

EFEITO DE AGLOMERANTES NA OBTENÇÃO DE NITRETO DE ALUMÍNIO

S. R. H. M. Castanho¹, L. P. Barbosa², J. O. A. Paschoal³

A obtenção de nitreto de alumínio por redução carbotérmica pode ser dividida nas etapas: a) condicionamento das matérias primas; b) reações de redução carbotérmica e nitretação, e c) desagregação do produto obtido.

O condicionamento das matérias primas consiste, basicamente, nas operações de mistura e de granulação dos reagentes sólidos (alumina e grafita). Neste estudo, a granulação foi realizada por pelletização com adição de aglomerantes como açúcar ou álcool polivinílico.

Determinou-se para as micropelotas as densidades solta e batida (normas ASTM), porosidade (porosimetria de mercúrio) e resistência mecânica à compressão. Os produtos das reações foram caracterizados determinando-se as fases presentes (difratometria de raios X), teor de carbono (LECO), tamanho médio das partículas (MEV) e área de superfície específica (BET).

Os resultados mostram que o tipo de ligante usado não interfere significativamente no nitreto de alumínio. Contudo, as micropelotas preparadas utilizando-se o PVOH como ligante dispensam a etapa de estabilização e apresentaram melhores características físicas antes da reação.

EFFECT OF THE BINDERS ON OBTENTION OF ALUMINUM NITRIDE

The carbothermal reduction process for obtention of aluminum nitride can be divided in the following steps: a) raw material conditioning; b) carbothermal reduction and nitriding reaction; c) breaking up of the product (AlN).

The raw material conditioning consists basically in the mixture process and pelletizing of the solid reactants (Al_2O_3 and C) promoting the interaction between the solid and the gas (N_2). This work presents results concerning the effect of binders used in pelletizing of the reactant on the AlN obtention. It was found that both binders, (PVOH and sugar), can be used in the process but the PVOH binder showed better performance than sugar.

¹Engenheiro de Materiais, M.Sc., IPEN-CNEN/SP, Travessa R, 400, Cidade Universitária - São Paulo/SP, CEP. 05508

²Químico, IPEN-CNEN/SP, Travessa R, 400 - Cidade Universitária, São Paulo/SP, CEP. 05508

³Engenheiro de Materiais, PhD, IPEN-CNEN/SP, Travessa R, 400, Cidade Universitária - São Paulo/SP, CEP. 05508

INTRODUÇÃO

O nitreto de alumínio (AlN) tem um grande potencial para aplicação na eletro-eletrônica devido a combinação de propriedades, tais como, altas resistividade elétrica e condutividade térmica.

Dentre os possíveis processos pirometalúrgicos utilizados para a sua obtenção, a redução carbotérmica ocorre segundo a reação:



Em reações desta natureza, ou seja, envolvendo sólidos e gás, o controle das características das matérias-primas e a forma como estas são preparadas ou condicionadas são de fundamental importância para se atingir um produto com as especificações cerâmicas desejadas e com alto rendimento.

A mistura e homogeneização dos reagentes sólidos deve promover um contato entre os mesmos, evitando-se segregação ou formação de aglomerados. Esta etapa é influenciada pela umidade, tempo de mistura e tipo de equipamento utilizado (1).

Um bom contato entre os reagentes sólidos, sem prejudicar a interação dos mesmos com os reagentes gasosos, é obtido promovendo-se a granulação por pelletização.

Para a formação do nitreto de alumínio, os 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.

Na pelletização, o uso de aditivos como os ligantes, além de auxiliarem na formação dos grânulos, contribuem para o aumento da resistência mecânica das micropelotas. Os ligantes mais utilizados são o piche, o açúcar e a goma arábica (2). Estes, embora apresentando comprovada eficiência, produzem compostos líquidos durante sua decomposição e que, conseqüentemente, dificultam a interação entre os reagentes durante a reação. Normalmen-

te, este fato é evitado estabilizando as micropelotas, submetendo-as a tratamentos térmicos em atmosfera inerte.

O uso de compostos químicos ou ligantes, cujos produtos de decomposição sejam sólidos ou gasosos, como o álcool polivinílico, pode dispensar a etapa de estabilização simplificando o processo.

As reações de síntese do nitreto de alumínio por redução carbotérmica ocorrem em temperaturas elevadas ($>1700^{\circ}\text{C}$) e normalmente estas reações são realizadas em recipientes com fluxo de gás que atingem, principalmente, a superfície dos reagentes sólidos (Al_2O_3 e C). Desta forma, são necessários tempos longos para que a reação se dê com um rendimento aceitável (3,4).

Por outro lado, as reações entre sólidos e gases apresentam maior eficiência (menor tempo) quando realizadas em leito expandido ou fluidizado.

Neste particular, o uso de ligantes torna-se imprescindível para evitar a desintegração dos grânulos durante as condições de atrito e impacto, que normalmente ocorrem no leito expandido ou fluidizado.

Este trabalho apresenta os resultados obtidos na preparação de nitreto de alumínio, utilizando-se micropelotas com dois tipos de ligantes, ou seja, açúcar e álcool polivinílico.

METODOLOGIA

Para este estudo foram utilizados, como reagentes, alumina (Al. Alcoa), grafita (Gracil), nitrogênio (SS, White Martins). As suas principais características são apresentadas na Tabela I.

Os ligantes utilizados na pelletização foram: açúcar (comercial) e álcool polivinílico (q.p., Qeell Inc.).

Para avaliar a influência do tipo de ligante na pelletização foram preparados dois tipos de micropelotas a partir das misturas: a) alumina, carbono e açúcar (ACA) e b) alumina, carbono e álcool polivinílico (ACPV).

TABELA I - Algumas Características dos Reagentes Utilizados

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

As condições utilizadas na preparação das micropelotas (5) são apresentadas na Tabela II.

As micropelotas contendo açúcar (ACA) foram estabilizadas a 600°C por 4 horas e em atmosfera inerte.

Para a caracterização das micropelotas determinou-se a densidade solta (ASTM B417-82), a densidade batida (ASTM 527-81), a resistência mecânica à compressão e a porosidade (porosimetria de mercúrio). A superfície e forma das micropelotas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura.

TABELA II - Condições utilizadas para granulação dos reagentes sólidos (5)

Mistura	Reagente	$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{C} + 2:1$, em peso	
		Tambor rotativo	Tempo: 4 horas
G r a n u l a ç ã o	Pelotizador	inclinação do prato	45°
		velocidade rotação	30 rpm
	Secagem	burrifador	manual
		temperatura: 80°C	tempo: 12 horas
Aditivos	açúcar: 12% em peso		
	PVOH, sol. aq. 10%		

As micropelotas foram submetidas a 1650°C por 1 hora em forno de indução e reator de grafite, em atmosfera de nitrogênio (2L/min).

Os produtos da reação foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X e determinação do teor de carbono (LECO).

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados da caracterização das micropelotas estão na Tabela III. Estes indicam que as micropelotas, preparadas a partir da mistura ACPV, apresentaram melhores valores de densidade, porosidade e resistência mecânica à compressão.

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

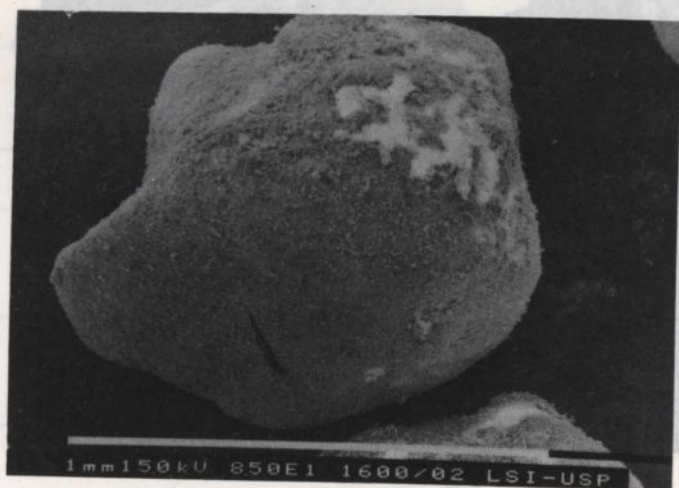
Tipo de aglomerante		Açúcar	PVOH
Densidade solta	g.cm^{-3}	0,85	0,78
	%*	24,96	22,98
Densidade batida	g.cm^{-3}	1,07	0,90
	%	31,45	26,55
Porosidade	%	47,81	55,25
Resistência à compressão	kgf.cm^{-2}	1,8	3,1

As figuras 1 e 2 mostram algumas micrografias obtidas por MEV a partir de micropelotas provenientes das misturas ACA (figura 1) e ACPV (figura 2). Comparando-se essas micrografias observa-se que não há diferenças significativas entre as micropelotas, embora essas apresentem diferenças nos valores de densidade, porosidade e resistência mecânica.

Após a reação de síntese do nitreto de alumínio, o produto manteve a mesma forma do agregado, como observado na figura 3.

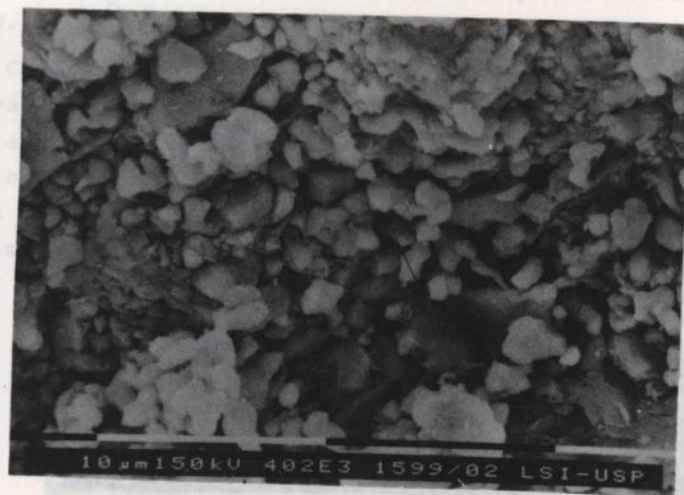
O tamanho médio de partículas e os valores da superfície específica, determinações para o nitreto de alumínio, são apresen-

(*) relativa à densidade calculada para a mistura $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$ (3,39g/cm³)



(a)

Após resaca, o teor de C foi determinado no nitrato de alumínio foi de 44,91 e 44,51 em peso, quando se utilizou ACA e



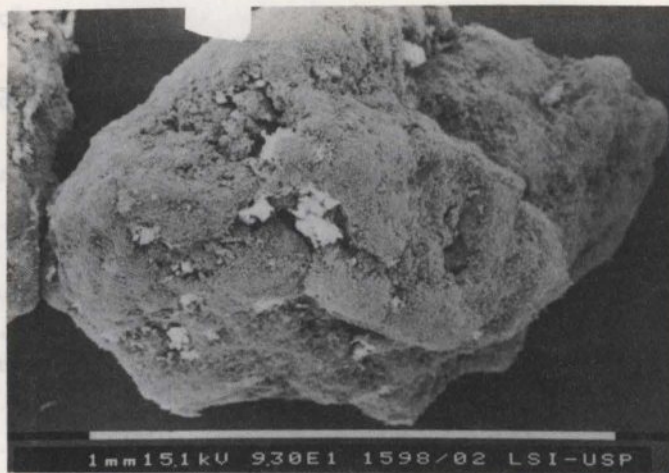
(b)

FIGURA 1 -- Micrografias obtidas por MEV a partir da micropelota
ACA

As micropelotas foram aquecidas a 1250°C por 1 hora em for
no de Indus
(2L/min).

Os prod
eletrônica
da tecn
SULFATO
De res
dois 194
de da niv
atividade

TABELA III

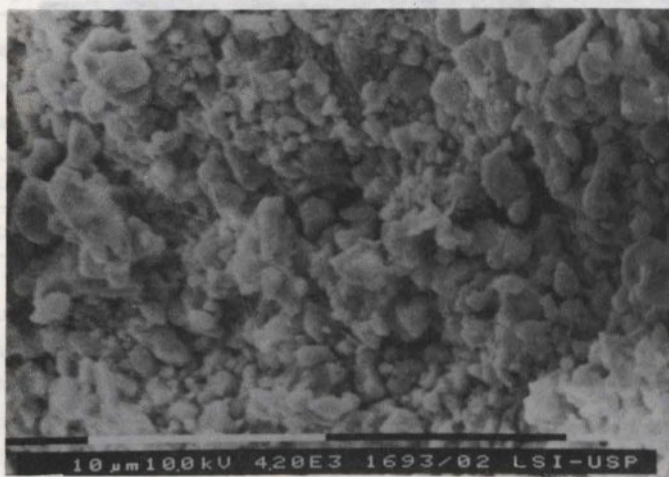


(a)

Tipo de aglomeração

Densidade
Densidade
Porosidade
Resistência

An fig
EV a part
ura 1) e
erve-se p
ctas, em
lidade, por



(b)

Após a reação, foi adicionado o nitrato de alumínio, o produto
anteve a mesma forma de agregado, como observado na figura 3.

FIGURA 2 - Micrografias obtidas por MEV a partir da micropelota
ACPV

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

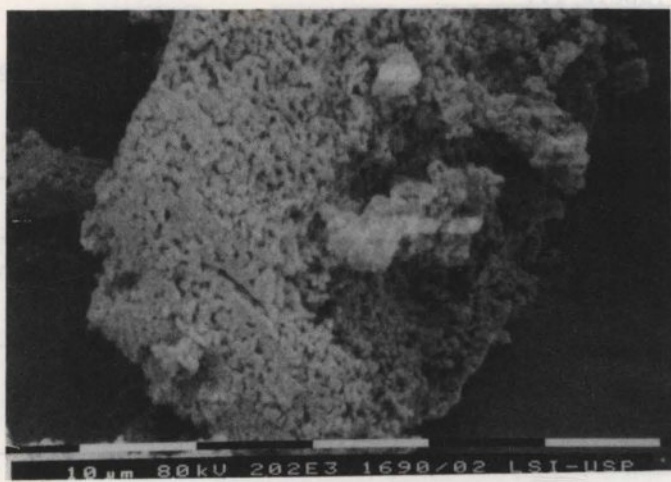
dados na Tabela IV.

TABELA IV - Tamanho médio de partícula e superfície específica de níquel de alumínio

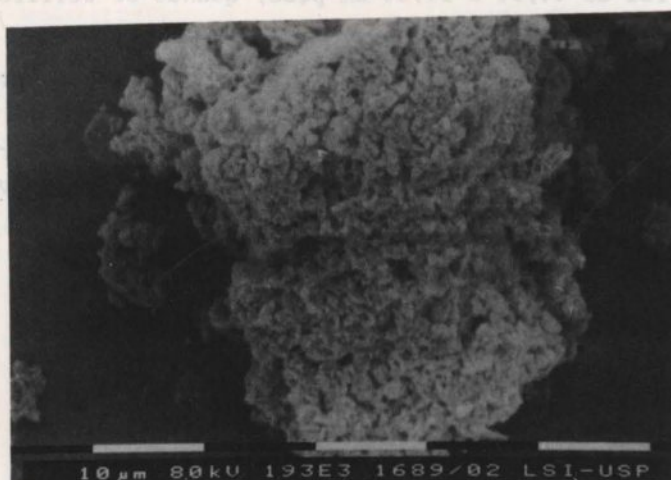
Tipo de mistura	ACA	ACPV
Tamanho partículas (μm)	$0,4 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$
Superfície específica (m^2/g)	2,9	3,6

Após fusão, o teor de carbono determinado no níquel de alumínio foi de 44,9% e 14,6% em peso, quando se utilizou ACA e ACPV, respectivamente.

Comparando-se os difratogramas apresentados na figura 4, observa-se que o produto da mistura que continha açúcar (figura 4a) apresentou, de forma mais intensa, os picos característicos de carbono quando comparado àquela em que se utilizou PVOH (figura 4b). Por outro lado, com o uso de PVOH observou-se que os picos da alumina eram mais intensos.

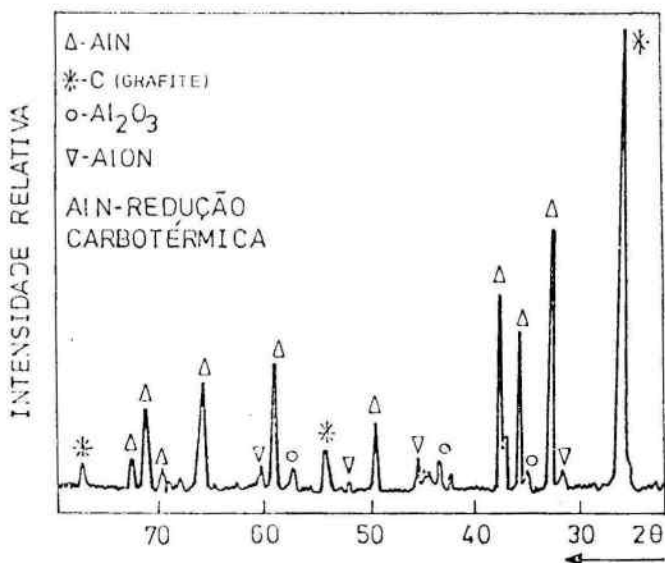


(a)

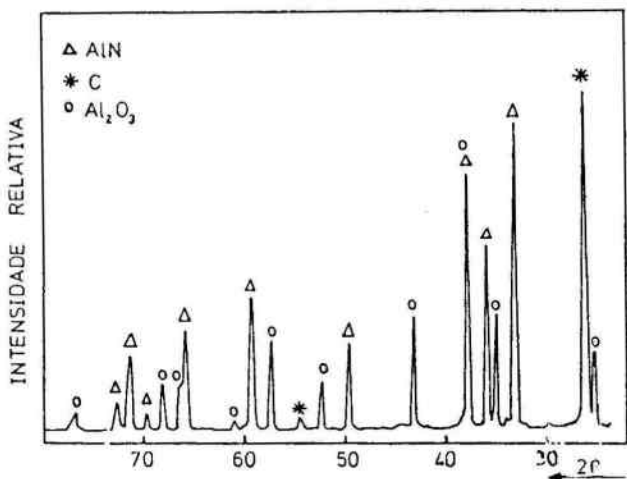


(b)

FIGURA 3 - Micrografias do AlN após síntese de 1650°C/1h; (MEV)
 (a) a partir da mistura ACA;
 (b) a partir da mistura ACPV.



(a)



(b)

FIGURA 4 - Difratoqramas obtidos a partir do nitreto de alumínio
 (a) Al₂O₃ + C + açúcar;
 (b) Al₂O₃ + C + PVOH

CONCLUSÃO

O uso do álcool polivinílico (PVOH), como ligante, na etapa de pelletização da mistura alumina e grafita se mostrou mais adequado, já que as micropelotas, preparadas a partir desse ligante, apresentaram melhores características físicas antes da reação e menor teor de carbono residual no produto final. Outra vantagem em se utilizar PVOH é o fato deste dispensar uma etapa de estabilização, como é o caso quando se utiliza açúcar. Contudo, tanto açúcar como PVOH não interferem, significativamente, na morfologia do produto AlN.

REFERÊNCIAS

- (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 selection of the 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., ed. 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) Castanho, S. R. H. M.; Barbosa, L. P.; Seo, E. S. M.; Paschoal, J. O. A., Condicionamento 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.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro, ao Élcio C. Camargo pelo auxílio no desenvolvimento experimental deste trabalho, ao LSI-USP pelas análises de MEV e a Sueli T. Venancio pela datilografia.