

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

José. C.. Rocha<sup>1</sup>, Elza S. Coelho<sup>1</sup>, Roberto A. Maia<sup>1</sup> e Ana H. Bressiani<sup>2</sup>

1- Instituto Nacional de Tecnologia - INT

2- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

Av. Venezuela. 82/603 Travessa R, 400,  
Rio de Janeiro. R.J. Cidade Universitária,  
CEP 20.081-310 05508, São Paulo, S.P.

**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. Neste trabalho foi estudada a influência dos principais parâmetros associados à cinética do método da redução carbotérmica usando a abordagem estatística de Plackett-Burman e produzidos pós de diferentes composições de fases. Os resultados mostraram que os parâmetros que mais influenciaram a cinética de reação foram a temperatura, o tempo, fluxo de  $\text{N}_2$ , áreas superficiais da sílica e do carbono; tendo sido possível produzir pós com 96%  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e 4%  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , com tamanho médio de partícula menor que  $2\mu\text{m}$  e morfologia tipo bastonete de razão de aspecto baixa.

## 1.-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 tetracloreto de silício e a amônia.

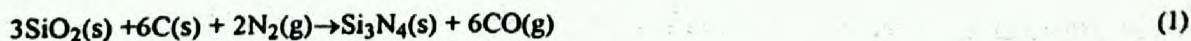
Dos métodos citados, o da redução carbotérmica é um dos mais promissores tendo em vista a obtenção de pós de elevada qualidade a preço competitivo.

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.

## 2.-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.

A redução carbotérmica e nitretação de uma mistura intimamente misturada de sílica e carbono permite a obtenção de um pó de nitreto de silício composto principalmente da fase alfa<sup>1,2,3</sup>. A reação característica do método ( equação 1) é complexa em virtude da ocorrência de reações intermediárias e da formação simultânea de oxinitreto de silício e carbeto de silício.



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.

Tabela I - Características dos pós de nitreto de silício obtidos pelo método da redução carbotérmica da sílica e nitretação<sup>4</sup>

Fabricante	Impurezas	SiO <sub>2</sub>	Área Superf.	Densidade	Fases	Tamanho de Grão
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

### 3.-METODOLOGIA

#### 3.1-PRIMEIRO CONJUNTO DE EXPERIMENTOS-ESTUDO ESTATÍSTICO DA SIGNIFICÂNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A CINÉTICA DE REAÇÃO

Nesta etapa do trabalho, procurou-se identificar utilizando-se a Abordagem Estatística de Plackett-Burman<sup>9</sup>, quais variáveis efetivamente influenciavam a cinética da reação<sup>10</sup>.

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

Tabela II- Características das matérias primas utilizadas nos experimentos

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	-	-	Ca, Mg, Si, Fe	Ca, Mg,	
- traços	Mg	Mg	Al, Ti, Mn, Cu	Si, Fe, Al, Mn, Cu	
Análise química	-	-	Fe=0,53%	Fe=0,08%	H <sub>2</sub> O < 2ppm O <sub>2</sub> < 1 ppm
Fases Cristalinas	amorfo	amorfo	amorfo	amorfo	-

Para a realização dos experimentos utilizou-se um sistema reacional composto por um reator tubular horizontal, montado em um forno de câmara até 1600°C, com fluxo de gás passante ao suporte de reação.

A Tabela III apresenta os níveis + (valor da variável mais favorável) e - (valor da variável menos favorável) consideradas no planejamento dos experimentos. O produto de reação foi caracterizado por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura.

Tabela III - Valores (+) e (-) das variáveis escolhidas para o primeiro conjunto de experimentos

Ordem	Variável	Nível	
		+	-
A	Tempo(h)	5	3
B	Temperatura(°C)	1525	1475
C	Fictícia 1	0	0
D	Razão C/SiO <sub>2</sub> (mol/mol)	7	2
E	Tipo de suporte	grafite	alumina
F	Área superficial da sílica (m <sup>2</sup> /g)	380	200
G	Fictícia 4	0	0
H	Fração granulométrica do pó(mesh)	400	200
I	Uso de semente(%)	1	0
J	Fictícia 2	0	0
K	Fictícia 3	0	0
L	Fictícia 5	0	0
M	Vazão de N <sub>2</sub> (NL/min)	1,25	0,25
N	Forma de mistura	úmida	seco
O	Área superficial do carbono(m <sup>2</sup> /g)	639	415

Após a identificação das variáveis que significativamente influenciavam a cinética de reação foi realizado um segundo conjunto de experimentos, com o objetivo de estudar o efeito de cada variável isoladamente.

### 3.2-SEGUNDO CONJUNTO DE EXPERIMENTOS -ESTUDO DO EFEITO ISOLADO DAS PRINCIPAIS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A CINÉTICA DE REAÇÃO

Nesta fase do trabalho as matérias primas utilizadas foram as sílicas tipos A e B e o carvão tipo B, 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. O nitrogênio foi o mesmo anteriormente utilizado e o cadinho de reação foi de grafite grau nuclear tratado termicamente a 2100°C para eliminação de impurezas porventura existentes.

Pelo fato do sistema reacional utilizado no primeiro conjunto de experimentos ser intrinsecamente de baixa conversão, utilizou-se nesta fase do trabalho um sistema composto por um reator vertical, montado em um forno tubular vertical até 2500°C, com gás insuflado sob o cadinho de reação.

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 resultados foram avaliados da mesma forma que a utilizada no primeiro conjunto de experimentos.

## 4.-RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1- PRIMEIRO CONJUNTO DE EXPERIMENTOS

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 raias 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>. A Tabela IV resume os resultados encontrados.

Os efeitos das variáveis e as significâncias relativas são apresentadas na Tabela V, considerando-se como variável de controle o  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Tabela IV- Fases presentes nos produtos obtidos

Exp.	Fases presentes (%)						
	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	$\beta$ -SiC	$\alpha$ -SiC	Amorfa
01	-	43	37	-	-	-	19,28
02	86	7	-	-	-	-	7
03	73	-	12	-	-	-	14
04	10	-	84	6	-	-	-
04	78	-	-	-	-	-	22
06	-	-	85	-	-	-	15
07	-	-	-	-	-	-	100
08	53	16	20	-	-	-	11
09	-	-	-	-	-	-	100
10	43	-	-	-	57	-	-
11	-	-	87	-	-	-	13
12	3	3	93	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-	100
14	-	-	-	-	-	89	11
15	-	-	-	-	-	84	14
16	-	-	100	-	-	-	-

Tabela V- Dados estatísticos da abordagem de Plackett-Burman

Variável	Efeito	t(sig.estatística)	Signif. relativa(%)
Tempo	+13,06	1,99	94,7
Fictícia 1	-8,65	1,32	*
Temperatura	+29,38	4,48	>99,5
C/SiO <sub>2</sub>	-5,36	0,82	*
Suporte	+14,32	2,19	95,8
Fictícia 4	+8,13	1,24	*
Ar. Superf. SiO <sub>2</sub>	-21,68	3,31	98,9
Fr. Gran. pó	+9,39	1,43	*
Fictícia 2	-0,31	0,05	*
Semente	-17,08	2,61	97,6
Vazão N <sub>2</sub>	-20,42	3,12	98,5
Fictícia 3	-8,55	1,31	*
Fictícia 5	+0,95	0,15	*
Forma da mistura	+20,85	3,18	98,7
Ar. Superf. Carbono	+29,28	4,47	>99,5

(\*) Os valores de significância estatística são mostrados para níveis maiores que 90%.

Os resultados de conversão a  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> são consistentes com os observados por outros autores<sup>12-15</sup>. A maior significância das variáveis tempo e temperatura é explicável pelo fato do processo de síntese ser termicamente ativado. A influência da vazão do gás se justifica uma vez que, além de atuar como elemento de reação o nitrogênio atua como gás de arraste dos produtos voláteis formados, SiO, CO, CO<sub>2</sub>, o que altera as condições de equilíbrio do sistema Si-O-N-C. A influência da forma de mistura e das áreas superficiais da sílica e do carbono são explicáveis uma vez que estas variáveis alteram o número de sítios ativos de reação Si/C e conseqüentemente o equilíbrio de fases. O forte efeito da adição de semente de nitreto de silício sobre a cinética de reação é creditado ao fato do reator utilizado -horizontal- ser de baixa conversão. Assim, a prévia existência de sítios de nitreto de silício favoreceu a conversão.

## 4.2- SEGUNDO CONJUNTO DE EXPERIMENTOS

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

O efeito da temperatura sobre a cinética de reação é apresentado na Tabela VI para o carvão utilizado no estado como recebido e após purificação, utilizando-se a sílica B.

Tabela VI- Efeito da temperatura sobre a cinética de reação( t=5h, C/SiO<sub>2</sub>=8, V<sub>g</sub>=2,5NI/min, sílica tipo B).

T (°C)	Fases (%)	T (°C)	Fases (%)	T (°C)	Fases (%)
CARVÃO ORIGINAL				CARVÃO PURIFICADO	
1550	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 6 SiC - 94	1475	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 89 $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 11	1525	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 9 $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -83 SiC - 8
1525	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 12 $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 14 SiC - 74	1450	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O - 84 $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 7 Cristobal - 8 $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 1	1500	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -84 $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -10 SiC -6
1500	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 13 $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 87	1425	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O - 70 Cristobal -30	1475	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -94 $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -6 SiC -1
1475	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 89 $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 11	1400	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O - 60 Cristobal -40	1450	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -3 $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -32 Cristobal -49 Amorfa-16

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 VII.

Pode ser observado dos resultados da Tabela VII que utilizando-se como matéria prima o carvão no estado como recebido, o efeito da temperatura sobre o  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  é de tal ordem que inibe tanto a nucleação da fase a temperaturas menores que  $1475^\circ\text{C}$  quanto limita o crescimento pelo favorecimento de fases concorrentes como o  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e SiC, que é extremamente favorecida. Por outro lado, a síntese com a utilização do carvão purificado, favorece sobremaneira o  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , inibindo completamente a formação de fases como o  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  e limitando o crescimento da fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e SiC. A temperatura de máximo favorecimento da fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  foi  $1475^\circ\text{C}$ .

Tabela VII- Efeito da temperatura sobre a cinética de reação ( $t=5\text{h}$ ,  $C/\text{SiO}_2=8$ ,  $V_g=2,5\text{NI}/\text{min}$ , sílica tipo A)

T ( $^\circ\text{C}$ )	Fases (%)
1525	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ - 63 SiC - 37
1500	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ - 78 SiC - 22
1475	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ - 94 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ - 6%
1450	Cristob - 8 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ - 92

Com a utilização da sílica tipo A ( Tabela VII ), foi possível obter um produto com características iguais, em termos de composição de fases, ao da sílica tipo B, para a temperatura de  $1475^\circ\text{C}$ . 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.

#### 4.2.2. Efeito do Tempo

O efeito do tempo sobre a cinética de reação foi estudado na temperatura de  $1475^\circ\text{C}$ ,  $C/\text{SiO}_2$  igual a 8, vazão de gás de  $2,5\text{ NI}/\text{min}$  e a sílica foi a tipo B. Os resultados são mostrados na Tabela VIII.

Tabela VIII - Efeito do tempo sobre a cinética de reação

Fases(%)	Tempo (h)				
	1	2	3	4	5
$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	11	25	63	93	94
$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	**	1	4	6	6
SiC	1	**	**	**	**
cristobalita	38	37	29	-	-
amorfa	50	37	4	1	-

(\*\*) percentual de fase < 1%

Os resultados da Tabela VIII confirmam 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.

#### 4.2.3-Efeito da Vazão de Gás

O efeito da variação da vazão de nitrogênio sobre a cinética de reação é mostrado na Tabela IX. 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 IX- 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
α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	27	70	94	93
β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2	10	6	7
α-SiC	-	**	-	-
crystalita	45	19	0	0
amorfa	26	0	0	0

(\*\*) percentual de fase < 1%

### 4.3-Estudo Morfológico

A morfologia dos produtos de reação do primeiro e segundo conjuntos de experimentos, analisadas por microscopia eletrônica de varredura mostrou que o α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi do tipo colunar, com tamanho de partícula menor que 2μm e razão de aspecto menor que 2, conforme pode ser visto na figura 1. Esse tipo de morfologia é a usualmente reportada na literatura.

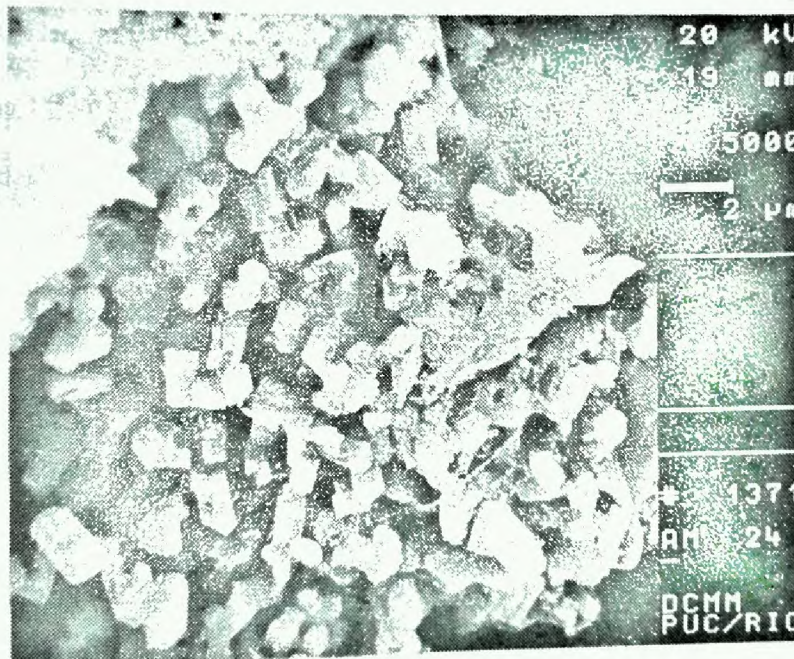


Figura 3- Fotomicrografia do pó de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtido: T=1475°C, C/SiO<sub>2</sub>=8, t=5h, sílica tipo B, carvão purificado. MEV.

### CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permite-nos concluir que foi possível a obtenção de pós de nitreto com características semelhantes aos produtos comerciais. Observou-se estrita concordância entre os resultados apontados no primeiro conjunto de experimentos e o segundo conjunto de experimentos, aonde as variáveis identificadas como de maior significância foram sistematicamente estudadas

### 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  $\alpha$  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) CASSA, J.C.S., Seleção de variáveis de processo e programação de experimentos pela abordagem estatística de Plackett-Burman. I Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo-SP, 1976.
- (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).