

ESTUDO TERMODINÂMICO DA FORMAÇÃO DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS DO SISTEMA NIÓBIO-ALUMÍNIO, ATRAVÉS DO EMPREGO DE ANÁLISE CALORIMÉTRICA DIFERENCIAL (DSC)¹

Claudio Parra De Lazzari²
José Deodoro Trani Capocchi³

Resumo

A redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio corresponde a uma das principais etapas da metalurgia extrativa do nióbio. Trabalhos anteriores, em que se determinaram parâmetros termodinâmicos e cinéticos da redução em condições não-isotérmicas, adotaram, por hipótese, que os valores de variação de entalpia de reação dos compostos intermetálicos nióbio-alumínio apresentariam resultados significativamente inferiores em relação à variação da entalpia de redução aluminotérmica propriamente dita. O presente trabalho teve por objetivo determinar experimentalmente o valor da variação de entalpia da reação de formação do composto intermetálico NbAl₃, a partir do emprego da técnica de análise calorimétrica diferencial (DSC), em condições não-isotérmicas. Os resultados obtidos indicaram que tal entalpia apresenta um valor aproximado de 15% em relação o valor referente à reação de redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio. Os reagentes e produtos de reação foram caracterizados através das técnicas de fluorescência de raios-x, difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e espalhamento a laser de baixo ângulo.

Palavras-chave: Análise térmica; Aluminotermia; Nióbio

THERMODYNAMIC STUDY OF NIOBIUM-ALUMINUM INTERMETALLIC COMPOUNDS FORMATION USING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)

Abstract

Aluminothermic reduction of niobium pentoxide corresponds to one of the most important stages of extractive metallurgy of niobium. Previous works, which have calculated thermodynamic and kinetic parameters in non-isothermal conditions, have adopted the assumption that values of enthalpy of formation of niobium-aluminium intermetallic reactions are significantly smaller than the enthalpies related to aluminothermic reduction. The present work aims to determine the enthalpy of formation of intermetallic compound NbAl₃, using differential scanning calorimetry (DSC), in non-isothermal conditions. The results showed that such enthalpy value is about 15% compared to the enthalpy of reduction of niobium pentoxide. The reagents and products have been identified by x-ray fluorescence, x-ray diffraction, scanning electron microscopy and low angle laser technique.

Key words: Thermal analysis; Aluminothermy; Niobium

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Pesquisador de Pós-Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (SP) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

³ Professor Titular – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (SP) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – jdtcapoc@usp.br

1 INTRODUÇÃO

O nióbio corresponde a um metal do grupo V da Tabela periódica e apresenta, como principais propriedades, elevado ponto-de-fusão, elevada resistência a altas temperaturas, excepcional plasticidade em temperaturas criogênicas, supercondutividade, densidade relativamente baixa quando comparado a outros materiais resistentes a altas temperaturas e resistência à corrosão em ácidos.⁽¹⁾

Existem diversos procedimentos para a obtenção de nióbio metálico. Dentre os mais importantes processos de redução do pentóxido de nióbio, destacam-se as reduções carbotérmicas e silicotérmicas, a redução por hidrogênio e, finalmente, as reduções metalotérmicas que empregam alumínio, cálcio ou magnésio, como agente redutor. Do ponto-de-vista industrial, a redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio é a mais empregada, por três motivos principais:⁽¹⁾

- O alumínio é facilmente removido do sistema durante as etapas posteriores de refino;
- A aluminotermia corresponde a um processo extremamente exotérmico;
- Quando comparada a outras reduções metalotérmicas, a redução aluminotérmica produz um óxido (Al_2O_3) com menor ponto-de-fusão (2045 °C), o que facilita a separação metal-escória.

Trabalhos anteriores^(1,2) efetuaram estudos termodinâmicos e/ou cinéticos da redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio, através de ensaios realizados em condições não-isotérmicas, empregando-se técnicas de análise térmica como, por exemplo, análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG). Nestes ensaios, com o propósito de se reduzir a temperatura máxima atingida no sistema durante a evolução da reação, utilizou-se um excesso de alumínio em relação à quantidade estequiométrica. Nestas condições de ensaio, em que o processo de redução se efetua com um excesso de alumínio, a área da curva gerada pela técnica de DTA durante o aquecimento está associada à variação da entalpia global do sistema, que, por sua vez, corresponde à somatória de três componentes distintas:⁽¹⁻⁵⁾

- Componente 1: Variação de entalpia relacionada à redução aluminotérmica;
- Componente 2: Variação de entalpia relacionada à oxidação de parte do alumínio em excesso;
- Componente 3: Variação de entalpia relacionada à formação de intermetálicos do sistema Nb-Al.

Portanto, a variação de entalpia referente à redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio (componente 1) é obtida subtraindo-se do valor de entalpia global, obtida pela curva gerada no DTA, os valores de entalpia referentes às componentes 2 e 3.

Das três componentes indicadas anteriormente, apenas a correspondente à oxidação do alumínio envolve variação de massa; assim sendo, a variação da entalpia associada a esta reação é obtida a partir da curva gerada pela técnica de TG.⁽¹⁻⁵⁾

Já no caso dos intermetálicos do sistema Nb-Al (NbAl_3 , Nb_2Al , Nb_3Al), adotou-se a hipótese de que as variações das entalpias de formação de cada intermetálico seria significativamente inferior se comparada à variação de entalpia da redução aluminotérmica propriamente dita.^(1,2)

O presente trabalho apresentou, como objetivo, determinar, experimentalmente, o valor da variação de entalpia da reação de formação do composto intermetálico NbAl_3 , a partir do emprego da técnica de análise calorimétrica diferencial (DSC), com o intuito de verificar a validade da hipótese de que tal valor seria significativamente inferior em relação ao valor correspondente à variação de entalpia da redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio (-595,90 kJ/mol) (1), na faixa de temperaturas ensaiadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizaram-se, como materiais reagentes, pós de nióbio e de alumínio metálicos. A Tabela 1 indica os valores relacionados aos tamanhos médios das partículas, determinados a partir da técnica de espalhamento a laser de baixo ângulo, e aos graus de pureza, determinados a partir de análise química realizada a partir de fluorescência de raios-x, dos pós de nióbio (Nb) e de alumínio (Al) empregados.

Tabela 1. Tamanho médio de partícula e grau de pureza dos pós de Nb e de Al

	Nb	Al
Tamanho (μm)	20,20	37,57
Pureza (%)	99,80	99,80

Com o objetivo de se buscar promover a formação do composto intermetálico NbAl_3 durante o aquecimento em DSC ($\text{Nb} + 3\text{Al} = \text{NbAl}_3$), foram preparadas duas amostras, conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2. Misturas Nb/Al ensaiadas

Amostra 1	Nb + Al (estequiométrico)
Amostra 2	Nb + Al (20% excesso de Al em relação ao estequiomérico)

As amostras foram homogeneizadas em misturador do tipo Turbula, a uma velocidade de 67 rpm, por um período de tempo de 1 hora e aquecidas em equipamento de análise calorimétrica diferencial (DSC), modelo STA 409, do fabricante NETZSCH – Geratebau GmbH.

O equipamento DSC foi calibrado a partir de padrões de elementos conhecidos (Al, Bi, Sn, In, Au, Ag, Zn).

Em cada experimento, uma massa aproximada de 40 mg de amostra foi acondicionada em cadinho de alumina e aquecida, da temperatura ambiente a 1200 °C, em atmosfera dinâmica de argônio analítico (99,999%), a uma vazão de 100 ml/min. Utilizou-se, como material de referência, alumina em pó. A taxa de aquecimento empregada no DSC foi de 10 °C/min.

Os produtos de reação foram caracterizados a partir das técnicas de difração de raios-x (DRX) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados obtidos quando do aquecimento da amostra 1 ($\text{Nb} + \text{Al} = \text{estequiométrico}$) e da amostra 2 ($\text{Nb} + \text{Al} = 20\% \text{ Al em excesso, em relação ao estequiométrico}$).

3.1 Amostra 1 (Nb + Al = estequiométrico)

A Figura 1 apresenta a curva oriunda do ensaio realizado no DSC.

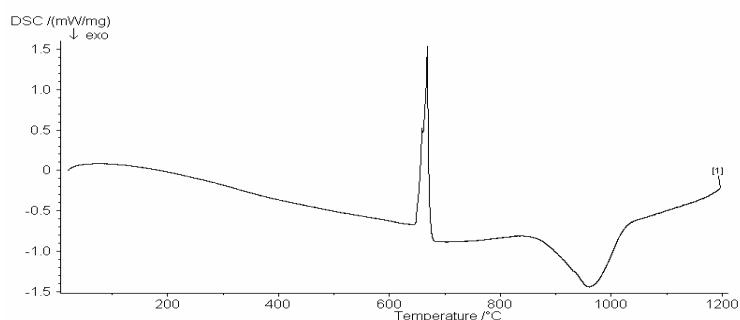


Figura 1. Curva de DSC gerada no aquecimento da amostra 1

Na Figura 1, observa-se a presença de um pico endotérmico (temperatura de pico = 669,5 °C), referente à fusão do Al presente na amostra e de um pico exotérmico (temperatura de pico = 962,3 °C), referente à formação do composto intermetálico NbAl₃.

Com o objetivo de se confirmar os tipos de compostos presentes no produto de reação resultante do aquecimento, efetuou-se uma análise pela técnica de difração de raios-x (DRX). A Figura 2 apresenta o resultado obtido.

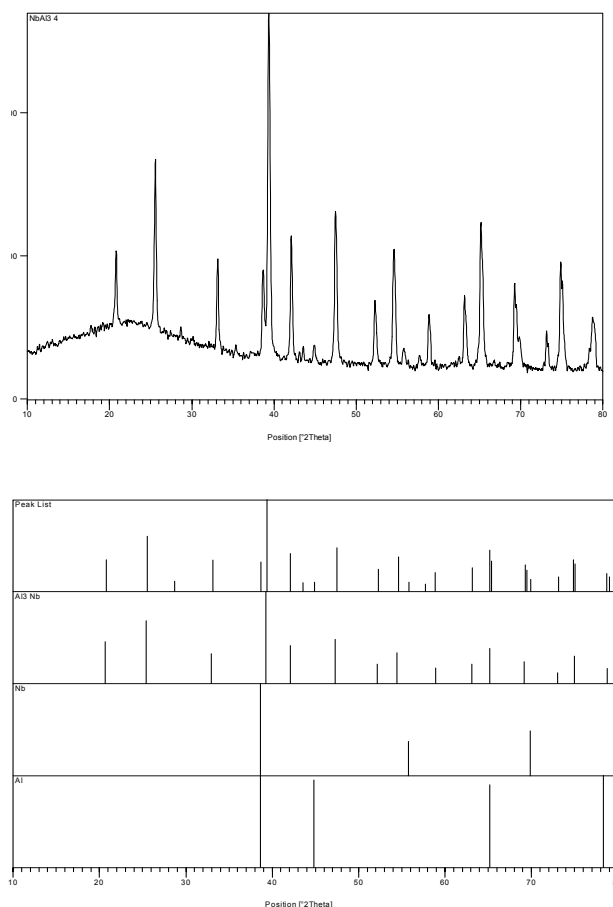


Figura 2. Análise de DRX do produto de reação da amostra 1

O difratograma apresentado na Figura 2 indica que, como resultado do aquecimento da amostra 1, houve a reação de formação do composto NbAl₃, porém tal reação não foi completa, pois verificou-se, também, a presença de Nb e de Al residuais.

Pelo fato da reação de formação do composto NbAl₃ não ter se realizada completamente, não foi possível se determinar a quantidade de NbAl₃ formada e, portanto, não foi possível calcular o valor da variação da entalpia desta reação, por unidade de mol de NbAl₃ formado.

3.2 Amostra 2 (Nb + Al = 20% Al em excesso, em relação ao estequiométrico)

No caso da amostra 2, foram realizados três ensaios de aquecimento no DSC, a partir de três amostras distintas de partida, com o objetivo de se verificar a reprodutibilidade dos resultados obtidos. As Figuras 3 a 5 apresentam os resultados obtidos.

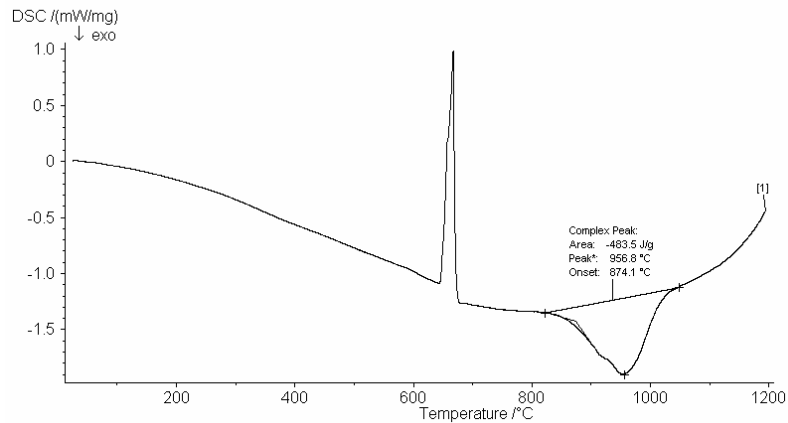


Figura 3. Curva de DSC gerada no aquecimento da amostra 2 (exp.1)

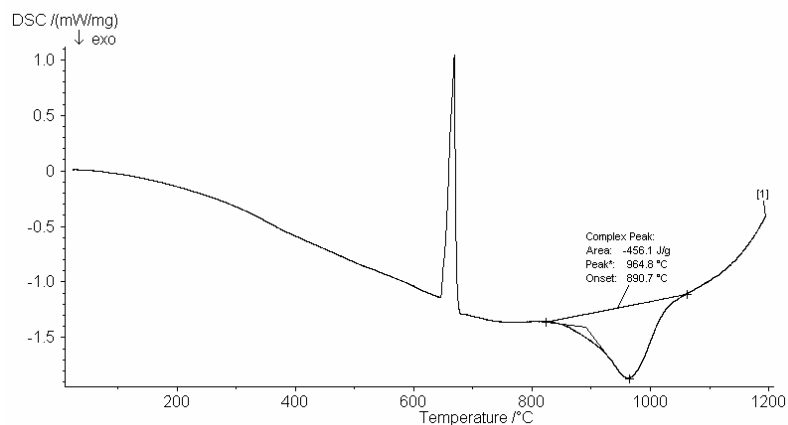


Figura 4. Curva de DSC gerada no aquecimento da amostra 2 (exp.2)

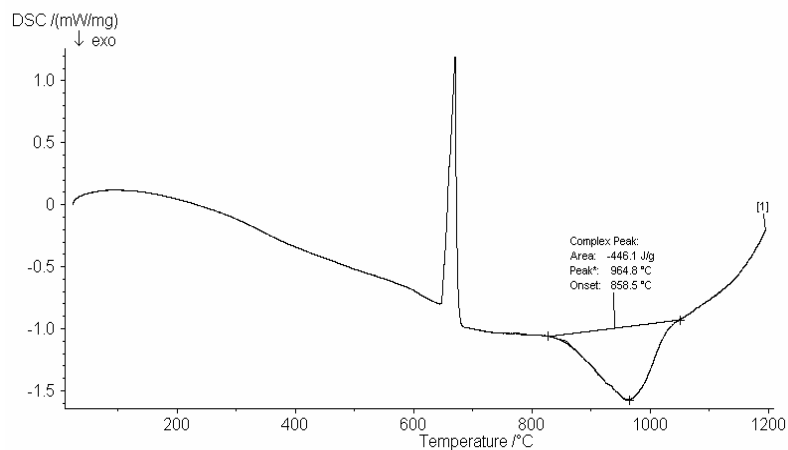


Figura 5. Curva de DSC gerada no aquecimento da amostra 2 (exp.3)

Em cada uma das Figuras 3, 4 e 5, observa-se a presença de um pico endotérmico (temperatura de pico = 669,5 °C), referente à fusão do Al presente na amostra e de um pico exotérmico (temperatura de pico = 958,8 °C – 964,8 °C), referente à formação do composto intermetálico NbAl₃. No que diz respeito ao pico exotérmico de cada ensaio, são apresentados, nestas Figuras, os valores das variações de entalpia de reação de formação do NbAl₃, em unidades de J/g. Como

para cada amostra ensaiada sabe-se a quantidade dos reagentes Nb e Al empregadas, pode-se calcular o valor destas entalpias de reação, por unidade de moles de NbAl_3 formado: Ensaio 1 = 91,88 kJ/mol; Ensaio 2 = 86,68 kJ/mol; Ensaio 3 = 84,78 kJ/mol.

Portanto, o valor da variação de entalpia de formação do intermetálico NbAl_3 , na faixa de temperaturas dos ensaios, foi de $87,78 \pm 3,68$ kJ/mol. Tal valor apresenta-se significativamente inferior em relação ao valor da variação de entalpia da reação de redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio, conforme assumido por hipótese em trabalhos anteriores.^(1,2) Com o objetivo de se atestar tanto a presença de NbAl_3 no produto de reação quando ao fato da reação ter sido completada, foi efetuada análise dos produtos de reação de um dos ensaios, através de análise por difração de raios-x (DRX). A Figura 6 apresenta o resultado obtido.

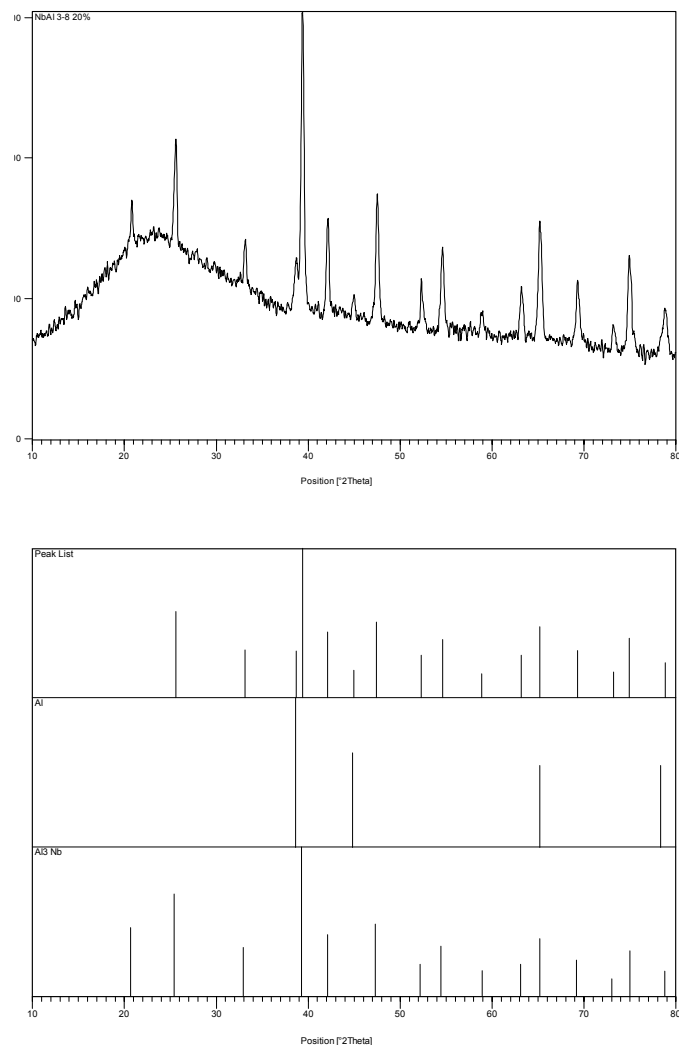


Figura 6. Análise de DRX do produto de reação da amostra 2

A Figura 6 indica o fato de ter havido a formação de NbAl_3 como resultado do aquecimento da amostra 2 no DSC. Pelo fato de não haver a presença de Nb nos produtos de reação, confirma-se o fato da reação de formação de NbAl_3 ter sido completada. O Al residual observado refere-se ao excesso de Al (20%) presente na amostra original, que não sofreu reação durante o aquecimento.

Com o objetivo de se verificar a morfologia dos produtos de reação gerados durante o aquecimento da amostra 2, foi efetuada análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da mesma amostra submetida à DRX, indicada na Figura 6. A Figura 7 apresenta o resultado obtido.

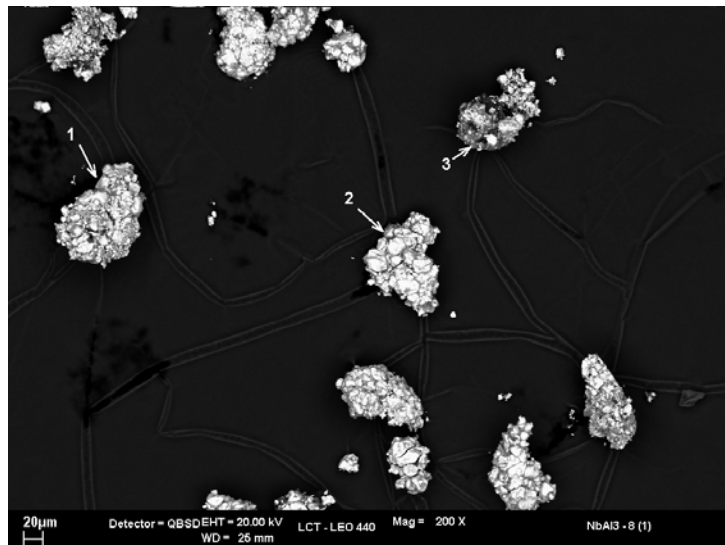


Figura 7. MEV do produto de reação da amostra 2. Aumento de 200x.

As Figuras 8 a 10 apresentam os resultados das análises de EDS (“energy dispersive spectroscopy”) referentes aos pontos 1, 2 e 3 indicados na Figura 7.

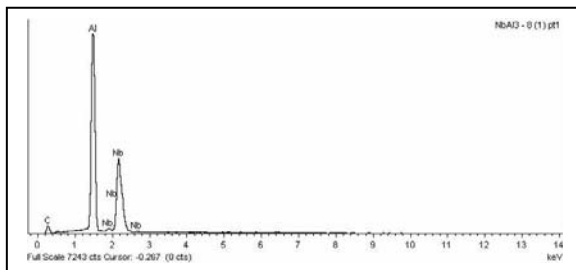


Figura 8. EDS referente ao ponto 1 da Figura 7.

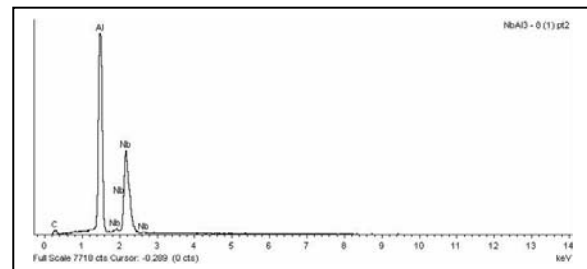


Figura 9 – EDS referente ao ponto 2 da Figura 7.

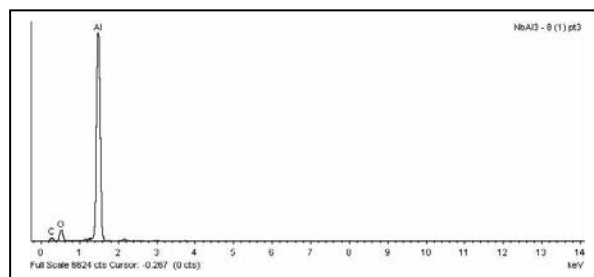


Figura 10. EDS referente ao ponto 3 da Figura 7.

As Figuras 8 a 10 ratificam o fato anteriormente apresentado na análise por DRX, que havia indicado, nos produtos de reação, a presença de NbAl₃ e de Al não reagido. A Figura 11 apresenta imagem ampliada, obtida via MEV, do composto intermetálico NbAl₃.

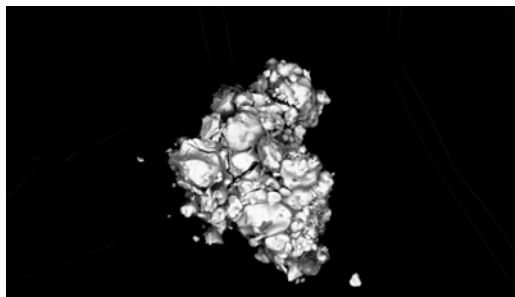


Figura 11. MEV do composto NbAl₃. Aumento de 600x.

4 CONCLUSÕES

- É possível, a partir do emprego da técnica de análise calorimétrica diferencial (DSC), determinar-se o valor da variação de entalpia da reação de formação do composto intermetálico NbAl₃, em condições não-isotérmicas.

- O valor da variação de entalpia da reação de formação do composto intermetálico NbAl₃ ($87,78 \pm 3,68$ kJ/mol) é significativamente inferior ao valor da variação de entalpia da redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio (-595,90 kJ/mol), na faixa de temperaturas de ensaio.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelos recursos e bolsa concedidos.

REFERÊNCIAS

- 1 DE LAZZARI, C.P. Estudo termodinâmico e cinético da redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio. **Tese (Doutorado)**. São Paulo, 2003. 225p.
- 2 DE LAZZARI, C.P.; CINTHO, O.M.; CAPOCCHI, J.D.T. Kinetics of the non-isothermal reduction of Nb₂O₅ with aluminum. **ISIJ International**, v.45, n° 1, p.19-22, 2005.
- 3 SARANGI, B.; RAY, H.S.; TRIPATHY, K.K.; SRANGI, A. Determination of heats of aluminothermic redox reaction of V₂O₅ and MnO₂. **Journal of Thermal Analysis**, v.44, p. 441-451, 1995.
- 4 SARANGI, B.; SARANGI, A.; RAY, H.S. Kinetics of aluminothermic reduction of MnO₂ and Fe₂O₃: A thermoanalytical investigation. **ISIJ International**, v.36, n° 9, p. 1135-1141, 1996.
- 5 CINTHO, O.M.; DE LAZZARI, C.P.; CAPOCCHI, J.D.T. Kinetics of the non-isothermal reduction of Cr₂O₃ with aluminum. **ISIJ International**, v.44, n° 5, p.781-784, 2004.