

ESTUDO DO EFEITO DO PLASMA DE H₂ SOBRE A REDUÇÃO DO WO₃ EM DIFERENTES PONTOS DA CAMADA SUPERFICIAL¹

Fábio Teixeira da Silva²

Márcio Anderson de Medeiros Nunes²

Gilson Garcia da Silva³

Tércio Graciano Machado⁴

Uílame Umbelino Gomes⁵

Resumo

A combinação de dureza associada ao alto desempenho técnico apresentado pelos carbeto de tungstênio sinterizados com tamanho de partículas entre 0,1 e 5 µm, tem levado a indústria de metal duro a uma forte demanda por partículas submicrométricas de W. Quando o processo se realiza em baixas razões de pressões parciais PH₂O/PH₂, produz-se cristais muito finos. Assim, técnicas que tenham o plasma como agente redutor são fortes candidatas a esse desafio. Sua importância está associada tanto à baixa pressão (1-20mbar) que pode ser conduzido o processo como também à versatilidade que possui este meio para modificação das espécies redutoras ativas. Neste trabalho, utilizou-se o plasma obtido de descarga em catodo oco como agente redutor do WO₃. As partículas foram soltas em um leito fluidizado de plasma de H₂ em temperaturas de 700°C. Os produtos da reação foram analisados via MEV e comparados com as reduções em plasma realizadas em uma camada estática superficial. Constatou-se o aparecimento de diferentes fases oxidas bem como diferentes morfologias resultantes dos dois processos.

Palavras-chave: Redução; WO₃; Plasma.

STUDY OF H₂ PLASMA EFFECT ON WO₃ REDUCTION IN DIFFERENT PARTS OF THE SURFACE LAYER

Abstract

The combination of toughness associated with high technical performance presented by sintered tungsten carbide particles with diameters between 0.1 and 5 µm, has taken the hard metal industry to a high demand for W submicrometric particles. When the process is carried through low partial pressures ratios PH₂O/PH₂, it is produced very fine crystals. Thus, techniques that use plasma as the reducing agent are strong candidates for this challenge. Its importance is associated in such a way with the low pressures (1-20mbar) that the process can be conducted but also with the versatility that this system has on changing the active reducing species. In this work, it was used a plasma obtained from a hollow cathode discharge as a reducing agent of WO₃. The particles had been thrown in a fluidized bed of H₂ plasma at temperatures of 700°C. The reaction products were analyzed by scanning electron microscope and compared with the plasma reductions held in a static surface layer. It can be seen the formation of different oxide phases as well as different morphologies from the two processes.

Key words: Reduction; WO₃; Plasma.

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Mestrando do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, CEFET/RN.

³ Prof.º Dr. do Departamento de Tecnologia Industrial, CEFET/RN.

⁴ Msc. do Programa de Pós-graduação de Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN.

⁵ Prof. Dr. do Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE) e Professor Titular do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFRN

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por carbeto sinterizados de tungstênio (WC) para utilização em ferramentas de corte têm aumentado fortemente o estudo para produção de matérias-primas com qualidades cada vez melhores. A obtenção industrial do tungstênio metálico é geralmente feita a partir da redução do WO_3 por H_2 em fornos resistivos, na faixa de temperaturas de $800^\circ C$ a $950^\circ C$. Muitos fatores influenciam a velocidade do processo, destacando-se: temperatura, tempo de redução e razão de pressões parciais dos gases presentes na reação.

No processo de redução do WO_3 até o W-pó, diversos óxidos estáveis de índices de oxigênio inferiores a 3 podem ocorrer ($WO_{2.9}$, $WO_{2.72}$, WO_2), dependendo para isto de condições favoráveis como difusão do H_2 (reagente) e vapor de H_2O (produto) ao longo da camada oxidada.⁽¹⁾

A existência de diferentes fases óxidas durante o processamento, bem como os mecanismos que levam as diferentes morfologias, estão diretamente associados ao tamanho de partícula do W-pó obtido.⁽²⁾

Sabe-se que para baixa razão de pressão PH_2/PH_2O , as reações de redução ocorrem em atmosferas próximas ao do equilíbrio termodinâmico, significando, portanto, baixa taxa de nucleação e, conseqüentemente, grandes cristais serão produzidos. Ao contrário, em alta razão PH_2/PH_2O , a probabilidade de germinação de cristais muito finos aumenta. Haubner⁽³⁾ verificou que cada átomo de tungstênio é transportado durante a redução na forma gasosa $WO_2(OH)_2$ e que, quanto mais curto for esse caminho, mais finos são os cristais formados. Neste sentido, técnicas que produzam uma alta razão PH_2/PH_2O , são ideais para produção de partículas submicrométricas de W.

A técnica de plasma pode preencher este requisito porque é um processo conduzido em baixa pressão (1-20 mbar), o que possibilita a rápida retirada do vapor d'água formado; além disso, possui grande versatilidade em termos de modificação das espécies ativas.⁽⁴⁾

Neste trabalho são apresentados resultados de reduções em partículas submicrométricas de W reduzidas em leito fluidizado de plasma de H_2 e comparados com reduções em plasma realizadas em camada estática. Sendo apresentado variações de diferentes níveis de redução em ambos os métodos utilizados neste trabalho.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A matéria-prima usada para os experimentos foi o WO_3 com tamanho médio de partícula de $35 \mu m$ obtido a partir da decomposição do Paratungstato de Amônia (APT) através de sua calcinação ao ar por 2 horas a $700^\circ C$. O gás usado para formação do plasma foi o hidrogênio com 99,99% de pureza.

O sistema de redução por plasma era formado de um reator composto das seguintes partes: 1-câmara de vidro pyrex em forma de tubo, onde duas flanges de aço são usadas para vedação juntamente com gaxetas em perfil L. Na flange superior fica o anodo, o qual é conectado ao polo positivo da fonte de potência, bem como o reservatório e a válvula dosadora de pó; 2- Sistema de vácuo conseguido através de bomba mecânica, sendo a ligação bomba/câmara feita através de mangueiras de borracha próprias; 3- Fonte de tensão contínua, com tensão máxima de saída entre os elétrodos de 1000V e tensão de entrada de 220 V-ac; 4 - Catodo cilíndrico produzido em aço inox eletricamente blindado em forma de rampa para

queda livre do pó. A Figura 1 mostra o sistema de redução por plasma em leito fluidizado.

Depois de obtido um vácuo primário (5 mbar) no interior da câmara, foi introduzido o hidrogênio numa vazão de 15 sccm, obtendo a pressão de 7 mbar. Neste instante era aplicada uma voltagem entre os eletrodos de aproximadamente 800 V, originando o plasma. Atingida a temperatura pré-determinada no catodo, as partículas de WO_3 eram soltas por intermédio da abertura de uma válvula dosadora no bulbo de vidro, penetrando no leito fluidizado de plasma. O tempo de permanência das partículas no interior do reator foi de menos de um segundo. O produto da reação era captado na saída da rampa através de um cadinho cerâmico e levado para análise.

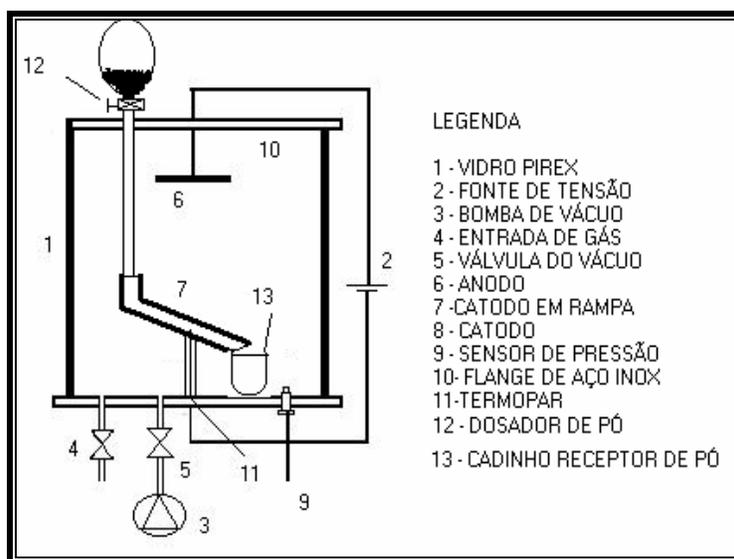


Figura 1. Sistema de redução por plasma em leito fluidizado.

Para verificar as diferentes densidades de espécies redutoras atuantes sobre a mesma camada superficial de forma a comprovar o efeito da trajetória das partículas sobre o processo de redução, foi realizada uma redução em camada fixa de plasma com uma altura de camada de 10 mm na temperatura de 700°C por 60 minutos. O pó resultante foi analisado via MEV dentro do próprio porta amostras (catodo) de tal forma que era possível visualizar o efeito do plasma sobre toda a camada superficial, verificar o efeito de remoção (erosão) do pó nas camadas superiores e verificar quais locais tiveram maior intensificação no nível de redução.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Resultados Obtidos em Leito Fluidizado de Plasma

A evolução morfológica da redução em leito móvel para uma temperatura de 700°C é mostrada nas micrografias da Figura 2. Observa-se que as partículas mantêm a forma geométrica externa do WO_3 . A maioria apresenta um nível de redução ainda bastante pequeno, porém já é possível evidenciar um grau bastante intenso de redução no interior de algumas isoladamente. É possível observar o aparecimento de hastas cristalinas no interior dessas partículas, evidenciando a

presença da fase $WO_{2,72}$ cuja forma de agulhas é típico da atuação do mecanismo de transporte químico de vapor (TQV)⁽⁵⁾.

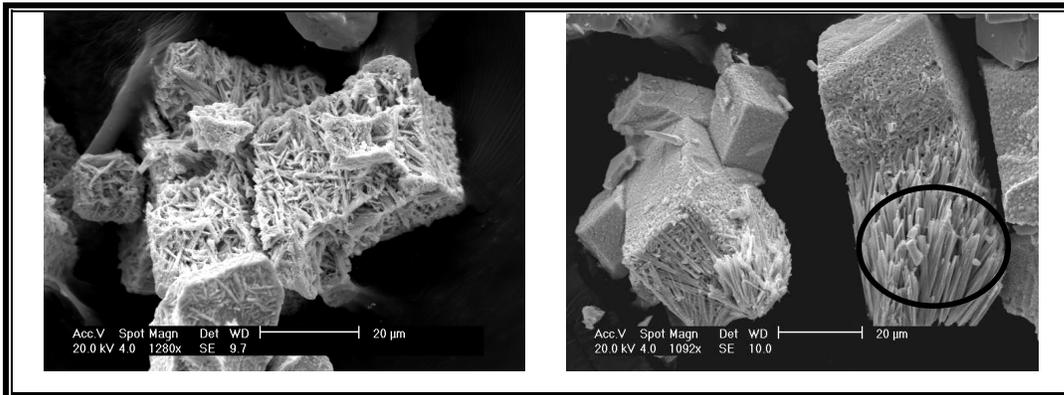


Figura 2. Aspecto morfológico das partículas reduzidas em leito móvel e detalhe no círculo evidenciando o baixo nível de redução e presença da fase $WO_{2,72}$.

3.2 Resultados Obtidos da Redução do WO_3 em Camada Superficial Estática

Na Figura 3 é mostrado o estágio final da camada superficial após o processo de redução. É possível visualizar regiões bem distintas, uma região em alto relevo com baixo nível de redução e outra em baixo relevo com nível de redução bem mais elevado. Observa-se que o plasma atuante na parte central da amostra possui um maior potencial de reatividade. Os íons que bombardearam a superfície da camada foram focalizados na região central da mesma, aumentando a densidade do plasma e conseqüentemente afetando a temperatura e a taxa de sputtering nesta região.

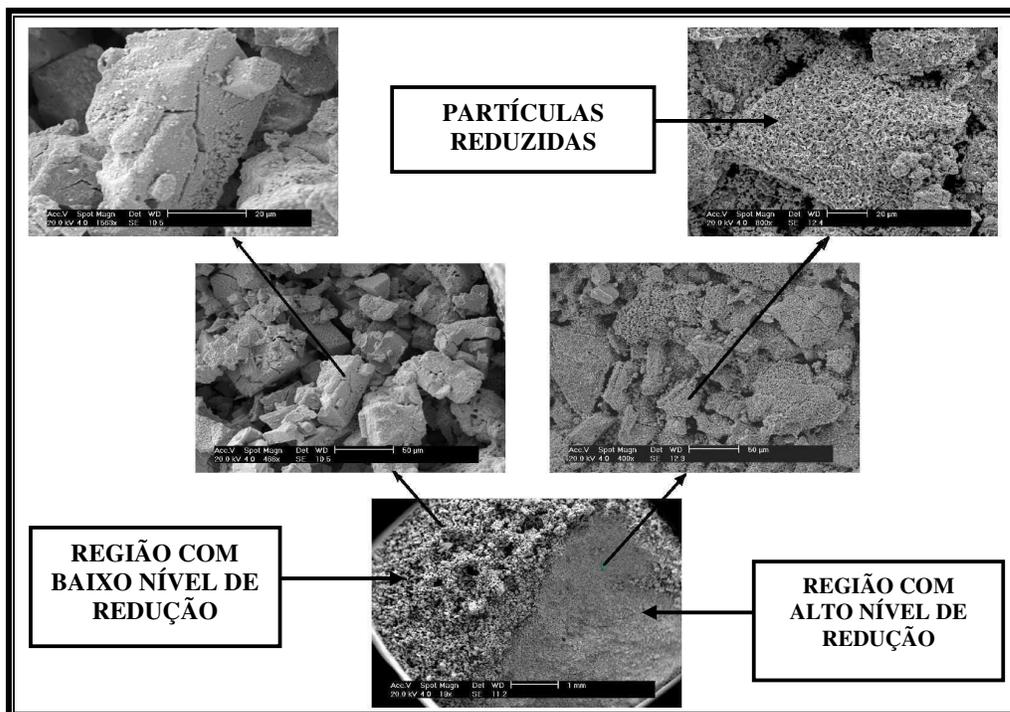


Figura 3. Estágio final a redução em leito fixo (700°C/60min.) mostrando as diferentes morfologias encontradas ao longo da camada superficial. Os detalhes mostram as diferentes partículas obtidas.

Observa-se que mesmo estando a uma atmosfera de baixo vácuo, com uma camada de óxido muitíssimo fina movimentando-se pelo reator inclinado, a reação envolveu a produção da molécula $WO_2(OH)_2$. A água produzida pela redução do óxido foi suficiente para ativar o mecanismo de TQV, porém essa quantidade de H_2O livre é extremamente pequena, (segundo Haubner,⁽³⁾ de 1 mol de $WO_{2.9}$, apenas 0.18 mol de H_2O forma-se.) fazendo com que a reação ocorra bem abaixo do equilíbrio H_2O/H_2 , sendo fácil e freqüente a germinação da fase $WO_{2.72}$ sem que ocorra considerável mudança na geometria externa da partícula.

Portanto, podemos concluir que ao longo da rampa de plasma, ocorreram desequilíbrios locais de temperatura e pressão ocasionados pela atuação das espécies redutoras no interior da partícula, fazendo com que diferentes fases óxidas fossem encontradas ao longo do leito e em outras praticamente não ocorresse redução. Conservando o formato exterior do WO_3 inicial. Detalhe das agulhas formadas e em processo de transição, evidenciando o mecanismo de transporte químico de vapor (TQV).

Podemos afirmar ainda, que as partículas que seguiram em leito fluidizado trajetórias sempre próximas da bainha catódica, sofreram maior intensidade de bombardeio de espécies redutoras. Partículas que seguiram trajetórias que pontuaram regiões diversas do reator tiveram níveis diferentes de temperatura e pressões parciais, conseqüentemente diferentes estágios de redução.

4 CONCLUSÃO

1. Ao longo da rampa de plasma ocorreram desequilíbrios locais de temperatura e pressão fazendo com que diferentes fases óxidas fossem encontradas ao longo do leito.
2. Não existe uma rota de transição do WO_3 até o W comum a todas as partículas. É possível obter ao longo do mesmo experimento todas as morfologias de todos os óxidos de tungstênio.
3. A morfologia obtida em leito fluidizado de plasma revela que o mecanismo de redução foi o de transporte químico de vapor (TQV) a curta distância no interior das partículas.
4. A trajetória seguida por cada partícula no interior do reator é um fator tão importante quanto o tempo de permanência no interior do reator. As partículas que seguiram trajetória ou pontuaram regiões de gradiente térmico mais alto ou regiões de alta densidade de espécies redutoras, tiveram forte intensidade de redução.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos Departamentos de Tecnologia Industrial (DATIN) e Recursos Naturais (DAREN) do CEFET/RN e a UFRN pelas condições laboratoriais disponibilizadas. Ao CNPq pela bolsa PIBITI e a todos que estão contribuindo para o pleno desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 SCHUBERT, W.D., Production and Characterization of Hydrogen Reduced Submicrom Tungsten Powder – Part 1, Refracto Metal & Hard Material, pp. 133-141, 1991.
- 2 SCHUBERT, W.D.; Kinetics of the Hydrogen Reduction of Tungsten Oxides, RM & HM, Dezembro de 1990.

- 3 HAUBNER, R. et al, Die Wolframreduktion, 11th International Plansee Seminar, Proceedings, Vol 2, 161, 1985.
- 4 AHMED, N.A.G. Íon Plating Technology - Developments and Applications. Londres, John Wiley & Sons; 1987.
- 5 SILVA, G.G.; Estudo da Decomposição Térmica do Paratungstato de Amônia e Redução do Trióxido de Tungstênio, Tese de Mestrado; UFRN - PPGEM , Natal, 1995.