

# SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE PÓS DE NITRETO DE SILÍCIO OBTIDOS POR REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DA SÍLICA E NITRETAÇÃO

José Carlos da Rocha(1)  
Ana Helena de Almeida Bressiani (2)

- 1- Pesquisador do Instituto Nacional de Tecnologia - INT
- 2- Pesquisadora do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN

## Resumo

O crescente interesse pelas cerâmicas de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) tem conduzido a intensos esforços de P&D visando a obtenção de pós de elevada qualidade e baixo custo. Um dos métodos de síntese que preenchem tais requisitos é o da redução carbotérmica da sílica e nitretação. Neste trabalho foi estudada a influência dos principais parâmetros que influenciam a cinética de reação, bem como produzidos pós com diferentes composições de fases. Um destes pós, que continha 96%  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e 4%  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , foi densificado por prensagem a quente com adições de ítria e alumina, resultou em uma cerâmica densa (99% da densidade teórica), o que mostra que o insumo obtido apresenta características que o torna aplicável à produção de componentes estruturais de alto desempenho.

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das cerâmicas de nitreto de silício, um dos principais materiais voltados à aplicações estruturais de alto desempenho, tem se dado através de esforços direcionados tanto para a síntese de pós de qualidade superior quanto para o desenvolvimento de métodos de conformação e densificação que permitam a obtenção de produtos confiáveis e de custo competitivo. No que concerne à síntese de pós, uma variedade de métodos tem sido investigados, destacando-se entre eles o método da nitretação direta do silício, o método da redução carbotérmica da sílica e nitretação, além dos métodos envolvendo reações em fase gasosa e em fase líquida do tetracloroeto de silício e a amônia. Dos métodos citados, o da redução carbotérmica é um dos mais promissores tendo em vista a obtenção de pós de elevada qualidade a preço competitivo.

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência das principais variáveis associadas à síntese do nitreto de silício pelo método da redução carbotérmica da sílica e nitretação, visando a obtenção de pós de características apropriadas à utilização como insumo para aplicações estruturais de alto desempenho.

## SÍNTESE DO NITRETO DE SILÍCIO

Na síntese do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , os esforços estão concentrados nos métodos que permitem a obtenção de pós com tamanho de partícula, pureza química, morfologia e estado de agregação controlados, uma vez que estes parâmetros afetam a sinterabilidade e as propriedades mecânicas.

O método da redução carbotérmica e nitretação permite a obtenção de um pó de nitreto de silício composto principalmente da fase alfa<sup>1,2,3</sup>. As principais variáveis que afetam a cinética de reação são aquelas que modificam as condições de equilíbrio do sistema Si-O-N-C. Tempo, temperatura, pressões parciais de

nitrogênio, monóxido de carbono e oxigênio, além de características das matérias-primas, como a pureza química e área específica são algumas das variáveis que devem ser consideradas no estudo da reação<sup>2,4,5,7,8</sup>. A Tabela I mostra as principais características de um pó comercial de nitreto de silício obtido pelo método<sup>4</sup>.

Fabricante	Impurezas	SiO <sub>2</sub>	Área Específica	Densidade	Fases	Tamanho de Partícula
Toshiba	0,1%(met.) 4,1%(não-met.)	5-6%	5m <sup>2</sup> /g	0,43g/cm <sup>3</sup>	88%α 5%β	0,4 - 1,5μm

## METODOLOGIA

As matérias primas utilizadas nos experimentos de síntese foram duas sílicas coloidais, dois carvões ativos e nitrogênio ultra puro. As características das matérias primas são mostradas na Tabela II.

Característica	Sílica A	Sílica B	Carvão A	Carvão B	Nitrogênio
Granulometria	20nm	30nm	-	1-50μm	-
Área superficial	200m <sup>2</sup> /g	380m <sup>2</sup> /g	400m <sup>2</sup> /g	640m <sup>2</sup> /g	-
Pureza química	-	-	-	-	-
- predominante	Si	Si	C	C	-
- pouco traços	Mg	Mg	Ca, Mg, Si, Fe Al, Ti, Mn, Cu	Ca, Mg, Si, Fe, Al, Mn, Cu	-
Análise química	-	-	Fe=0,53%	Fe=0,08%	H <sub>2</sub> O < 2ppm O < 1 ppm
Fases Cristalinas	amorfo	amorfo	amorfo	amorfo	-

Além das matérias primas mostradas na Tabela II, o carvão tipo B, foi utilizado no estado como recebido e após purificação a 2100°C. Análise por espectroscopia ótica de emissão mostrou que o carvão purificado continha somente traços de magnésio e pouco silício.

Para a realização dos experimentos utilizou-se o sistema reacional mostrado na Figura 1. O cadinho de reação foi de grafite grau nuclear tratado termicamente a 2100°C para eliminação de impurezas porventura existentes

O efeito sobre a cinética de reação foi estudado para as variáveis temperatura, tempo, área específica da sílica, vazão de gás e pureza química do carbono. Os produtos de reação foram caracterizados por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

O estudo de densificação foi realizado pelo método da prensagem a quente<sup>9-10</sup>, que é um dos principais métodos de densificação de cerâmicas covalentes. Para o estudo de densificação, foi adicionado ao nitreto de silício 2% em peso de alumina e 6% em peso de itria. A composição foi preparada por moagem do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mais aditivos em um moinho atritor. A moagem foi realizada em álcool por 120 minutos. A relação elementos de moagem/material a moer foi de 4. O pote de moagem foi revestido com um material polimérico e os elementos de moagem foram esferas de nitreto de silício de 4mm de diâmetro. Após a moagem, o pó foi seco durante 24 horas em estufa a 110°C, desagregado e peneirado antes da utilização.

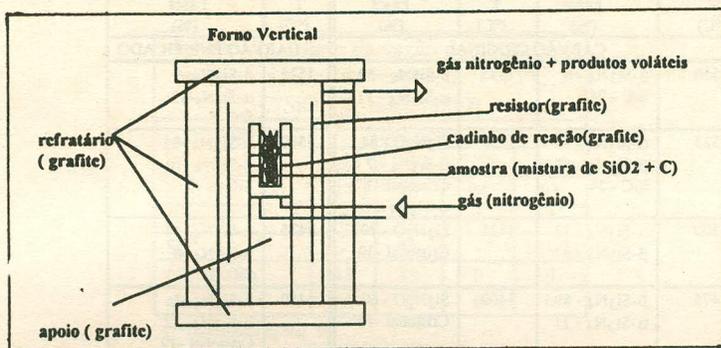


Figura 1-Sistema reacional com gás insuflado sob o cadinho de reação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Efeito da Temperatura e do Tipo de Matéria Prima

A avaliação qualitativa e quantitativa das fases presentes no produto de reação por difração de raios X foi realizada pela conversão das intensidades relativas das raiais dos difratogramas em fração em peso das fases presentes. A contabilização da fase amorfa foi feita pela medida da área entre 20° e 50° do background dos difratogramas do nitreto de silício completamente cristalino e o da amostra considerada<sup>11</sup>. O excesso de carbono presente no produto de reação foi eliminado por tratamento térmico ao ar em forno de mufla na temperatura de 800°C, por 5 horas.

O efeito da temperatura sobre a cinética de reação é apresentado na Tabela III para o carvão utilizado no estado como recebido e após purificação, utilizando-se a sílica B. De forma similar, estudou-se o efeito da temperatura para a sílica tipo A, mantendo-se constantes as variáveis citadas à exceção do carbono, que foi do tipo B após purificação. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela IV.

Podem ser observados dos resultados da Tabela III que utilizando-se como matéria prima o carvão no estado como recebido, o efeito da temperatura sobre o  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é de tal ordem que inibe tanto a nucleação da fase a temperaturas menores que 1475°C quanto limita o crescimento pelo favorecimento de fases concorrentes como o Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e SiC, que é extremamente favorecida. Por outro lado, a síntese com a utilização do carvão purificado, favorece sobremaneira o  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, inibindo completamente a formação de fases como o Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O e limitando o crescimento da fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e SiC. A temperatura de máximo favorecimento da fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi 1475°C.

Com a utilização da sílica tipo A (Tabela IV), foi possível obter um produto com características iguais, em termos de composição de fases, ao da sílica tipo B, para a temperatura de 1475°C. Entretanto, a utilização desta sílica teve como efeito benéfico a inibição quase completa da formação da cristobalita em toda a faixa de temperatura estudada, o que foi atribuído ao fato da sílica tipo B ter uma maior tendência à formação de aglomerados do que a tipo A, com a conseqüente transformação dos sítios não reativos de sílica em cristobalita durante a síntese.

**Tabela III- Efeito da temperatura sobre a cinética de reação.  $t=5h$ ,  $C/SiO_2=$   
 $V_g=2,5NI/min$ , sílica tipo B.**

T (°C)	Fascs (%)	T (°C)	Fascs (%)	T (°C)	Fascs (%)
CARVÃO ORIGINAL			CARVÃO PURIFICADO		
1550	$\beta-Si_3N_4$ - 6 SiC - 94	1475	$\beta-Si_3N_4$ - 89 $\alpha-Si_3N_4$ - 11	1525	$\beta-Si_3N_4$ - 9 $\alpha-Si_3N_4$ - 83 SiC - 8
1525	$\alpha-Si_3N_4$ - 12 $\beta-Si_3N_4$ - 14 SiC - 74	1450	$Si_2N_2O$ - 84 $\beta-Si_3N_4$ - 7 Cristobal - 8 $\alpha-Si_3N_4$ - 1	1500	$\alpha-Si_3N_4$ - 84 $\beta-Si_3N_4$ - 10 SiC - 6
1500	$\alpha-Si_3N_4$ - 13 $\beta-Si_3N_4$ - 87	1425	$Si_2N_2O$ - 70 Cristobal - 30	1475	$\alpha-Si_3N_4$ - 94 $\beta-Si_3N_4$ - 6 SiC - 1
1475	$\beta-Si_3N_4$ - 89 $\alpha-Si_3N_4$ - 11	1400	$Si_2N_2O$ - 60 Cristobal - 40	1450	$\beta-Si_3N_4$ - 3 $\alpha-Si_3N_4$ - 32 Cristobal - 49 Amorfa - 16

**Tabela IV- Efeito da temperatura sobre a cinética de reação.  $t=5h$ ,  $C/SiO_2=8$ ,  $V_g=2,5NI/min$ , sílica tipo A**

T (°C)	Fascs (%)
1525	$\alpha-Si_3N_4$ - 63 SiC - 37
1500	$\alpha-Si_3N_4$ - 78 SiC - 22
1475	$\alpha-Si_3N_4$ - 94 $\beta-Si_3N_4$ - 6%
1450	Cristobal - 8 $\alpha-Si_3N_4$ - 92

### Efeito do Tempo

O efeito do tempo sobre a cinética de reação foi estudado na temperatura de 1475°C,  $C/SiO_2$  igual a 8, vazão de gás de 2,5 NI/min e a sílica foi a tipo B. Os resultados são mostrados na Tabela V.

**Tabela V - Efeito do tempo sobre a cinética de reação**

Fascs(%)	Tempo (h)				
	1	2	3	4	5
$\alpha-Si_3N_4$	11	25	63	93	94
$\beta-Si_3N_4$	**	1	4	6	6
SiC	1	**	**	**	**
cristobalita	38	37	29	-	-
amorfa	50	37	4	1	-

(\*\*) percentual de fase 1%

Os resultados da Tabela V mostram que a variável tempo tem significativa influência sobre a cinética de reação. A máxima conversão a  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  acontece para tempos superiores a 4 horas. O crescimento da fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  é ligeiramente favorecido pelo tempo de reação e a presença da cristobalita decresce com o tempo, em função da maior conversão. A cristalinidade aumenta, na razão direta do decréscimo da cristobalita.

### Efeito da Vazão de Gás

O efeito da variação da vazão de nitrogênio sobre a cinética de reação é mostrado na Tabela VI. Os resultados indicam que há uma vazão crítica acima da qual ocorre a inibição da formação da cristobalita, o que favorece o surgimento de fases como o  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e o  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Tabela VI- Efeito da vazão de nitrogênio sobre a cinética de reação. T=1475°C, C/SiO <sub>2</sub> =8, sílica tipo B				
Fases(%)	Vazão de N <sub>2</sub> (NI/min)			
	0,75	1,50	2,50	5,00
$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	27	70	94	93
$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	2	10	6	7
SIC	-	**	-	-
cristobalita	45	19	0	0
amorfa	26	0	0	0

(\*\*) percentual de fase 1%

### Estudo Morfológico

A morfologia dos produtos de reação analisadas por microscopia eletrônica de varredura mostrou que o  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  foi do tipo colunar, com tamanho de partícula menor que 2 $\mu\text{m}$  e razão de aspecto menor que 2, conforme pode ser visto na figura 2. Esse tipo de morfologia é a usualmente reportada na literatura.

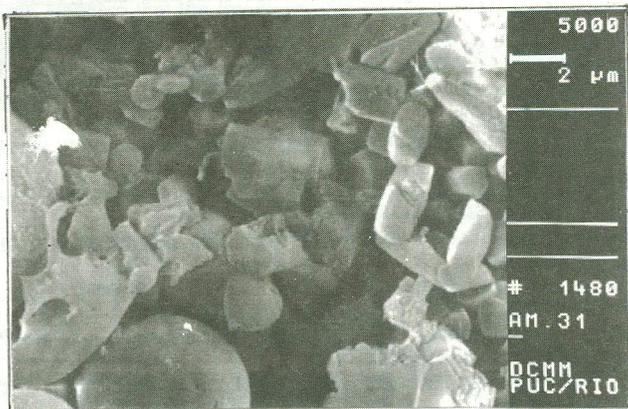


Figura 3- Fotomicrografia do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtido pelo método de síntese.

### Densificação do Nitreto de Silício

O nitreto de silício obtido por síntese da sílica tipo B à temperatura de 1475°C, vazão de N<sub>2</sub> igual a 2,5NI/min e tempo de síntese de 5 horas foi densificado por prensagem uniaxial a quente em matriz de grafite

revestida com nitreto de boro sob pressão de 30Mpa, temperatura de 1700°C e tempo de 60 minutos. Como resultado obteve-se um sinterizado com densidade igual a 99% da densidade teórica. Este resultado é similar aos de outros nitretos de silícios densificados nas mesmas condições, o que mostra que o insumo cerâmico resultado dos experimentos de síntese deste trabalho é aplicável à produção de componentes sinterizados densos e, conseqüentemente, aplicáveis a usos estruturais.

## CONCLUSÕES

Dos resultados apresentados podemos concluir que foi possível a obtenção de pós de nitreto com características semelhantes aos produtos comerciais e com características que os tornem aplicáveis à produção de componentes sinterizados visando aplicações estruturais.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Militar de Engenharia (IME) e a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC) pelo auxílio prestado no que diz respeito aos estudos por microscopia eletrônica de varredura.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) SEGAL, D.L., A review of preparative routes on silicon nitride powders, *Proc. Ceram. Trans.*, 85(6), p.p. 184-187(1986).
- (2) INOUE, H., KOMEYA, K. e TSUGE, A., Synthesis of silicon nitride powders from silica reduction, *Communications of the American Ceramic Society*, december, p.p. c-205(1982).
- (3) KOMEYA, K. e INOUE, H., Synthesis of the form of silicon nitride from silica, *J. Mater. Sci.*, 10(7), p.p. 1246-1249(1975).
- (4) DURHAN, S.J.P., SHANKER, K. e DREW, R.A.L., Process parameters for the production of silicon nitride by carbothermal reduction, in *Production and Processing of the Fine Particles- Proceedings of The International Symposium on The Production and Processing of The Fine Particles*, ed. A. J. Plumpton, Quebec, Canada, 1988.
- (5) ZHANG, S. C. e CANNON, W.R., Preparation of silicon nitride from silica, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 67(10), p.p. 691-695(1984).
- (6) KOCH, M. e NAIR, K.M., Preparation and characterization of ultra fine powders of refractory nitrides: AlN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Ceram. Bull.*, 58(2), p.p.187-190(1979).
- (7) MORI, M. et alii, Preparation of silicon nitride powder from silica, *Progress in Nitrogen Ceramics*, ed. F.L. Riley, p.p. 149-156, 1983.
- (8) EKELUND, M. et alii, Si-C-O-N high-pressure equilibria and Gof for Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 71(11), p.p. 956-960(1988).
- (9) LANGE, F.F.- Relation Between Strength, Fracture Energy, and Microstructure of Hot-Pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 56(10), p.p. 518-522 (1973)
- (10) TERWILLIGER, G.R. e LANGE, F.F. - Hot pressing behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 5(1), p.p. 25 - 29 (1974).
- (11) GAZZARA, C.P. e MESSIER, D.R., Determination of phase content of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by X-ray diffraction analysis, *Ceram. Bull.*, 56(9), p.p. 777-780(1977).