

EFEITO DO PROCESSAMENTO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA REDUÇÃO ALUMINOTÉRMICA DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO ¹

Claudio Parra De Lazzari²
Danielle Goya Simões³
José Deodoro Trani Capocchi⁴

Resumo

O trabalho teve por objetivo verificar o efeito do processamento por moagem de alta energia na cinética de redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio, através do emprego das técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG). Utilizaram-se, como reagentes, pós de Nb₂O₅ e de Al. As moagens foram efetuadas em moinho vibratório SPEX 8000 Mixer / Mill, com o emprego de jarro e de esferas de moagem de aço SAE 52100, poder de moagem 7:1, sob atmosfera de argônio, por períodos de 0 min, 75 min e 120 min. Tais amostras foram submetidas a aquecimento da temperatura ambiente até 1200 °C, em atmosfera de ar sintético, em equipamento de análise térmica contendo unidades de DTA / TG. A partir das curvas de DTA e de TG geradas, pôde-se constatar a influência do processamento por moagem de alta energia na cinética da redução aluminotérmica, já que, quando da realização prévia das referidas moagens, a reação de redução se efetuou no estado sólido (sem a fusão prévia do Al presente na amostra) e em temperaturas inferiores àquelas verificadas quando do aquecimento de misturas Nb₂O₅ / Al não moídas.

Palavras-chave: Aluminotermia; Nióbio; Moagem de alta energia; Análise térmica.

EFFECT OF HIGH ENERGY MILLING IN THE ALUMINOTHERMIC REDUCTION OF NIOBIUM PENTOXIDE

Abstract

The work has studied the effect of high energy milling processing in the kinetic of the aluminothermic reduction of niobium pentoxide, through the techniques of differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG). There were used, like reagents, powders of Nb₂O₅ and of Al. The millings were performed in a SPEX 8000 vibratory mill, with balls and jar of SAE 52100 steel and a ball-to-powder weight ratio equal to 7:1, under argon atmosphere, for periods of 0 min, 75 min and 120 min. Such samples were subjected to heating from room temperature up to 1200 °C, under synthetic air, in thermal analysis equipment containing DTA / TG unities. From the DTA and TG curves, it was possible to verify the influence of the high energy milling processing in the kinetic of the aluminothermic reduction since, in the heated samples previously milled, the reaction of reduction took place in the solid state (without the previous melting of the Al present in the sample) and in smaller temperatures in comparison to those ones verified in the samples of Nb₂O₅ / Al without previous milling.

Key words: Aluminothermy; Niobium; High energy milling; Thermal analysis.

¹ Trabalho apresentado no 62° Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

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

³ Aluna de Graduação – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (SP) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

⁴ 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.⁽¹⁾

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 processamento de materiais por meio de moagens de alta energia tem sido extensivamente estudado nas últimas décadas, devido às peculiares características que os produtos nanoestruturados gerados neste tipo de processamento exibem.⁽⁶⁻⁸⁾

Os materiais nanométricos ou nanoestruturados são definidos como os materiais que apresentam, pelo menos, uma de suas dimensões compreendidas entre 1 e 100 nanômetros. Estas dimensões extremamente pequenas acarretam na concentração de uma grande fração de átomos na superfície dos grãos, proporcionando maior difusividade, reatividade, resistência mecânica, dureza, ductilidade, entre outras propriedades, em relação aos materiais de tamanho de grão convencionais. Estas características são atribuídas, principalmente, à diminuição do

percurso para difusão, aumento da quantidade de defeitos internos e aumento da energia superficial gerados durante as moagens de alta energia, que levam ao aumento da energia interna. Estas peculiaridades nas propriedades dos materiais nanoestruturados manifestam-se de várias formas como, por exemplo, aumento da solubilidade de ligas metálicas, amorfização de materiais cristalinos, diminuição de temperaturas críticas de reação e indução de reações no estado sólido, sendo seus mecanismos extensivamente pesquisados para vários sistemas.⁽⁹⁾

O presente trabalho apresentou, como objetivo, verificar o efeito do processamento por moagem de alta energia na cinética da redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio, através do emprego das técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG).

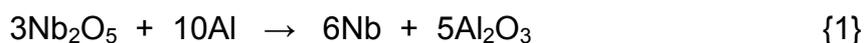
2 MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizaram-se, como materiais reagentes, pós de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) e de alumínio metálico (Al). 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 Nb₂O₅ e de Al empregados.

Tabela 1 – Tamanho médio de partícula e grau de pureza dos pós de Nb₂O₅ e de Al

| | Nb ₂ O ₅ | Al |
|---------------------|--------------------------------|-------|
| <i>Tamanho (μm)</i> | 24,75 | 37,57 |
| <i>Pureza (%)</i> | 99,30 | 99,70 |

Para os ensaios de moagem de alta energia e subseqüentes ensaios de análise térmica (DTA e TG), foi preparada uma amostra contendo Nb₂O₅ e Al, de acordo com a relação estequiométrica da reação (1), mais um excesso de 10% de alumínio.



As moagens foram efetuadas sob atmosfera de argônio, utilizando-se um moinho vibratório SPEX 8000 Mixer/Mill, com o emprego de jarro e esferas de moagem de aço (SAE 52100). Adotou-se poder de moagem (relação entre massa de corpos moedores e massa de amostra) de 7:1 e tempos de moagem de 0 min (amostra somente homogeneizada), 75 e 120 minutos contínuos

Tanto a amostra somente homogeneizada quanto as moídas foram submetidas a aquecimento em equipamento dotado de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG), modelo STA 409, do fabricante NETZSCH – Geratebau GmbH. Tal equipamento foi, inicialmente, calibrado a partir de padrões de elementos conhecidos (Al, Bi, Sn, In, Au, Ag, Zn).

Nos ensaios em DTA / TG, amostras com massa de, aproximadamente, 40 mg foram acondicionadas em cadinho de alumina e aquecidas, da temperatura ambiente a 1200 °C, em atmosfera dinâmica de ar sintético (99,999%), a uma vazão de 100 ml/min. Utilizou-se, como material de referência, alumina em pó. A taxa de aquecimento empregada nos ensaios DTA / TG foi de 10 °C/min.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras a seguir indicam as curvas geradas nos ensaios DTA / TG, referentes aos aquecimentos da amostra somente homogeneizada e das amostras previamente moídas, por períodos de 75 min e 120 min.

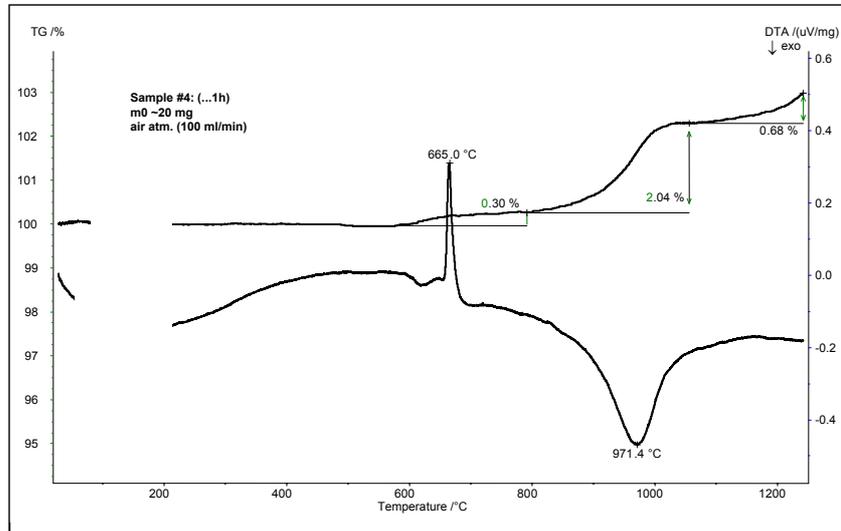


Figura 1 – Curvas de DTA e TG referentes à amostra somente homogeneizada

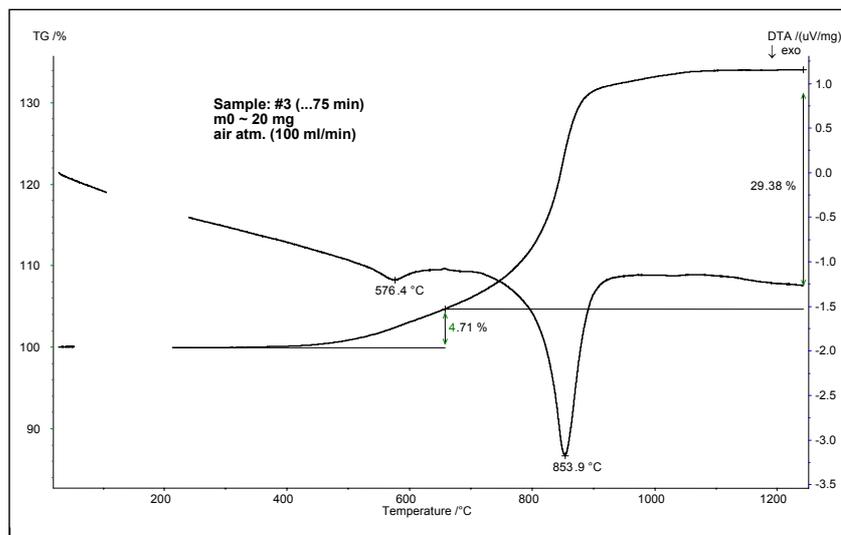


Figura 2 – Curvas de DTA e TG referentes à amostra moída por 75 min

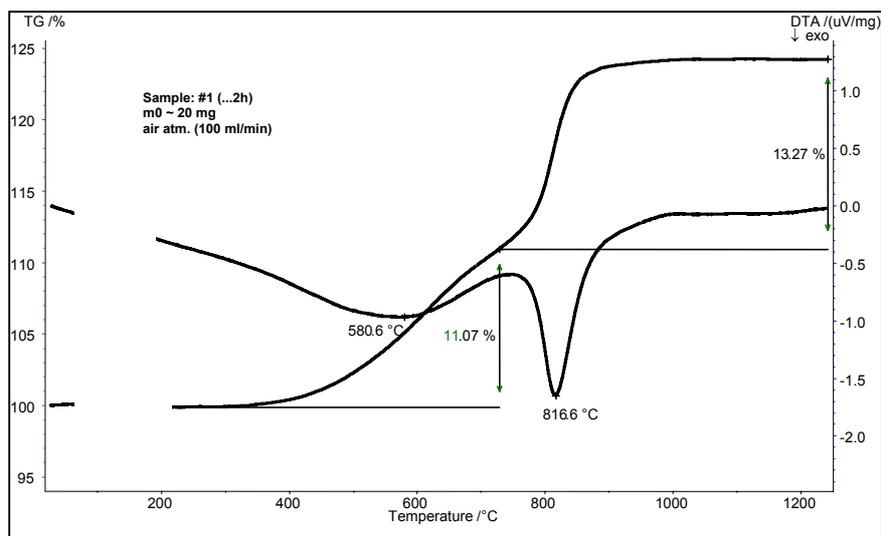


Figura 3 – Curvas de DTA e TG referentes à amostra moída por 120 min

Através da análise da curva de DTA indicada na Figura 1, pode-se identificar a presença de um pico endotérmico ($T = 665^{\circ}\text{C}$), referente à fusão do alumínio presente, seguido de um pico exotérmico ($T = 971,4^{\circ}\text{C}$), correspondente à variação de entalpia global do sistema, resultante das reações de redução aluminotérmica propriamente dita, de oxidação de parte do alumínio em excesso e de formação de compostos intermetálicos do sistema Nb-Al. O ganho de massa identificado na curva oriunda do ensaio de TG está associado à oxidação de parte do alumínio em excesso presente na amostra.⁽¹⁾ Tal comportamento também foi verificado quando do aquecimento de MnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 e V_2O_5 na presença de ar, em ensaios de DTA / TG.⁽¹⁰⁻¹²⁾

Já a partir da análise das figuras 2 e 3, pode-se verificar que pelo fato de não ter havido a fusão prévia de alumínio, a redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio ocorreu no estado sólido e em temperaturas inferiores à evidenciada na condição sem moagem ($T = 853,9^{\circ}\text{C}$ para 75 min e $816,6^{\circ}\text{C}$ para 120 min). Tal fenômeno se deve ao fato do processamento por moagem de alta energia propiciar uma diminuição dos percursos para difusão, um aumento da quantidade de defeitos internos e um aumento da energia superficial; conduzindo, com isto, a um incremento de energia interna do sistema que, por sua vez, propicia uma redução nas temperaturas críticas de reação.⁽⁹⁾ Tal comportamento também foi identificado em trabalhos anteriores.^(13,14)

4 CONCLUSÕES

Foi possível identificar o efeito do processamento por moagem de alta energia na cinética da redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio, quando da realização de ensaios de aquecimento de misturas contendo Nb_2O_5 e Al em equipamentos dotados de unidades de DTA / TG. Nestes casos, a reação de redução efetua-se no estado sólido, em temperaturas inferiores àquelas verificadas quando do aquecimento de misturas não moídas previamente.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelos recursos e bolsas 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.
- 6 BENJAMIN, J.S. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying. **Metallurgical Transactions**, v.1, p.2943-2951, Oct., 1970.
- 7 FAVILLA, E.A.P. Redução de Cr₂O₃ por Al e síntese de Cr₃C₂ e Cr₇C₃ por moagem de alta energia seguida de tratamento térmico. **Dissertação (Mestrado)**. São Paulo, 2004. 66p.
- 8 CINTHO, O.M. Obtenção de cromo e de carbetos de cromo utilizando moagem de alta energia. **Tese (Doutorado)**. São Paulo, 2003. 163p.
- 9 MURTY, B.S.; RANGANATHAN, S. Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying. **International Materials Reviews**, v.43, n° 3, p.101-141, 1998.
- 10 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.
- 11 RAY, H.S.; SARANGI, B.; SARANGI, A. Kinetics of Aluminothermic Reduction of Cr₂O₃ : A Thermoanalytical Investigation. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 25, p. 256 – 264, 1996.
- 12 SARANGI, B.; RAY,H.S.; TRIPATHY, K.K.; SARANGI, A. Determination of Heats of Aluminothermic Redox Reaction of V₂O₅ and MnO₂. **Journal of Thermal Analysis**, v. 44, p. 441 – 451, 1995.
- 13 OSSO, D. Synthesis of Alumina-Metal Nanocomposites by Mechanical Alloying. **Journal of Physique IV**, Colloque C7, v. 3, p. 1407-1412, 1993.
- 14 OSSO, D.; TILLEMENT, O.; LE CAËR, G.; BABUSHKIN, O.; LINDBÄCK, T. Mechanical-Thermal Synthesis of Al₂O₃ - Cr Composite Powders. **Journal of European Ceramic Society**, v. 15, p. 1207-1212, 1995.