



OBTENÇÃO DE NITRETO DE SILÍCIO AMORFO PELO PROCESSO EM REAÇÃO FASE VAPOR

R. Chiba; M. Andreoli; E.S.M. Seo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
C.P. 11049, Pinheiros, CEP 05499-970, São Paulo, S.P.
E-mail: esmiyseo@ipen.br

RESUMO

Apresenta-se neste trabalho uma contribuição ao estudo de síntese de nitreto de silício à partir de palha de arroz, cuja matéria prima é um subproduto da agricultura, que contém em sua composição, principalmente a sílica e carbono oriundo da degradação térmica de cadeias celulósicas. A possibilidade de se obter as excelentes propriedades, características do Si_3N_4 sinterizado, está relacionada com a matéria prima de partida e com as condições e a escolha do processo de síntese. A contribuição do presente trabalho é apresentar as características do pó de Si_3N_4 amorfo sintetizado via processo em reação fase vapor entre tetracloreto de silício ($SiCl_4$) nacional e amônia gasosa (NH_3). Observou-se que a partir de uma matéria prima nacional, é possível a obtenção de nitreto de silício amorfo à temperatura entre 1000 °C e 1045 °C pela rota em reação fase a vapor entre tetracloreto de silício e amônia.

Palavras-chave: síntese em fase vapor, nitreto de silício amorfo, cerâmicas avançadas.

INTRODUÇÃO

No Brasil, desde o final da década de 70 muito tem se falado sobre o desenvolvimento das cerâmicas de alta tecnologia ou sejam das cerâmicas que possuem alto valor agregado. Hoje, os pesquisadores possuem vasto conhecimento



não somente dos recursos naturais disponíveis, mas sim também das tecnologias envolvidas para produção destes novos materiais. Dentre os novos materiais, destacam-se o grupo dos nitretos, principalmente o nitreto de silício, que vem há muitas décadas sendo sintetizado pelos japoneses, apresentando bons desempenhos como cerâmica estrutural para motores e componentes de ferramentas de corte ⁽¹⁾.

Existem centenas de processos de fabricação dos nitretos, desde uso de metais de grau siderúrgico até ao uso de metais superpuros, e bem como, hoje, estes processos encontram-se em escala industrial. Neste contexto, esta pesquisa volta-se para obter nitreto de silício à partir de palha de arroz, cuja matéria prima é um subproduto da agricultura, que contém em sua composição, principalmente a sílica e carbono oriundo da degradação térmica de cadeias celulósicas. Considerando esta composição, a palha de arroz vem sendo considerada bastante atrativa nas áreas de cerâmicas avançadas (whiskers de carbeto de silício – SiC ⁽²⁻⁴⁾. e nitreto de silício - Si₃N₄ ⁽⁵⁻⁶⁾), de geração de energia elétrica (silício grau solar – Si/GS) ⁽⁷⁻¹⁰⁾, e de preparação de concretos e argamassas de revestimento ⁽¹¹⁻¹⁴⁾.

A literatura técnica apresenta que a sílica e carbono presentes na palha de arroz carbonizada é cerca de 55% e 45% em peso, respectivamente, correspondendo a relação C : Si igual a 4 : 1 ⁽⁷⁾. A atratividade por esta matéria prima também situa no seu baixo custo frente à sua grande aplicabilidade e o seu consumo para esses fins, minimiza os problemas respiratórios de saúde humana, que usualmente, a queima da palha de arroz é realizada em campos, volatilizando as pequenas partículas de sílica ao meio ambiente.

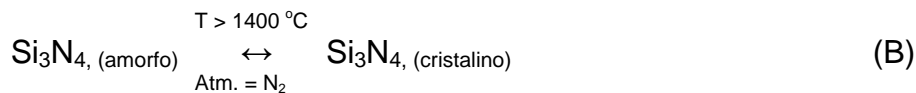
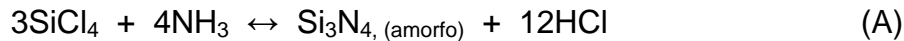
Vários trabalhos sobre os processos de síntese de pós de Si₃N₄ já foram publicados ⁽¹⁶⁻²⁰⁾. Entretanto, a possibilidade de se obter as excelentes propriedades, características do Si₃N₄ sinterizado, está relacionada com a matéria prima de partida e com as condições e a escolha do processo de síntese ⁽²¹⁾.

Neste sentido, a contribuição do presente trabalho é apresentar as características do pó de Si₃N₄ amorfo sintetizado via processo em reação fase vapor entre tetracloreto de silício (SiCl₄) e amônia gasosa (NH₃). Em particular, o SiCl₄ utilizado é nacional, obtido via processo de cloração das pelotas de palha de arroz no Laboratório do Ipen ⁽²²⁻²⁴⁾. Soma-se ainda, à relevância deste trabalho, com relação à matéria prima de partida, palha de arroz nacional, de procedência da região de Capivari, Estado de São Paulo. Neste contexto, os pesquisadores do Ipen



têm dedicado estudos e desenvolvimento de processos de tratamento da palha de arroz, obtenção de cloretos de silício, purificação do tetracloreto de silício e obtenção de nitreto de silício à partir desta matéria prima^(22-24 e 29).

As principais reações envolvidas na obtenção do Si₃N₄ amorfo e cristalino são (17).



O nitreto de silício cristalino é um dos materiais mais utilizados para aplicações estruturais em altas temperaturas, justificadas pelas suas propriedades tais como elevada resistência mecânica, alta resistência ao desgaste, elevada temperatura de decomposição, boa resistência à oxidação, excelente comportamento ao choque térmico, baixo coeficiente de atrito e boa resistência a ambiente corrosivos⁽¹⁵⁾. As partículas das cerâmicas devem apresentar características adequadas tais como pequeno tamanho de partícula, estreita distribuição do tamanho de partícula, alta pureza química, forma esférica ou equiaxial e controle de fases⁽²⁵⁻²⁸⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese do nitreto de silício amorfo foi realizada reagindo o tetracloreto de silício vapor com a amônia gasosa, segundo a equação (A):

Inicialmente, o reator de quartzo foi aquecido a vácuo até atingir a temperatura entre 1000 °C e 1045 °C, afim de eliminar a umidade do sistema reacional. Um fluxo de nitrogênio foi borbulhado em um recipiente contendo SiCl₄ a temperatura entre 20–60 °C. A mistura de gases SiCl₄ e N₂ passa-se por um sistema aquecimento a fim de assegurar que o SiCl₄ esteja totalmente na fase vapor. E, na seqüência, a mistura de gases semi aquecida foi alimentada no reator, que contém o gás amônia a uma vazão constante de 0,04 Nm³/h. A pressão do sistema reacional foi mantida entre 0,2 a 0,4 Kgf/cm² e a temperatura (1000-1045 °C) manteve-se constante, devido a reação entre SiCl₄ e N₂ ser exotérmica. A figura 1 mostra a unidade experimental utilizado para a síntese em fase vapor. O pó de Si₃N₄

sintetizado foi recolhido em erlenmeyer's mantidos à temperatura ambiente e também houve deposição do produto na extremidade do reator, onde a temperatura era mais baixa. O excesso de gases NH_3 e N_2 foram enviados a um sistema de lavagens de gases antes de serem lançados para a atmosfera. Os pós obtidos foram posteriormente caracterizados antes da calcinação.

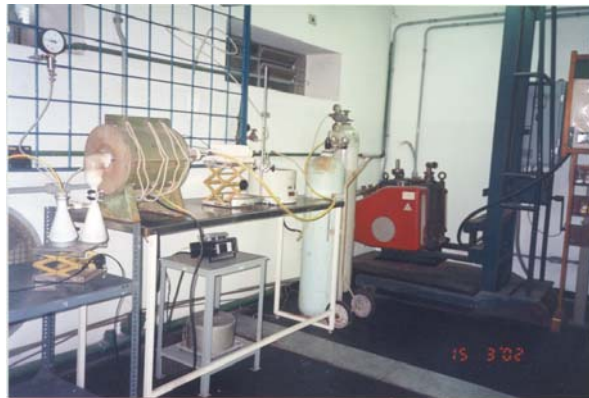


Figura 1. Unidade experimental

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O nitreto de silício amorfo obtido à temperatura entre 1000 °C e 1045 °C apresentou pureza da ordem de 99,6% para o pó obtido no erlenmeyer (Si₃N₄-E) e 98,1% no pó retido no reator (Si₃N₄-Rt), conforme os dados obtidos por fluorescência de raios X (Tabela I). Pode-se observar que as principais impurezas são Ca, Fe e Cl. A concentração de Cl é maior na amostra obtida no reator devido à maior concentração do SiCl₄ gasoso na zona reacional. A obtenção de produto altamente puro deve-se à composição do SiCl₄ obtido na etapa de destilação, efetuada em um roto evaporador ⁽²⁹⁾. O difratograma de raios X para o pó obtido nestas condições confirmou a presença de fase amorfa (figura 2), conforme a literatura ⁽¹⁷⁻²⁵⁾.

A densidade real do nitreto de silício obtido por esta rota foi de 3,17 g/cm³ e área de superfície específica de 78,77 m²/g. para Si₃N₄-E e 66,5 m²/g. para Si₃N₄-Rt.

As micrografias apresentadas na figura 3, para as amostras Si₃N₄-E e Si₃N₄-Rt mostram a morfologia das partículas relativamente regulares. Apresenta-se na figura 4 uma ampla distribuição de tamanho de partículas de 0,1-12 μm e 0,1-15 μm

para amostras Si₃N₄-E e Si₃N₄-Rt, respectivamente. Os diâmetros médios das partículas para estas amostras são da ordem de 5,93 μm e 6,45 μm, respectivamente.

Tabela I – Análise química do Si₃N₄.

Elementos/Composto (%)	Si ₃ N ₄ - E	Si ₃ N ₄ - Rt
Si ₃ N ₄	99,6	98,1
Cl	0,31	1,89
Ca	0,08	0,02
Fe	0,02	0,01
Ni	<0,01	<0,01
Zr	<0,01	<0,01
Cu	<0,01	<0,01
K	<0,01	<0,01

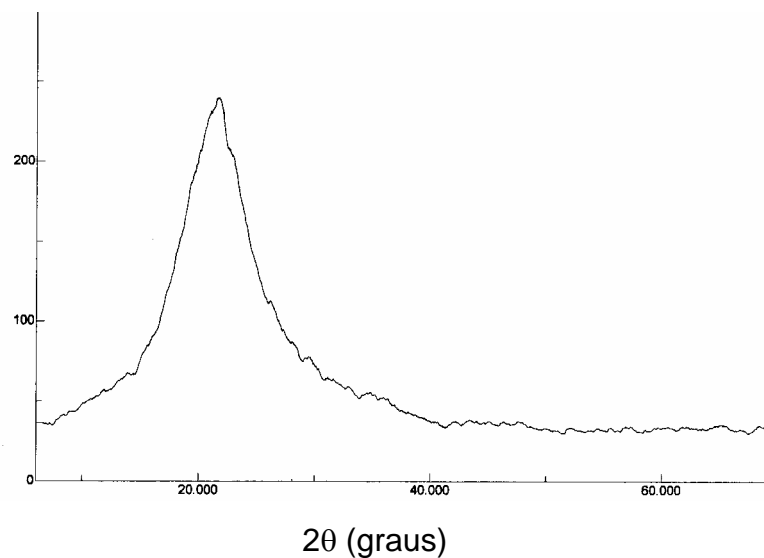


Figura 2. Difratoograma de raios X da amostra Si₃N₄-E.

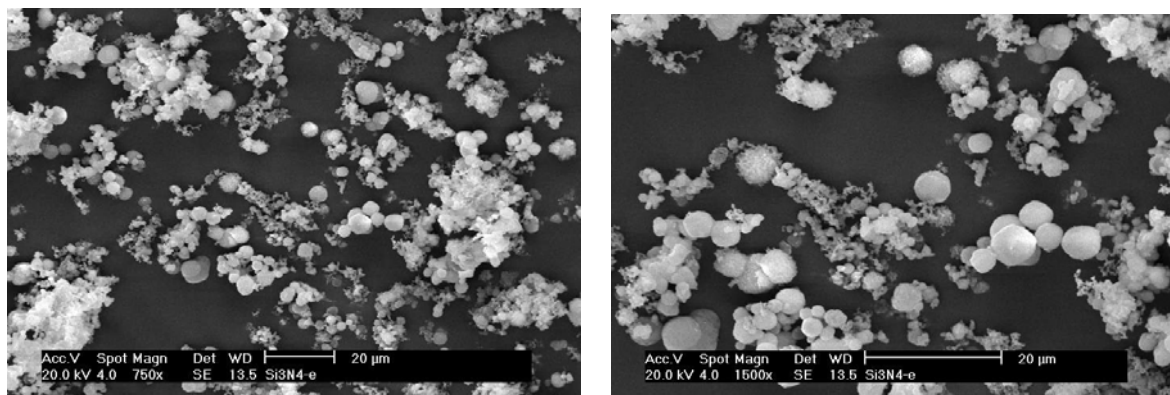


Figura 3 – Micrografia de pós de Si₃N₄-E obtido via reação fase vapor, antes da sinterização.

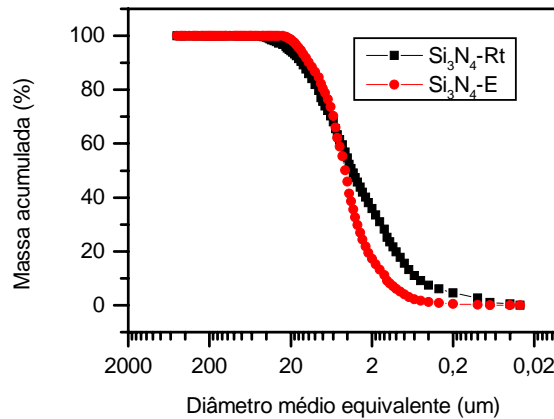


Figura 4 – Distribuição granulométrica de pós de Si_3N_4 obtido via reação fase vapor, antes da sinterização.

CONCLUSÕES

A partir de uma matéria prima nacional, palha de arroz, é possível a obtenção de nitreto de silício amorfo à temperatura entre 1000 °C e 1045 °C pela rota em reação fase a vapor entre tetracloro de silício e amônia.

O difratograma de raios X confirmou a obtenção de nitreto de silício amorfo via síntese em fase vapor.

As micrografias dos pós de nitreto de silício revelam tamanhos de partículas relativamente regulares.

Dando continuidade a esse trabalho, será estudada a sinterização desses pós, avaliando-se quanto ao resultado de distribuição de partículas, que possivelmente influenciará na distribuição das partículas e na presença de fases cristalinas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Ministério da Ciência e Tecnologia: Instituto Nacional de Tecnologia. Informativo do INT, 20, 41 (1988).
2. J.R. Martinelli; A.H. Bressiani, *Cerâmica*, 35, 328 (1989) pp. 162-164.
3. S.R. Nutt, *J. Am. Ceram. Soc.* 71, (1988) 149.
4. R.V. Krisnarao, *J. Eur. Ceram. Soc.* 12 (1993) 395.



5. J.R. Martinelli, A.H. Bressiani, M.C. Bonetti, Anais do 10º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de Lindóia, S.P., junho de 1992. Vol. 2, pp. 126-128.
6. RAHMAN, I.A. Rahman, F.L. Riley, J. Eur. Ceram. Soc. 5 (1989) pp. 11-22.
7. H.D. Banerjee, S. Sem, H.N. Acharya, Mater. Sci. Eng. 52 (1982) pp. 173-179.
8. J. A. Amick, J. Electrochem. Soc. (1982) pp. 864-866.
9. P. Mishra, A. Chakraverty, H.D. Banerjee, J. Mater. Sci. 20 (1985) pp. 4387-4391.
10. A. Chakraverty, P. Mishra, H.D. Banerjee, J. Mater. Sci. 23 (1988) pp. 21-24.
11. I.J. Silva, A.B. Melo, J.B.L. Libório, M.F. Souza, Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 4º Iberoamericano de Cerámica, Vidrios y Refratarios. Poços de Caldas, S.P., Junho de 1998.
12. P.K. Mehta, Proceeding International Congress on High-performance Concrete and Performance and Quality of Concrete Structure. Florianópolis, S.C., 1996. pp.1-14.
13. C. Real, M. D. Alcalá, J. M. Criado, J. Am. Ceram. Soc. 79, 8 (1996) pp. 2012 – 2016.
14. V. M. H. Govindarao, J. Scien. Ind. Res. 39 (1980) pp. 495-515.
15. M.R. Pascucci, R.N. Katz, Modern Day Applications of Advanced Ceramics. Interceram. 42, 2 (1993) pp. 71-78.
16. L. M. Sheppard, Metal Progress 4. (1987) pp. 53-55.
17. S. Somiya, M. Mitomo, M. Yoshimura, Silicon Nitride – 1, 1nd Edition, Elsevier Applied Science, London and New York (1990), pp. 40-80.
18. K. Komeya, H. Inoue, J. Mater. Sci. 10 (1975), pp. 1243-1246.
19. V. L. Huang It, L.P. Huang, X.Z., Kuang, G. Tan, S.H.; Fwu, T.S. Yen, Mater. Sci. Monographs 16 (1983) pp. 403-413.
20. K. Kosai, T. Tsukidate, S. Nagata, T. Arakawa UK patente GB 2132182. Dezembro de 1983.
21. S.R. Mello Castanho, R. Moreno, Cerâmica 44 (1998) pp. 287-288.
22. E.S.M. Seo, M. Andreoli, R. Chiba. Anais do VI Southern Hemisphere Meeting on Minerals Technology and XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Rio de Janeiro, R.J., Maio de 2001, Vol. 03, pp. 307-312. Cd rom.



23. E.S.M. Seo, M. Andreoli, G.T.C. Luca, Anais do Congresso em Ciência de Materiais da Região Sul – SULMAT 2000. Joinville, S.C., Setembro de 2000, pp. 154-161.
24. E.S.M. Seo, M. Andreoli, G.T.C. Luca, Mater. Lett. 44, 5 (2000) pp.294 –298.
25. C.B.C. Cavalcanti Neto, F.P. Shibuya, N.H. Silva, V.A. SILVA, Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Águas de Lindóia, S. P., Junho de 1995.
26. T. Yamada. Am. Ceram. Soc. Bull. 72, 5 (1993), pp. 99-106.
27. N. Ichinose, Introduction of fine ceramics-Applications in engineering, John Wiley & Sons, Chichester (1987).
28. R.A.I. Drew, Cerâmica 35, 327 (1989) pp.129-134.
29. M. Andreoli, R. Chiba, E. S. M. Seo,: Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, R.G.N., Novembro de 2002. Cd Rom.

SYNTHESIS OF AMORPHOUS SILICON NITRIDE USING THE SILICON TETRACHLORIDE AND AMMONIA METHOD

ABSTRACT

This work goes back to obtain silicon nitride using rice husk as raw material, whose is a product of the agriculture, that contains in your composition, mainly the sílica and carbon formed during thermal degradation of cellulose chains. However, the possibility to obtain the excellent properties, characteristics of the Si_3N_4 sintered, it is related with the matter it excels of departure and with the conditions and the choice of the synthesis process. In this sense, the contribution of the present work is to present the characteristics of the powder of amorphous Si_3N_4 synthesized by gaseous reaction among national silicon tetrachloride and ammonia. It was observed that the rice husks as raw material is possible the obtaining of amorphous silicon nitride to temperature between 1000 °C and 1045 °C by gaseous reaction of tetrachloride silicon and ammonia.

Key words: gaseous reaction of tetrachloride silicon and ammonia, silicon nitride, advanced Ceramics.