

1. INTRODUÇÃO

Os compostos cerâmicos covalentes representam, na moderna tecnologia, uma importante classe de materiais. Estes compostos formados, na grande maioria, à base de carbetos, nitretos e boretos, apresentam um conjunto de interessantes propriedades, que os tornam atrativos e, em alguns casos, insubstituíveis.

Dentre estes, o nitreto de alumínio (AlN) apresenta um grande potencial para aplicações como componente eletrônico e mecânico devido a suas propriedades como alta condutividade térmica, alta resistividade elétrica, boa resistência mecânica e um coeficiente de expansão térmica relativamente alto¹.

O nitreto de alumínio vem sendo empregado como substrato de circuitos integrados na microeletrônica e é um forte substituto do óxido de berílio nos componentes eletro-mecânicos.

Os materiais cerâmicos covalentes não existem na natureza, o que significa que é preciso sintetizá-los. Dentre as possíveis rotas para a obtenção de nitreto de alumínio, a redução carbotérmica da alumina seguida de nitretação tem sido a mais utilizada industrialmente^{2,3}.

O processo de obtenção de AlN por redução carbotérmica pode ser dividido nas seguintes etapas: a) condicionamento das matérias primas, b) reação de redução carbotérmica, c) desagregação do produto obtido.

A formação de AlN se dá pela seguinte reação:



Por esta rota, tanto as características das matérias primas como o processo pelo qual elas são condicionadas, podem influenciar o rendimento global da reação bem como as propriedades do produto final.

Neste trabalho estudou-se a influência de algumas variáveis no condicionamento das matérias primas para a obtenção de nitreto de alumínio.

2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Os processos de condicionamento de matérias primas para reações de redução carbotérmica são de fundamental importância na obtenção de pós de compostos covalentes. Uma vez obtidos, os tratamentos subsequentes de diminuição do tamanho de partículas e purificação são extremamente difíceis devido a estabilidade química e alta dureza destes materiais.

O condicionamento das matérias primas para obtenção de nitreto de alumínio consiste das operações de homogeneização por mistura e granulação dos reagentes sólidos (Al_2O_3 e grafita). A homogeneização por mistura envolve movimentos de material tanto a nível de partículas individuais (difusão) como a nível de grupos de partículas (convecção). Esta etapa pode ser prejudicada pela formação de aglomerados e pela segregação de componentes da mistura⁴. Estes podem ser evitados ou minimizados, otimizando-se o tempo de mistura e escolhendo-se o equipamento adequado.

Vários pesquisadores têm buscado em procedimentos estatísticos métodos para avaliar a homogeneidade da mistura. Entre os critérios adotados, com bases estatísticas, o índice de uniformidade definido por Michels⁵, é um dos mais utilizados e é dado pela relação:

$$I = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{a} - a_i)^2}{n \bar{a} (1 - \bar{a})}} \quad (2.1)$$

onde: I - índice de uniformidade

a - fração em peso do sólido A em cada amostra.

\bar{a} - composição média para que a soma dos quadrados dos desvios seja mínima.

n - número total de amostras.

Para uma mistura completamente homogênea, em qualquer instante $\bar{a} = a$ e $I = 0$.

Em geral, para as reações de redução é muito utilizada a técnica de granulação dos reagentes sólidos por pelletização visando diminuir as distâncias necessárias para a difusão.

As principais características desejadas para os grânulos ou pelotas utilizadas para a obtenção de nitreto de alumínio são:

- . pelotas com pequenas dimensões (ordem de microns) e com uniformidade dimensional visando um melhor controle de reação.
- . volume de poros para possibilitar a passagem dos gases reagentes e produzidos na reação.
- . resistência mecânica suficiente para permitir o manuseio , estocagem e carregamento do reator.

Embora hajam muitas considerações teóricas sobre a influên -
cia dos parâmetros de processo para formação e uniformidade dimen -
sional das pelotas, muitos destes como ângulo de inclinação do pra -
to pelotizador, velocidade de rotação, alimentação de água e ou -
tros, irão depender das características do material como densidade,
tamanho e distribuição de partículas, superfície específica e ten -
são superficial^{6,7}.

Os aglomerantes ou ligantes mais utilizados para aumentar a
resistência mecânica em pelotas são a goma arábica, o açúcar e o
piche. Embora estes aglomerantes possuam baixo custo e comprovada
eficiência, podem formar compostos líquidos como produtos de sua
decomposição, comprometendo as micropelotas durante a reação. Este
fato pode ser evitado submetendo as micropelotas a tratamentos tér -
micos em atmosfera controlada ou utilizando como ligantes, compos -
tos cujos produtos de decomposição sejam gasosos ou sólidos como
o álcool polivinílico.

3. METODOLOGIA

3.1. Matérias primas

Utilizou-se como matérias primas a alumina (Al_2O_3) do tipo
A1 calcinada da Alcoa S.A. e carbono grafite da Gracil S.A. cujas
características encontram-se na Tabela I.

3.2. Homogeneização

A influência do tipo de equipamento na homogeneidade da mis -
tura foi observada utilizando dois tipos de misturadores: tambor ro -
tativo adaptado com aletas laterais e misturador do tipo "V". Al -
gumas características e condições de operação para os dois mistura -
dores encontram-se na Tabela II.

TABELA I - Características das matérias primas utilizadas no condicionamento.

Matérias primas	Tamanho de partícula (μm)	Superfície específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
Al_2O_3	1,7	$3,2 \pm 0,2$	3,98
Grafita	6,8	$4,4 \pm 0,1$	2,25

TABELA II - Condições utilizadas para a homogeneização dos reagentes Al_2O_3 e grafita.

	Equipamento	
	Tambor Rotativo	Misturador tipo "V"
velocidade de rotação (rpm)	80	45
volume interno (litros)	4,5	4
volume ocupado pelos pós (%)	50	50
proporção $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ (em peso)	2:1	2:1
tempo de mistura (horas)	1 a 5	1 a 5

O comportamento da mistura com o tempo de operação foi observado em função do teor de carbono das amostras retiradas sistematicamente de determinadas regiões dos misturadores. O teor de carbono foi determinado por combustão de carbono e análise do CO_2 formado por detetor infravermelho.

A homogeneidade da mistura foi avaliada determinando-se o índice de uniformidade (I) para os dois equipamentos em função do tempo de mistura, umidade e número de amostras.

3.3. Pelotização

Para a pelotização utilizou-se misturas homogeneizadas em tambor rotativo por um tempo de 4 horas.

As micropelotas foram preparadas com dois tipos de aglomerantes: açúcar comercial e álcool polivinílico (PVOH), quimicamente puro. As micropelotas com açúcar foram preparadas com a concentração previamente otimizada de 12% em peso em relação a massa de óxido. Nas micropelotas preparadas com álcool polivinílico, as adições deste foram realizadas partindo-se de solução aquosa com concentração de 10% em peso.

As condições de operação estabelecidas para a pelotização foram: pelotizador de prato inclinado; velocidade de rotação, 30 rpm; ângulo de inclinação do prato, 45°; burrificador manual.

Após a pelotização, os grânulos foram secos na temperatura de 80°C, por um tempo médio de 12 horas.

As micropelotas de alumina com grafita e açúcar foram estabilizadas termicamente a 600°C por 4 horas em atmosfera inerte.

Os dois tipos de micropelotas ($Al_2O_3 + C + PVOH$ e $Al_2O_3 + C + \text{açúcar}$), foram classificados na faixa granulométrica entre 32 e 24 mesh (500 e 710 μm) para ensaios de caracterização física, determinando-se: densidades solta e batida, resistência mecânica, porosidade e morfologia por microscopia eletrônica de varredura.

As densidades solta e batida foram determinadas segundo as normas ASTM B417-82 e B527-81.

As resistências mecânicas foram determinadas por ensaios de compressão ou compactação.

Segundo Niez e Bennett⁸, a resistência dos aglomerados de um pó está relacionada às inflexões na curva de compactação quando o logaritmo da pressão aplicada é confrontado com a densidade relativa. Além do desenvolvimento matemático realizado por Duckworth⁹, este fato pode ser justificado como uma associação de efeitos. Quando a força externa aplicada é baixa, a compactação é governada pelo rearranjo dos aglomerados. Com o aumento da força aplicada, as tensões de compressão sobre os aglomerados aumentam e as forças de atrito restringem o rearranjo. O aumento posterior na força de compactação leva a fratura dos aglomerados, iniciando um rearranjo proveniente desta nova distribuição de partículas¹⁰.

As micropelotas são aglomerados formados intencionalmente; portanto, o comportamento das curvas de compactação é uma metodologia

gia que pode ser utilizada para avaliar a resistência mecânica das mesmas.

A porosidade das micropelotas foram medidas utilizando-se a técnica de porosimetria de mercúrio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Homogeneização

Para avaliação dos resultados obtidos na etapa de homogeneização é necessário considerar dois aspectos: a) concentração ideal de carbono na mistura; b) tamanho da amostra analisada.

Mantendo-se a proporção de 2:1 entre a alumina e o carbono, a mistura completamente homogênea deve apresentar 33,33% em peso de carbono em qualquer amostra colhida aleatoriamente.

O tamanho da amostra para um sistema particulado como o estudado é um fator crítico pois, à medida que a quantidade de material analisado diminui, começam a serem detectadas microsegregações não observadas em amostras maiores. Este efeito foi minimizado coletando a cada hora, 3 amostras de cada uma das regiões pré-determinadas de cada equipamento utilizado (Figuras 1a e 3a).

A variação do teor de carbono com o tempo de mistura em tambor rotativo é apresentada na Figura 1. Os resultados mostram que as regiões ao longo do eixo de rotação do misturador foram as que tiveram teores de carbono mais próximos do valor esperado para a mistura totalmente homogênea (33,33%). Observa-se ainda que, com o aumento do tempo de mistura, a segregação dos componentes torna-se mais acentuada.

Os resultados apresentados na Figura 1 são referentes a homogeneização realizada utilizando reagentes previamente secos. A Figura 2 apresenta as variações no teor de carbono ao longo do eixo de rotação do misturador tipo tambor (regiões 1, 2 e 3), utilizando componentes sem secagem prévia. Os resultados mostram acentuado aumento no teor de carbono em relação aos valores encontrados fazendo-se a mistura com secagem prévia dos reagentes (Figura 1b). Desta forma, a presença de umidade pode contribuir para o aumento da segregação durante a mistura destes componentes.

Na figura 3 são apresentadas as regiões de amostragem e as va

riações do teor de carbono em misturas processadas no misturador tipo "V". Neste equipamento, nas regiões analisadas, o teor de carbono não sofreu alterações consideráveis com o tempo de mistura, mantendo-se inferior ao valor esperado. Os resultados obtidos para o misturador tipo "V" indicam provável segregação de carbono para as paredes do equipamento.

A Tabela III mostra os índices de uniformidade calculados de acordo com a equação 2.1 para cada condição de homogeneização nos dois equipamentos.

No homogeneizador de tambor rotativo os valores calculados para o índice de uniformidade tendem a aumentar com o aumento do número de amostras, indicando que, uma amostragem mais ampla conduz evidentemente a resultados mais representativos.

Os índices de uniformidade calculados para misturas realizadas no misturador tipo "V" apresentaram valores menores que os encontrados para o misturador do tipo tambor em todas as condições estudadas. Contudo, a concentração de carbono nas regiões analisadas se manteve abaixo do valor esperado para quase todas as condições estudadas. É interessante notar que o índice de uniformidade proposto por Michels⁵ fornece uma idéia da uniformidade baseando-se no valor médio das amostras analisadas e não no valor de concentração ideal, no caso de carbono, para a mistura homogênea.

4.2. Pelotização

A Tabela IV, apresenta os valores de densidade solta e batida para as micropelotas preparadas com açúcar e com PVOH.

As micropelotas preparadas com Al_2O_3 , C e PVOH, apresentaram densidades solta e batida menores que as preparadas com açúcar.

Comparando a forma e a superfície das micropelotas no MEV, observa-se que as micropelotas preparadas com PVOH são mais uniformes (Figura 4).

O comportamento mecânico sob carregamento das micropelotas preparadas com os dois tipos de aglomerantes é apresentado na Figura 5. O ponto de inflexão para micropelotas preparadas com açúcar ocorre a uma pressão de $1,8 \text{ kgf.cm}^{-2}$ e para as micropelotas preparadas com PVOH ocorre a $3,1 \text{ kgf cm}^{-2}$.

TABELA III - Índice de uniformidade (I) com o tempo de mistura para os dois equipamentos estudados.

Tipo de Misturador	Amostras	Tempo de mistura (Horas)				
		1	2	3	4	5
Tambor Rotativo	a	0,041	0,013	0,020	0,020	0,022
	b	0,025	0,046	0,018	0,031	0,017
	c	0,040	0,051	0,058	0,052	0,026
Misturador tipo "v"	d	0,010	0,014	0,006	0,014	0,037

a) misturas sem secagem, 3 amostras colhidas nas regiões 1, 2, 3.

b) mistura com secagem, 3 amostras solhidas nas regiões 1, 2, 3.

c) mistura com secagem, 6 amostras colhidas em todas as regiões.

d) mistura com secagem, 3 amostras colhidas nas regiões 1, 2, 3.

TABELA IV - Valores de densidade solta (Ds) e batida (Db) de micro pelotas preparadas com açúcar e PVOH.

Aglomerante	Densidade solta		Densidade batida	
	g.cm^{-3}	% (*)	g.cm^{-3}	% (*)
Açúcar	0,846	24,96	1,066	41,46
PVOH	0,779	22,98	0,900	26,55

(*) Densidade relativa à densidade calculada para a mistura $3,39 \text{ g.cm}^{-3}$.

A porosidade das micropelotas preparadas com açúcar foi de 47,81% e das micropelotas preparadas com PVOH foi de 55,25%.

Estes resultados mostram que o PVOH como aglomerante no processo de pelletização promove a formação de micropelotas mais resistentes e com maior porosidade que as micropelotas preparadas com açúcar.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no estudo de homogeneização por mistura dos reagentes alumina e grafita mostram que a avaliação da homogeneidade de uma mistura de componentes particulados sofre grande influência do número de amostras, localização da amostragem e dos critérios adotados para avaliar a uniformidade.

A presença de umidade favorece a ocorrência de segregação dificultando a homogeneização por mistura.

Nas condições estudadas, as amostras que apresentaram teores de carbono próximo ao valor esperado foram as misturas realizadas em tambor rotativo por tempos de 1 a 3 horas.

Na pelotização, comparando-se os resultados obtidos para as miropelotas com os dois tipos de aglomerantes, conclui-se que as miropelotas preparadas com alumina, grafita e álcool polivinílico, satisfazem os requisitos desejados para a reação de obtenção de AlN.

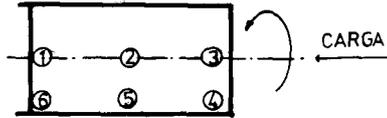
AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Eng^o Alexandre Afonso, METAL LEVE, pela colaboração na execução das análises de porosimetria; Ao Eng^o Anselmo Destro e aos técnicos Luís Carlos E. da Silva e Maria Teresa P. Acevedo pelo auxílio na realização dos testes.

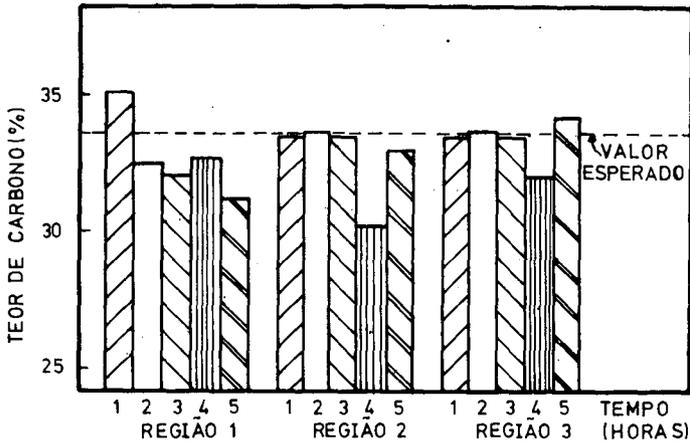
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MILLER, G.R. - Propriedades elétricas e mecânicas de carbeto e nitreto. 31^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasília, maio de 1987.
- (2) FISTER, D. - AlN and BN Powders for Advanced Applications; In: Heystek, H. Proceedings of the Conference on Raw Materials for Advanced and Engineered Ceramics. Am. Ceram. Soc., 1985.
- (3) LI, W.L.; HUANG, L.P.; HUANG, X.Z.; KUANG, G.; TAN, S.H.; FWU S.R.; YEN, T.S. - Preparation of some high purity ultrafine non-oxide powders in: Vincenzini, P.. Materials Science Monographs, v.16: Ceramic Powders. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1983.
- (4) HOGG, R. - Grinding and mixing of nonmetallic powders. Am. Ceram. Soc. Bull., 60(2):206-220; 1981.
- (5) MICHELS, A.S.; PUZINAUSKAS, V. - Evaluating performance characteristics of mechanical mixing processes: the dextrose-kaolin-water system. Chem. Eng. Progr. 50(12):604-614, 1954.
- (6) LYNE, C.W.; JOHNSTON, H.G. - The selection of pelletisers; Powder Technol., 29:211-216, 1981.

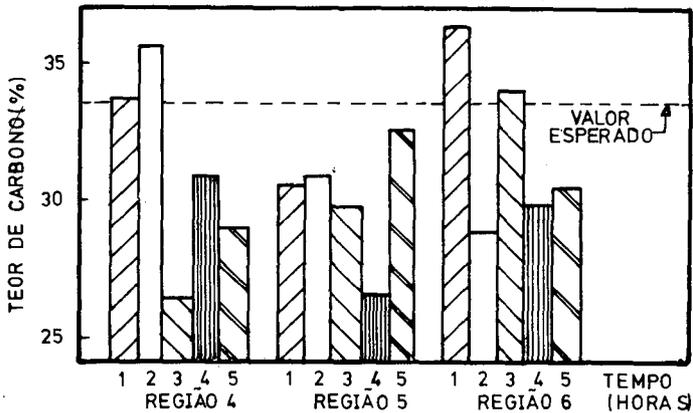
- (7) MENDES, M.M.A. - Notícias sobre o processo de pelotização dos minérios de ferro. Anais do XVI Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, Porto Alegre, Julho, 1961.
- (8) NIESZ, D.E. e BENNETT, R.B. - Structure and Properties of Agglomerates. In: Onoda Jr., G.Y.; Hench, L.L. - Ceramic Processing Before Firing. New York, John Wiley & sons Inc., 1978.
- (9) DUCKWORTH, W. - Discussion of Ryshkewitch Paper. In: Ryshkewitch, E.; Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia. Jour. Amer. Ceram. Soc., EUA 36(2):65-68, 1953.
- (10) NIESZ, D.E.; BENNETT, R.B.; SNYDER, M.J. - Strength Characterization of Powder Aggregates. Amer. Ceram. Soc. Bull., EUA, 51(9):677-680, 1972.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 1: (a) Misturador tipo tambor rotativo - regiões de amostragem; (b) e (c) teor de carbono após mistura ~~2, 1, 2, 3, 4 e 5~~ 1, 2, 3, 4 e 5 horas nas regiões 1, 2, 3 e 4, 5, 6, ~~recorrendo~~ recorrente.

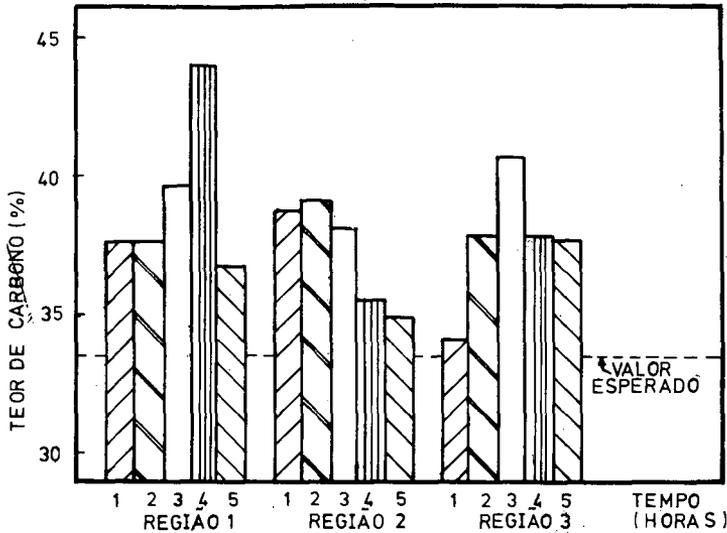


FIGURA 2: Teor de carbono após 1, 2, 3, 4 e 5 horas de mistura em tambor rotativo, sem secagem pré - via dos componentes.

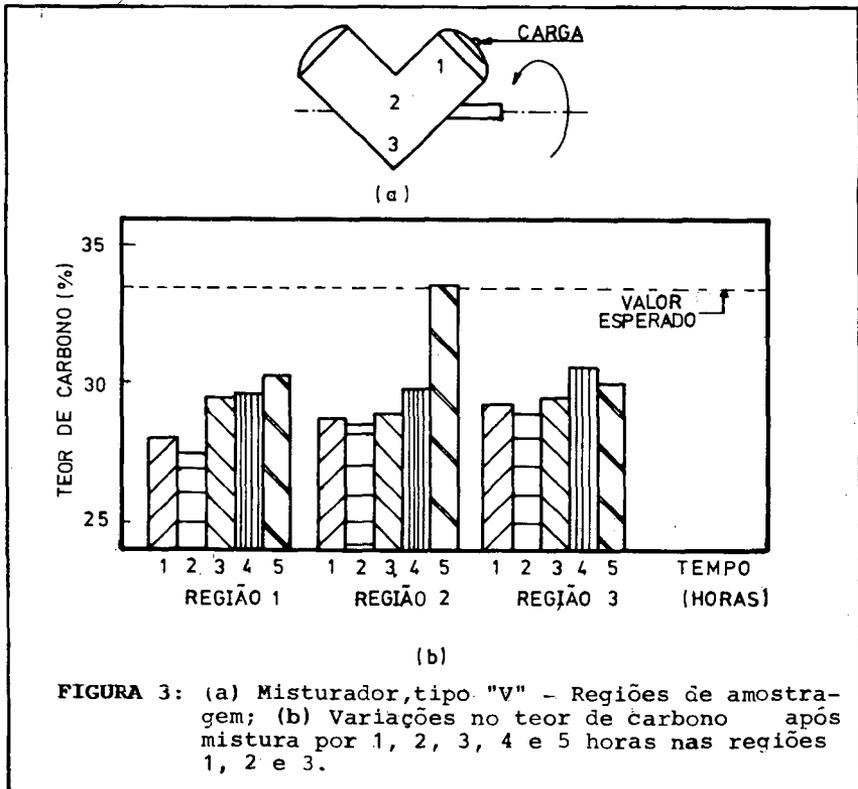


FIGURA 3: (a) Misturador, tipo "V" - Regiões de amostragem; (b) Variações no teor de carbono após mistura por 1, 2, 3, 4 e 5 horas nas regiões 1, 2 e 3.



(a)



(b)

FIGURA 4 - Micropelotas formadas com as misturas:

(a) Al_2O_3 + C + Açúcar; (b) Al_2O_3 + C + PVOH.

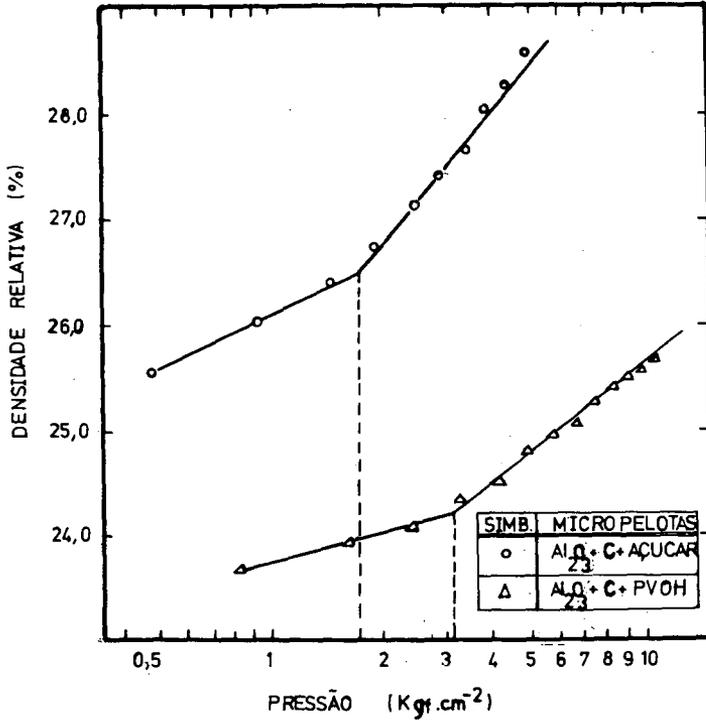


FIGURA 5: Variação da densidade relativa em função da pressão aplicada para micropelotas preparadas Al₂O₃, C e açúcar e Al₂O₃, C e PVOH.