

## SÍNTESE DE COMPOSTOS DE SILÍCIO A PARTIR DE REJEITOS SILICOSOS E EFLUENTES FLUORADOS I - TRATAMENTO TÉRMICO DO $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .

Maria Y. Charbel<sup>1</sup> e J. R. Martinelli<sup>2</sup>  
 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
 Comissão Nacional de Energia Nuclear - SP  
 Caixa Postal 11.049 - Pinheiros  
 05422-970 São Paulo-SP  
<sup>1</sup>Email: mcharbel@net.ipen.br  
<sup>2</sup>Email: jroberto@net.ipen.br

### RESUMO

Amostras de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  puro e misturas desse material com grafita na proporção (1:2)(m/m) foram calcinadas na faixa de temperatura de 400°C a 1450°C, no intervalo de tempo de 2 - 5 horas em atmosfera de nitrogênio. As amostras provenientes das misturas foram submetidas a um tratamento térmico adicional em ar a 690°C durante 4 h para a eliminação do excesso de grafita. Através de análises por difratometria de raios-X, foram identificados diferentes compostos dependendo das condições de calcinação. Silica amorfa foi observada a partir de 400°C. As fases quartzo, cristobalita,  $\text{Si}_2\text{O}_n$  e  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram observadas a partir de 1300°C. Uma mistura de fases  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  somente foi identificada a partir de 1400°C.

Palavras Chaves: Compostos de silício, decomposição térmica,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\text{SiO}_2$ .

### INTRODUÇÃO

Os compostos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e SiC são amplamente utilizados e, podem ser obtidos por diversos processos, com diferentes estruturas cristalinas. Para a sílica<sup>(1)</sup>, por exemplo, são conhecidas mais do que 22 fases, que dependem certamente da presença de impurezas ou defeitos. Só para a sílica pura são conhecidas pelo menos doze espécies polimórficas. A fase de  $\text{SiO}_2$  mais comum e de ocorrência na maioria dos minerais é a  $\alpha$ -quartzo; modificações cristalinas menos comuns são tridimita e cristobalita. A fase  $\alpha$ -quartzo é termodinamicamente a mais estável em temperatura ambiente; a 573°C ela transforma-se em  $\beta$ -quartzo a qual tem genericamente a mesma estrutura porém, menos distorcida. Uma modificação mais drástica da estrutura ocorre a 867°C quando  $\beta$ -quartzo transforma-se em  $\beta$ -tridimita e esta por conseguinte quando aquecida a 1470°C transforma-se em  $\beta$ -cristobalita.

As duas estruturas cristalinas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são a fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e a fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sendo a mais comum a  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>(2)</sup>. As fases  $\alpha$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>(3)</sup> são formadas por átomos de nitrogênio posicionados nos vértices de um tetraedro com silício no centro. A fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresenta as seguintes características; trigonal, grupo espacial P31c, a=7,766 Å, c=5,615 Å enquanto que, a fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  é hexagonal, grupo espacial P63/m, a=7,608 Å, c=2,911 Å<sup>(4)</sup>.

Para fins de fabricação dos materiais a estrutura cristalina de um composto é de suma importância, consequentemente, o procedimento de sua obtenção, também, é importante. No presente trabalho objetiva-se estudar os compostos resultantes das calcinações do  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  identificando suas fases cristalinas através da difratometria de raios-X.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### A- EQUIPAMENTOS E REAGENTES

- Análises por difratometria de raios-X foram realizadas utilizando-se um difratômetro Modelo DC 10, Rigaku Denki Co contendo um goniômetro Modelo SG-7 e uma unidade de aquisição de dados.

- Forno elétrico tubular CM Inc.

- O rejeito silicoso empregado nos experimentos e analisado por fluorescência de raios-X, é proveniente da unidade Piloto de Purificação de Urânio do IPEN/CNEN/SP e tem a seguinte composição (% do elemento na torta): Si (constituente), Cr(<0,01), Ca (0,20), Ti(0,057), U(0,66), Th(0,21), Fe(0,67), Ni(0,015), U(0,66), Th (0,21), Fe(0,67), Ni(0,015), Zr(0,59), Mn(0,016) e Cu(0,028).

- O efluente fluorado proveniente da produção do TCAU (tricarbonato de amônio e urânio) do IPEN/CNEN/SP tem a composição: 60-80 g F/L, 110-120g  $\text{NH}_4\text{L}$  e 150-300ppm de U.

Os reagentes são: ácido sulfúrico 96% procedência Carlo Erba, etanol absoluto procedência Merck, n-hexano grau nuclear e, gas amônio comercial.

- Grafita - Procedência J.T. Baker Chemical Co.

#### B- PROCEDIMENTO

Visando obter compostos de silício e baseados em trabalhos desenvolvidos anteriormente<sup>(5,6)</sup> realiza-se estudos envolvendo o tratamento térmico do  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  em diferentes condições de calcinações.

No decorrer do estudo são empregadas quatro amostras, as mesmas usadas em trabalhos anteriores<sup>(5)</sup>. O  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  foi obtido de duas maneiras: em meio n-hexano recebe a denominação amostra I, e em meio álcool etílico de amostra II. A mistura amostra I mais grafita foi chamada de amostra A e, a mistura da amostra II com grafita foi denominada amostra B. A proporção (1:2) (m/m), ou seja 1 parte de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  para 2 partes de grafita foi usada. Os experimentos são realizados empregando-se, sempre, duas amostras simultaneamente. Os pares são formados pelas amostras de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  obtidas em meio n-hexano e em meio álcool etílico. Desta forma, tem-se os experimentos realizados concomitantemente com I e II quando se tratar de amostras puras e, A e B quando se referir as amostras misturadas com grafita.

As condições de calcinações envolvem temperatura, atmosfera e duração da calcinação. O tempo é considerado após atingir a temperatura pré-estabelecida. A taxa de aquecimento, para todos os casos, é de 10°C/min e as amostras são retiradas do forno após o resfriamento. O fluxo de  $\text{N}_2$  é controlado em torno de 0,6NL/min. Nas calcinações em atmosfera de  $\text{N}_2$  usa-se navícula de grafita, porém as amostras A-B precisam de uma segunda calcinação para eliminar carbono livre na mistura, desta forma, faz-se calcinações em ar a 690°C durante 4 horas em navícula de alumina. Para cada

dupla de compostos estabelece-se as condições de calcinação e os produtos resultantes são identificados por difratometria de raios-X. Os espectros são obtidos na região de  $2\theta$  variando de 0 a 80 grau.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A- Identificação dos compostos por difratometria de raios-X.

Baseados nos estudos termogravimétricos<sup>(6)</sup> verifica-se que a maior perda de massa de qualquer uma das quatro amostras em estudo ocorre até 400°C, sendo assim calcina-se as amostras I e II em atmosfera de N<sub>2</sub> a 400°C por 5h. Observa-se então, que no decorrer do experimento, ocorre liberação de vapores, onde parte deles é coletada em um frasco com água destilada e parte se condensa nas paredes do tubo introduzido no forno. A análise por difratometria de raios-X do material condensado indica a formação do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. O espectro das amostras I e II, apresentam um pico de estrutura amorfa na região de  $2\theta$  de 15 a 30°.

Essas mesmas amostras são calcinadas a 1300°C por 2h em atmosfera de N<sub>2</sub>, onde obtém-se para a amostra I o espectro apresentado na Figura 1. Obtém-se SiO<sub>2</sub> nas fases quartzo e cristobalita. A amostra II apresenta resultado semelhante, conforme pode ser verificado pelo espectro da Figura 2.

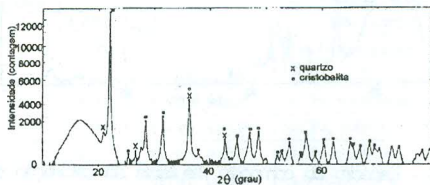


Figura 1- Espectro do composto resultante da calcinação a 1300°C por 2h em atmosfera de N<sub>2</sub> do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, obtido em meio n-hexano. Identificação por difratometria de raios-X: quartzo e cristobalita.

As amostras são agora misturadas com grafita na proporção de (1:2)(m/m), ou seja, uma parte de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> para duas partes de grafita e, seleciona-se uma série de temperaturas para estudo. Primeiramente calcina-se as amostras A e B a 1300°C por 2h em atmosfera de N<sub>2</sub>, seguida de uma segunda calcinação para eliminação de carbono livre, obtém-se como resultado para a amostra A o espectro da Figura 3. A partir do espectro identifica-se uma mistura dos compostos Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nas fases α e β. Nas mesmas condições de calcinações para a amostra B, obtém-se o espectro da Figura 4, e os compostos resultantes são Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> e cristobalita.

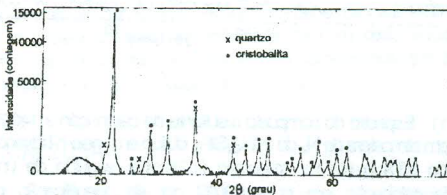


Figura 2- Espectro do composto resultante da calcinação a 1300°C por 2h em atmosfera de N<sub>2</sub> do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, obtido em meio álcool etílico. Identificação por difratometria de raios-X: quartzo e cristobalita.

Para condições de calcinações semelhantes, porém à 1400°C, obtém-se para a amostra A o espectro da Figura 5, ou seja, os compostos Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nas fases α e β. Já para a amostra B, obtém-se o espectro da Figura 6. Os compostos resultantes são Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> e α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Aumentando a temperatura de calcinação para 1450°C, obtém-se para amostra A o espectro da Figura 7, tendo o SiO<sub>2</sub> na fase quartzo e o α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, enquanto que a amostra B, espectro Figura 8, tem-se SiO<sub>2</sub> na fase quartzo, e uma mistura de α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

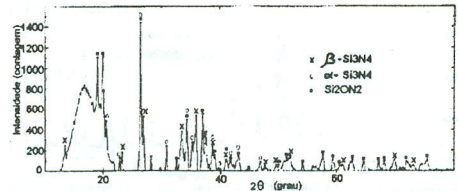


Figura 3 - Espectro do composto resultante da calcinação a 1300°C por 2h em atmosfera de N<sub>2</sub> do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, obtido em meio n-hexano e misturado com grafita na proporção (1:2)(m/m), seguido de uma segunda calcinação em ar a 690°C por 4h. Identificação por difratometria de raios-X: Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>, α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

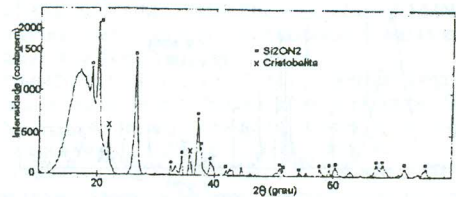


Figura 4 - Espectro do composto resultante da calcinação a 1300°C por 2h em atmosfera de N<sub>2</sub> do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, obtido em meio álcool etílico e misturado com grafita na proporção (1:2)(m/m), seguido de uma segunda calcinação em ar a 690°C por 4h. Identificação por difratometria de raios-X: Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>, cristobalita.

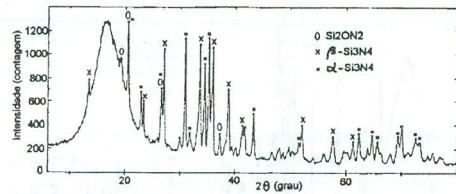


Figura 5 - Espectro do composto resultante da calcinação a 1400°C por 2h em atmosfera de N<sub>2</sub> do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, obtido em meio n-hexano e misturado com grafita na proporção (1:2)(m/m), seguido de uma segunda calcinação em ar a 690°C por 4h. Identificação por difratometria de raios-X: Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Calcinado o material em dois patamares, o primeiro com 2h de duração a 1000°C e o segundo a 1300°C por 2h ambos em atmosfera de N<sub>2</sub> e posterior eliminação do carbono livre, conforme procedimento anterior, obtém-se para a amostra A o espectro da Figura 9, onde se identifica os compostos SiO<sub>2</sub> forma cristobalita,

$\text{Si}_2\text{ON}_2$  e  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . A amostra B fornece o espectro da Figura 10 onde obtêm-se os mesmos compostos da amostra A.

Calcinando a  $1400^\circ\text{C}$  por 5 horas e mantendo-se as demais condições, tem-se os espectros resultantes apresentados na Figura 11 para a amostra A e Figura 12 para amostra B. Obtêm-se tanto para a amostra A como para a B,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  na fase  $\alpha$  e  $\beta$ , sendo a fase  $\alpha$  predominante; porém a amostra A apresenta um grau maior de amorfidade.

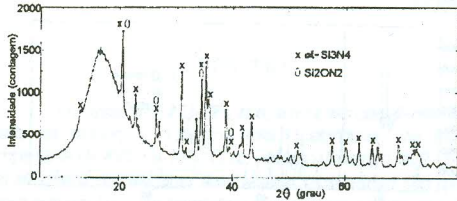


Figura 6 - Espectro do composto resultante da calcinação a  $1400^\circ\text{C}$  por 2h em atmosfera de  $\text{N}_2$  do  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , obtido em meio álcool etílico e misturado com grafita na proporção (1:2)(m/m), seguido de uma segunda calcinação em ar a  $690^\circ\text{C}$  por 4h. Identificação por difratometria de raios-X:  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  e  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

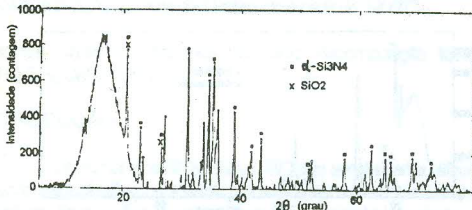


Figura 7 - Espectro do composto resultante da calcinação a  $1450^\circ\text{C}$  por 2h em atmosfera de  $\text{N}_2$  do  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , obtido em meio n-hexano e misturado com grafita na proporção (1:2)(m/m), seguido de uma segunda calcinação em ar a  $690^\circ\text{C}$  por 4h. Identificação por difratometria de raios-X:  $\text{SiO}_2$ , quartzo e  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

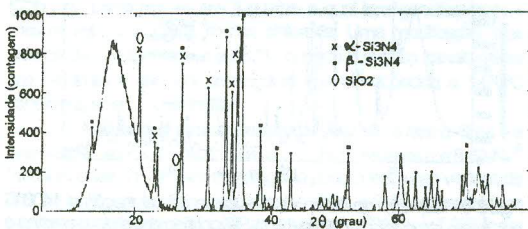


Figura 8 - Espectro do composto resultante da calcinação a  $1450^\circ\text{C}$  por 2h em atmosfera de  $\text{N}_2$  do  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , obtido em meio álcool etílico e misturado com grafita na proporção (1:2)(m/m), seguido de uma segunda calcinação em ar a  $690^\circ\text{C}$  por 4h. Identificação por difratometria de raios-X:  $\text{SiO}_2$ , quartzo,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

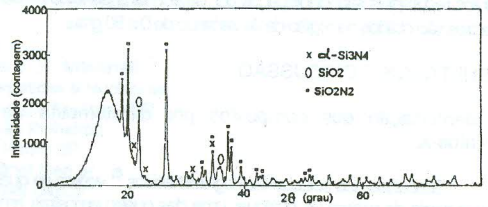


Figura 9 - Espectro do composto resultante da calcinação do  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , obtido em meio n-hexano e misturado com grafita na proporção (1:2)(m/m) em dois palanques, a  $1000^\circ\text{C}$  por 2h e a  $1300^\circ\text{C}$  por 2h em atmosfera de  $\text{N}_2$ . O excesso de grafita é eliminado pela calcinação em ar a  $690^\circ\text{C}$  por 4h. Identificação por difratometria de raios-X:  $\text{SiO}_2$ , cristobalita,  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  e  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

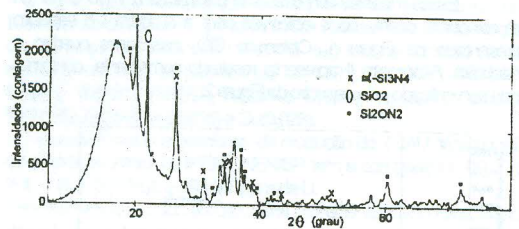


Figura 10 - Espectro do composto resultante da calcinação do  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , obtido em meio álcool etílico e misturado com grafita na proporção (1:2)(m/m) em dois palanques; a  $1000^\circ\text{C}$  por 2h e a  $1300^\circ\text{C}$  por 2h em atmosfera de  $\text{N}_2$ . O excesso de grafita é eliminado pela calcinação em ar a  $690^\circ\text{C}$  por 4h. Identificação por difratometria de raios-X:  $\text{SiO}_2$ , cristobalita,  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  e  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

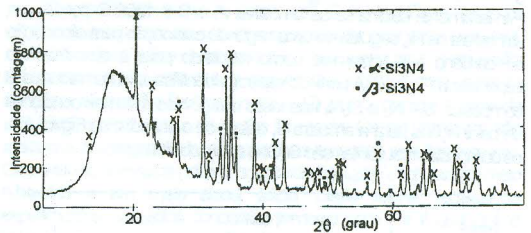


Figura 11 - Espectro do composto resultante da calcinação a  $1400^\circ\text{C}$  por 5h em atmosfera de  $\text{N}_2$  do  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , obtido em meio n-hexano e misturado com grafita na proporção (1:2)(m/m), seguido de uma segunda calcinação em ar a  $690^\circ\text{C}$  por 4h. Identificação por difratometria de raios-X:  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (fase  $\alpha$  predominante).

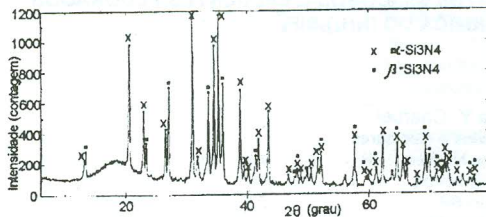


Figura 12- Espectro do composto resultante da calcinação a 1400°C por 5h em atmosfera de N<sub>2</sub> do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, obtido em meio álcool etílico e misturado com grafita na proporção (12)(m/m), seguido de uma segunda calcinação em ar a 690°C por 4h. Identificação por difratometria de raios-X: α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (fase α predominante).

A Tabela I apresenta um resumo de todos os experimentos referentes aos tratamentos térmicos realizados com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

TABELA I - Compostos resultantes das calcinações do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> em diferentes condições. Identificação por Difratometria de Raios-X.

Tipo de amostra	Condições de calcinações	Composto identificado por difratometria de raios-X
I	1300°C, N <sub>2</sub> , 2h	Cristobalita e quartzo
II	1300°C, N <sub>2</sub> , 2h	Cristobalita e quartzo
A	1300°C, N <sub>2</sub> , 2h, elim. grafita*	Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> , α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
B	1300°C, N <sub>2</sub> , 2h, elim. grafita*	Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> e cristobalita
A	1400°C, N <sub>2</sub> , 2h, elim. grafita*	Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> , α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
B	1400°C, N <sub>2</sub> , 2h, elim. grafita*	Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> e α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
A	1450°C, N <sub>2</sub> , 2h, elim. grafita*	Quartzo e α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
B	1450°C, N <sub>2</sub> , 2h, elim. grafita*	Quartzo, α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
A	1000°C, N <sub>2</sub> , 2h (1ª Pat.), 1300°C, N <sub>2</sub> , 2h (2ª Pat.) - elim. grafita*	Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> , cristobalita e α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
B	1000°C, N <sub>2</sub> , 2h (1ª Pat.), 1300°C, N <sub>2</sub> , 2h (2ª Pat.) - elim. grafita*	Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> , cristobalita e α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
A	1400°C, N <sub>2</sub> , 5h, elim. grafita*	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
B	1400°C, N <sub>2</sub> , 5h, elim. grafita*	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

\* Elim. grafita: 2ª etapa do tratamento térmico, onde calcina-se o produto resultante da primeira calcinação a 690°C por 4h em ar.

Apesar do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> tanto em n-hexano como em álcool etílico apresentarem espectros semelhantes por difratometria de raios-X<sup>(6)</sup>, verifica-se pela Tabela I que nem sempre se obtêm os mesmos compostos quando calcinados em condições análogas ou ainda quando iguais, por exemplo, α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtidos a 1400°C por 5 h, observa-se um grau de amorficidade maior em meio n-hexano que em meio álcool etílico e, essa é uma característica que pode vir comprometer as propriedades do composto.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> pode ser utilizado como material precursor para obtenção de SiO<sub>2</sub>, α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A princípio, pretendia-se obter Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir

do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> sem a adição de grafita, porém verifica-se que a presença de carbono reduz a probabilidade de oxidação do composto original durante as calcinações, evitando a formação de óxidos e oxinitretos de silício. Em estudos futuros, pretende-se encontrar uma relação temperatura/tempo de calcinação ideal na obtenção do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e SiO<sub>2</sub>.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Laboratório de Difratometria de Raios-X do IPEN/CNEN/SP.

REFERÊNCIAS

- (1) GREENWOOD N.N. AND EARNSHAW - Chemistry of the Elements. 1984. Pergamon Press.
- (2) BAILLAR JR. J.C., EMELIUS H. J., NYHOLM R. AND TROTMAN-DICKENSON. 1973 (Vol. 1) Pergamon Press.
- (3) REIMANIS I.E., SUEMATSU H., MITCHELL T. E. AND PETROVIC J. J. - Mechanical Properties of Single-Crystal α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. J. Am. Ceram. Soc., 79(8), 2065-73 (1996).
- (4) JENNINGS H.M., EDWARDS J. O. AND RICHMAN M.H., Molecular Structure, Microstructure, Macrostructure and Properties of Silicon Nitride, Inorg. Chim. Acta, 20, 167-81 (1976).
- (5) MARTINELLI J.R. E CHARBEL M.Y., Síntese de Compostos de Silício a partir de Rejeitos Silíceos e Efluentes Fluorados - Síntese e Decomposição Térmica do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica (ABC) - 3 a 6/Jun/98 - Poços de Caldas - MG.
- (6) CHARBEL M.Y. E MARTINELLI J. R., Obtenção de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de Rejeitos Silíceos e Efluentes Fluorados. ANAIS 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais (CBECEMAT) - 8 a 11/Dez/96 - Águas de Lindóia - SP p.504-507.

SYNTHESIS OF SILICON COMPOUNDS FROM SILICEOUS WASTE AND FLUORATED EFFLUENT. THERMAL TREATMENT OF (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

ABSTRACT

Samples of pure and graphite added (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> were calcined for 2 hours in the range of temperature of 400°C - 1450°C in nitrogen. Samples containing graphite were further thermally treated at 690°C during 4 hours in air in order to eliminate free carbon. Different crystalline phases were identified by X-ray diffraction depending on the heat treatment conditions. Amorphous silica has been detected in all samples calcined at 400°C. Quartz, cristobalite, Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> and α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> crystalline phases have been observed only after heating above 1300°C. Both α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phases were only simultaneously observed after heating above 1400°C.

Key words: Silicon compounds, Thermal decomposition, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>.