

SÍNTESE DE NITRETO DE ALUMÍNIO POR REDUÇÃO CARBOTÉRMICA
SYNTHESIS OF THE ALUMINUM NITRIDE BY CARBOTHERMAL REDUCTION

S.R.H.M. Castanho, L.P. Barbosa, J.O.A. Paschoal

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
C.P. 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil

RESUMO

Nitreto de alumínio (AlN) tem sido utilizado na microeletrônica, principalmente, como substrato de circuitos impressos devido às suas propriedades, tais como alta condutividade térmica e elevada resistividade elétrica. Para se atingir tais propriedades, entretanto, as características específicas do material de partida na forma de pó e as condições de processamento até o produto final devem ser acompanhadas com atenção, pois podem interferir significativamente no produto final.

No presente trabalho procurou-se sintetizar o composto AlN via redução carbotérmica. O processo foi dividido nas etapas: a) condicionamento das matérias-primas, que consistiu na mistura, homogeneização e granulação dos reagentes sólidos (Al, O₂ e C); b) reação química, envolvendo a redução carbotérmica da alumina, seguida da reação de nitretação em atmosfera de nitrogênio e da eliminação do excesso de carbono por calcinação do produto ao ar; e c) desagregação do produto.

Os resultados do condicionamento das matérias-primas são apresentados, considerando-se as condições otimizadas de mistura e granulação. Os grânulos são caracterizados em função do tipo de aglomerante, densidade, porosidade e resistência mecânica à compressão.

Utilizando-se a técnica de leito expandido para as reações de redução carbotérmica, os resultados mostram que nas condições estudadas foi possível obter nitreto de alumínio com tamanho de partículas menores que 0,5µm.

ABSTRACT

Aluminum nitride (AlN) has been considered to have potential applications as an electronic substrate. It can be obtained from carbothermal reduction by the following route: a) Raw material conditioning; b) Chemical reactions such as carbothermal reduction of alumina, nitration and calcination of carbon excess, and c) breaking up of the product (AlN).

This work presents results concerning raw materials conditioning and experiments aiming the production of AlN by carbothermal reduction through the fluidized bed technique. It was found to be appropriate and resulted in the obtaintion of AlN powder with particle size smaller than 0,5µm.

I. INTRODUÇÃO

O nitreto de alumínio (AlN), devido suas propriedades intrínsecas, tais como condutividade térmica, resistividade elétrica e baixa perda dielétrica, tem despertado particular interesse em aplicações onde isolamento elétrico e dissipação de calor são importantes.

Uma das possíveis rotas para a sua obtenção é a redução carbotérmica do óxido de alumínio, segundo a reação:



Em reações dessa natureza, envolvendo sólidos e gás, o controle das características das matérias-primas bem como das variáveis de processo é de fundamental importância para se atingir um produto com as especificações cerâmicas desejáveis com um máximo de rendimento.

A mistura dos reagentes sólidos deve promover, de forma homogênea, o contato entre os mesmos evitando, contudo, a segregação ou a formação de aglomerados. Esta operação pode ser influenciada pela umidade, pelo tempo de mistura e tipo de equipamento utilizado [1].

A granulação por pelotização é uma das possibilidades para promover uma aproximação dos reagentes sólidos, sem prejudicar a interação dos mesmos com os reagentes gasosos.

Para a obtenção de nitreto de alumínio, as pelotas ou grânulos devem apresentar dimensões reduzidas (ordem de microns), poros ou canais que permitam a entrada de gases reagentes e a saída dos produtos gasosos e, ao mesmo tempo, resistência mecânica suficiente para o manuseio e estocagem.

Parâmetros como inclinação e velocidade de rotação do prato pelotizador e posição da pá raspadora são determinantes na densidade e uniformidade dimensional das pelotas. Nesta operação, o uso de aditivos ou ligantes auxilia o processo e aumenta a resistência mecânica das pelotas [2].

As reações de síntese de nitreto de alumínio por redução carbotérmica envolvem temperaturas elevadas e longos tempos de reação [3,4]. Normalmente, estas reações são realizadas em navículas ou botes com fluxo de gás somente na superfície da massa de pó, que, de certa forma, dificulta a interação gás/sólido. Por outro lado, comprovadamente, as reações entre sólidos e gases apresentam maior rendimento em menor tempo quando realizadas em leito expandido ou fluidizado [5]. Adicionalmente, os processos de redução carbotérmica sempre apresentam carbono residual que pode ser minimizado controlando-se algumas variáveis do leito.

O objetivo do presente trabalho foi o de desenvolver um estudo visando a otimização das condições de homogeneização e pelotização das matérias primas, eliminação da etapa de estabilização das micropelotas, a adequação do processo em leito expandido para obtenção de AlN e a eliminação do carbono residual.

II. METODOLOGIA

Os reagentes utilizados para o estudo foram alumina (Al, Alcoa); grafita (Gracil), nitrogênio (SS, W.Martins), açúcar (comercial) e álcool polivinílico (q.p., Qeel Inc.). As suas principais características são apresentadas na Tabela I.

O diagrama de blocos da figura 1 apresenta as principais etapas do processo.

As condições de preparação da mistura e dos grânulos ou micropelotas utilizadas neste trabalho e otimizadas em estudos anteriores [6,7] são apresentadas na Tabela II.

As micropelotas preparadas com alumina, grafite e açúcar foram estabilizadas a 600°C por 4 horas.

TABELA I - Características dos reagentes utilizados para obtenção de nitreto de alumínio

Reagente	Impurezas (ppm)			Tamanho partículas (μm)	Superfície específica (m^2/g)	Densidade (g/cm^3)
	Ca	Fe	Si			
Al_2O_3	500	400	400	1,8	$2,6 \pm 0,2$	3,98
C	-	10^4	400	6,8	$4,4 \pm 0,1$	2,25

Para a pelletização dos reagentes utilizou-se dois tipos de ligantes: açúcar e álcool polivinílico (PVOH). As micropelotas de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{açúcar}$ (ACA) e de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{PVOH}$ (ACPV) foram caracterizadas, determinando-se as densidades solta e batida, porosidade e resistência mecânica à compressão.

As reações de síntese de nitreto de alumínio foram realizadas a 1500 e a 1650°C por 1 hora com vazão de nitrogênio de 0,2L/min, utilizando-se um forno de indução (HWG) e um reator de grafite desenvolvido para operação em leito expandido. Um desenho esquemático do arranjo experimental é apresentado na figura 2.

TABELA II - Condições utilizadas para granulação dos reagentes sólidos

Mistura	Reagente	$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{C} + 2:1$, em peso	
	Tambor rotativo	tempo: 4 horas	
Granulação	Pelotizador	inclinação do prato velocidade rotação burrifador	45° 30 rpm manual
	Secagem	Temperatura: 80°C Tempo: 12 horas	
	Aditivos	Açúcar: 12% em peso PVOH, sol. aq. 10%	

Os produtos da reação foram identificados por difração de raios X. A redução do teor de carbono no nitreto de alumínio foi observada pela variação de massa com a temperatura por termogravimetria e por tratamentos térmicos em forno tipo mufla em temperaturas entre 600 e 900°C por tempo de 1 a 7 horas. As fases resultantes, após os tratamentos, foram identificadas por difratometria de raios X. O tamanho de partículas foi determinado por microscopia eletrônica de varredura e a superfície específica por BET.

III. RESULTADOS

Os resultados da caracterização das micropelotas são apresentados na Tabela III. Eles indicam que as micropelotas preparadas com PVOH apresentaram os melhores resultados de densidade, porosidade e resistência mecânica.

Nos testes de redução carbotérmica observou-se, quando realizados a 1650°C/1 hora, a formação de AlN em todas as corridas. Por outro lado, a 1500°C/1 hora não se observou a formação desse produto. Na figura 3 apresenta-se os resultados de difração de raios X a partir dos produtos obtidos a 1650°C/1 hora.

Observa-se que, a partir da mistura ACA (açúcar), após reação, o teor de carbono residual é maior quando comparado à mistura ACPV (PVOH). Também foram identificados, a partir da mistura ACA, as fases AlON e Al_2O_3 , ambas em pequena concentração.

TABELA III - Resultados de densidade aparente (solta e batida), porosidade e resistência à compressão de micropelotas

Tipo de aglomerante		Açúcar	PVOH
Densidade solta	g.cm ⁻³	0,846	0,779
	% *	24,96	22,98
Densidade batida	g.cm ³	1,066	0,900
	%	31,45	26,55
Porosidade	%	47,81	55,25
Resistência à compressão	kgf.cm ⁻²	1,8	3,1

(*) relativa à densidade calculada para a mistura $Al_2O_3 + C$ (3,39g/cm³)

Para o estudo da redução do teor de carbono no AlN foram realizados ensaios termogravimétricos ao ar e os resultados são mostrados na figura 4. Observa-se uma contínua redução da massa até 600°C, mantendo-se constante acima desta temperatura. Essa variação de massa é mais acentuada no intervalo de 400 a 500°C, provavelmente decorrente da eliminação do carbono por oxidação. Fazendo-se um tratamento térmico do AlN (mistura ACA) a 600°C por 6 horas observou-se que, nestas condições, o carbono residual ainda não é totalmente eliminado (figura 5a). Quando realizado a 700°C por 2 horas (figura 5b) observa-se uma redução do teor residual de carbono e a 800°C por 5 horas (figura 5c) o carbono é totalmente eliminado, porém observa-se indícios de oxidação do AlN pelo aparecimento do Al_2O_3 . Contudo, no AlN obtido a partir da mistura ACPV, após tratamento a 700°C por 2 horas (figura 5d) não foi identificado carbono residual.

A figura 6 apresenta as micrografias obtidas a partir de AlN calcinado a 700°C por 2 horas. Não se observa diferenças significativas entre os grânulos resultantes das misturas ACA (figura 6a) e ACPV (figura 6b). O tamanho médio das partículas e os valores de superfície específica determinados a partir dos pós são, respectivamente:

a) mistura ACA:

tamanho médio: $(0,4 \pm 0,1)\mu m$
superfície específica: 2,9 m²/g

b) mistura ACPV:

tamanho médio: $(0,5 \pm 0,1)\mu m$
superfície específica: 3,6 m²/g

IV. CONCLUSÕES

A técnica de leito expandido utilizada para a redução carbotérmica da alumina visando a obtenção de nitreto de alumínio foi adequada, permitindo a síntese de pós com tamanho de partículas menores que 0,5µm e baixo teor de carbono.

Os aglomerantes utilizados na pelotização dos reagentes sólidos parecem não interferirem significativamente na qualidade do produto final. Contudo, o

uso do álcool polivinílico se mostrou mais adequado para o processo, e o produto resultante da mistura $Al_2O_3 + C + PVOH$, apresentou maior facilidade para remoção do carbono residual.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HOGG, R. Grinding and mixing of nonmetallic powders. Am. Ceram. Soc. Bull. 60(2):206-220, 1981.
- [2] LYNE, C.W.; JOHNSTON, H.G. The section of pelletisers; Powder Technol., 29:211-216, 1981.
- [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] SHEPPARD, L.M. Aluminum Nitride: A versatile but Challenging Material; Ceram. Bull. 69(11):1801-12, 1990.
- [5] MOROOKA, S.; OKUDO, T.; KUSAKABE, K. Recent work on fluidized bed processing of fine particles as advanced materials.; Powder Technology, 63:105-112, 1990.
- [6] CASTANHO, S.R.H.M.; BARBOSA, L.P.; SEO, E.S.M.; PASCHOAL, J.O.A. Condição- namento das matérias primas para a obtenção de nitreto de alumínio. In: Associação Brasileira de Metais. Tratamentos de minérios e hidrometalurgia: anais do XIV Encontro Nacional de... realizado em Salvador, 9-12 setembro, 1990. Salvador 1990. v.2. p.1167-81.
- [7] CASTANHO, S.R.H.M.; BARBOSA, L.P.; PASCHOAL, J.O.A. Efeito de aglomerantes na obtenção de nitreto de alumínio. Trabalho submetido a aprovação para publicação na Associação Brasileira de Metais. Tratamento de minérios e hidrometalurgia: anais do XV Encontro Nacional de... a ser realizado em São Lourenço, MG, 13-16, setembro, 1992.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro, ao Elcio C. Camargo pelo auxílio no desenvolvimento experimental deste trabalho e a Sueli Tavares Venancio pela datilografia.

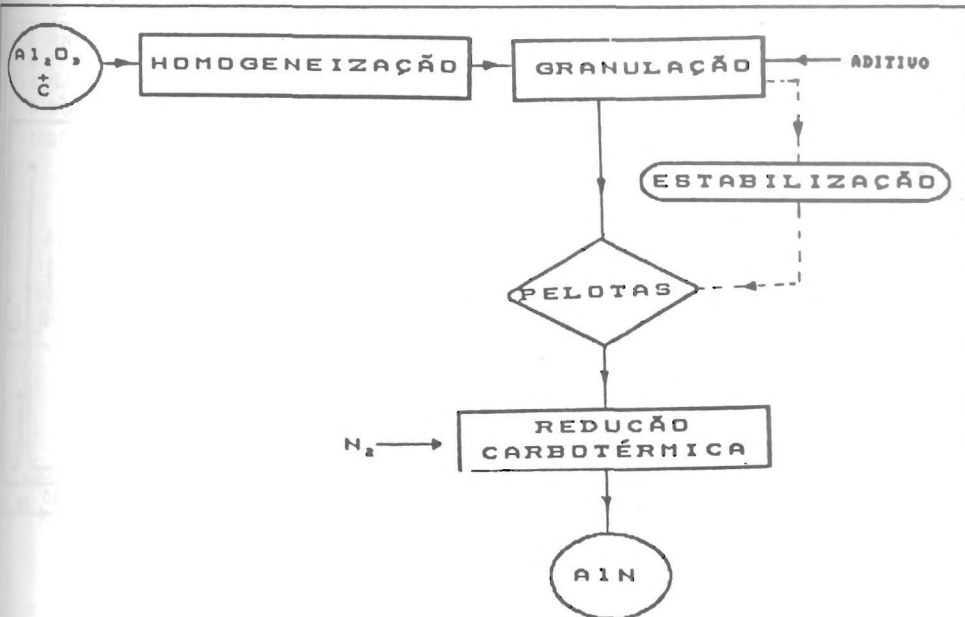


FIGURA 1 - Diagrama de blocos do processo de obtenção de AlN por redução carbotérmica

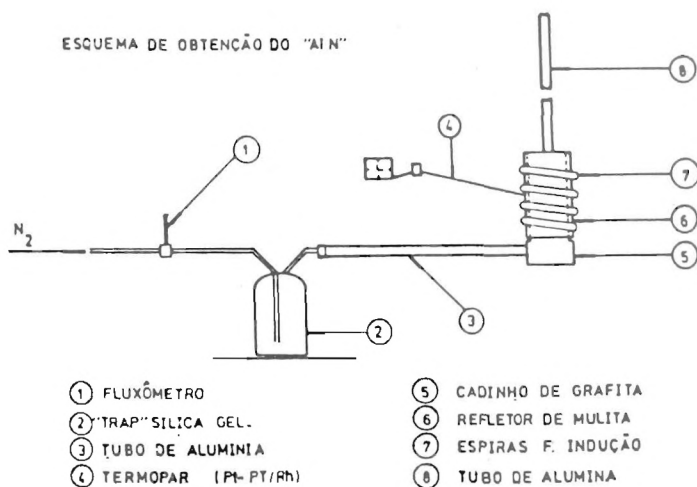


FIGURA 2 - Desenho esquemático do arranjo experimental para síntese de AlN por redução carbotérmica

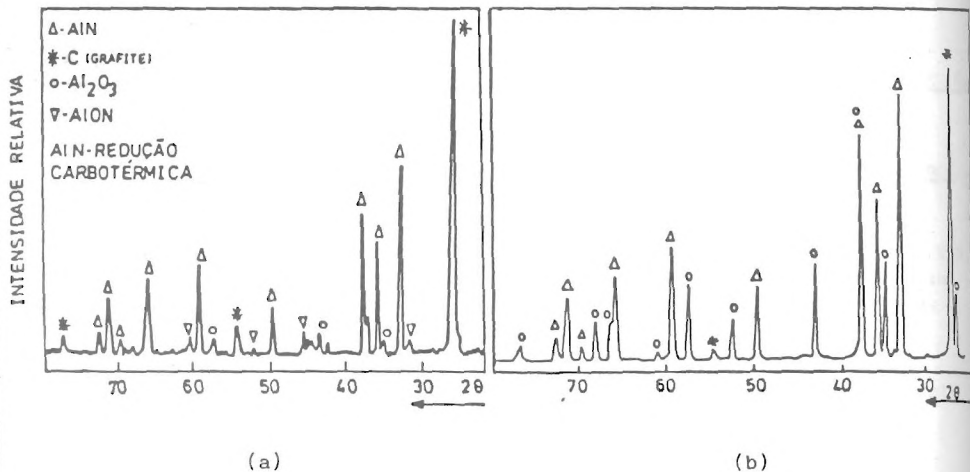


FIGURA 3 - Difratogramas de amostras dos produtos obtidos após as reações de redução carbotérmica a partir das misturas: (a) ACA; (b) ACPV

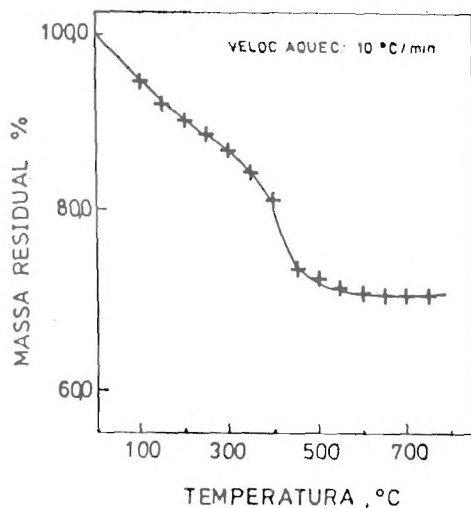
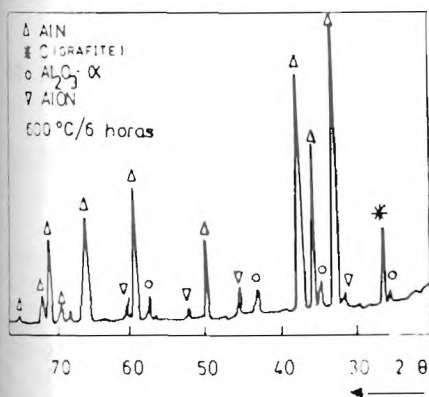
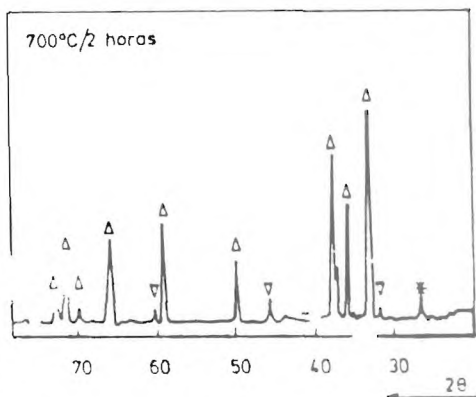


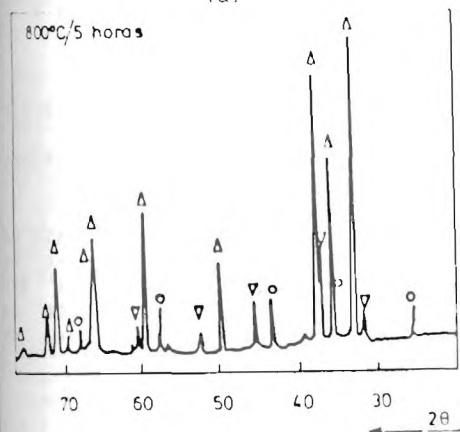
FIGURA 4 - Variação de massa com o aumento da temperatura do nitrato de alumínio com carbono



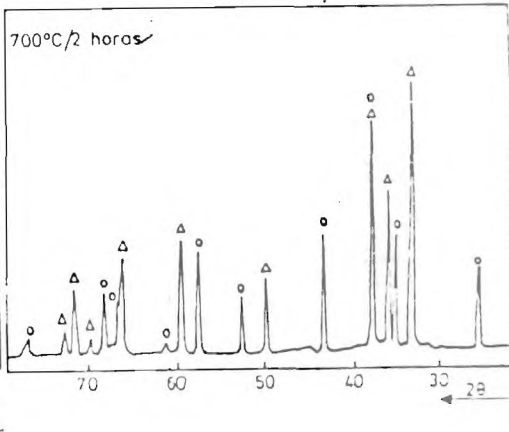
(a)



(b)

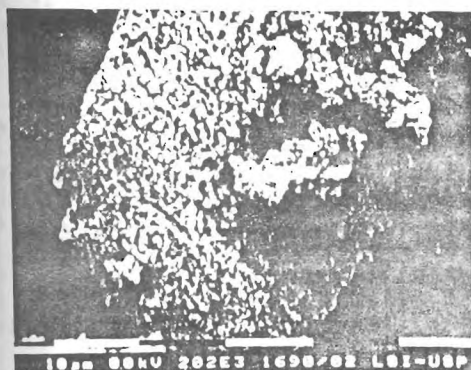


(c)

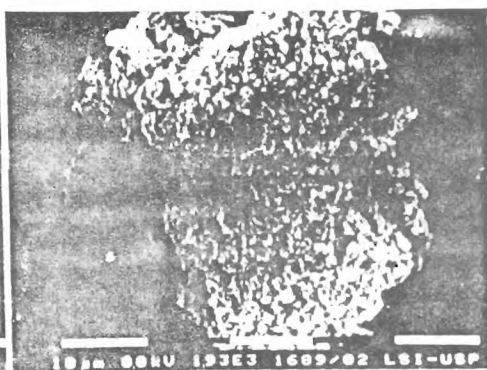


(d)

FIGURA 5 - Difratoformas de amostras de AlN (ACA), após tratamentos térmicos: (a) 600°C/6 horas; (b) 700°C/2 horas; (c) 800°C/5 horas e (d) AlN (ACP) a 700°C/2 horas.



(a)



(b)

FIGURA 6 - Micrografias dos pós de AlN, obtidos a partir das misturas: (a) $Al_2O_3 + C + \text{açúcar}$; (b) $Al_2O_3 + C + \text{PVH}$