eutética mais baixa do diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ é ao redor de 1390°C (Fig. 2.6). Assim, a perda de massa observada nas amostras de AlN com adição de CaCO_3 e CaO sinterizadas a 1100°C e 1300°C ocorreu provavelmente por evaporação das fases no estado sólido. JARRIGE *et al.* (1993) e HAGEN *et al.*, 2002 indicaram que durante a sinterização assistida por fase líquida a perda de massa também pode estar relacionada com a migração de líquido para a cama de pó de AlN usada para acondicionar as amostras no cadinho. Assim, a partir da fusão dos aluminatos de cálcio a perda de massa pode ter sido causada pela evaporação de material e/ou pela migração de líquido para a cama de pó de AlN, pois neste trabalho foi usada cama de pó de AlN puro.

5.2 Evolução das segundas fases

A Figura 5.2 apresenta diagramas esquemáticos que mostram a evolução das segundas fases formadas durante a sinterização das amostras de AlN com adição de CaCO_3 e CaO . Estes diagramas foram elaborados com base nos resultados das análises por DRX (Tabs. IV.II e IV.III). Nestes diagramas também estão indicadas as composições das fases previstas nos compactados de pós, as quais foram determinadas considerando-se os teores equivalentes de CaO referentes aos aditivos usados e 2% de Al_2O_3 presente no pó de AlN. O teor de Al_2O_3 foi determinado supondo que os 0,85% de oxigênio contido no pó de AlN (Tab. III.I) estão na superfície do pó e na forma de óxido. Nas amostras de AlN com 4% de CaO , com ambos os aditivos, que apresentam o símbolo # (Fig. 5.2), desconsiderou-se a pequena fração da fase C_5A_3 , que é metaestável e apresenta composição próxima a da fase C_{12}A_7 (Fig. 2.6). Nas amostras com 0,5% de CaO , com ambos os aditivos, que apresentam o símbolo * (Fig. 5.2), desconsiderou-se a pequena fração da fase Al_2O_3 . As linhas tracejadas verticais observadas nos diagramas (Fig. 5.2) se referem às temperaturas de reação invariante com o líquido e as linhas tracejadas horizontais demarcam os campos de duas fases. Estes dados foram obtidos do diagrama de equilíbrio de fases da Figura 2.6.

Figura 5.2 – Diagramas esquemáticos mostrando a evolução das segundas fases formadas durante a sinterização das amostras de AlN com: (a) CaCO_3 e (b) CaO . Os teores 0,9%, 1,8%, 3,5%, 7,0% e 13,5% de CaCO_3 correspondem a 0,5%, 1%, 2%, 4% e 8% de CaO , respectivamente.

De maneira geral, os resultados apresentados nos digramas da Figura 5.2 indicaram que as amostras de AlN com adição de CaCO_3 e CaO apresentaram duas rotas distintas de evolução de segundas fases. Na primeira rota, as amostras apresentaram a formação a partir de 1300°C da fase CA_2 , junto ou não com a fase CA, indicando uma tendência de formar fases mais ricas em Al_2O_3 do que a fase CA. Na segunda rota, as amostras apresentaram uma tendência de formação, a partir de

1300°C, de segundas fases mais ricas em CaO em relação à fase CA, isto é, as fases $C_{12}A_7$ e C_3A . As amostras com 0,5% e 1% de CaO, com ambos os aditivos, seguiram a primeira rota (Fig. 5.2), enquanto as amostras com 2%, 4% e 8% de CaO, com ambos os aditivos, seguiram a segunda rota. Em geral, a partir de cerca de 1600°C, as amostras com ambos os aditivos apresentaram uma tendência de formação de segundas fases convergindo para a fase CA (Fig. 5.2). As amostras de AlN com adição de $CaCO_3$ sinterizadas a 1950°C apresentaram somente a fase CA (Fig.5.2a), independente do teor inicial de aditivo.

Nas amostras de AlN com adição de $CaCO_3$ e CaO, as reações de formação de segundas fases ocorreu no estado sólido entre 1100°C e 1300°C. Nesta faixa de temperatura, observou-se, em geral, nas amostras com 0,5% a 2% de teor equivalente de CaO que as segundas fases mudaram de composição química (Fig. 5.2). Isto deve estar relacionado com dificuldades cinéticas, ou seja, com a baixa temperatura e/ou pouco tempo de sinterização, que levaram à formação preferencial da fase intermediária CA. DOMÍNGUEZ *et al.* (2001) indicaram que a formação da fase CA_6 a partir da mistura de $CaCO_3$ e Al_2O_3 ocorre com a formação das fases intermediárias CA e CA_2 . SINGH *et al.* (1990) mostraram que a fase CA_2 é formada pela reação entre CA e Al_2O_3 . Os resultados da análise por DRX das amostras de AlN com 0,5% de CaO, com ambos os aditivos, mostraram a presença de uma pequena fração residual da fase Al_2O_3 em algumas temperaturas (Tabs. IV.II e IV.III). De maneira geral, estes resultados mostraram que a formação da fase CA em baixas temperaturas, isto é, a 1100°C ou abaixo, deve estar relacionada com a formação preferencial desta fase, que provavelmente seja a precursora das demais segundas fases observadas em mais altas temperaturas no presente trabalho.

Em geral, observou-se no diagrama da Figura 5.2a que as amostras de AlN com 2%, 4% e 8% de CaO, adicionado na forma de $CaCO_3$, apresentaram transformações de fases, indo das fases C_3A e $C_{12}A_7$ para a fase CA acima de 1600°C, indicando que ocorreu enriquecimento de Al_2O_3 e/ou empobrecimento de CaO com o aumento de temperatura. Os resultados da análise química por ICP – AES das amostras de AlN com adição de $CaCO_3$ mostraram uma tendência de perda de CaO com o aumento de temperatura (Fig. 4.21). Estes resultados mostraram que as amostras de AlN com segundas fases ricas em CaO, ou seja, as amostras com 2%,

4% e 8% de CaO, adicionado na forma de CaCO_3 , apresentaram perda de CaO com o aumento de temperatura, levando à formação da fase CA em altas temperaturas. As amostras de AlN que apresentaram segundas fases mais ricas em Al_2O_3 , ou seja, as amostras com 0,5% e 1% de CaO, adicionado na forma de CaCO_3 , também apresentaram perdas significativas de CaO com o aumento de temperatura (Fig. 4.21). Entretanto, os resultados da análise por DRX mostraram que o aumento de temperatura causou a formação da fase CA (Fig. 5.2b), que é mais rica em CaO em relação às fases CA_2 e CA_6 formadas em mais baixas temperaturas. Estes resultados sugeriram que as amostras com fases ricas em Al_2O_3 em relação à fase CA apresentaram maior perda de Al_2O_3 do que de CaO.

As amostras de AlN com 1% a 4% de CaO (Fig. 5.2b) apresentaram tendências similares de convergência das segundas fases para a fase CA acima de 1600°C. De maneira geral, estes resultados indicaram que na sinterização de AlN com adição de compostos contendo cálcio, a fase CA é a mais estável em altas temperaturas (> 1700°C), o que determinou as perdas relativas de Al_2O_3 e CaO.

5.3 Densificação

A adição de 0,5% de CaO, com ambos os aditivos, aumentou de forma significativa a sinterabilidade do AlN (Figs. 4.11 e 4.22), abaixando a sua temperatura de sinterização em aproximadamente 200°C. De maneira geral, os resultados de densidade relativa mostraram que as amostras de AlN com adição de CaCO_3 e CaO apresentaram, pelo menos em parte, curvas de densificação similares entre 1100°C e 1800°C (Figs. 4.11 e 4.22). Com o objetivo de facilitar a análise do efeito do teor e do tipo de aditivo na densificação do AlN, os resultados de densidade relativa foram apresentados em função do teor de aditivo (Fig. 5.3). Os teores de CaCO_3 foram expressos na forma de teor equivalente de CaO (Fig. 5.3a) para facilitar a comparação dos resultados de densidade entre as amostras.

Figura 5.3 – Resultados de densidade relativa em função do teor de aditivo das amostras sinterizadas entre 1300°C e 1800°C: (a) AlN com adição de CaCO_3 ; e (b) AlN com adição de CaO. Os teores de CaCO_3 foram expressos na forma de teor equivalente de CaO.

Nas curvas de densificação das amostras de AlN com adição de CaCO_3 sinterizadas a 1500°C e 1600°C (Fig. 5.3), observou-se a presença de pontos de máximos em 2% em teor equivalente de CaO. Estes resultados indicaram que a amostra de AlN com 2% de CaO, adicionado na forma de CaCO_3 , apresentou rápida densificação em relação às demais amostras com CaCO_3 nesta faixa de temperatura. Nas curvas de densificação das amostras de AlN com adição de CaO, observou-se apenas um ponto de máximo a 1600°C em 2% de CaO (Fig. 5.3b), indicando que a amostra com este teor de aditivo apresentou rápida densificação nesta temperatura em relação às demais amostras com CaO. Estes resultados mostraram que em baixas temperaturas, isto é, abaixo de 1600°C, a adição de 2% em teor equivalente de CaO

promoveu uma rápida densificação do AlN (Figs. 4.11, 4.22 e 5.3). As amostras de AlN com 4% e 8% de CaO, com ambos os aditivos, apresentaram rápida densificação abaixo de 1600°C em relação às amostras com 0,5% e 1% de CaO, com ambos aditivos, mas em relação à amostra com 2% em teor equivalente de CaO foi próxima ou mais lenta, dependendo da temperatura de sinterização. De maneira geral, a rápida densificação observada nas amostras de AlN com adição acima de 1% em teor equivalente de CaO está relacionada com a composição química das segundas fases formadas durante a sinterização. As amostras de AlN com 2%, 4% e 8% de CaO, com ambos os aditivos, apresentaram segundas fases ricas em CaO abaixo de 1600°C (Tabs. IV.II e IV.III e Fig. 5.2), enquanto as amostras com menor teor de ambos os aditivos apresentaram segundas fases mais ricas em Al₂O₃ na mesma faixa de temperatura. Estes resultados indicaram que a formação de segundas fases ricas em CaO favoreceu a densificação do AlN, possivelmente, devido à formação de líquido em baixas temperaturas, pois as fases do lado rico em CaO apresentam temperaturas eutéticas abaixo de 1600°C (Fig. 2.6). As amostras de AlN com 0,5% e 1% de CaO, com ambos os aditivos, apresentaram rápida densificação somente acima de 1600°C (Fig. 4.11, 4.22 e 5.3). Esta rápida densificação está relacionada com a formação de fase líquida, pois as segundas fases ricas em Al₂O₃ apresentam temperatura eutética próximas ou acima de 1600°C (Fig. 2.6).

Os resultados de densidade relativa mostraram que adições acima de 2% em teor equivalente de CaO retardaram a densificação do AlN sinterizado acima de 1600°C (Figs. 4.11, 4.22 e 5.3). Nas amostras de AlN com adição de CaCO₃ sinterizadas em dilatômetro a 1850°C, observou-se que adições acima de 2% em teor equivalente de CaO também causaram um atraso significativo na densificação do AlN (Figs. 4.5 e 4.6). A Figura 5.4 apresenta dados da literatura referentes aos valores de densidade relativa em função do teor equivalente em CaO das amostras de AlN com adição de compostos contendo cálcio sinterizadas entre 1650°C e 1800°C. Em geral, estes resultados mostraram que o aumento do teor de aditivo favoreceu a densificação do AlN acima de 1600°C, mesmo para adições superiores a 2% em teor equivalente de CaO. O aumento do teor de líquido acelera a densificação, sendo possível atingir elevadas densidades por rearranjo de partículas se o teor de líquido for elevado. (KINGERY, 1959; KWON; MESSING, 1990).

Figura 5.4 – Dados obtidos da literatura referentes à densidade relativa em função do teor equivalente em CaO de amostras de AlN com adição de compostos contendo cálcio sinterizadas entre 1650°C e 1800°C.

Os resultados da análise microestrutural das amostras de AlN com adição de CaCO₃ e CaO mostraram a presença de macroporos (Figs. 4.9, 4.10, 4.13 a 4.17 e 4.28 a 4.30). Estes macroporos não foram observados na amostra de AlN puro (Fig. 5.5), indicando que estes poros foram formados em decorrência das adições de CaCO₃ e CaO. Em geral, os macroporos foram observados a partir de 1100°C e aumentaram em quantidade na microestrutura em função do tipo e teor de aditivo. A densificação das amostras de AlN com 4% e 8% de CaO, com ambos os aditivos, se tornou mais lenta em relação às demais amostras com adição de CaCO₃ e CaO devido à dificuldade de eliminação dos macroporos, mesmo sinterizando em altas temperaturas (Figs. 4.16, 4.17, 4.29 e 4.30). Por outro lado, as amostras com 0,5% e 1% de CaO, com ambos os aditivos, apresentaram rápida densificação após a formação de líquido, isto é, acima de 1600°C (Figs. 4.11 e 4.22) devido à pequena quantidade ou à não formação de macroporos (4.13, 4.14, 4.26 e 4.27).

A Figura 5.6 apresenta dados da literatura referentes aos valores de densidade relativa em função do teor equivalente de CaO, onde se observou que o aumento do teor de aditivo causou um atraso significativo na densificação do AlN. Os autores destes trabalhos não comentaram a respeito da diminuição de densidade em função do teor de aditivo. Existe a possibilidade de que este atraso na densificação do AlN (Fig. 5.6) tenha ocorrido devido à formação de macroporos, como observado no presente trabalho.

Figura 5.5 – Imagens de ES obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de AlN puro.

Figura 5.6 – Dados obtidos da literatura referentes à densidade relativa em função do teor equivalente em CaO de amostras de AlN com adição de compostos contendo cálcio sinterizadas a 1650°C, 1700°C e 1850°C.

De maneira geral, os resultados de densidade relativa e da análise microestrutural das amostras de AlN com ambos os aditivos mostraram que a densificação do AlN foi influenciada pela formação de fase líquida e pela presença

de macroporos. A Figura 5.7 apresenta um diagrama esquemático que mostra a influência da formação de fase líquida e de macroporos na densificação do AlN com adição de CaCO_3 e CaO . Nesta figura, a curva de influência da formação de líquido reflete tanto a diminuição da temperatura de formação da fase líquida quanto o aumento da quantidade desta fase em função do teor de CaO . Esta curva mostra que o aumento do teor de CaO favorece a densificação do AlN, como observado nos resultados de literatura (Fig. 5.4). Porém, a formação dos macroporos foi um efeito desfavorável, que causou um atraso significativo na densificação do AlN acima de 1600°C .

Figura 5.7 – Diagrama esquemático mostrando o efeito da formação de fase líquida e de macroporos na densificação do AlN com adição de CaCO_3 e CaO .

5.5 Formação dos macroporos

Os resultados da análise microestrutural das amostras de AlN com 2% a 8% de CaO , com ambos os aditivos, sinterizadas a 1100°C mostraram a presença de partículas grandes com a superfície decorada com partículas pequenas (Figs. 4.15a e 4.16a). A quantidade destas partículas aumentou de forma significativa com o aumento do teor de ambos os aditivos. Os resultados da microanálise química por EDS realizada nestas partículas grandes mostraram um elevado teor de cálcio em relação a outras regiões da microestrutura sem a presença destas partículas (Figs. 4.18 e 4.25). Os resultados da análise por DRX mostraram a presença de segundas fases de aluminato de cálcio em todas as amostras de AlN com adição de CaCO_3 e

CaO sinterizadas a partir de 1100°C (Tabs. IV.II e IV.III), indicando que estas partículas grandes são de aluminatos de cálcio.

O aumento de temperatura fez com que as partículas grandes e as partículas pequenas aderidas em sua superfície reagissem entre si, formando partículas de segunda fase com morfologia similar à observada nas Figuras 4.15b, 4.16c e 4.17a. Isto causou a formação de espaços vazios entre a microestrutura e as partículas de segunda fase. De maneira geral, observou-se que as partículas de segunda fase (Fig. 4.15b, 4.16c e 4.17a) foram desaparecendo de forma gradativa da microestrutura das amostras de AlN com 2% a 8% de CaO, com ambos os aditivos, entre 1100°C e 1500°C. Acima desta faixa de temperatura, observou-se a formação de microregiões densas e de macroporos dispersos pela microestrutura destas amostras (Figs. 4.15c, 4.16d, 4.17c, 4.28a, 4.29a e 4.30a). Estes resultados indicaram que as partículas de segunda fase foram fundindo com o aumento de temperatura e o líquido formado penetrou entre as partículas de AlN por efeito de capilaridade, causando uma densificação microestrutural significativa nas amostras de AlN com adição de CaCO_3 e CaO. Após a formação de líquido em todas as amostras, observou-se que os sítios ocupados anteriormente pelas partículas de segunda fase ficaram completamente vazios, o que deu origem aos macroporos. As exceções foram as amostras de AlN com 0,5% e 1% de CaO, que não apresentaram macroporos na faixa de temperatura estudada (Figs. 4.26 e 4.27).

De maneira geral, os macroporos formados nas amostras de AlN com ambos os aditivos apresentaram tamanhos próximos dos tamanhos de partícula referentes à fração grossa dos respectivos aditivos de sinterização (Fig. 4.2 e Tab. IV.I). Estes resultados indicaram que as partículas grosseiras de ambos os aditivos reagiram com parte do pó de AlN, formando partículas grandes de aluminatos de cálcio, que fundiram em altas temperaturas, promovendo a densificação do AlN e, como consequência, causaram a formação de macroporos. Apesar da temperatura de início de formação dos macroporos ter sido diferente em função do teor e do tipo de aditivo usado, observou-se que a formação e a evolução destes poros foi similar entre as amostras de AlN com ambos os aditivos.

5.6 Mecanismos envolvidos na sinterização

A formação de segundas fases de aluminato de cálcio ocorreu por reação no estado sólido a 1100°C ou abaixo (Tabs. IV.II e IV.III) , pois a temperatura eutética mais baixa prevista na Figura 2.6 é ao redor de 1390°C. Entre 1100°C e 1300°C, observou-se a ocorrência de perda de massa em todas as amostras de AlN com ambos os aditivos (Figs. 4.12 e 4.23), indicando que, abaixo de 1390°C, a formação de pescoços entre as partículas de AlN ocorreu, pelo menos em parte, devido ao mecanismo de evaporação e condensação. O aumento de temperatura, acima de 1300°C, promoveu o desaparecimento gradativo das partículas de segunda fase dispersas pela microestrutura das amostras de AlN com 2% a 8% em teor equivalente de CaO (Figs. 4.15a e b, 4.16a a c e 4.17a), causando a formação de microregiões densas e de macroporos (Figs. 4.15c, 4.16d, 4.17c, 4.26a a 4.30a). Estes resultados indicaram que o aumento de temperatura, acima de 1300°C, promoveu a fusão das partículas de segunda fase. A fase líquida formada pela fusão destas partículas penetrou entre as partículas de AlN por efeito de capilaridade, ativando o estágio de rearranjo de partículas da sinterização assistida por fase líquida, causando a formação das microregiões densas (aglomerados de partículas densos). Nas amostras de AlN com baixos teores de ambos aditivos, que apresentaram ou não macroporos, observou-se a presença de microregiões densas somente a partir de 1600°C (Figs. 4.13b, 4.14b, 4.26a e 4.27a), indicando que a formação de fase líquida ocorreu a partir desta temperatura, pois as temperaturas eutéticas das segundas fases identificadas nas amostras de AlN com 0,5% e 1% de CaO, com ambos aditivos, são previstas a partir de cerca de 1600°C (Fig. 2.6). Em geral, observou-se nas microestruturas das amostras de AlN com ambos os aditivos a presença de grãos com morfologia tanto equiaxial como arredondada (Figs. 4.13 a 4.17 e 4.26 a 4.30), que é um indicativo da ocorrência de sinterização assistida por fase líquida.

Os resultados da análise do tamanho de poros das amostras de AlN com 0,5% e 1% de CaO, adicionado na formado de CaCO_3 , mostraram que os microporos finos foram praticamente eliminados entre 1650°C e 1750°C (Figs. 4.13c e e, 4.14e e f e 4.19a e b). O aumento de temperatura de 1750°C para 1800°C causou uma retração significativa dos microporos grossos e macroporos (Figs. 4.13e e f, 4.14f e g e 4.19a e b), o que levou à diminuição tanto do tamanho como da quantidade de poros

presentes na microestrutura. De maneira geral, estas amostras apresentaram um crescimento de grão significativo acima de 1650°C, ou melhor, quando atingiram valores de densidade superiores a 95% DT (Figs. 4.11, 4.13 e 4.14). HORVATH *et al.* (1989) observaram que as taxas de densificação e de crescimento de grão do AlN com 2,0% de CaO não variaram entre 1700°C e 1930°C. Estes autores sugeriram que estas taxas foram controladas por um mesmo mecanismo (solução – reprecipitação) na faixa de temperatura estudada. Neste caso, a taxa de crescimento de grão permaneceu praticamente constante abaixo de 98% DT, sendo observado acima deste valor de densidade um aumento abrupto na taxa de crescimento de grão. De maneira geral, as teorias propostas na literatura para eliminação de poros indicam que o crescimento de grão favorece a retração dos poros. Assim, pode-se dizer que os poros residuais das amostras de AlN com 0,5% e 1% de CaO, adicionado na forma de CaCO₃, retraíram devido provavelmente ao rápido crescimento de grão, que ocorreu após estas amostras terem atingido elevados valores de densidade (Figs. 4.11, 4.13 e 4.14).

As curvas de distribuição do tamanho de poros da amostra com 4% de CaO, adicionado na forma de CaCO₃, sinterizada entre 1650°C e 1800°C praticamente não variaram na faixa referente aos poros com tamanhos inferiores a 50% da fração de poros (Fig. 4.19d). Isto ocorreu devido à formação das microregiões densas, que causaram a eliminação destes poros abaixo de 1650°C (Figs. 4.16c e 4.29a). Por outro lado, observou-se nesta amostra que os poros com tamanhos acima de 50% da fração de poros (macroporos) retraíram entre 1650°C e 1800°C (Fig. 4.19d). Estes resultados foram contrários aos observados nas amostras de AlN com 0,5% e 1% de CaO, adicionado na forma de CaCO₃, sinterizadas entre 1650°C e 1800°C (Fig. 4.19a e b). ZHENG; REED (1992) observaram que o corpo e os macroporos apresentaram a mesma taxa de retração durante a sinterização. A amostra de AlN com 4% de CaO, adicionado na forma de CaCO₃, apresentou um aumento de contração volumétrica ao redor de 12% entre 1650°C e 1800°C, variando de 32,3% a 44,4%. Assim, a retração dos macroporos observados nesta amostra está relacionada provavelmente com a retração do corpo durante a sinterização, pois nesta faixa de temperatura o seu crescimento de grão foi lento em relação ao das amostras com baixos teores de aditivos (Figs. 4.13, 4.14 e 4.16). Em geral, observou-se a presença de poros

residuais na amostra de AlN com 4% de CaO, adicionado na forma de CaCO_3 , sinterizada a 2000°C (Fig. 4.16i), porém a quantidade de poros foi significativamente menor do que nas amostras sinterizadas abaixo de 1800°C. Estes resultados mostraram que, à medida que a amostra foi atingindo elevados valores de densidade ($> 95\%$ DT, Fig. 4.11), os poros foram retraindo devido ao crescimento de grão.

A amostra de AlN com 8% de CaO, adicionado na forma de CaCO_3 , sinterizada entre 1650°C e 1750°C apresentou uma significativa retração dos poros (Fig. 4.19e). Os poros com tamanhos inferiores a 50% em fração de poros retraíram em decorrência da densificação das microregiões densas (Fig. 4.17b a e). Por outro lado, a retração dos macroporos está relacionada com a retração volumétrica do corpo sinterizado, que foi ao redor de 10% entre 1650°C e 1750°C. Apesar desta amostra apresentar um aumento de densidade entre 1750°C e 1800°C (Fig. 4.11), observou-se que os tamanhos médios dos poros permaneceram praticamente constantes nesta faixa de temperatura (Fig. 4.19e). Estes resultados indicaram que os poros reduziram em tamanho e quantidade, mas o tamanho médio permaneceu constante. Acima de 1800°C, ocorreu coalescimento de poros nesta amostra (Fig. 4.17h), o que causou a expansão dos corpos sinterizados entre 1850°C e 2000°C. A amostra de AlN com 8% de CaO, adicionado na forma de CaCO_3 , sinterizada a 1850°C em dilatômetro também apresentou o mesmo tipo de defeito. Na sinterização de AlN com adição de CaCN_2 , WANG *et al.* (2000, 2001 e 2003) indicaram que o gás CO_2 decorrente da decomposição do CaCN_2 ficou aprisionado no interior dos poros fechados, impedindo a retração dos mesmos durante a sinterização. A literatura indica que macroporos, com tamanhos acima de um determinado raio crítico, apresentam uma tendência termodinâmica de coalescer. (CHIANG *et al.*, 1997) Assim, o gás CO_2 decorrente da decomposição do CaCO_3 pode ter ficado aprisionado no interior dos macroporos (Fig. 4.17), impedindo a retração dos mesmos abaixo de 1850°C (Fig. 4.19e). A partir desta temperatura, os macroporos estabilizados em baixas temperaturas apresentaram coalescimento, causando a expansão dos corpos sinterizados.

Na amostra de AlN com 2% de CaO, adicionado na forma de CaCO_3 , observou-se um aumento significativo tanto de retração volumétrica como de densidade entre 1650°C e 1800°C (Fig. 4.11), porém não ocorreram variações

significativas na distribuição do tamanho de poros nesta faixa de temperatura (Figs. 4.15b a g e 4.19c). Estes resultados indicaram que os poros reduziram em tamanho e quantidade, mas o tamanho médio dos poros permaneceu praticamente constante entre 1650°C e 1800°C. Nesta amostra, observou-se que acima de 1800°C os poros foram retraindo (Fig. 4.15), sendo observada uma microestrutura praticamente sem poros residuais acima de 1900°C (Fig. 4.15i). Estes resultados mostraram que, à medida que a amostra foi atingindo elevados valores de densidade (Fig. 4.11), os poros foram retraindo devido ao crescimento de grão.

De maneira geral, os resultados experimentais indicaram que a fusão das partículas grandes de segundas fases ativou o estágio de rearranjo de partículas da sinterização assistida por fase líquida, causando a formação de microregiões densas e macroporos. Estes macroporos foram eliminados em decorrência do crescimento de grão, que ocorreu durante a sinterização assistida por fase líquida.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, estudou-se o efeito da adição de CaCO_3 e CaO na densificação do AlN com 0,5%, 1%, 2%, 4% e 8% em peso de teor equivalente de CaO . Os corpos compactados foram sinterizados sob um fluxo de gás nitrogênio em: i) dilatômetro a 1850°C ; e ii) forno com elemento resistivo de tungstênio entre 1100°C e 2000°C . A análise dos resultados experimentais levou a concluir que:

- não ocorreram variações significativas nos comportamentos de densificação das amostras de AlN com adição de ambos os aditivos entre 1100°C e 1800°C , desde que as comparações sejam feitas em relação aos respectivos teores equivalentes de CaO ;
- pequenas adições de ambos os aditivos, ou seja, de 0,5% em teor equivalente de CaO , aumentaram de forma significativa a sinterabilidade do AlN , abaixando sua temperatura de densificação em aproximadamente 200°C ;
- o aumento do teor de ambos os aditivos, a partir de 2% em teor equivalente de CaO , favoreceu a densificação do AlN pela formação de segundas fases de aluminato de cálcio que fundem em menores temperaturas e pela maior quantidade de fase líquida;
- o aumento do teor de ambos os aditivos causou a formação de segundas fases de aluminato de cálcio mais ricas em CaO entre 1300°C e 1600°C , o que era esperado. Acima desta faixa de temperatura, observou-se uma tendência de formar a fase CA , independente do teor e tipo de aditivo usado, mostrando que a fase CA é mais estável em altas temperaturas no AlN do que as demais fases de aluminato de cálcio previstas no diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$;
- a formação das fases C_3A e C_{12}A_7 , que são fases ricas em CaO em relação à fase CA , promoveram a formação de fase líquida em baixas temperaturas, o que causou uma rápida densificação inicial das amostras de AlN com 2% a 8% em teor equivalente de CaO abaixo de 1600°C ;
- a formação das fases CA_2 e CA_6 , que são fases ricas em Al_2O_3 em relação à fase CA , promoveram a formação de fase líquida em altas temperaturas, o

que causou uma rápida densificação das amostras de AlN com 0,5% e 1% em teor equivalente de CaO somente acima de 1600°C;

- macroporos foram formados pela adição de CaCO_3 e CaO com larga distribuição granulométrica em relação à do AlN, cuja quantidade aumentou em função do teor de ambos os aditivos;
- os macroporos foram formados nos sítios ocupados inicialmente pelas partículas da fração grossa dos aditivos e a seqüência de sua formação envolveu: i) decomposição dos compostos de Ca, reação com o Al_2O_3 da superfície do pó de AlN e dissolução de partículas de AlN circunvizinhas às partículas dos aditivos, levando à formação de grandes partículas de aluminatos de cálcio; ii) com o aumento da temperatura de sinterização, estas partículas fundiram e a migração do líquido deixou os sítios vazios;
- adições de ambos os aditivos, acima de 2% em teor equivalente de CaO, promoveram a formação de uma elevada quantidade de macroporos, causando um atraso significativo na densificação do AlN, principalmente acima de 1600°C. Para estas adições o efeito benéfico de diminuição da temperatura de formação da fase líquida e a maior fração de líquido foi sobrepujada pela lenta retração dos macroporos;
- os macroporos são eliminados da microestrutura em decorrência do crescimento de grão, que ocorre principalmente quando se atinge elevados valores de densidade durante o estágio de solução – reprecipitação;
- o aumento do teor de ambos os aditivos atrasou de forma significativa o crescimento de grão do AlN.

7 BIBLIOGRAFIAS

AKASH, A.; MAYO, M. Pore growth during initial-stage sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v.82, n.11, p.2948-2952, 1999.

ASHBY, M.F. A first report on sintering diagrams. **Acta Metallurgica**, v.22, p.275-289, 1974.

BAIK, Y.; DREW, R.A.L. Aluminum nitride: processing and applications. **Key Engineering Materials**, v.122-124, p.553-570, 1996.

BARSOUM, M.W. **Fundamentals of ceramics**. New York: McGraw-Hill International, 1997. Cap.10, p.331-390: Sintering and grain growth.

BELLOSI, A.; ESPOSITO, L.; SCAFÈ, E.; FABBRI, L. The influence of microstructure on the thermal conductivity of aluminum nitride. **Journal of Materials Science**, v.29, p.5014-5022, 1994.

BERRY, K.A.; HARMER, M.P. Effect of MgO solute on microstructure development in Al_2O_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, v.69, n.2, p.143-149, 1986.

BOEY, F.; TOK, A.I.Y.; LAM, Y.C.; CHEW, S.Y. On the effects of secondary phase on thermal conductivity of AlN ceramic substrates using a microstructural modeling approach. **Materials Science Engineering**, v.A335, p.281-289, 2002.

BOROM, M.P.; SLACK, G.A.; SZYMASZEK, J.W. Thermal conductivity of commercial aluminum nitride. **American Ceramic Society Bulletin**, v.51, n.11, p.852-856, 1972.

BOWEN, P.; HIGHFIELD, J.G.; MOCELLIN, A.; RING, T.A. Degradation of aluminum nitride powder in an aqueous environment. **Journal of the American Ceramic Society**, v.73, n.3, p.724-728, 1990.

CHIANG, Y.-M.; BIRNIE III, D.P.; KINGERY, W.D. **Physical ceramics: Principles for ceramics science and engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1997. Cap.5, p.371-420: Microstructure.

^aCOBLE, R.L. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final stage diffusion models. **Journal of Applied Physics**, v.32, n.5, p.787-792, 1961.

^bCOBLE, R.L. Sintering crystalline solids. II. Experimental test of diffusion models in powder compacts. **Journal of Applied Physics**, v.32, n.5, p.793-799, 1961.

DE BARANDA, P.S.; KNUDSEN, A.K.; RUH, E. Effect of yttria on the thermal conductivity of aluminum nitride. **Journal of the American Ceramic Society**, v.77, n.7, p.1846-1850, 1994.

DREW, R.A.L.; BAIK, Y.; ENTEZARIAN, M. Effect of Y₂O₃ content on sintering of aluminum nitride. **Materials Science Forum**, v.325-326, p.249-254, 2000.

DOMÍNGUEZ, C.; CHEVALIER, J.; TORRECILLAS, R.; FANTOZZI, G. Microstructure development in calcium hexaluminate. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, p.381-387, 2001.

DU, S.; LIU, Z.; LI, L.; GUI, Z. Characterization of the microstructure of sintered AlN by SEM and TEM. **Materials Letters**, v.25, p.105-109, 1995.

ENLOE, J.H.; RICE, R.W.; LAU, J.W.; KUMAR, R.; LEE, S.Y. Microstrutural effects on the thermal conductivity of polycrystalline aluminum nitride. **Journal of the American Ceramic Society**, v.74, n.9, p.2214-2219, 1991.

FANG, J.; THOMPSON, A.M.; HARMER, M.P.; CHAN, H.M. Effect of yttrium and lanthannum on the final-stage sintering behavior of utrahigh-purity alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v.80, n.8, p.2005-2012, 1997.

FASANO, B.V.; HARRIS, J.H.; YOUNGMAN, R.A. **Low temperature sintered, resistive aluminum nitride ceramic**. US 5,773,377. June 30, 1998.

FRAUSON, P. Aluminum nitride plant to be built by Dow Chemical. **American Ceramic Society Bulletin**, v.72, n.10, p.26-27, 1993.

GEITH, A.; KULIG, M.; HOFMANN, T.; RÜSSEL, C. Thermal conductivity of calcium-doped aluminium nitride ceramics. Part I: conventionally produced ceramics. **Journal of Materials Science**, v.28, p.865-869, 1993.

GERMAN, R.M. **Liquid phase sintering**. New York: Plenum Press, 1985.

^aGERMAN, R.M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996. Cap. 3, p.67-137: Solid-state sintering fundamentals.

^bGERMAN, R.M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996. Cap. 6, p.225-306: liquid-phase sintering.

GERMAN, R.M.; FAROOQ, S. An update on the theory of liquid phase sintering. In: Proceedings of the 4th International Symposium on Science and Technology of Sintering, Tokyo, 1987. **Sintering '87**. New York: Elsevier Science Publishers LTD, 1988. v.1, p.459-464. Anais.

GRESKOVICH, C.; ROSOLOWSKI, J.H. Sintering of covalent solids. **Journal of the American Ceramic Society**, v.59, n.7-8, p.336-343, 1976.

GROAT, E.A.; MROZ, T. Aqueous slip casting of stabilized AlN powders. **American Ceramic Society Bulletin**, v.73, n.11, p.75-78, 1994.

HAFIDI, A.; BILLY, M.; LECOMPTE, J.P. Influence of microstructural parameters on thermal diffusivity of aluminium nitride-based ceramics. **Journal of Material Science**, v.27, p.3405-3408, 1992.

HAGEN, E.; YU, Y.; GRANDE, T.; HOIER, R.; EINARSRUD, M.-A. Sintering of AlN using CaO-Al₂O₃ as a sintering additive: chemistry and microstructural development. **Journal of the American Ceramic Society**, v.85, n.12, p.2971-2976, 2002.

HASHIMOTO, N.; YODEN, H.; DEKI, S. Sintering behavior of fine aluminum nitride powder synthesized from aluminum polynuclear complexes. **Journal of the American Ceramic Society**, v.75, n.8, p.2098-2106, 1992.

HORVATH, S.F.; WITEK, S.R.; HARMER, M.P. Effects of carbon and calcium oxide on the sintering behavior of aluminum nitride. **Advances in Ceramics**, v.26, p.121-132, 1989.

HUSEBY, I.C.; BOBIK, C.F. **Pressureless sintering process to produce high thermal conductivity ceramic body of aluminum nitride**. US 4,578,232. March 25, 1986.

JARRIGE, J.; BOUZOUITA, K.; DORADOUX, C.; BILLY, M. A new method for fabrication of dense aluminium nitride bodies at temperatures as low as 1600°C. **Journal of the European Ceramic Society**, v.12, p.279-285, 1993.

JOHNSON, D.L. A general model for the intermediate stage of sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v.53, n.10, p.574-577, 1970.

JOHNSON, J.L.; GERMAN, R.M. Solid-state contributions to densification during liquid-phase sintering. **Metallurgical and Materials Transactions**, v.27B, n.6, p.901-909, 1996.

JOYAMA, A.; TAKAYAMA, S.; KANEKO, Y. Production of foam formation mulite porous body using slip casting and aluminum powder. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v.105, n.4, p.356-360, 1997.

KANG, S.-J.L.; GREIL, P.; MITOMO, M.; MOON, J.-H. Elimination of large pores during gas-pressure sintering of β' -Sialon. **Journal of the American Ceramic Society**, v.72, n.7, p.1166-1169, 1989.

KANG, S.-J.L.; KIM, K.-H.; YOON, D.N. Densification and shrinkage during liquid-phase sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v.74, n.2, p.425-427, 1991.

KIM, J.-J.; KIM, B.-M.; SONG, B.-M.; KIM, D.-Y.; YOON, D.N. Effect of sintering atmosphere on isolated pores during the liquid-phase sintering of MgO-CaMgSiO_4 . **Journal of the American Ceramic Society**, v.70, n.10, p.734-737, 1987.

KINGERY, W.D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase. 1. Theory. **Journal of Applied Physics**, v.30, n.3, p.301-306, 1959.

KINGERY, W.D.; NARASIMHAN, M.D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase. 2. Experimental. **Journal of Applied Physics**, v.30, n.3, p.307-310, 1959.

KNUDSEN, A.K. Aluminum nitride. **American Ceramic Society Bulletin**, v.74, n.6, p.97-98, 1995.

KOESTLER, C.; BESTGEN, H.; ROOSEN, A.; BOECKER, W. Microstrutural development during sintering of AlN ceramics. In: Third Euro-Ceramic, San Vicente, Spain, 1993. **Processing of ceramics**. Italy: Faenza Editrice Ibérica, 1993. v.1, p.913-918. Anais.

KOMEYA, K. Development of nitrogen ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v.63, n.9, p.1158-1159, 1984.

KOMEYA, K.; INOUE, H. Sintering of aluminium nitride: Particle size dependence of sintering kinetics. **Journal of Materials Science**, v.4, p.1045-1050, 1969.

KOMEYA, K.; INOUE, H.; TSUGE, A. Effect of various additives on sintering of aluminum nitride. **Yogyo-KyoKai-Shi**, v.89, n.6, p.330-336, 1981.

KOMEYA, K.; TSUGE, A. INOUE, H.; OHTA, H. Effect of CaCO_3 addition on the sintering of AlN. **Journal of Materials Science Letters**, v.1, p.325-326, 1982.

KUDYBA-JANSEN, A.A.; HINTZEN, H.T.; METSELAAR, R. The influence of green processing on the sintering and mechanical properties of b-sialon. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, p.2153-2160, 2001.

KURAMOTO, N.; TANIGUCHI, H. Transparent AlN ceramics. **Journal of Materials Science Letters**, v.3, p.471-474, 1984.

KURAMOTO, N.; TANIGUCHI, H.; ASO, I. Development of translucent aluminum nitride ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v.68, n.4, p.883-887, 1989.

KUROKAWA, Y.; UTSUMI, K.; TAKAMIZAWA, H. Development and microstructural characterization of high-thermal-conductivity aluminum nitride ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.71, n.7, p.588-594, 1988.

KWON, O.-H.; MESSING, G.L. Kinetic analysis of solution-precipitation during liquid-phase sintering of alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v.73, n.2, p.275-281, 1990.

LAI, G.-C.; NAGAI, Y. Effect of oxygen on sintering of aluminium nitride with Y_2O_3 sintering aid. **Journal of the Ceramic of Japan**, v.103, n.1, p.6-10, 1995.

LANGE, F.F. Powder processing science and technology for increased reliability. **Journal of the American Ceramic Society**, v.72, n.1, p.3-15, 1989.

LEE, R.-R. Development of high thermal conductivity aluminum nitride ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v.74, n.9, p.2242-2249, 1991.

LEE, S.-M.; KANG, S.-J.L. Theoretical analysis of liquid-phase sintering: Pore filling theory. **Acta Materialia**, v.46, n.9, p.3191-3202, 1998.

LEVIN, E.M.; ROBBINS, C.R.; MCMURIDIE, H.F. Supplement phase diagrams for ceramics. **The American Ceramic Society**, Fig. 2344, 1964.

LI, Y.Q.; QIU, T.; XU, J. Effect of thermal oxidation treatment in air on the hydrolysis of AlN powder. **Materials Research Bulletin**, v.32, n.9, p.1173-1179, 1997.

MAKIHARA, H.; KAMEHARA, N. Additive sintering process in aluminum nitride ceramics. In: Synthesis and processing of ceramics: scientific issues, Boston, Massachusetts, 1991. **Materials Research Society Symposium Proceedings**. Pennsylvania: Materials Research Society, 1992. v.249, p.437-441. Anais.

MCCAULEY, J.W.; CORBIN, N.D. High temperature reactions and microstructures in the Al₂O₃-AlN system. In: Proceedings of the NATO advanced study Institute on Nitrogen Ceramics, University Sussex, Falmer, UK, 1981. **Progress in nitrogen ceramics**. Netherlands: Martinus Nijhoff Publishers, 1983. p.111-118. Anais.

MCCAULEY, J.W.; CORBIN, N.D. Phase relations and reaction sintering of transparent cubic aluminum oxynitride spinel (AlON). **Journal of the American Ceramic Society**, v.62, n.9-10, p.476-479, 1979.

MOLISANI, A.L.; DA CRUZ, A.C.; GOLDENSTEIN, H.; YOSHIMURA, H.N. Estado atual da sinterização do nitreto de alumínio. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis, Brasil, 2001. **45º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2001. Anais em CD-ROM, Ref. 1-028.

MORTENSEN, A. Kinetics of densification by solution-reprecipitation. **Acta Materialia**, v.45, n.2, p.749-758, 1997.

MROZ, T.J., Jr. Aluminum nitride. **American Ceramic Society Bulletin**, v.72, n.6, p.78-80, 1993.

NAGAI, Y.; LAI, G.-C. Thermal conductivity of epoxy resin filled with particulate aluminum nitride power. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v.105, n.3, p.197-200, 1997.

NAKAMATSU, T.; POMAR, F.; ISHIZAKI, K. The effect of carbon coating of AlN powder on sintering behavior and thermal conductivity. **Journal of Materials Science**, v.34, p.1553-1556, 1999.

NAKANO, H.; WATARI, K.; HAYASHI, H.; URABE, K. Microstructural characterization of high thermal conductivity aluminum nitride ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v.85, n.12, 2002.

OYA, Y. **Production of aluminum nitride ceramic**. JP 8,067,565, March 12, 1996.

PARK, H.-H.; CHO, S.-J.; YOON, D.N. Pore filling process in liquid phase sintering. **Metallurgical Transactions**, v.15A, p.1075-1080, 1984.

PARK, H.-H.; KWON, O.-J.; YOON, D.N. The critical grain size for liquid flow into pores during liquid phase sintering. **Metallurgical Transactions**, v.17A, p.1915-1919, 1986.

PARK, J.-K.; KANG, S.-J.L.; EUN, K.Y.; YOON, D.N. Microstructural change during liquid phase sintering of W-Ni-Fe alloy. **Metallurgical Transactions**, v.20A, p.837-845, 1989.

PARK, Y.-W.; CHOI, S.-C. Sintering behavior and microstrutural morphology of AlN system. In: Third Euro-Ceramic, San Vicente, Spain, 1993. **Processing of ceramics**. Italy: Faenza Editrice Ibérica, 1993. v.1, p.955-960.

PROCHAZKA, S.; BOBIK, C.F. Sintering of Aluminium Nitride. In: Proceedings of the Fifth International Conference on Sintering and Related Phenomena, University of Notre Dame, Indiana, 1979. **Materials Science Research**. New York: Plenum Press, 1980. v.13, p.321-332. Anais.

QIAO, L.; ZHOU, H.; XUE, H.; WANG, S. Effect of Y₂O₃ on low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.23, p.61-67, 2003.

RAGHAVAN, N.S. Pressureless sintering of aluminium nitride: effect of concentration of additives and sintering conditions on properties. **Materials Science Engineering**, v.A148, p.307-317, 1991.

^aRAHAMAN, M.N. **Ceramic processing and sintering**. New York: Marcel Dekker, 1995. Cap.8, p.374-444: Theory of solid-state and viscous sintering.

^bRAHAMAN, M.N. **Ceramic processing and sintering**. New York: Marcel Dekker, 1995. Cap.10, p.515-580: Liquid-phase sintering.

RAHAMAN, M.N. **Ceramic processing and sintering**. New York: Marcel Dekker, 1995. Cap.11, p.583-595: Problems of sintering.

ROY, R. Ceramic packaging for electronics. **Key Engineering Materials**, v.123-124, p.17-34, 1996.

SAKAI, T.; KURIYAMA, M.; INUKAI, T.; KIZIMA, T. Effect of the oxygen impurity on the sintering and the thermal conductivity of AlN polycrystal. **Yogyo-Kyokai-Shi**, v.86, n.4, p.174-179, 1978.

SHAW, N.J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models. **Powder Metallurgy International**, v.21, n.3, p.16-21, 1989.

SHEPPARD, L.M. Aluminum nitride: a versatile but challenging material. **American Ceramic Society Bulletin**, v.69, n.11, p.1801-1812, 1990.

SINGH, V.K.; ALI, M.M.; MANDAL, U.K. Formation kinetics of calcium aluminates. **Journal of the American Ceramic Society**, v.73, n.4, p.872-876, 1990.

SLACK, G.A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. **Journal of Physical Chemistry Solids**, v.34, p.321-335, 1973.

SLACK, G.A.; TANZILLI, R.A.; POHL, R.O.; VANDERSANDE, J.W. The intrinsic thermal conductivity of AlN. **Journal of Physical Chemistry Solids**, v.48, n.7, p.641-647, 1987.

STREETMAN, B.G. **Solid State Electronic Devices**. 3^a ed. New Jersey: Prentice-Hall International, 1990. Cap.9, p.331-334: Integrated circuits.

STREICHER, E.; CHARTIER, T.; BOCH, P.; DENONAT, M.-F.; RABIER, J. Densification and thermal conductivity of low-sintering-temperature AlN materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v.6, p.23-29, 1990.

SUEHIRO, T.; HIROSAKI, N.; KOMEYA, K. Synthesis and sintering properties of aluminium nitride nanopowder prepared by the gas-reduction-nitridation method. **Nanotechnology**, v.14, p.487-491, 2003.

SURNEV, S.; LEPKOVA, D.; YOLEVA, A. Influence of the sintering additives on the phase composition and the thermal conductivity of aluminium nitride ceramics. **Materials Science Engineering**, v.B10, p.35-40, 1991.

TAJIKA, M.; MATSUBARA, H.; RAFANIELLO, W. Effect of grain contiguity on the thermal diffusivity of aluminum nitride. **Journal of the American Ceramic Society**, v.6, n.82, p.1573-1575, 1999.

TAJIKA, M.; RAFANIELLO, W.; NIIHARA, K. Sintering behavior of direct nitrided AlN powder. **Materials Letters**, v.46, p.98-104, 2000.

TANIGUSHI, H.; KIKUTANI, S.; KURAMOTO, N. Sinterability of Aluminum Nitride. In: Proceedings of the 4th International Symposium on Science and Technology of Sintering, Tokyo, 1987. **Sintering '87**. New York: Elsevier Science Publishers LTD, 1988. v.2, p.956-961.

THOMPSON, A.M.; HARMER, M.P. Influence of atmosphere on the final-stage sintering kinetics of ultra-high-purity alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v.76, n.9, p.2248-2256, 1993.

UEMATSU, K.; MIYASHITA, M.; KIM, J.-Y.; UCHIDA, N. Direct study of the behavior of flaw-forming defect in sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v.75, n.4, p.1016-1018, 1992.

WANG, M.-C.; YANG, C.-C.; WU, N.-C. Sintering of ultrafine aluminum nitride powder added with calcium cyanamide. **Journal of Ceramic Society of Japan**, v.10, n.108, p.869-875, 2000.

WANG, M.-C.; YANG, C.-C.; WU, N.-C. Densification and structural development in the sintering of AlN ceramics with CaCN_2 additives. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, p.2185-2192, 2001.

WANG, M.-C.; YANG, C.-C.; WU, N.-C. Grain growth and electric properties of liquid phase sintered AlN ceramics with CaCN_2 additives. **Materials Science and Engineering**, v.343A, p.97-106, 2003.

WATARI, K. High thermal conductivity non-oxide ceramics. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v.109, n.1, p. S7-S16, 2001.

WATARI, K. Thermal conductivity of AlN ceramic with a very low amount of grain boundary phase at 4 to 1000 K. **Journal of Materials Research**, v.17, n.11, p.2940-2944, 2002.

WATARI, K.; BRITO, M.E.; YASUOKA, M.; VALECILLOS, M.C.; KANZAKI, S. Influence of powder characteristics on sintering process and thermal conductivity of aluminum nitride ceramic. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v.103, n.9, p.891-900, 1995.

WATARI, K.; HWANG, H.J.; TORIYAMA, M.; KANZAKI, S. Effective sintering aids for low-temperature sintering of AlN ceramics. **Journal of Materials Research**, v.14, n.4, p.1409-1417, 1999.

^aWATARI, K.; ISHIZAKI, K.; TSUCHIYA, F. Phonon scattering and thermal conduction mechanisms of sintered aluminium nitride ceramics. **Journal of Materials Science**, v.28, p.3709-3714, 1993.

^bWATARI, K.; NAGAOKA, T.; HIRAO, K.; YASUOKA, M.; TSUZUKI, A.; KANZAKI, S. Sintering process of fine AlN powder with Y₂O₃ additive. In: Third Euro-Ceramic, San Vicente, Spain, 1993. **Processing of ceramics**. Italy: Faenza Editrice Ibérica, 1993. v.1, p.937-942.

WATARI, K.; VALECILLOS, M.C.; BRITO, M.E.; TORIYAMA, M.; KANZAKI, S. Densification and thermal conductivity of AlN doped with Y₂O₃, CaO and Li₂O. **Journal of the American Ceramic Society**, v.79, n.12, p.3103-3108, 1996.

WEAST, R.C. **CRC Handbook of chemistry and physics**. 1st Student Edition, Florida: CRC Press, 1988.

WITEK, S.R.; MILLER, G.A.; HARMER, M.P. Effects of CaO on the strength and toughness of AlN. **Journal of the American Ceramic Society**, v.72, n.3, p.469-473, 1989.

XU, X.; ZHUANG, H.; LI, W.; XU, S.; ZHANG, B.; FU, X. Improving thermal conductivity of Sm₂O₃-doped AlN ceramics by changing sintering conditions. **Materials Science Engineering**, v.A342, p.104-108, 2003.

YU, Y.-D.; HUNDERE, A.M.; HOIER, R.; DUNIN-BORKOWSKI, R.E.; EINARSRUD, M.-A. Microstructural characterization and microstructural effects on the thermal conductivity of AlN(Y₂O₃) ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, p.247-252, 2002.

ZAHNEISEN, R.; RÜSSEL, C. Thermal conductivity of calcium-doped aluminium nitride ceramics. Part II: polymer-derived ceramics. **Journal of Materials Science**, v.28, p.870-874, 1993.

ZHENG, J.; REED, J.S. Effects of particles packing characterization on solid-state sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v.72, n.5, p.810-817, 1989.

ZHENG, J.; REED, J.S. The different roles of forming and sintering on densification of powder compacts. **American Ceramic Society Bulletin**, v.71, n.9, 1992.

ZOVAS, P.E.; GERMAN, R.M.; HWANG, K.S.; LI, C.J. Activated and liquid-phase sintering - Progress and problems. **Journal of Metals**, v.35, n.1, p.28-33, 1983