



UNICAMP

CONVERSÃO DE PALHA DE ARROZ EM NITRETO DE SILÍCIO

J.R. Martinelli, Ana H.A. Bressiani e M.C. Bonetti
 COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
 INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
 C.P. 11049 - 05422-970 - Pinheiros - SP



cbecimat

Neste trabalho são apresentadas as condições para a síntese de Si₃N₄ a partir da pirólise e nitretação da palha de arroz. O material produzido foi submetido a análises químicas e caracterização física através das técnicas de MEV, difratometria de raios-X, picnometria de hélio, sedigrafia e análise de superfície específica. Observou-se a formação de partículas de α-Si₃N₄, com tamanho médio de 5 μm e formato hexagonal, além de whiskers. As análises revelaram grau de pureza de 98,3%, superfície específica de 16,3 m²/g e densidade de 2,3 g/cm³. Estudos estão em progresso para a identificação da origem das impurezas e para otimização dos parâmetros do processo.

INTRODUÇÃO

Componentes com finalidades estruturais fabricados a partir de insumos cerâmicos estão cada vez mais sendo utilizados em aplicações que requerem alta resistência à corrosão e temperaturas de trabalho relativamente elevadas. Tem-se empregado, com sucesso, nitreto de silício devido a sua resistência mecânica elevada, alto grau de tenacidade e resistência a choques térmicos, além de sua inércia química.

Nitreto de silício é disponível comercialmente na forma de insumo através de empresas japonesas, européias e americanas. No entanto, sua aplicação em larga escala ainda é limitada pelo alto custo relativo. Em geral, para peças fabricadas através do processo de sinterização e prensagem a quente, é necessário nitreto de silício na sua forma cristalina α. Os pós comercialmente disponíveis possuem concentrações de fase α superior a 90%.

Palha de arroz tem em sua composição química alta concentração relativa de sílica e carbono. Este material já tem sido explorado para a síntese de SiC na forma de whiskers [1] e sílica amorfa [2]. Resultados experimentais [3] mostram que palha de arroz pode também ser utilizada para a síntese de nitreto de silício, introduzindo-se modificações no processo de pirólise.

Tomando-se como base a ocorrência de uma redução carbotérmica da sílica presente na palha de arroz, através da reação entre os seus constituintes, a síntese de Si₃N₄ deve obedecer a seguinte reação:



Neste trabalho é estudado um método de obtenção de nitreto de silício a partir da pirólise da palha de arroz. O método tem como vantagens baixo custo e disponibilidade da matéria-prima, processamento relativamente simples e distribuição homogênea natural acompanhada de contacto entre os elementos Si e C.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Amostras de palha de arroz foram inicialmente lavadas em água destilada, secadas em estufa a 110°C/3h e calcinadas a 700°C durante 30 min. em atmosfera de argônio, mantendo-se fluxo dinâmico de 0,1 l/min. A seguir, as amostras foram moídas em moinho de bolas de alumina e separadas em faixas granulométricas -350 + 200 mesh e + 325 mesh usando-se peneiras e tratadas quimicamente com ácido clorídrico em ebulição para remoção de impurezas metálicas. Relatos na literatura mostram que a presença de Fe pode catalisar a formação de SiC [4]. Após a lixiviação desses elementos, as amostras foram lavadas novamente com água morna destilada, filtradas em filtro de papel e secadas em estufa.

A etapa de nitretação foi realizada a 1425°C durante 2h em atmosfera dinâmica de 95% N₂ - 5% H₂, com fluxo de 1 l/min, controlado através de rotâmetros especialmente construídos a partir de manômetros de mercúrio conectados por tubos capilares projetados para a montagem de misturas gasosas deste tipo. Traços contaminantes de oxigênio foram previamente eliminados da mistura, através da passagem dos gases por espiras de cobre aquecidas a 600°C e drierita para retenção de vapor de água. O sistema utilizado para o tratamento térmico foi idealizado a partir de adaptação de tubo de alumina com extremidades abertas, inserido em forno tubular elétrico com capacidade de aquecimento até 1500°C. Navículas de grafite foram utilizadas como porta amostra para assegurar níveis mínimos de oxigênio no interior da câmara de reação. Procurou-se manter as temperaturas de nitretação limitadas a 1500°C para evitar a formação de SiC [3].

Após nitretação, as amostras foram submetidas a calcinações em ar a 690°C durante 4h, para a remoção de carbono livre resultante do excesso deste elemento não reagido durante a evolução da reação carbotérmica. Finalmente, foi realizada uma desaglomeração do pó obtido.

Amostras de palha de arroz nitretadas foram analisadas por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, sedigrafia, picnometria de hélio e análise de superfície específica, por B.e.T. Além disso, a densidade de hidrostática do pó obtido foi determinada para efeito de comparação. Análise por espectrometria de emissão foi efetuada para a determinação do nível de impurezas presentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta diagrama de raios-X de amostra nitretada de palha de arroz, onde os picos de difração são identificados como provenientes da fase cristalina α -Si₃N₄. Não se observa outras fases presentes.

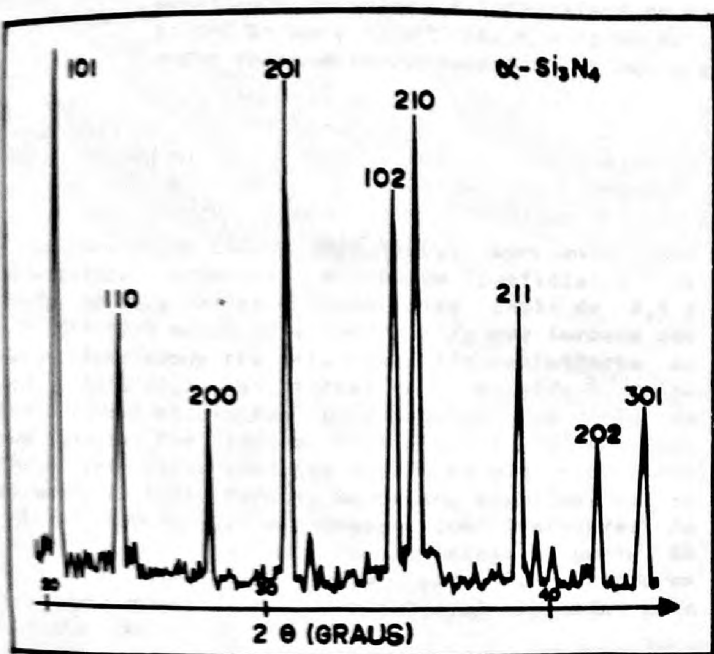


FIGURA 1 - Diagrama de raios-X de α -Si₃N₄ obtido.

A figura 2 mostra a micrografia obtida por meio de microscópio eletrônico de varredura, onde são observadas partículas, com formato hexagonal e dimensões aproximadas de 5 μ m, e whiskers de nitreto de silício.

Análises da distribuição do tamanho de partícula realizadas em sedígrafo mostram uma concentração maior de partículas na faixa de 5 a 10 μ m.

Análises por picnometria de hélio apresentam valores de densidade de 2,5g/cm³, a qual é relativamente inferior ao valor da densidade teórica do Si₃N₄ (3,1g/cm³). Este resultado discrepante pode ter origem na metodologia utilizada no picnômetro de hélio que requer quantidades mínimas de 5 cm³ de material a ser analisado. No presente trabalho foram utilizados volumes bem inferiores a este, o que pode ter causado a imprecisão.

A determinação da área de superfície específica pelo método B.E.T. apresentou como resultado 16,3 m²/g.

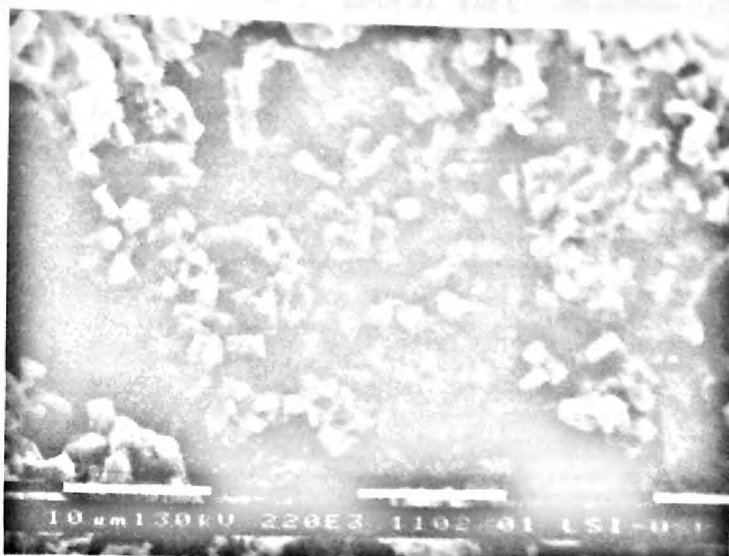


FIGURA 2 - Micrografia eletrônica de varredura do pó obtido contendo partículas com formato hexagonal e partículas submicrométricas.

A tabela I apresenta as impurezas e suas concentrações detectadas por espectrometria de emissão.

TABELA I - Elementos detectados por espectrometria de emissão e suas concentrações em palha de arroz nitretada.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppm)
B	50
P	<2000
Fe	1000
Cr	< 150
Ni	300
Zn	<1500
AL	6000
Mn	40
Mg	600
Pb	45
Sn	< 30
Bi	< 15
V	< 30
Cu	1000
Zr	1000
Co	< 150
Ca	2500
Sb	45
Ti	450

Estima-se portanto que a pureza do material obtido é de 98,3% de Si₃N₄.

CONCLUSÕES

O método desenvolvido permite a obtenção de Si₃N₄ com fase única α e morfologia do tipo partículas hexagonais e whiskers. Partículas submicrométricas aparecem misturadas a estes formando um pó com grau de pureza de 98,3%, superfície específica de 16,3 m²/g, densidade de 2,5 g/cm³ e tamanho médio de partículas com formato hexagonal na faixa de 5 a 10 μ m.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.R. Martinelli, Ana H.A. Bressiani, Cerâmica 35 (238) 162-64 (1989).
- [2] A. Chakraverty, P. Mishra, H.D. Banerjee, J. Mater. Sci. 23, 21-24 (1988).
- [3] I. A. Rahman, F.L. Riley, J. Europ. Ceram. Soc. 5, 11-22 (1989).
- [4] S. A. Siddiqi, A. Hendry, J. Mater. Sci. 20, 3230 (1985).

SUMMARY

Silicon nitride was produced by burning rice hulls in nitrogen atmosphere. Scanning electron microscopy, and X-ray diffractometry show whiskers and hexagonal particles of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ measuring $5\mu\text{m}$ in average. This material is 98.3% pure, shows specific surface area of $16.3\text{ m}^2/\text{g}$ measured by B.E.T., and density of 2.3 g/cm^3 determined by helium pycnometry. A study of the process parameters and source of impurities identification is in progress.