



*UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE*  
*CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA*



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Obtenção de pós de tântalo metálico a partir da redução aluminotérmica  
com ignição a plasma**

**ROSEANE APARECIDA DE BRITO**

**Orientador:** Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior  
**Co-orientador:** Prof. Dr. Uilame Umbelino Gomes

Dissertação n° 011/PPGCEM

Março de 2007  
Natal-RN

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA**  
**DE MATERIAIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Obtenção de pós de tântalo metálico a partir da redução aluminotérmica  
com ignição a plasma**

**ROSEANE APARECIDA DE BRITO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Ciências Exatas e da Terra, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

**Orientador:** Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior  
**Co-orientador:** Prof. Dr. Uilame Umbelino Gomes

Março de 2007  
Natal-RN

Divisão de Serviços Técnicos  
Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Brito, Rosane Aparecida.

Obtenção de pós de tântalo metálico a partir da redução aluminotérmica com ignição a plasma / Rosane Aparecida Brito. – Natal [RN], 2007.  
92 f.

Orientador: Clodomiro Alves Júnior.

Co-orientador: Uilame Umbelino Gomes.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.  
Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia dos Materiais.

1. Tântalo - Dissertação. 2. Redução aluminotérmica - Dissertação. 3.  
Plasma - Dissertação. 4. MAE - Dissertação. I. Alves Júnior, Clodomiro. II.  
Gomes, Uilame Umbelino. III. Universidade Federal do Rio Grande do  
Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 669.294(043.3)



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS-PPGCEM

DECLARAÇÃO

Declaramos, para todos os fins, que **ROSEANE APARECIDA DE BRITO**, defendeu sua Dissertação de Mestrado intitulada "Obtenção de pós de tântalo metálico a partir da redução aluminotérmica com ignição a plasma", em 26 de março de 2007, no Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tendo sido **Aprovada**, com conceito **A**.

Natal, 26 de março de 2007.

*Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior*  
Orientador e Presidente – UFRN

*Prof. Dr. Ulame Umbelino Gomes*  
Co-Orientador e Membro Interno – UFRN

*Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza*  
Membro Interno – UFRN

*Prof. Dr. Hugo Ricardo Zschommler Sandim*  
Membro Externo - USP

VISTO

*Profa. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo*  
Vice-Coordenadora do PPGCEM

A Deus Pai Todo Poderoso

A Virgem Mãe Santíssima

A minha família e

A meu namorado Kleber.

# Agradecimentos

A Deus pelo dom da vida e por estar ao meu lado em todos os momentos.

A minha família por todo apoio e amor que me dedicam.

Ao meu orientador Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior pela orientação e confiança depositada na realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Uilame Umbelino Gomes pelas valiosas sugestões no decorrer do trabalho.

A Kleber, meu namorado, por estar sempre ao meu lado me incentivando, me ajudando e me apoiando, dividindo os momentos bons e difíceis.

A Profa (a). Dr (a). Francisca de Fátima Pegado de Medeiros por toda ajuda e incentivo para a realização desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Franciné Alves da Costa por toda a ajuda fornecida na interpretação dos resultados obtidos.

A todos os amigos do Labplasma por toda a colaboração e boa convivência durante todo este tempo.

A CAPES pelo suporte financeiro.

A todos, meu muito obrigada!

“Não faças do amanhã o sinônimo de nunca, nem que o ontem seja o mesmo que nunca mais.

Teus passos ficaram. Olhes para trás... mas vá em frente, pois há muitos que precisam que chegues para poderem seguir-te”.

**Charles Chaplin**

## RESUMO

O tântalo é um metal de elevado valor comercial devido suas propriedades intrínsecas como excelente ductilidade, resistência à corrosão, elevados pontos de fusão e ebulição e boas condutividades térmica e elétrica. Atualmente sua maior aplicação tem sido na produção de capacitores, devido às excelentes propriedades dielétricas de seus óxidos. Na natureza o tântalo ocorre na forma de óxido e é extraído principalmente do minério tantalita-columbita. O pó de tântalo metálico é normalmente produzido pela redução do seu óxido, utilizando agentes redutores tais como carbono, silício, cálcio, magnésio e o alumínio. Dentre estas técnicas, a aluminotermia vem sendo utilizada como método industrial para a produção do nióbio, tântalo e suas ligas, em virtude da fácil remoção do alumínio (Al) e da alumina ( $Al_2O_3$ ) do sistema, o que facilita a etapa de refino. No processo de aluminotermia convencional é utilizado um elemento resistivo como ignitor da reação, que se auto-propaga para todo o volume de material. No presente trabalho foi desenvolvida uma técnica de aluminotermia que utiliza o plasma de hidrogênio como ignitor da reação. Os resultados obtidos por DRX, MEV e EDS mostram que é possível a obtenção de um concentrado rico em tântalo pela técnica de redução aluminotérmica a plasma.

*Palavras-chave: Óxido de tântalo, redução aluminotérmica, plasma, MAE.*

## ABSTRACT

Metallic tantalum has a high commercial value due to intrinsic properties like excellent ductility, corrosion resistance, high melt and boiling points and good electrical and thermal conductivities. Nowadays, it is mostly used in the manufacture of capacitors, due to excellent dielectric properties of its oxides. In the nature, tantalum occurs in the form of oxide and it is extracted mainly from tantalite-columbite ores. The tantalum is usually produced by the reduction of its oxide, using reductants like carbon, silicon, calcium, magnesium and aluminum. Among these techniques, the aluminothermic reduction has been used as the industrial method to produce niobium, tantalum and their alloys, due to the easy removal of the Al and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of the system, easing further refining. In conventional aluminothermic reduction an electrical resistance is used to trigger the reaction. This reaction self-propagates for all the volume of material. In this work, we have developed a novel technique of aluminothermic reduction that uses the hydrogen plasma to trigger the reaction. The results obtained by XRD, SEM and EDS show that is possible to obtain a compound rich in tantalum through this technique of aluminothermic reduction in the plasma reactor.

*Key-words: Tantalum oxide, aluminothermic reduction, plasma, MAE.*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> –	Principais empresas de mineração que exploram a tantalita atualmente no Brasil com suas respectivas contribuições (%) para a produção nacional.	23
<b>Figura 2</b> –	Esquema do processo de redução aluminotérmica convencional.	28
<b>Figura 3</b> –	Molde utilizado no processo de redução aluminotérmica convencional (A) e ilustração da saída do material fundido pela parte inferior do molde (B), (MONTCALM, 2006).	29
<b>Figura 4</b> –	Matéria no estado gasoso (A) e matéria no estado de plasma (B).	34
<b>Figura 5</b> –	Ilustração do efeito catodo oco, (SILVA <i>et al.</i> , 2005).	36
<b>Figura 6</b> –	Moinho de bolas (A). Cadinho e bolas de metal duro utilizadas nas moagens com 2, 6 e 10 h (B).	52
<b>Figura 7</b> –	Esquema do reator utilizado nas reações aluminotérmicas a plasma.	53
<b>Figura 8</b> –	Reator a plasma utilizado na redução das misturas Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e Al.	53
<b>Figura 9</b> –	Difratograma de raios-X do Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	57
<b>Figura 10</b> –	Difratograma de raios-X do alumínio.	58
<b>Figura 11</b> –	MEV das partículas dispersas de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> usando o dispersante RENEX 95 (A). Partículas aglomeradas de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (B).	59
<b>Figura 12</b> –	Partículas compactas de Al obtidas por MEV.	59
<b>Figura 13</b> –	Distribuição de tamanhos de partículas do Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	60
<b>Figura 14</b> –	Distribuição de tamanhos de partículas do alumínio.	61
<b>Figura 15</b> –	Difratogramas de raios X dos pós Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al preparados por mistura mecânica e por MAE durante 2, 6 e 10 h.	62
<b>Figura 16</b> –	Detalhe da área destacada no difratograma apresentado na Figura 15, evidenciando a deformação do pico de difração com o tempo de moagem.	62
<b>Figura 17</b> –	Difratogramas de raios X dos pós Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /5%Al preparados por mistura mecânica e por MAE durante 2, 6 e 10 h.	63
<b>Figura 18</b> –	Detalhe da área destacada no difratograma apresentado na Figura 17, evidenciando a deformação do pico de difração com o tempo de moagem.	63

- Figura 19** – MEV das misturas Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al, mostrando o pequeno tamanho das partículas dos pós, após serem submetidos ao processo de moagem durante 6 h. 64
- Figura 20** – Difratoograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al **sem moagem**. 65
- Figura 21** – Difratoograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al com **2h de moagem**. 66
- Figura 22** – Difratoograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al com **6h de moagem**. 66
- Figura 23** – Difratoograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al com **10h de moagem**. 67
- Figura 24** – Difratoograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al **sem moagem**. 68
- Figura 25** – Difratoograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al com **2h de moagem**. 69
- Figura 26** – Difratoograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al com **6h de moagem**. 69
- Figura 27** – Difratoograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al com **10h de moagem**. 70
- Figura 28** – MEV da mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al (moída durante 6 h) após a reação aluminotérmica a plasma. 71
- Figura 29** – Região destacada na Figura 28, observada em maior magnitude no microscópio eletrônico de varredura (MEV). 72
- Figura 30** – Micrografia obtida por BSE das misturas Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al (6 h de moagem), reagidas em plasma de H<sub>2</sub> (A). EDS da Região 1, mostrando a fase clara, que corresponde ao Ta metálico (B). EDS da Região 2, mostrando a fase escura, que corresponde ao Al (C). 73
- Figura 31** – MEV do produto da reação aluminotérmica a plasma. Imagem vista por elétrons secundários (A) e retroespalhados (B). 74
- Figura 32** – Observação em maior magnitude da região destacada na Figura 31 (A) por MEV, mostrando a forma de crescimento dos cristais aciculares de tântalo dentro dos cristais hexagonais na ESTRUTURA 1. 75
- Figura 33** – Observação da ESTRUTURA 2 por MEV, evidenciando a formação de 76

grãos aciculares (dendritas) ao longo da superfície do pó reagido.

**Figura 34** – MEV mostrando a ocorrência de falhas ao longo do filme de tântalo acicular formado sobre a matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A). Detalhe mostrando uma região com crescimento de agulhas de Ta (B). 77

**Figura 35** – Partículas reagidas da mistura  $\text{Ta}_2\text{O}_5/5\%\text{Al}$  (após moagem por 6 h) embutidas em resina EPOXI analisadas por BSE. 800 X (A) e 1500 X (B). 78

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	–	Produtos fabricados a partir do tântalo e suas respectivas aplicações.	20
<b>Tabela 2</b>	–	Principais reservas mundiais e produção do tântalo para o ano de 2005.	21
<b>Tabela 3</b>	–	Reservas de tantalita-columbita para os estados do Rio Grande do Norte - RN e Paraíba - PB.	22
<b>Tabela 4</b>	–	Pureza e teores das principais impurezas do Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial.	48
<b>Tabela 5</b>	–	Composições das misturas (Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Al) estudadas.	50
<b>Tabela 6</b>	–	Condições utilizadas no processo de aluminotermia a plasma.	54

## SUMÁRIO

RESUMO .....	5
ABSTRACT .....	5
LISTA DE FIGURAS .....	6
LISTA DE TABELAS .....	8
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	18
2.1. O Tântalo .....	18
2.1.1. Reservas minerais do minério de tantalita .....	20
2.1.2. Geologia do Tântalo .....	24
2.1.3. Beneficiamento da tantalita .....	25
2.2. Processo de Redução Aluminotérmica .....	26
2.2.1. Efeito do excesso de alumínio .....	30
2.2.2. Combustão auto propagante .....	31
2.3. O plasma como agente redutor .....	33
2.3.1. Aplicações do plasma .....	35
2.3.2. Efeito catodo oco .....	36
2.3.3. O plasma de Hidrogênio .....	39
2.4. Moagem de alta energia (MAE) .....	40
2.4.1.1. Variáveis do processamento por moagem de alta energia.....	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1. Caracterização dos materiais de partida .....	47
3.1.1. Difração de Raios-X .....	48
3.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
3.1.3. Distribuição de Tamanhos de Partículas .....	49
3.2. Metodologia utilizada nas reações aluminotérmicas a plasma.....	50
3.2.1. Mistura dos pós.....	50
3.2.2. Reator a plasma .....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
4.1. Caracterização das Matérias-Primas.....	57
4.1.1. Difração de Raios-X .....	57
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	58

4.1.3. Distribuição de Tamanhos de Partículas .....	60
4.2. Estudo da moagem das misturas Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e Al .....	61
4.3. Redução aluminotérmica das misturas Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e Al.....	64
4.4. Morfologia das fases obtidas nas reações aluminotérmicas a plasma .....	72
5. CONCLUSÕES .....	80
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	83

---

Capítulo 1:

Introdução

---

## 1. INTRODUÇÃO

O tântalo é um metal obtido a partir da redução do minério tantalita-columbita. Possui um elevado valor devido às suas propriedades intrínsecas como excelente ductilidade, resistência à corrosão, elevados pontos de fusão e ebulição e boas condutividades térmica e elétrica (ANDRADE; CUNHA; SILVA, 2002). Atualmente sua maior aplicação está na produção de capacitores, devido às excelentes propriedades dielétricas de seus óxidos (PARK; OKABE; WASEDA, 1998). Os capacitores de tântalo, produzidos a partir de seu pó, tem dado uma grande contribuição para a miniaturização dos circuitos eletrônicos e têm progredido nas aplicações em circuitos utilizados em ambientes severos (BALAJI *et al.*, 2002). O tântalo tem tido um papel muito importante na produção de carbetos (TaC), para a fabricação de ferramentas de corte (BALAJI *et al.*, 2002; KIM; CHA, 2005; TORREA *et al.*, 2005) e na indústria química para a produção de catalisadores (GRUNSKY *et al.*, 2006; ZHANG; SHIOTSUKI; MASUDA, 2006).

O pó de tântalo metálico é normalmente produzido pela redução do seu óxido utilizando agentes redutores tais como carbono, silício, cálcio, magnésio e o alumínio (SANDIM *et al.*, 1995; AWASTHI *et al.*, 2001; BABA; ONO; SUZUKI, 2005). Dentre estas técnicas a aluminotermia vem sendo utilizada como método industrial, para a produção de nióbio, tântalo e suas ligas, em virtude da fácil remoção do alumínio (Al) e da alumina  $Al_2O_3$  do sistema, facilitando a etapa de refino (SANDIM *et al.*, 1995; DARNELL; YNTEMA, 1958; HABASHI, 1986).

Na técnica de aluminotermia convencional, o alumínio reage com o  $Ta_2O_5$  através do fornecimento de calor pela queima de um elemento resistivo (GOMES, 1987). A reação se propaga por todo o volume, gerando um concentrado rico em Ta e  $Al_2O_3$ , conhecido por ATR (*aluminothermic reduction*). A partir daí o ATR é encaminhado a uma etapa de refino, em um forno de feixe eletrônico ou por meio de fusão a plasma (NUNES *et al.*, 1999), onde ocorre a

separação do Ta metálico da escória de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O tântalo metálico obtido é, então, transformado em lingotes, utilizados na produção de fios e chapas. O tântalo pode ainda ser processado na forma do próprio ATR, para o caso de aplicações onde não seja necessária a separação das fases Ta e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por exemplo, na produção de catalisadores.

O processo de aluminotermia apresenta a desvantagem do produto final da redução (Ta metálico) apresentar uma característica dura, dificultando a cominuição direta de pó, sendo necessárias etapas adicionais no processo para tornar o pó quebradiço. Estas etapas posteriores contribuem para o aumento dos custos no processo de aluminotermia convencional.

Recentemente, um método alternativo para obtenção do pó de Nb foi desenvolvido no Labplasma/UFRN, utilizando o plasma como fonte energética para a redução aluminotérmica do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (MENDES, 2005). As reduções foram efetuadas em um sistema com fonte de tensão DC (corrente contínua), numa pressão de 400 Pa e uma tensão máxima de 350 V.

No presente trabalho a redução aluminotérmica do óxido de tântalo foi realizada utilizando o plasma de hidrogênio como agente ignitor, para a obtenção de um material quebradiço, que dispensasse as etapas posteriores de hidrogenação e desidrogenação, visando a redução de custos do processo de obtenção do tântalo metálico por aluminotermia.

No capítulo 2 encontra-se a revisão da literatura do trabalho, onde são apresentadas as características do tântalo, do processo de redução aluminotérmica convencional e do plasma. Ainda neste capítulo faz-se uma revisão sobre a moagem de alta energia. O método de preparação, as condições e equipamentos utilizados são apresentados no capítulo 3, além das condições experimentais empregadas nas reações aluminotérmicas a plasma.

No capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais, discutidos e comparados com trabalhos disponíveis na literatura. As conclusões deste trabalho estão apresentadas no capítulo 5.

---

Capítulo 2:

Revisão da Literatura

---

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. O Tântalo

O tântalo (Ta) é um elemento químico, pertencente ao grupo VB da tabela periódica. Consiste em um metal cinzento, maleável e denso que está entre os cinco elementos de mais alto ponto de fusão, ficando abaixo apenas do tungstênio e do rênio. Na natureza, este mineral é encontrado num minério conhecido por tantalita-columbita, quase sempre associado ao nióbio.

Devido suas propriedades intrínsecas, como excelente ductilidade, resistência à corrosão, elevados pontos de fusão e ebulição e boas condutividades térmica e elétrica, o tântalo possui um elevado valor no mercado mundial (ANDRADE; CUNHA; SILVA, 2002). Com o avanço da indústria eletrônica mundial as aplicações do tântalo (Ta) estão cada vez mais amplas e diversificadas.

O tântalo já foi muito usado como fio em filamentos de lâmpadas, tendo sido substituído pelo tungstênio, por este último apresentar um menor custo. Atualmente a sua maior aplicação, correspondendo a cerca de 60% do uso total, é como pó metálico na produção de capacitores, os quais regulam o fluxo de eletricidade nos circuitos integrados da indústria eletrônica (PARK; OKABE; WASEDA, 1998).

Os capacitores de tântalo, produzidos a partir de seu pó, tem dado uma grande contribuição para a miniaturização dos circuitos eletrônicos e têm progredido nas aplicações em circuitos aplicados em ambientes severos (BALAJI *et al.*, 2002). Dentre as aplicações destes capacitores destacam-se: os telefones celulares, computadores, bens de consumo digitais (vídeos e câmeras), eletrônica de automóveis e equipamentos médicos. O tântalo também é usado em superligas para fabricação de produtos laminados e fios, resistentes a

corrosão e a altas temperaturas. Superligas de tântalo e W são ainda utilizadas em reparos de reatores químicos.

Na forma de óxido, o tântalo também é aplicado na fabricação de vidros especiais com um alto índice de refração utilizados em lentes para câmeras. Uma fração menor do tântalo produzido no mundo é utilizada na fabricação de aços especiais, resistentes à corrosão e também a altas temperaturas (possuem elevados pontos de fusão, na ordem de 2998 °C), além de boa ductilidade. As aplicações de tais aços vão desde a fabricação de turbinas na indústria aeronáutica, construção de mísseis e ferramentas de corte (na forma de carbeto de tântalo, TaC) (BALAJI *et al.*, 2002; KIM; CHA, 2005; TORREA *et al.*, 2005).

Uma outra aplicação deste material tem sido na produção de catalisadores (GRUNSKY *et al.*, 2006; ZHANG; SHIOTSUKI; MASUDA, 2006). Na Tabela 1 estão apresentados vários produtos que podem ser fabricados a partir do tântalo, bem como suas principais aplicações e características.

Tabela 1 – Produtos fabricados a partir do tântalo e suas respectivas aplicações.

Produto	Aplicação	Atributos técnicos/ benefícios
<i>Carbeto de tântalo</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ferramentas de corte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aumento na temperatura de deformação, controle do crescimento de grão.</li> </ul>
<i>Óxido de tântalo</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Lentes para câmeras;</li> <li>Filmes de raios-X e impressoras InkJet.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alto índice de refração das lentes; tantalato de ítrio e fósforo reduz a exposição de raios-X e aumenta a qualidade da imagem;</li> <li>Elevada resistência ao atrito.</li> </ul>
<i>Pó de tântalo</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Capacitores de tântalo para circuitos eletrônicos em aplicações médicas;</li> <li>Sistema de proteção <i>Airbag</i>;</li> <li>Módulos de controle de motor e ignição;</li> <li>GPS;</li> <li>Sistemas ABS em automóveis;</li> <li>Computadores, celulares, Playstation, câmeras digitais e filmadoras.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Elevada confiabilidade dos componentes com baixas taxas de falhas;</li> <li>Operação acima da faixa de temperaturas entre -55°C e +125°C.</li> </ul>
<i>Tântalo na forma de folhas, placas, discos e fios</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cargas de sputtering;</li> <li>Equipamentos p/ processos químicos;</li> <li>Sistemas de proteção catódicos para estrutura em aços (pontes, tanques de água);</li> <li>Próteses para o corpo humano;</li> <li>Porcas e parafusos resistentes à corrosão;</li> <li>Partes para fornos de alta temperatura e ligas resistentes a elevadas temperaturas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aplicações em filmes finos de tântalo, óxido de tântalo ou camadas de nitreto em semi-condutores;</li> <li>Elevada resistência à corrosão, equivalente ao desempenho em vidros;</li> <li>Ataque por fluidos não é observado;</li> <li>Pontos de fusão de até 2996 °C (em atmosfera protetora ou em alto vácuo);</li> <li>Ligas com 3-11% de Ta oferecem altas temperaturas de confiança e resistência à corrosão por gases aquecidos.</li> </ul>

Fonte: Tantalum-niobium International Study Center, (TIC, 2005)

### 2.1.1. Reservas minerais do minério de tantalita

Os maiores produtores mundiais de tantalita são a Austrália e o Brasil. Juntos, esses dois países são responsáveis por cerca de 64% da produção global, sendo que o Brasil concentra 49,4% das reservas mundiais, seguido da Austrália com 32%. Congo, Ruanda e Burundi, na África Central concentram cerca de 16,5% do total produzido no mundo (DNPM,

2006). Demais países como a China, Tailândia, Nigéria e Canadá participam com uma quantidade inferior a 5% da reserva global. Há ainda algumas regiões com interesses de exploração deste elemento, como o Canadá, Egito e Arábia Saudita. Na Tabela 2 estão apresentados os países que possuem as maiores reservas de tântalo, bem como suas respectivas produções.

Tabela 2 – Principais reservas mundiais e produção do tântalo para o ano de 2005.

País	Reservas <sup>(e)</sup>		Produção <sup>(p)</sup>	
	(Ton)	(%)	(Ton)	(%)
Brasil	88.388	46,5	264	13,4
Austrália	78.000	41,1	1.200	60,9
Canadá	4.965	2,6	65	3,3
Namíbia	...	...	5	0,2
Uganda	...	...	2	0,1
Moçambique	...	...	260	13,2
Congo (Kinshasa)	1.440	0,8	60	3
Burundi	994	0,5	6	0,3
Nigéria	6.995	3,7	5	0,2
Tailândia	7.700	4	...	...
Etiópia	...	...	35	1,8
Ruanda	1.460	0,8	40	2
Outros	...	...	30	1,6
Total	189.942	100	1.972	100

Fonte: DNPM/ 8º Ds, AMB – MITC – SECEX – 2006 e Mineral Commodity Summaries-Janeiro/2006, Notas (p) Preliminar e (e) Estimada. (DNPM, 2006).

Na Província pegmatítica do Seridó, que engloba os estados do Rio Grande do Norte - RN e Paraíba - PB (situados na região Nordeste do Brasil) existe uma reserva representativa de tantalita-columbita, o que incentiva o desenvolvimento de pesquisas com novas tecnologias de extração e processamento deste minério para a obtenção do Ta e Nb metálicos, Tabela 3.

Tabela 3 – Reservas de tantalita-columbita para os estados do Rio Grande do Norte - RN e Paraíba - PB.

Estado	Cidade	Reserva medida	
		Minério	Contido Kg de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Rio Grande do Norte/RN	Acarí	11.000 (ton)	1.375
Paraíba/PB	Juazeirinho	12.882 (m <sup>3</sup> )	3.000

Fonte: DNPM – Anuário Mineral Brasileiro, 2005, (DNPM, 2007).

A maior mina de tântalo conhecida no mundo localiza-se no Brasil. Trata-se da Mina do Pitinga (pertencente à empresa Mineração Taboca do Grupo Paranapanema), localizada no município de Presidente Figueiredo, no estado do Amazonas - AM. Na Austrália a Mina de *Grenbushes* (que também produz lítio e estanho) e a Mina de *Wodgina*, pertencentes à empresa *Sons of Gwalia Ltd.*, são respectivamente, a segunda e a terceira maiores minas de tantalita no mundo. A ampliação das reservas mundiais em cerca de 26% no ano de 2001 deve-se, principalmente ao Brasil, com a reavaliação da Mina de Pitinga, que continha reservas de 89,2 mil toneladas, com 39,3 mil toneladas de reserva medida naquele ano. Na Figura 1 estão apresentadas as principais empresas que atualmente exploram a tantalita no Brasil.

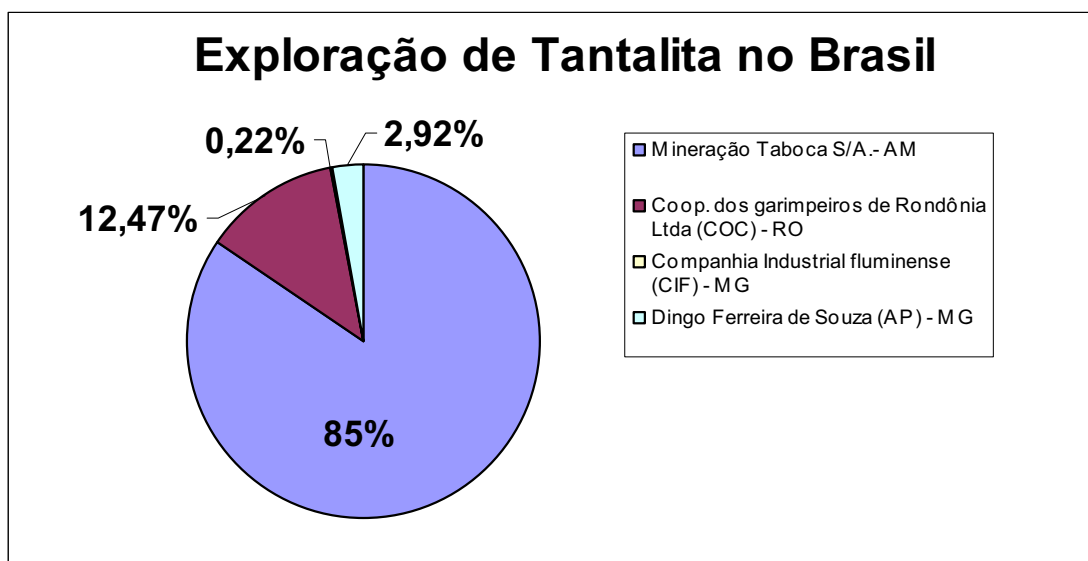


Figura 1 – Principais empresas de mineração que exploram a tantalita atualmente no Brasil com suas respectivas contribuições (%) para a produção nacional.

A demanda por tântalo apresentou crescimento expressivo nos últimos dez anos, em torno de 10% a.a., devido principalmente a sua maior utilização em aparelhos eletrônicos portáteis como telefones celulares, laptops e vídeos. O consumo mundial concentra-se nos países fabricantes de produtos industrializados de tântalo, por exemplo, Estados Unidos, Japão, Alemanha e China, onde Estados Unidos e Japão em conjunto, representam 50% do comércio internacional (NETO; COSTA, 2003). O ano de 2000 caracterizou-se por uma surpreendente aceleração da demanda, impulsionada pela elevação de 30% a 60% na demanda do setor de telecomunicações. O forte incremento nos pedidos de compra de tântalo por parte dos produtores de circuitos eletrônicos desestabilizou o mercado. Estes produtores superestimaram a demanda de celulares e computadores pessoais.

Um dos motivos que provocam a variação do preço do tântalo no mercado internacional tem sido o surgimento de novos usos e aplicações, assim como o crescimento da produção de um determinado equipamento eletrônico. Um exemplo claro disto foi o aumento considerável no valor desse mineral no ano de 2000, com o crescimento do uso de aparelhos celulares.

### 2.1.2. Geologia do Tântalo

Uma das principais fontes de tântalo metálico consiste em um mineral conhecido como tantalita. Na natureza este mineral aparece na forma de uma rocha denominada tantalita-columbita  $[(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6]$ .

A tantalita-columbita constitui uma solução-sólida onde ocorre a substituição entre Nb e Ta, e entre Fe e Mn, e a composição química varia entre columbita pura  $[(\text{Fe},\text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6]$  e tantalita pura  $[(\text{Fe},\text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6]$ , possuindo ainda ferro-columbita ( $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ ), manganocolumbita ( $\text{MnNb}_2\text{O}_6$ ), ferro-tantalita ( $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ) e manganotantalita ( $\text{MnTa}_2\text{O}_6$ ), como termos intermediários. No grupo da tantalita-columbita inclui-se também a magnésio-columbita  $[(\text{Mg},\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6]$ , (FOUCAULT; RAOULT, 1995).

Além dos elementos químicos citados, a columbita-tantalita ainda pode conter pequenas quantidades de Sn, W e U (DANA; HURIBUT, 1976; GAINES *et al.*, 1997). A columbita e a tantalita apresentam propriedades físicas semelhantes, sendo que ambos são do sistema cristalino ortorrômbico-bipiramidal, apresentando cristais com formas prismática curta (tantalita) e tabular delgada (columbita). Esses minerais podem apresentar hábito maciço, granular e tabular. Possuem cor preta, brilho sub-metálico e traço castanho escuro. São translúcidos a opacos e apresentam clivagem [010] distinta.

A densidade relativa ( $d_r$ ) da columbita-tantalita oscila entre  $5,2 \text{ g/cm}^3$  (columbita) e  $7,9 \text{ g/cm}^3$  (tantalita), variando de acordo com sua composição química, sendo tanto maior quanto maior for o teor de Ta presente. Excepcionalmente, a densidade pode ultrapassar esse limite superior com o aumento significativo de Fe (ferro-tantalita,  $d = 8,2 \text{ g/cm}^3$ ) ou Mn (manganotantalita,  $d = 8,1 \text{ g/cm}^3$ ) na composição da série columbita-tantalita, ou ficar abaixo do limite inferior com a presença de Mg (magnésio-columbita,  $d = 5,04 \text{ g/cm}^3$ ), (DANA; HURLBUT, 1976; FOUCAULT; RAOULT, 1995; GAINES *et al.*, 1997).

Até recentemente o tântalo era principalmente obtido como subproduto de escórias de fundições de estanho. A cassiterita, óxido de estanho, ocorre freqüentemente associada à columbita e à tantalita, minerais de nióbio e tântalo, respectivamente. Atualmente, a principal fonte de tântalo são os concentrados de tantalita. Já foram identificados minerais de tântalo com mais de 70 diferentes composições químicas. Os minerais de maior importância são a tantalita, microlita e wodginita. Contudo, é comum na prática chamar todo mineral que contém Ta concentrado de tantalita (TIC, 2005)

### 2.1.3. Beneficiamento da tantalita

Na extração e refino do tântalo, incluindo a separação do nióbio dos vários outros elementos presentes como impurezas (silício, ferro, manganês, titânio, zircônio, urânio, tório, terras raras, etc.), o minério é geralmente tratado com uma mistura de ácidos hidrofúorídrico e sulfúrico a elevadas temperaturas. Estas condições fazem com que o tântalo e nióbio sejam dissolvidos como fluoretos complexos, separando-os das diversas impurezas presentes no minério original.

Soluções altamente purificadas de tântalo e nióbio são produzidas através da filtração da pasta diluída, seguida de um processamento via extração de solvente, usando metil isobutil cetona (MIBK) ou por meio de troca iônica líquida, usando uma amina como extrator em querosene. Geralmente o tântalo contido nestas soluções é convertido em  $K_2TaF_7$  ou  $Ta_2O_5$ .

Segundo o *Tantalum-niobium International Institute Center* (TIC, 2005), existem vários processos utilizados para se obter o tântalo metálico na forma de pó. Normalmente, este metal é produzido pela redução do  $K_2TaF_7$  pelo Na em um sistema de sais fundidos a elevadas temperaturas. Outra maneira de produzir este metal é pela redução do  $Ta_2O_5$  por alumínio ou carbono, ou ainda pela redução por hidrogênio, e a redução do cloreto de tântalo

por terras alcalinas. O tântalo na forma de pó para ser utilizado em capacitores é normalmente produzido pela redução por sódio do  $K_2TaF_7$ . Atualmente, o processo de redução aluminotérmica vem sendo utilizado como método industrial para a produção do nióbio, tântalo e suas ligas.

## 2.2. Processo de Redução Aluminotérmica

A redução aluminotérmica conhecida internacionalmente por *aluminothermic reduction* (ATR) é bastante empregada na produção de metais e ligas (NUNES; PINATTI; ROBIN, 1999; MENDES, 2005). A ATR é uma técnica de redução exotérmica, que ocorre com liberação de calor e é considerada autogênica, ou seja, ocorre fornecendo apenas a energia de ativação à mistura de óxido metálico e pó de alumínio. Em geral, o calor da reação é insuficiente para a fusão e separação do metal, ou liga produzida, e a escória. Uma das vantagens desse processo é o fato do mesmo ser altamente exotérmico. A reação pode ser auto-sustentada com ou sem pressão, (LONGHI, 2006). Uma reação aluminotérmica pode ser escrita de forma genérica da seguinte maneira, apresentada na Equação 1:



Onde:

MO – Óxido metálico

Al – Alumínio

M – Metal

AlO – Óxido de Alumínio

A reação balanceada em que todo o  $Ta_2O_5$  reage com o Al passa a ser escrita da seguinte maneira, apresentada na Equação 2:



$$\Delta H^\circ = - 89,4 \text{ kcal/mol Ta}$$

Segundo Gomes (1987), na técnica de aluminotermia convencional somente será desencadeada uma reação entre um óxido metálico e alumínio misturado em proporção estequiométrica, se houver influência externa. Para que a reação seja iniciada é necessária uma certa "energia de ativação", através do aquecimento da mistura aluminotérmica. A consequência deste fato é uma reação de forma explosiva. Atualmente na aluminotermia a energia de ativação é introduzida por um acendedor especial, normalmente um elemento resistivo. Na Figura 2 está apresentado um esquema que representa o processo de redução aluminotérmica convencional.

O óxido metálico e o alumínio são preparados na proporção pré-determinada e colocados em um recipiente adequado para reação. A reação é iniciada através do fornecimento de calor de um elemento resistivo (ignitor). Iniciada a reação, o calor gerado é auto-propagado para todo o volume da amostra, dando origem ao trióxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) e o tântalo metálico (Ta).

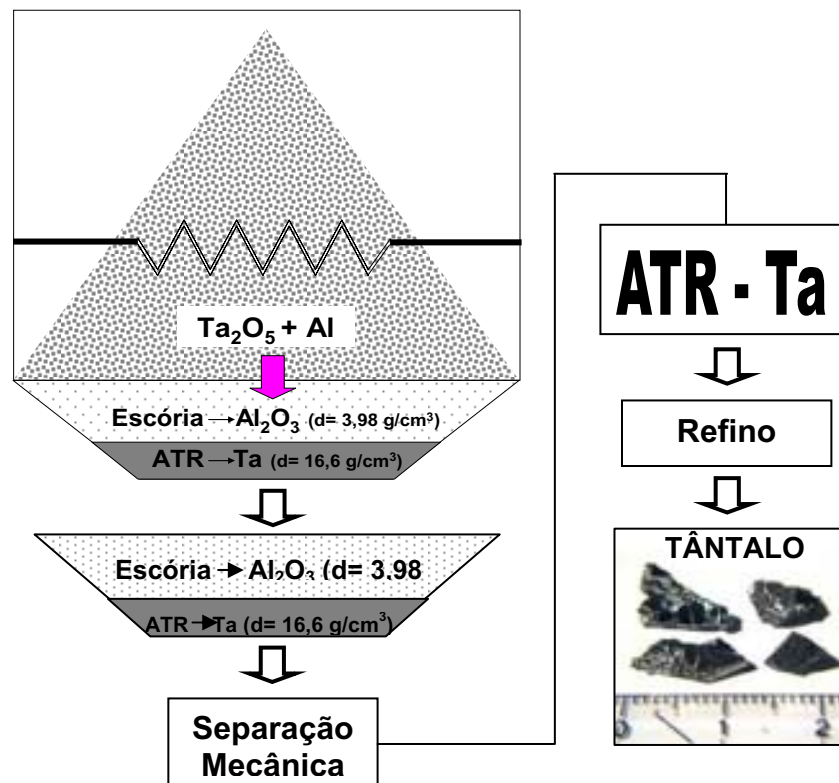


Figura 2 – Esquema do processo de redução aluminotérmica convencional.

Como o tântalo é mais denso ( $16,6 \text{ g/cm}^3$ ) (LIOLE, 1996), este se deposita no fundo do molde, formando o eletrodo a ser colocado no forno de feixe eletrônico para subsequente purificação. O molde utilizado no processo de redução aluminotérmica convencional está apresentado na Figura 3 (A). Na Figura 3 (B) está ilustrado a saída do material fundido pela parte inferior do molde. A remoção das impurezas metálicas e não metálicas ocorre por aquecimento da massa fundida resultante da redução na temperatura de  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob uma pressão de  $10^{-6} \text{ kPa}$ . Durante o tratamento de purificação, os subóxidos de tântalo e de alumínio são eliminados na forma de vapor.

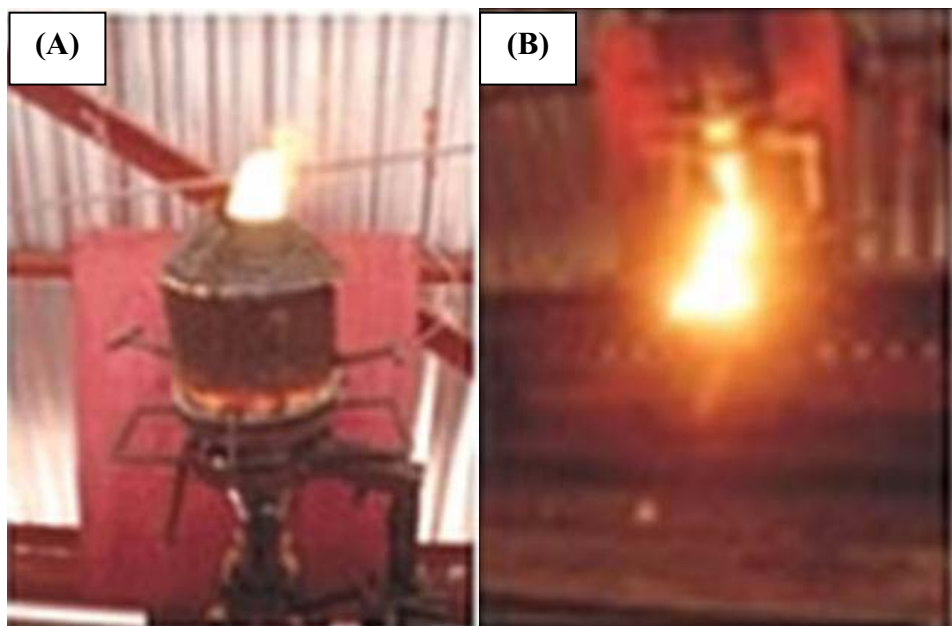


Figura 3 – Molde utilizado no processo de redução aluminotérmica convencional (A) e ilustração da saída do material fundido pela parte inferior do molde (B), (MONTCALM, 2006).

Segundo NUNES *et al.* (1999), o refinamento do metal obtido nas reduções aluminotérmicas convencionais pode ser realizado por meio de um forno de feixe eletrônico, *electron beam melting* (EBM), ou por fusão a plasma, *plasma melting* (PM). No forno por feixe de elétrons, os mesmos são acelerados para um eletrodo de tântalo que está submetido à alta voltagem. A energia dessas partículas é convertida em calor, que é necessário para fundir o eletrodo e mantê-lo no estado líquido. As impurezas são evaporadas durante o processo. O metal no estado líquido é solidificado continuamente em um cadinho e o lingote purificado é, então, retirado da base do forno.

A redução do  $Ta_2O_5$ , seguida de purificação por EBM, apresenta algumas vantagens que devem ser consideradas. Entre elas destacam-se:

- 1) O  $Ta_2O_5$  é menos estável que a alumina (ROSENQVIST, 1973);
- 2) A concentração da maioria das impurezas, metálicas e não metálicas, contidas nos eletrodos é diminuída consideravelmente depois de seguidos ciclos de EBM (HORMANN,

1988; CONTI, 1987; KAMAT; GUPTA, 1971; SCHULZE, 1984) e essa diminuição é essencial para permitir a produção de materiais dúcteis à temperatura ambiente;

3) Um pequeno número de processos, de 3 a 5 etapas, é necessário para a produção da liga final.

O alumínio é um agente redutor facilmente removível durante as etapas de refino, fato este não verificado nas reduções por carbono, silício e cálcio (DARNELL; YNTEMA, 1958; SANDIM *et al.*, 1995; HABASHI, 1986). Além disso, a redução aluminotérmica (ATR) produz um óxido ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com menor ponto de fusão ( $2045^\circ\text{C}$ ), em comparação aos pontos de fusão dos óxidos de cálcio ( $\text{CaO}$ ,  $2615^\circ\text{C}$ ) e de magnésio ( $\text{MgO}$ ,  $2800^\circ\text{C}$ ). Quanto menor o ponto de fusão do óxido formado em relação ao ponto de fusão do tântalo, mais fácil será a separação metal-escória (SANDIM *et al.*, 1995). No entanto, como já foi relatado no capítulo de introdução, a redução do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  convencional por aluminotermia possui a desvantagem do produto final da redução (Ta metálico) apresentar uma característica dura, o que varia com o teor de alumínio residual (GOMES, 1987). Desta maneira, não é possível a cominuição direta de pó, sendo necessária uma etapa adicional de hidrogenação (em atmosfera controlada de hidrogênio a uma temperatura  $800^\circ\text{C}$ ) para tornar o pó quebradiço. Em seguida, ainda é necessária uma etapa de desidrogenação, que ocorre na mesma temperatura ( $800^\circ\text{C}$ ) em forno a vácuo. Estas etapas posteriores contribuem para o aumento dos custos no processo de aluminotermia convencional.

### **2.2.1. Efeito do excesso de alumínio**

A Equação 2 representa a reação aluminotérmica teórica balanceada com quantidades estequiométricas de reagentes. Na prática o alumínio é colocado em excesso para garantir a completa redução do óxido de tântalo ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ).

O excesso de Al é benéfico para executar a completa redução do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que conduz para um rendimento metálico mais alto; o alumínio não usado na reação de redução dissolve preferencialmente na liga quando a escória de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é formada (KAMAT; GUPTA, 1971). Dependendo do Al contido, podem ser formadas ligas intermetálicas de alumínio (HANSEN; RAMAN, 1970). Um grande excesso de Al diminui o oxigênio total dos eletrodos pela diminuição da quantidade de oxigênio intersticial, bem como as inclusões ricas em oxigênio (KAMAT; GUPTA, 1971).

Na realidade, a adição de Al diminui a solubilidade do oxigênio no Ta (ZHANG; CHANG, 1994). A quantidade de inclusões é diminuída provavelmente devido à diminuição do ponto de fusão da liga, no caso dos elevados conteúdos de Al. Isto permite mais tempo para separação da liga-escória. As barras obtidas no processo de aluminotermia que apresentam elevado conteúdo de Al exibem “espirramento” intenso durante sua EBM, causando um baixo rendimento metálico. O Al deve contribuir para o processo de desoxidação durante o primeiro ciclo de EBM através da volatilização do seu sub-óxido Al<sub>2</sub>O (KRISHNAMURTY, 1991). O Al residual é facilmente removido por destilação durante a EBM devido a sua alta pressão de vapor em relação ao ponto de fusão de ligas de Nb e Ta.

### **2.2.2. Combustão auto propagante**

Também conhecida por síntese de combustão ou auto-propagação por síntese a alta-temperatura, SHS (*Self-propagating high-temperature combustion synthesis*), esta técnica foi proposta por Merzhanov em 1967 (MERZHANOV, 1990) na ex-União Soviética, mas o mundo só obteve conhecimento da mesma no início da década de 1970.

O método consiste em uma reação exotérmica que é iniciada por uma fonte externa de calor e torna-se auto-sustentável para produzir o produto final da reação, sem necessidade de

energia adicional. A velocidade da onda de combustão depende do sistema e varia de 1 a 250 mm/s. A alta temperatura necessária para síntese (mais de 2000 K para compostos inorgânicos e mais de 1000 K para compostos intermetálicos) pode ser fornecida pela reação química exotérmica auto-sustentável (MAKINO, 2001).

O processo SHS envolve tipicamente a reação entre partículas de um metal e um não-metal, ou outro metal com ponto de fusão mais alto. Antes do início da onda de combustão, não são notados os efeitos da reação, devido à baixa temperatura e pequena área de contato entre as partículas. Porém, como esta matriz de partículas está aquecida pela aproximação da onda de combustão, o metal de ponto de fusão inferior funde primeiro, o que resulta numa pasta constituída de partículas (metálicas ou não-metálicas), com ponto de fusão mais elevado, e suspensas no metal fundido.

As vantagens do SHS são: seu baixo custo, simplicidade do instrumento, e processo rápido. O processo SHS economiza tempo e energia, uma vez que ele ocorre em segundos ou minutos comparando-se com as horas das rotas convencionais de processamento (LIHRMAN; CHERMANT, 1995; MERZHANOV; BOROVINSKAYA, 1972; MUNIR, 1988). Mais de 500 tipos de materiais, incluindo carbetos, silicatos, nitretos, sulfetos, hidretos intermetálicos, e muitas combinações complexas têm sido sintetizados através do processo de síntese de combustão, não só para sistemas sólido-sólido, mas também para sólido-gás e sistemas sólido-líquido (ISMAN, 1993).

Compostos sintetizados por esse método são aplicados como materiais eletrônicos, materiais resistentes ao desgaste, à corrosão e ao calor. Além disso, podem até mesmo ser aplicados na síntese de ligas para armazenamento de hidrogênio, e supercondutores de alta temperatura (MUNIR, 1989; MERZHANOV, 1990; VARMA, 1992).

Recentemente, uma variação do processo SHS foi proposta por Gaffet e Bernard (GAFFET *et al.*, 1998; CHARLOT *et al.*, 1999): a auto-propagação por síntese a alta-

temperatura ativada mecanicamente, MASHS. Este método é uma combinação de duas etapas: a primeira é uma ativação mecânica, onde pós são moídos por um tempo curto, em uma determinada energia e frequência de choques. A segunda é uma reação SHS.

Existem outras novas variações do método tradicional de SHS que estão expandindo a variação de materiais que podem ser produzidos eficientemente usando a síntese de combustão e a qualidade dos materiais produzidos. As variações incluem a síntese de combustão por leito-fluidizado (LEE; COHEN; BREZINSKY, 2001), SHS ativado por campo elétrico (XUE; MUNIR, 1996), compactação dinâmica por SHS (WANG; WIXOM; THOMPSON, 1994) e SHS assistido cataliticamente (SHTESSEL; DOROZHEVETS, 1990; KOSTOGOROV; DOROZHEVETS, 1992).

### **2.3. O plasma como agente redutor**

O plasma, freqüentemente considerado como quarto estado da matéria, apesar de raro no nosso planeta, é a substância mais freqüente no universo (ROSSANGEL, 1989).

O plasma é produzido quando se estabelece uma diferença de potencial entre dois eletrodos (catodo e anodo) contidos em um recipiente hermeticamente fechado, em um meio gasoso, submetido a uma pressão suficientemente baixa. Quando esta diferença de potencial é estabelecida, uma corrente elétrica surge entre os dois eletrodos. Estes elétrons, por sua vez, passam a colidir com as moléculas gasosas, dando origem às diversas espécies existentes no plasma, por exemplo, elétrons livres, íons positivos, íons negativos e átomos neutros (ALVES JR., 2001).

No seu conjunto, o plasma é eletricamente neutro, já que contém uma quantidade igual de partículas carregadas positiva e negativamente. O plasma possui todas as propriedades dinâmicas de um fluido, como turbulência, por exemplo. Como são formados de partículas

carregadas livres, plasmas conduzem eletricidade, eles tanto geram como sofrem a ação de campos eletromagnéticos, levando ao que se chama de efeito coletivo. Isto significa que o movimento de cada uma das partículas carregadas é influenciado pelo movimento de todas as demais. Na Figura 4 (A) está representada a matéria encontrada no estado gasoso e 4 (B), a matéria no estado ionizado, conhecida por plasma.

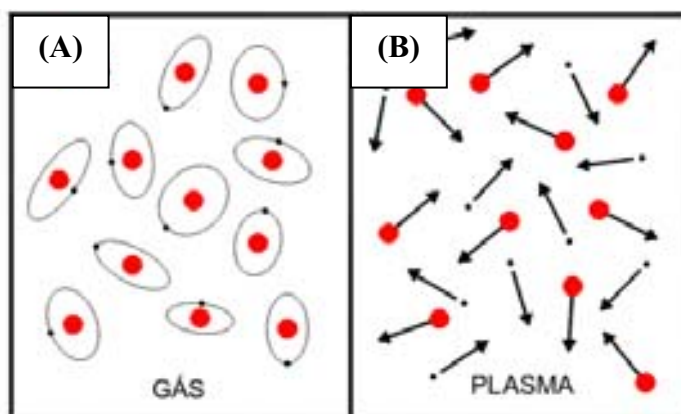


Figura 4 – Matéria no estado gasoso (A) e matéria no estado de plasma (B).

O ciclo de redução por plasma envolve o aquecimento do pó até a temperatura de tratamento. A literatura ilustra três métodos possíveis de aquecimento de fornos de plasma (SILVA, 2003): aquecimento direto por plasma, convecção e radiação. Os aquecimentos por convecção e por radiação são casos particulares, normalmente usados na nitretação iônica.

No aquecimento direto por plasma, depois que o gás é introduzido à baixa pressão (1 – 10 torr), o calor é produzido pela própria descarga luminescente que envolve as partículas, decorrente da colisão das partículas carregadas com a superfície. Neste método, a taxa de aquecimento da superfície pode ser controlada pela potência fornecida ao sistema. Este método possui como inconvenientes a formação de gases aprisionados nos interior dos poros das partículas reagidas, e a existência de moléculas adsorvidas em sua superfície, durante a etapa de aquecimento. Esses gases são liberados na descarga, ionizados e na pequena área

deixada por eles cria-se uma alta densidade de corrente, gerando uma elevada instabilidade no plasma, o que pode ser suficiente para abrir um intenso arco elétrico e extinguir o processo. Este problema, portanto, limita um pouco valores altos da taxa de aquecimento que poderiam ser obtidos com o método.

### **2.3.1. Aplicações do plasma**

Plasma térmico tem sido utilizado no mundo inteiro nos últimos 20 anos em diversos processos industriais, desde metalurgia (lingotamento contínuo, produção de ferroligas, sinterização e outros), produção de novos materiais (como zircônia, sílica ultra-pura, compósitos) e mais recentemente para o tratamento de resíduos potencialmente perigosos (decomposição de organo-clorados, refusão de cinzas de incineração, tratamento de solos contaminados, tratamento de lixo hospitalar), (TZENG *et al.*, 1998; BONIZZONI; VASSALLO, 2002).

Plasmas frios produzidos por descargas elétricas (DC ou RF) são amplamente utilizados na indústria para processamento de uma variedade de superfícies e técnicas como deposição química a vapor de plasma assistido (PACVD) e limpeza de superfícies. O plasma facilita a criação de espécies reativas, diminuindo a temperatura de processo, quando comparado com métodos convencionais. Isto é requerido em muitas aplicações (BUDTZ-JORGENSEN; BOTTIGER; KRINGHOI, 2000).

A utilização da descarga de plasma é um dos novos desafios na área de esterilização. Esta técnica apresenta algumas vantagens, quando comparada com técnicas de calor seco e calor úmido, rotineiramente utilizadas em endodontia (UENO *et al.*, 2000). As principais vantagens são as baixas temperaturas, o menor tempo de esterilização e a pureza ecológica, sendo este método efetivo na destruição de bactérias e de vírus. O plasma também é utilizado

no corte de materiais como aço inoxidável, alumínio e cobre. A grande vantagem do plasma é a maior velocidade de corte, esta característica e o fato dos equipamentos de corte a plasma estarem atualmente muito mais baratos, levou o processo plasma a ser também economicamente viável para o corte dos aços carbono e baixa liga.

A tocha a plasma tem sido aplicada em fornos siderúrgicos com o objetivo de reduzir o consumo de coque metalúrgico, um agente redutor obtido de carvões minerais que estão com reservas cada vez mais limitadas. Para isso, foi desenvolvido um processo para superaquecer o vento via tocha a plasma, onde a mesma foi adequada à ventaneira do forno. Tal processo possibilitou uma economia de coque da ordem de 260 kg/ton de aço, com eficiência de conversão de energia de 80% (GENTILE,1987).

### 2.3.2. Efeito catodo oco

O efeito catodo oco ocorre em duas superfícies paralelas polarizadas catodicamente e de mesmo potencial, posicionadas a uma distância pequena (SILVA *et al.*, 2005). Pode ser obtido através das seguintes geometrias: por duas placas paralelas, por um tubo cilíndrico ou até mesmo por um fio em forma de espiral (BARÁNKOVA; BARDOS, 2001). O efeito catodo oco está ilustrado na Figura 5:

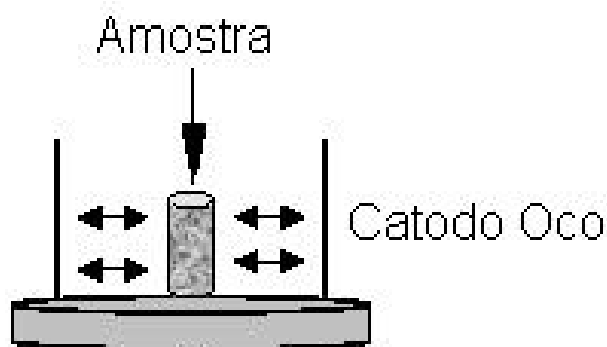


Figura 5 – Ilustração do efeito catodo oco, (SILVA *et al.*, 2005).

Ao se modificar a característica geométrica de uma descarga luminescente convencional para a configuração catodo oco, provoca-se um aumento de diversas ordens de magnitude na corrente da descarga, gerando plasmas estáveis e de alta densidade, sem que sejam necessárias altas pressões de operações, ou campos magnéticos externos (BARÁNKOVA *et al.*, 1996; ALVES JR. *et al.*, 2003; ARSLANBEKOV *et al.*, 1998).

O aumento da magnitude da corrente da descarga na configuração catodo oco, se dá devido à polarização negativa desse eletrodo oco, como catodo, formando uma cavidade negativa, onde os elétrons ficam confinados oscilando eletrostaticamente entre as paredes da cavidade e a amostra imersa na cavidade, adquirindo um maior tempo de vida no volume do plasma, e aumentando, assim, a concentração de elétrons, que atingem valores de aproximadamente  $10^{-12} \text{ cm}^{-3}$ , e conseqüentemente aumenta o número de colisões ionizantes, aumentando também a produção de íons e a densidade do fluxo de íons.

Como a maior diferença de potencial da descarga recai sobre a bainha catódica e como as paredes do catodo são ionizadas negativamente, fazendo parte do catodo, a bainha catódica aparece próxima a essa parede. Sendo assim, esses íons que se encontram no plasma dentro dessa cavidade negativa, são acelerados com a alta energia em direção as paredes do cátodo, liberando átomos e elétrons e produzindo intensos aquecimentos nas mesmas. Os novos elétrons produzidos são, então, acelerados em direção ao volume do plasma e novamente ficam oscilando entre as paredes e as amostras, gerando novas colisões ionizantes, alimentando este ciclo. Este conjunto de efeitos descritos que geram o aumento da magnitude da corrente são conhecidos como efeito catodo oco (KOLOBOV; TSENDIN, 1995).

Como conseqüência, a produção de íons e a densidade do fluxo de íons sobre a superfície aumentam. Dependendo da distância de separação entre a amostra e a parede do catodo, da pressão do gás e da densidade do plasma, o gás dentro do catodo pode ser aquecido

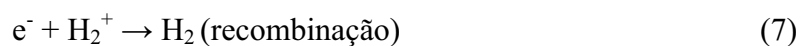
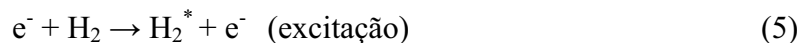
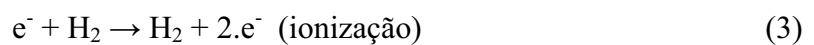
a temperaturas extremamente altas, afetando a temperatura de superfície da amostra tratada (ALVES JR *et al.*, 2003).

O uso da configuração catodo oco exhibe muitas vantagens em relação à configuração tradicional, entre as quais podemos citar: a alta densidade de elétrons, o alto grau de ativação das espécies, o sistema se apresentar de forma versátil e uma eficiente transferência de calor (BARÁNKOVA *et al.*, 1996). Embora para algumas aplicações, tal como a sinterização, o uso desta técnica seja bastante viável, por outro lado, o efeito cátodo oco é indesejável quando se está tratando de peças com geometria complexa ou peças com furos, onde podem ocorrer heterogeneidades na superfície das amostras tratadas. Nessas regiões verifica-se um superaquecimento da peça e conseqüentes diferenças microestruturais da camada tratada (VILAR, 2004). Esses efeitos são causados pelo ambiente complexo e hostil presente no plasma, que inclui interações com fótons, bombardeamento por elétrons, íons, átomos, moléculas e radicais neutros e energéticos.

Grande parte da energia introduzida pelo bombardeamento das partículas é usada no aquecimento do material, produzindo pressões e picos térmicos. Esses picos térmicos promovem um aquecimento local elevado, de maneira que a temperatura vai ser maior na superfície, onde ocorre a colisão da espécie energética do plasma com a amostra, e tende a se tornar cada vez menor à medida que se aproxima do centro da amostra. Tomando como exemplo para valores de picos térmicos encontrados no plasma, foram calculados picos de 3283 K e pressões de  $1,3 \times 10^{10}$  Pa ( $1,2 \times 10^5$  atm) por  $7 \times 10^{-11}$  s de duração para partículas com energia de 100 eV (TSAI *et al.*, 1987). Quando essas espécies energéticas colidem com a mistura de óxido de tântalo e alumínio elas atuam como ignitor da reação aluminotérmica a plasma, de maneira que propagam o calor para todo o volume da amostra, promovendo a redução do óxido de tântalo pelo alumínio.

### 2.3.3. O plasma de Hidrogênio

O hidrogênio em condições normais de temperatura e pressão existe apenas sob a forma molecular  $H_2$ . A ionização em descargas de hidrogênio ocorre predominantemente por colisões entre átomos e moléculas, produzindo íons positivos ou íons moleculares, Equações 3, 4, 5, 6 e 7. De acordo com (CHAPMAN, 1980), para o hidrogênio temos:



O.B.S.: Reação para produção de íons negativos, tipo  $e^- + H_2 \rightarrow H + H^-$ , são bastante difíceis de ocorrer, devido à baixa seção de choque envolvida no processo.

O plasma de hidrogênio possui uma combinação de propriedades termodinâmicas e químicas que o tornam grande promissor para o uso na metalurgia. As partículas ativas do plasma de hidrogênio são capazes de reduzir a maioria dos óxidos metálicos e fazer isso em altas taxas de reação. Estudos mostram que o grau de redução depende da razão inicial de material, temperatura, tamanho de partículas e do nível de evaporação dos gases presentes, os quais são removidos continuamente através da remoção da atmosfera (DENBOVSKY, 1985).

## 2.4. Moagem de alta energia (MAE)

A moagem de alta energia (conhecida por *Mechanical Alloying*) consiste numa técnica de processamento de pós em estado sólido envolvendo repetidos ciclos de deformação, soldagem a frio, fragmentação e re-soldagem a frio das partículas dos pós, realizada em moinho de bolas de alta energia (SURYANARAYANA, 1998; SURYANARAYANA, 2001; KOCH, 1991). Este método utiliza a alta energia de moagem para formar pós compósitos, normalmente durante longos tempos de moagem (GOMES; COSTA; SILVA, 2001; COSTA *et al.*, 2002).

O processo de MAE foi primeiramente estudado por (BENJAMIN, 1976), visando produzir ligas endurecidas por dispersão. Teve início em torno do ano de 1966 (BENJAMIN, 1990; SURYANARAYANA; IVANOV; BOLDYREW, 2001) no *Paul D. Merica Research Laboratory* da empresa *The International Nickel Company* (INCO), nos Estados Unidos, quando surgiu a necessidade industrial de se produzir as tradicionais superligas à base de níquel reforçado por dispersão de óxidos para aplicações na indústria aeroespacial.

Nessa técnica, os pós e os meios de moagem são colocados em um recipiente de moagem, onde é realizada a agitação no moinho de alta energia. Os pós usados são, geralmente, pós comerciais com tamanho de partícula no intervalo de 1 a 200  $\mu\text{m}$ . O tamanho de partícula só se torna crítico quando excede o tamanho das bolas. O tamanho diminui exponencialmente com o tempo de moagem, atingindo valores de poucos micrometros após alguns minutos de processamento (SURYANARAYANA, 2001).

O termo Moagem Mecânica (MM) também é usado por alguns pesquisadores para designar tal técnica. Assim, emprega-se o primeiro termo (MAE) quando as misturas de pós (diferentes metais ou ligas/compósitos) são moídas juntas e há transferência de material durante o processo de obtenção de ligas homogêneas. Já o segundo termo (MM) é usado

quando se realiza moagem com pós de composição uniforme ou estequiométrica, como metais puros, intermetálicos ou pós pré-ligados, onde a homogeneização ocorre sem o requerimento de transferência de material (COSTA, 2004; SURYANARAYANA, 2001; ARAÚJO *et al.*, 2003).

Na moagem de alta energia as constantes colisões entre as bolas-pó-bolas produzem deformação, soldagem a frio, fratura e re-soldagem a frio das partículas do pó. Esses acessos de deformação e fratura definem a dispersão dos componentes, a homogeneização, as fases e a microestrutura final do pó. A natureza desses processos depende do comportamento mecânico dos componentes do pó, da sua fase de equilíbrio e estado de tensão durante a moagem (SURYANARAYANA, 1998; SURYANARAYANA, 2001). A MAE pode ser realizada com três diferentes categorias de componentes de pós metálicos ou ligas, são elas: componentes dúctil-dúctil, componentes dúctil-frágil e componentes frágil-frágil.

#### **2.4.1.1. Variáveis do processamento por moagem de alta energia**

O processamento de pós pela técnica de moagem de alta energia envolve a otimização de um número de variáveis para se alcançar a fase, a dispersão e/ou a microestrutura do produto desejado. Assim, os componentes importantes do processo de MAE são os materiais de partida, o moinho e as variáveis do processo. As variáveis do processo são interdependentes, de forma que podem atuar simultaneamente e o efeito de cada uma delas durante o processamento é influenciado pelas demais (SURYANARAYANA, 2001). Alguns dos parâmetros mais importantes que influenciam as características finais dos pós processados são:

a) Recipiente de moagem: A MAE é realizada em moinhos de bolas de alta energia, tais como os moinhos Atritor, planetário, SPEX e ZOZ. Durante o processamento dos pós nesses

moinhos, a energia de impacto dos corpos de moagem contra as paredes do recipiente pode remover material das paredes e dos meios de moagem. Este material será adicionado aos pós que estão sendo moídos, podendo resultar em contaminação do material. Uma maneira encontrada para se eliminar esse problema tem sido o uso de recipientes e meios de moagem feitos com o mesmo material dos pós que estão sendo processados. Todavia, nesse caso, pode haver alteração da composição química do pó pela incorporação dos elementos deslocados das paredes do recipiente de moagem.

b) Velocidade de processamento: Quanto mais rápido o moinho gira, mais alta será a quantidade de energia transmitida ao pó. Entretanto, a máxima velocidade que pode ser empregada é dependente do *design* ou tipo de moinho. O moinho de bolas convencional possui uma velocidade crítica de rotação, na qual a velocidade máxima deve se encontrar exatamente abaixo deste valor crítico, para permitir que a queda das bolas ocorra da altura máxima e a máxima energia de colisão possa ser atingida. Outra limitação para o uso da máxima velocidade de moagem deve-se ao fato de que sob alta velocidade, a temperatura do recipiente de moagem pode atingir valores muito altos, podendo causar alguns efeitos indesejados, como recristalização do pó que havia amorfizado durante a moagem.

c) Tempo de processamento: O tempo de processamento é o parâmetro mais importante para a MAE e esse é, geralmente, selecionado para se alcançar um estado de equilíbrio entre a fratura e a soldagem a frio das partículas dos pós. O tempo requerido depende do tipo de moinho usado, intensidade de moagem, carga de pó, razão entre a massa de bolas e massa de pó, material a ser processado e temperatura de moagem. Os pós não devem ser moídos por tempo mais longos que os requeridos, pois o nível de contaminação aumenta e algumas fases indesejadas podem ser formadas.

d) Meios de moagem: Vários tipos de materiais (WC-Co, aço ferramenta, aço inoxidável, aço temperado, entre outros) são usados para obtenção dos meios de moagem. Estes devem

apresentar uma elevada densidade para que as bolas possuam alta inércia. Um maior tamanho (e alta densidade) dos meios de moagem também influencia na eficiência da moagem, visto que um maior peso das bolas transferirá maior energia de impacto às partículas dos pós. Uma mais alta energia de colisão pode ser obtida com a combinação de bolas de tamanhos grandes e pequenos (GAVRILOV; VINOGRADOV; SHAW, 1995), além de minimizar a quantidade de soldagem a frio e a quantidade de pó que fica revestindo a superfície das bolas (TAKACS; PARDAVI-HORVATH, 1994).

e) Razão entre a massa de bola / massa de pó: A relação de 10:1 (dez para um) é, geralmente, a mais usada, principalmente, quando a moagem do pó é realizada em moinho com pequena capacidade. Em moinho com grande capacidade, uma relação entre a massa de bola e a massa de pó de 50:1 ou até mesmo de 100:1 pode ser utilizada (COSTA, 2004). Essa relação entre a quantidade de bola e a de pó usada durante a moagem não afeta de maneira significativa o tempo requerido para se alcançar uma fase particular no pó, de modo que, quanto mais alta é essa relação, menor será o tempo exigido para se realizar o processamento. Isto acontece uma vez que o aumento na proporção em peso das bolas produz elevação do número de colisões por unidade de tempo e, conseqüentemente, maior energia é transferida às partículas do pó, o que promove o mais rápido ligamento dos pós (SURYANARAYANA, 1998; SURYANARAYANA, 2001).

f) Atmosfera de processamento: A atmosfera de moagem pode ser um dos inconvenientes para o uso da técnica de MAE, devido a sua real possibilidade de contaminar os pós durante o processamento. A execução da moagem sob ar atmosférico conduz a formação de óxidos e nitretos nos pós, especialmente se os pós são naturalmente reativos (SURYANARAYANA, 2001). O controle da atmosfera durante a moagem dos pós é dependente do tipo de material (metais, óxidos, ligas ou compósitos) e das finalidades específicas.

g) Temperatura de processamento: A velocidade, a frequência das colisões e a energia de impacto dos corpos de moagem contra as partículas dos pós e de encontro às paredes do recipiente de moagem, além de produzir o trabalho desejado (síntese de um material, obtenção de uma fase ou liga, dispersão de um elemento no outro, aumento da solubilidade sólida, produção de nanoestrutura, homogeneização e amorfização de fases), conduzem a um aumento da temperatura durante a moagem dos pós.

Este aumento interfere no processamento dos pós, impedindo o aumento da solubilidade sólida (em estado sólido) e da obtenção de fase amorfa. Por isso, a temperatura de moagem é um importante parâmetro desse tipo de processo e requer controle durante a realização da moagem dos pós nos moinhos de bolas de alta energia (SURYANARAYANA, 1998; SURYANARAYANA, 2001).

h) Agente de controle do processo: Durante o processo de moagem, as partículas dos pós podem sofrer uma intensa deformação plástica. Esse processo de deformação plástica conduz à soldagem das partículas. Todavia, a formação de ligas em estado sólido exige um estágio de equilíbrio entre os processos de soldagem a frio e fratura das partículas.

A redução do efeito da soldagem a frio das partículas dos pós pode ser alcançada com a adição de agentes de controle do processo (ACP) na mistura de pó durante a moagem. Os agentes de controle do processo são, principalmente, mas não necessariamente, compostos orgânicos no estado sólido, líquido ou gasoso e que atuam como agentes tensoativos.

O seu mecanismo de atuação se dá pela sua adsorção na superfície das partículas dos pós, produzindo aumento da área superficial e, conseqüentemente, diminuição da energia superficial, o que minimiza a soldagem a frio entre as partículas, resultando em menor tempo de moagem e obtenção de pós mais finos. Um percentual de 1 a 5 % em massa na carga total de pó é a faixa normalmente usada, embora outros valores possam ser utilizados. Ácido

esteárico, hexano, metanol e etanol são agentes mais importantes usados no processamento de pós por MAE (SURYANARAYANA, 2001).

A moagem produz a decomposição da maioria dos agentes de controle do processo, os quais interagem com os pós e formam compostos. Esses compostos são incorporados às partículas do pó na forma de inclusões durante o processo.

i) Tipos de moinhos: Os equipamentos de moagem de alta energia empregados apresentam diferença na sua capacidade, eficiência de moagem, controle de algumas variáveis do processo e arranjos adicionais de resfriamento, aquecimento, etc. Os tipos de moinhos mais utilizados na MAE são os moinhos shaker SPEX, planetário, Attritor ou attrition e moinho de bolas convencional (acrobata ou de copo). Neste trabalho, apenas o moinho planetário será descrito de maneira mais detalhada, uma vez que apenas este foi utilizado para a moagem das misturas utilizadas nas reações aluminotérmicas.

i.1) Moinho planetário: O moinho de bolas planetário (Fritsch Pulverisette 5 ou 7) tem se tornado um popular meio para realização de experimentos de MAE. Ele possui uma autonomia para moer aproximadamente 100g de uma vez. Nesse tipo de moinho, os recipientes de moagem e o disco suporte giram em sentidos opostos e a força centrípeta atua alternadamente no mesmo sentido e em sentidos opostos, produzindo o efeito de fricção e de impacto das bolas contra o material que está sendo moído e as paredes do recipiente. Esses moinhos podem ter duas (Pulverisette 5 ou 7) ou quatro (Pulverisette 5) estações de moagem e o recipiente e os meios de moagem estão disponíveis em oito materiais diferentes, incluindo ágata, nitreto de silício, corundum sinterizado, carbetto de tungstênio, zircônia, aço Cr-Ni, aço cromo, e plástico poliamida. Esses moinhos apresentam maior velocidade linear das bolas, entretanto a frequência de impacto é muito maior nos moinhos SPEX. Portanto, quando comparados com os moinhos SPEX, os moinhos Fritsch Pulverisette possuem menor energia (SURYANARAYANA, 2001).

---

Capítulo 3:

Materiais e Métodos

---

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Caracterização dos materiais de partida

A caracterização de pós consiste num procedimento muito complexo, uma vez que as propriedades dos mesmos não refletem somente as características das partículas individuais, mas também dos agregados e vazios existentes nestes agregados (KIM; YU; LEE, 1997).

O comportamento dos pós metálicos durante o processamento depende das características do pó inicial, como tamanho e forma da partícula, distribuição do tamanho de partículas, estrutura do pó, bem como seu grau de agregação e aglomeração. Este comportamento exerce uma profunda influência na densificação e desenvolvimento da microestrutura (ARUNACHALAM; SUNDARESAN, 1991; LEE; REINFORTH, 1994). A caracterização dos materiais de partida utilizados para a realização dos ensaios de redução aluminotérmica a plasma ( $Ta_2O_5$  e Al) será descrita nos itens que se seguem.

Foram utilizados como reagentes: óxido de tântalo ( $Ta_2O_5$ ) e alumínio atomizado em água (Al). A pureza, os teores das principais impurezas e as propriedades do  $Ta_2O_5$  utilizado, fornecidas pela CIF (Companhia Industrial Fluminense) estão listados na Tabela 4. As purezas do alumínio (utilizado no cálculo das misturas) e do gás  $H_2$  (utilizado para se produzir o plasma) foram de 99,86% e 99,99%, respectivamente.

Tabela 4 – Pureza e teores das principais impurezas do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial.

<b>Pureza</b>		<b>Outros elementos (ppm)</b>									
<b>(%)</b>		<b>Ta</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Mo</b>	<b>Na</b>
99,84			17	14	<10	10	36	<10	<10	<10	<10
			<b>Nb</b>	<b>Si</b>	<b>Sb</b>	<b>Ti</b>	<b>W</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	-	-
			120	22	117	<10	<30	<10	<10	-	-
<b>Perda ao fogo (%)</b>		<b>Tamanho de partículas (#)</b>				<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>					
0,07		<60				8,2					

O.B.S.: Os referidos dados foram fornecidos pela empresa CIF – Companhia Industrial Fluminense/MG/Brasil.

Os materiais de partida utilizados nas reações aluminotérmicas a plasma foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e sua distribuição de tamanhos de partículas foi medida por granulometria a laser.

### 3.1.1. Difração de Raios-X

Os pós individuais (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Al) foram analisados por difração de raios-x (DRX), visando identificar os picos relativos à presença de formas cristalinas para as respectivas fases, bem como verificar se estes picos estão de acordo com os padrões estabelecidos pela ASTM.

Através das análises de DRX analisaram-se ainda as misturas sem moagem e moídas em um moinho de alta energia (durante 2, 6 e 10 h), antes e após a reação aluminotérmica a

plasma. A análise das misturas antes da reação foi realizada com o objetivo de comprovar a deformação da rede cristalina de ambos os constituintes ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e Al) através das modificações apresentadas nos picos dos difratogramas. Já nas análises realizadas nas misturas após a reação, buscou-se identificar os picos relativos à presença do tântalo metálico.

As análises foram realizadas em um difratômetro de Raios-x Shimadzu modelo XRD-6000, utilizando radiação Cu K- $\alpha$ , com  $2\theta$  variando entre 20 e 80° e velocidade de varredura de 2°.min<sup>-1</sup>.

### 3.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada visando se observar a morfologia dos reagentes iniciais ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e Al), e das misturas sem moagem e moídas em moinho de alta energia (durante 2, 6 e 10 h), antes e após a reação aluminotérmica a plasma.

Foram utilizadas ainda as técnicas de **Elétrons Retroespalhados** (BSE – *Back Scattering Electron Microscopy*), visando avaliar a diferença de tonalidade entre as fases obtidas no produto da reação; e de **Espectrometria Dispersiva de Energia** (EDS – *Energy Dispersive Spectrometer*), para a realização de análises químicas semi-quantitativas nos pós reagidos.

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL 30 ESEM.

### 3.1.3. Distribuição de Tamanhos de Partículas

A distribuição de tamanhos de partículas dos reagentes iniciais ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e Al) foi medida pela técnica de granulometria a laser, utilizando um equipamento analisador de tamanho de

partículas CILAS, modelo 920L, com software CILAS versão 2.56. A amostra na forma de pó (0,2 g) foi adicionada a um meio dispersante (água + tensoativo). Foi utilizado como dispersante das partículas dos pós o composto RENEX 95, normalmente empregado na composição de detergentes, numa proporção de 400 ml de água do próprio reservatório do granulômetro para cada 10 gotas do dispersante. Em seguida, executou-se o software para a obtenção da curva de distribuição de tamanho das partículas.

### 3.2. Metodologia utilizada nas reações aluminotérmicas a plasma

#### 3.2.1. Mistura dos pós

No presente trabalho, duas misturas com diferentes quantidades de alumínio foram utilizadas para a realização das reações. A primeira mistura foi calculada, utilizando quantidades estequiométricas dos reagentes ( $Ta_2O_5$  e Al) e a segunda utilizando um excesso de 5% de Al (em massa), além da quantidade estequiométrica. Estas misturas serão chamadas a partir de agora no decorrer do trabalho de misturas  $Ta_2O_5/Al$  e  $Ta_2O_5/5\%Al$ , respectivamente. Os valores obtidos para a quantidade de Al nas misturas  $Ta_2O_5/Al$  e  $Ta_2O_5/5\%Al$ , a partir da Equação 2 balanceada, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Composições das misturas ( $Ta_2O_5 + Al$ ) estudadas.

Composição	Quantidade (g)
Estequiométrica	1,0678
5%	1,1367

Um outro ponto a ser verificado foi a influência da MAE na eficiência da reação aluminotérmica em ambas as misturas, de maneira que foram produzidas duas amostras distintas: Na primeira amostra “*sem moagem*”, os componentes foram misturados manualmente em um cadinho de cerâmica, sem haver a quebra das partículas, utilizando um almofariz de mesmo material. A segunda amostra foi “*moída*” durante 2, 6 e 10 h em um moinho de alta energia.

O moinho de alta energia utilizado foi um moinho planetário do tipo Micro Mill Fritsch Pulverisette, com rotação de 360 rpm. Utilizou-se um cadinho de metal duro, com bolas também de metal duro (diâmetro: 15 mm; massa total: 100 g). A razão entre os pesos das bolas e do pó utilizado foi de 1:8. A velocidade de moagem foi fixada em 5, em uma escala de 0 a 10, e cada amostra continha aproximadamente 0,1 g de pó.

Para efeito de nomenclatura, a amostra misturada manualmente foi chamada de (sem moagem) e as amostras moídas por 2 h (moagem 2 h), 6 h (moagem 6 h) e por 10 h (moagem 10 h). O moinho planetário utilizado está mostrado na Figura 6 (A). O cadinho e as bolas utilizados estão mostrados na Figura 6 (B).

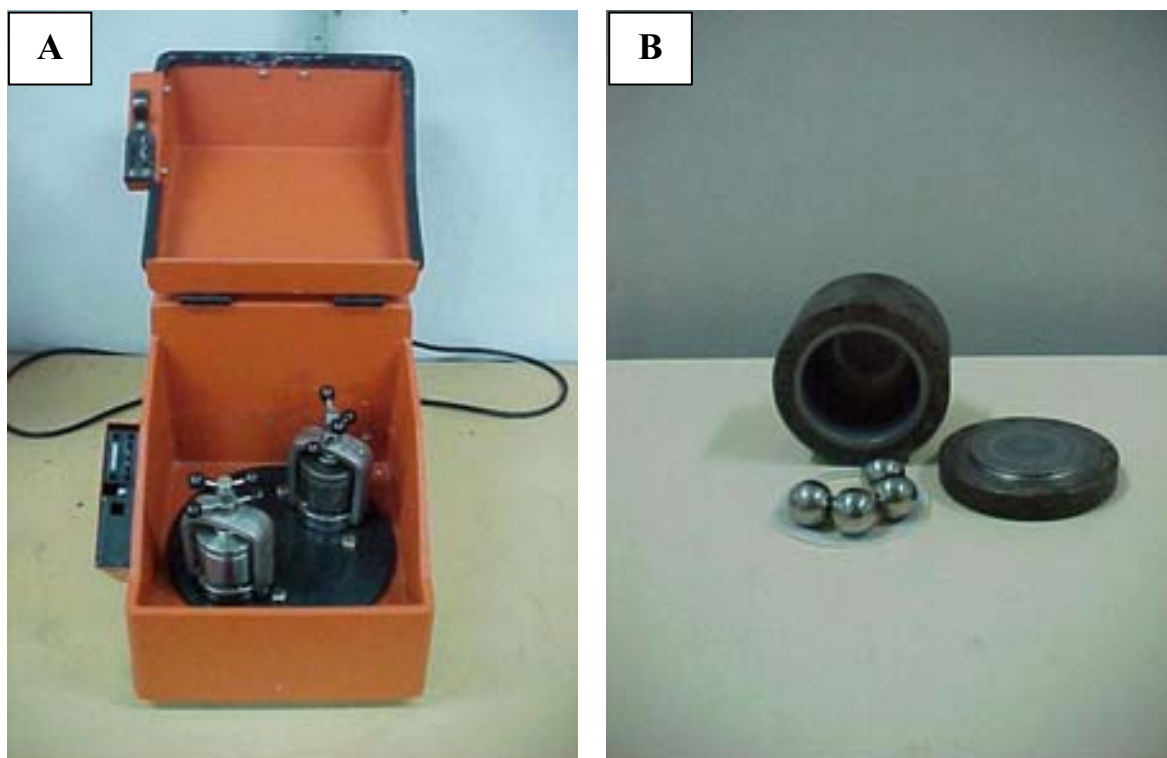


Figura 6 – Moinho de bolas (A). Cadinho e bolas de metal duro utilizados nas moagens com 2, 6 e 10 h (B).

### 3.2.2. Reator a plasma

O reator a plasma está apresentado nas Figuras 7 (na forma de um esquema) e 8 (através de uma fotografia). Este reator consiste num cilindro de vidro do tipo Pirex, fechado em ambas as extremidades por flanges de aço inoxidável, vedados com borracha de Viton. Estes flanges funcionam como eletrodos. O catodo, localizado na parte inferior, funciona como porta-amostras. Neste catodo é posicionado um cilindro de aço inoxidável (com diâmetro de 19 mm e altura de 15 mm), onde o plasma é confinado para a formação do efeito catodo oco. O anodo fica localizado na parte superior do cilindro.

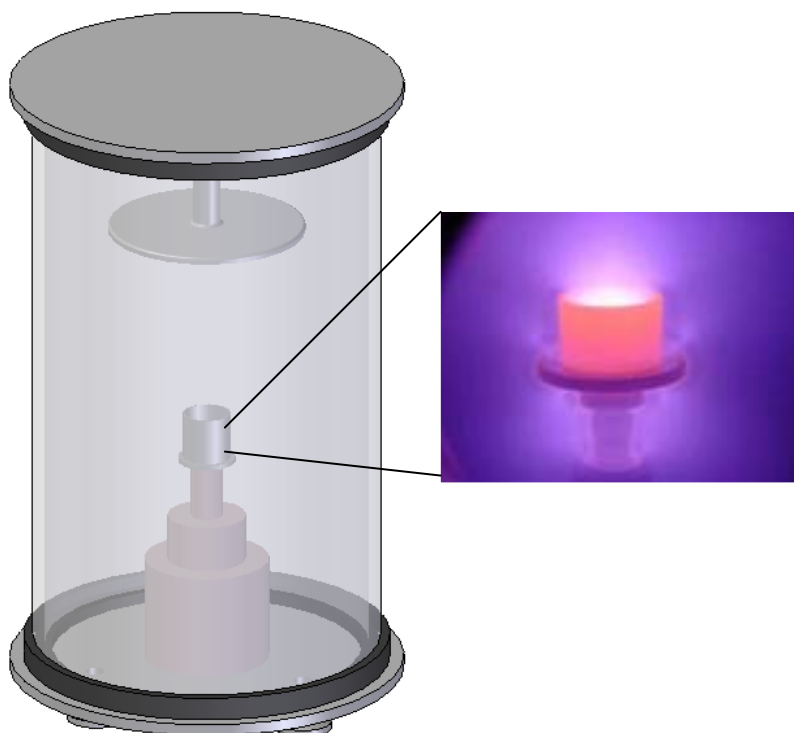


Figura 7 – Esquema do reator utilizado nas reações aluminotérmicas a plasma.



Figura 8 – Reator a plasma utilizado na redução das misturas de  $Ta_2O_5$  e Al.

Todas as reduções foram realizadas nas condições apresentadas na Tabela 6.

Voltagem, corrente, pressão e temperatura do catodo foram medidas e controladas por um  
Brito, R. A. “Dissertação de Mestrado” UFRN - 2007

sistema de aquisição de dados. A pressão do gás foi medida com o auxílio de um sensor de membrana capacitiva, do tipo Barocell. Um termopar, posicionado na parte inferior do porta-amostra foi utilizado para monitorar a temperatura em cada instante do processo.

Tabela 6 – Condições utilizadas no processo de aluminotermia a plasma.

<b>Parâmetros</b>	
Temperatura (°C)	800
Fluxo de H <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	16
Pressão (Pa)	400
Taxa de aquecimento (°C/min)	20
Tensão DC (V)	1500
Corrente (A)	1,5

As amostras foram colocadas no porta-amostra. O reator foi ligado e evacuado até a pressão de 400 Pa. Os eletrodos foram polarizados e o gás hidrogênio foi introduzido na câmara do reator. O gás foi ionizado e a temperatura foi elevada até atingir 800 °C. A taxa de aquecimento foi controlada pelo ajuste da voltagem. Após atingir a temperatura final da reação de 800 °C, a fonte foi desligada e as amostras foram resfriadas na própria câmara em atmosfera de hidrogênio, no mesmo fluxo de hidrogênio utilizado na reação. Após serem retiradas e catalogadas, as amostras foram caracterizadas por DRX e MEV.

Na mistura reagida Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al (após moagem por 6 h), foi realizado um procedimento de metalografia padrão, no qual uma amostra contendo partículas de material reagido foi embutida em resina EPOXI, lixada em lixas com abrasividades de 400 e 600, e em seguida, polida com alumina 0,1 µm. O objetivo deste procedimento metalográfico foi a observação da continuidade da reação aluminotérmica no interior dos grãos reagidos.

---

Capítulo 4:

Resultados e Discussão

---

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização das Matérias-Primas

#### 4.1.1. Difração de Raios-X

Nos difratogramas de raios-X para o  $Ta_2O_5$  e alumínio (Figuras 9 e 10) é possível se observar o caráter cristalino de ambos os materiais. Os picos bem definidos relativos à fase  $Ta_2O_5$  estão concentrados principalmente na região em que  $2\theta$  varia de 20 a 60°, conforme padrão ASTM n°. 71-0639. Já no difratograma para o alumínio existem quatro picos principais, localizados em  $2\theta = 38,34^\circ$ ,  $2\theta = 44,65^\circ$ ,  $2\theta = 65^\circ$  e  $2\theta = 78,09^\circ$ , conforme padrão ASTM n°. 89-4037.

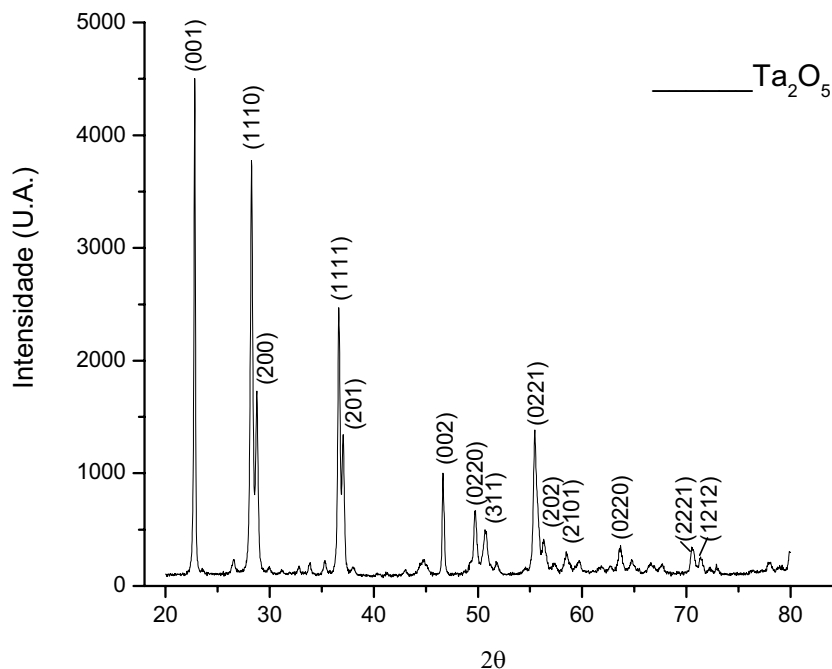


Figura 9 – Difratograma de raios-X do  $Ta_2O_5$ .

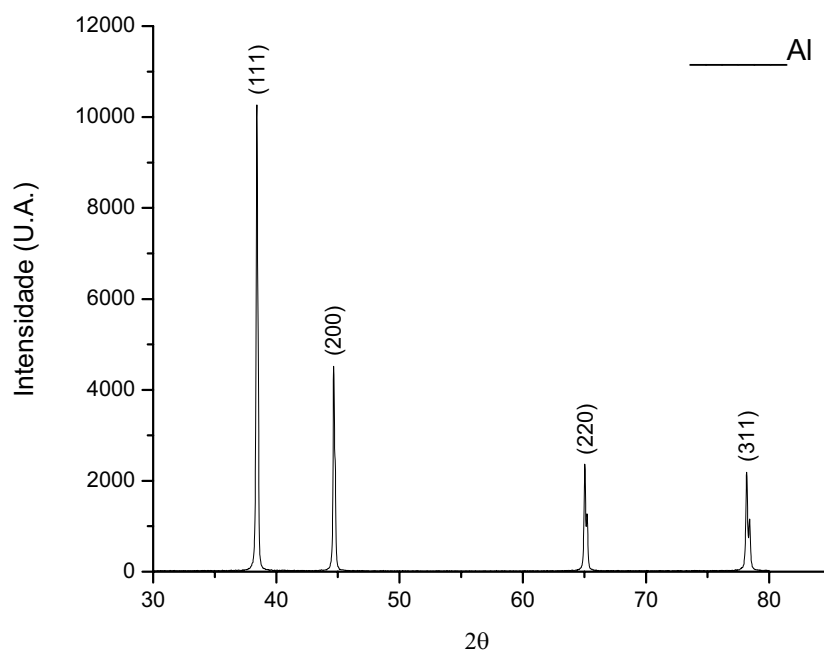


Figura 10 – Difratoograma de raios-X do alumínio.

#### 4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 11 (A) está apresentada a micrografia das partículas do óxido de tântalo dispersas em RENEX 95. Observa-se que as partículas do óxido de tântalo tendem a formar aglomerados de pequenas partículas, que podem ter sido originados devido à atração eletrostática e forças de Van der Waals existentes entre as partículas. Nestes aglomerados as partículas pequenas tendem a se agregar, reduzindo a energia livre total do sistema, mesmo em partículas que contém tamanhos esféricos e tamanhos uniformes. Este fato depende do tipo de processamento e das forças envolvidas. A Figura 11 (B) representa a região destacada na Figura 11 (A), onde se observam os aglomerados de partículas de  $Ta_2O_5$ .

Para minimizar a existência dos aglomerados entre as partículas de óxido de tântalo, foi realizada uma dispersão, utilizando o dispersante RENEX 95, uma vez que este consegue gerar forças repulsivas com magnitude e alcance suficientes para superar a atração entre as partículas.

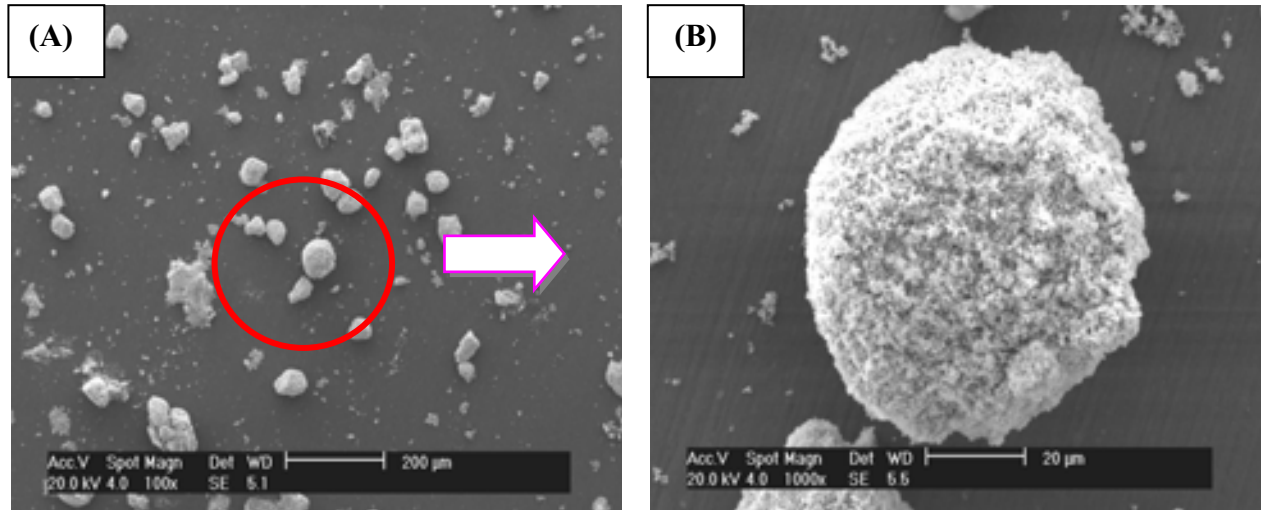


Figura 11 – MEV das partículas dispersas de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> usando o dispersante RENEX 95 (A).  
Partículas aglomeradas de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (B).

No caso do alumínio foram observadas partículas contendo estrutura compacta, com tamanhos cerca de 6X maiores do que os medidos para as partículas de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (Figura 12).

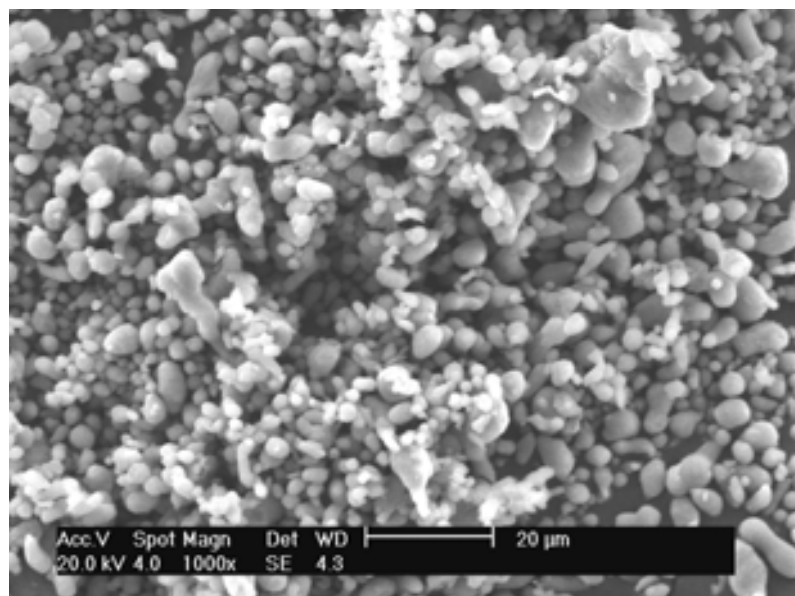


Figura 12 – Partículas compactas de Al obtidas por MEV.

#### 4.1.3. Distribuição de Tamanhos de Partículas

A curva de distribuição do tamanho de partículas (Figura 13) indica que o  $Ta_2O_5$  apresenta comportamento bimodal. Nesta distribuição as partículas se concentram em torno de dois picos principais, centrados em 0,6 e 2,8  $\mu m$ . Observa-se que o pico principal foi interceptado pelo eixo Y do equipamento em aproximadamente 0,3  $\mu m$ , mostrando que abaixo desse valor ainda existem partículas com tamanhos inferiores, mas que provavelmente não conseguiram ser detectadas pelo equipamento. Este material apresenta partículas com tamanhos muito reduzidos, o que explica a elevada aglomeração de seu pó.

Observa-se que 90% das partículas apresentaram diâmetros inferiores a 2,03  $\mu m$  e o diâmetro médio das partículas (D50) apresenta-se em torno de 0,81  $\mu m$ .

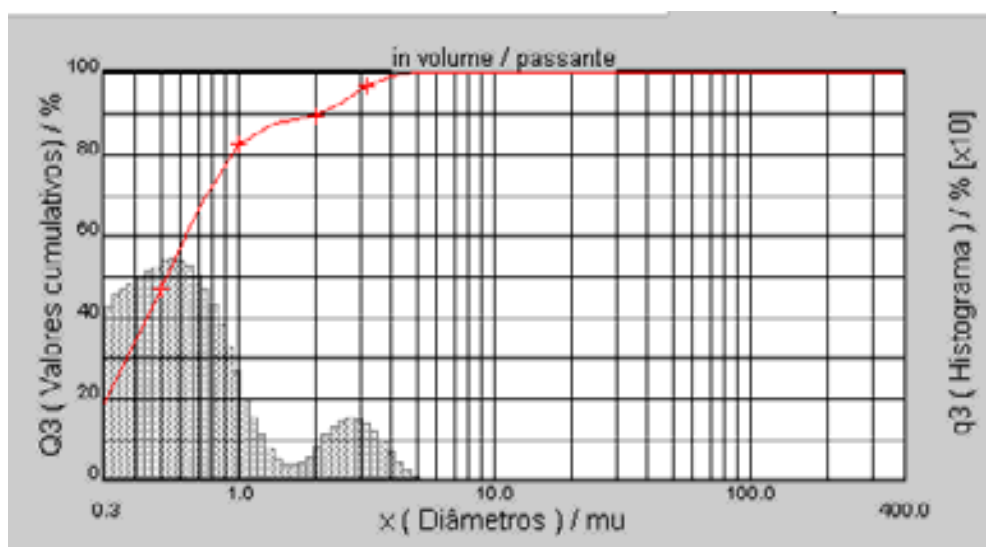


Figura 13 – Distribuição de tamanhos de partículas do  $Ta_2O_5$ .

O Alumínio também apresentou um comportamento bimodal (Figura 14), porém as partículas apresentaram-se mais compactas e com tamanhos superiores às do  $Ta_2O_5$ . Observa-se que os picos principais da distribuição bimodal para o alumínio estão centrados em 2,2 e 6

$\mu\text{m}$ . 90% das partículas apresentaram diâmetros inferiores a 7,91  $\mu\text{m}$  e o diâmetro médio das partículas (D50) apresenta-se em torno de 5,23  $\mu\text{m}$ .

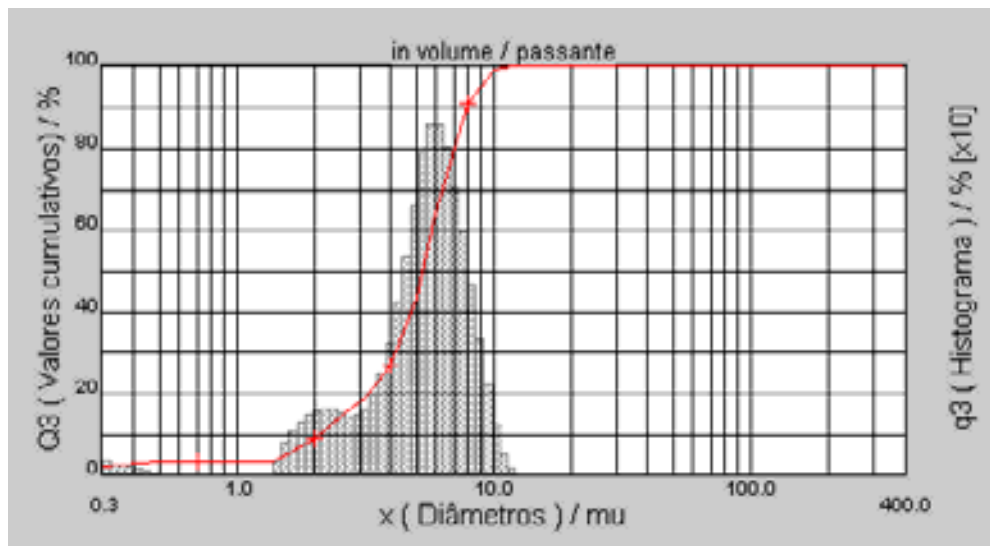


Figura 14 – Distribuição de tamanhos de partículas do alumínio.

#### 4.2. Estudo da moagem das misturas $\text{Ta}_2\text{O}_5$ e Al

Os padrões de difração de raios X das misturas preparadas manualmente (sem moagem) e por MAE (durante 2, 6 e 10 h) para as composições, estequiométrica (mistura  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$ ) e com excesso de 5% de Al (mistura  $\text{Ta}_2\text{O}_5/5\%\text{Al}$ ), estão apresentados nas Figuras 15 e 17, respectivamente. As Figuras 16 e 18 apresentam em detalhe a deformação ocorrida na rede cristalina da mistura, com o tempo de moagem. Como era esperado a MAE produziu uma significativa deformação da rede cristalina de ambos os constituintes  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e Al. A distorção da rede é produzida pela alta energia de impacto e frequência das colisões dos meios de moagem contra as partículas. Assim sendo, quanto maior foi o tempo de moagem, maior a deformação da rede cristalina. Isto está evidente no DRX do pó moído por 10 horas. Embora ambas as fases  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e Al permaneçam cristalinas após esse tempo de moagem, um significativo alargamento dos seus picos foi detectado. O mesmo comportamento foi observado para ambas as misturas utilizadas ( $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5/5\%\text{Al}$ ).

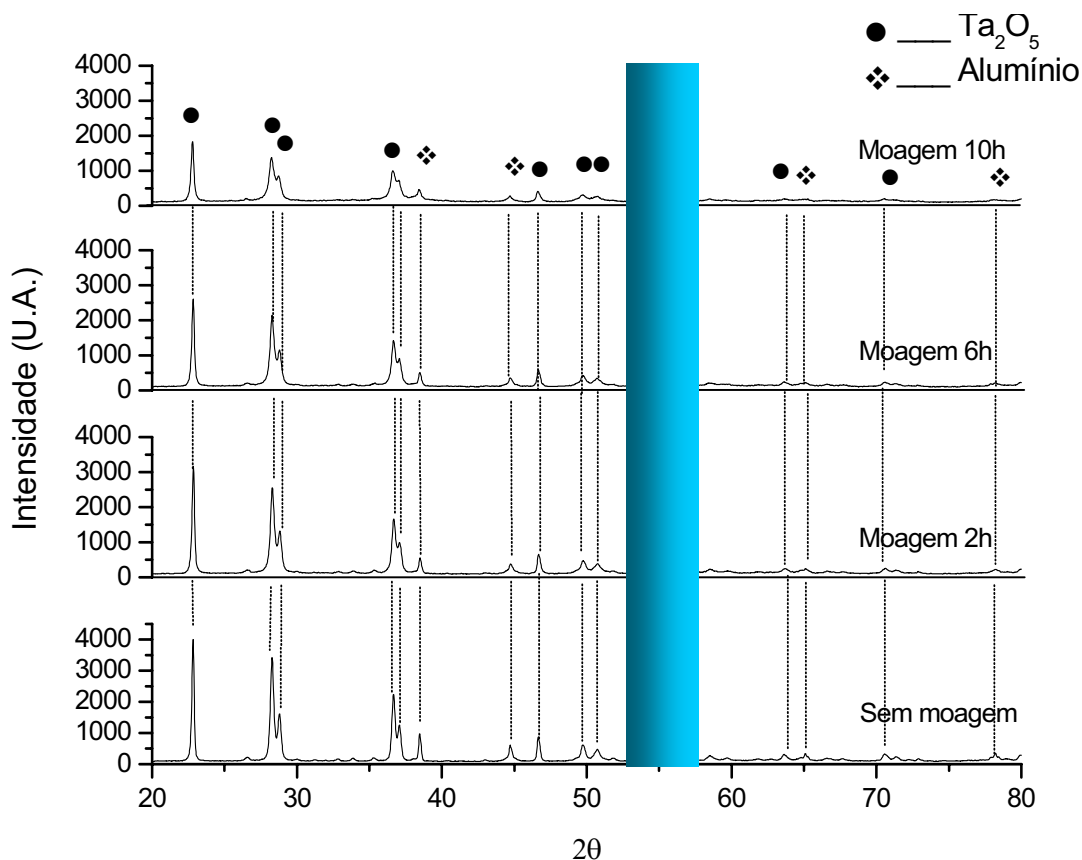


Figura 15 – Difratoformas de raios X dos pós Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al preparados por mistura mecânica e por MAE durante 2, 6 e 10 h.

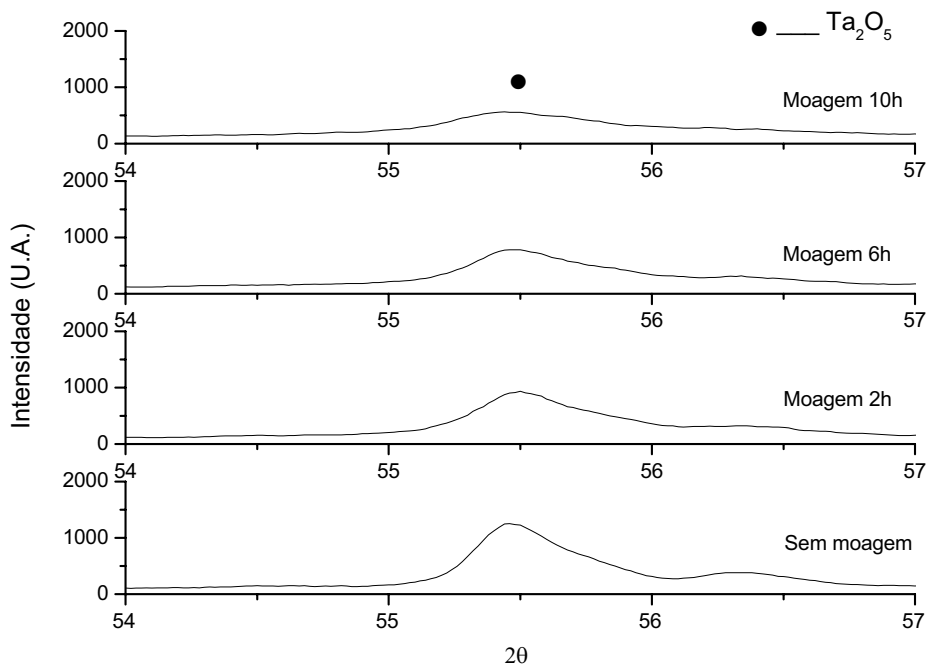


Figura 16 – Detalhe da área destacada no difratograma apresentado na Figura 15, evidenciando a deformação do pico de difração com o tempo de moagem.

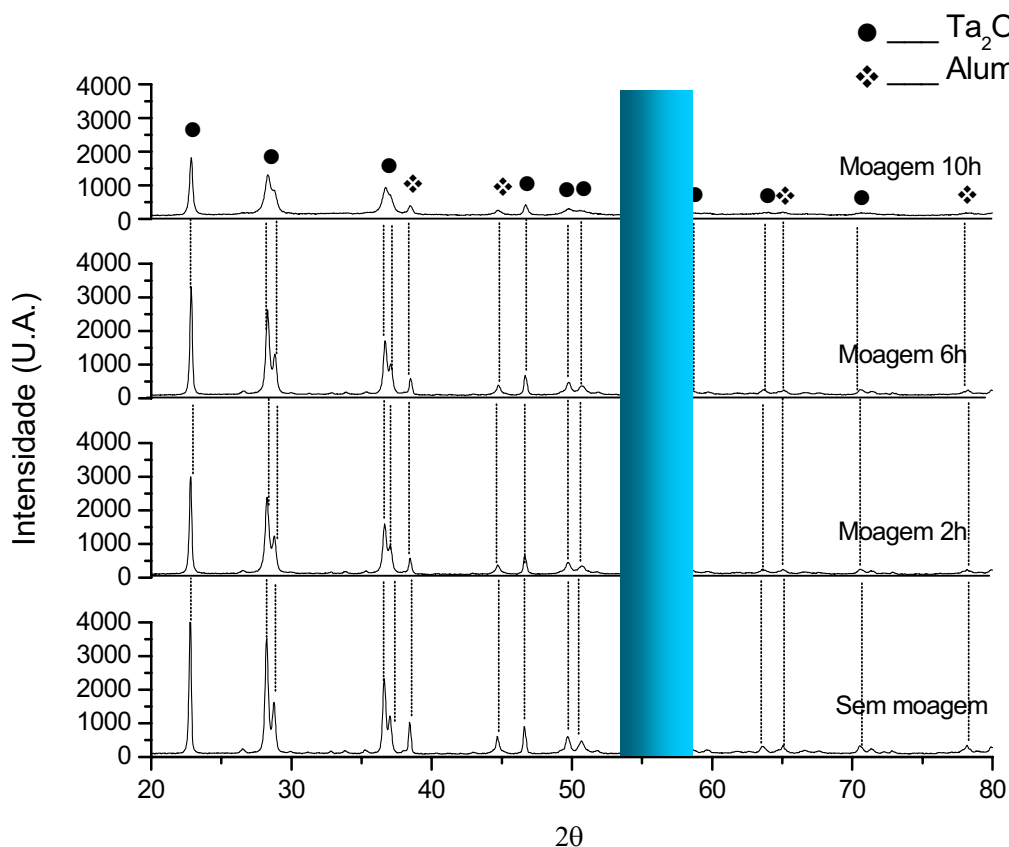


Figura 17 – Difratomogramas de raios X dos pós Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al preparados por mistura mecânica e por MAE durante 2, 6 e 10 h.

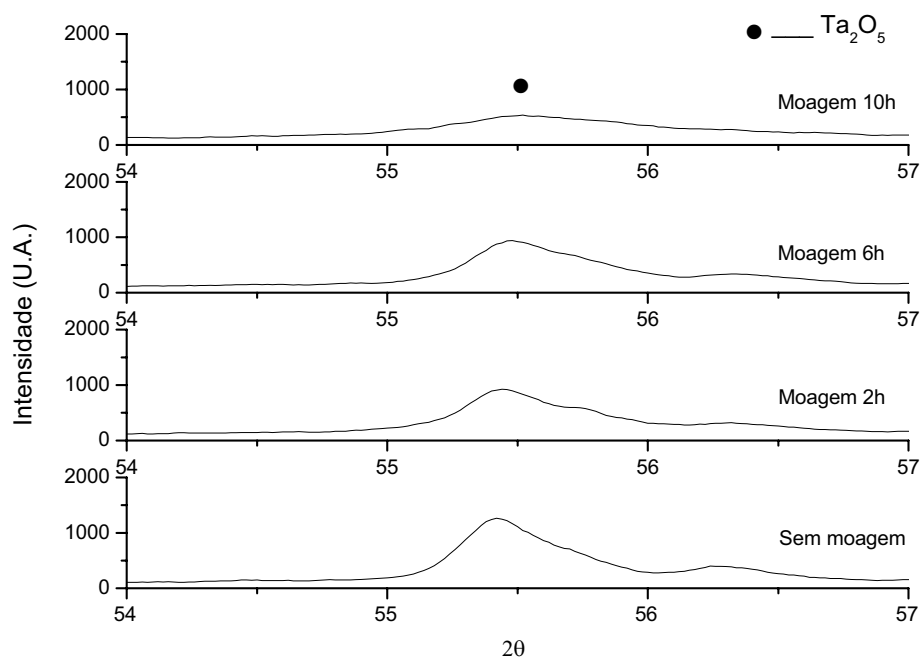


Figura 18 – Detalhe da área destacada no difratograma apresentado na Figura 17, evidenciando a deformação do pico de difração com o tempo de moagem.

Durante a MAE, a morfologia, o tamanho e a composição das partículas mudam significativamente, sendo isto comprovado através da micrografia mostrada na Figura 19. No início da moagem, a alta energia de impacto das bolas produz deformação e soldagem a frio da fase mole e fratura da fase dura. Fragmentos e partículas da fase dura são incorporados à matriz de alumínio. Com o prolongamento da moagem, o trabalho de deformação a frio também endurece a matriz de alumínio, tornando-a quebradiça.

Quando isto acontece, o processo de fratura passa a atuar única e exclusivamente sobre ambas as fases. Como consequência, partículas compósitas com tamanho, forma e composição diferentes dos pós iniciais são formadas. Essas partículas possuem uma boa dispersão e refino da fase dura ( $Ta_2O_5$ ) na fase mole (Al), de forma que toda fase  $Ta_2O_5$  é recoberta pela fase Al. Assim sendo, toda a fase  $Ta_2O_5$  está em contato com a matriz de alumínio.

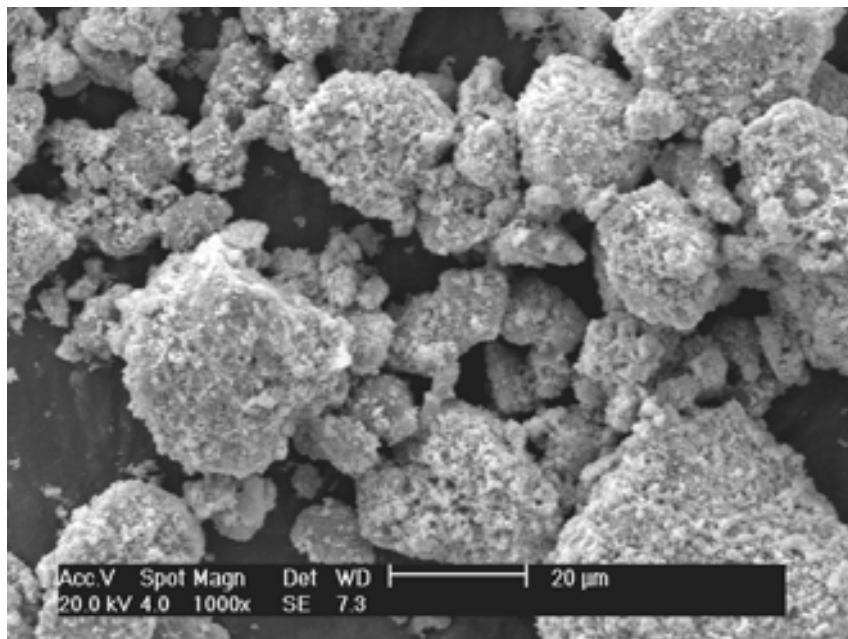


Figura 19 – MEV das misturas  $Ta_2O_5/5\%Al$ , mostrando o pequeno tamanho das partículas dos pós, após serem submetidos ao processo de moagem durante 6 h.

### 4.3. Redução aluminotérmica das misturas Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Al

Os padrões de difração de raios X dos produtos das reações aluminotérmicas preparados manualmente (sem moagem) e por MAE durante 2, 6 e 10 h, para as misturas Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al estão apresentados nas Figuras 20, 21, 22 e 23, respectivamente.

Através dos difratogramas obtidos para as misturas Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al nota-se a presença de picos de tântalo com baixa intensidade em todas as amostras analisadas. São observados ainda nos difratogramas picos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e AlTaO<sub>4</sub>, contudo, estes também possuem baixa intensidade. Isto indica que pouco óxido de tântalo reagiu com o alumínio para formar o tântalo metálico, e que a reação com a mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al não aconteceu de maneira eficiente. Percebem-se ainda em todas as amostras (sem moagem, moagem 2, 6 e 10 h) a presença de picos relativos aos reagentes iniciais Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Al.

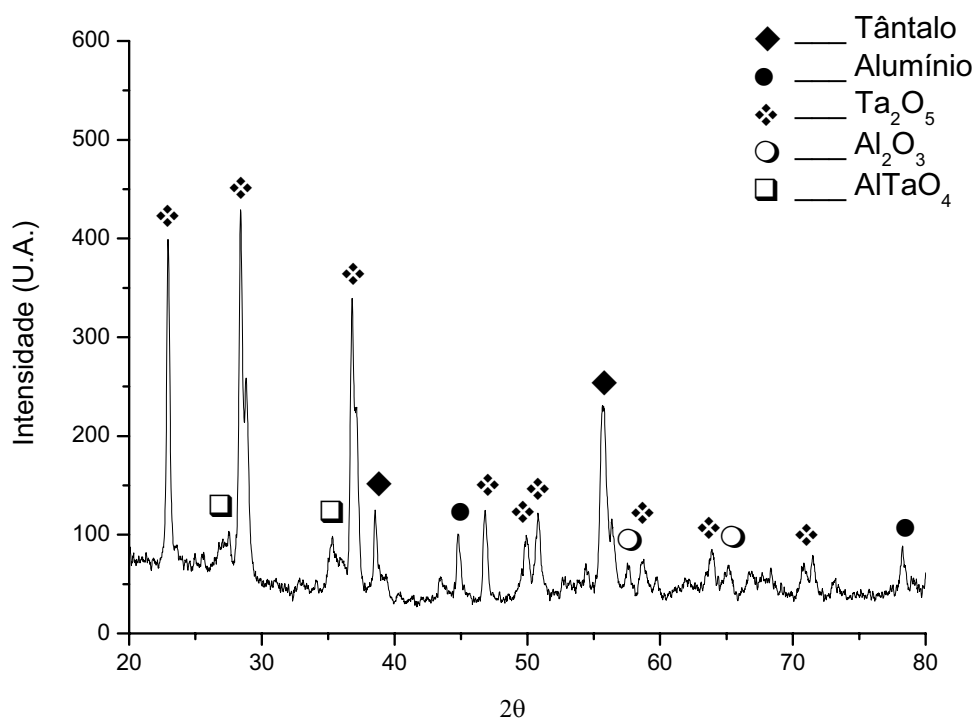


Figura 20 – Difratograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al **sem moagem**.

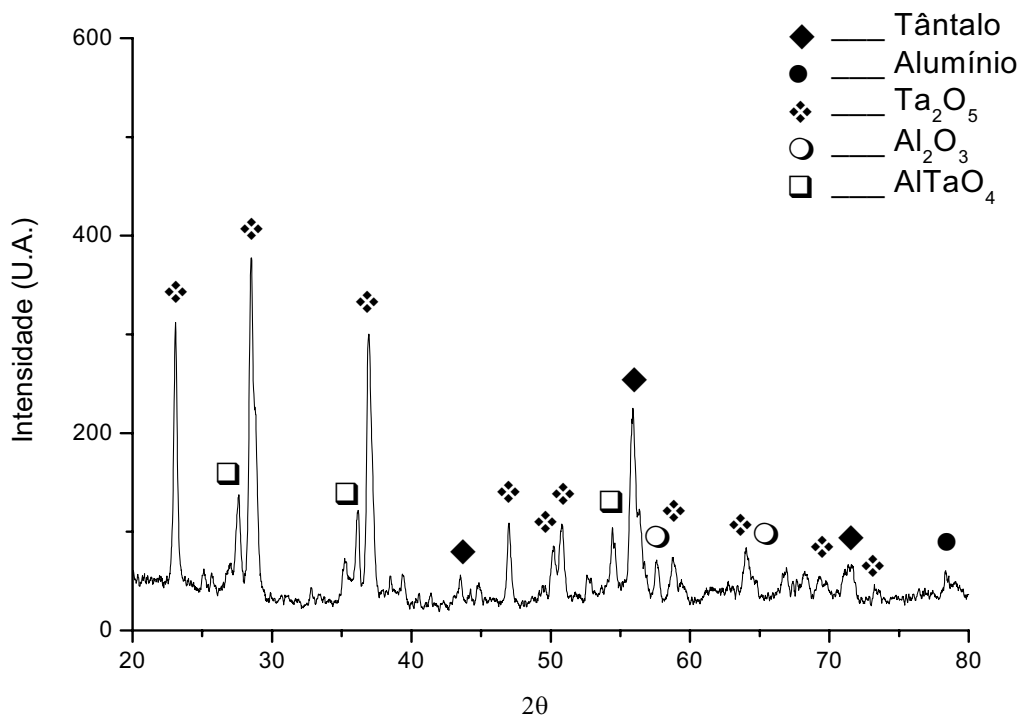


Figura 21 – Difratoograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al com **2h de moagem**.

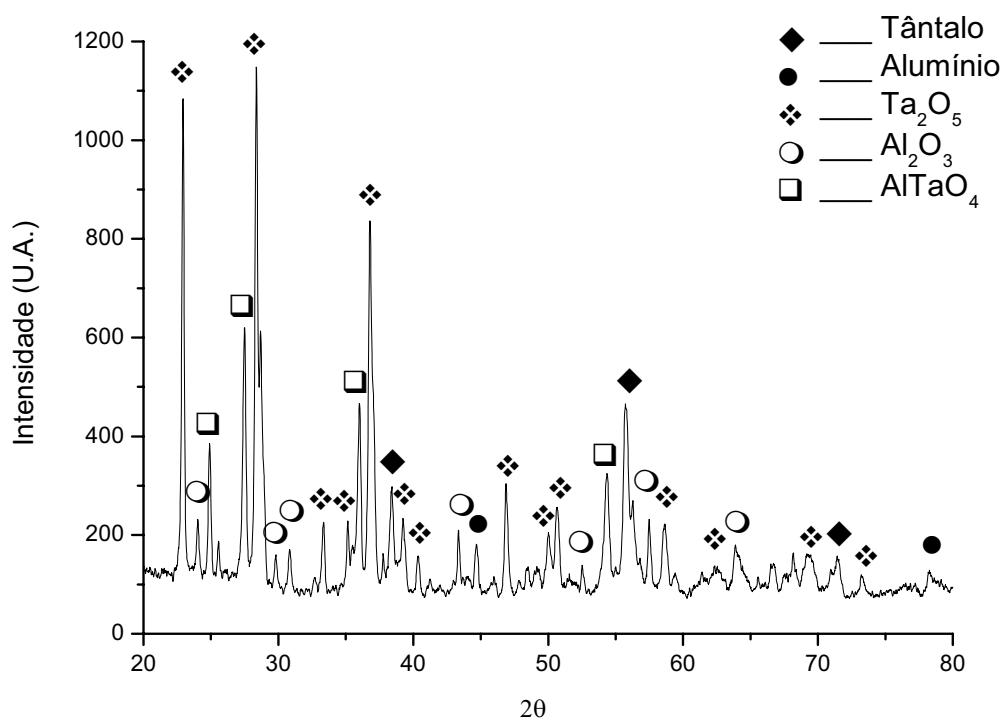


Figura 22 – Difratoograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al com **6h de moagem**.

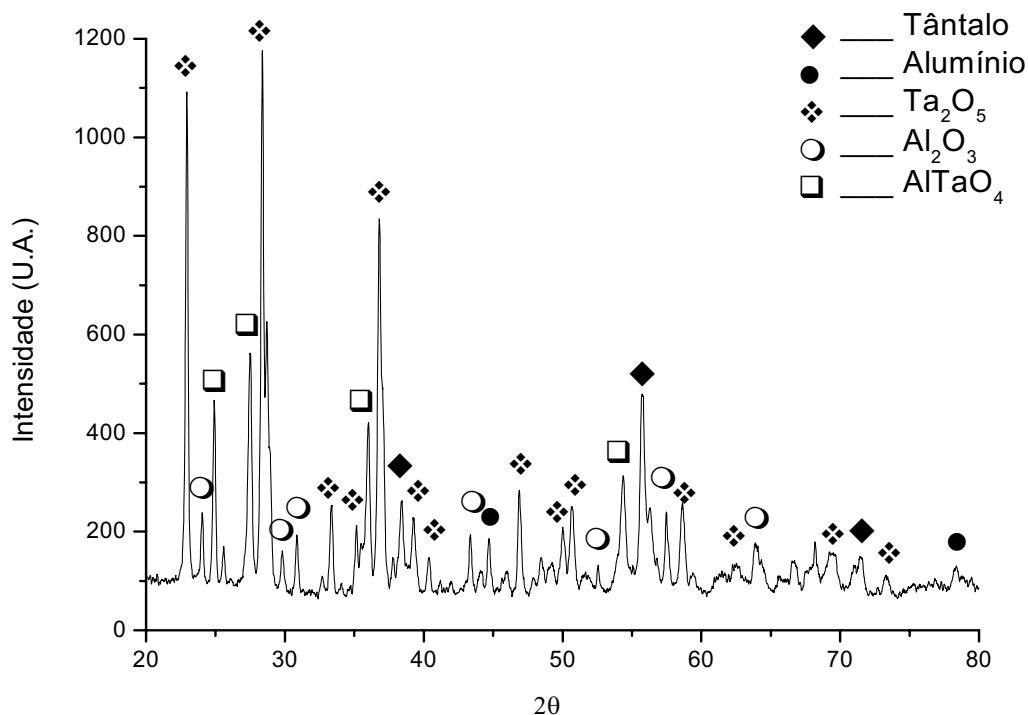


Figura 23 – Difratograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al com **10h de moagem**.

Os padrões de difração de raios X dos produtos das reações aluminotérmicas preparados manualmente (sem moagem) e por MAE durante 2, 6 e 10 h, para as misturas Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al estão apresentados nas Figuras 24, 25, 26 e 27, respectivamente.

Nos difratogramas obtidos para as misturas Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al nota-se que a reação de redução aluminotérmica do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pelo Al com ignição a plasma produz uma fase rica em tântalo metálico. O percentual dessa redução e conseqüentemente a quantidade da fase tântalo produzida são influenciados significativamente pela forma de preparação dos pós. O difratograma do pó Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al preparado por mistura mecânica (Figura 24) apresenta picos de tântalo com baixa intensidade. Por outro lado, quando os pós são preparados por MAE, intensos picos de tântalo são observados, como mostrado nas Figuras 25, 26 e 27, respectivamente.

Assim como o pó Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al misturado manualmente, o pó moído por 2 h (Figura 25) possui cinco fases como produto da reação aluminotérmica. Todavia, a intensidade do

pico de tântalo é aproximadamente cinco vezes a observada no difratograma do pó misturado mecanicamente (sem moagem), mostrando que a quantidade de tântalo metálico produzida é muito maior. Quando o tempo de moagem desses pós é aumentado para 6 e 10 h, todo alumínio reage com o óxido de tântalo. O pó final produzido possui o tântalo metálico como fase preponderante, além de uma pequena quantidade remanescente de  $Ta_2O_5$ , alumina ( $Al_2O_3$ ) e  $AlTaO_4$  como produtos da redução.

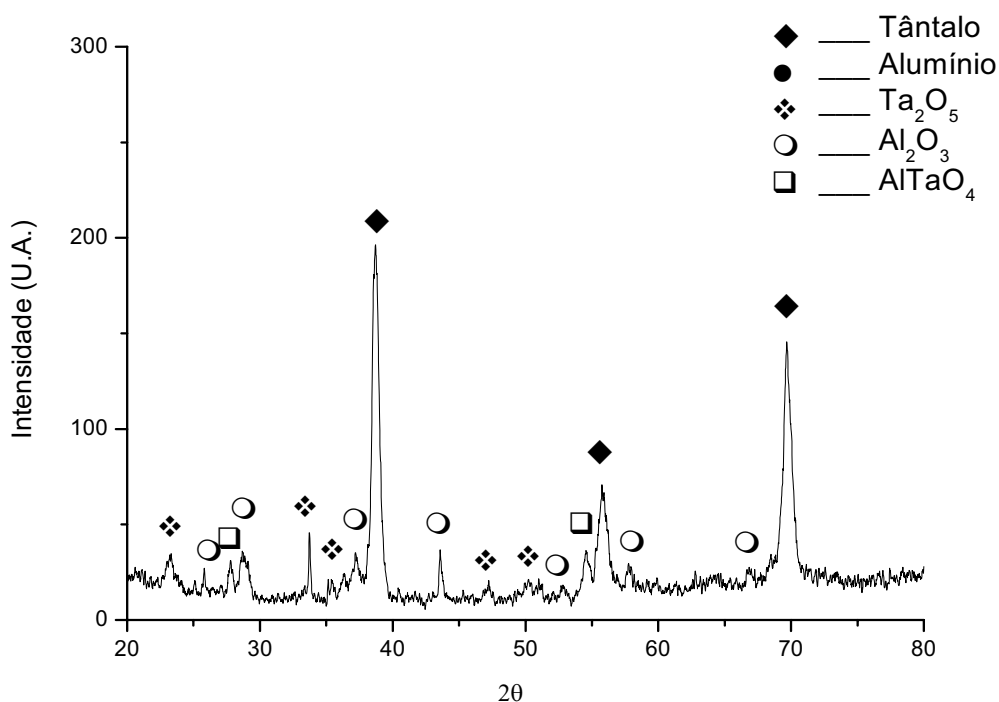


Figura 24 – Difratograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura  $Ta_2O_5/5\%Al$  **sem moagem**.

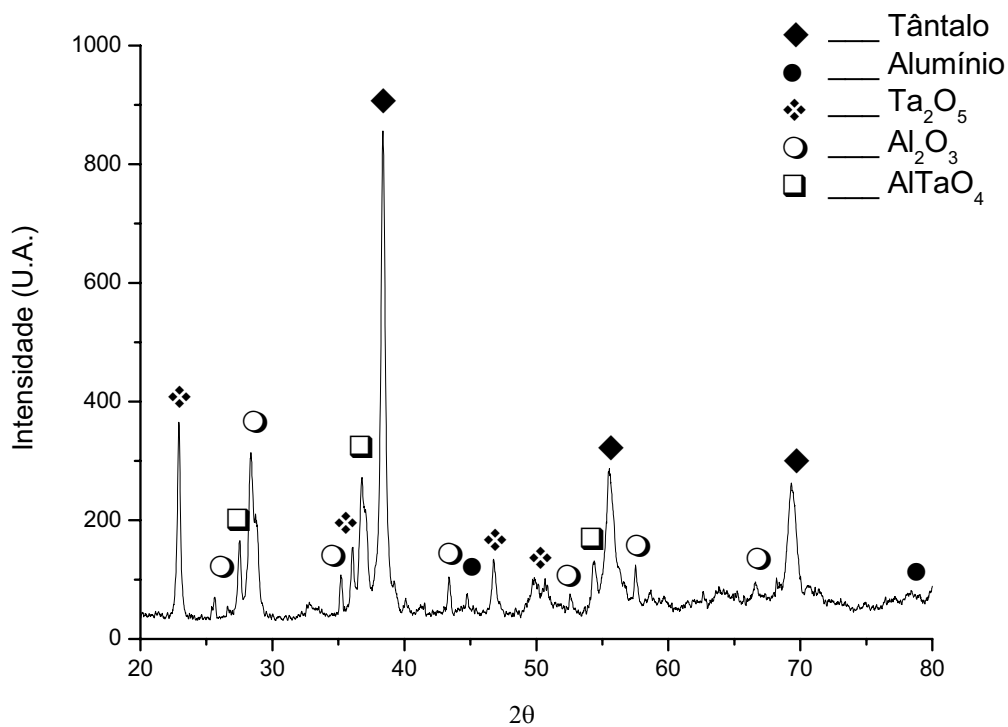


Figura 25 – Difratoograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al com **2h de moagem**.

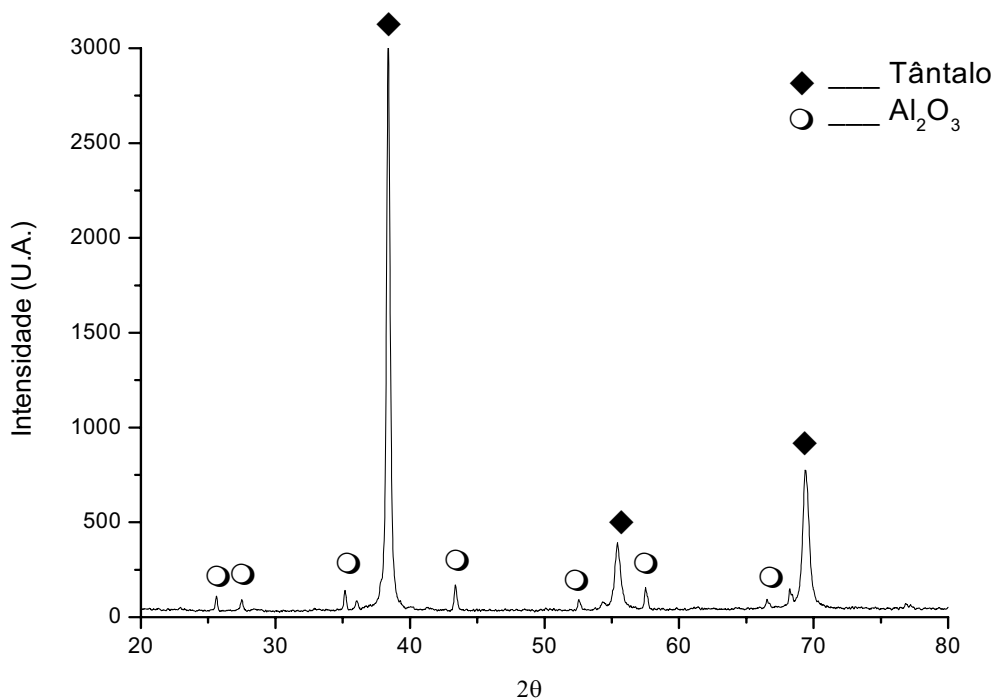


Figura 26 – Difratoograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al com **6h de moagem**.

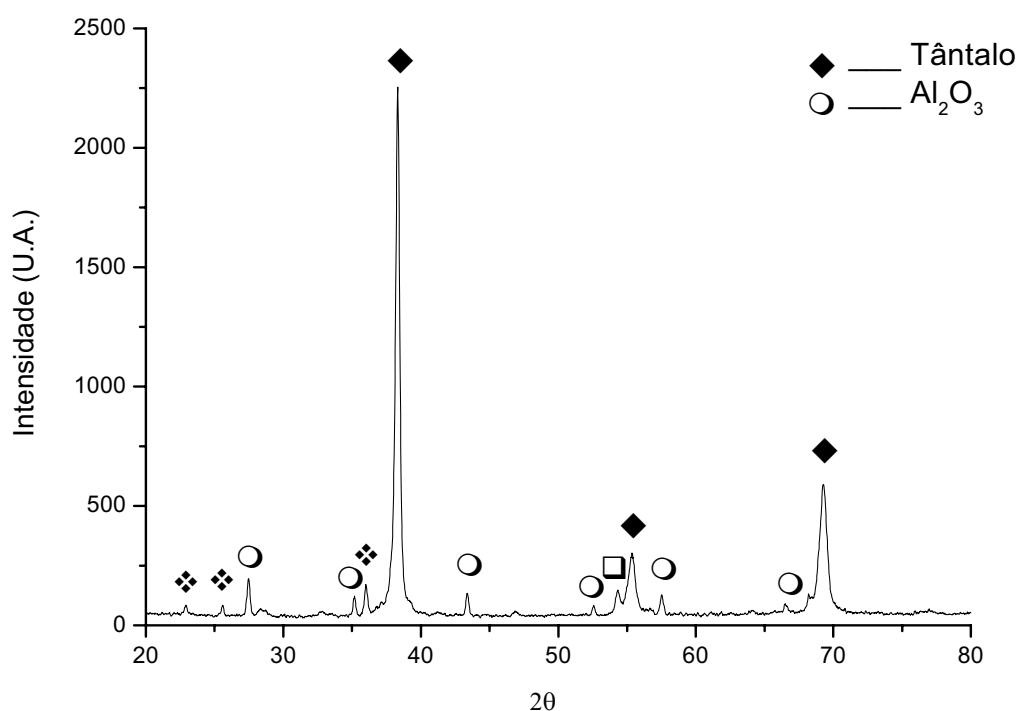


Figura 27 – Difrátograma de raios X dos produtos da reação aluminotérmica da mistura  $\text{Ta}_2\text{O}_5/5\%\text{Al}$  com **10h de moagem**.

O processo de aluminotermia ocorre por auto-combustão e para o caso da ignição a plasma, a propagação não ocorre necessariamente em todo o volume do material, mas nos volumes individuais das partículas. Essa propagação é dependente do contato ou interação entre as fases  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e Al. Quanto mais próximas uma fase estiver da outra e quanto maior o contato dessas fases, mais rápida é a reação e maior é a quantidade do metal reduzido. Estas são as razões pelas quais os pós moídos em moinho planetário são mais reativos durante o processo aluminotérmico, já que estes possuem um tamanho de partícula reduzido e uma boa dispersão das fases, condições imprescindíveis para propagação dessa reação. Diferentemente, pós preparados por mistura mecânica possuem baixa dispersão dos constituintes e nenhuma interação entre a fase dura e a matriz mole. Isto dificulta a continuidade da propagação da reação aluminotérmica em determinadas regiões do volume do material e também impede que a mesma ocorra de forma homogênea, resultado na produção de uma pequena quantidade de tântalo metálico.

Comparando-se os resultados obtidos em ambas as misturas  $Ta_2O_5/Al$  e  $Ta_2O_5/5\%Al$ , observa-se que as amostras obtidas na mistura  $Ta_2O_5/Al$ , mesmo moídas durante 6 e 10 h, apresentam picos com intensidades inferiores às obtidas na amostra com 2 h de moagem da mistura  $Ta_2O_5/5\%Al$ , mostrando que mesmo após longos tempos de moagem, é necessário um conteúdo mínimo de alumínio a partir de 5% (em massa) além da quantidade estequiométrica, para se iniciar a reação. Assim, a eficiência das reações não foi influenciada apenas pelo tempo de moagem, mas também pela quantidade de alumínio utilizada. A reação aluminotérmica não aconteceu de forma eficiente nas misturas  $Ta_2O_5/Al$ , e por esta razão, nas demais análises realizadas neste trabalho serão apresentados apenas os resultados referentes à mistura  $Ta_2O_5/5\%Al$ .

O material obtido na reação aluminotérmica apresenta-se na forma de partículas compactas com tamanho maiores do que os reagentes iniciais ( $Ta_2O_5/Al$ ), como está mostrado nas Figuras 28 e 29. Estas partículas não apresentam uma morfologia definida.

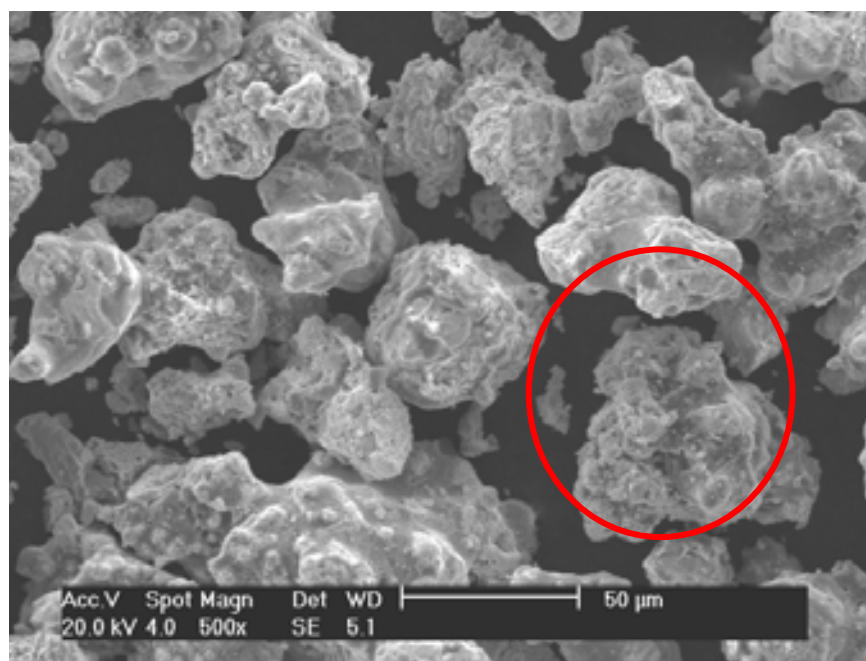


Figura 28 – MEV da mistura  $Ta_2O_5/5\%Al$  (moída durante 6 h) após a reação aluminotérmica a plasma.

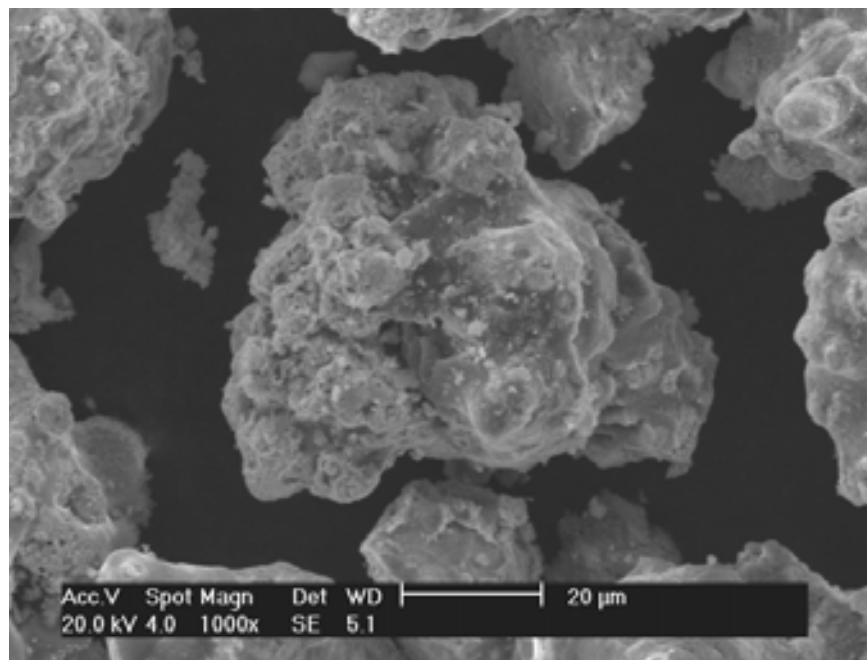


Figura 29 – Região destacada na Figura 28, observada em maior magnitude no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

#### 4.4. Morfologia das fases obtidas nas reações aluminotérmicas a plasma

Ao se analisar por elétrons retroespalhados (BSE) as misturas  $Ta_2O_5/5\%Al$  moídas por 6 h, após a reação, é possível observar um contraste de tons de cinza na estrutura, de maneira que as partículas do produto obtido apresentam fases com tons claros e outros com tons mais escuros. Esta fase clara encontra-se dispersa por toda a região analisada, como pode ser observado na Figura 30 (A). Ao analisar estas duas regiões por EDS, comprovou-se que a fase clara apresenta intensos picos de tântalo e a fase mais escura apresenta um intenso pico de alumínio, como está mostrado nas Figuras 30 (B) e (C), respectivamente. Levando em conta os resultados obtidos por DRX para esta mesma amostra (Figura 26), bem como o contraste de tons de cinza mostrado por BSE, o número atômico do Ta (73) e Al (13), e a densidade de cada fase, Ta ( $16,4 \text{ g/cm}^3$ ) e  $Al_2O_3$  ( $3,97 \text{ g/cm}^3$ ), temos que a fase clara corresponde ao tântalo metálico e a fase escura corresponde à alumina.

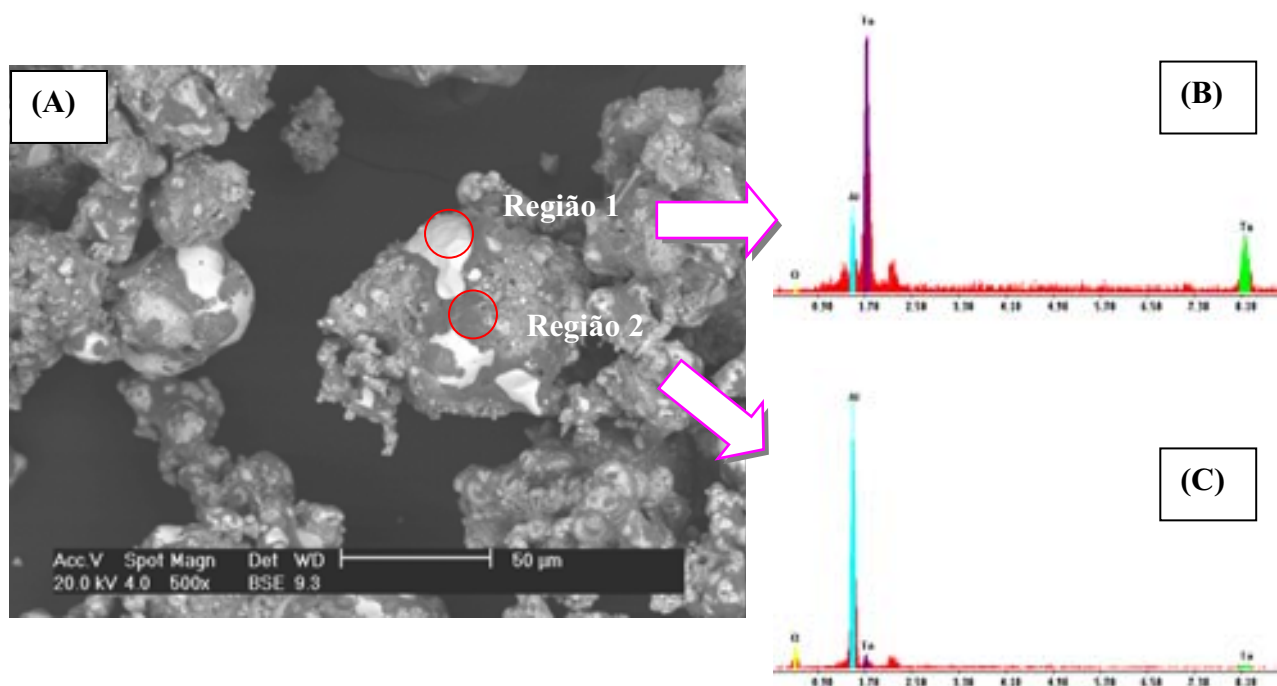


Figura 30 – Micrografia obtida por BSE das misturas Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al (6 h de moagem), reagidas em plasma de H<sub>2</sub> (A). EDS da Região 1, mostrando a fase clara, que corresponde ao Ta metálico (B). EDS da Região 2, mostrando a fase escura, que corresponde ao Al (C).

A fase rica em tântalo obtida nas reduções aluminotérmicas a plasma ocorreu em duas estruturas distintas. A primeira estrutura (ESTRUTURA 1) consiste em uma estrutura típica de metais fundidos, formada por cristais de forma acicular, conhecidos como dendritas (SPINELLI *et al.*, 2004), Figuras 31 (A) e (B). Na solidificação dos metais são formados cristais, que crescem em diferentes direções, formando eixos de cristalização. Esses eixos podem se desdobrar em novos eixos a partir do eixo principal do cristal, dando origem às dendritas (MULLINS; SEKERKA, 1964).

Muitos modelos e teorias têm sido propostos visando explicar este fenômeno, a maioria deles explica que as dendritas são formadas em situações onde existe uma grande anisotropia no sistema e abaixo das condições de equilíbrio (QIN *et al.*, 2005; ZHU *et al.*, 2003; HINDMARSH; RUSSEL; CHEN, 2005). A anisotropia em ambas as superfícies de

contato e mobilidade das interfaces são responsáveis pelo crescimento das agulhas e a orientação preferencial relativa dos grãos deverá ocorrer no sentido que favoreça a mínima energia do sistema (GRÁNÁSY *et al.*, 2005). Nesta estrutura, as dendritas se encontram e originam interfaces, formando ao término do processo de cristalização, os grãos que compõem cada fase, de modo que após a solidificação completa, o material formado é constituído de inúmeros grãos equiaxiais, justapostos e unidos.

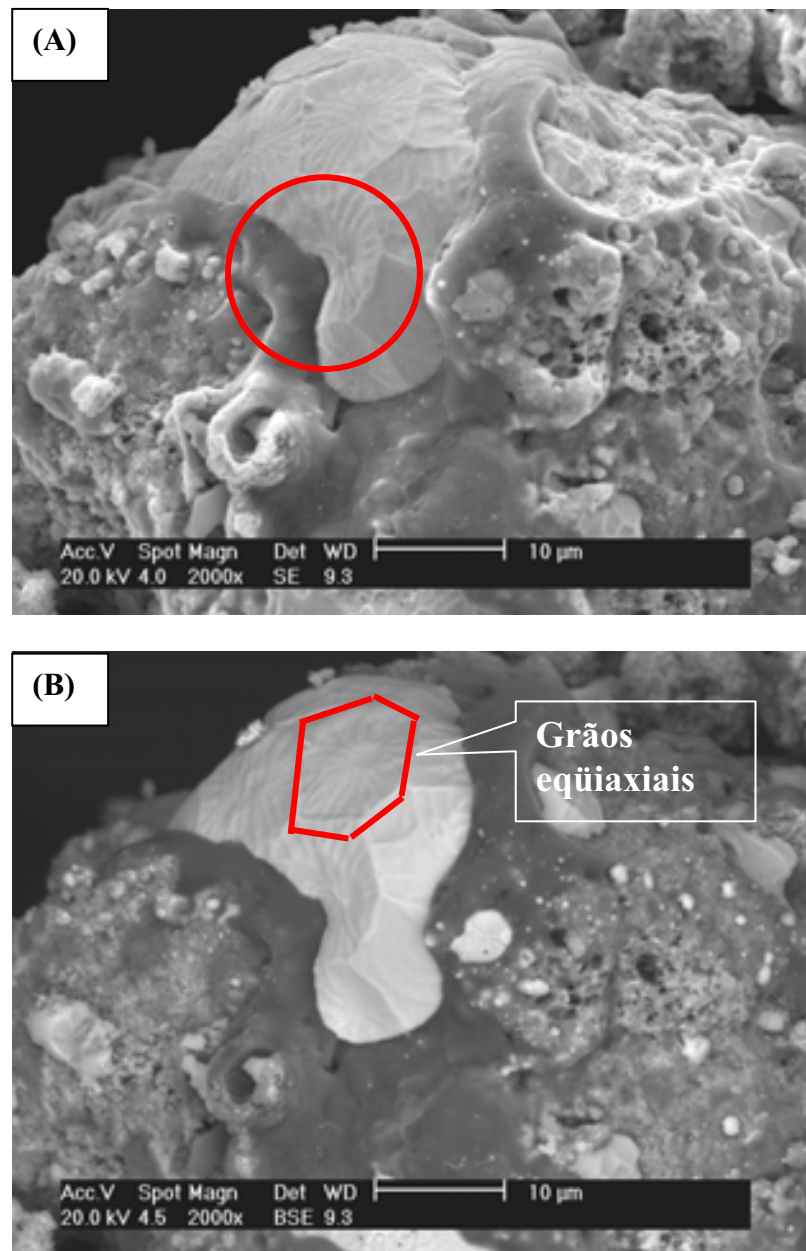


Figura 31 – MEV do produto da reação aluminotérmica a plasma. Imagem vista por elétrons secundários (A) e retroespalhados (B).

Na Figura 32 observa-se a região indicada em detalhe na Figura 31 (A), onde torna-se possível a visualização das interfaces entre os grãos formados pelas dendritas de tântalo. Quanto maior a dendrita, maior será o grão resultante e o tamanho das dendritas depende da taxa de resfriamento a qual o material foi submetido (EXATEC, 2006). Vários fatores influenciam o tamanho das dendritas formadas, por exemplo, a temperatura do material fundido, uso ou não de procedimentos exotérmicos, bem como a presença de gases dissolvidos no metal líquido. Quanto menor a taxa de resfriamento, maior a dendrita resultante, entretanto, se o resfriamento for rápido, ocorre a nucleação de um número elevado de pequenos grãos.

A escala de comprimento destas dendritas é determinada pela competição entre difusão e energia superficial (MULLINS; SEKERKA, 1964). Se houver anisotropia suficiente após o crescimento, ocorre a formação de dendritas simétricas.

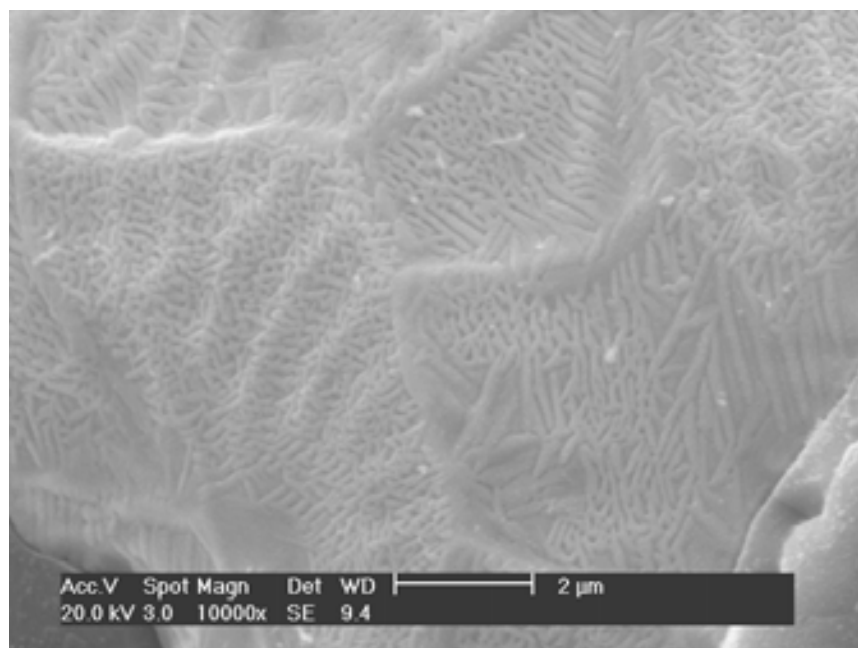


Figura 32 – Observação em maior magnitude da região destacada na Figura 31 (A) por MEV, mostrando a forma de crescimento dos cristais aciculares de tântalo dentro dos cristais hexagonais na ESTRUTURA 1.

Na segunda estrutura (ESTRUTURA 2) observa-se a presença de tântalo acicular disperso na superfície da amostra, formando uma espécie de “filme”, no qual as agulhas crescem perpendicularmente à superfície dos grãos reagidos (Figura 33). Entretanto, quando ocorrem falhas no filme, observa-se a presença das partículas escuras que compõem a matriz de alumina, Figuras 34 (A). O crescimento das agulhas de tântalo é mostrado na Figura 34 (B).

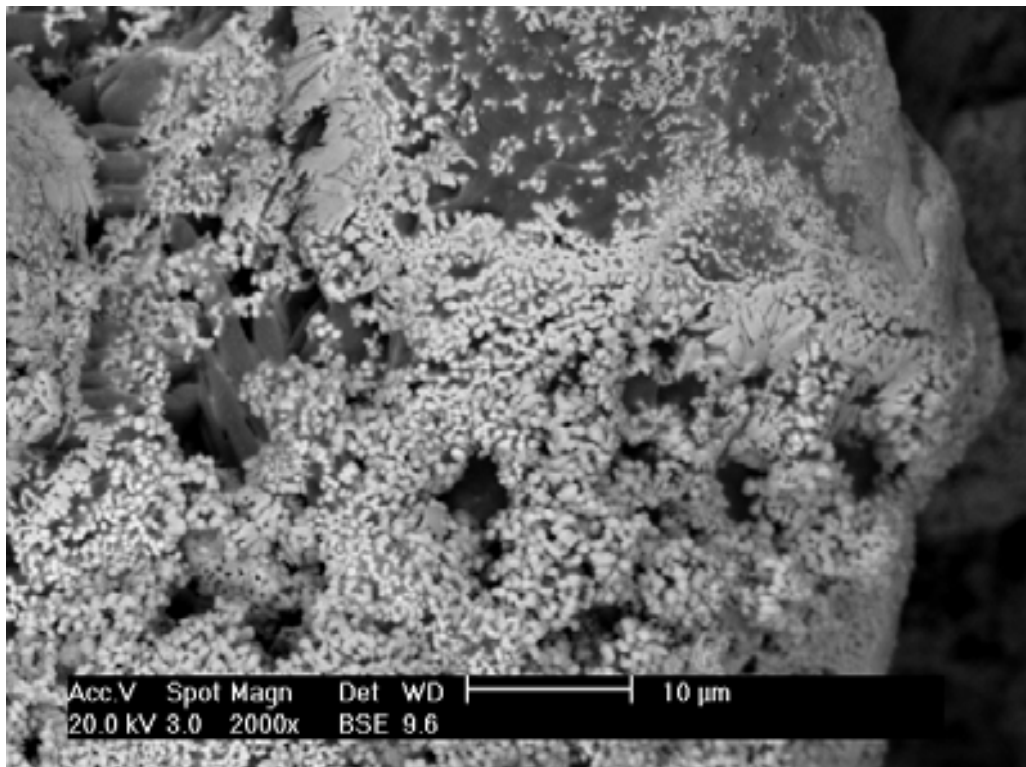


Figura 33 – Observação da ESTRUTURA 2 por MEV, evidenciando a formação de grãos aciculares (dendritas) ao longo da superfície do pó reagido.

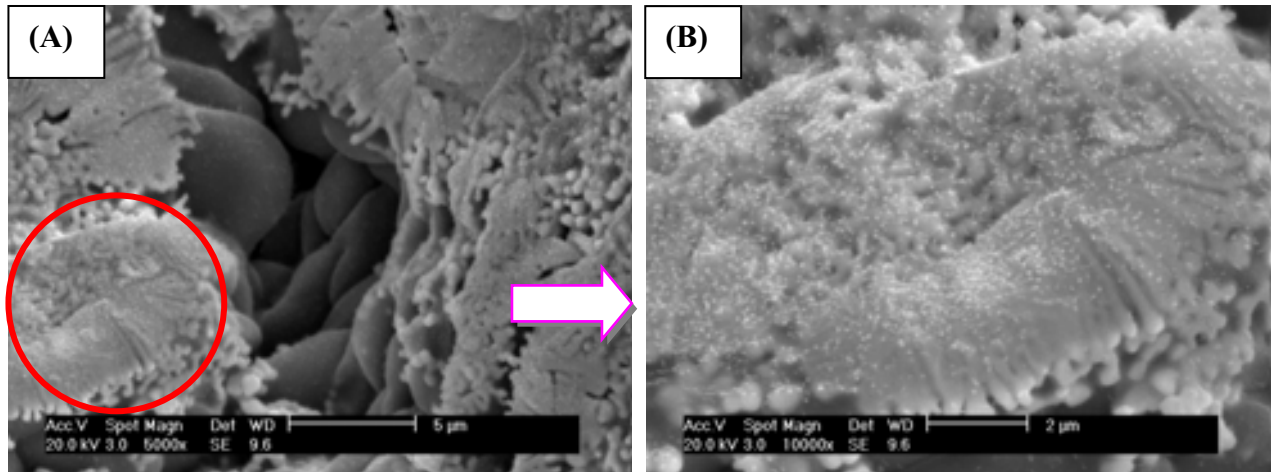


Figura 34 – MEV mostrando a ocorrência de falhas ao longo do filme de tântalo acicular formado sobre a matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A). Detalhe mostrando uma região com crescimento de agulhas de Ta (B).

As amostras reagidas da mistura  $\text{Ta}_2\text{O}_5/5\%\text{Al}$  (moídas durante 6 h) foram submetidas a um procedimento de metalografia padrão, visando se analisar o comportamento da reação aluminotérmica no interior dos grãos reagidos. Com o lixamento e polimento foram criadas faces na superfície das partículas do material reagido, através das quais foi possível a visualização do comportamento da reação no seu interior (Figura 35). Uma análise de BSE foi, então, realizada e a partir da mesma comprova-se que a reação não ocorre apenas na superfície do grão reagido, formando um filme, como se imaginou preliminarmente, e o tântalo reagido pode ser encontrado, em quantidade significativa, no interior das partículas reagidas.

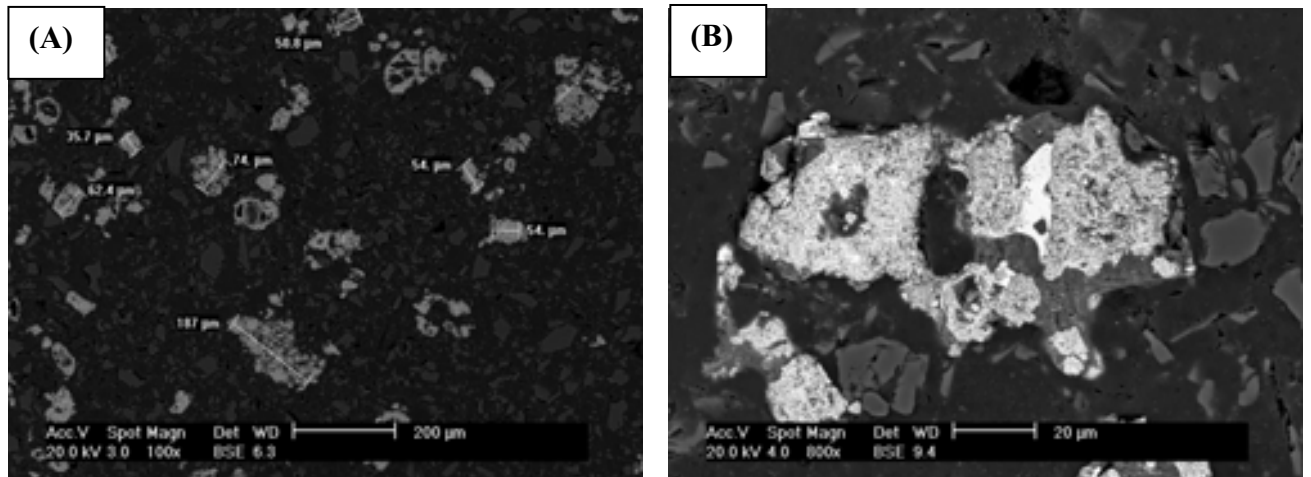


Figura 35 – Partículas reagidas da mistura  $Ta_2O_5/5\%Al$  (após moagem por 6 h) embutidas em resina EPOXI analisadas por BSE. 800 X (A) e 1500 X (B).

---

Capítulo 5:

Conclusões

---

## 5. CONCLUSÕES

- A redução aluminotérmica das partículas compósitas de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Al, utilizando o plasma de hidrogênio como ignitor, é capaz de produzir tântalo metálico na forma de pó. A reação ocorre em cada partícula compósita e o nível de redução depende da dispersão dos reagentes e da concentração de alumínio;
- A MAE produziu uma significativa deformação da rede cristalina de ambos os constituintes, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Al. Observou-se que, quanto maior o tempo de moagem, maior foi a deformação da rede cristalina. Isto ficou evidenciado nos DRX dos pós moídos durante 10 h. Embora ambas as fases Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Al permanecem cristalinas após esse tempo de moagem, um significativo alargamento dos seus picos foi detectado;
- Comparando-se as misturas Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al observou-se que além dos diferentes tempos de moagem utilizados, a concentração de alumínio mantém uma significativa influência na eficiência da reação aluminotérmica, de maneira que, é necessário um conteúdo mínimo de Al de 5% (em massa), além da quantidade estequiométrica para dar início à reação;
- Nas misturas Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al moídas durante 6 e 10 h, após a reação, todo o alumínio reagiu com o óxido de tântalo, produzindo o tântalo metálico como fase preponderante e uma pequena quantidade remanescente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não reagido;
- O tântalo metálico obtido nas reações aluminotérmicas a plasma ocorreu na forma de cristais aciculares, ora formando uma estrutura onde as agulhas formaram uma malha que deu origem a cristais hexagonais, ora formando uma espécie de filme, no qual as agulhas de tântalo apresentam-se dispostas perpendicularmente à superfície das partículas do pó reagido;

---

- A reação aluminotérmica com ignição a plasma não ocorre apenas superficialmente nos grãos, como imaginado inicialmente, mas também, no interior dos mesmos, onde são observadas grandes quantidades de material reagido.

## SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar um método de separação das fases obtidas após a reação aluminotérmica a plasma (Ta metálico e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- Adaptar à câmara de redução a plasma um dispositivo dinâmico que permita a homogeneização dos pós durante a reação, visando reagir as partículas por completo, bem como produzir maiores quantidades de pós;
- Utilizar este dispositivo de redução dinâmico para reduzir outros óxidos metálicos, como  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , entre outros;
- Utilizar o método de Rietveld para calcular o tamanho de cristalitos dos pós obtidos nas reduções a plasma, bem como conhecer o percentual de tântalo produzido nesta reação;
- Utilizar o plasma como fonte de energia capaz de promover o refino do tântalo metálico obtido nas reações aluminotérmicas;
- Realizar um estudo da taxa de redução aluminotérmica do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  por análise térmica, através das técnicas de DTG, DTA e DSC e utilizando gás hidrogênio, nos pós moídos por 2, 6 e 10 h.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AI-MIAO QIN; YUE-PING FANG; WEN-XIA ZHAO; HAN-QIN LIU; CHENG-YONG SU. Directionally dendritic growth of metal chalcogenide crystals via mild template-free solvothermal method. **Journal of Crystal Growth**, v.283, p.230–24, 2005.

ALVES JÚNIOR, C. **Nitretação a plasma: Fundamentos e aplicações**. Natal: Ed UFRN, 2001.

ALVES JÚNIOR, C.; HAJEK, V.; SANTOS C. A. Thermal behavior of supersolidus bronze powder compacts during heating by hollow cathode discharge. **Materials Science and Engineering**, v.348, p.84-89, 2003.

ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. S.; SILVA, M. C. **Tântalo: A relevância da Produção Brasileira**. Boletim Mineração e Metalurgia da parceria entre BNDES, FINAME e BNDESPAR, N°04, Agosto/2002.

ARAÚJO, E. G.; LEAL NETO, R. M.; PILLIS, M. F. ; AMBROZIO FILHO, F. High energy ball mill processing. **Materials Science Forum**, v. 416-418, p.128-133, 2003.

ARSLANBEKOV, R. R.; KUDRYAVTSEV, A. A.; TOBIN, R. C. On the hollow-cathode effect: conventional and modified geometric. **Plasma source sci. technology**, v.7, p.310-322, 1998.

ARUNACHALAM, V. S.; SUNDARESAN, R. Powder metallurgy. In: CAHN, R. W.; HAASEN P.; KRAMER, E. G. **Materials science and technology: a comprehensive treatment**. Weinheim, Germany: VCH-Verlagesellschaft mbH., 1991, v. 15, cap. 4, p. 138-191.

AWASTHI, A.; BHATT, Y. J.; KRISHNAMURTHY, N.; UEDA, Y.; GARG, S. P. The reduction of niobium and tantalum pentoxides by silicon in vacuum. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 315, p.187-192, 2001.

- BABA, M.; ONO, Y.; SUZUKI, R. O. Tantalum and niobium powder preparation from their oxides by calciothermic reduction in the molten CaCl. **Journal of Physics and Chemistry of solids**, v.66, p.466-470, 2005.
- BALAJI, T.; GOVINDAIAH, R.; SHARMA, M. K.; PURUSHOTHAM, Y.; KUMAR, A.; PRAKASH, T. L. Sintering and electrical properties of tantalum anodes for capacitor applications. **Materials Letters**, v.56, p560–563, 2002.
- BARÁNKOVA, H.; BÁRDOS, L.; BERG, S. The radio frequency hollow cathode plasma jet arc for the film deposition, **Journal of vacuum science and technology**, v.14, p3033-3038, 1996.
- BARÁNKOVA, H.; BÁRDOS, L. Hollow cathode plasma sources for large área surface treatment. **Surface and coating technology**, p.146-147, 2001.
- BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying. **Scientific America**, v. 234, n.5, p.40-48, 1976.
- BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying - A Perspective. **Metal Powder Report**, v.45, n.2, p. 122-127, 1990.
- BONIZZONI, G.; VASSALLO, E. Plasma physics and technology: industrial applications. **Vacuum**, v.64, p.327–336, 2002.
- BUDTZ-JORGENSEN C.V.; BOTTIGER J.; KRINGHOI P. Energy spectra of particles bombarding the cathode in glow discharges. **Vacuum**, 2000.
- CHARLOT, F.; GAFFET, E.; ZEGHMATI, B.; BERNARD, F.; NIEPCE, J. C. **Mater Sci Eng**. P.262:279, 1999.
- CONTI, R. A. **Interação metal-gás no refino de nióbio por feixe eletrônico**. 1987. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, UNICAMP, São Paulo, 1987.
- COSTA, F. A.; AMBROZIO FILHO, F.; LIMA, N. B.; GOMES, U. U.; AL VES JUNIOR, C.; SILVA, A. G. P.; RODRIGUES, D. Síntese de um pó compósito W-Cu com nanocristalitos de tungstênio usando moagem por bolas de alta energia. In: XV CONGRESSO

BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Novembro 9-13, 2002, Natal. **Anais**, p. 2086-2092.

COSTA, F. A. **Síntese e sinterização de pós compósitos do sistema W-Cu**. Tese (Doutorado em Ciências) – IPEN, São Paulo, 2004.

DANA, J. D.; HURLBUT, C. S. Jr. **Manual de Mineralogia**. Vol. 1. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A., 1976. 354 p.

DARNELL, J.R.; YNTEMA, L.F. The element columbium and its compounds. In: Technology of columbium (Niobium) – Symposium on Columbium (Niobium) of the electrothermics and metallurgy division of the electrochemical society, Washington D.C., May 15-16, 1958, p. 1-9.

DEMBOVSKY, V. Plasma metallurgy – The principles. **Materials Science monographs**, v.23, 1985.

DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral, Ministério das Minas e Energia, Sumário Mineral Brasileiro. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em: 19 Março. 2006.

DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral, Ministério das Minas e Energia, Anuário Mineral Brasileiro. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em: 27 Janeiro. 2007.

EXATEC - Solidificação- Defeitos ou descontinuidades (Notas de aula). disponível em: <http://www.exatec.unisinos.br/~mendes/arquivos/texto2matmeci.doc>. Acesso em: 29 Dezembro. 2006.

FOUCAULT, A.; RAOULT, J. F. **Dictionnaire de Géologie**. 4 ed. Paris: Masson, 1995. 324 p.

GAFFET, E.; CHARLOT, F.; BERNARD, F.; KLEIN, D.; NIEPCE, J. C. **Mater Sci Forum**, v.269, p.272:379, 1998.

GAINES, R. V.; SKINNER, H. C. W.; FOORD, E. E.; ROSENZWEIG, A. **Dana's New Mineralogy**. 8 ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.1819 p.

GAVRILOV, D.; VINOGRADOV, O.; SHAW, W. J. D. In: Poursartip A, Street K, Editors. **Proc. Inter. Conference on composite materials**, 1995, v. 3, p. 11.

GENTILE, F. E. Tecnologia do plasma aplicado a processos siderúrgicos. In: 42º Congresso anual da ABM, 1987.

GOMES, U. U. **Estudos de sinterização, oxidação anódica e desenvolvimento de um novo tipo de capacitor eletrolítico de NbTa**. Tese (Doutorado em Ciências) – UNICAMP, São Paulo, 1987.

GOMES, U. U.; COSTA, F. A.; SILVA, A. G. P. On sintering of W-Cu composite alloys, In: Proceedings of the 15th International Plansee Seminar, Reutte, 2001. v. 1, p.177-189.

GRÁNÁSY, L.; PUSZTAI, T.; TEGZE, G.; WARREN, J. A.; DOUGLAS, J. F. Growth and form of spherulites. **Research Institute for Solid State Physics and Optics**, P.O. Box 49, H-1525, Budapest, Hungary. *Physical Review E*, vol. 72, Issue 1, 2005.

GRUNSKY, D.; KUPICH, M.; HOFFERBERTH, B.; SCHROEDER, B. Investigation of the tantalum catalyst during the hot wire chemical vapor deposition of thin silicon films. **Thin Solid Films**, v.501, p. 322 – 325, 2006.

HABASHI, F. **Principles of extractive metallurgy**. V. 3. New York: Gordon and Breach, 1986. 19 p.

HANSEN, R.C.; RAMAN, A. Alloy chemistry of  $\sigma(\alpha\text{-U})$ -related phases.III.  $\sigma$ -Phases with Non-Transition Elements. **Z. Metallkde**, v.61, p.115-20, 1970.

HINDMARSH, J.P.; RUSSELL, A.B.; CHEN, X.D. Measuring dendritic growth in undercooled sucrose solution droplets. **Journal of Crystal Growth**, v.285, p236–248, 2005.

- HORMANN, M. Production of high thermal conductivity niobium ion a technical scale for high frequency superconductivity. **Journal of the Less-Common Metals**, v.139, p.1-14, 1988.
- ISMAN. Self-propagating high-temperature synthesis inorganic compounds. In: ISMAN leaflet, Institute of Structural Macrokinetics, Russian Academy of Science, Chernogolovka, 1993.
- KAMAT, G. R.; GUPTA, C. K. Open aluminothermic reduction of columbium (Nb) pentoxide and purification of the reduced metal. **Metallurgical Transactions**, v.2, p.2817-2823, 1971.
- KAMAT, G. R.; GUPTA, C. K. **Met. Trans.**, v.2, p.2817, 1971.
- KIM, T. H.; YU, J. H.; LEE, J. S. The mechanism of Hydrogen reduction síntesis of nanocomposite W-Cu powders. **Nanostructured materials**, v. 9, p. 213-216, 1997.
- KIM, S. K.; CHA, B. C. Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v.475, p.202–207, 2005.
- KOCH, C. C. Mechanical milling and alloying. In.: CAHN, R. W., HAASEN, P. and KRAMER, E. 1. **Materials science and technology: a comprehensive treatment**. Reutte, Austria: Metallwerk plansee Ges. m. b. H., 1991. v. 15, cap. 5, p.193-245.
- KOLOBOV, V.; TSENDIN, L. D. Analytic model of hollow cathode effect. **Plasma source sci. technol.** v.4, p.551-560, 1995.
- KOSTOGOROV, E. P.; DOROZHEVETS, I. N. **Intl. J. SHS**, v.1, p.33–39, 1992.
- KRISHNAMURTHY, N. **Preparation and decomposition of group IV and V refractory metal nitrides**. Ph.D. Dissertation, University of Bombay, 1991.
- LEE, W. E.; REINFORTH, W. M. **Ceramic microstructures property control by processing**. In: Lee, W. E.; Reinforth, W. M. London: Chapman & Hall, 1994. 03-65 p.
- LEE, K. O.; COHEN, J. J.; BREZINSKY, K. **Proc. Combust. Inst.**, v.28, 2001.

LIHRMAN, J. M.; CHERMANT, J. L. **Ann Chim Fr**, v.20, p.93, 1995.

LIOLE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. Editor-in-chief, 76 th, National Institute of Standards and Technology. 1995-1996.

LONGHI Engenharia Ferroviária. Solda aluminotérmica. Disponível em: <http://www.longhieng.com.br/index.php?codpagina=00021933>. Acesso em: 20 Julho. 2006.

MAKINO, A. Fundamental aspects of the heterogeneous flame in the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.27, p. 1-74, 2001.

MENDES, M. W. D. **Obtenção de pós de Nb a partir da redução aluminotérmica com ignição por plasma**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – UFRN, Natal, 2005.

MERZHANOV, A. G.; BOROVINSKAYA, I. P. **Dokl Akad Nauk**, v.204, p.366, 1972.

MERZHANOV, A. G. Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of search and findings. In: Munir ZA, Holt JB, 1990, New York. **Combustion and plasma synthesis of hightemperature materials**. New York: VCH Publishers, 1990. p.1–53.

MONTCALM Montagens Industriais. Disponível em: <http://www.montcalm.com.br/noticias20051001.htm> . Acesso em: 15 Dezembro. 2006.

MULLINS, W. W.; SEKERKA, R. F. **J. Appl. Phys**, v.34, p.323, 1963 and v. 35, p.444, 1964.

MUNIR, Z. A. **Ceram Bull**, v.20, p.342, 1988.

MUNIR, Z. A.; Anselmi-Tamburini, U. **Mater Sci Rep.**, v.3, p.277, 1989.

NETO, J. A. S.; COSTA, C. E. F. S. **Uso da densidade para estimar o teor de tântalo na columbita-tantalita**: aplicação ao pegmatito Ubaeira, Currais Novos (RN). Boletim de Estudos Geológicos. V. 13. Natal: Eds. UFPE e UFRN, 2003. 3-15p.

- NUNES, C. A.; PINATTI, D. G.; ROBIN, A. Nb±Ta alloys by aluminothermic reduction of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixtures and electron beam melting. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.17, 305-314, 1999.
- PARK, I.I.; OKABE, T. H.; WASEDA, Y. Tantalum powder production by magnesothermic reduction of TaCl<sub>5</sub> through the electronically mediated reaction (EMR). **Journal of Alloys and compounds**, v.280, p.265-272, 1998.
- ROSSNAGEL, S. M.; CUOMO, J. J.; WESTWOOD, W. D. **Handbook of Plasma Processing technology: Fundaments, Etching, Deposition and Surface Interactions**. 1990, 138 p.
- ROSENQVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. Tokyo: McGraw-Hill, 1973 p.
- SANDIM, H. R. Z.; PINATTI, D.G.; BALDAN, C.A.; CONTE, R.A.; DAINESI, C. R.; NUNES, C.A. Processamento do nióbio e suas ligas via redução aluminotérmica e posterior fusão e refino por feixe eletrônico. In: Simpósio anual da ACIESP sobre ciência e tecnologia do nióbio, 1995, São Paulo: FINEP/ACIES, p.1-9.
- SHTESSEL, E. A.; DOROZHEVETS, I. N. **Combust. Expl. Shock Waves**, v.26, p.52–59, 1990.
- SHULZE, K. Refining of niobium. In: Proceedings of the Status Seminar-Niobium Technology, 1984, Guaratinguetá, v.1, p.147-178.
- SILVA, G. G. **Estudo de redução do trióxido de tungstênio ativado por plasma de hidrogênio**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – UFRN, Natal, 2003.
- SILVA, M. A. M.; MARTINELLI, A. E.; ALVES JR, C.; NASCIMENTO, R. M.; TÁVORA, M. P.; VILAR, C. D. Surface modification of Ti implants by plasma oxidation in hollow cathode discharge. **Surface & Coatings Technology**, 2005.

SPINELLI, J. E.; ROSA, D. M.; FERREIRA, I. L.; GARCIA, A. Influence of melt convection on dendritic spacings of downward unsteady-state directionally solidified Al–Cu alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.383, p.271–282, 2004.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying. In: ASM Handbook. (Ed.) Powder metal technologies and applications. Materials Park, OH, 1998. v. 7, p. 80-179.

SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v.46, p.1-184, 2001.

SURYANARAYANA, C.; IVANOV, E.; BOLDYREV, V.V. The science and technology of mechanical alloying. **Materials Science and Engineering A**, v. 304-306, p.151-158, 2001.

TAKACS, L.; PARDAVI-HORVATH, M. Nanocomposite formation in the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Zn system by reaction milling. **J. appl. Phys.**, v.10, n. 75, p.5864-5866, 1994.

TIC - Tantalum-niobium International Institute Center. Disponível em: <http://www.tanb.org>. Acesso em: 25/10/2005.

TORREA, L. L.; WINKLERB, B.; SCHREUERB, J.; KNORRC, K.; BORJAD, M. A. Elastic properties of tantalum carbide (TaC). **Solid State Communications**, v.134, p.245–250, 2005.

TZENG, C. C.; KUO, Y. Y.; HUANG, T. F.; LIN, D. L.; YU, Y. J. Treatment of radioactive wastes by plasma incineration and vitrification for final disposal. **Journal of Hazardous Materials**, v.58, p.207-220, 1998.

UENO, M.; URRUCHI, W. M. I.; JORGE, A. O. C.; OTANI, C.; MACIEL, H. S. Esterilização de limas endodônticas com plasma de oxigênio. **Pesqui. Odontol. Bras.**, v.14, n.3, p.205-208, 2000.

VARMA, A.; LEBRAT, J. P. **Chem Eng. Science**, v.47, p.2179, 1992.

VILAR, C. D. **Estudo da molhabilidade da superfície de titânio oxidada em descarga por catodo oco**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – UFRN, 2004.

WANG, L.; WIXOM, M. R.; THOMPSON, L. T. **J. Mater Sci.**, v.29, p.534–543, 1994.

XUE, H.; MUNIR, Z. A. **Int. J. SHS**, v.5, p.229–237, 1996.

ZHANG, M. X.; CHANG, Y. A. Phase diagrams of Ti-Al-C, Ti-Y-O,Nb-Y-O, and Nb-Al-O at 1100°C. **Journal of Phase Equilibria**, v.15, p.470-72, 1994.

ZHANG, W.; SHIOTSUKI, M.; MASUDA, T. Polymerization of o-diethynylbenzene and its derivatives controlled by transition metal catalyst systems. **Polymer**, v. 47, p.2956–2961, 2006.

ZHU, Y.; ZHENG, H.; LI, Y.; GAO, L., YANG, Z.; QIAN, Y. Synthesis of Ag dendritic nanostructures by using anisotropic nickel nanotubes. **Materials Research Bulletin**, v.38 p.1829–1834, 2003.