

# REDUÇÃO ALUMINOTÉRMICA DO Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> UTILIZANDO MOAGEM DE ALTA ENERGIA<sup>1</sup>

Evaldo Toniolo Kubaski<sup>2</sup>  
Oswaldo Mitsuyuki Cintho<sup>3</sup>

## Resumo

A redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio foi promovida durante a moagem de alta energia de misturas de pós de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e alumínio metálico nos moinhos Attritor e Planetário. A composição empregada possuía um excesso de 10% de alumínio (atômico) em relação à estequiometria da reação. As moagens foram conduzidas sob atmosfera de argônio, com monitoramento da temperatura dos recipientes de moagem durante o processo. Os pós foram processados por 4 h e 8 h (Attritor) e 8 h (Planetário). Os produtos das moagens foram caracterizados por difratometria de raios X, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. O monitoramento da temperatura dos recipientes de moagem indicou a ocorrência de uma forte reação exotérmica durante o processo, sendo esta atribuída à redução aluminotérmica do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os difratogramas de raios X dos produtos das moagens indicaram a presença de Nb metálico e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; em alguns casos, traços de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram encontrados.

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

## ALUMINOTHERMIC REDUCTION OF Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> USING HIGH-ENERGY MILLING

### Abstract

Aluminothermic reduction of niobium pentoxide was triggered during high-energy milling of powder mixtures of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and metallic aluminum using Attritor and Planetary mills. The employed composition had 10% (at.) of aluminum related to the stoichiometry of the reaction. All millings were conducted under argon atmosphere, and the temperature of milling vials was measured during milling process. The used milling times were 4 h and 8 h (Attritor mill) and 8 h (Planetary mill). The as-milled powders were characterized using X-ray diffraction, thermal analysis and scanning electron microscopy. The measured temperature of the vials indicated that a great exothermic reaction took place during the milling progress, and this was attributed to Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reduction. The X-ray patterns of as-milled powders indicated peaks that were referred to metallic niobium and aluminum dioxide; traces of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were found in some milling products.

**Keywords:** Aluminothermy; Niobium; High-energy milling.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 11º Seminário de Metais Não Ferrosos, 1 a 3 de setembro de 2009, São Paulo, SP.

<sup>2</sup> Engenheiro de Materiais. M.E. Aluno de Doutorado. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Av. Prof. Mello Moraes, 2463, 05508-900, São Paulo, SP. evaldotk@usp.br

<sup>3</sup> Engenheiro de Materiais. M.E. DR. Professor Adjunto. Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Materiais. Av. Gal. Carlos Cavalcanti, 4748, 84030-900, Ponta Grossa, PR. omcintho@uepg.br

## 1 INTRODUÇÃO

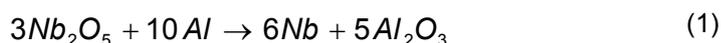
Existem diversos procedimentos para a obtenção de nióbio metálico. Dentre os mais importantes processos de redução do pentóxido de nióbio, destacam-se as reduções carbotérmicas e silicotérmicas, a redução por hidrogênio e, finalmente, a reduções metalotérmicas que empregam alumínio, cálcio ou magnésio, como agente redutor. Do ponto-de-vista industrial, a redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio é a mais empregada, por três motivos principais: a) o alumínio é facilmente removido do sistema durante as etapas posteriores de refino; b) a aluminotermia corresponde a um processo extremamente exotérmico; c) quando comparada a outras reduções metalotérmicas, a redução aluminotérmica produz um óxido ( $Al_2O_3$ ) com menor ponto de fusão ( $2.045^\circ C$ ), o que facilita a separação metal-escória.<sup>(1)</sup>

O processo de elaboração mecânica de ligas (*mechanical alloying*) foi desenvolvido por Benjamin para a produção de superligas à base de níquel endurecidas por dispersão de óxidos. Desde então, o processo se disseminou e passou a ser utilizada para diversas outras finalidades, entre elas, síntese de compostos intermetálicos, amorfização de semi-metais e intermetálicos e, finalmente, para a promoção de reações químicas induzidas pela ativação mecânica de uma mistura de pós. Neste contexto, relatos a respeito da redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio induzida pela ativação mecânica de misturas deste óxido com pós de alumínio em moinhos de alta energia são escassas.

O objetivo deste trabalho é realizar a redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio através da moagem de alta energia de misturas de pentóxido de nióbio e alumínio metálico nos moinhos Attritor e Planetário.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As moagens de alta energia foram realizadas em dois meios distintos: moinho Attritor, marca Union Process, modelo 01HD e moinho Planetário, marca Fritsch, modelo Pulverisette P6, *mono mill*. Os reagentes empregados foram pós de pentóxido de nióbio e alumínio metálico, fornecido pela Alcoa Alumínio S.A. A análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X indicou pureza igual a 99,3% e 99,8% para o pentóxido de nióbio e para o alumínio, respectivamente. O tamanho médio de partículas dos reagentes foi determinado utilizando-se a técnica de espalhamento de laser de baixo ângulo e o tamanho médio encontrado para o pentóxido de nióbio foi de  $24,75 \mu m$ ; as partículas do pó de alumínio apresentaram tamanho médio um pouco superior:  $36,80 \mu m$ . Misturas destes pós foram preparadas para promover a redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio, cuja reação está mostrada na Equação (1). No entanto, as composições processadas foram correspondentes a esta reação com um excesso de 10% (atômico) de alumínio. A reação fora da estequiometria, referente à composição processada, está demonstrada na Equação (2).



No moinho Attritor, as moagens foram realizadas utilizando-se um poder de moagem, que é a razão entre as massas das esferas e a massa de pó processado, igual a 20:1. As esferas foram confeccionadas em aço SAE 521000 e a massa de esferas empregada foi 2000 g; a carga de esferas foi composta de dois diâmetros de

esferas diferentes, 6,35 mm e 4,76 mm, em uma fração numérica igual a 0,5. O jarro de moagem empregado foi confeccionado em aço inoxidável e possuía capacidade igual a 750 cm<sup>3</sup>. O agitador (haste), produzido em aço inoxidável com braços em Colmonoy, foi ajustado a uma distância igual a 6,35 mm em relação ao fundo do jarro (folga haste-jarro). Adicionou-se nas composições 0,75% (peso) de ácido esteárico como agente controlador de processo e as moagens foram conduzidas sob atmosfera dinâmica de argônio. Durante estas moagens foi realizado o monitoramento indireto da evolução da temperatura da moagem em função do tempo. O jarro deste moinho, quando em operação, é refrigerado por uma camisa d'água e, foi a medição contínua da temperatura na entrada e na saída de água deste sistema de refrigeração que permitiu a avaliação indireta da temperatura do jarro durante moagem. Para isto, fixaram-se termopares tipo K na entrada e saída de água e ambos os termopares foram conectados a um sistema de aquisição e armazenamento de dados do tipo *Data Logger*, marca Delta Ohm, modelo DO9416. Este monitoramento indireto da temperatura do jarro do moinho Attritor foi utilizado anteriormente para o estudo da síntese do composto intermetálico NiAl.<sup>(2,3)</sup>

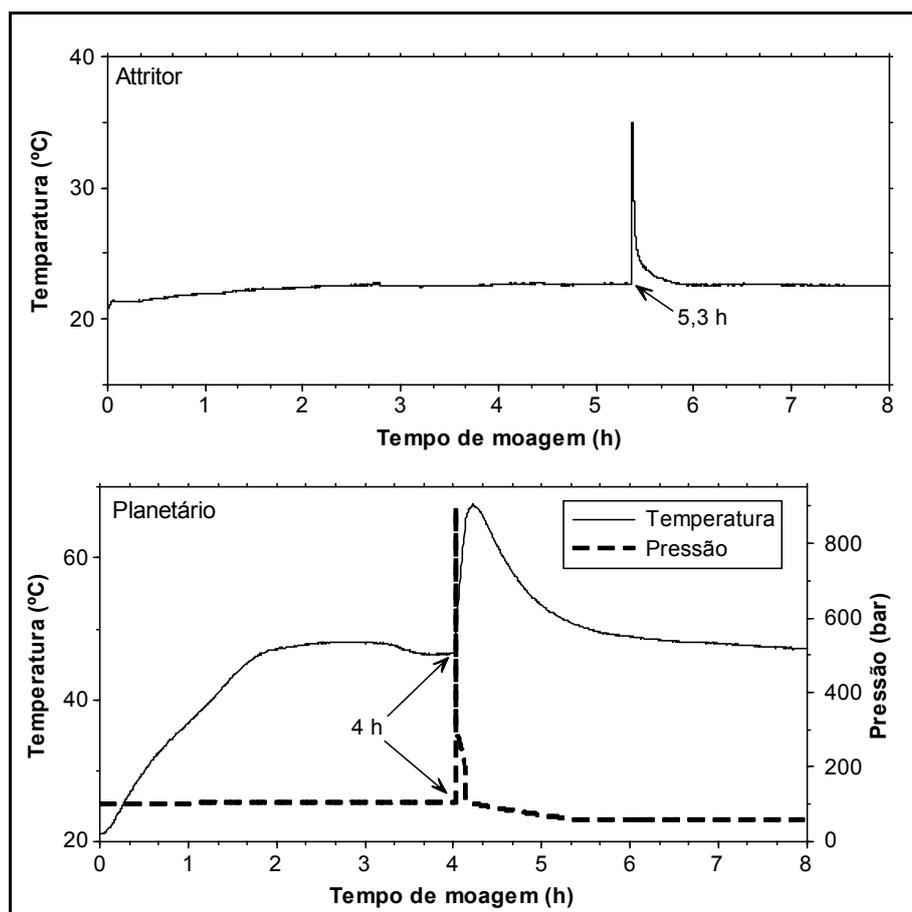
O recipiente de moagem utilizado nas moagens no moinho Planetário foi confeccionado em aço inoxidável. Neste equipamento de moagem empregou-se um poder de moagem igual a 10:1 e uma massa de esferas de 500 g, formada por esferas de aço inoxidável de 10 mm de diâmetro, assim, cada corrida envolveu a utilização de 50 g de pó. Da mesma forma que para o moinho Attritor, foi adicionado 0,75% (peso) de aço esteárico às composições. As moagens foram conduzidas sob atmosfera de argônio, introduzida no recipiente de moagem com o auxílio de uma câmara de manipulação do tipo *glove box*. O processamento no moinho Planetário foi realizado utilizando-se do Sistema de Medição GTM II, marca Fritsch; este sistema é capaz de monitorar *in situ* a temperatura e a pressão no interior do recipiente de moagem e consiste de um jarro de moagem, confeccionado em aço inoxidável com capacidade de 500 ml, dotado de uma tampa especial, também em aço inoxidável, equipada com sensores especiais para medir as variações de temperatura e pressão no interior do recipiente de moagem; as medições feitas pelos sensores são transmitidas digitalmente para um receptor, que é exterior ao moinho. Este receptor confere os dados das medições feitas pelos sensores e os transfere através de um cabo serial RS232 para um computador com o programa necessário para a sua armazenagem e tratamento; o programa utilizado para este fim é o Fritsch GTM, versão 2.4.2.014.

Os tempos de moagem foram 4 h e 8 h para o moinho Attritor e 8 h para o moinho Planetário. Os produtos das moagens foram caracterizados utilizando-se calorimetria diferencial de varredura (DSC), difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura e análise química por espectroscopia por dispersão de energia. As curvas de DSC foram obtidas em um Equipamento de Análises Térmicas Simultâneas, marca Netzsch, modelo STA 409C; os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Philips, modelo MDP 1880, com radiação CuK $\alpha$ ; para a obtenção das micrografias eletrônicas de varredura um microscópio FEI, modelo Quanta 600 FEG, foi empregado.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a evolução da temperatura dos recipientes de moagem para o moinho Attritor e Planetário; para este último, o sistema de medição GTM também permitiu o monitoramento *in situ* da pressão no interior do jarro durante o

processo e esta curva também está apresentada nesta figura. Destaca-se que, para ambos os moinhos, observa-se uma elevação brusca de temperatura, que é um indicativo da ocorrência de uma reação exotérmica quando os materiais estão sendo moídos. Esta técnica de monitoramento da ocorrência de reações exotérmicas é largamente utilizada na literatura.<sup>(2,4-11)</sup> Na Figura 1 observa-se que a elevação de temperatura ocorreu após aproximadamente 5,3 h de moagem no moinho Attritor, enquanto que no moinho Planetário este fato se deu a aproximadamente 4 h de moagem. Além disso, para o Planetário, simultaneamente ao aumento brusco de temperatura, houve uma repentina e abrupta sobrepressão no interior do recipiente.



**Figura 1.** Evolução da temperatura do recipiente de moagem em função do tempo. Para o moinho Planetário pode-se observar a curva pressão *versus* tempo de moagem.

Os difratogramas de raios X das amostras processadas no moinho Attritor, mostrados na Figura 2, corroboram com os resultados apresentados na Figura 1. Para a amostra processada por 4 h não são observados picos referentes aos produtos da redução aluminotérmica em estudo, mas somente do pentóxido de nióbio e alumínio metálico, indicando que para este tempo de moagem a reação de redução ainda não foi iniciada. Para 8 h de moagem, Figura 2 mostra dois difratogramas, identificados por Pó e Metálica na figura; este fato é devido à presença de dois produtos de moagem distintos. O primeiro produto da moagem foi encontrada em forma particulada, sendo identificado por Pó na figura; o segundo produto possuía aparência de partículas metálicas, com dimensões da ordem de 3 a 10  $\mu\text{m}$ , aproximadamente (indicado como Metálica no difratograma). No entanto, o principal resultado obtido observando-se os difratogramas de raios X da amostra processada por 8 h foi a presença de nióbio metálico e alumina nos materiais após

as moagens; além dos produtos da reação de redução a presença de pentóxido de nióbio não reagido também foi verificada, indicando que a reação não atingiu a totalidade da carga de pós processada.

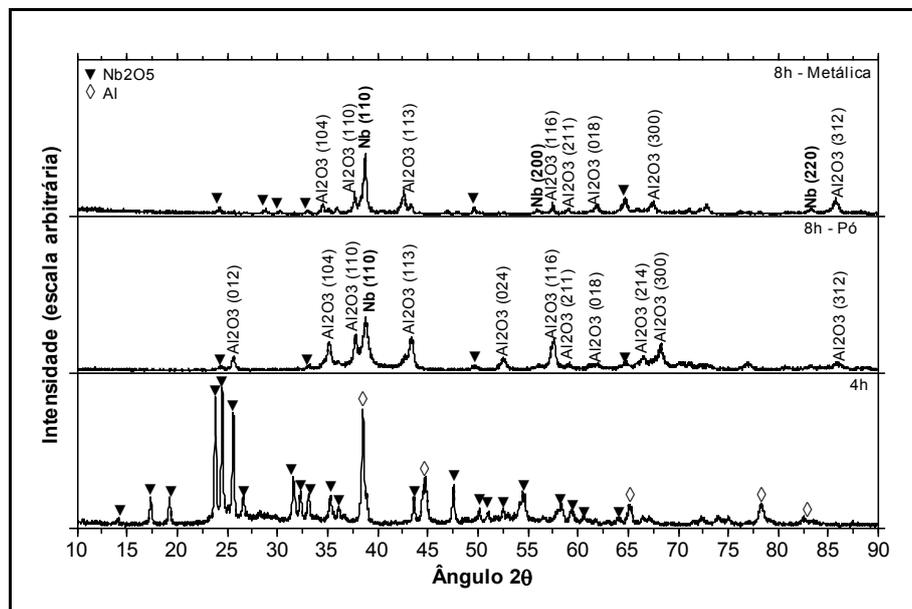


Figura 2. Difratomogramas de raios X dos produtos das moagens realizadas no moinho Attritor.

As moagens por 8 h no moinho Planetário produziram produtos semelhantes aos obtidos para o moinho Attritor, com uma fase particulada e outra com partículas metálicas de dimensões maiores. Os difratogramas de raios X para este moinho estão mostrados na Figura 3, onde nota-se a presença de nióbio metálico, alumina e traços de pentóxido de nióbio não reagido. A principal diferença nos difratogramas gerados para os dois tipos de moinhos está na largura relativa dos picos, ou seja, uma observação mais detalhada dos difratogramas obtidos para os dois moinhos permitiu verificar que os picos detectados para o moinho Planetário são mais intensos e menos largos, sugerindo uma menor presença de defeitos cristalinos e menor deformação da rede.

Trabalhos anteriores<sup>(12,13)</sup> estudaram a redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio através da moagem de alta energia em moinho Spex. Os autores observaram algumas características diferentes às encontradas para os moinhos Attritor e Planetário. O monitoramento da temperatura do jarro no moinho Spex indicou a ocorrência da reação exotérmica após aproximadamente 75 min de moagem e os difratogramas de raios X das amostras moídas por 120 min indicaram a presença do composto intermetálico  $Nb_3Al$ , além de nióbio metálico, alumina e alumínio residual.

As curvas obtidas com a calorimetria diferencial de varredura (DSC) para as amostras processadas no moinho Attritor, Figura 4, somente apresentaram eventos térmicos significativos para a amostra processada por 4 h. A curva de DSC da amostra moída por 8 h não indicou nenhum evento exotérmico ou endotérmico, confirmando que a reação de redução aluminotérmica para esta condição foi iniciada e finalizada no interior do recipiente e durante o processo de moagem. Porém, a amostra processada por 4 h apresentou um pico endotérmico a aproximadamente 650°C, atribuído à fusão do alumínio, seguido imediatamente de um pico exotérmico, que possivelmente corresponde à energia liberada pela redução do pentóxido de nióbio por alumínio metálico.

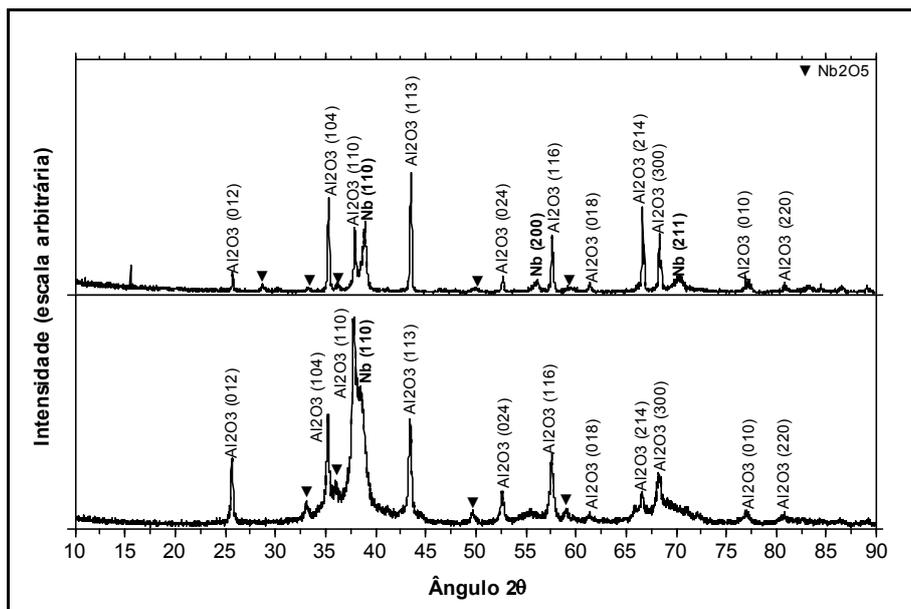


Figura 3. Difratogramas de raios X dos produtos das moagens realizadas no moinho Planetário.

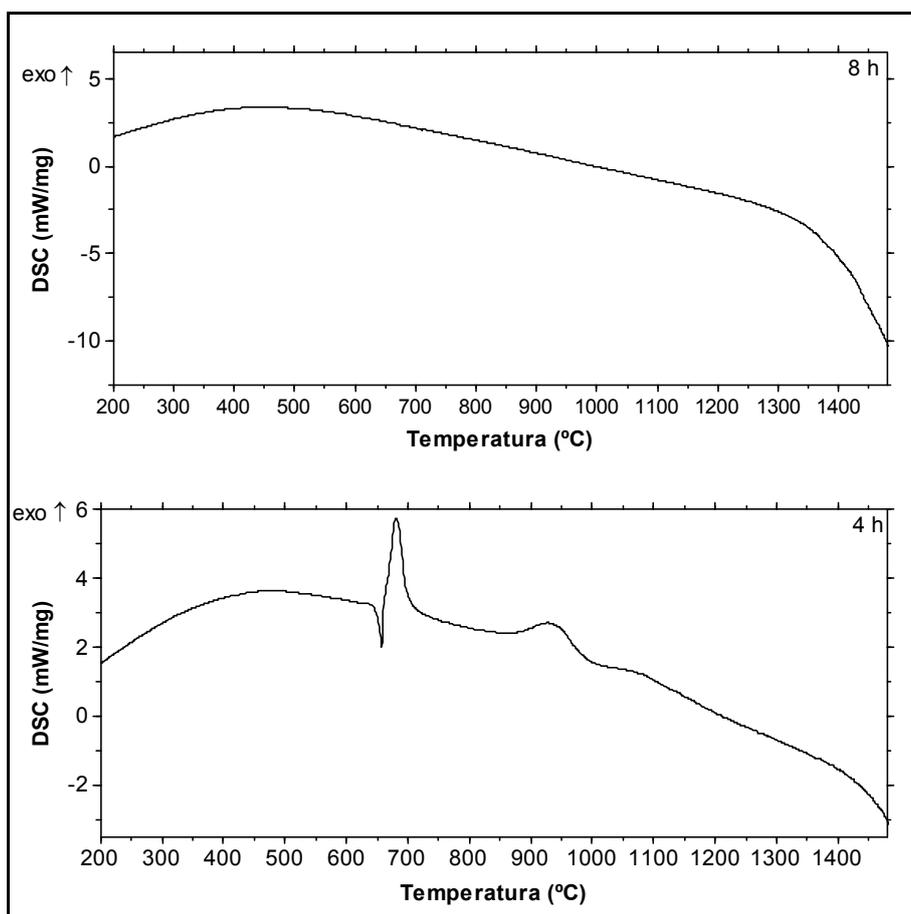
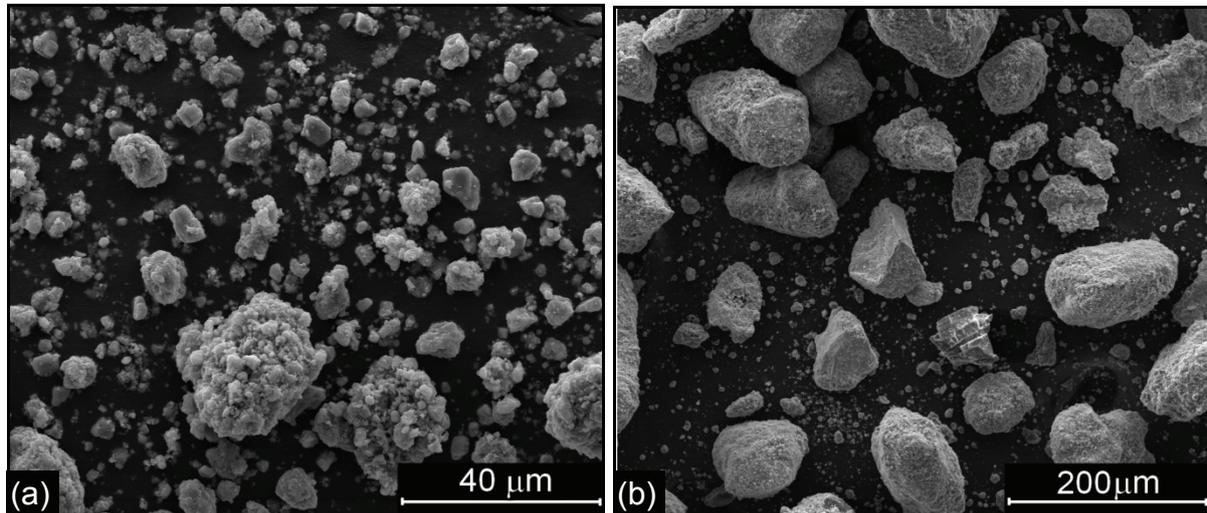


Figura 4. Curvas de DSC para amostras processadas no moinho Attritor.

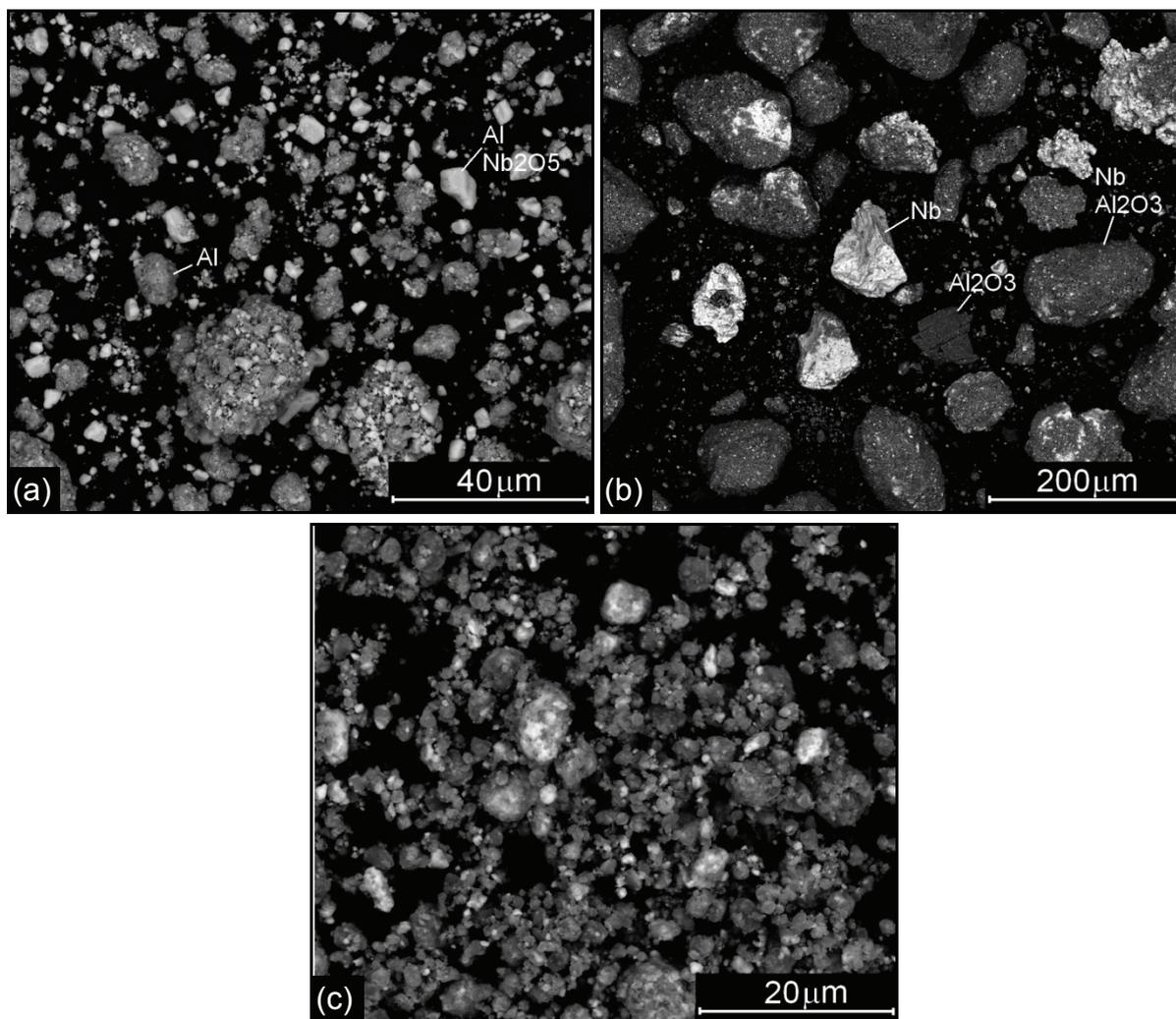
A Figura 5 Mostra micrografias eletrônicas de varredura obtidas utilizando-se elétrons secundários para as amostras processadas no moinho Attritor por 4 h e 8 h. É notável a diferença entre o tamanho de partículas para as duas amostras; a amostra de 4 h de moagem, Figura 5(a), antes da reação exotérmica de redução do

óxido, apresenta partículas menores que o tamanho médio inicial de partículas dos reagentes (24,75  $\mu\text{m}$  e 36,80  $\mu\text{m}$  para o pentóxido de nióbio e alumínio, respectivamente), caracterizando que o processo de moagem dos materiais está em progresso. Por outro lado, na Figura 5(b), onde a reação exotérmica já ocorreu, observam-se partículas muito mais grosseiras que para a amostra processada por 4 h e, além disso, partículas com dimensões superiores àquela observadas para as matérias-primas.



**Figura 5.** Micrografias eletrônicas de varredura utilizando elétrons secundários de amostras processadas no moinho Attritor. (a) 4 h de moagem; (b) 8 h de moagem.

Micrografias eletrônicas de varredura obtidas utilizando-se elétrons retro-espalhados estão mostradas na Figura 6. Nesta figura, utilizou-se a técnica de espectroscopia por dispersão de energia para a determinação da composição química de partículas individuais. Após 4 h de moagem em moinho Attritor (Figura 6(a)), isto é, antes da ocorrência da reação exotérmica, podem-se observar partículas constituídas de pentóxido de nióbio e alumínio; este efeito é característico de materiais submetidos à moagem de alta energia, ou seja, as partículas individuais do particulado processado convergem para a composição da mistura de pó inicial.<sup>(14)</sup> No entanto, durante a moagem da mistura pós de pentóxido de nióbio e alumínio há a promoção da reação de redução do óxido induzida mecanicamente e este fato causa mudanças drásticas na morfologia e composição química das partículas, pois ocorre o aparecimento de dois novos produtos que eram inexistentes na composição inicial: alumina e nióbio metálico. A presença destes dois últimos produtos pode ser notada após 8 h de moagem em moinho Attritor, Figura 6(b), concordando com os resultados encontrados nos difratogramas de raios X. A amostra processada em moinho Planetário, mostrada na Figura 6(c), possui uma maior homogeneização dos produtos da reação, embora também sejam encontradas diferenças de contrastes entre as partículas.



**Figura 6.** Micrografias eletrônicas de varredura utilizando-se elétrons retroespalhados. (a) Attritor, 4 h de moagem; (b) Attritor, 8 h de moagem; (c) Planetário, 8 h de moagem.

#### 4 CONCLUSÕES

A redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio foi induzida mecanicamente durante a moagem de alta energia nos moinhos Attritor e Planetário. No moinho Planetário, a ocorrência da reação foi monitorada *in situ*, através do sistema de medição GTM. Os produtos da reação de redução deste óxido foram verificados pela técnica de difratometria de raios X.

#### Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio à pesquisa concedido, processo FAPESP nº 07/50954-0.

O autor Evaldo Toniolo Kubaski agradece à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado concedida.

## REFERÊNCIAS

- 1 DE LAZZARI, C. P. **Estudo termodinâmico e cinético da redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio**. 2003, 225 f. Tese (Doutor em Engenharia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- 2 KUBASKI, E. T.; CINTHO, O. M.; CAPOCCHI, J. D. T. Síntese do intermetálico NiAl por moagem de alta energia em moinho "Attritor". **Tecnologia em Metalurgia e Materiais (São Paulo)**, v.5, n.3, jan.-mar. 2009 (no prelo).
- 3 KUBASKI, E. T.; CINTHO, O. M.; CAPOCCHI, J. D. T. Efeito de algumas variáveis durante a moagem de alta energia de pós de Ni e Al. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 63. 2008, Santos. **Anais...** São Paulo: ABM, 2008, 1205-1213. 1 CD ROM.
- 4 TAKACS, L. Solid state reactions induced by ball milling. **Hyperfine Interactions**, v.111, n.1-4, p.245-250, dez. 1998.
- 5 MANAI, G.; DELOGU, F.; SCHIFFINI, L.; COCCO, G. Mechanically induced self-propagating combustions: Experimental findings and numerical simulation results. **Journal of Materials Science**, v.39, n.16-17, p.5319-5324, ago. 2004.
- 6 DEIDDA, C.; DELOGU, F.; COCCO, G. In situ characterisation of mechanically-induced self-propagating reactions. **Journal of Materials Science**, v.39, n.16-17, p.5315-5318, ago. 2004.
- 7 BOTTA FILHO, W. J.; TOMASI, R.; PALLONE, E. M. J. A.; YAVARI, A. R. Nanostructured composites obtained by reactive milling. **Scripta Materialia**, v.44, n.8-9, p.1735-1740, maio 2001.
- 8 MARTIM, D. R.; PALLONE, E. M. J. A.; BOTTA FILHO, W. J.; TOMASI, R. Síntese de pós compósitos do sistema  $Al_2O_3$ -AlNi usando moagem reativa de alta energia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16. 2004, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: UFRGS, 2004, p. 1-9. 1 CD ROM.
- 9 KUBASKI, E. T.; CAPOCCHI, J. D. T.; FARIAS, F. A.; MENDES, L. B.; CINTHO, O. M. Effect of the nickel particle size on the high-energy milled mixtures of nickel and aluminum powders. In: MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY (MS&T) 2008. 2008, Pittsburgh. **Proceedings...** Washington: MS&T Partner Societies, 2008, p. 2474-2482. 1 CD ROM.
- 10 KUBASKI, E. T.; CINTHO, O. M.; CAPOCCHI, J. D. T. Formação de NiAl promovida por meio de moagem de alta energia. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais (São Paulo)**, v.4, n.4, p.27-31, abr.-jun. 2008.
- 11 KUBASKI, E. T.; SIMÕES, D. G.; CAPOCCHI, J. D. T.; CINTHO, O. M. A Route for Obtaining NiCrAl- $Al_2O_3$  Composite Powders. In: MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY (MS&T) 2008. 2008, Pittsburgh. **Proceedings...** Washington: MS&T Partner Societies, 2008, p. 2633-2640. 1 CD ROM.
- 12 SIMÕES, D. G.; DE LAZZARI, C. P.; CINTHO, O. M.; CAPOCCHI, J. D. T. Moagem de alta energia de misturas de pentóxido de nióbio e alumínio em pó. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 61. 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** São Paulo: ABM, 2006, p.1168-1176. 1 CD ROM.
- 13 DE LAZZARI, C. P.; SIMÕES, D. G.; CAPOCCHI, J. D. T. Study of the aluminothermic reduction of niobium pentoxide through thermal analysis experiments and high energy milling processing. **Materials Research**, v.10, n.2, p.215-218, abril 2007.
- 14 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v.46, n.1-2, p.1-184, jan. 2001.