

## REDUÇÃO ALUMINOTÉRMICA DO $Ta_2O_5$ COM IGNIÇÃO A PLASMA NAS CONFIGURAÇÕES CÁTODO OCO E TOCHA A PLASMA

Santos, A. C. P.<sup>1</sup>; Brito, R. A.<sup>2</sup>; Mendes, M. W.D.<sup>2</sup>; Gomes, U.U.<sup>2</sup>; Alves Jr., C.<sup>2</sup>  
UFRN-DFTE – Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma, Caixa Postal  
1641, Natal, CEP , Rio Grande do Norte, Brasil.

*e-mail:* [acpcarlos@cefetba.br](mailto:acpcarlos@cefetba.br)

<sup>1</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica da Bahia

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte

### RESUMO

*Uma das rotas mais utilizadas para produção do tântalo metálico é aquela que utiliza a redução aluminotérmica. Nessa rota, o óxido de tântalo é misturado com Al, para reagir a partir da ignição provocada por uma resistência elétrica. No presente trabalho pretende-se inovar a técnica de redução aluminotérmica através da utilização de dois aparatos a plasma: Cátodo oco e tocha a plasma. Uma mistura de  $Ta_2O_5$  e 5% de excesso de Al foi utilizada em ambas as configurações. No catodo oco foi utilizado como ignitor o plasma de hidrogênio e na tocha a plasma o gás argônio. O produto obtido em ambas as configurações foi caracterizado por DRX e MEV. Os difratogramas obtidos nas análises de raios-X apresentaram picos de tântalo, comprovando que é possível se produzir este material através de técnicas a plasma.*

*Palavras-chave:* Redução aluminotérmica, tântalo, tocha a plasma, catodo oco.

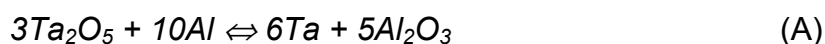
### INTRODUÇÃO

O tântalo possui um papel fundamental na indústria devido suas notáveis propriedades, como: ductilidade, resistência à corrosão, elevados pontos de fusão e ebulição, além de elevada condutividade elétrica e térmica <sup>(1)</sup>. Atualmente, sua maior aplicação tem sido a produção de capacitores, em virtude das excelentes

propriedades dielétricas dos seus óxidos <sup>(2)</sup>. Entre tantas outras aplicações, o tântalo também tem sido utilizado na fabricação de ferramentas de corte (na forma de carbetos – TaC) <sup>(3-4)</sup>, e na produção de catalisadores <sup>(5)</sup>. Os capacitores de tântalo produzidos a partir de seu pó têm dado uma grande contribuição para a miniaturização dos circuitos eletrônicos e têm progredido nas aplicações em circuitos em ambientes severos <sup>(6)</sup>.

O pó de tântalo metálico é normalmente produzido pela redução do seu óxido por meio de técnicas como cloração, hidrometalurgia, calciotermia, redução por sódio metálico e aluminotermia <sup>(7-10)</sup>. Esta última vem sendo muito utilizada como método industrial em virtude da fácil remoção do alumínio (Al) e da alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) do sistema, o que facilita a etapa de refino <sup>(11-15)</sup>.

Na técnica de aluminotermia convencional, o alumínio reage com o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> através do fornecimento de calor pela queima de um elemento resistivo <sup>(16)</sup>. Os pós de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e alumínio são misturados de forma estequiométrica, e no interior desta mistura é imerso o elemento resistivo que promove a ignição da reação com o auxílio de um fundente, normalmente o NaClO<sub>4</sub>. A reação se propaga por todo o volume, dando origem ao trióxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o Tântalo metálico (Ta). A Equação A representa a reação aluminotérmica para a produção do tântalo metálico:



Durante o processo de aluminotermia há uma separação entre metal (Ta) e escória (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e sub-óxidos) por gravidade. Após esta separação, o produto da reação é, então, purificado através de um forno por feixe de elétrons.

Recentemente, um método alternativo de obtenção do pó de Nb metálico foi desenvolvido, utilizando descarga em cátodo oco para a redução aluminotérmica do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> <sup>(17)</sup>. Pós de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram misturados com Al e imersos num plasma de hidrogênio, dentro de um reator com configuração em cátodo oco. O sucesso do método está na obtenção de partículas de tamanho nanométrico de nióbio.

O presente trabalho tem como objetivo aplicar este método para redução de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e compará-lo com outra técnica, também desenvolvida em nosso laboratório, que consiste na redução aluminotérmica por ignição em tocha a plasma, usando como gás ignitor o argônio. As amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas através da mistura estequiométrica dos pós iniciais por moagem de alta energia.

Pela configuração denominada cátodo oco, as reduções foram efetuadas em um sistema com fonte de tensão DC (corrente contínua), numa pressão de 400 Pa e uma voltagem máxima de 350 V. Na configuração tocha a plasma esta redução foi realizada com uma fonte de baixa potência (7,5 kW) e em pressão atmosférica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação dos pós

O Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (99,9%) e o Alumínio (99,8%) foram utilizados para a realização dos ensaios. O primeiro como fonte de tântalo e o segundo, como agente redutor. O gás H<sub>2</sub> (99,9%) foi utilizado como agente ignitor da reação na configuração cátodo oco e o Ar (99,9%) foi utilizado na tocha a plasma.

Na Fig. 1 (A) e 1 (B) estão mostradas as morfologias das partículas de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e do alumínio, respectivamente. Observa-se que o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é formado por aglomerados de pequenas partículas, com tamanho médio de partículas, determinado por granulometria a LASER, em torno de 0,81 µm. Já as partículas do alumínio são dispersas, possuem um aspecto brilhoso e diâmetro médio de 5,23 µm.

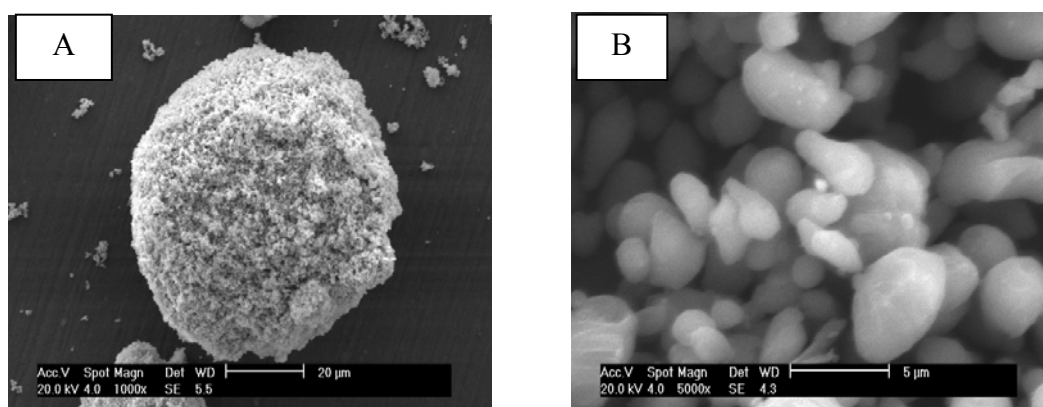


Fig.1 – Materiais de partida: Partículas de (A) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (B) alumínio.

Os reagentes sólidos na forma de pó foram manualmente misturados, na proporção de 10 g de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para 2,1 g de Al, e em seguida submetidos a uma moagem de alta energia (MAE), em moinho planetário do tipo Micro Mill Fritsch Pulverisette7, durante 6 horas. A esta mistura foram acrescentados 5% de Al a partir do valor estequiométrico, calculado a partir da equação A.

### **Aparato experimental**

As reduções aluminotérmicas foram realizadas em duas configurações diferentes: na primeira configuração as amostras foram reduzidas num equipamento como ilustrado na Fig. 2A. No interior da câmara encontra-se o porta-amostra em formato cilíndrico com 22 mm de altura e 17 mm de diâmetro interno, catodicamente polarizado, formando catodo oco. Diametralmente oposto está o anodo, que consiste de um disco em aço inoxidável com 9 mm de espessura e 100 mm de diâmetro.

O pó foi colocado no interior do catodo oco, em seguida foi feito um vácuo na câmara de redução até atingir um valor de 300 Pa, com um fluxo de H<sub>2</sub> de 16 cm<sup>3</sup>/min. Em seguida, a tensão foi elevada até a abertura do arco do plasma (em aproximadamente 550 V). A partir daí aumentou-se a tensão gradualmente até atingir a temperatura de reação do material (em torno de 800 °C). A fonte de potência utilizada possui uma tensão e corrente DC máxima de saída de 1500 V e 1,5 A. As leituras de tensão, corrente, e temperatura do cátodo foram realizadas no painel sistema de aquisição de dados. A pressão do gás foi medida com o auxílio de um sensor de membrana capacitiva, tipo Barocell.

Na segunda configuração, as amostras foram reduzidas em uma tocha de plasma Figura 2B, que é constituída de duas partes: a primeira sendo o suporte do catodo, fixado no corpo principal da tocha por meio de uma peça de cobre conectada ao cabo de tensão da fonte, que também é responsável pela entrada do gás. O catodo é constituído por um eletrodo de tungstênio (W + 2%ThO<sub>2</sub>) do tipo bastão, com 4,5 mm de diâmetro e movimento axial por rosqueamento; a segunda parte é o anodo, constituído de um sistema de refrigeração por água com 90 mm de diâmetro e 90 mm de comprimento que tem por objetivo auto-refrigeração e um canal ejetor (bico) de 6,0 mm de diâmetro. Os dois eletrodos são separados por um isolante elétrico de teflon. As reduções na tocha foram realizadas nas seguintes condições: Voltagem de 30 V, intensidade de corrente de 250 A, fluxo de Ar de 16x10<sup>3</sup> cm<sup>3</sup>/min, potência de 7,5 KW, pressão ambiente e posição de injeção do pó perpendicular à chama.

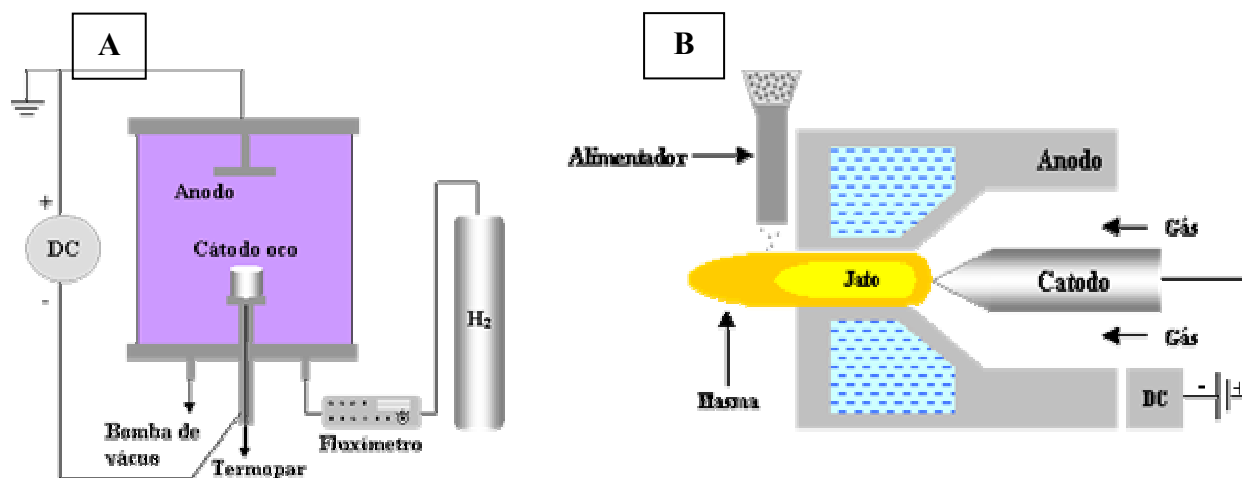


Fig. 2 – (A) Câmara de redução a plasma na configuração catodo oco e (B) Tocha a plasma.

Os pós obtidos nas reduções a plasma foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio Philips XL 30 ESEM, e por difração de raios-X, num equipamento Shimadzu, utilizando radiação de Cu K- $\alpha$ , com  $2\theta$  variando entre 10 e  $80^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 3 está mostrado o espectro de difração das misturas Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al sem moagem e preparado por MAE durante 6h.

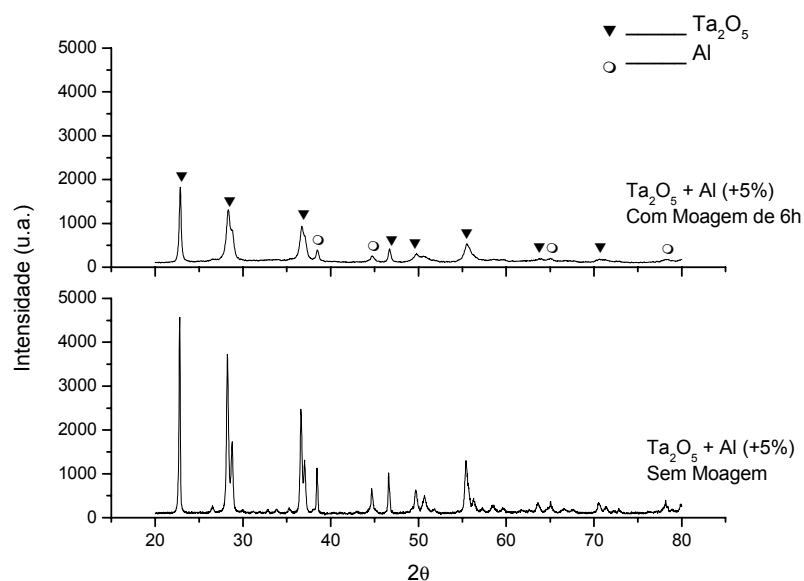


Fig. 3 – Difratoograma de raios-X das misturas Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Al sem moagem e após moagem por 6 horas.

Durante a moagem, a alta energia de impacto das bolas produz deformação da fase mole (Al) e fratura da fase dura (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Fragmentos e partículas da fase dura (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) são incorporados à matriz de alumínio. Como consequência, são formadas partículas compósitas com tamanho e formas diferentes dos pós iniciais. A moagem também proporciona uma deformação da rede cristalina, visto que há um alargamento dos picos do difratograma que representa a amostra moída por 6 h, e esta deformação está relacionada ao acúmulo de tensão e/ou refino dos cristalitos do material (Fig.3).

Nas Figs. 4A e 4B estão apresentados os difratogramas de raios-X para as amostras obtidas na redução aluminotérmica a plasma em ambas as configurações utilizadas: cátodo oco e tocha a plasma, respectivamente. Comprova-se a possibilidade da obtenção do tântalo metálico a partir das técnicas de redução a plasma propostas, uma vez que foram observados picos relativos ao Ta metálico em ambos os difratogramas. Verifica-se também a presença da fase Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que é consequência do processo de redução aluminotérmica, como mostrado na Equação A, além da fase AlTaO<sub>4</sub>.

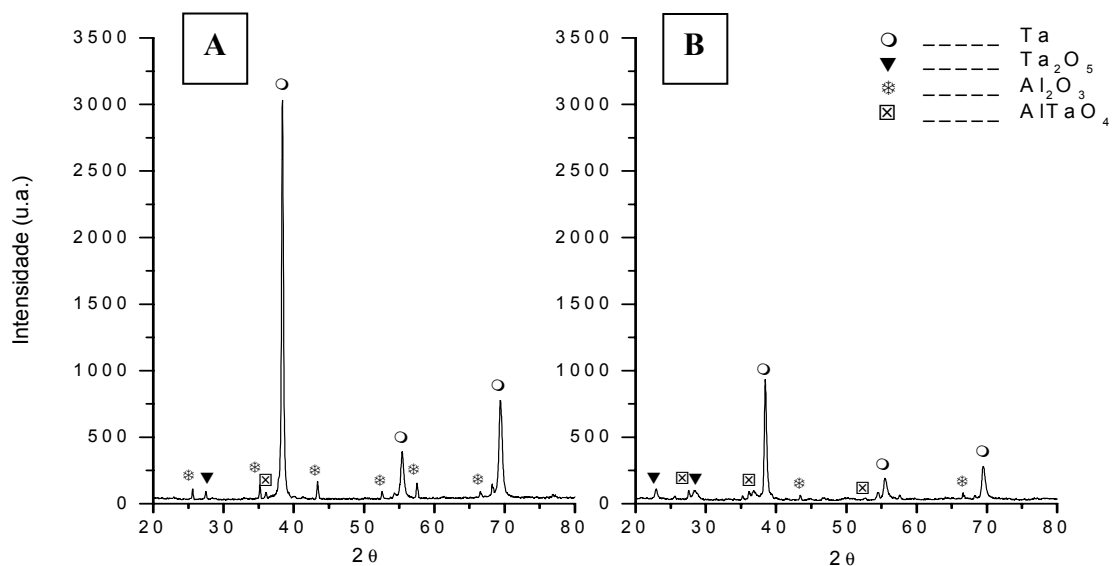


Fig. 4 – Difratoograma de raios X dos produtos das reações aluminotérmica nas configurações catodo oco (A) e tocha a plasma (B).

Nas Fig. 5 e 6 estão apresentadas as micrografias obtidas por elétrons retroespalhados dos pós reduzidos nas configurações catodo oco e tocha a plasma.

O material obtido na reação aluminotérmica em ambas as configurações apresenta-se com uma distribuição dispersa de partículas de Ta (regiões claras), com tamanhos submicrométrico ou nanométrico (Fig. 6). Como em imagem por elétrons retroespalhados (BSE) elementos mais pesados produzem maior corrente eletrônica, conclui-se que essas partículas referem-se ao Ta metálico. Isso foi confirmado também da análise por EDS, onde se pôde observar que, na região clara existe uma fase rica em tântalo, e na região escura, uma fase rica em alumínio. Através destes resultados comprovou-se que é possível se produzir tântalo metálico pelas duas técnicas a plasma utilizadas.

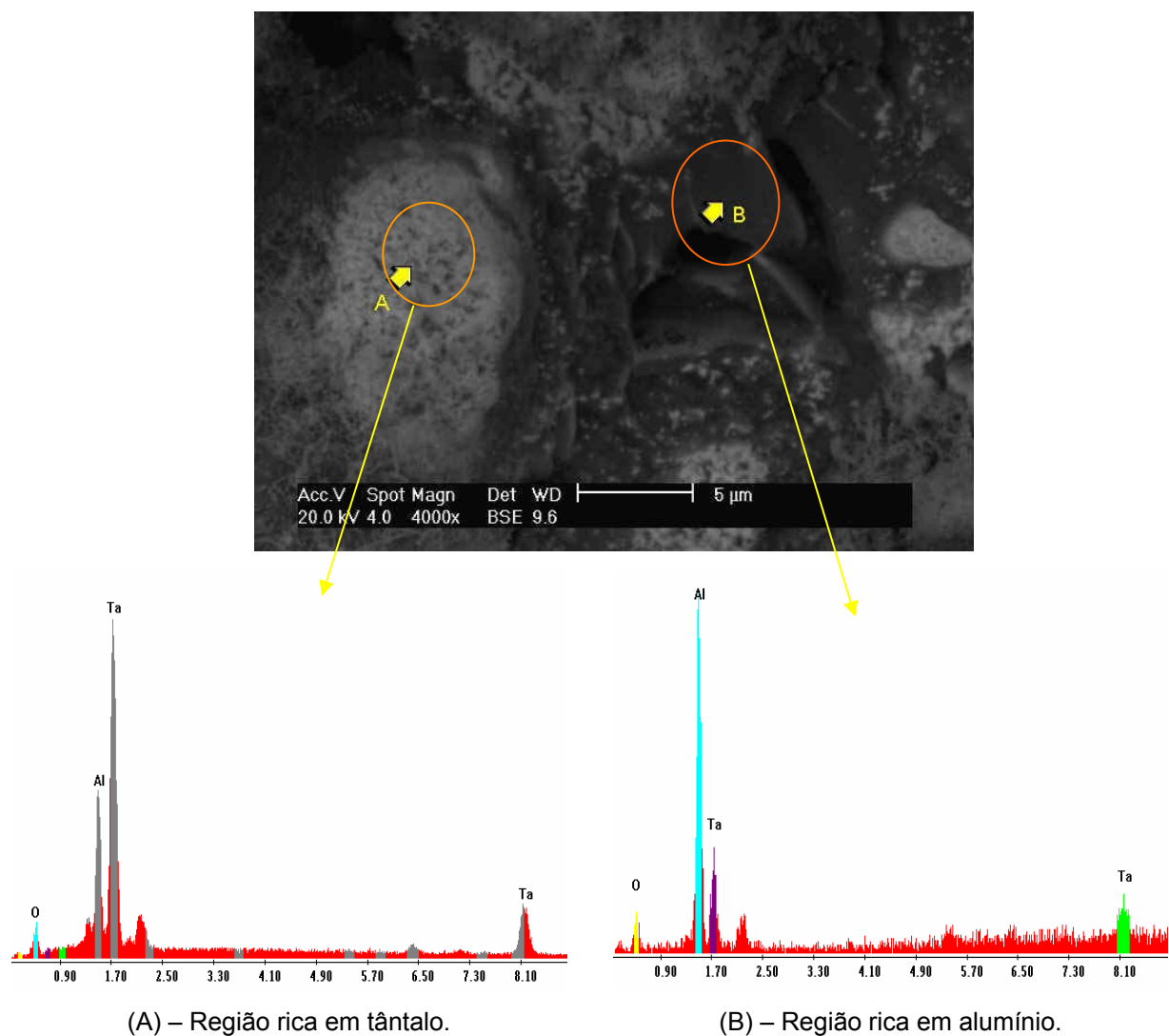


Fig. 5 – MEV e EDS do produto da reação aluminotérmica a plasma na configuração catodo.

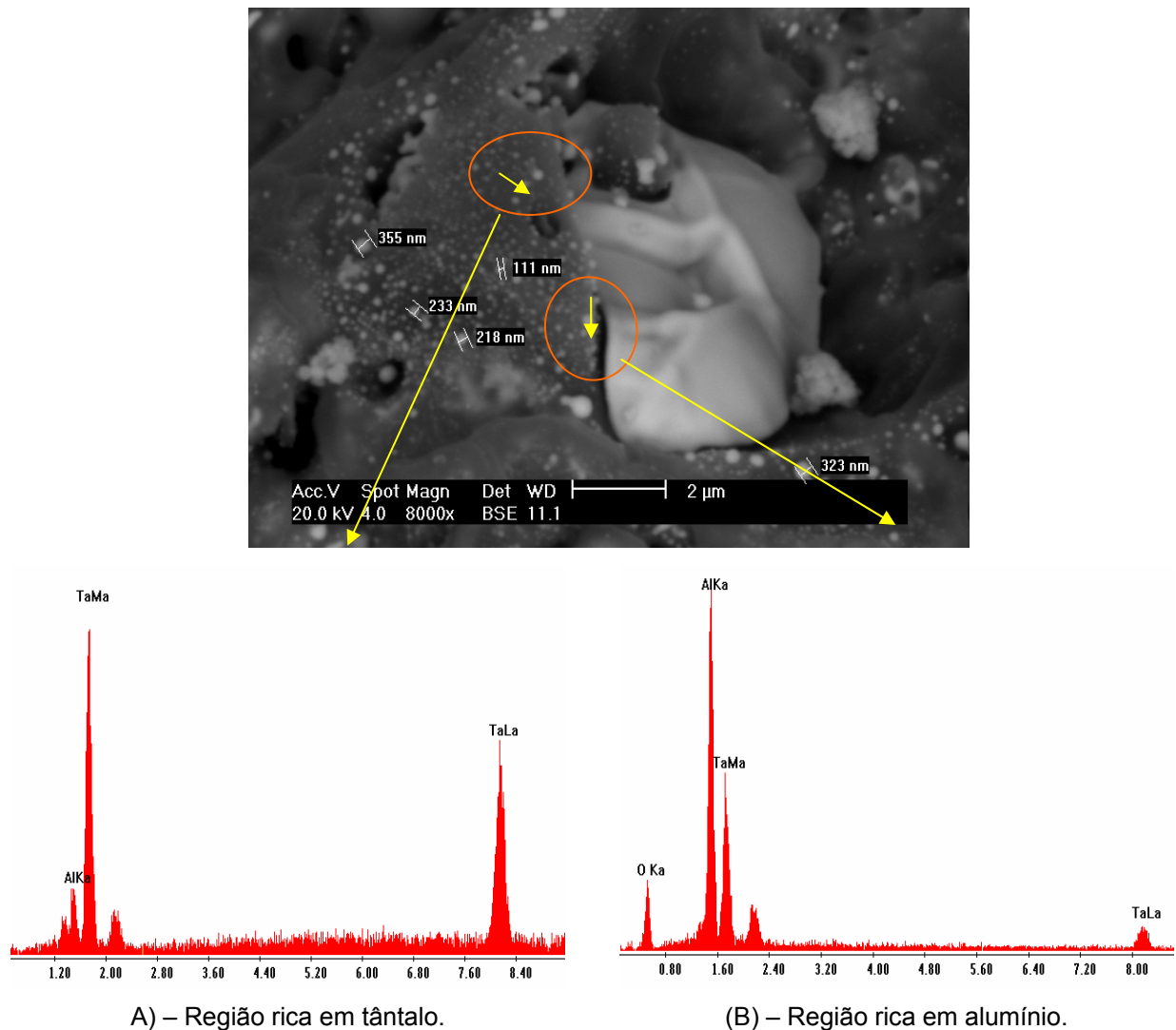


Fig. 6 – MEV e EDS do produto da reação aluminotérmica a plasma na configuração tocha a plasma.

As morfologias dos pós reagidos em ambas as configurações foram semelhantes, porém as partículas dos pós reagidos na tocha a plasma apresentaram-se mais esféricas, devido o movimento circular a que são submetidas durante a trajetória da reação.

## CONCLUSÕES

Através da redução aluminotérmica a plasma foi possível se produzir partículas finas de tântalo em ambas as configurações utilizadas, cátodo oco e tocha a plasma. Com relação a diferenças entre as duas técnicas, verificou-se que para ambas as

técnicas ocorreram picos de tântalo nas análises de raios-X, o que diferiu apenas de uma técnica para a outra foi a presença de picos de baixa intensidade,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (catodo oco) e  $\text{AlTaO}_4$  (tocha a plasma). A microscopia eletrônica de varredura comprovou a presença de uma grande quantidade de tântalo na estrutura. Pôde-se observar que as regiões claras apresentaram grandes concentrações de tântalo e que nas regiões escuras houve maiores concentrações de alumina. As morfologias dos pós reagidos em ambas as configurações foram semelhantes, apenas diferindo no caso da tocha a plasma, onde partículas esféricas foram formadas devido o movimento circular que estas sofrem durante a reação.

## REFERÊNCIAS

- [1] 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. Nº04, Brasília/DF, Agosto/2002.
- [2] PARK, I.I.; OKABE, T.H.; WASEDA, Y. Tantalum powder production by magnesothermic reduction of  $\text{TaCl}_5$  through and electronically medated reaction (EMR). **Journal of Alloys and compounds**, v.280, p.265-272, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com> acesso em 23 de Março de 2006.
- [3] 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. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com> acesso em 17 de Janeiro de 2006.
- [4] 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. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com> acesso em 22de Agosto de 2005.
- [5] VISINESCU, C.M.; SANJINES, R.; L'EVY, F.; MARCU, V.; P^ARVULESCU, V.I. Tantalum doped titania photocatalysts: Preparation by dc reactive sputtering and catalytic behavior. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.174, p.106–112, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com> acesso em 22 de Abril de 2005.
- [6] 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, p.560–563, 2002. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com> acesso em 14 de Maio de 2006.

[7] SANDIN, 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. São Paulo, FINEP/ACIESP, p.1-9, 1995.

[8] 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. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com> acesso em 02 de Janeiro de 2006.

[9] 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. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com> acesso em 10 de Setembro de 2005.

[10] ECKERT, A.J., Niobium Compounds and Alloys. **Int. J. Refractory Metals & Hard Metals**, v.12, p.335–340,1994. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com> acesso em 25 de Julho de 2005.

[11] DARNELL, J.R.; YNTEMA, L.F. **The element columbium and its compounds. In:Technology of columbium (Niobium)**. In: SYMPOSIUM ON COLUMBIUM (NIOBIUM) OF THE ELECTROTHERMICS AND METALLURGY DIVISION OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Washington, May 15-16,1958, p.1-9.

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

[13] MONDOLFO, L.F. US Patent, v.2, p.803-536, 1957.

[14] GUPTA, C.K.; JENA, P.K. **Trans. Indian Inst. Met.**, India, IN, v.22, p.51, 1969.

[15] NARAYANAN, A.C.; MUKHERJEE, T.K.; BOSE, D.K.; GUPTA, C.K. **Trans. Indian Inst. Met.**, India, IN, v.30, n.6, p.387, 1977.

[16] GOMES, U.U. **Estudos de sinterização, oxidação anódica e desenvolvimento de um novo tipo de capacitor eletrolítico de NbTa**. 1987, Tese (Doutorado em Física), UNICAMP, São Paulo/SP.

[17] MENDES, M.W.D. **Obtenção de pós de Nb a partir da redução aluminotérmica com ignição por plasma**. 2005, Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica), UFRN, Natal/RN.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro, e ao CEFET-BA.

## **ALUMINOTHERMIC REDUCTION OF $Ta_2O_5$ IN PLASMA REACTOR IN THE HOLLOW CATHODE AND PLASMA TORCH CONFIGURATIONS**

### **ABSTRACT**

*Currently, one the more used routes to obtain metallic tantalum is known as aluminothermic reduction. In this technique, the tantalum oxide is mixed with aluminum and the reaction between these elements is initiated through an electric resistance. In this work were used two plasma methods to obtain metallic tantalum: hollow cathode and torch plasma. A mixture  $Ta_2O_5$  and 5% of the Al content (in excess from the stoichiometric concentration) was used in both the configurations. In hollow cathode configuration was used  $H_2$  as igniter of the reaction and in the plasma torch was used argon. The products obtained were characterized by XRD and SEM. The XRD patterns showed intense peaks of tantalum, proving that is possible to produces this material by plasma techniques.*

*Key-words: Aluminothermic reduction, plasma, tantalum oxide.*