

A

Silvana,

Larissa,

Vanessa.

AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. Daltro Garcia Pinatti pela sugestão do tópico, pela orientação eficiente e por todo apoio e condições criadas para o desenvolvimento e realização deste trabalho.
- À UFRN e à CAPES pelas condições e suporte financeiro que propiciaram os meios para o empenho e dedicação total para a consecução desta Tese.
- Ao Centro de Materiais Refratários da Fundação de Tecnologia Industrial - Lorena (FTI-CEMAR) pelas condições de realização da maior parte deste trabalho, em especial ao Eng. C.A. Baldan, M.Sc. R.A. Conti e M.Sc. A.F. Sartori. Como também às equipes de Aluminotermia (Téc. M.E. Almeida) de Metalurgia do Pó (Téc. F.M. Miyazaki), de Metalografia (Téc. F.P. Reis) e Análise Química (B.Sc. M.J.G. Ayres, B.Sc. M. Guilherme e Téc. T.M.F. Faria). Ao pessoal da Secretaria (Marisa, Fátima e Maria Alice) e a equipe de desenho (Eng. D.C.N. Pesciotta, Jaime e C. Roberto) pela contribuição para a confecção desta Tese. Ao Renê por todo trabalho de xerox e à Regina pelo apoio na Biblioteca.
- Quero expressar também meus agradecimentos a outros Centros e Laboratórios que foram utilizados na complementação e realização de parte do trabalho experimental:
- Powder Metallurgy Laboratorium (PML) - Max-Planck Institut für Metallforschung (Stuttgart - Alemanha), no pessoal do Dr. Klaus Schulze e como também ao Dr. Michael Krehl.
- Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (Laboratório de Células Solares), na pessoa do Prof. J.F. Julião.
- Laboratório de Propriedades Mecânicas (IFGW-UNICAMP) Coordenado pelo Prof. Medrano.
- Laboratório de Metalografia (FEC - UNICAMP) coordenado pela Prof^ã. A.M.M. Nazer e Téc. R.H.B. Jacom.

- Centro de Tecnologia de Belo Horizonte (CETEC), pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.
- Núcleo Tecnológico da UFRN por todo o trabalho de compactação das amostras. E ao estudante José Nilson F. de Holanda do Departamento de Física da UFRN pela ajuda nos processos de Anodização das Amostras.
- Finalmente, aos colegas do Departamento de Física da UFRN por todo o apoio e ajuda direta ou indireta que recebi.

"ESTUDOS DE SINTERIZAÇÃO, OXIDAÇÃO ANÓDICA E DESENVOLVIMENTO
DE UM NOVO TIPO DE CAPACITOR ELETROLÍTICO DE NbTa"

UÍLAME UMBELINO GOMES

ORIENTADOR: DR. DALTRO GARCIA PINATTI

Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de Cam-
pinas para obtenção do título
de Doutor em Ciências.

*Este exemplar corresponde a redação
final da Tese defendida pelo aluno
Uilame Umbelino Gomes e aprovada
pela comissão julgadora 31/7/87*

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Í N D I C E

CAPÍTULO I	- INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	- PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS ATR DE Nb, Ta	11
	II.1 - Introdução	11
	II.2 - Produção do Pó ATR	12
	II.3 - Purificação e Caracterização do Pó ATR	14
	II.4 - Compactação	18
CAPÍTULO III	- SINTERIZAÇÃO DO PÓ ATR	47
	III.1 - Introdução	47
	III.2 - Arranjo Experimental	48
	III.3 - Resultados	49
	III.4 - Discussão dos Resultados	50
	III.5 - Conclusões	55
CAPÍTULO IV	- FILMES ANÓDICOS DE Nb, Ta	80
	IV.1 - Introdução	80
	IV.2 - Cinética de Formação de Filmes Anódicos	81
	IV.3 - Técnicas Experimentais	86
	IV.4 - Arranjo Experimental	91
	IV.5 - Resultados	92
	IV.6 - Discussão dos Resultados	95
	IV.7 - Conclusões	97
CAPÍTULO V	- O CAPACITOR ATR	108
	V.1 - Introdução	108
	V.2 - Algumas Propriedades Básicas	109

V.3 - Fabricação e Caracterização do Capacitor ATR	111
V.4 - Resultados das Medidas nos Capacitores ATR	115
V.5 - Discussões	116
V.6.- Primeira Tentativa de Otimização	118
V.6.1 - Influência das Partículas Grandes	118
V.6.2 - Influência da Pressão de Compactação Tempo e Temperatura de Sinterização	119
V.6.3 - Dependência da Rugosidade da Superfície do Diagrama de Fase do Composto $(\text{NbTa})_x\text{Al}_y$	120
V.6.4 - Conclusão sobre Otimização	120
V.7 - Conclusão sobre o Capacitor ATR	121
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES	133
REFERÊNCIAS	137
APÊNDICE I - SINTERIZAÇÃO - REVISÃO FUNDAMENTAL	145
I.1 - Introdução	145
I.2 - Descrição do Processo	147
I.2.1 - Sinterização Sólida	147
I.2.2 - Cinética de Sinterização	150
I.2.3 - Equações de Taxa de Sinterização	154
I.3 - Sinterização por Fase Líquida	160
I.4 - Sinterização Ativada	162
I.5 - Atmosfera de Sinterização	164
I.6 - Preparação dos Materiais para Sinterizar	169
I.6.1 - Produção do Pó	169
I.6.2 - Caracterização do Pó	172
I.6.3 - Compactação do Pó	178
I.7 - Técnicas Experimentais	184
I.7.1 - Contração Linear e Densidade	184

I.7.2 - Redução de Área Superficial Específica $\left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)$ 185

I.7.3 - Metalografia 186

REFERÊNCIAS 188

APÊNDICE II - CAPACITOR DE TÂNTALO 192

II.1 - Introdução 192

II.2 - Caracterização do Capacitor 193

II.3 - Tipos de Capacitores Eletrolíticos de Tântalo 195

II.4 - Fabricação do Capacitor de Tântalo tipo Sólido 197

II.5 - Considerações sobre Algumas Propriedades Físicas do Dielétrico 204

II.6 - Consumo e Análise Econômica dos Capacitores de Tântalo tipo Sólido 206

REFERÊNCIAS 213

APÊNDICE III- CÁLCULO DA DENSIDADE REAL ρ_r 215

REFERÊNCIA 218

CAPÍTULO I

I. INTRODUÇÃO

Os metais refratários (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo e W) formam um grupo de metais de alto ponto de fusão e alta reatividade, de onde decorrem uma série de propriedades básicas aplicadas em condições de alta temperatura, alto abrasão e alta resistência ao ataque químico. Entretanto, as mesmas características que dão a este grupo de metais, qualidades excepcionais são também responsáveis pelas significativas dificuldades de processamento e de fabricação. Por esta razão a Metalurgia do Pó e dentro desta a sinterização tem sido destaque como uma metodologia básica de produção de partes e peças de metais refratários. Dentre esse grupo de metais, a sinterização é largamente aplicada no W e Mo (Grupo VI B) seguida pelo Nb e Ta (Grupo V B).

A figura 1.1 mostra o fluxograma dos metais refratários a bordados pelo programa em desenvolvimento no Centro de Materiais Refratários-CEMAR da Fundação de Tecnologia Industrial-FTI - Lorena - SP. O presente trabalho se constitui numa inovação do fluxograma onde são abordados os problemas da Metalurgia do Pó do Ta, Nb e suas ligas (Nb_xTa_{1-x}) e a obtenção do capacitor eletrolítico desses materiais, a partir dos metais reduzidos por aluminotermia (ATR).

A principal fonte mineral do Ta é a tantalita, cuja maior incidência no Brasil está na região Nordeste sendo o estado do Rio Grande do Norte o maior produtor. O Nb apesar de ser contido no minério de tantalita e apresentar altos teores no minério de columbita também abundante no Nordeste do Brasil, tem como sua principal fonte mineral o minério de pirocloro com alta incidência na região de Araxá-Minas Gerais, Catalão-Goiás, Pitinga e São Gabriel na Amazônia. As amostras de trabalho deste estudo foram processadas a partir desses minérios (Tantalita/Columbita e Pirocloro) na FTI-CEMAR Lorena-SP.

A rota da Metalurgia do Pó para processamento se torna única principalmente quando o produto final a ser obtido deve ter alta

porosidade, como é o caso do capacitor onde o valor da capacitância é diretamente proporcional à superfície do sinterizado.

O termo Metalurgia do Pó (M.P.) é empregado em caráter geral ao processamento dos materiais metálicos e óxidos cerâmicos, pela técnica de consolidação do pó através do processo de sinterização de partes e peças em formas discretas. Ao contrário da tecnologia de fusão a M.P. trabalha com temperaturas relativamente inferiores ao ponto de fusão dos materiais. Disto resulta sua especial aplicação ao processamento de metais e ligas com alto ponto de fusão. Além do mais, existem outras vantagens da M.P. sobre a tecnologia de fusão, tanto em relação ao consumo energético como em matéria-prima, sendo que em relação a última a economia é de 10 e 15%. Há propriedades que somente podem ser alcançadas pela M.P. Dentre elas citamos dois exemplos: a porosidade que através do processamento do pó e das condições de sinterização é perfeitamente controlável de acordo com objetivos pré-determinados; e a distribuição de tamanho de grão que é um parâmetro fundamental que influencia as propriedades mecânicas do produto final. Em geral nesses casos uma granulometria fina é requerida e só a técnica da M.P. oferece condições de controle de crescimento de grãos durante o processo de solidificação.

A Metalurgia do Pó tem também contribuído para tornar extensivo as aplicações de materiais multifásicos. O emprego desses materiais dependem da contribuição de cada fase para uma ou mais das propriedades de importância para a utilização otimizada do material. Alguns exemplos desses materiais são, os carbonetos de metal refratário; materiais cuja porosidade é infiltrada ou impregnada para adquirir certas propriedades tais como; auto-lubrificação, resistência a impacto etc., materiais endurecidos por difusão, onde o elemento disperso aumenta a resistência ao desgaste, melhora a resistência mecânica etc.

Na Metalurgia do Pó a obtenção da fase do pó é o ponto de partida para os vários estágios subsequentes do processo, o qual pode ser subdividido de maneira sintética em três estágios fundamentais distintos a saber:

- Estágio 1 - Produção e Caracterização do Pó
- Estágio 2 - Compactação do Pó
- Estágio 3 - Sinterização

Em cada estágio estão envolvidos parâmetros específicos da aquela fase. Por exemplo, no estágio 1 a caracterização refere-se aos parâmetros do pó (tamanho e forma de partículas, distribuição de tamanho de partícula etc.); no estágio 2 aos parâmetros de compactação (tipo de matriz, pressão de compactação, taxa de compactação etc.); no estágio 3 aos parâmetros de sinterização (temperatura e tempo de sinterização, atmosfera de sinterização etc.). A descrição desses parâmetros está dada no Anexo I.

As partículas originais do pó em sua maioria tem tamanho e forma variada que podem ser influenciadas pela técnica de produção. A granulometria empregada na Metalurgia do Pó tem uma larga faixa de tamanho a qual pode ser englobada dentro do intervalo 200 μm -0.05 μm .

A figura 1.2 mostra em diagramas de blocos os processos envolvidos na M.P. Nota-se a abrangência e natureza altamente tecnológica do assunto.

Do ponto de vista científico a Metalurgia do Pó e mais especificamente a sinterização tem vários problemas fundamentais em aberto. As teorias que descrevem os processos de sinterização, hoje conhecidas, são fenomenológicas e/ou empíricas e datam das décadas de 40 e 50. O objetivo principal da elaboração de um modelo teórico é descrever as relações fundamentais entre os mecanismos de transporte de matéria durante o processo de sinterização aos parâmetros mais importantes da sinterização tais como: temperatura, tempo, parâmetros relacionados às partículas do pó etc. Tal desenvolvimento teórico estabeleceria as condições ideais dos processos tecnológicos da Metalurgia do Pó. Este vazio pode ser mais facilmente preenchido com a maior interação dos cientistas de materiais com os pesquisadores da Física Teórica e mais especificamente com a Mecânica Estatística, onde a Teoria do Fractal /1/ promete grandes avanços neste campo.

O presente trabalho está dividido em duas partes. A primeira parte aborda o problema da Metalurgia do Pó do Nb, Ta e suas ligas, propondo uma nova rota de processamento baseado no produto aluminotérmico desses materiais. E a segunda parte, aborda o problema da oxidação anódica superficial nesses materiais, culminando com a aplicação desse processo para a fabricação de capacitores eletrolíticos.

A nova rota de processamento proposta pode ser visualizada na figura 1.3 (sequência vertical central do diagrama), em comparação com a rota de produção do pó a partir do produto fundido em forno de feixe eletrônico (sequência vertical à direita na figura 1.3) e com a rota de produção do pó por redução com sódio (sequência vertical à esquerda). Como pode ser observado na figura, em relação à rota da direita, são eliminadas etapas de altos investimentos, principalmente em relação ao forno de fusão por feixe eletrônico. Em relação a rota da esquerda, os custos são relativamente equivalentes, recaindo mais no consumo de insumos, como por exemplo, sódio metálico, e na construção do forno de reação do sal de Ta (K_2TaF_7) com o sódio metálico.

O material resultante da redução por alumínio dos óxidos de Nb, Ta (Ta_2O_5 , Nb_2O_5 e $(NbTa)_2O_5$), é o que denominamos de produto ATR. O Nb-ATR e o Ta-ATR são resultantes da redução aluminotérmica dos óxidos puros de Nb e Ta, respectivamente. Os compostos NbTa-ATR, são resultantes das reduções aluminotérmicas da mistura dos óxidos de Nb e Ta na proporção pré-determinada.

Já existe comprovação /2/ com o Nb-ATR processado pela Metalurgia do Pó para obtenção de Nb metálico. Para o caso de produção de sinterizados porosos com alta superfície específica os produtos ATR desses materiais indicam ser excelentes, tomando por base a concentração inicial de impurezas de Al. Esse teor inicial de Al pode ser substancialmente diminuído e até eliminado por evaporação pelo processo de destilação a vácuo. O processo de destilação a vácuo aplicado ao pó deve provocar significativo aumento na superfície específica do pó, através da porosidade criada durante a evaporação do Al, por Efeito Kirkendall. Outro ponto importante deste processo é o efeito provocado pelo Al nas propriedades mecânicas do produto ATR, o qual em geral é duro e quebradiço, permitindo a produção do pó por cominuição direta (pilão, moinho etc.) tornando extremamente baixos os custos de produção dessa fase. Além do mais, como em todo processo tecnológico o fator econômico deve ser considerado e o produto ATR é extremamente atrativo por ser ainda um material intermediário com pouco valor agregado.

Portanto aproveitando a propriedade de alta superfície específica que pode ser obtida do pó desse material, ele se torna ex-

tremamente adequado para aplicação em capacitores elétricos uma vez que uma das propriedades fundamentais desses dispositivos é a alta capacitância a qual é diretamente proporcional à superfície específica do sinterizado.

A tese proposta no parágrafo anterior implica no inter-relacionamento de uma série de parâmetros para resultar no valor maximizado da capacitância, que serão abordados neste trabalho. Dentre esses parâmetros destacamos pela ordem de abordagem, a temperatura e o tempo de tratamento térmico do pó (processo de destilação a vácuo), a pressão de compactação do pó, a temperatura e o tempo de sinterização dos compactos, além das condições ideais da superfície para o processo de oxidação anódica, bem como o estudo da formação e crescimento dos filmes anódicos. O problema da pureza da superfície porosa do sinterizado é fundamental porque ela interfere diretamente nas propriedades do dielétrico. A constante dielétrica é uma propriedade inerente do material, portanto se a superfície está contaminada, nas regiões onde se localizam as impurezas a constante dielétrica fica alterada. A pureza da superfície além de depender da técnica de produção do pó, pode também ser alterada durante o processo de sinterização. Em relação a este ponto, quanto maior a temperatura de sinterização mais pura a superfície por efeito de evaporação das impurezas durante o processo. Por outro lado, maior temperatura de sinterização implica em maior redução de área superficial específica, que por sua vez implica em perda de capacitância. Portanto, o inter-relacionamento desses parâmetros devem ser bem levantados para não haver sacrifício de um em relação a outro e resultar na otimização do processo.

Do ponto de vista dos processadores de Ta /3/ o maior desenvolvimento imposto nesta área foi o aprimoramento da técnica de produção do pó por redução com sódio. Cada vez mais, obteve-se pó com maior área superficial específica (ou carga específica, CV/g). Em relação ao Nb sabe-se que suas reservas são extremamente abundantes em relação ao Ta e localizam-se principalmente no Brasil. Além do mais também são conhecidas as propriedades capacitivas do Nb as quais são semelhantes às do Ta /3/. Todavia o Nb não tem sido empregado a exemplo do Ta em capacitores elétricos. Talvez devido aos requisitos do pó com alto CV para miniaturização cada vez maior desses dispositivos, satisfeitos pelo Ta, como também devido princi

palmente ao processo tradicional de produção do pó (redução por sódio) onde o Nb não dá bons resultados, como também a temperatura de sinterização do Nb é inferior a do Ta, implicando naqueles problemas discutidos anteriormente sobre pureza superficial e redução de superfície específica durante o processo de sinterização.

Pelas considerações levantadas, deve ser levado em conta também, a escassez mundial de minério de tântalo, tornando-se mister a sua substituição ou pelo menos a diminuição de sua quantidade empregada em capacitores elétricos. Neste ponto, certas ligas de NbTa se tornam promissoras devido suas melhores propriedades dielétricas. O Nb tem constante dielétrica igual a 41, enquanto que a do Ta é igual a 27, por outro lado a rigidez dielétrica (voltagem de breakdown) do Ta (300 V) é superior a do Nb (200 V). Algumas ligas de Nb apresentam constante dielétrica superior a esses valores, sendo no entanto preciso estudos para determinar sua rigidez dielétrica e confrontar seu emprego frente ao Ta puro. Todavia, por razões puramente econômicas, os capacitores de Ta vêm perdendo mercado para seu similar de alumínio e principalmente para os capacitores cerâmicos, como pode ser comparado na referência /4/. Apesar da referência /4/ não ser tão recente, nos últimos 5, 6 anos o problema não tem se modificado /5/. Infelizmente as pesquisas estão concentradas no Al e na cerâmica, enquanto que menor volume de estudo tem sido dedicado ao capacitor de Ta. O progresso obtido no período mais recente tem sido devido apenas aos produtores de pó de Ta, e quase que pouco ou nada de novo foi desenvolvido nos institutos de pesquisa /5/. Basicamente o desenvolvimento maior esperado nesta área está na produção de pó com maior superfície específica (alto CV/g) onde espera-se ser conseguido através da adição de agentes dopantes para atuar como "sintering Brakes" sem afetar as características elétricas, como meio de baixar cada vez mais a quantidade de pó de Ta empregada nos capacitores, mantendo o mesmo valor da capacitância.

Finalmente apresentamos os tópicos estudados neste trabalho, os quais estão distribuídos por assunto da seguinte maneira.

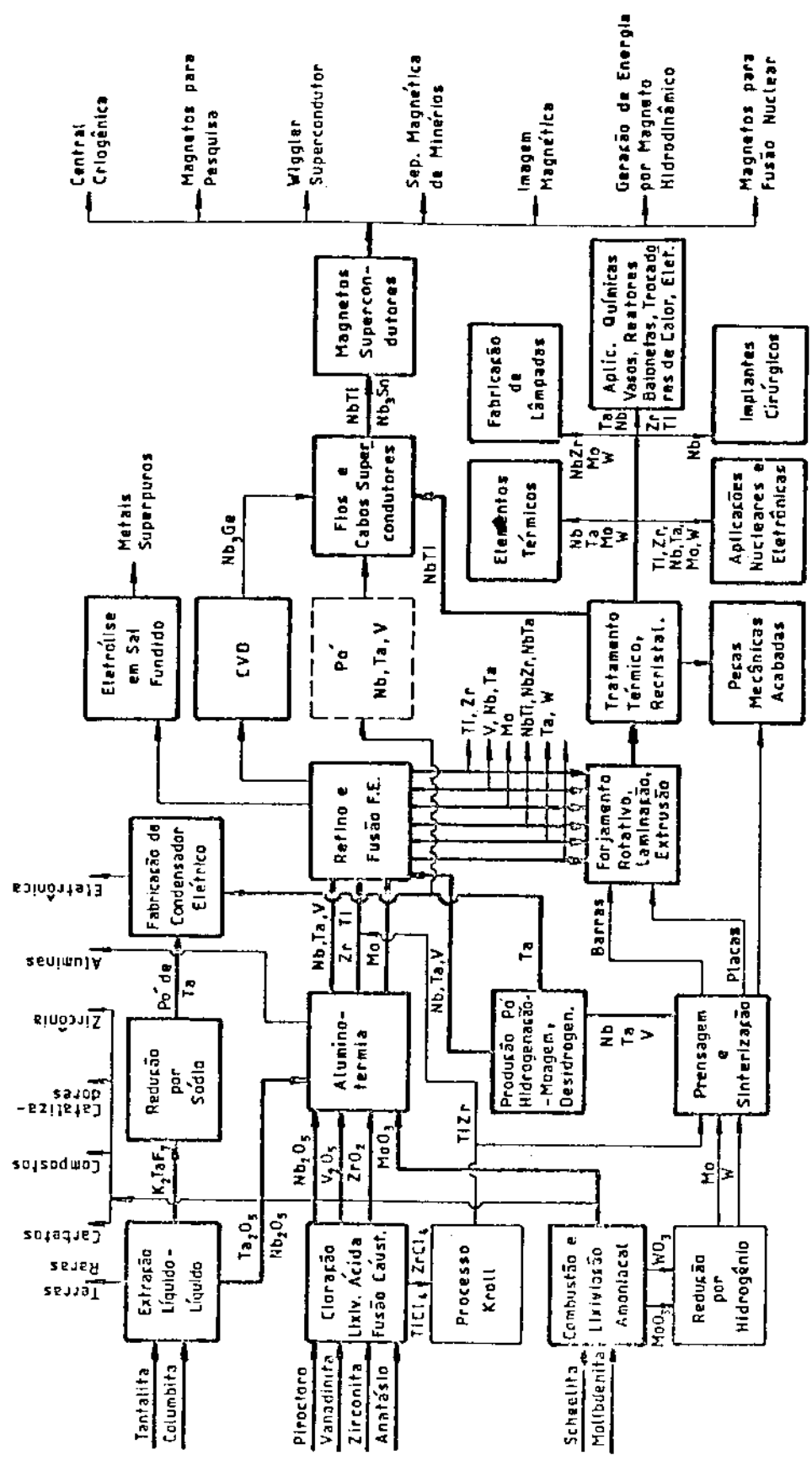
No Capítulo II são descritos os processos de produção, caracterização e compactação das amostras de ATR empregadas neste trabalho. No Capítulo III são descritos os resultados da sinterização desse material.

No Capítulo IV está descrito a física fundamental do processo de formação e crescimento de filmes anódicos. São apresentados os resultados associados às propriedades semicondutoras desses filmes para o Nb, Ta e algumas ligas NbTa, obtidas através de medidas de capacitância obtidos para o desenvolvimento do capacitor ATR.

No Apêndice I apresentamos uma revisão dos conceitos básicos sobre sinterização bem como uma descrição das principais técnicas de caracterização e preparação dos materiais para sinterizar. No Apêndice II apresentamos o estado da arte do capacitor de Ta.

Finalmente no Capítulo VI apresentamos as conclusões desse trabalho onde através dos conceitos e resultados científicos são feitas considerações injetadas pelas aplicações tecnológicas desses resultados para expressar seu significado econômico.

FIG. 1.1 - FLUXOGRAMA DE METAIS REFRAATÓRIOS.



ANÁLISES QUÍMICAS	ANÁLISES METALÚRGICAS	PROPRIEDADES ELÉTRICAS	PROPRIEDADES MECÂNICAS	DESENVOL. DE EQUIPAMENTOS
- Análise de Traços Absorção Atômica I. - Análise Interficiais O ₂ , N ₂ , H ₂ , C, S I. - Análise Via Úmida Nb, Ta, Mo, W, Ti, Zr I.	- Análise Metalogr. Quantitativa - Análise por Microsonda. - Análise por Raio-X. - Análise Microscópico-Eletrônica.	- Resistividade. - Corrente Crítica. - Campo Crítico. - Temperatura Crítica. - Estabilidade de Cabos Magnéticos Supercondutores.	- Medida de Dureza. - Prop. Mecâ. (Tração, Charpy). - Trincas (Ultra-Som, Liq. Penetr.). - Tamanho de Grão. - Densidade. - Acabamento Superficial.	- Metalurgia a Vácuo EIM, VAR, ESR - Tecnologia de Plasma. - Tecnologia de Feixe Eletrônico. - Forno de Tratamento Térmico. - Magnet. Supercond. e Criogênica. - Equipamentos de Vácuo.

Fig. 1.2 - Processos da Metalurgia do Pó

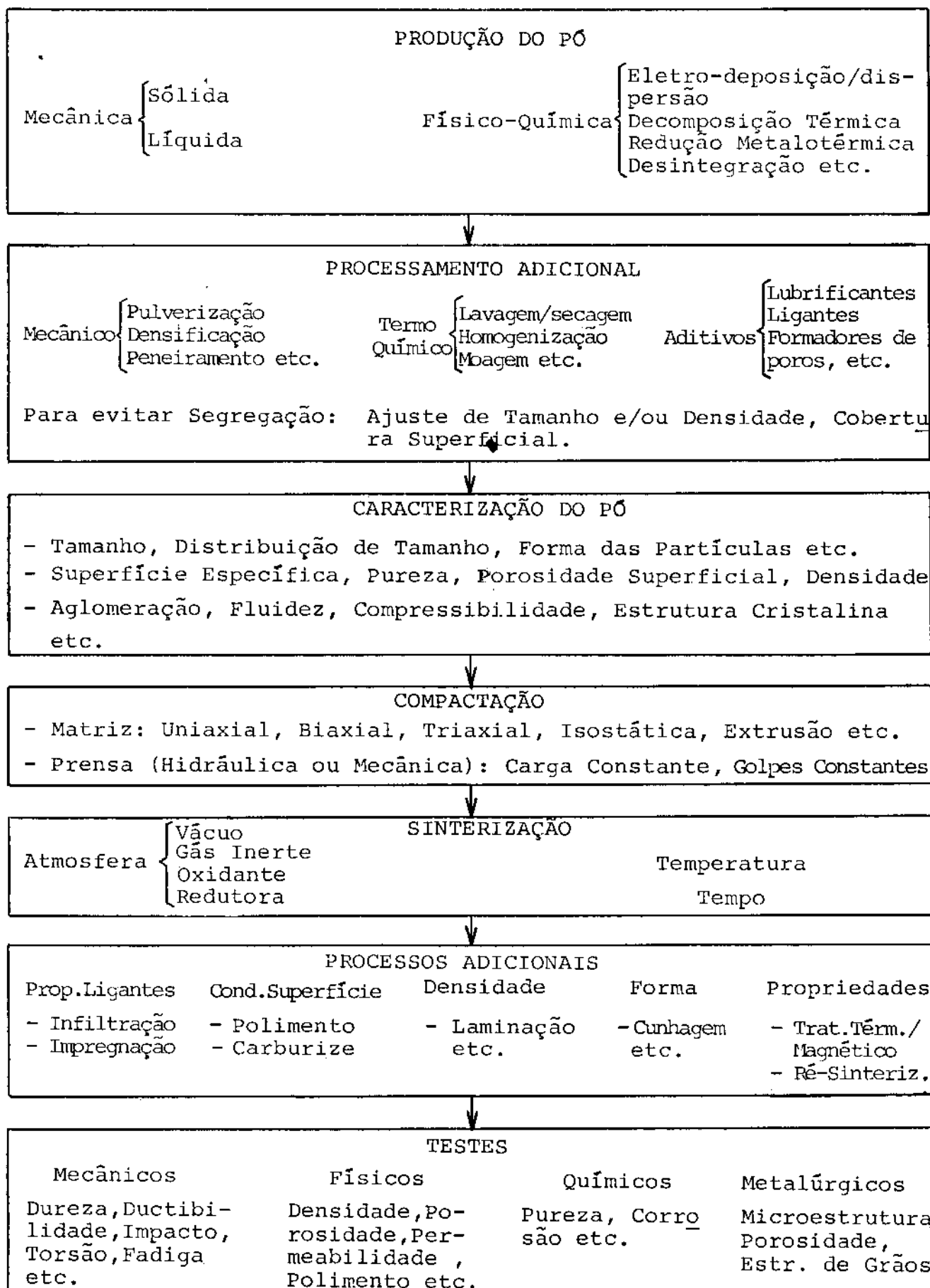
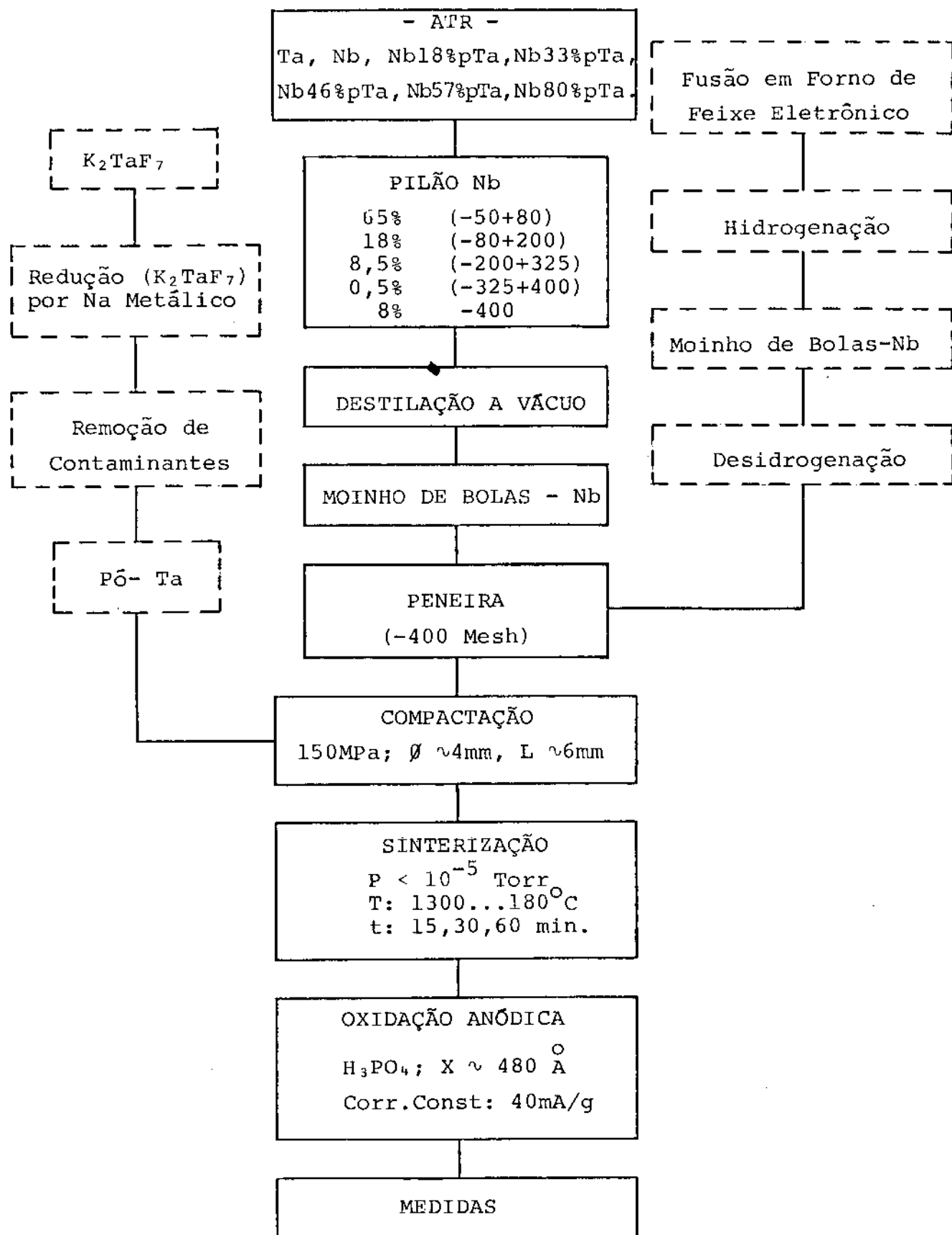


Fig. 1.3 - Rota de Processamento do Pó ATR (Central). Os Blocos Tracejados são das rotas, Sódio (Esquerda) e Feixe Eletrônico (Direita).



CAPÍTULO II

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS ATR DE Nb, Ta

II.1 - INTRODUÇÃO

O produto aluminotérmico (ATR) de Nb e Ta e suas interligas, é o material resultante da redução por alumínio dos óxidos puros e da mistura $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ no percentual de peso pré-determinado. Através desse processo o material ATR preparado para as amostras de trabalho foram o Nb-ATR, Ta-ATR e cinco compostos NbTa-ATR com diferentes percentuais de peso de tântalo contido.

Como está discutido no Apêndice I (seção I.6.1) as técnicas de produção do pó exercem influência sobre a distribuição de tamanho e sobre a forma final das partículas do pó. Existe uma grande variedade de técnicas de produção de pós metálicos, cada uma empregada para um determinado fim de aplicação do pó. As referências /1-4/ descrevem as principais técnicas empregadas da metalurgia do pó. No caso do Ta e Nb, as duas principais técnicas atualmente empregadas na produção do pó para capacitor, são o processo de redução por sódio metálico dos respectivos sais K_2TaF_7 e K_2NbF_7 , e o processo de hidrogenação do produto (Nb, Ta) refinado em forno de fusão por feixe eletrônico. Cada um desses processos satisfaz pré-requisitos específicos para o capacitor final. Na verdade a produção industrial, por razões discutidas posteriormente, utiliza apenas o tântalo para aplicação nesses dispositivos. O pó resultante da redução por sódio dos sais de Nb e Ta apresentam alta superfície específica em relação ao pó obtido por hidrogenação do produto refinado em forno de fusão por feixe eletrônico. As referências/5,6/ descrevem essas técnicas específicas para produção de pó desses metais.

Como foi comentado no capítulo I, um dos requisitos para o pó empregado na produção de capacitores elétricos é ter alta superfície para resultar em alta capacitância por unidade de peso (capacitância específica). Neste sentido, foi introduzido uma nova rota para metalurgia do pó do Nb, Ta e suas interligas, através da cominuição direta do produto ATR desses materiais seguido de trata

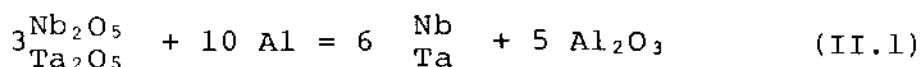
mento térmico a vácuo do pó. Esta rota, a qual chamaremos "rota ATR", está esquematizada na fig. 1.3 (cap. I).

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos pela nova rota, para o processamento pela metalurgia do pó dos produtos aluminotérmicos de Nb, Ta e seus compostos. Principalmente serão discutidos o processo de obtenção do produto ATR, as técnicas de produção, purificação e caracterização do pó, para finalmente discutir seu comportamento durante o processo de compactação em matriz de aço para prensagem uniaxial com dupla ação dos pistões.

II.2 - PRODUÇÃO DO PÓ ATR

Antes de descrever o processo de produção do pó ATR vamos fazer uma rápida descrição sobre a obtenção do produto ATR.

O processo de obtenção do produto ATR de Nb, Ta e suas interligas, passa primeiro pela obtenção dos óxidos puros Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , respectivamente. Os óxidos puros foram produzidos a partir do minério (Tantalita/columbita, pirocloro) pelo processo de extração com solventes orgânicos (Extração Líquido-Líquido) /7,8/, processado na FTI/CEMAR. O processo de redução aluminotérmica /9/ do Nb_2O_5 e Ta_2O_5 obedecem a seguinte equação química:



Na preparação da reação são misturados na proporção adequada, o pó do óxido metálico ao pó de Al usando-se em torno de 4%p de $NaClO_4$ como fundente. A massa é colocada num cadinho adequado e a reação é iniciada em um ponto através do fornecimento de calor pela queima de um elemento resistivo, propagando-se então por todo o volume. A massa fundente final é constituída, basicamente pelos elementos constantes do 2º membro da eq. II.1. A separação entre o metal e a escória (Al_2O_3) ocorre por efeito de densidade. O produto ATR final contém como principais impurezas o Al e partículas de Al_2O_3 difundida pelo volume, além da fase Nb_3Al como estudado para o Nb-ATR /10/. O processo de produção do composto NbTa-ATR seguem a mesma técnica, onde os óxidos Nb_2O_5 e Ta_2O_5 são misturados previamente ao pó de Al, em proporções pré-determinadas para dar a estequiometria desejada. As composições foram determinadas para dar os seguintes compostos: $Nb18\%Ta$,

Nb33%pTa, Nb46%pTa, Nb57%pTa e Nb80%pTa, além do Nb e Ta.

O produto ATR geralmente apresenta uma característica dura e quebradiça, variando de acordo com o teor de Al residual. Para teores de Al abaixo de 5% o produto ATR é mais maleável não sendo possível a produção do pó por cominuição direta /11/. Nesses casos para produzir pó é necessário uma etapa adicional de hidrogenação para torná-lo quebradiço e após produzido o pó o mesmo é desidrogenado. O processo de hidrogenação é feito à temperatura em torno de 800°C em atmosfera de hidrogênio e a desidrogenação do pó em torno dessa mesma temperatura em forno a vácuo.

As amostras ATR tinham teor de Al superior à 6% (Tab.2.3). A produção do pó foi processada por cominuição do produto ATR. O diagrama abaixo ilustra a sequência de processos empregados na produção do pó ATR original.

Produto ATR → Pilão-Nb → Peneira → Pó ATR Original

A classificação granulométrica (teste de peneira) do pó produzido pelo pilão - Nb, para as sete amostras ATR de trabalho deram o mesmo percentual para a distribuição de tamanho, como pode ser visto na tabela 2.1. Esse resultado é interessante porque serve como uma previsão a priori para o percentual de peso da granulometria do pó produzido pelo pilão. A experiência demonstrou também que a distribuição é independente da frequência do malho do pilão.

As figuras 2.2 e 2.3 mostram imagens de Elétrons Secundários (MEV) em três diferentes ampliações. Para os pós ATR originais (do pilão) de Ta e do composto Nb46%pTa, respectivamente com granulometria (-400 mesh). Como pode ser visto na figura as partículas têm forma geométrica irregular e uma faixa de distribuição de tamanho, com significativo percentual de partículas muito pequenas com diâmetro médio bastante inferior a 37µm. Essas características são representativas para todas as outras amostras ATR.

Como está dado no apêndice 1 (Sec.I.6) quanto mais larga a distribuição de tamanho de partículas de um pó maior será sua densidade aparente. Analisando as figs. 2.2 e 2.3 pode-se concluir que a densidade aparente do pó ATR original pode ser significativamente diminuída através de um peneiramento adicional mais fino. Todavia

como as partículas já são muito finas, um peneiramento adicional requer um processo extra (p.ex. peneiramento a úmido ou reelutrição etc) para evitar problemas de aglomeração.

Na sequência de processamento, o pó ATR original sofre rá tratamento térmico a vácuo, seguido de moagem em moinho de bo las -Nb, para separar partículas devido a efeito de sinterização sólida durante o tratamento térmico. Esses processos deverão resultar em efetivas modificações, na forma, na distribuição de ta manho e na característica superficial das partículas.

II.3 - PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PÓ ATR

Através do processo de tratamento térmico a vácuo do pó ATR original, espera-se obter dois resultados extremamente impor tantes. Primeiro, purificar o ATR em relação ao Al contido, e se gundo provocar significativo aumento da superfície através da poro sidade adicional criado por Efeito Kirkendall /12/, durante a difu são e conseqüente evaporação do Al.

Para se obter uma estimativa da redução da concentra ção (C) do Al no pó ATR durante o tratamento térmico a vácuo, conside ramos a segunda Lei Fick da difusão,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (II.2)$$

onde D é o coeficiente de difusão (do Al).

A solução desta equação para um regime não-estacionário, do problema da difusão numa esfera de raio δ , a eq.II.2 deve ser reescrita em coordenadas esféricas, a qual toma a forma,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (II.3)$$

onde as condições de contorno são:

$$C = C_0 \quad \text{para} \quad 0 < r < \delta \quad \text{em} \quad t = 0$$

$$C = C_s \quad \text{para} \quad r = r_\delta \quad \text{em} \quad t > 0$$

Segundo a referência /13/ a solução da eq.II.3, com as condi ções de contorno acima, para $\bar{C} = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta C dx$, é dada por:

$$\frac{\bar{C} - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi \frac{Dt}{\delta^2}) \quad (\text{II.4})$$

onde \bar{C} é valor médio da concentração (do Al) após um tempo t de tratamento térmico, C_0 é a concentração inicial (do Al) e C_s a concentração na superfície. Desprezando os termos para $n > 1$ na eq. II.4 e considerando $C_s = 0$, obtêm-se:

$$\bar{C} = \frac{6C_0}{\pi^2} \exp(-\frac{t}{\tau}), \quad \tau = \frac{\delta^2}{\pi^2 D} \quad (\text{II.5})$$

Os valores do coeficiente de auto-difusão (D_0) e da energia de ativação do processo de difusão (Q), do Al em Nb e Ta dados por /14/ para o intervalo de temperatura 1400 - 1700°C são,

Al em Nb	:	$D_0 = 450 \pm 10 \text{ cm}^2/\text{seg}$
		$Q = 4.3 \times 10^5 \text{ J/mol}$
Al em Ta	:	$D_0 = 1,50 \pm 2 \text{ cm}^2/\text{seg}$
		$Q = 3,05 \times 10^5 \text{ J/mol}$

Portanto, considerando a Lei de Arrhenius para o cálculo de D e tomando $\delta \sim 15 \mu\text{m}$ (raio médio das partículas do pó (-400 mesh) podemos estimar a concentração média final (\bar{C}) através da eq. II.5, após o tratamento térmico. O qual para o nosso caso foi à 1700°C, durante 45 min. Os resultados desses cálculos são dados na tabela 2.2.

A tabela 2.3 fornece os resultados da análise química dos pós ATR, para antes e após o tratamento térmico a vácuo (1700°C/45 min.). Observando as tabelas 2.2 e 2.3, nota-se que existe discrepâncias, as quais são atribuídas fundamentalmente a diferença entre um caso e outro. Na tab. 2.2 o cálculo considerou o problema da difusão do Al em Nb e Ta, enquanto que na situação real (tab. 2.3) o que existe são compostos de Nb-Ta-Al.

A escolha da temperatura de 1700°C é bem justificada, por ser suficientemente alta para evaporar impurezas superficiais das partículas do pó ATR, além de purificá-lo em relação a Al, como

também é inferior à temperatura de reação do Nb com Al_2O_3 . A reação do Nb com o Al_2O_3 , resulta na formação da fase do Nb_3Al e volatilização dos sub-óxidos NbO e/ou NbO_2 . Essas afirmações podem ser comprovadas pelas referências /11,15,16/. Na fig. 2.1 é mostrado o diagrama de fase do sistema Nb-Al, onde pode ser visto que a fase Nb_3Al começa a ser formado em torno de $1940^{\circ}C$. A importância de se evitar a reação do Nb com o Al_2O_3 no ATR é porque o calor liberado por ela provocaria o fechamento da porosidade aberta pelo efeito Kirkendall durante a difusão/evaporação do Al. Como a rigidez dielétrica do Al_2O_3 é alta (740 kV/mm comparado com o valor de 600 kV/mm para o Ta_2O_5 e 430 kV/mm para o Nb_2O_5), o teor do mesmo contido no ATR, em princípio não deve provocar efeitos significativos nas propriedades dielétricas do anodo sinterizado para capacitor. Como também o Al residual na solução sólida a porção superficial oxidará durante o processo de anodização do sinterizado, resultando uma influência análoga àquela das partículas de Al_2O_3 . Ver discussão dada no Apêndice III.

Essas observações e comentários são também esperados, ocorrem para o Ta-ATR, onde segundo a ref. /17/ o diagrama de fase do sistema Ta-Al, a menos as temperaturas de transformação, apresentam fases similares ao sistema Nb-Al. O diagrama de Ta-Al não se encontra completamente determinado.

- Caracterização: O processo de caracterização dos pós ATR estudados foi desenvolvido por microscopia eletrônica de varredura (MeV). O pó ATR original das várias amostras foi produzido por cominuição direta dos respectivos eletrodos ATR em um pilão manual de Nb.

As figs. 2.2 e 2.3 mostram imagens de elétrons secundários (MeV) dos pós de Ta-ATR originais (-400 mesh) em ampliações (a) 450x, (b) 1800x, (c) 4500x e do composto $Nb_{46}\%Ta$ -ATR original (-400 mesh) em ampliações (a) 440x, (b) 1500x, (c) 4500x. Como pode ser observado dessas figuras, as partículas apresentam forma irregular com larga distribuição de tamanho, como também, não apresentam porosidade superficial. Os pós ATR originais dos demais compostos NbTa apresentam características semelhantes.

Após o processo de tratamento térmico ($1700^{\circ}C/45$ min) dos pós ATR originais, seguiu-se uma moagem em moinho de bolas de Nb tipo epicycloidal, para separar partículas ligadas por efeito de sinterização sólida durante o tratamento térmico.

As figs. 2.4 até 2.10 mostram imagens de elétrons secundários (MeV) dos póis ATR (-400 mesh) tratados termicamente, em três diferentes ampliações, 450x, 1800x e 4500x, respectivamente, para as sete amostras estudadas Ta, Nb, Nb18%Ta, Nb33%Ta, Nb46%Ta, Nb57%Ta e Nb80%Ta.

Realmente, como era esperado o processo de tratamento térmico do pó ATR, provoca grandes modificações nas características das partículas do pó, como pode ser visto por comparação direta entre as figs. 2.2 (Ta-ATR original) e 2.4 (Ta-ATR tratado 1700°C/45 min) como também entre as figs. 2.3 (Nb46%Ta-ATR original) e 2.8 (Nb46%Ta-ATR tratado 1700°C/45 min). As figs. 2.6 até 2.10 mostram as características típicas das partículas do pó tratado termicamente (1700°C/45 min) das ligas Nb18%Ta, Nb33%Ta, Nb46%Ta, Nb57%Ta e Nb80%Ta, respectivamente.

Um dos efeitos, conceitualmente esperado e mais importante desse processo é a criação da alta porosidade superficial das partículas, como meio de produzir um pó de alta superfície específica. Este efeito de formação de porosidade, ocorre por efeito Kirkendall, através da difusão do Al do interior para a superfície das partículas e sua conseqüente evaporação. Este efeito pode ser sensivelmente aumentado através da otimização dos parâmetros inter-relacionados intrínsecos do processo como o tempo e a temperatura de tratamento térmico.

Além do efeito da formação de porosidade superficial, também pode ser notado que a forma e distribuição de tamanho das partículas sofrem modificações. Após o processo de tratamento térmico o percentual de partículas pequenas é significativamente aumentado (comparar por exemplo, figs. 2.2 e 2.4). A variação de forma é provocada tanto pela quebra provocada pela evaporação do Al como também influenciada pela moagem final no moinho epicicloidal.

Finalmente, medidas obtidas nos sinterizados anodizados para o valor CV (capacitância x voltagem de anodização) do pó do composto NbTa-ATR de composição intermediária resultou da ordem ou acima de 10.000 CV/g, resultando para este pó uma superfície específica estimada em 0.3 m²/g.

Uma observação importante à acrescentar, é que se for estreitada a distribuição de tamanho das partículas do pó, através de um processo de classificação granulométrica mais fino, pode-se aumentar consideravelmente o valor CV do pó ou seja, diminuir sua

densidade aparente, como será discutido no Capítulo V.

II.4 - COMPACTAÇÃO

O processo de compactação das amostras foi desenvolvido em matriz de aço (tipo VPCW) para prensagem uniaxial, com cavidade cilíndrica e diâmetro 4mm. A matriz sofre dupla ação dos pistões de compactação. A fig. 2.11, mostra o formato e dimensões da matriz e dos pistões. Um dos pistões tem um pequeno furo ($\sim 0.5\text{mm}$) o qual serve de suporte para o contato elétrico (fio de Nb ou Ta) do anodo, introduzido durante a compactação do pó. A prensa empregada para este processo foi do tipo hidráulica com controle manual da velocidade de compactação/ejeção das amostras e capacidade de 5 toneladas.

Como está discutido no apêndice I (seção I.6.3), uma série de parâmetros devem ser cuidadosamente controlados durante a compactação para não refletirem em efeitos de falhas e deformações no compacto e no sinterizado final. Dentre aqueles parâmetros citados, destacamos dois pontos que são relativos à preparação do compacto. O primeiro, é a massa do compacto, a qual se relaciona com seu volume e conseqüentemente com sua densidade. A uniformidade da distribuição de densidade pelo compacto é influenciada pela massa (ou volume) do pó a compactar. E o segundo ponto refere-se ao valor da pressão máxima de compactação aplicada para que o compacto adquira resistência mecânica ao manuseio e porosidade adequada ao pré-requisito final do sinterizado.

a) Cálculo da Massa do Pó para Compactar: Como pode ser visto no apêndice I (seção I.6.3), é importante que o compacto tenha distribuição de densidade uniforme para não sofrer variações de forma geométrica durante o processo de sinterização.

Para o tipo de matriz empregada (prensagem uniaxial), as dimensões do compacto, comprimento (L) e diâmetro (D), devem satisfazer a razão $L/D \leq 1.5$, para que o compacto tenha distribuição de densidade aproximadamente uniforme. Então para o cálculo da massa do pó deve ser feito levando em consideração esta razão, a qual consideraremos a igualdade. Na matriz empregada para este processo temos, $D = 4\text{mm}$ e portanto $L \sim 6\text{mm}$. Levando em conta esses valores, obtemos para o volume do compacto (V_c) o seguinte resultado:

$$V_c = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot L \approx 0.075 \text{ cm}^3 \quad (\text{II.4})$$

Como $M = \rho V$, onde ρ é densidade do compacto e considerando seu valor típico como sendo da ordem de 50% do valor da densidade real (ρ_r) do material, resulta então para o cálculo da massa do pó,

$$M = 0.5 \rho_r V_c = 0.0375 \rho_r \text{ (g)} \quad (\text{II.5})$$

onde V_c foi substituído por seu valor, dado na eq.II.4 e ρ_t é a densidade teórica em g/cm^3 . Os cálculos de ρ_r foram feitos seguindo justificativa dada no Apêndice III. A tabela 2.4 relaciona os valores de ρ_r e da massa (M) dos pós a serem compactados.

b) Estudo sobre o Comportamento do Pó Durante a Compactação:

No sentido de entender melhor o comportamento dos pós ATR durante o processo de compactação e com isso levantar valores de pressões mais adequadas para obtenção de sinterizados porosos, foram realizados testes de compactação em algumas amostras do pó.

Trabalhos nesta área /18,19/ demonstram que monitorando o deslocamento do cursor da prensa durante a compactação em função da carga aplicada, pode-se inferir os parâmetros de amarramento mecânico interpartícula do pó, para o compacto final.

A partir das curvas experimentais, carga aplicada versus deslocamento (p. ex., fig.2.12 e 2.13), são traçados gráficos relacionando outros parâmetros de interesse, p. ex., a densidade, em função da pressão aplicada. As equações I.50 e I.51 do apêndice I, são as mais empregadas para interpretação desses dados.

Faremos uso aqui da eq. I.50 do apêndice I, onde através da interpretação dos dados experimentais são extraídos dos gráficos a densidade relativa (ρ_R , densidade aparente do compacto dividido pela densidade teórica), em função do logaritmo da pressão aplicada (P). Essas curvas apresentam normalmente regiões lineares intercaladas por pontos de inflexão da linearidade.

A interpretação desses gráficos ($\rho_R \times \text{Log P}$) tem por base os pontos de inflexão, os quais são identificados como o início de um tipo de deformação mecânica das partículas. O primeiro ponto de inflexão é identificado como o início de deformação plástica para partículas

metálicas e quebra para partículas cerâmicas. Quando são aplicadas pressões mais altas e um segundo ponto de inflexão aparece, ele é identificado como o início de deformação (ou compressão) elástica do compacto. Em síntese, podemos subdividir o comportamento do pó durante o processo de compactação em quatro estágios, caracterizados em termos da ordem crescente da pressão aplicada (os três primeiros) e o último estágio associado ao processo de ejeção da amostra da matriz.

Estágio 1 - Início do processo de compactação. É caracterizado pelo escorregamento e rearranjo das partículas do pó, sem ocorrência de deformações plásticas e/ou fratura das mesmas.

Estágio 2 - Caracterizado pelo início de deformações elásticas seguido de fraturas das partículas do pó. Neste estágio ocorre uma mudança de inclinação da reta ($\rho_R \times \log P$).

Estágio 3 - Caracterizado pela deformação elástica do compacto. Ocorre para pressões superiores aos estágios 1 e 2.

Estágio 4 - Processo de ejeção da amostra da matriz.

Medidas Experimentais - Para este estudo foram trabalhadas duas amostras de pó ATR, a de Ta e a liga Nb57%Ta, respectivamente, ambas tratadas termicamente à 1700°C/45 min.

As medidas (carga versus deslocamento) foram realizadas numa máquina universal de teste mod. MTS - 810. As figuras 2.12 e 2.13 mostram o perfil da curva, Carga x Deslocamento, para as duas amostras estudadas, Ta e Nb57%Ta, respectivamente.

A tabela 2.5 resume alguns dados obtidos do experimento, como: deslocamento total do cursor da prensa; comprimento final do compacto (L); diâmetro do compacto (D) (para este a matriz tinha diâmetro da cavidade de 3mm); densidade aparente do pó (ρ_a); densidade real (ρ_r), densidade relativa do pó ($\rho_R = \rho_a/\rho_r$) e massa do pó (m).

Nas tabelas 2.6 e 2.7 são dados valores da pressão (P), do $\log P$ e da densidade relativa (ρ_R) do compacto, para as duas amostras Ta e Nb57%Ta, respectivamente. Os dados foram obtidos a partir das curvas experimentais (Carga x Deslocamento).

O cálculo da densidade relativa (ρ_R) do compacto é feito a partir da determinação da densidade aparente (ρ_a) do compacto, $\rho_a = m/V_c$, onde V_c é o volume do compacto, dado por,

$$V_C = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot L \quad (\text{II.6})$$

onde,

$$L = L_0 - x \quad (\text{II.7})$$

sendo x medido diretamente no gráfico, carga x deslocamento (fig.2.12 e 2.13). O valor para densidade aparente do compacto em cada caso é determinado aproximadamente pela seguinte equação,

$$\rho_a = m / \left[\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot L \right] \quad (\text{II.8})$$

Portanto, tomando-se a razão ρ_a/ρ_t , obtemos a densidade relativa do compacto durante os estágios de compactação, os quais estão tabulados nas tabelas 2.6 e 2.7 para as duas amostras estudadas, Ta e Nb57%Ta, respectivamente.

A partir dos dados das tabelas 2.6 e 2.7 foram traçados os gráficos apresentados nas figuras 2.14 e 2.15, densidade relativa versus logaritmo da pressão ($\rho_R \times \log P$), para as amostras Ta e Nb57%Ta, respectivamente.

Observando as figuras 2.14 e 2.15, pode-se ver que elas são praticamente iguais apresentando dois segmentos de reta, onde ponto de inflexão para cada caso corresponde ao início de deformação plástica nos pontos de contato interpartícula. O valor da pressão no ponto de inflexão em ambos os casos é aproximadamente 95MPa. Este resultado demonstra que o pó ATR-NbTa tem comportamento similar durante o processo de compactação.

Além do mais, as figuras 2.14 e 2.15 apresentam o comportamento comum dos pós metálicos durante a compactação /19,20/, sendo que, para pressões inferiores ao ponto de inflexão da reta, a compactação é controlada basicamente pelo processo de rearranjo das partículas e pela fricção partícula-partícula. Para pressões acima do valor daquele ponto de inflexão, as forças de interação interpartículas nos pontos de contatos se tornam suficientemente altas para deformá-las plasticamente, portanto a compactação do pó nesta região de pressão é controlado pelas deformações elásticas das partículas, resultando em um forte amarramento mecânico das partículas no compacto.

Escolha da Pressão de Compactação das Amostras de Trabalho - Pelo resultado precedente ficou comprovado que as partículas do pó ATR começam a sofrer deformações plásticas durante a compactação, para

pressões acima de aproximadamente 95MPa.

Uma vez que o objetivo deste trabalho é obter um sinterizado poroso, em princípio a pressão de compactação aplicada deveria ser inferior a 95MPa. Entretanto, talvez devido ao acabamento da superfície interna da matriz empregada (fig. 2.11) foi observado que para pressões inferiores ou da ordem de 100 MPa, as amostras apresentaram baixa resistência mecânica ao manuseio, quando não ocorria fratura mecânica durante o estágio de ejeção da matriz.

Portanto, devido a esses problemas e observando as tabelas 2.6 e 2.7, vê-se que para pressões entre 80 e 160 MPa a densidade relativa varia muito pouco, ou seja, a porosidade é pouco influenciada neste intervalo de pressão. Como base nessas informações, tomou se a decisão de aplicar pressão de 150 MPa para compactação das amostras trabalho, a qual forneceu bons resultados e eliminou o problema de quebra frequente dos compactos.

Na verdade esse problema pode ser otimizado através do emprego de matrizes mais adequadas além do uso de lubrificantes. Na fabricação de condensadores de Ta são usadas pressões da ordem de 5 MPa com lubrificantes e matrizes especiais, que serão discutidos no Capítulo V.

Tabela 2.1 - Classificação granulométrica do pó ATR produzido por pilão-Nb.

Mesh	(-50+80)	(-80+100)	(-100+200)	(-200+325)	(-325+400)	(-400)
Peso (%)	65	5	13	8,5	0,5	8

Tabela 2.2 - Valores estimados (Eq.II.5) para a concentração final (\bar{C}) do Al após tratamento térmico 1700°C/45 min., do pó ATR (-4 mesh)

Amostra	Concentração inicial C_0 - (%pAl)	Concentração final \bar{C} - (%pAl)
Nb	6,2	3,08
Nb18%Ta	8,85	3,76
Nb33%Ta	11,50	4,35
Nb46%Ta	11,87	4,05
Nb57%Ta	13,04	4,09
Nb80%Ta	15,01	3,94
Ta	18,97	4,25

Tabela 2.3 - Resultados da análise química do pó ATR original e após tratamento térmico 1700°C/45 min.

	ATR original		Após tratamento térmico	
	Al sol. (%)	Al ins. (%)	Al sol. (%)	Al ins. (%)
Nb	6,2	0,01	3,08	0,90
Nb18%Ta	8,85	0,10	7,75	0,90
Nb33%Ta	11,50	0,11	10,94	0,33
Nb46%Ta	11,87	0,13	5,48	0,14
Nb57%Ta	13,04	0,12	9,50	0,48
Nb80%Ta	15,01	0,12	9,00	0,09
Ta	18,97	0,19	12,07	0,09

Tabela 2.4 - Valores da densidade teórica (ρ_t) e valores estimados para as massas (M) dos pões a serem compactadas.

AMOSTRAS	Nb_3Al	$(\text{Nb}18\%\text{Ta})$ Al_2	$(\text{Nb}33\%\text{Ta})$ Al_2	$(\text{Nb}46\%\text{Ta})$ Al_2	$(\text{Nb}57\%\text{Ta})$ Al_2	$(\text{Nb}80\%\text{Ta})$ Al_2	TaAl_2
ρ_t (g/cm ³)	7,60	8,05	7,42	10,14	8,75	9,78	8,25
M (g)	0,28	0,30	0,28	0,38	0,33	0,36	0,31

Tabela 2.5 - Dados relativos ao teste de compactação das amostras de pão ATR (-400 mesh) de Ta e Nb57%Ta. Onde x é o deslocamento total (cm), L é o comprimento final do compacto (cm), D o diâmetro do compacto (cm), ρ_a a densidade aparente do pão (g/cm³), ρ_r a densidade real (g/cm³), ρ_R a densidade relativa ($\equiv \rho_a/\rho_r$) e m a massa do compacto

PARÂMETROS	X (cm)	L (cm)	D (cm)	ρ_a^* (g/cm ³)	ρ_r (g/cm ³)	ρ_R	m (gr)
Ta	0,210	0,368	0,312	4,95	8,25	0,60	0,2024
Nb57%Ta	0,170	0,440	0,320	5,02	8,75	0,57	0,2156

(*) O cálculo de $\rho_a: \rho_a = \frac{m}{V_{p\tilde{o}}}$, onde $V_{p\tilde{o}} = m/(\pi D^2/4) \cdot L_o$, sendo $L_o = L+X$

Tabela 2.6 - Relação de valores para a pressão P, densidade relativa (ρ_R) e densidade do compacto (ρ_C) para o compacto Ta - ATR

Pressão (MPa)	Log P	ρ_R	ρ_C g/cm ³
10,8	1,03	0,60	4,98
36,1	1,55	0,64	5,31
51,7	1,71	0,66	5,47
75,7	1,88	0,68	5,64
115,4	2,06	0,70	5,81
140,6	2,14	0,72	5,97
166,0	2,22	0,72	5,97
198,3	2,29	0,76	6,30
223,7	2,35	0,76	6,30
284,9	2,45	0,78	6,47
353,4	2,55	0,80	6,64
440,0	2,64	0,80	6,64
479,5	2,68	0,82	6,80
526,6	2,72	0,82	6,80
587,8	2,77	0,86	7,13
645,5	2,81	0,86	7,13
775,4	2,89	0,86	7,13

Tabela 2.7 - Relação de valores para a pressão P , densidade relativa (ρ_R) e densidade do compacto (ρ_C) para o compacto Nb57%Ta - ATR.

Pressão (MPa)	log P	ρ_R	ρ_C (g/cm ³)
3,6	0,55	0,52	4,59
7,2	0,85	0,52	4,60
18,0	1,25	0,54	4,73
28,9	1,46	0,54	4,73
43,3	1,63	0,54	4,73
57,7	1,76	0,57	4,99
72,1	1,85	0,57	4,99
101,0	2,00	0,58	5,12
115,4	2,06	0,60	5,25
122,6	2,08	0,61	5,38
129,8	2,11	0,62	5,38
151,5	2,18	0,63	5,51
169,5	2,23	0,63	5,51
205,6	2,31	0,64	5,65
230,8	2,36	0,64	5,65
252,8	2,40	0,66	5,78
281,3	2,45	0,66	5,78
342,6	2,53	0,67	5,91
375,1	2,57	0,67	5,91
414,7	2,61	0,60	6,04
458,0	2,66	0,69	6,04
494,1	2,69	0,70	6,17
544,6	2,73	0,70	6,17
660,0	2,82	0,73	6,43
735,7	2,86	0,73	6,43
793,4	2,90	0,73	6,43

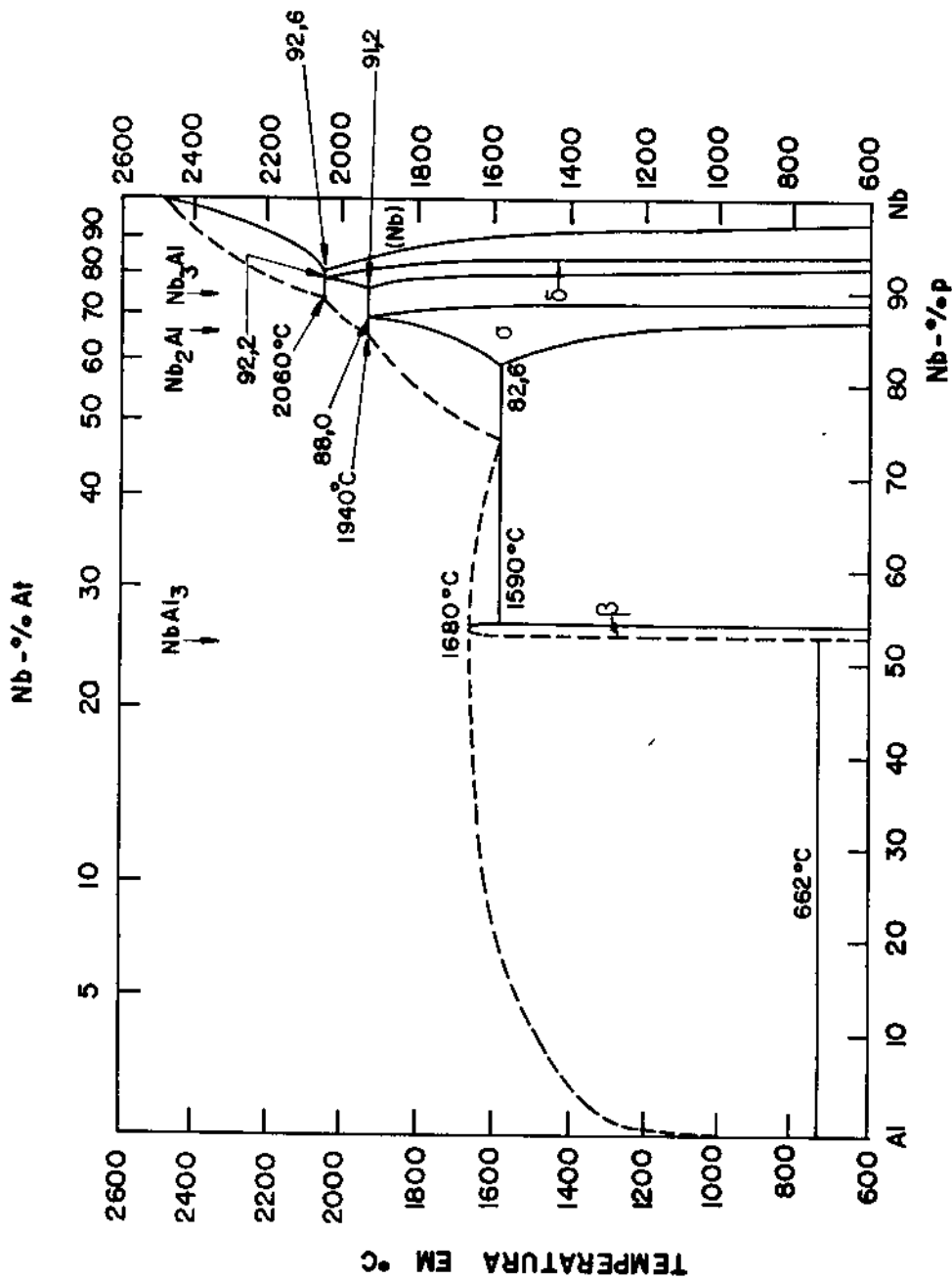


FIG. 2.1 - DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA Nb - Al

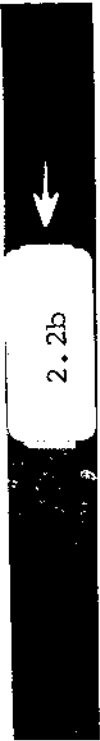
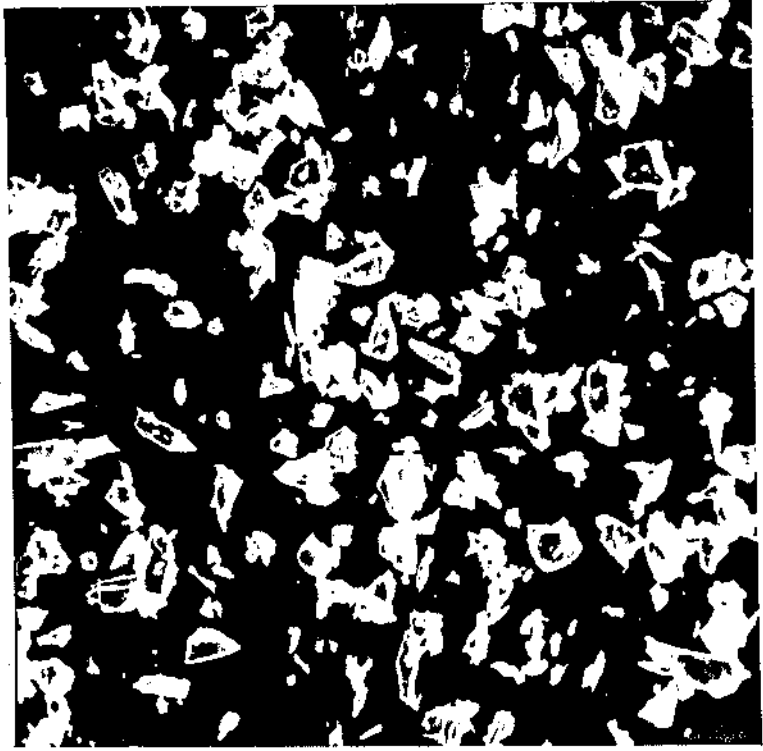
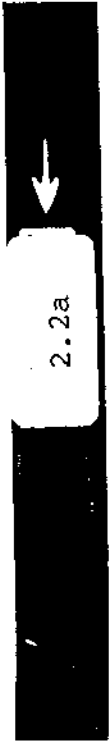




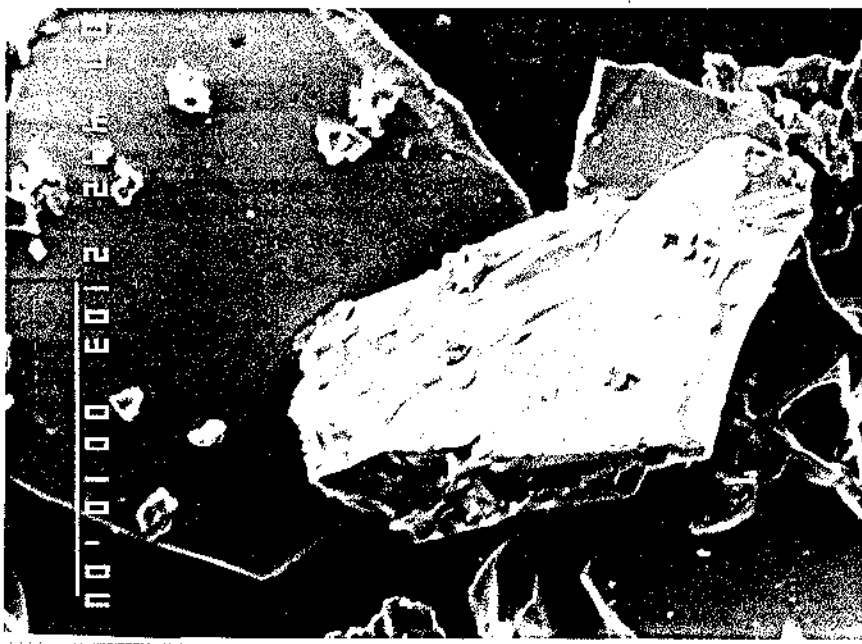
Fig. 2.2 - Imagem de elétrons secundários (MEV) de partículas típicas do pó e Ta-ATR produzido por cominuição em moinho tipo pilão, em ampliações de (a) 450x; (b) 1800x; (c) 4500x.



2.3a

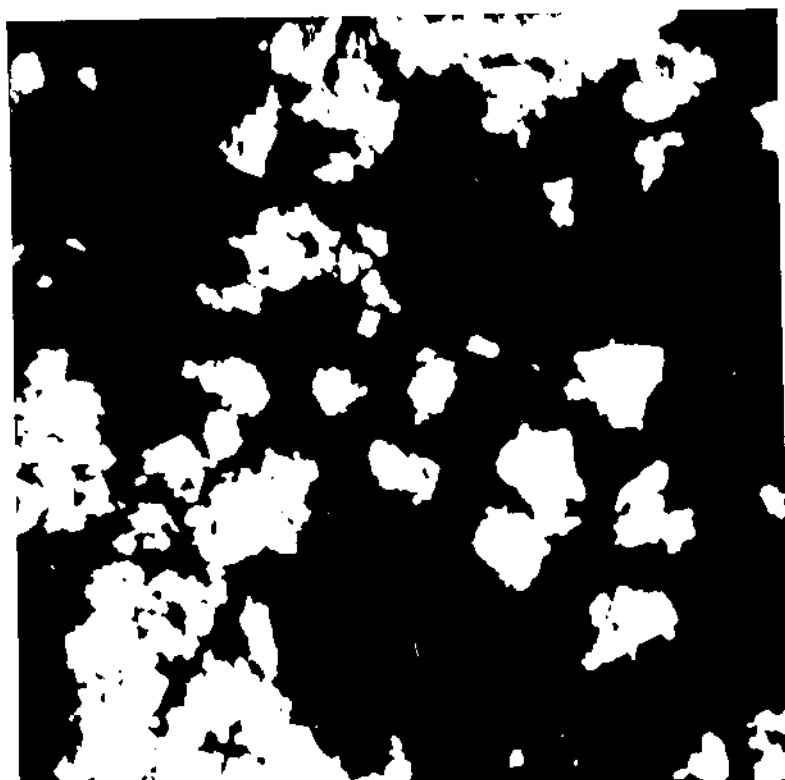
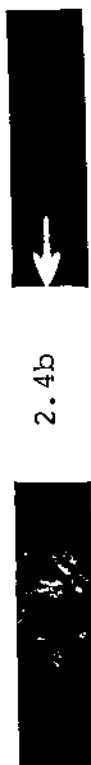
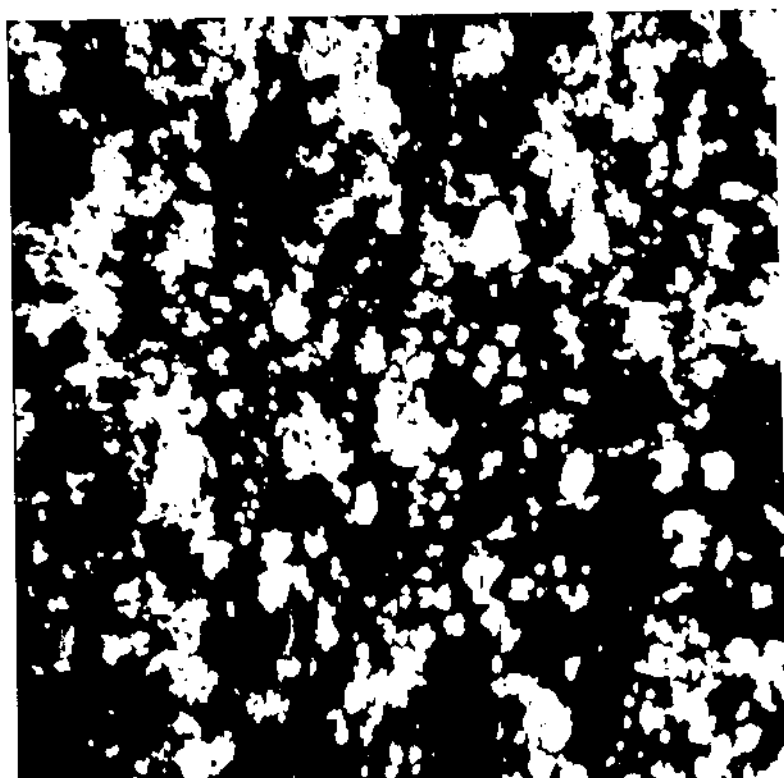
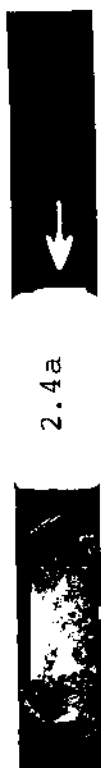


2.3b



2.3c

Fig. 2.3 - Imagem de elétrons secundários (MEV) de partículas típicas do pó da liga Nb46%Ta-ATR produzido por cominuição em moinho tipo pilão, em ampliações de (a) 440x; (b) 1500x; (c) 4400x.



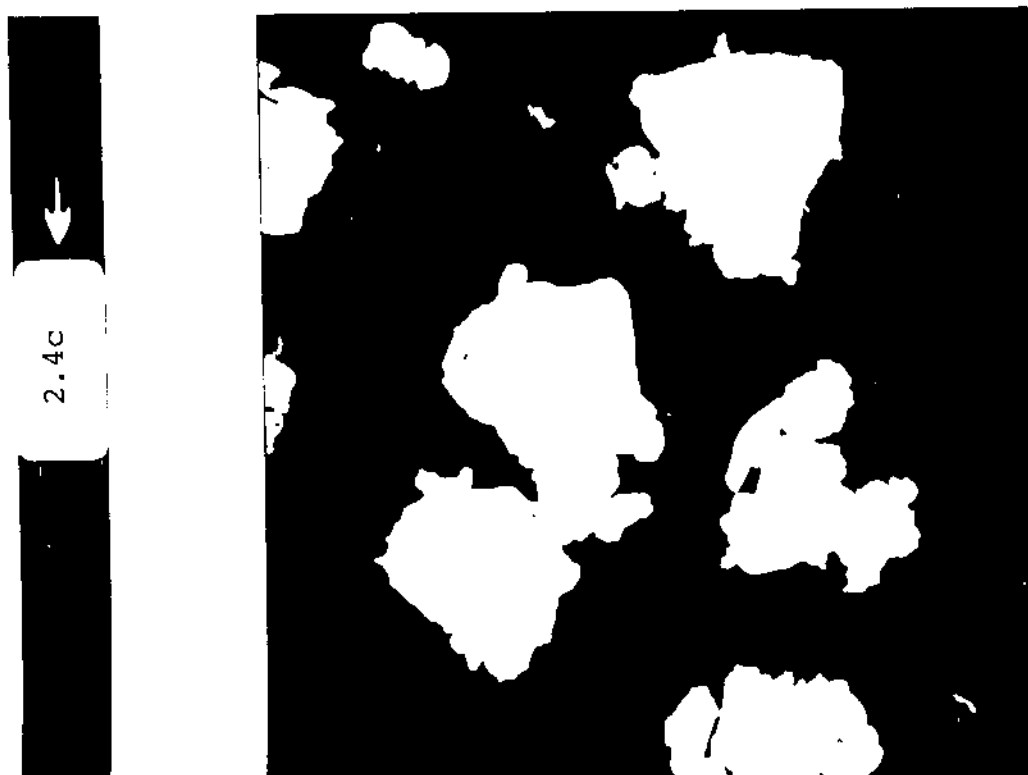


Fig. 2.4 - Imagem de elétrons secundários (MEV) de partículas típicas do pó de Ta-ATR tratado termicamente a $1700^{\circ}\text{C}/45$ min., em ampliações de: (a) 450x; (b) 1800x; (c) 4500x.

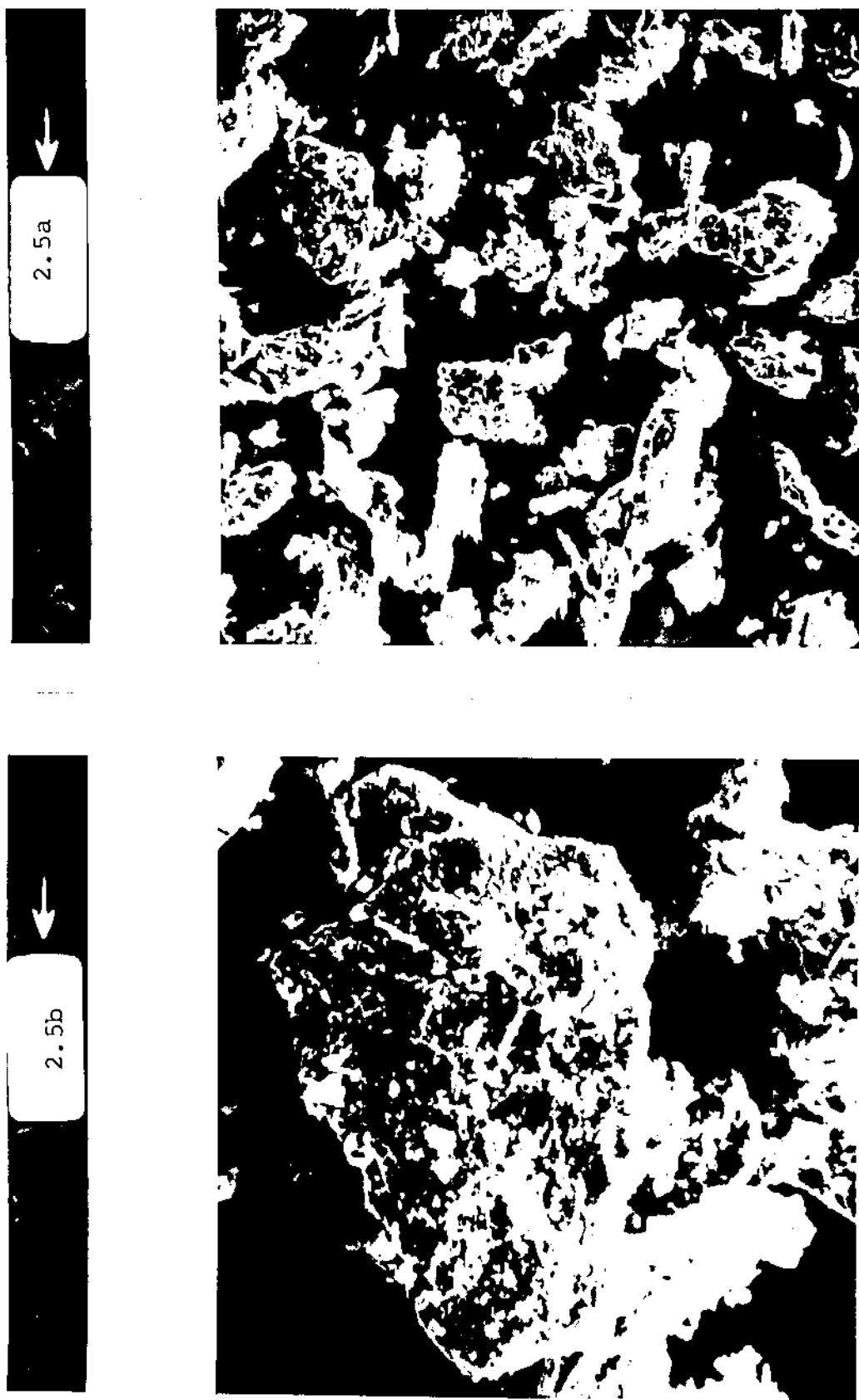
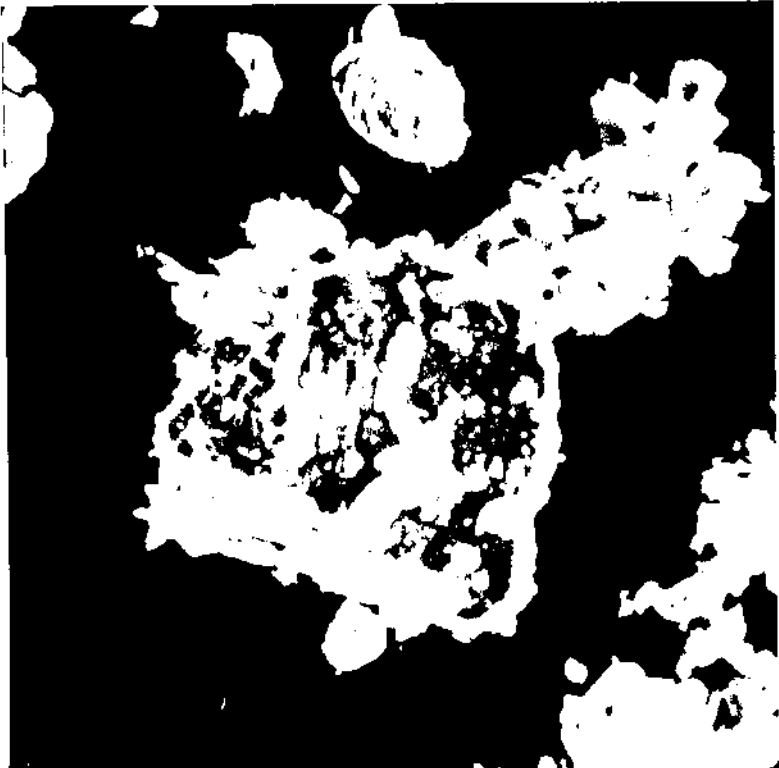
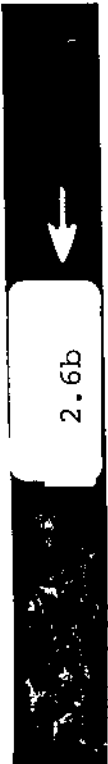
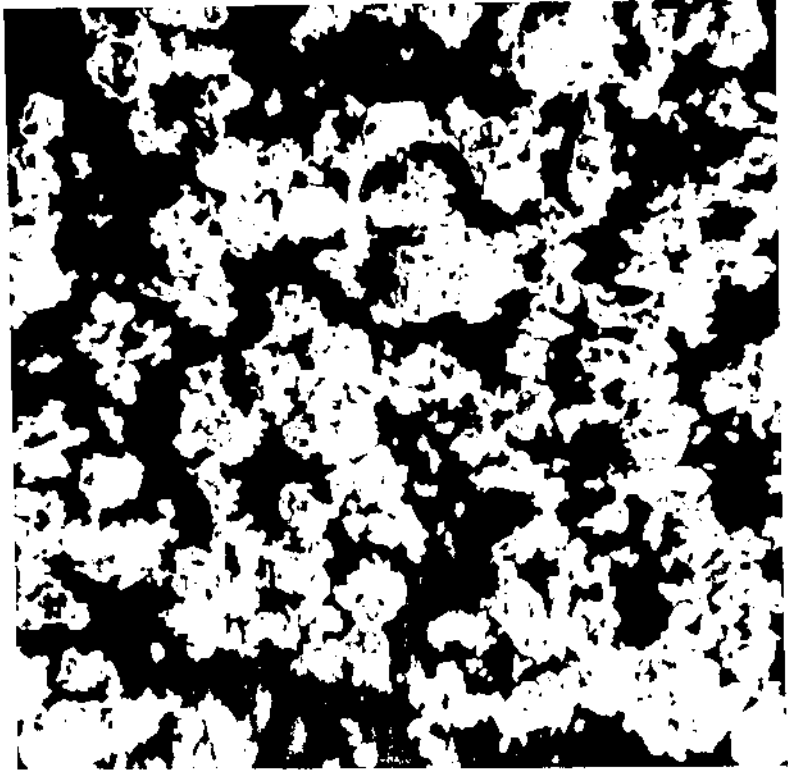
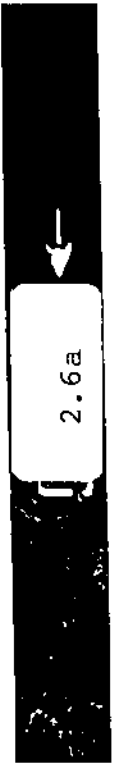


Fig. 2.5 - Imagem de elétrons secundários (MEV) de partículas típicas do pó de Nb-ATR tratado termicamente a $1700^{\circ}\text{C}/45\text{ min.}$, em ampliações de: (a) 450x; (b) 1800x.



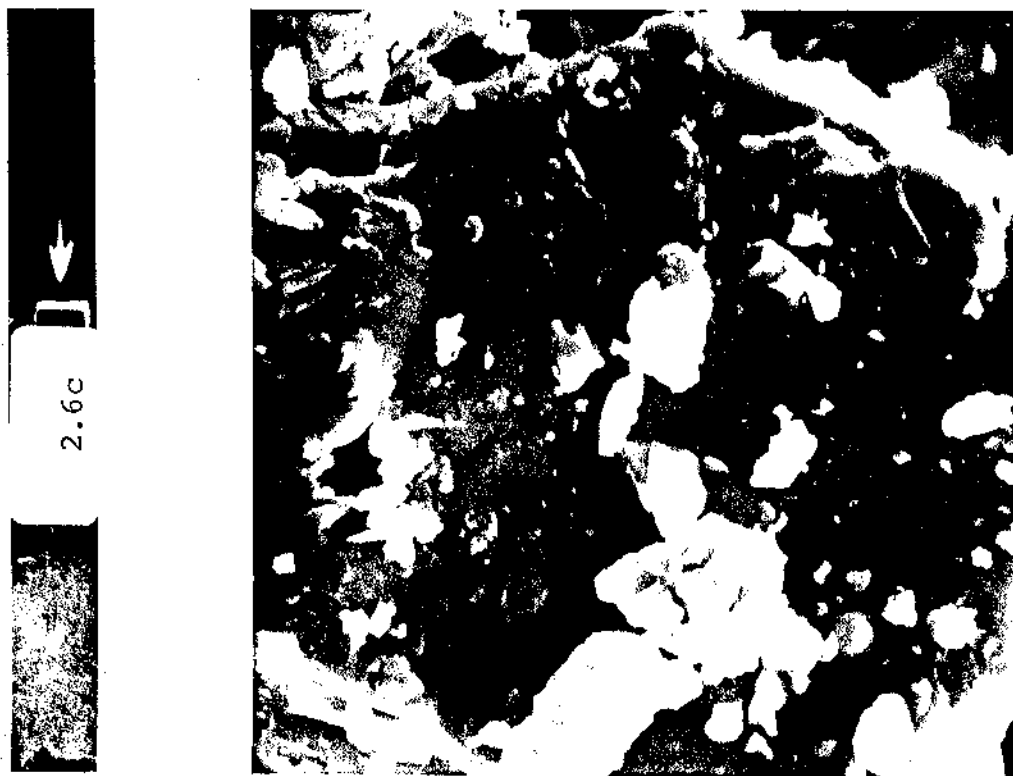
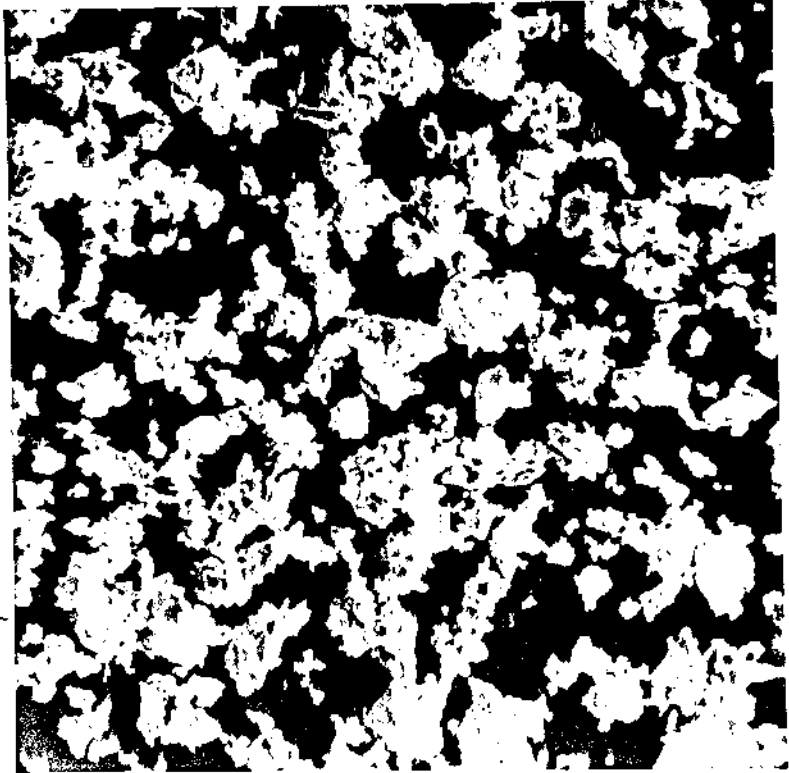
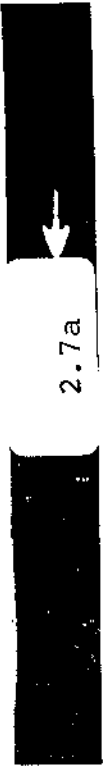


Fig. 2.6. - Imagem de elétrons secundários (MEV) de partículas típicas do pó da liga Nb18%PeTa-ATR, tratado termicamente a 1700^oC/45 min., em ampliações de: (a) 450x; (b) 1800x; (c) 4500x.



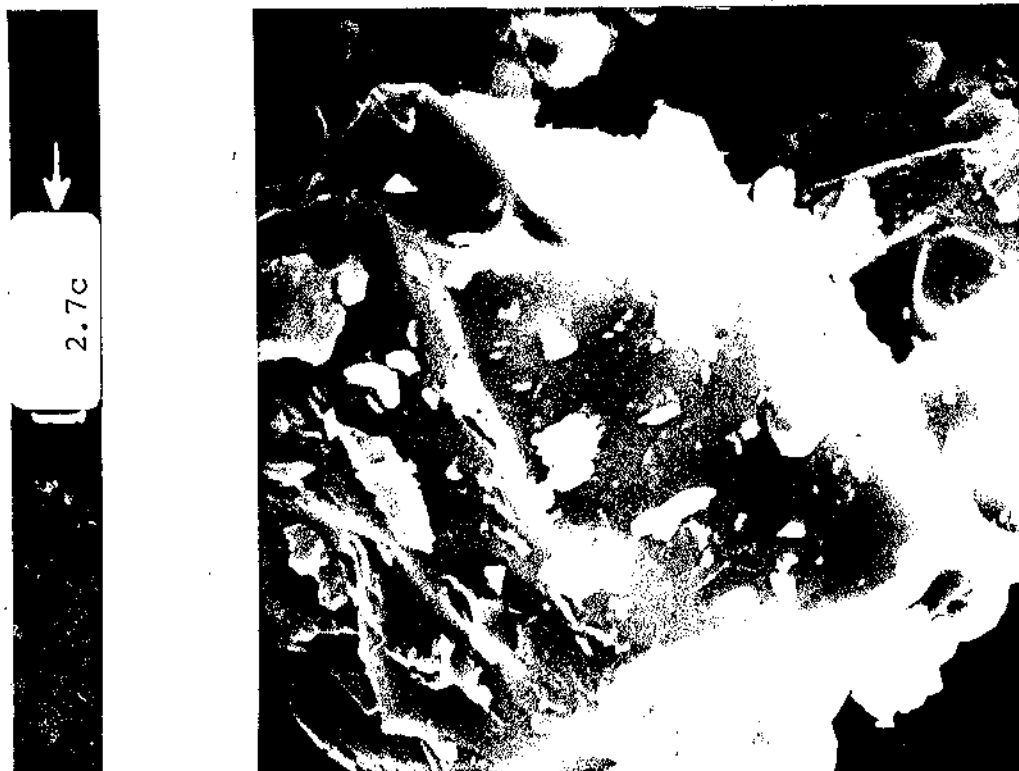
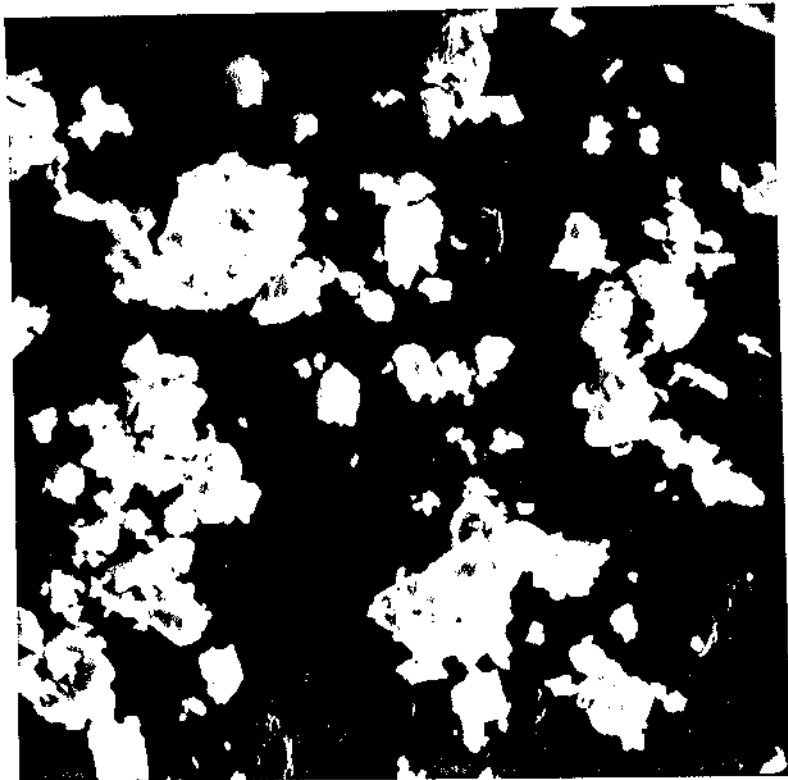
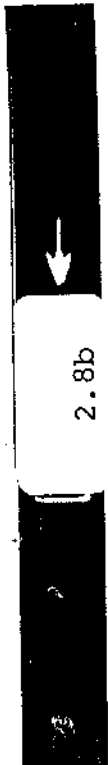
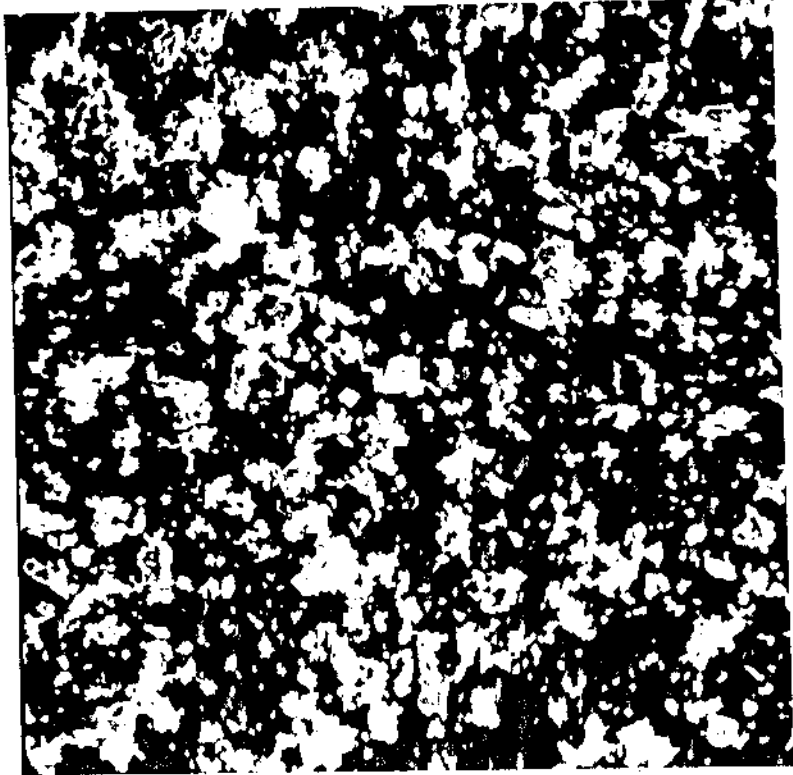


Fig. 2.7 - Imagem de elétrons secundários (MEV) de partículas típicas do pó da liga Nb33%PeTa-ATR, tratado termicamente a $1700^{\circ}\text{C}/45$ min., em ampliações de: (a) 450x; (b) 1800x; (c) 4500x.



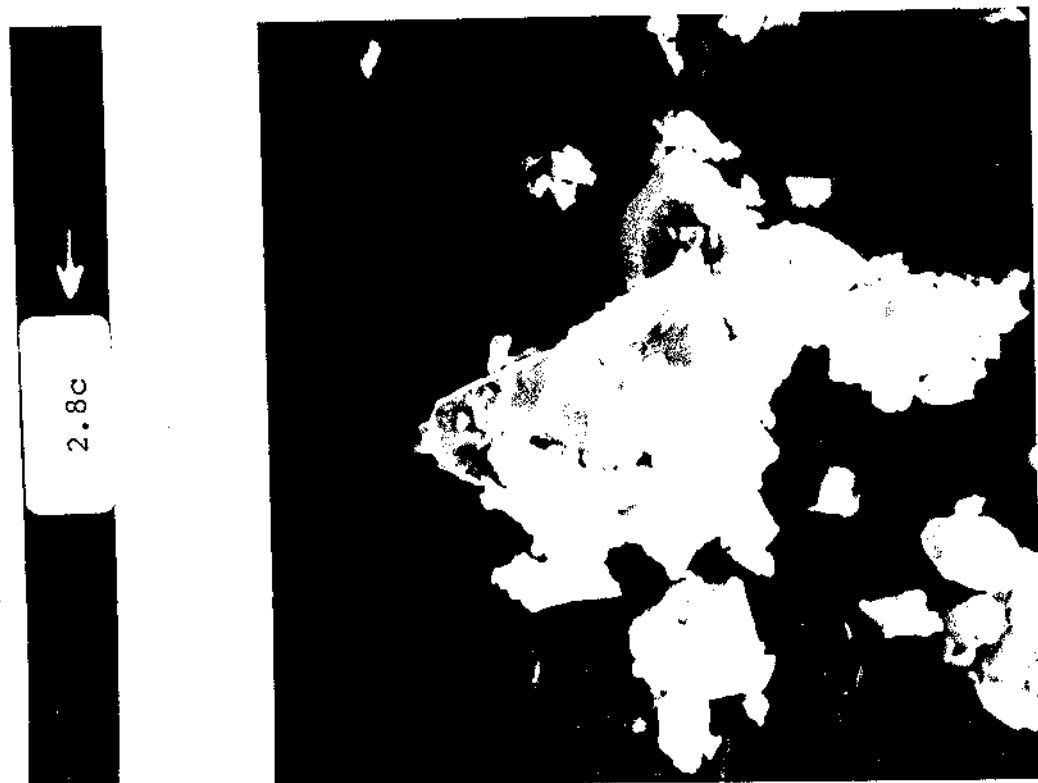
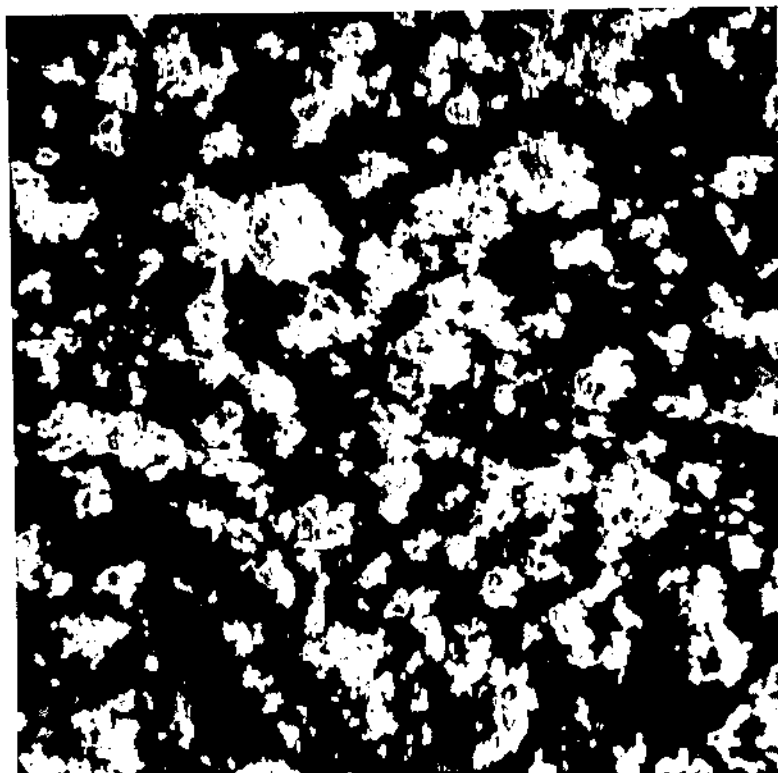
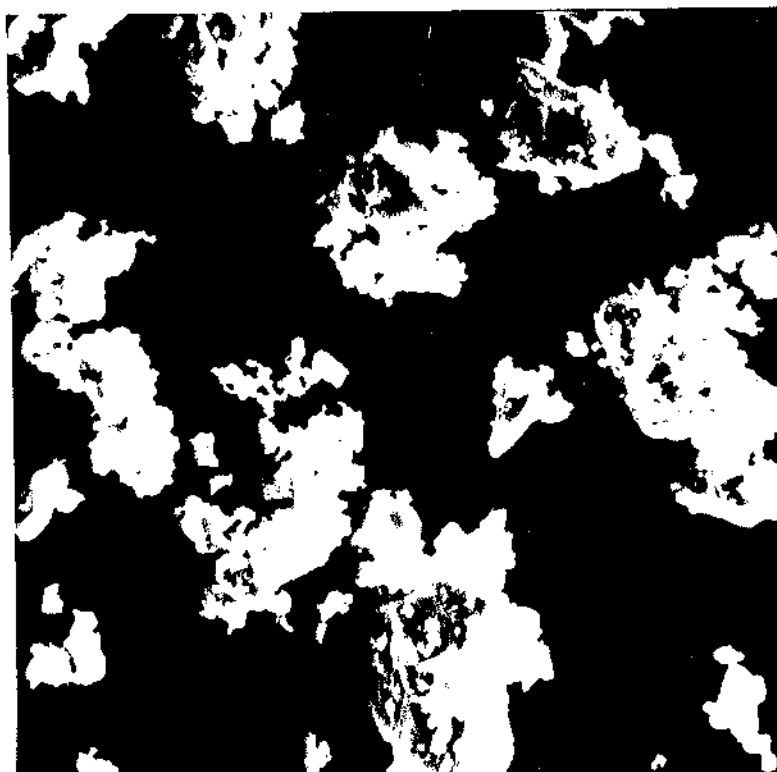


Fig. 2.8 - Imagem de elétrons secundários (MEV) de partículas típicas do pó da liga Nb46%PeTa-ATR, tratado termicamente a $1700^{\circ}\text{C}/45$ min., em ampliações de: (a) 450x; (b) 1800x; (c) 4500x.

2.9a



2.9b



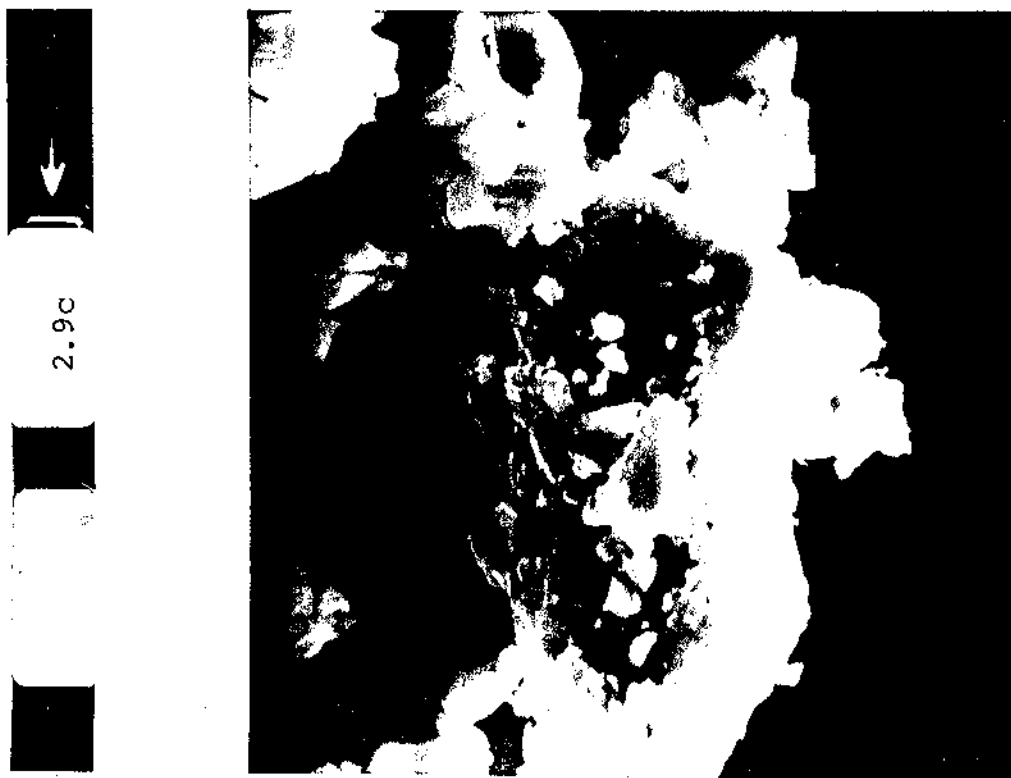
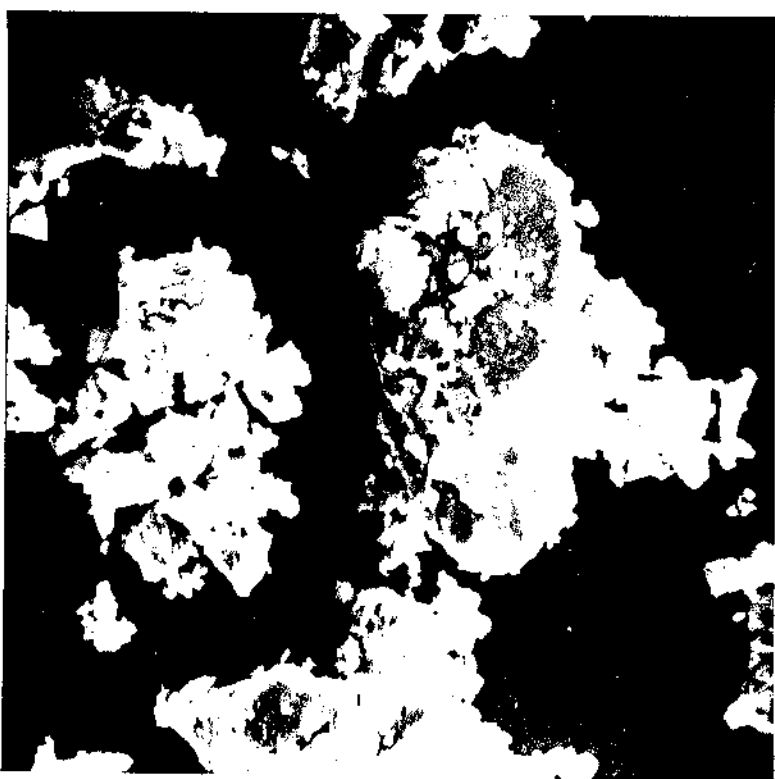
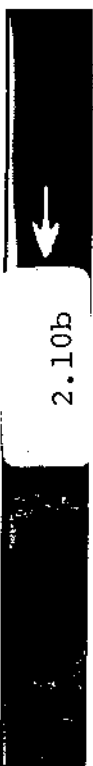
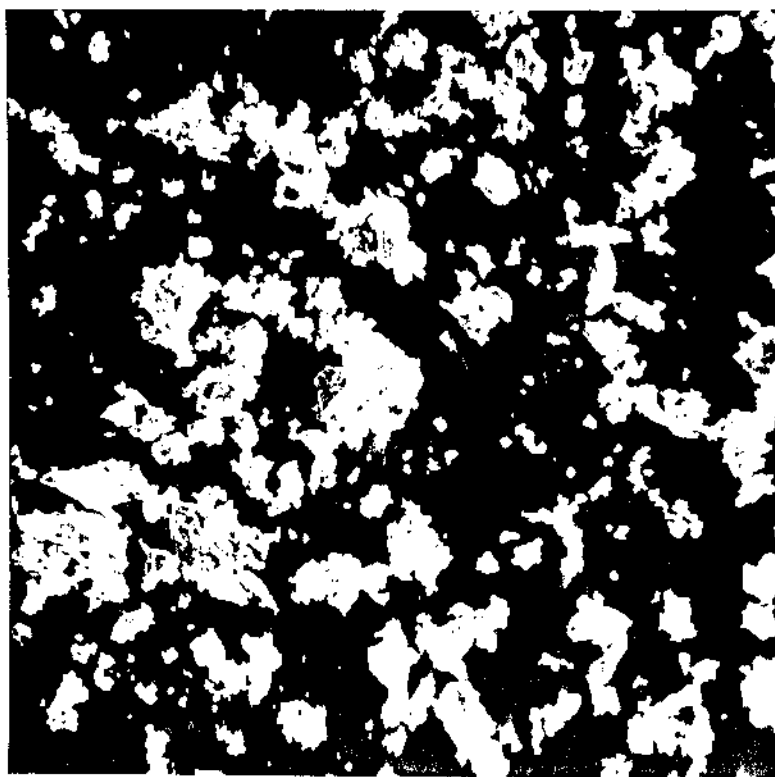
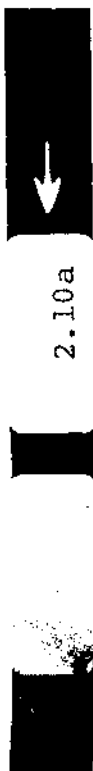


Fig. 2.9 - Imagem de elétrons secundários (MEV) de partículas típicas do pó da liga Nb57%PeTa-ATR, tratado termicamente a $1700^{\circ}\text{C}/45$ min., em ampliações de: (a) 450x; (b) 1800x; (c) 4500x.



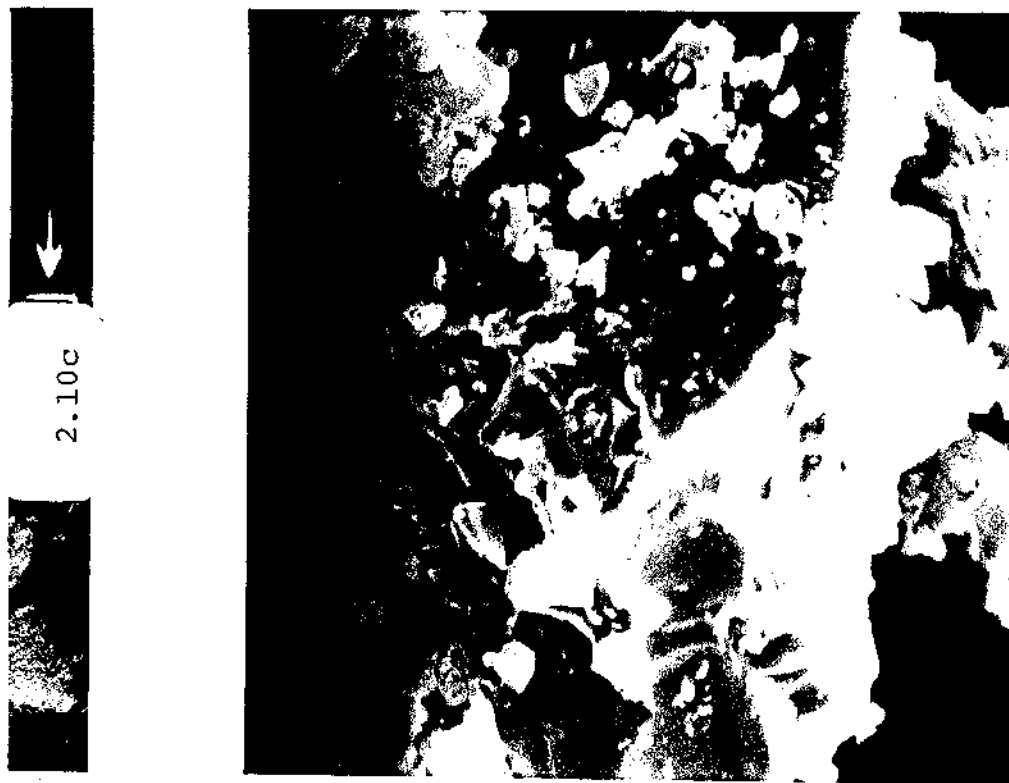
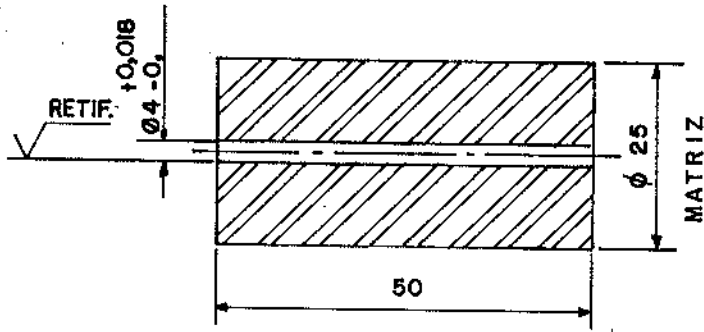
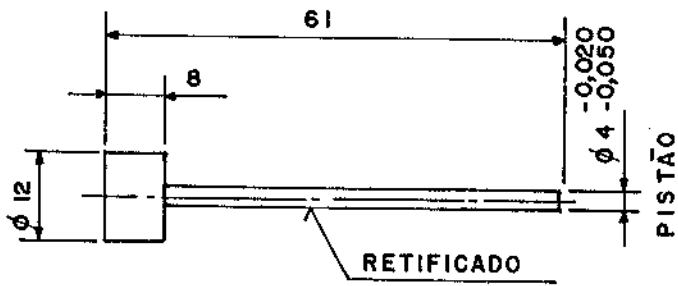


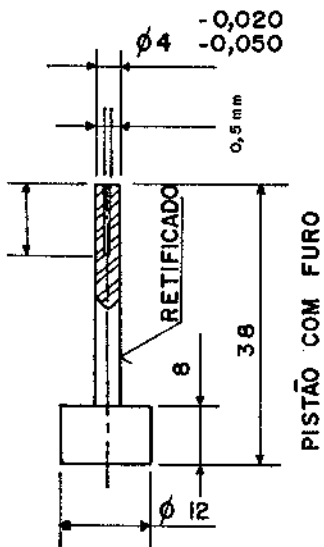
Fig. 2.10 - Imagem de elétrons secundários (MEV) de partículas típicas do pó da liga Nb80%PeTa-ATR, tratado termicamente a 1700°C/45 min., em ampliações de: (a) 450x; (b) 1800x; (c) 4500x.



1



2



3

FIG. 2.11 - MATRIZ E PISTÕES DE COMPACTAÇÃO

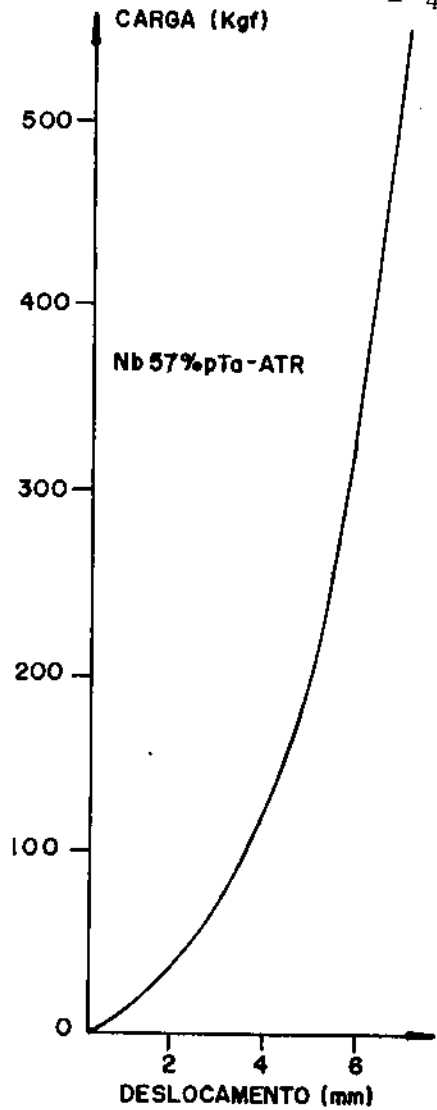
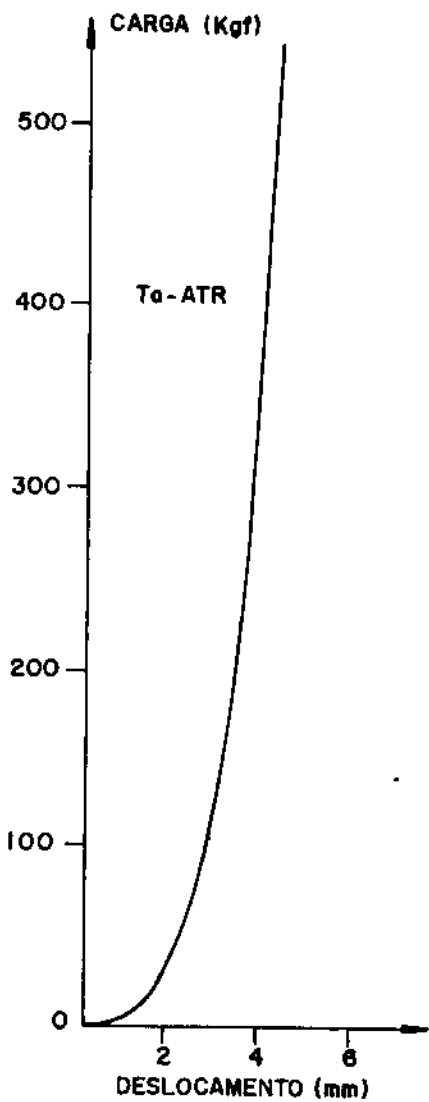


FIG. 2.12 - CARGA DE COMPACTAÇÃO VERSUS DESLOCAMENTO DO PISTÃO, AMOSTRA Ta-ATR (-400 mesh).

FIG. 2.13 - CARGA DE COMPACTAÇÃO VERSUS DESLOCAMENTO DO PISTÃO, AMOSTRA Nb57%pTa (-400 mesh).

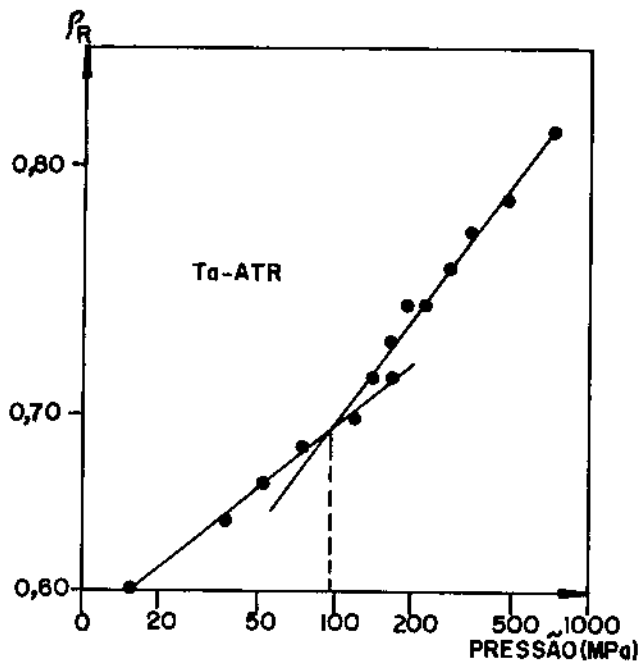


FIG. 2.14 - DENSIDADE RELATIVA VERSUS PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO, AMOSTRA Ta-ATR (-400 mesh).

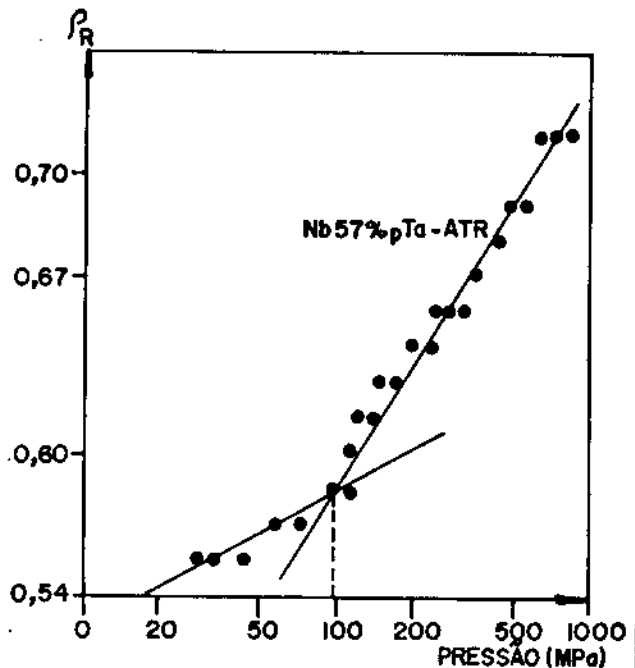


FIG. 2.15 - DENSIDADE RELATIVA VERSUS PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO, AMOSTRA Nb 57 % pTa (-400 mesh).

CAPÍTULO III

SINTERIZAÇÃO DO PÓ ATR

III.1 - INTRODUÇÃO

Como está discutido no apêndice I, a sinterização é um processo cuja força motriz advém da redução da área superficial específica do compacto. Portanto, quanto mais irregulares e rugosas são as partículas do compacto maior energia terá o estágio inicial da sinterização. Quando o objetivo é obter um sinterizado denso, por exemplo, peças estruturais, alguns parâmetros como, densidade aparente (pó), densidade verde (compacto), superfície específica do pó, temperatura e tempo de sinterização são tratados opostamente de quando o objetivo final é um sinterizado poroso.

A forma, o tamanho, a distribuição de tamanho e a área superficial específica das partículas do pó, bem como a pressão de compactação (fixados o tempo e a temperatura) tem influência marcante na sinterização, além daquelas propriedades inerentes ao tipo de material. A densidade aparente do pó além de estar relacionada diretamente ao material constituinte do pó ela é influenciada pela forma, tamanho, distribuição de tamanho e superfície específica do pó. A densidade verde além de depender da densidade aparente ela é fortemente dependente da pressão de compactação. A superfície específica do pó que tem relação com a forma, tamanho, distribuição de tamanho e porosidade superficial das partículas, pode ser modificada durante o processamento do pó e especialmente este último parâmetro foi que teve maior influência no caso em pauta. Como foi visto no Capítulo anterior, durante o tratamento térmico do pó ATR.

Portanto, nos experimentos de sinterização existe uma variedade muito grande de parâmetros os quais devem ser bem conhecidos para que o processo de sinterização seja bem controlado e descrito em função desses parâmetros.

Os experimentos desenvolvidos neste trabalho objetivam a obtenção de sinterizados porosos de Nb, Ta e compostos NbTa obtidos da redução aluminotérmica (ATR) dos óxidos desses elementos.

Os processos empregados na preparação das amostras para sinterizar foram descritas no Capítulo anterior e sumarizados

na figura 1.3.

A escolha dos produtos ATR para serem processados pela metalurgia do pó promete ser uma técnica altamente viável e com sensível redução dos custos de produção. A viabilidade desta técnica para produzir material denso de Nb a partir do Nb-ATR já foi comprovada pelo autor /1/. Neste capítulo apresentamos os resultados para a produção de materiais porosos desses materiais, onde em tese, o teor inicial de Al no produto ATR é utilizado para provocar o aumento da área superficial específica do pó, por efeito Kirkendall, através da difusão e conseqüente evaporação do Al das partículas do pó durante o processo de tratamento térmico a vácuo.

A produção do pó de Nb e Ta com alta superfície específica tem como principal aplicação a fabricação de capacitores eletrolíticos desses materiais, como relata a literatura /2/, 70% dessa demanda é satisfeita hoje pelo pó de Ta produzido pelo processo de redução com sódio (fig. 1.3), resultando em um pó de alta carga específica (CV/g) na faixa entre 8.000 e 22.000 CV/g. Uma fração pequena de condensadores com especificações militares são produzidos por hidrogenação, moagem, desidrogenação de Ta refinado por F.E. A carga específica deste pó está na faixa de 2.000 a 7.000 CV/g.

O caminho alternativo proposto neste trabalho mostra uma sensível redução nos custos de produção do pó além de resultar em um pó de alta carga específica.

Neste Capítulo são descritos os resultados obtidos do processo de sinterização para a contração linear ($\Delta L/L_0$, em %), área superficial específica ($\Delta S/S_0$, em %), traçados em função, da temperatura de sinterização (T_s , em °C), do tempo de sinterização (t_s , em min.) e da concentração de Ta na liga (%pTa).

III.2 - ARRANJO EXPERIMENTAL

No Capítulo anterior apresentamos todo o processo de caracterização e preparação das amostras para sinterizar, como também na última seção daquele Capítulo foi desenvolvido um estudo sobre compactação para prensagem uniaxial em matriz cilíndrica de aço (figura 2.11). Os resultados demonstraram que a partir de 100 Mpa é que começa a haver deformações das partículas. As amostras sinteri

zadas neste trabalho foram compactadas conforme esquema mostrado na figura 1.3 no ítem sobre compactação. A escolha da pressão de 150 MPa foi determinada para dar um compacto que não deforme ou quebre pelo manuseio e ter densidade relativamente baixa para resultar num sinterizado poroso. Para estes materiais quando o objetivo é obter um material denso aplica-se pressões da ordem de 800 MPa.

O processo de sinterização dos compactados foi efetuado em forno resistivo a vácuo. O elemento resistivo (barquinha) empregado foram folhas laminadas de Nb. Em todas as isotermas de sinterização a pressão no forno foi inferior a 5×10^{-5} Torr. As temperaturas de sinterização (isotermas) trabalhadas foram as seguintes: 1300° , 1400° , 1500° , 1600° , 1700° e 1800° C. Os tempos de sinterização (duração de cada isoterma) foram de 15, 30 e 60 min.

As medidas de contração linear ($\Delta L/L_0$) foram obtidas através da medida de dimensão do compacto tomados com micrômetro antes e depois do processo de sinterização. As medidas de área superficial foram obtidas através de medidas de capacitância (descrita no próximo Capítulo), dividindo-se este valor pelo peso da amostra obtém-se a área superficial específica (S_p , em cm^2/g). Traçado o gráfico S_p em função da temperatura de sinterização, pode-se inferir o valor de S_0 , área superficial específica do compacto não sinterizado. Deste modo é levantado o parâmetro de "redução de área superficial específica" ($\Delta S/S_0$).

III.3 - RESULTADOS

A fig. 3.1 mostra o resultado da contração linear ($\Delta L/L_0$) em função da temperatura para tempo de sinterização de 30 min. Todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento e exibiram o mesmo valor $\Delta L/L_0$ em torno do valor médio apresentado na figura. A figura 3.2 mostra esses mesmos resultados para os compostos, Nb46%Ta e Nb80%Ta, respectivamente.

A figura 3.3 mostra o gráfico da contração linear ($\Delta L/L_0$) em função do tempo de sinterização para a isoterma de 1600° C. E na figura 3.4 é mostrado o comportamento da contração linear em função da concentração do Ta (%Ta) para os vários compostos NbTa.

Nas figuras 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11 são mostrados, as variações da área superficial específica (S_p) e a redu-

ção de área superficial específica ($\Delta S/S_0$) em função da temperatura de sinterização para o conjunto de todas as amostras estudadas.

A medida de área efetiva foi feita através de medida de capacitância do sinterizado anodizado, onde o valor de A é dado pela equação $A = CX/\epsilon\epsilon_0$, sendo C a capacitância medida na ponte, X a espessura do filme, ϵ a constante dielétrica do filme e ϵ_0 a constante dielétrica relativa do vácuo. A figura 3.12 mostra a área superficial específica em função da concentração de Ta nos compostos para três diferentes temperaturas de sinterização 1500, 1600 e 1700°C. Na figura 3.13 a área superficial específica é traçada em função do tempo de sinterização para a isoterma de sinterização de 1600°C. Na figura 3.14 a redução de área superficial específica ($\Delta S/S_0$) é traçada versus a contração linear ($\Delta L/L_0$). Em geral desses gráficos informações podem ser tiradas sobre o mecanismo de sinterização. Para determinar especificamente o mecanismo de sinterização do processo, na figura 3.15 são traçadas $\Delta S/S_0$ (esquerda) e $\log(\Delta S/S_0)$ (direita) em função do tempo de sinterização. E na figura 3.16 é apresentado o gráfico da redução de área superficial específica em função da concentração do Ta (%pTa) para as amostras sinterizadas a 1600°C durante 30 minutos.

No sentido de observar a evolução da microestrutura dos sinterizados as figuras 3.17 e 3.23 mostram fotografias obtidas das amostras metalográficas com ampliação 500 vezes, para todas as amostras, Nb, Nb18%pTa, Nb33%pTa, Nb46%pTa, Nb57%pTa e Ta, sinterizadas entre 1300°C e 1800°C, para tempo de sinterização de 30 minutos.

Finalmente, no sentido de acompanhar com mais detalhes os estágios dos processos de sinterização, as figuras 3.24 até 3.27 mostram uma sequência de fotografias em várias ampliações obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para o composto Nb46%pTa sinterizadas nas temperaturas de 1300, 1400, 1500 e 1600°C, respectivamente, com tempo de duração de cada isoterma de 30 minutos.

III.4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Dos resultados apresentados no item anterior nota-se (fig. 3.1) que para três temperaturas de sinterização mais baixas (1300-1500°C) não ocorre densificação, onde $\Delta L/L_0 \sim 0$. O baixo grau de sinterização nessas temperaturas pode ser observado também

nas figuras 3.17 - 3.23, pela microestrutura reveladas nas fotografias metalográficas para essas respectivas temperaturas de sinterização. A partir de 1600°C , $\Delta L/L_0$ começa a crescer significativamente, como também pode ser observado nas figuras 3.17 - 3.23 para $T_s = 1600^{\circ}\text{C}$. O efeito do tempo sobre a contração linear, fig.3.3, é significativo, se tornando mais marcante à temperaturas elevadas, contribuindo para o crescimento do pescoço interpartícula. Esta observação é bem exemplificada nas figuras 3.23b e 3.23c para $T_s = 1600^{\circ}\text{C}$ e tempos de sinterização de 15 a 60 min., respectivamente. Todavia, como mostra a fig. 3.4, $\Delta L/L_0$ praticamente não varia com a concentração de Ta.

A área superficial específica (S_p) e a redução de área superficial específica ($\Delta S/S_0$), tem comportamento similar em função da temperatura de sinterização, como pode ser visto nas fig. 3.5 - 3.11, para todas as amostras. Todavia observa-se que os compostos de composição intermediária, principalmente o Nb46%Ta apresentam menor redução de área superficial específica em relação às amostras ricas em Nb e aquelas ricas em Ta. Além do mais as amostras apresentam maior redução de área superficial específica entre as temperaturas de 1500 e 1600°C . Este efeito é notório quando comparamos as fotografias da microestrutura (fig. 3.17 - 3.23) para estas duas temperaturas.

O resultado apresentado na fig. 3.12 (S_p x %Ta) nota-se que as amostras de composição intermediária produz área superficial específica maior que aquelas ricas em Nb ou em Ta. Este resultado é importante porque, por este ponto de vista (maior superfície) é vantajoso substituir até da ordem de 50% o Ta pelo Nb.

A figura 3.13 mostra a área superficial específica em função do tempo de sinterização e como pode ser observado a mesma cai com o tempo de sinterização. Este efeito ocorre devido o crescimento dos pescoços interpartícula e pode também ser observado nas figuras 3.23b e 3.23c para o Ta sinterizado a 1600°C .

Voltando a observar a figura 3.1, é notório o salto na densificação que ocorre entre as temperaturas de sinterização de 1500 e 1600°C . Como está comentado no apêndice I, na sinterização de metais o mecanismo de transporte de matéria só ocorre por processo de difusão. Como também é comentado, o processo de difusão superficial não provoca contração linear. Portanto, entre as

temperaturas de 1500 e 1600°C, provavelmente começa a atuar outro mecanismo de sinterização, a difusão por volume.

No sentido de aferir o mecanismo de sinterização na figura 3.14 é traçado o gráfico $\Delta S/S_0$ versus $\Delta L/L_0$ para as amostras Nb46%Ta e Ta onde observa-se uma forte mudança de inclinação da curva entre as temperaturas de 1500 e 1600°C. Esta mudança indica que a partir da temperatura de 1600°C um novo mecanismo de sinterização começa a atuar. Para identificar esse mecanismo a fig. 3.15 mostra o gráfico (eixo vertical a direita) de $\log(\Delta S/S_0)$ em função do tempo de sinterização em minutos. Como discutido no apêndice I a eq. I.34.b relaciona a redução de área superficial específica com o tempo de sinterização pela seguinte equação,

$$\left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)^\gamma \propto t \quad \gamma = \frac{\Delta \log(t)}{\Delta \log(\Delta S/S_0)}$$

Portanto o valor de γ pode ser inferido pelo inverso da inclinação da reta da fig. 3.15 ($\log \frac{\Delta S}{S_0} \times t$), para a amostra de Ta sinterizada a 1600°C. Considerando os pontos em $t_1 = 15$ min., $(\Delta S/S_0)_1 = 0.31$ e $t_2 = 30$ min., $(\Delta S/S_0)_2 = 0.41$, obtemos

$$\gamma = \frac{\log(30) - \log(15)}{\log(0.41) - \log(0.31)} = 2.5$$

Comparando esse valor de $\gamma = 2.5$ com os valores relacionados na tabela III, /3/ do apêndice I, identifica-se o mecanismo de sinterização como ocorrendo, através do processo de "difusão por volume".

Apesar desse modelo ter sido desenvolvido considerando apenas partículas esféricas de mesmo tamanho, o resultado obtido apesar de aproximado pode ser confiável pelas seguintes razões:

- 1º) Sabe-se que para sinterização de metais os únicos mecanismos que atuam são os processos de difusão.
- 2º) Resultados publicados na literatura /4/ sobre sinterização desses metais mostram que para temperaturas inferiores (1200°C) o mecanismo de sinterização ocorre por difusão superficial.
- 3º) e por último, observando a fig. 3.14 conclui-se que

existe o início de um novo mecanismo de difusão para temperatura acima de 1500°C .

Essa conclusão é reforçada tanto pela discussão sobre $\Delta L/L_0 \times T_s$, uma vez que o mecanismo de difusão superficial não provoca densificação ($\Delta L/L_0 \sim 0$ para $T_s = 1300^{\circ}$, 1400° e 1500°C), como também pela fig. 3.14 através das mudanças de inclinação da curva entre 1500° e 1600°C .

Voltando agora para a fig. 3.16 vê-se que os compostos de composição intermediária apresentam menor redução de área superficial específica que os elementos puros sob as mesmas condições de sinterização. Por este resultado significa que a taxa de sinterização do composto é mais baixa do que aquela apresentada pelos elementos puros. Este mesmo resultado foi encontrado durante o processo de tratamento térmico do pó solto de ATR original. Naquele caso os elementos puros apresentaram um grau de sinterização sólida muito superior ao encontrado para os compostos.

Uma explicação para o resultado precedente pode ser inferida através de considerações tomando por base o mecanismo de sinterização, ou seja, o processo de difusão. No caso do composto, a formação do pescoço interpartícula, durante o processo de sinterização ocorre pela difusão de duas espécies diferentes, Nb e Ta, as quais se movem através de um gradiente de potencial químico devido à diferentes tensões superficiais. Talvez a competitividade entre as duas espécies exerçam influência em seus coeficientes de autodifusão, diminuindo assim a taxa de sinterização em relação aos elementos puros. O efeito da distribuição de tamanho de partículas do pó neste caso, não deve ter grande influência porque as amostras tem praticamente a mesma distribuição de tamanho. Segundo Shewmon /6/ impurezas substitucionais (caso do Ta e Nb) influenciam o coeficiente de difusão de metais enquanto que impurezas intersticiais não exercem nenhuma influência. Resultados da literatura /7/, denotam que o teor de oxigênio não influencia o coeficiente de autodifusão do Nb no intervalo de temperatura entre 1600°C e 2400°C . Sabe-se no entanto /1,8,9/ que para temperaturas acima de 1700°C , a presença de óxido de alumínio (Al_2O_3) tem efeito marcante sobre a sinterização do Nb-ATR. Este efeito é provocado pela reação de redução do Al_2O_3 pelo Nb, que ocorre para temperaturas acima ou da ordem de 1800°C , formando a liga Nb_3Al e liberando os sub-óxidos voláteis de nióbio,

NbO e/ou NbO₂. Esse resultado também pode ser previsto observando o diagrama de equilíbrio do sistema Nb-Al, como proposto por Flükiger /10/ e mostrado na fig. 2.1 (Capítulo II).

O efeito do alumínio no processo de sinterização é compartilhado por todas as amostras, sendo portanto mascarado sua influência sobre os resultados. Entretanto, este efeito é marcante sobre a superfície dos grãos como pode ser observado nas figuras 3.24 e 3.26.

Esses resultados de modo geral se ajustam bem quando comparados aos trabalhos desenvolvidos por Krehl /5,11/ onde foram estudados um sistema de ligas NbTa, sendo o pó produzido pela rota de hidrogenação do produto refinado em forno de fusão por feixe eletrônico.

Finalmente, considerando as fotografias obtidas por imagem de elétrons secundários (MEV), figuras 3.24 - 3.27, uma série de informações objetivas e complementares sobre o processo de sinterização desse material podem ser retiradas.

Naquelas figuras, pode-se observar visualmente o efeito da distribuição de tamanho das partículas do pó sobre a porosidade (ou densidade) do sinterizado, figuras 3.24 - 3.26. Neste caso o percentual de partículas pequenas contribuem fortemente para o aumento da densidade do compacto.

Considerando a classificação dos estágios de sinterização (Apêndice I, seção I.2), pode-se concluir que nas temperaturas de 1300, 1400 e 1500°C ocorre apenas o estágio inicial da sinterização com a formação e crescimento dos pescoços interpartículas, visto em melhor detalhe nas figuras 3.24d, 3.25d e 3.26d. No caso da temperatura de 1500°C (fig.3.26) pode-se considerar como etapa final do estágio inicial da sinterização onde já ocorre o crescimento acentuado do raio dos pescoços e no caso das partículas pequenas já ocorre um estágio mais avançado de sinterização, como pode ser observado pela estrutura característica da superfície das partículas grandes na fig. 3.26. Na verdade aquela estrutura característica da superfície das partículas grandes, apresentada na fig. 3.26, tem origem na sinterização das partículas pequenas em sua superfície, associado ao processo de abaulamento por efeito da sinterização, da porosidade superficial provocada pela evaporação do Al.

Como foi obtido das medidas de contração linear, na sinter-

rização a 1600°C ocorre densificação do sinterizado e como mostra a fig. 3.27, ocorre diminuição do diâmetro médio de poros em relação ao estágio anterior (fig. 3.24 - 3.26). Esses resultados caracterizam perfeitamente este estágio como o estágio intermediário da sinterização. Neste caso ($T_s = 1600^{\circ}\text{C}$) as partículas pequenas foram completamente sinterizadas nas grandes e além do mais na fig. 3.27, pode-se observar perfeitamente os contornos de grãos formados, bem como a suavização da superfície dos poros além do engrossamento significativo dos pescoços, em relação aos casos anteriores.

Por último, vamos considerar as figuras 3.25, 3.26 e 3.27 para rediscutir o mecanismo predominante da sinterização. Como pode ser visto nessas figuras ocorre uma grande densificação a $T_s = 1600^{\circ}\text{C}$ (fig. 3.29) em relação a $T_s = 1500^{\circ}\text{C}$ (fig. 3.26), ocorrendo um crescimento acentuado dos contornos de grãos bem como do raio dos pescoços. Esses resultados são suficientes para caracterizar o mecanismo de difusão por volume na temperatura de 1600°C . Nota-se que as superfícies dos grãos são lisas na fig. 3.25d, altamente rugosa na fig. 3.26d e totalmente lisa na fig. 3.27d. A rugosidade na temperatura de 1500°C será explorada no Capítulo V.

III.5 - CONCLUSÕES

Como já foi mencionado anteriormente o objetivo principal desse trabalho é obter um sinterizado poroso com alta área superficial específica. Além disso, é primordial a alta pureza do sinterizado para que o filme óxido a ser formado no sinterizado, pelo processo de oxidação anódica, tenha propriedades dielétricas adequadas.

Pelos resultados apresentados, às temperaturas de sinterização mais baixas, resultaram obviamente em maior área superficial específica. Entretanto, sabe-se que para esses materiais estudados /4,5/ temperaturas inferiores a 1500°C não são suficientemente altas para evaporar impurezas superficiais. Por outro lado, o compromisso de alta temperatura de sinterização ($\geq 1500^{\circ}\text{C}$) com alta área superficial específica, como apresentado no primeiro parágrafo, são em princípio incompatíveis e devem portanto serem conciliados para satisfazerem essas condições. Na verdade existem vários parâmetros do processo que podem ser manipulados para otimizar es

sa condição. Dentre esses parâmetros três se destacam, a pressão de compactação, o tempo e a temperatura de sinterização, respectivamente. Ou seja, diminuir ao máximo a pressão de compactação das amostras, e o mesmo em relação ao tempo de sinterização para com isto permitir a elevação de temperatura sem muita perda em área superficial específica. A referência /2/ faz comentários sobre este ponto. Esta otimização resulta em alto ganho de superfície no sinterizado.

Um pó com alta superfície específica, normalmente designado por alto CV/g (alta carga específica), é mais sensível à temperatura de sinterização que o pó de baixo CV/g. Além do mais, a redução de área superficial específica também é muito influenciada pela distribuição de tamanho de partículas do pó. Em nosso caso, o pó tem um percentual relativamente grande de partículas pequenas, as quais em sua maior parte contribuem para redução de área superficial específica. Este efeito pode ser observado através das microfotografias (figuras 3.24 - 3.27) para as temperaturas de sinterização 1300, 1400, 1500 e 1600°C. Nesses casos as partículas pequenas em sua maior parte sinterizam-se nas partículas grandes, resultando num sinterizado com grandes grãos e grandes poros, como mostram aquelas figuras.

Em relação ainda ao ganho de superfície específica, uma conclusão importante obtida dos resultados, é que os compostos apresentam área superficial específica em geral maior que os elementos puros, sob as mesmas condições de sinterização. Isto significa que a taxa de sinterização do composto é menor que a mesma para os elementos puros de Ta e Nb. Este efeito é maximizado para o composto de composição intermediário como pode ser melhor observado na fig. 3.16. Uma conclusão tirada desses resultados e que ainda precisa ser melhor quantificada, é que o processo de difusão das duas espécies, durante a sinterização, são mutuamente influenciadas, resultando na menor taxa de sinterização da liga em relação aos elementos puros, mesmo em relação ao Ta o qual tem temperatura de sinterização superior ao Nb.

Na verdade era esperado que os campos ricos em Nb apresentassem maior redução de área superficial específica, devido ao seu maior coeficiente de difusão em relação ao Ta. Portanto, de certo modo esses resultados são surpreendentes.

Finalmente, os dados apresentados levam a duas conclusões

importantes:

- a) A temperatura de sinterização de 1500°C é a temperatura ideal de sinterização do ATR, do ponto de vista de ser suficientemente alta para evaporar impurezas superficiais e suficientemente baixa para não provocar sinterização total das partículas. O ATR Nb46%PtTa sinterizado nesta temperatura apresentou maior área superficial específica, com qualidade de pureza superficial adequada para a oxidação anódica. O comportamento desta amostra nas outras temperaturas de sinterização também foi o mesmo, resultando sempre em menor redução de área superficial específica. Portanto, o ATR Nb46%PtTa se torna por este ponto de vista a mais apta para substituir o tântalo como alternativa tecnológica na aplicação em capacitores eletrolíticos.
- b) Para temperaturas de sinterização iguais ou superiores a 1600°C nos tempos de sinterização empregadas, resultaram em sinterizados densificados e portanto adquiriram propriedades mecânicas que induzem sua aplicação como peças estruturais.

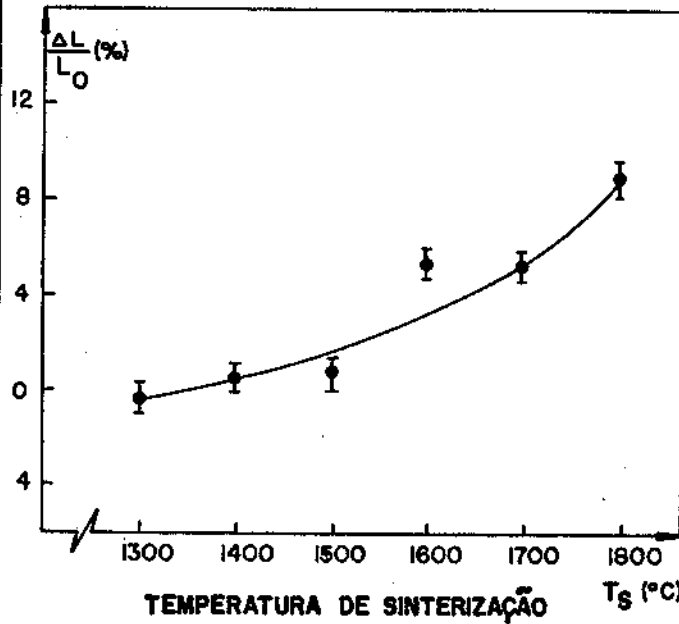


FIG. 3.1 - CONTRAÇÃO LINEAR, $\Delta L/L_0$ (VALOR MÉDIO PARA TODAS AS AMOSTRAS) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO.

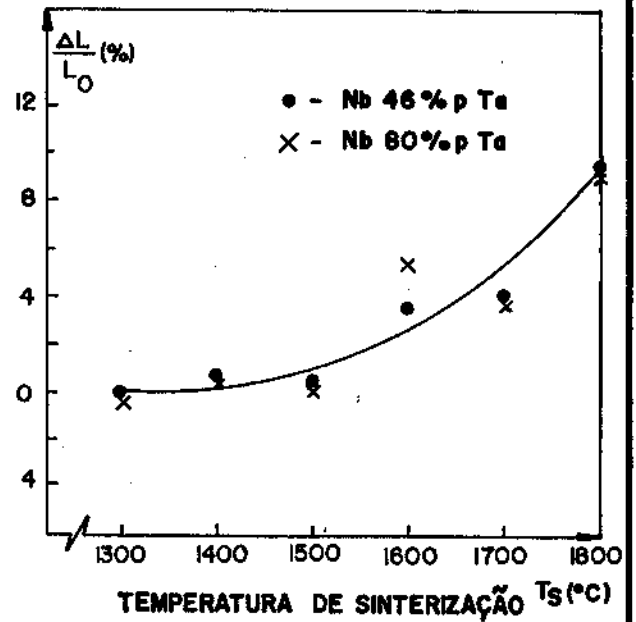


FIG. 3.2 - CONTRAÇÃO LINEAR, $\Delta L/L_0$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO PARA AS AMOSTRAS Nb 46% p Ta e Nb 80% p Ta.

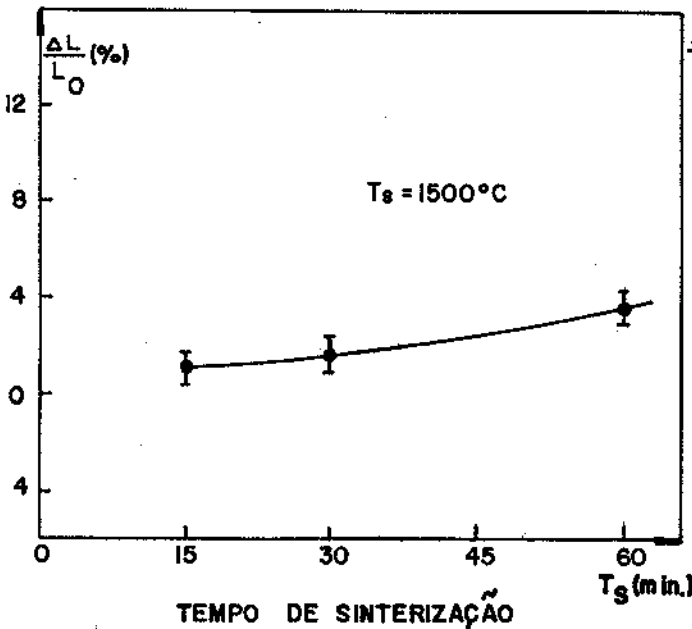


FIG. 3.3 - CONTRAÇÃO LINEAR, $\Delta L/L_0$ (VALOR MÉDIO PARA TODAS AS AMOSTRAS) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO PARA A ISOTERMA DE 1500°C.

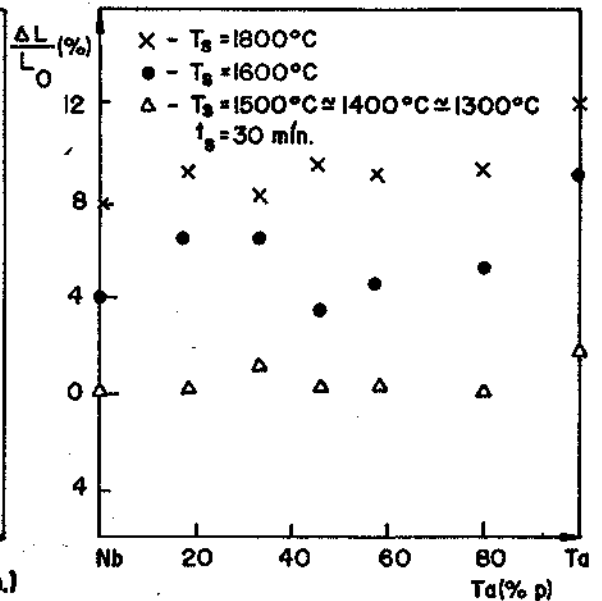


FIG. 3.4 - CONTRAÇÃO LINEAR, $\Delta L/L_0$, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Ta NA LIGA (% p Ta), PARA VÁRIAS ISOTERMAS DE SINTERIZAÇÃO COM DURAÇÃO 30 min.

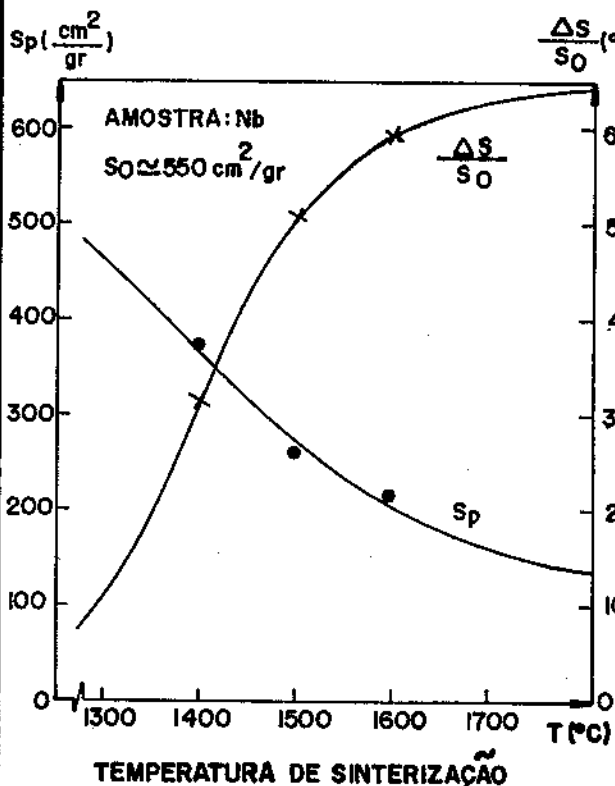


FIG. 3.5 - SUPERFICIE ESPECÍFICA (S_p) E REDUÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA ($\Delta S/S_0$) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO PARA A AMOSTRA DE Nb.

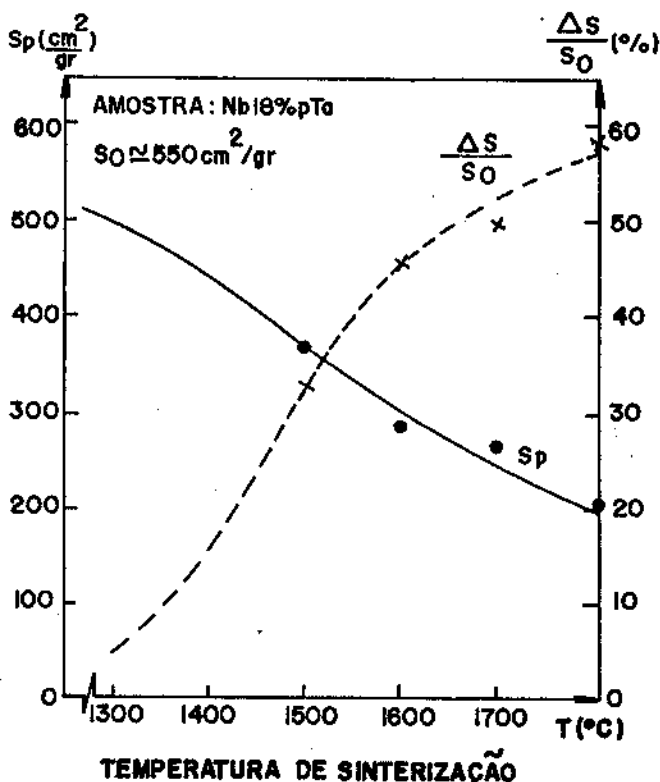


FIG. 3.6 - SUPERFICIE ESPECÍFICA (S_p) E REDUÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA ($\Delta S/S_0$) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO PARA A AMOSTRA DE Nb18%pTa.

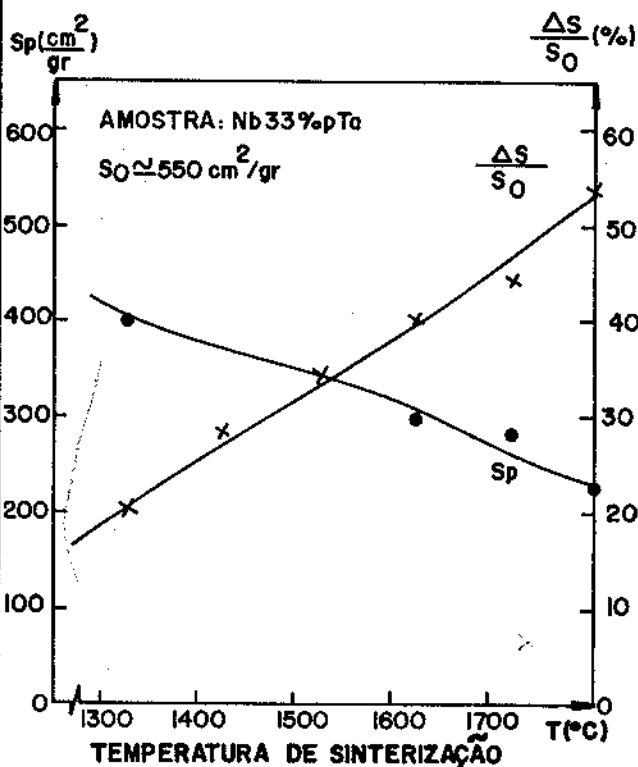


FIG. 3.7 - SUPERFICIE ESPECÍFICA (S_p) E REDUÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA ($\Delta S/S_0$) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO PARA A AMOSTRA DE Nb33%pTa.

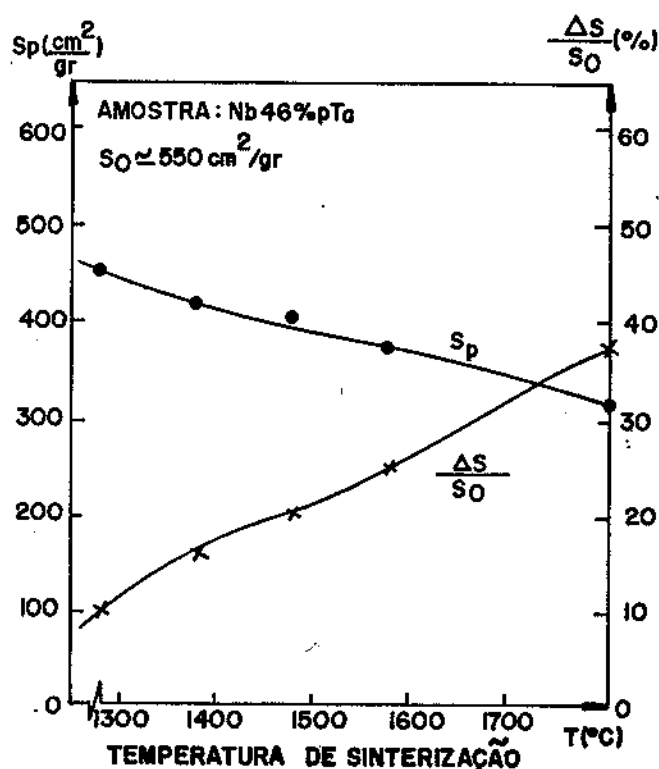


FIG. 3.8 - SUPERFICIE ESPECÍFICA (S_p) E REDUÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA ($\Delta S/S_0$) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO PARA A AMOSTRA DE Nb46%pTa.

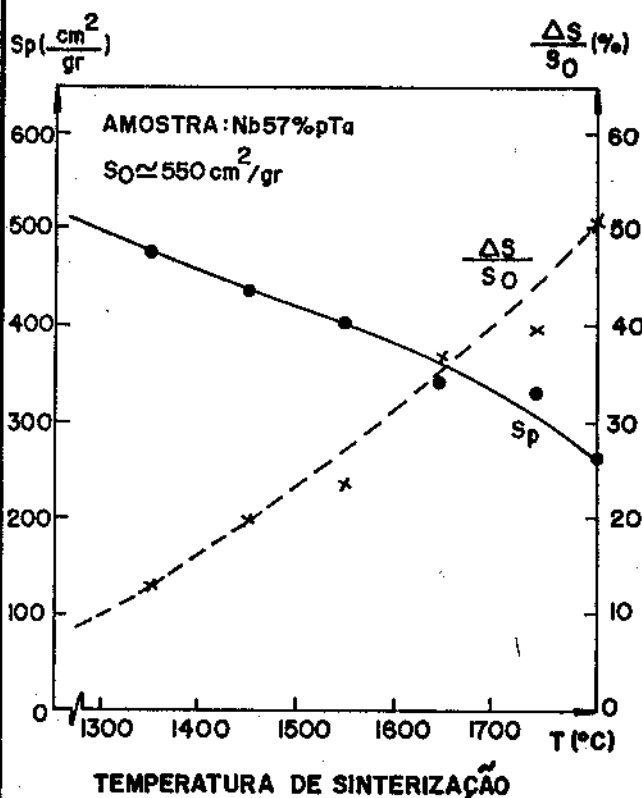


FIG. 3.9 - SUPERFICIE ESPECÍFICA (S_p) E REDUÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA ($\Delta S/S_0$) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO PARA A AMOSTRA DE Nb57%pTa.

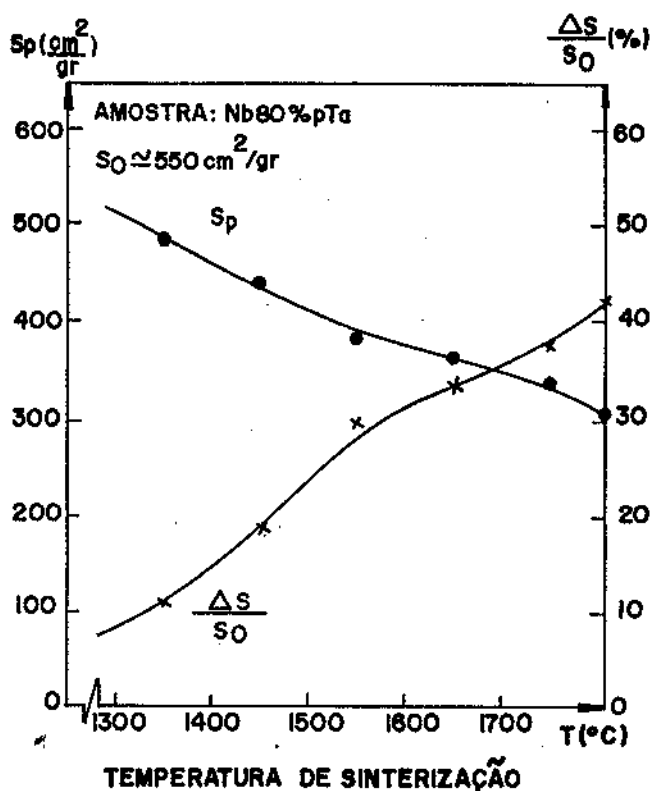


FIG. 3.10 - SUPERFICIE ESPECÍFICA (S_p) E REDUÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA ($\Delta S/S_0$) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO PARA A AMOSTRA DE Nb80%pTa.

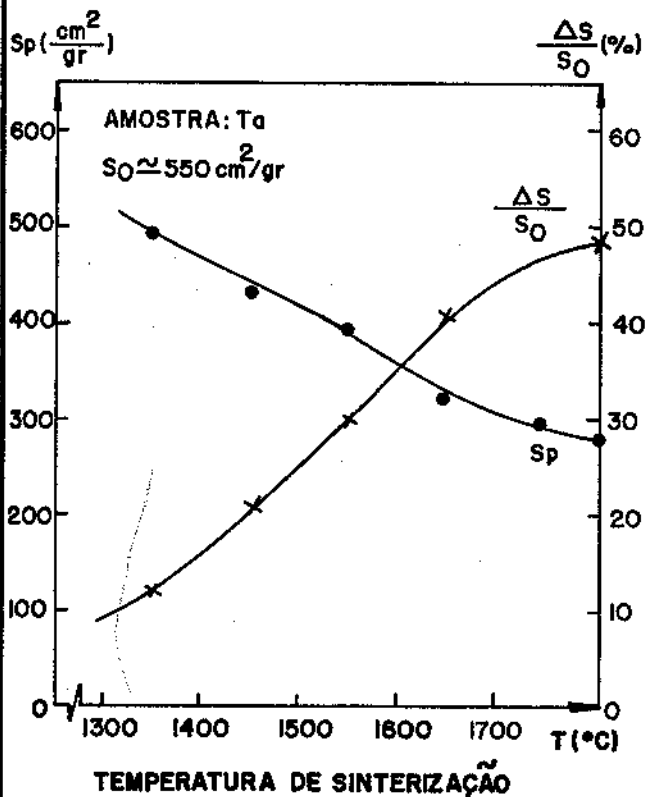


FIG. 3.11 - SUPERFICIE ESPECÍFICA (S_p) E REDUÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA ($\Delta S/S_0$) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO PARA A AMOSTRA DE Ta.

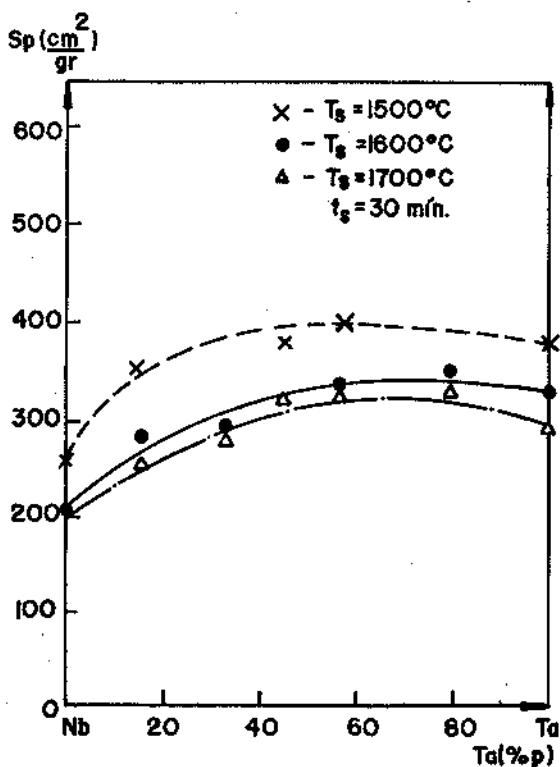


FIG. 3.12 - SUPERFICIE ESPECÍFICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Ta NA LIGA (%p Ta) PARA VÁRIAS ISOTERMAS DE SINTERIZAÇÃO COM DURAÇÃO 30 MÍN.

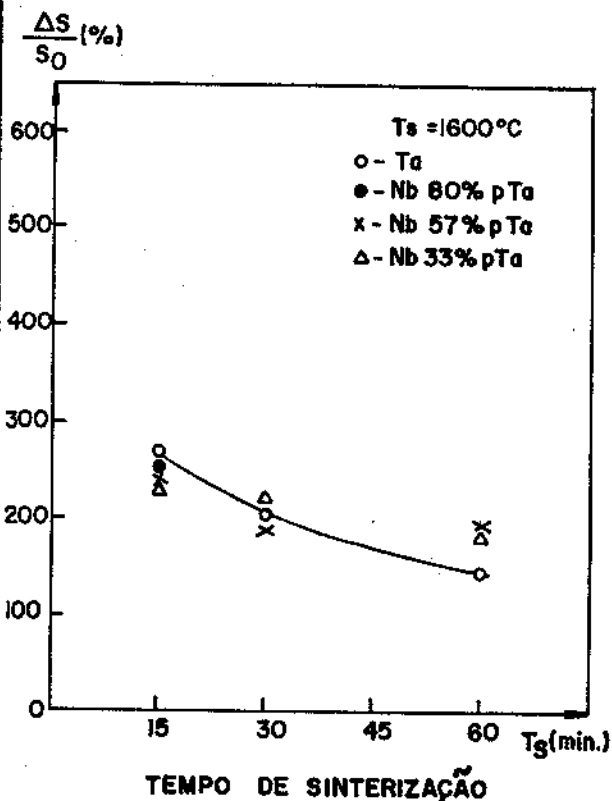


FIG. 3.13 -SUPERFICIE ESPECIFICA (S_p) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO (T_s).

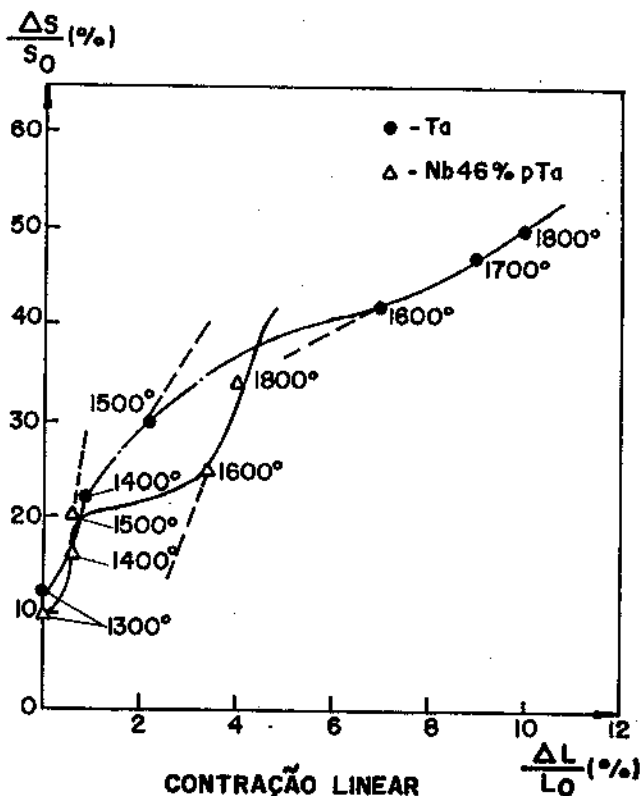


FIG. 3.14 -REDUÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECIFICA ($\Delta S/S_0$) VERSUS A CONTRAÇÃO LINEAR ($\Delta L/L_0$) PARA AS AMOSTRAS DE Ta E A LIGA Nb 46% pTa.

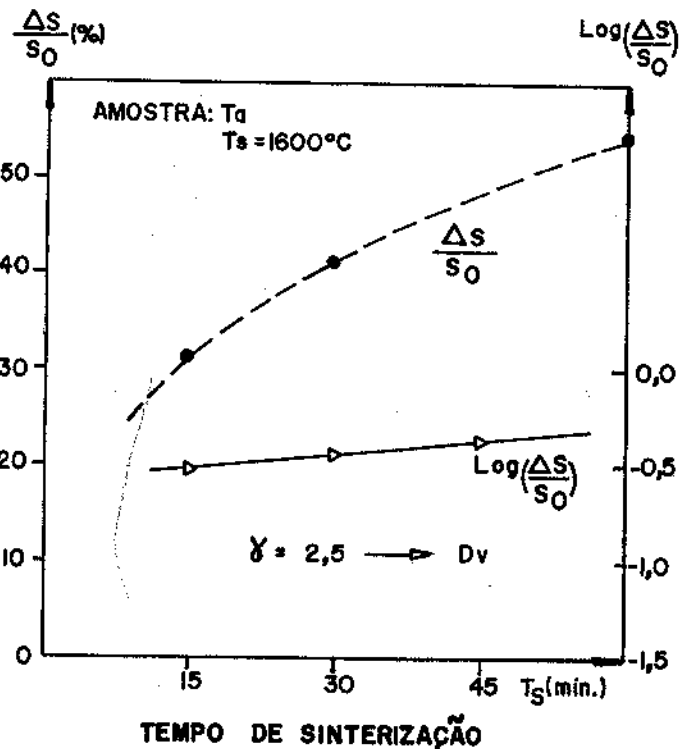


FIG. 3.15 -REDUÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECIFICA ($\Delta S/S_0$) E $\text{Log}(\frac{\Delta S}{S_0})$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO (T_s) PARA A ISOTERMA DE 1600°C .

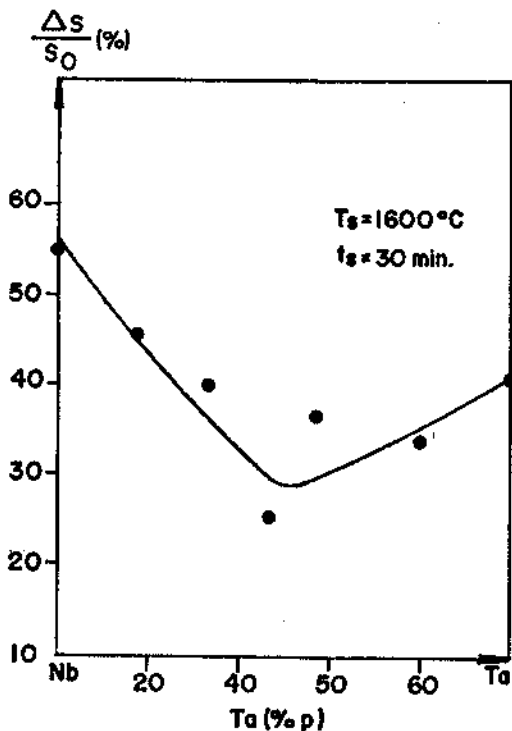
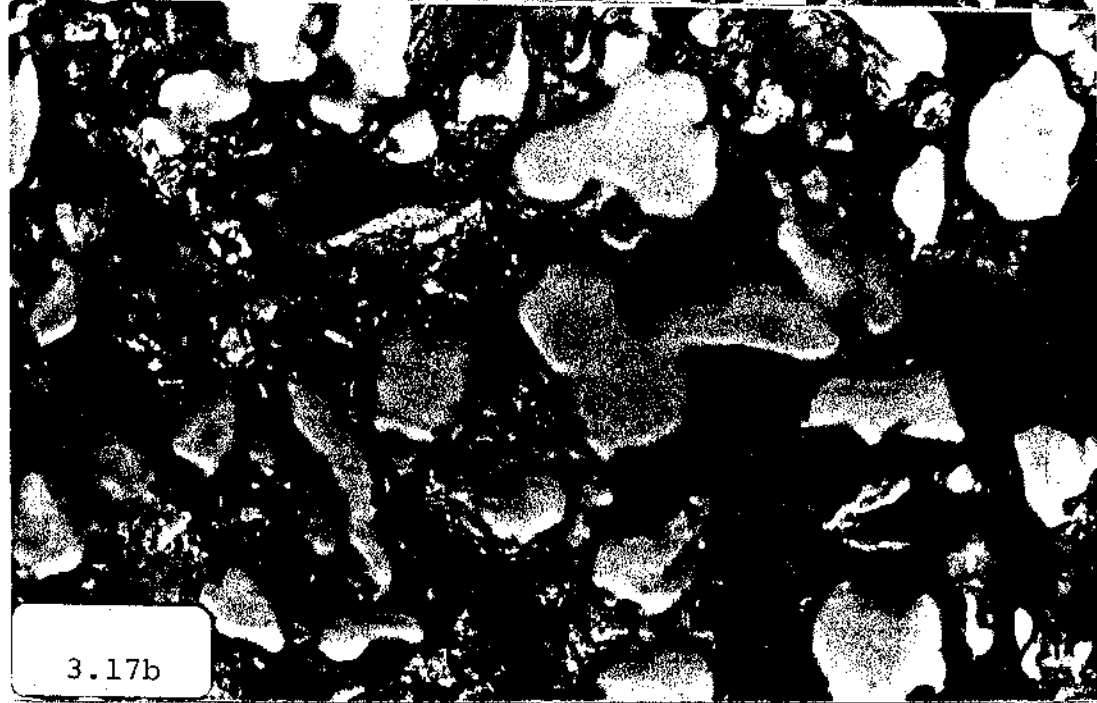


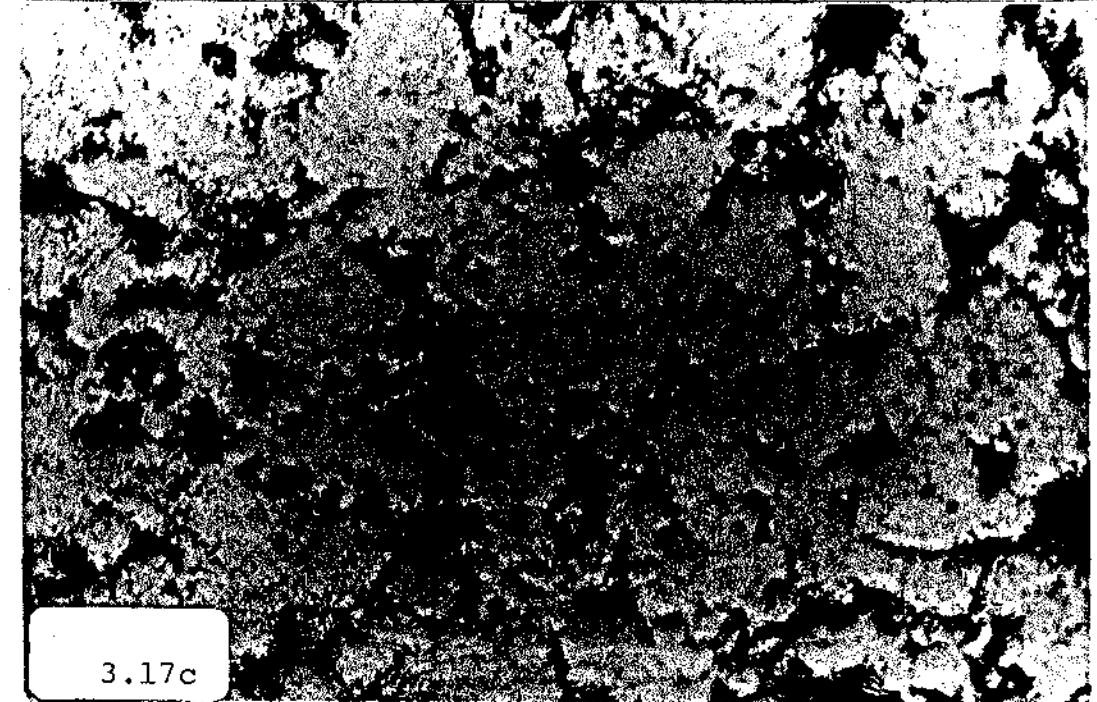
FIG. 3.16 -REDUÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECIFICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Ta NA LIGA (% pTa) PARA ISOTERMA DE $1600^\circ\text{C}/30$ min.



3.17a



3.17b



3.17c

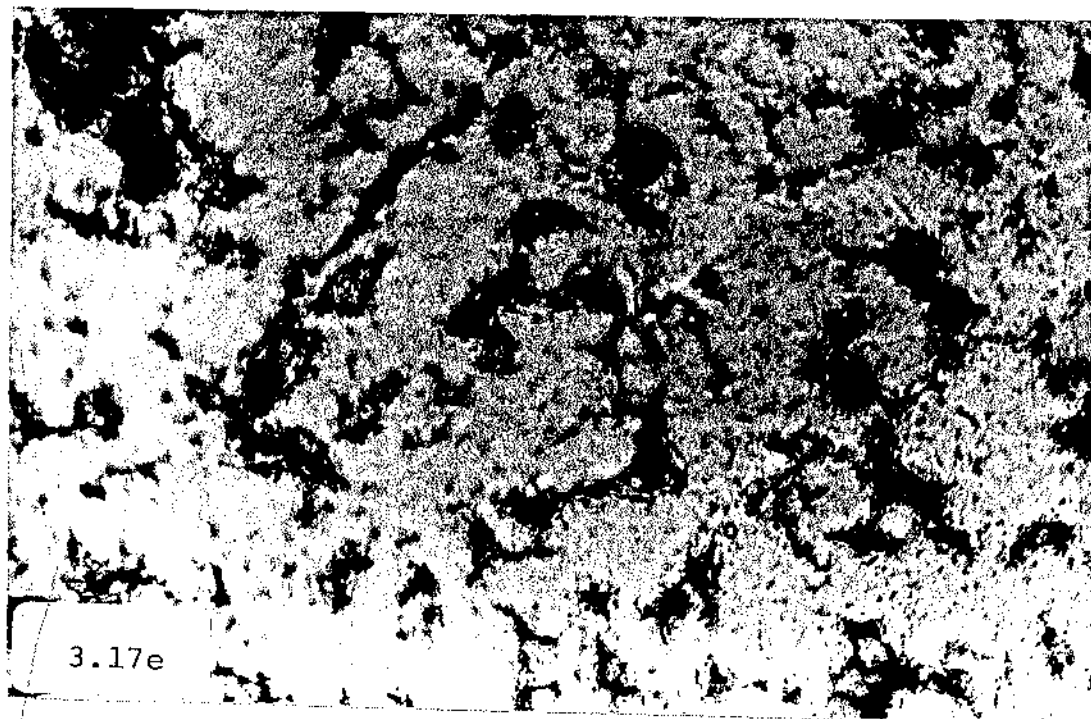
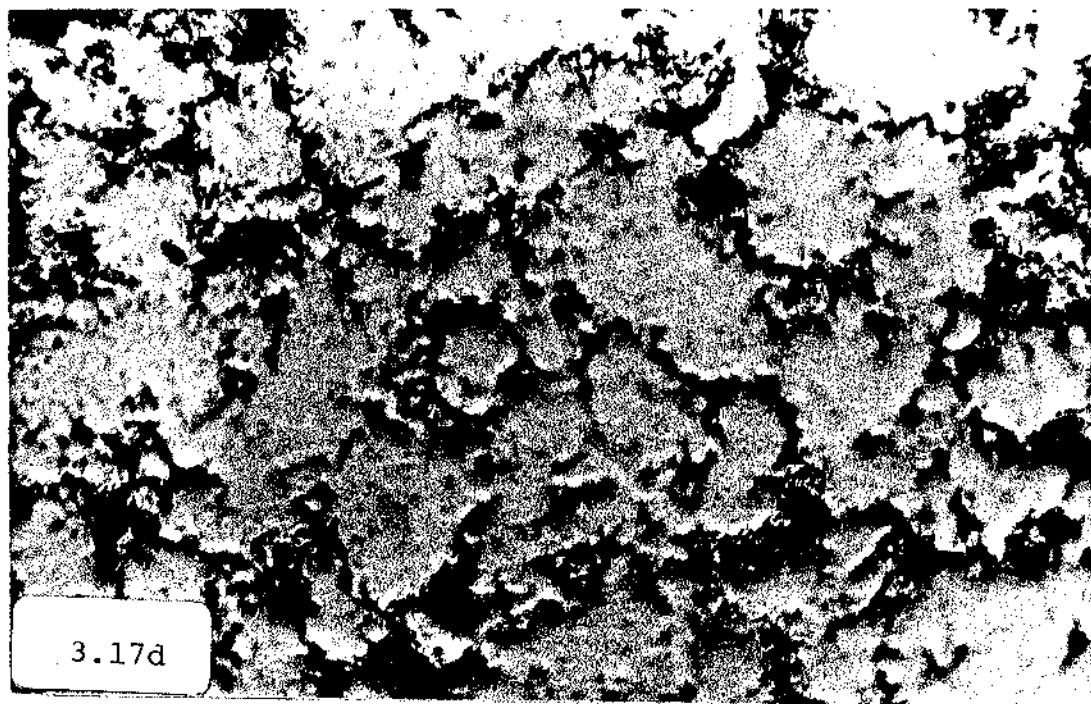
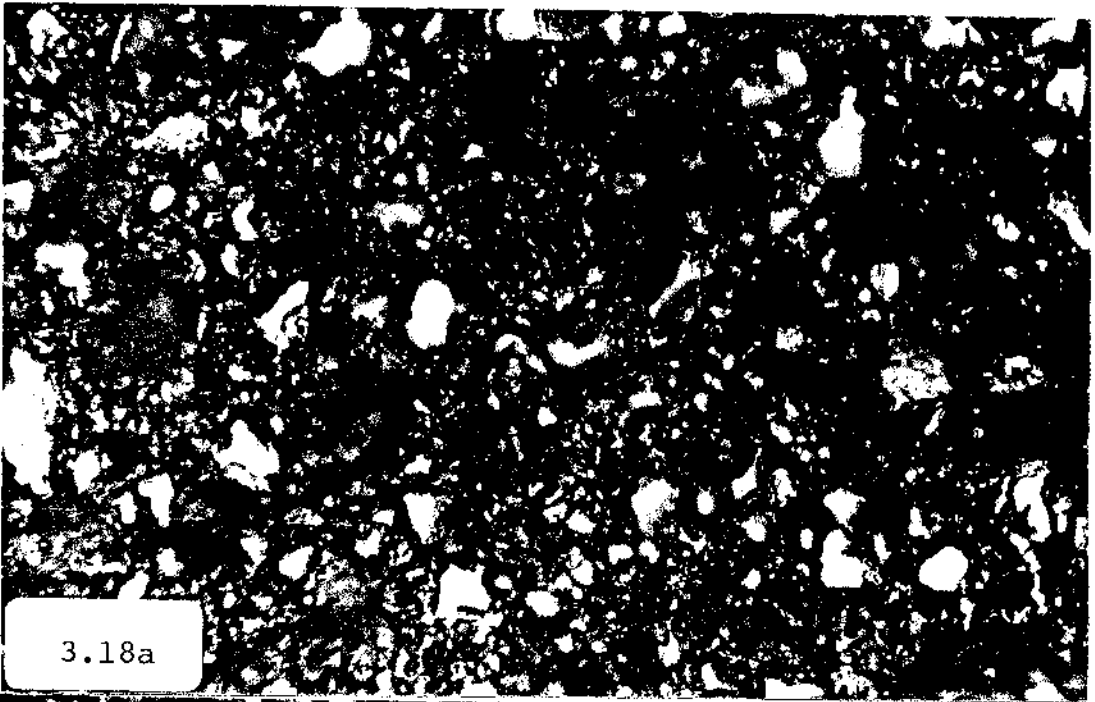
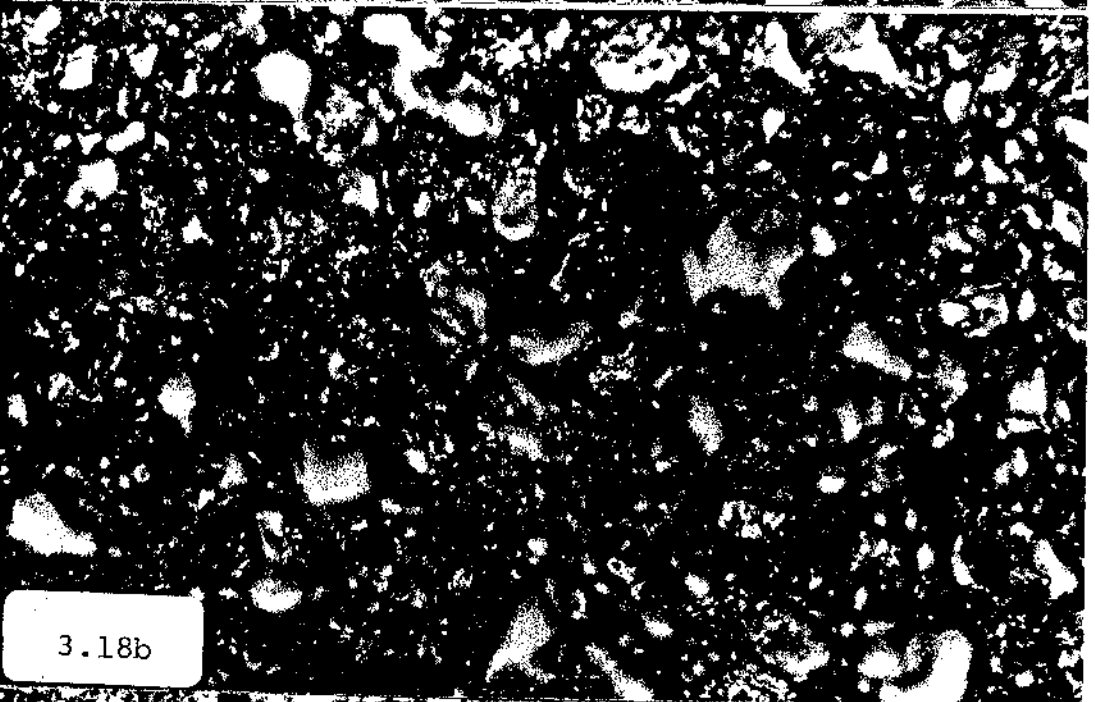


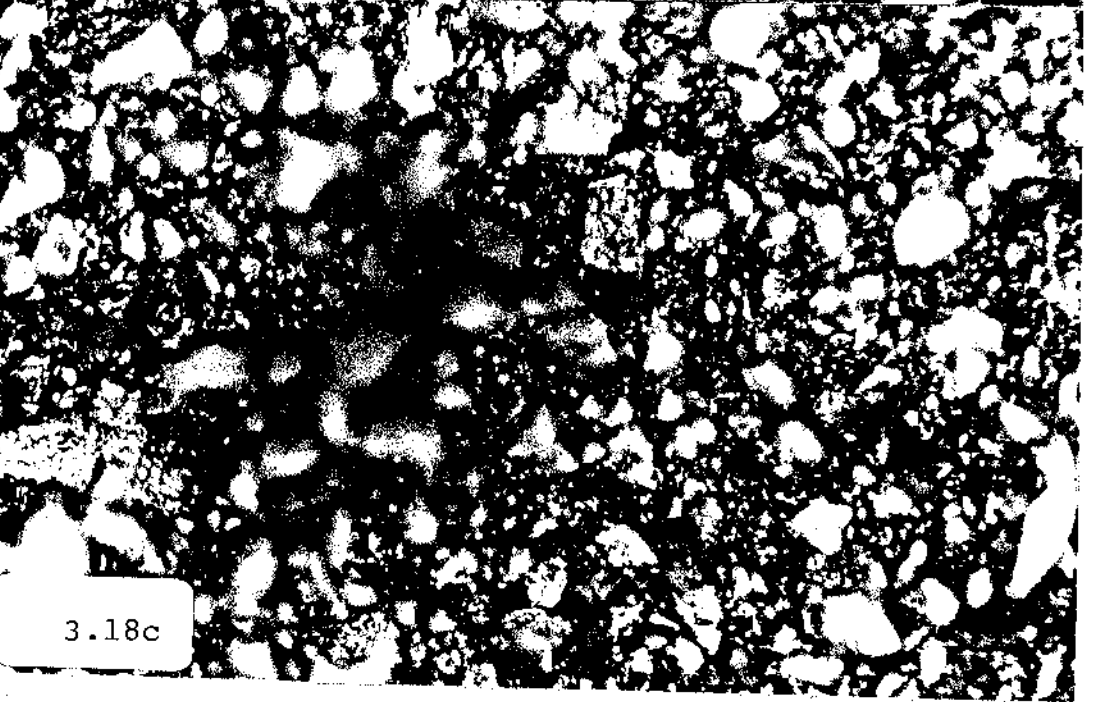
Fig. 3.17 - Fotografias da microestrutura (ampliação 500x) das amostras metalográficas de Nb-ATR sinterizado nas temperaturas de: (a) $1400^{\circ}\text{C}/30$ min.; (b) $1500^{\circ}\text{C}/30$ min.; (c) $1600^{\circ}\text{C}/30$ min.; (d) $1700^{\circ}\text{C}/30$ min.; (e) $1800^{\circ}\text{C}/30$ min.



3.18a



3.18b



3.18c

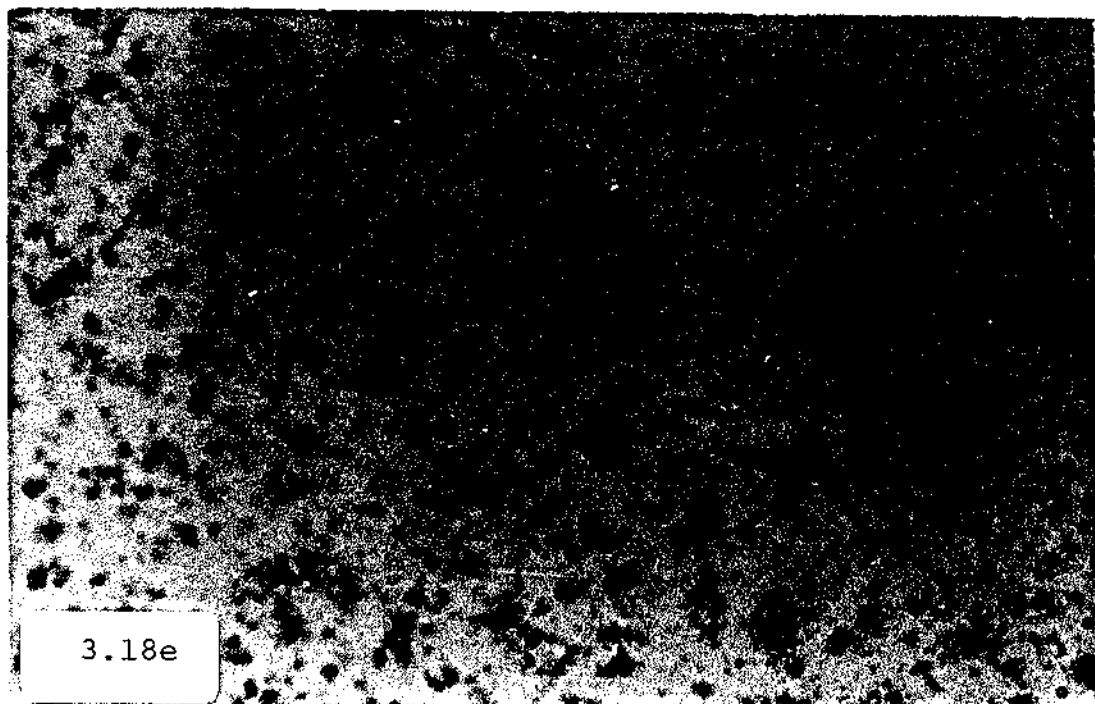
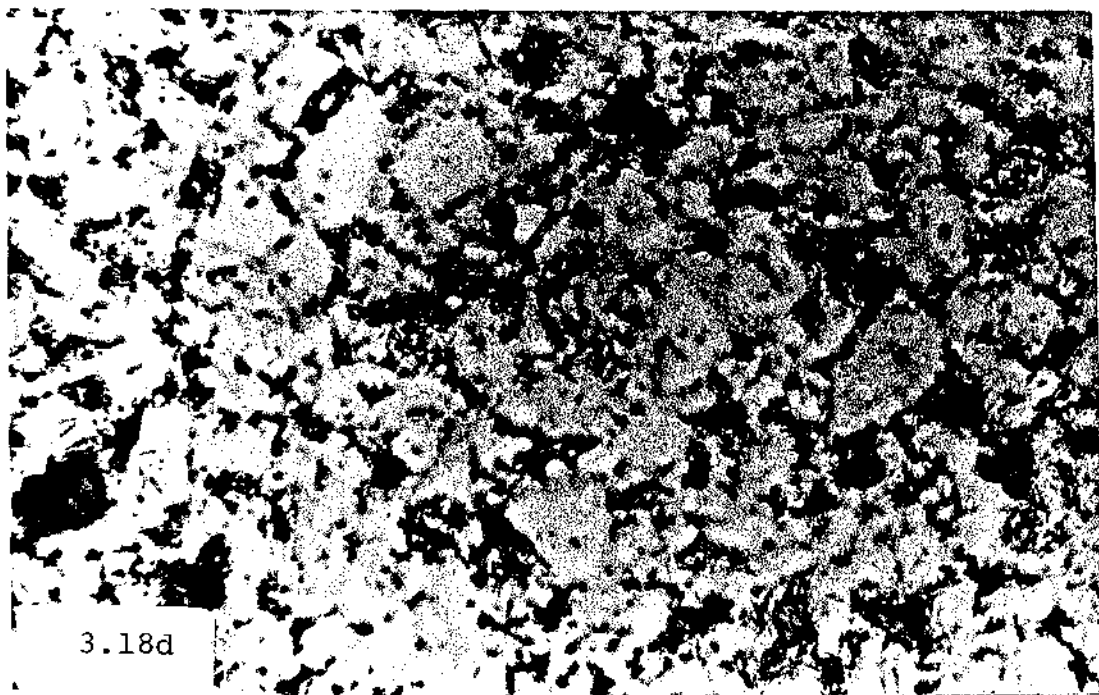
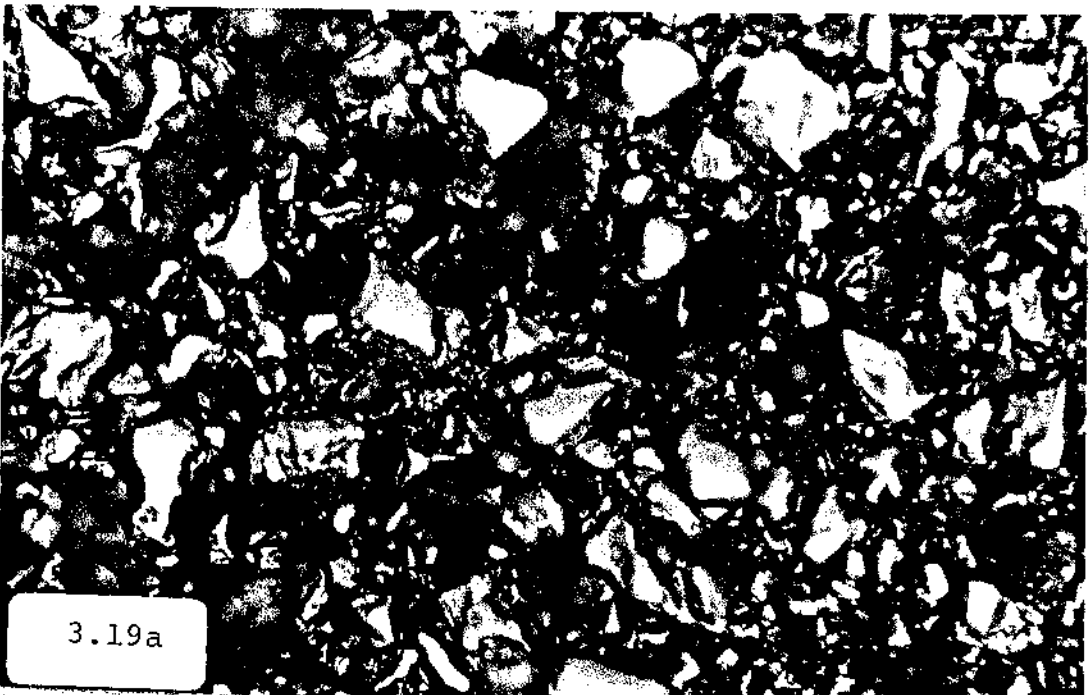
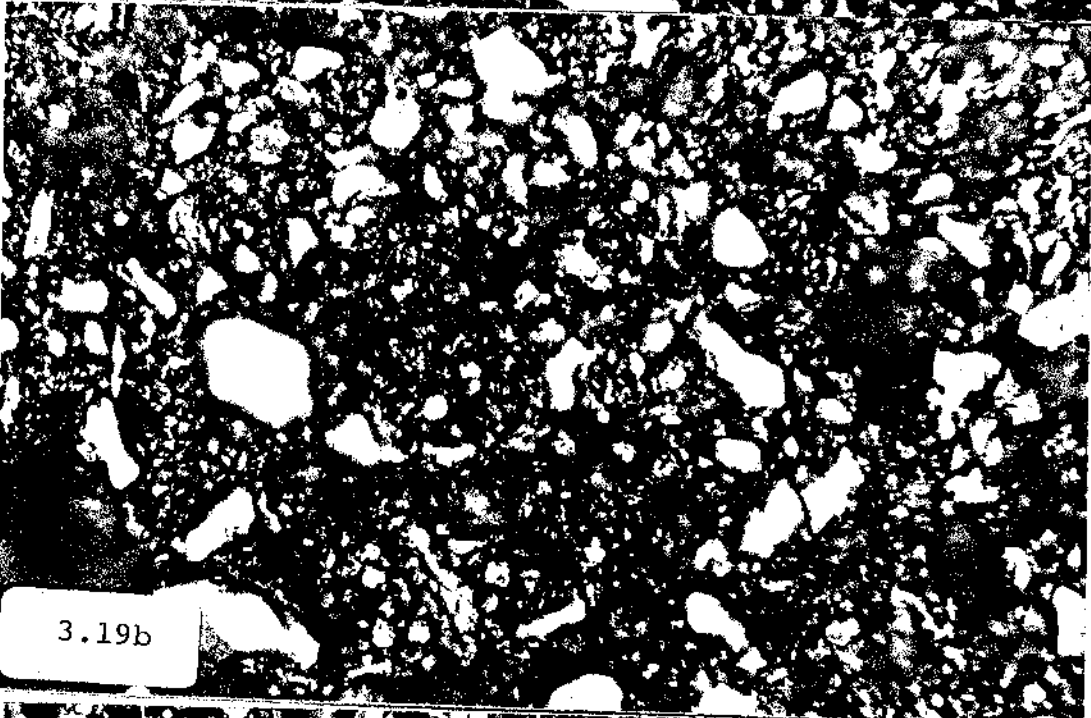


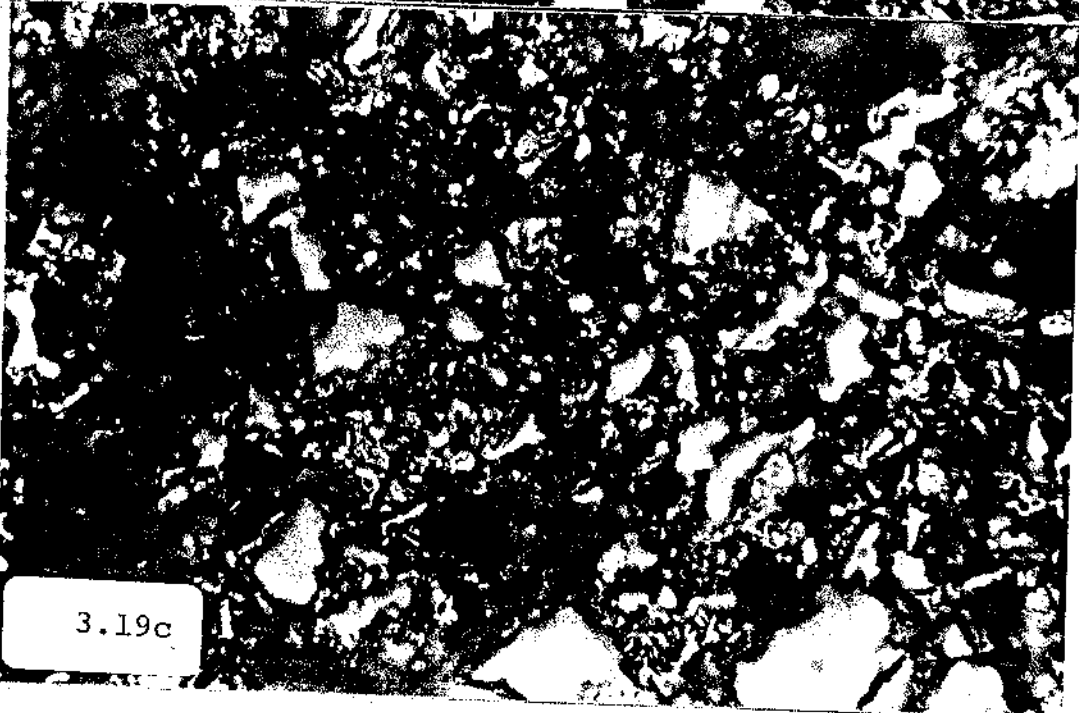
Fig. 3.18 - Fotografias da microestrutura (ampliação 500x) das amostras metalográficas da liga Nb18%Ta-ATR sinterizada nas temperaturas de: (a) 1300°C/30 min.; (b) 1400°C/30 min.; (c) 1500°C/30 min.; (d) 1600°C/30 min.; (e) 1800°C/30 min.



3.19a



3.19b



3.19c

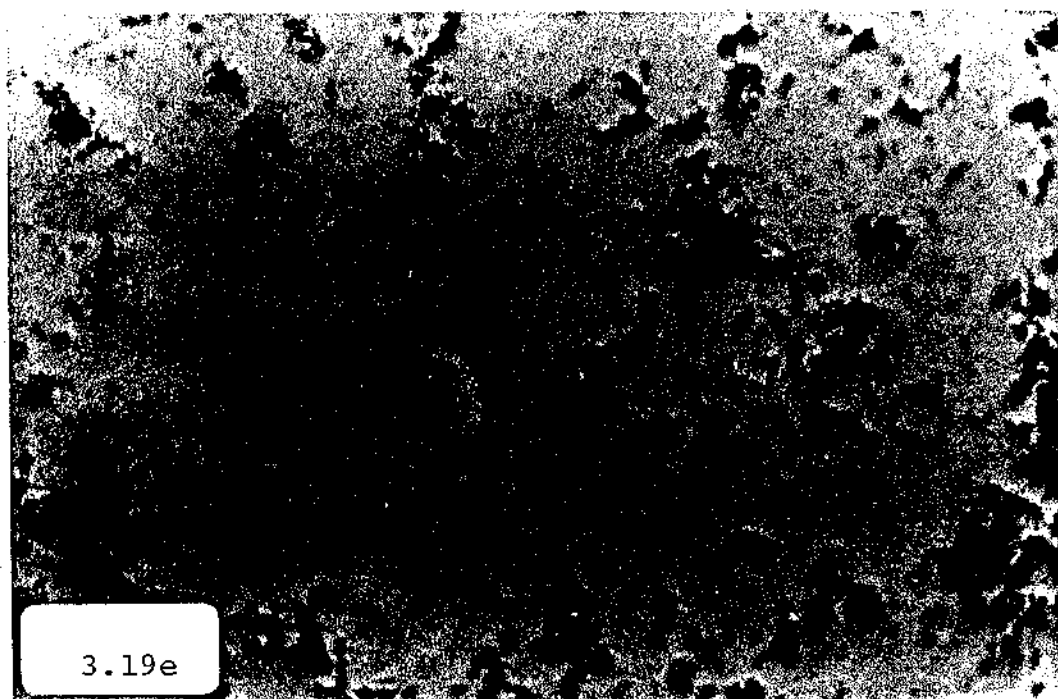
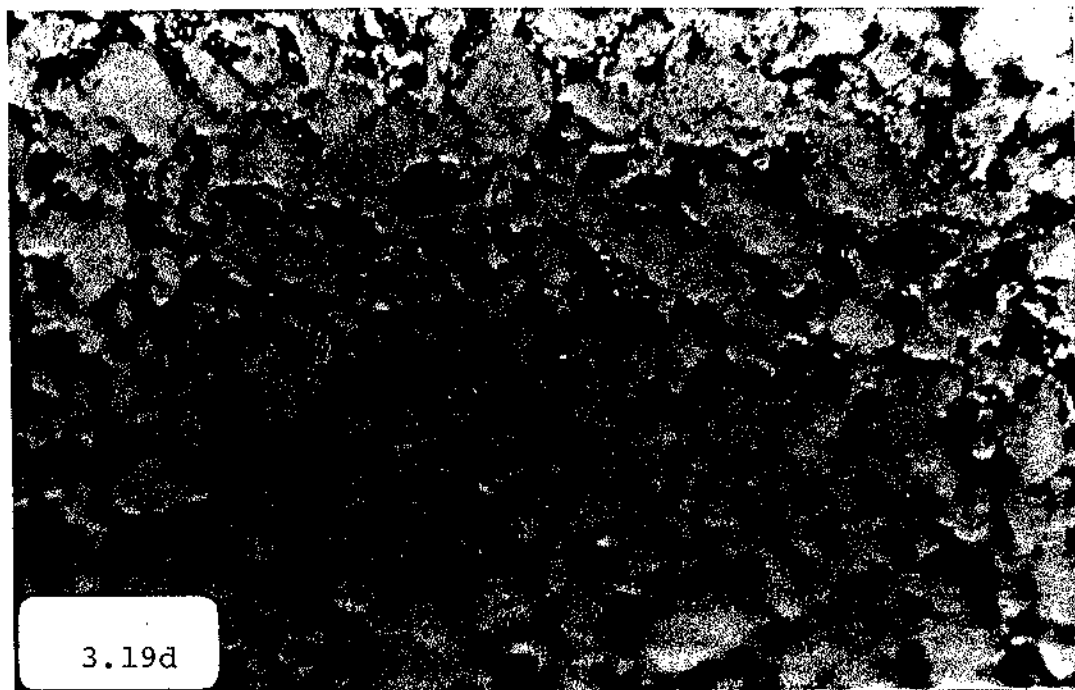
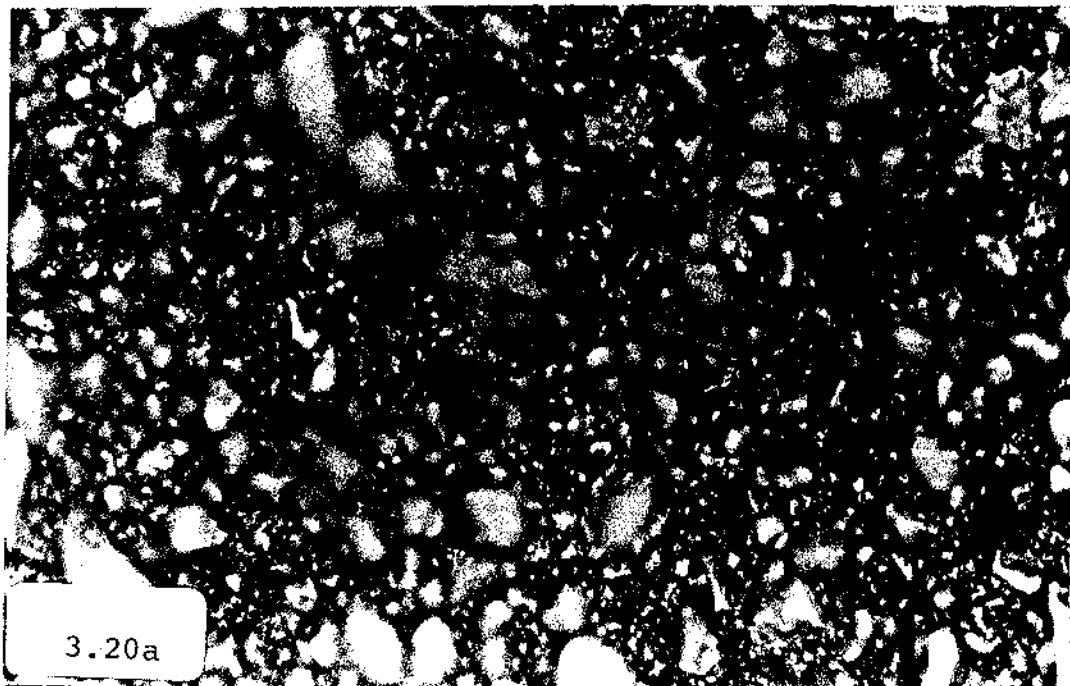
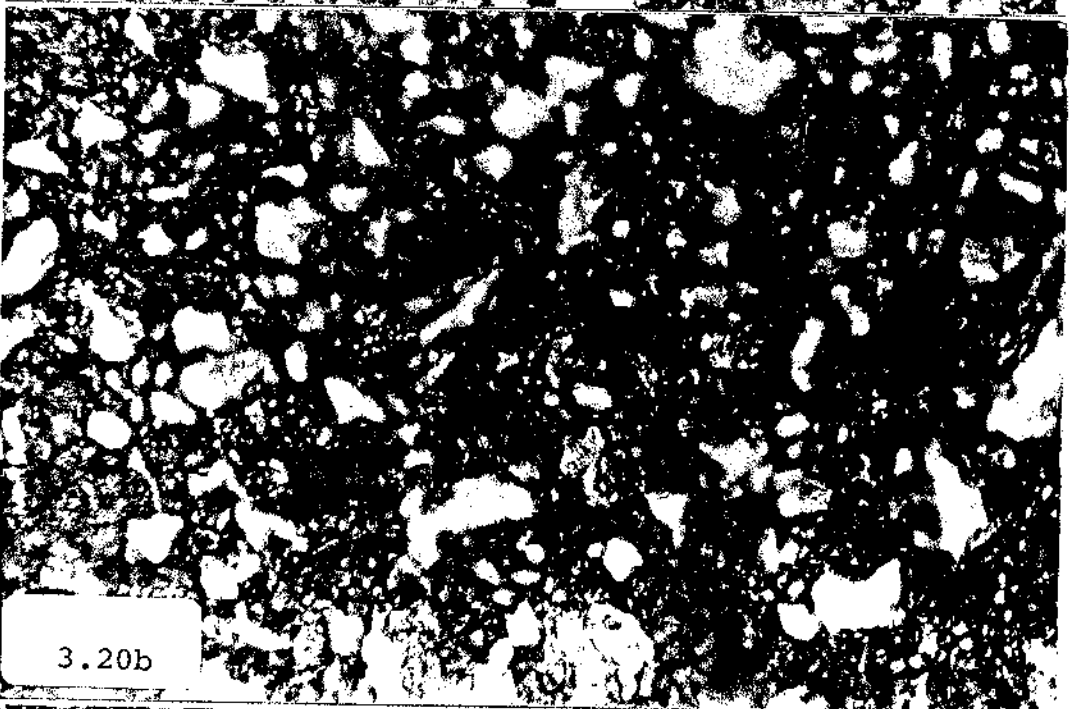


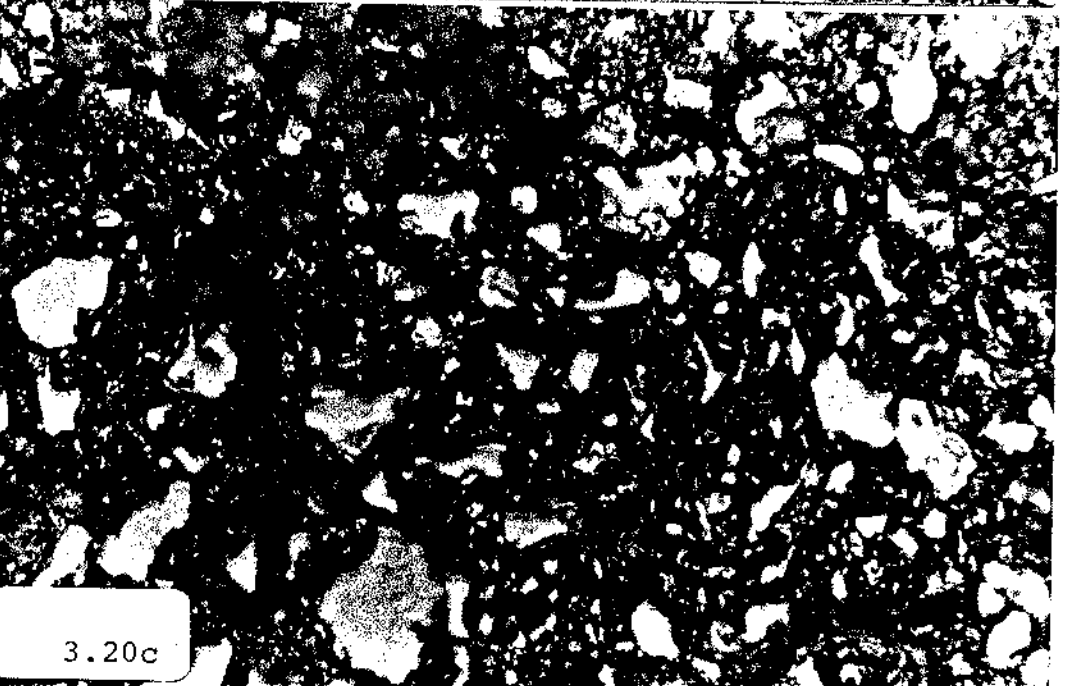
Fig. 3.19 - Fotografias da microestrutura (ampliação 500x) das amostras metalográficas da liga Nb33%Ta-ATR sinterizada nas temperaturas de: (a) 1300°C/30 min.; (b) 1400°C/30 min.; (c) 1500°C/30 min.; (d) 1600°C/30 min.; (e) 1700°C/60 min.



3.20a



3.20b



3.20c

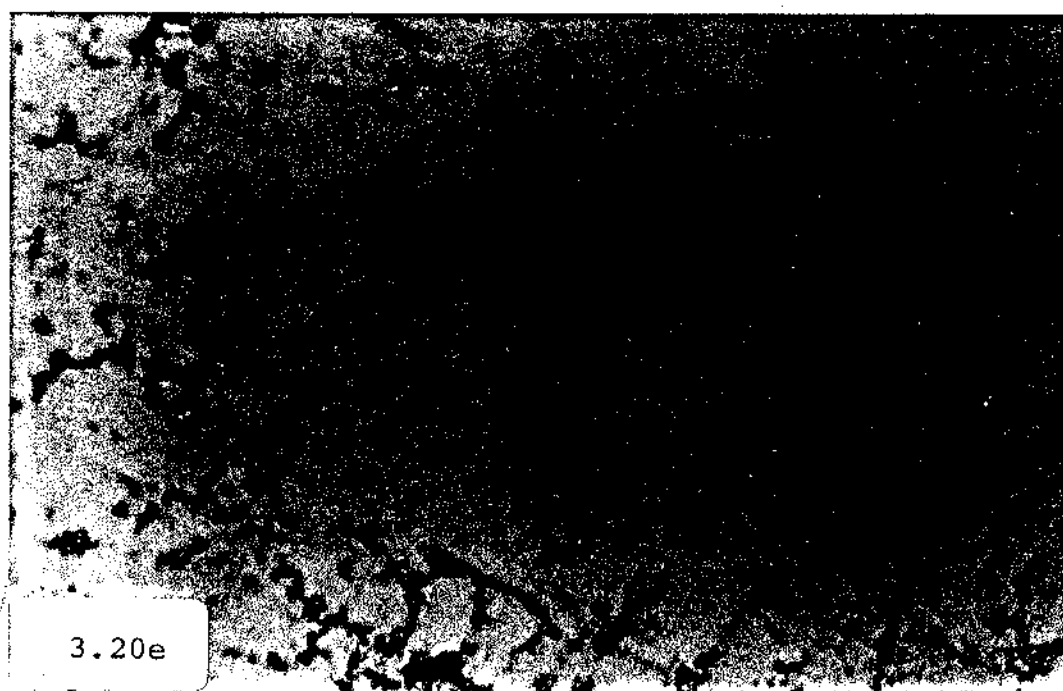
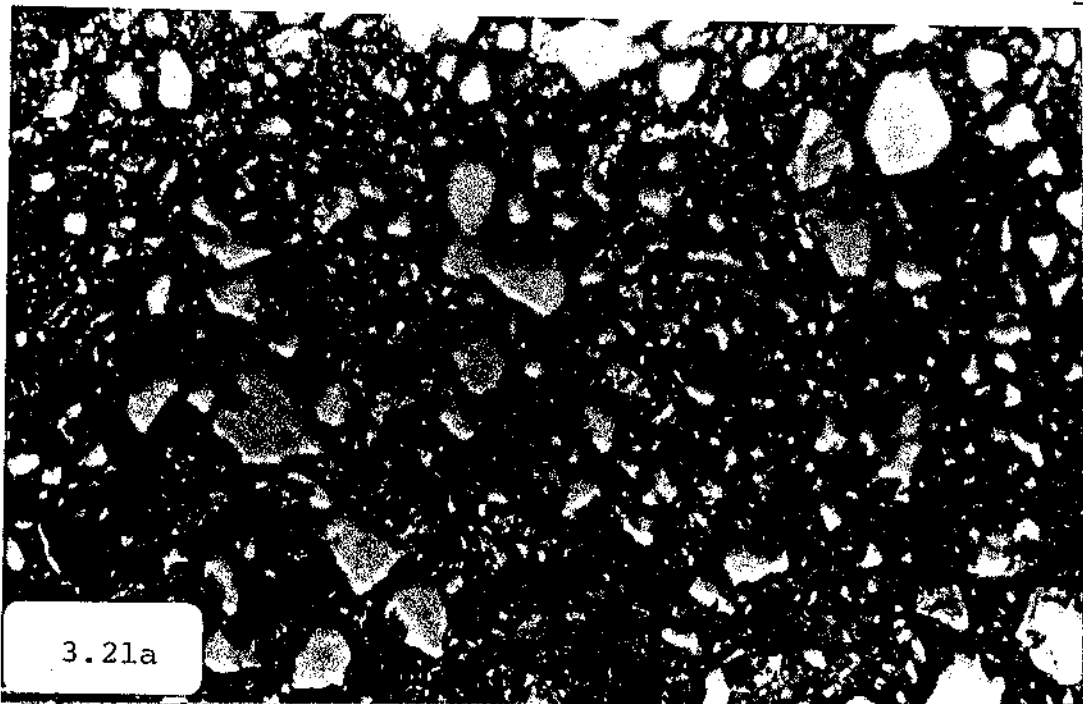
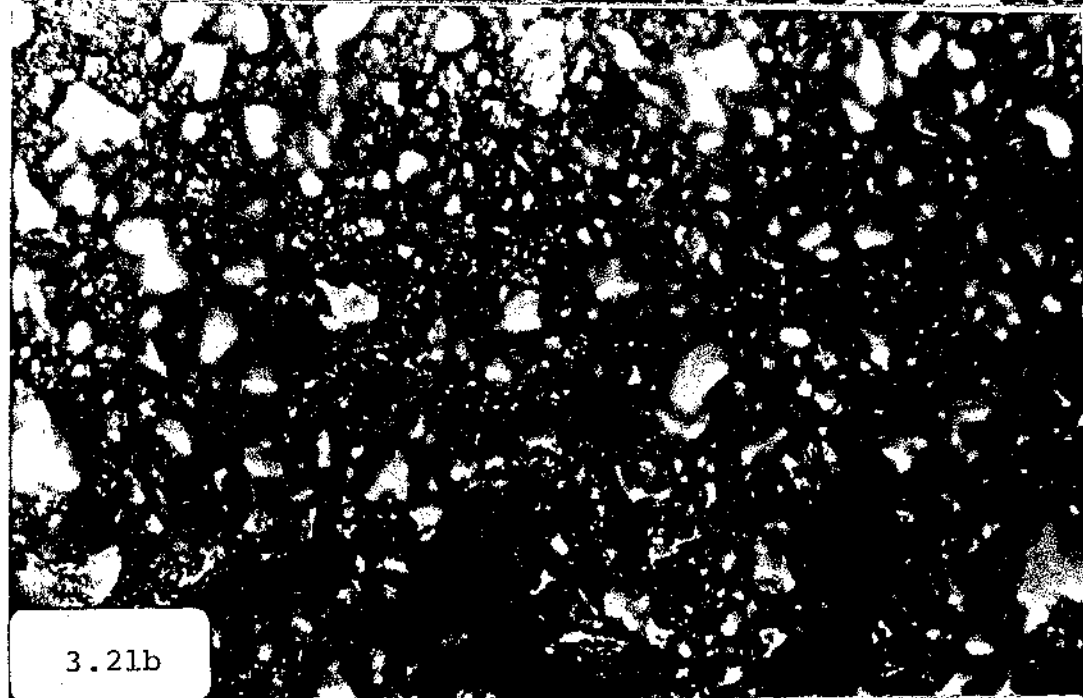


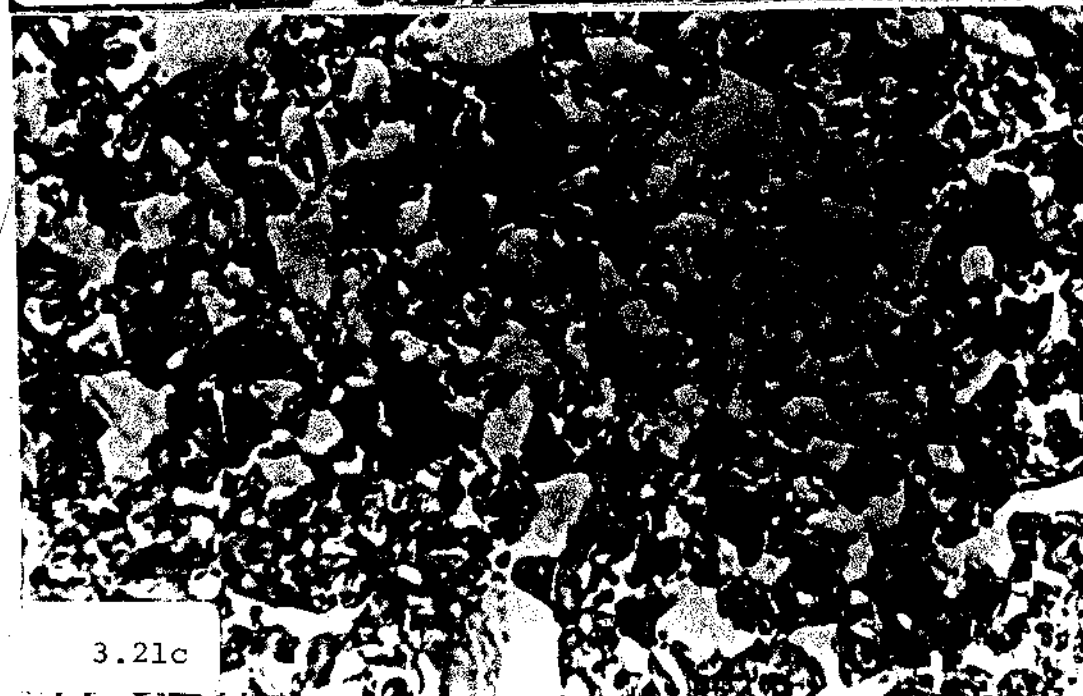
Fig. 3.20 - Fotografias da microestrutura (ampliação 500x) das amostras metalográficas da liga Nb46%Pt-ATR sinterizada nas temperaturas de: (a) 1300°C/30 min.; (b) 1400°C/30 min.; (c) 1500°C/30 min.; (d) 1700°C/30 min.; (e) 1800°C/30 min.



3.21a



3.21b



3.21c

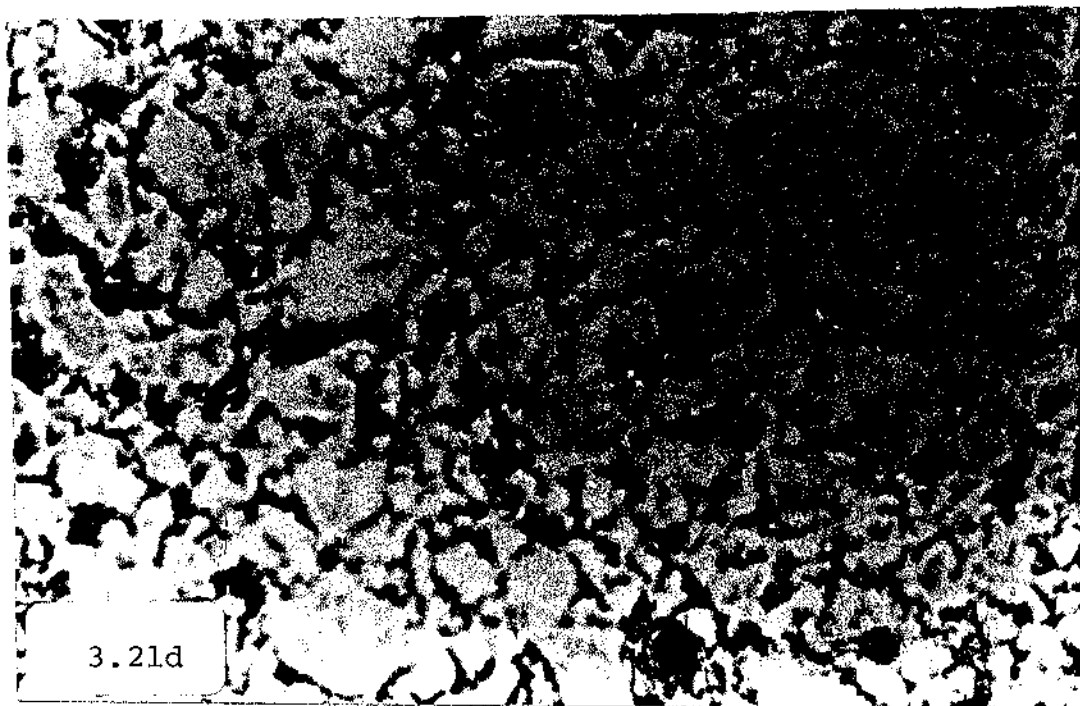
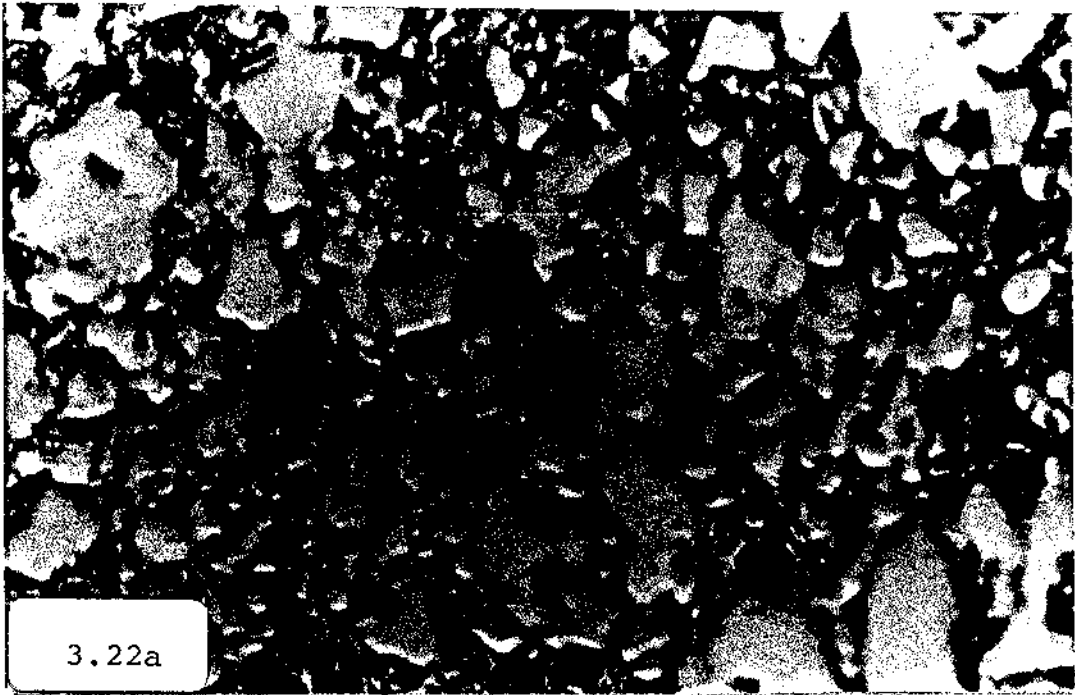
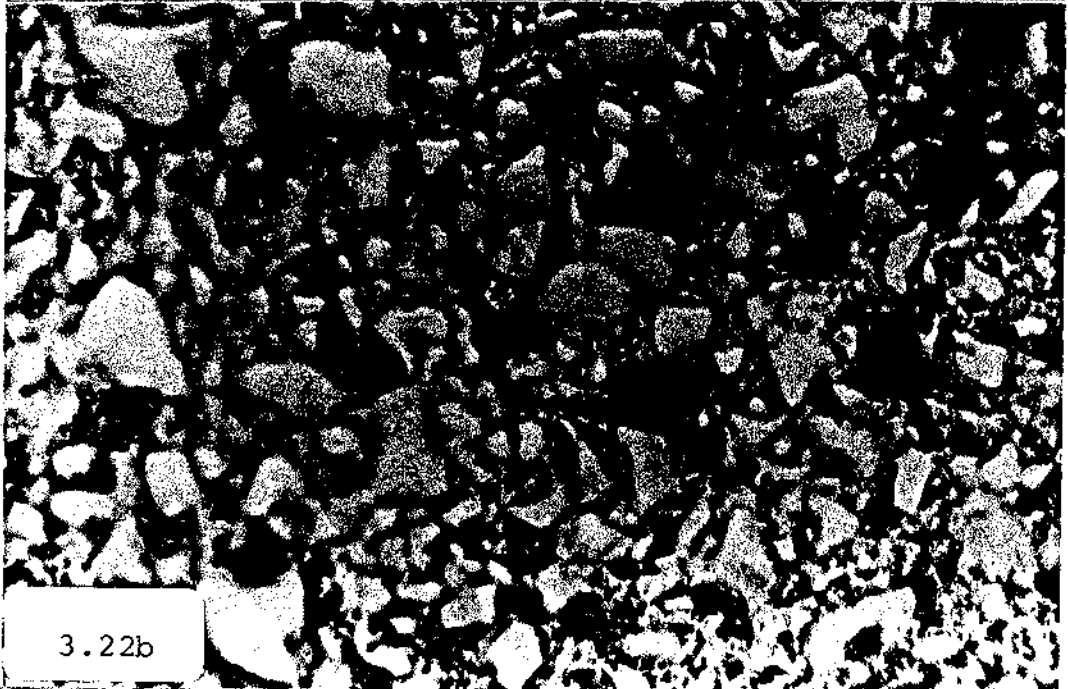


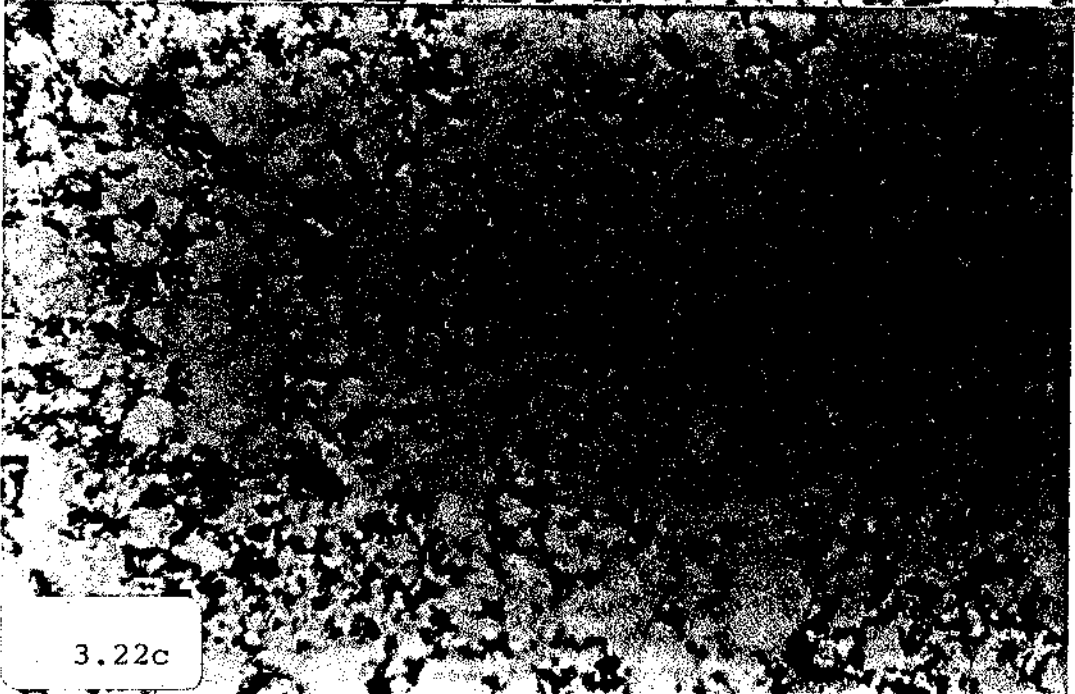
Fig. 3.21 - Fotografias da microestrutura (ampliação 500x) das amostras metalográficas da liga Nb57%PtA-ATR sinterizada nas temperaturas de: (a) 1300°C/30 min.; (b) 1400°C/30 min.; (c) 1500°C/30 min.; (d) 1600°C/30 min.; (e) 1800°C/30 min.



3.22a



3.22b



3.22c

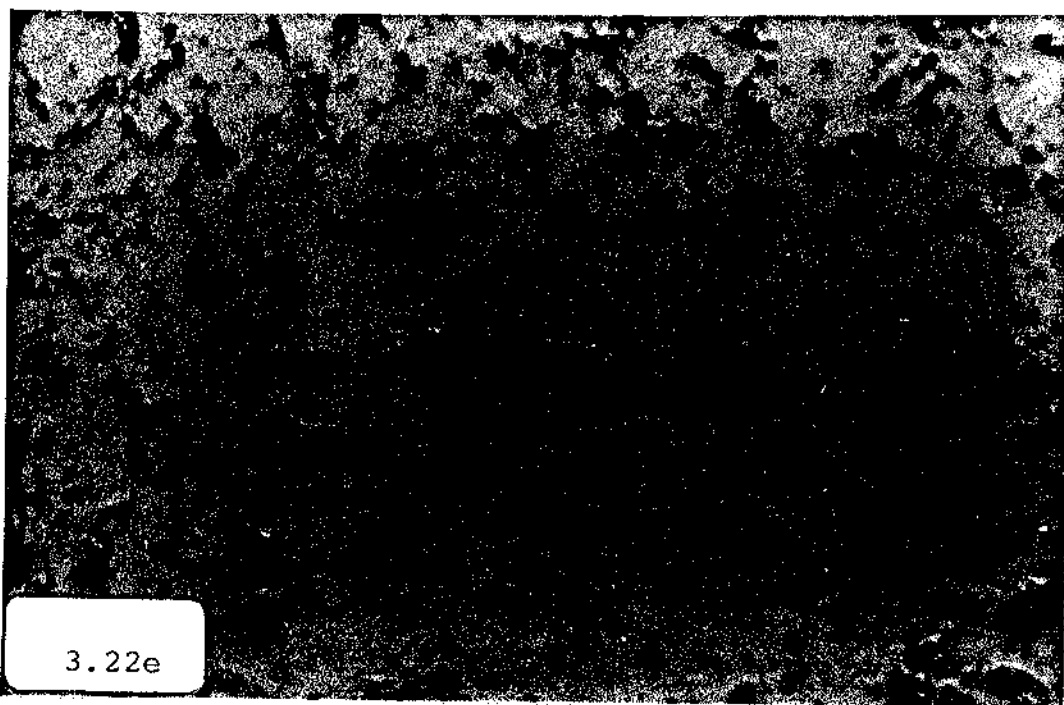
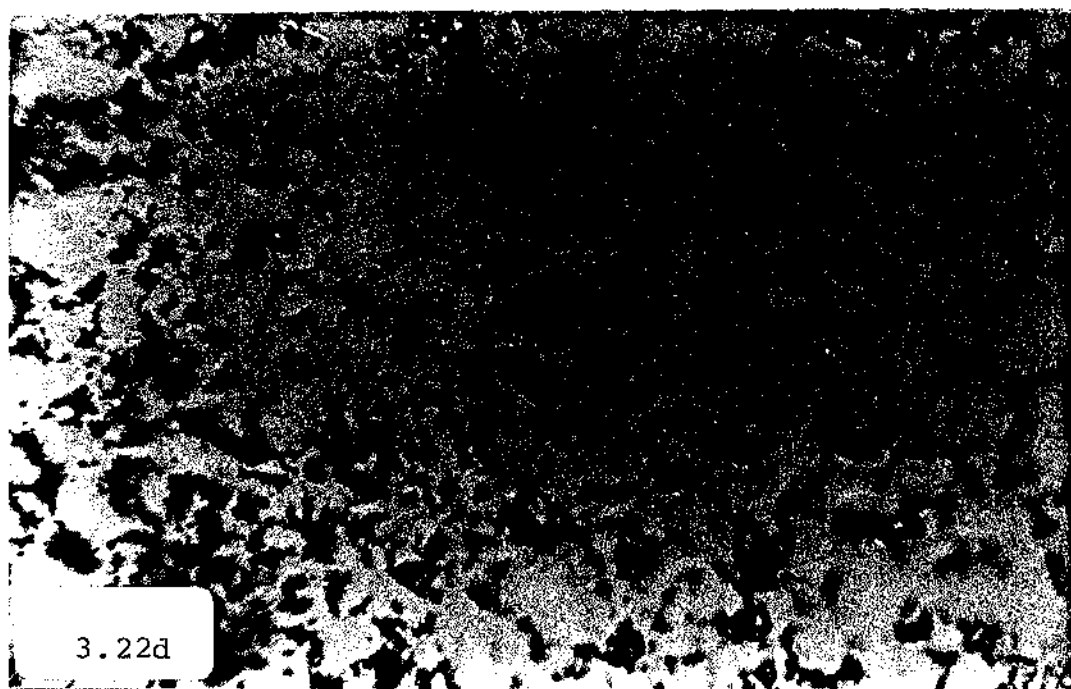
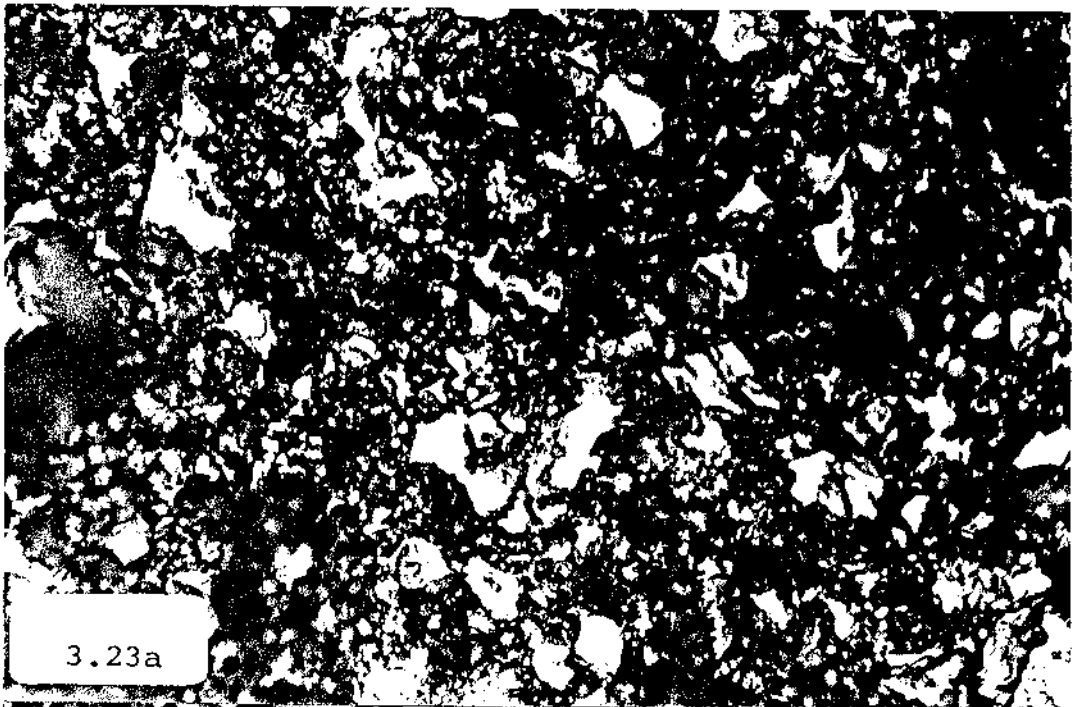
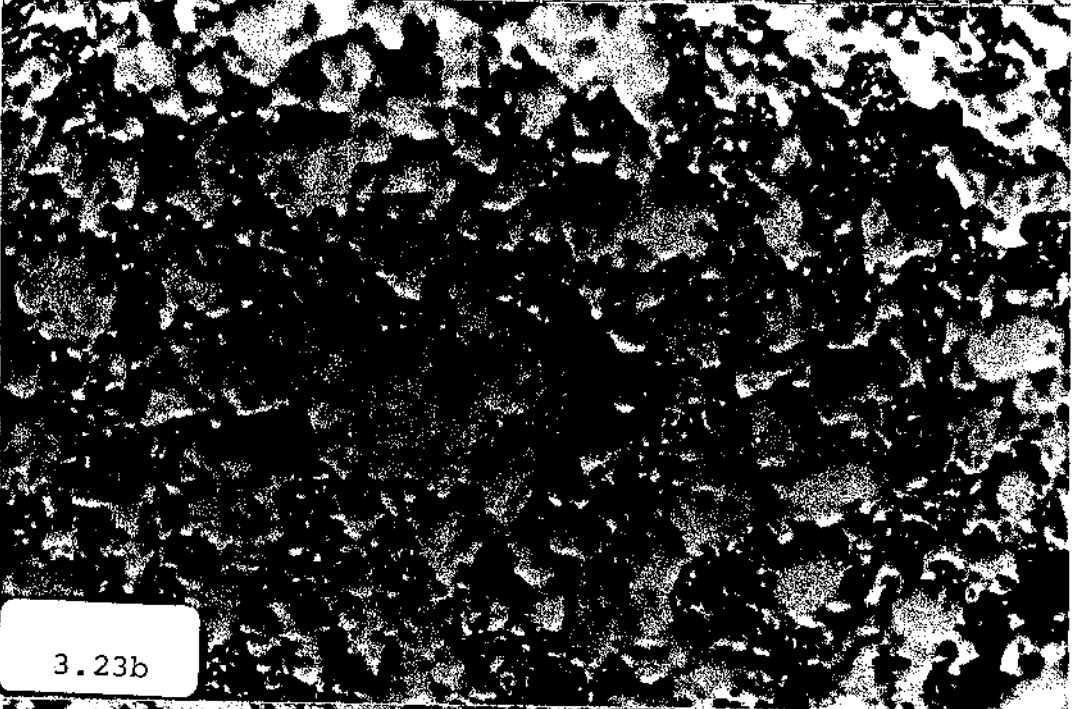


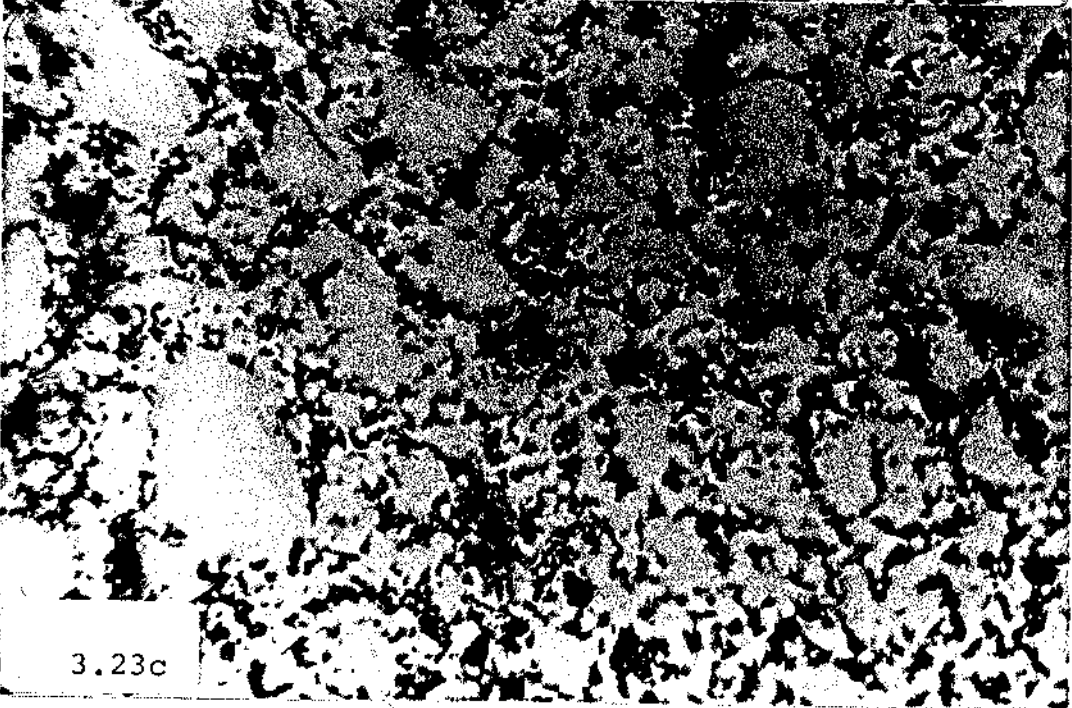
Fig. 3.22 - Fotografias da microestrutura (ampliação 500x) das amostras metalográficas da liga Nb80%pTa-ATR sinterizada nas temperaturas de: (a) 1400°C/30 min.; (b) 1500°C/30 min.; (c) 1600°C/30 min.; (d) 1700°C/30 min.; (e) 1800°C/30 min.



3.23a



3.23b



3.23c

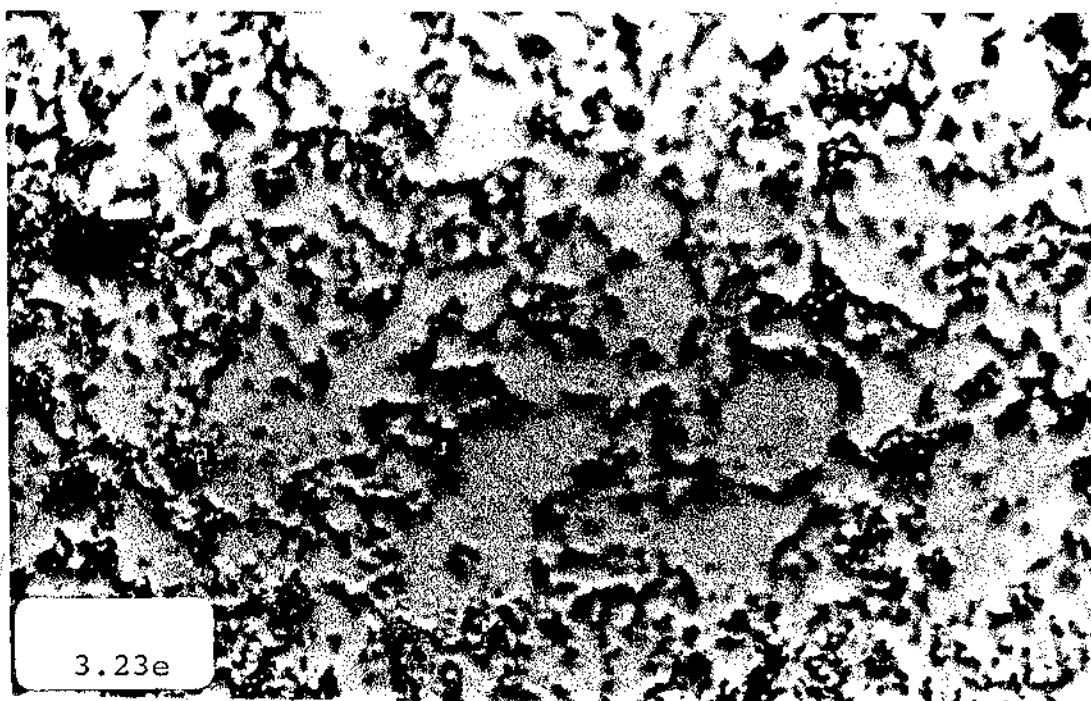
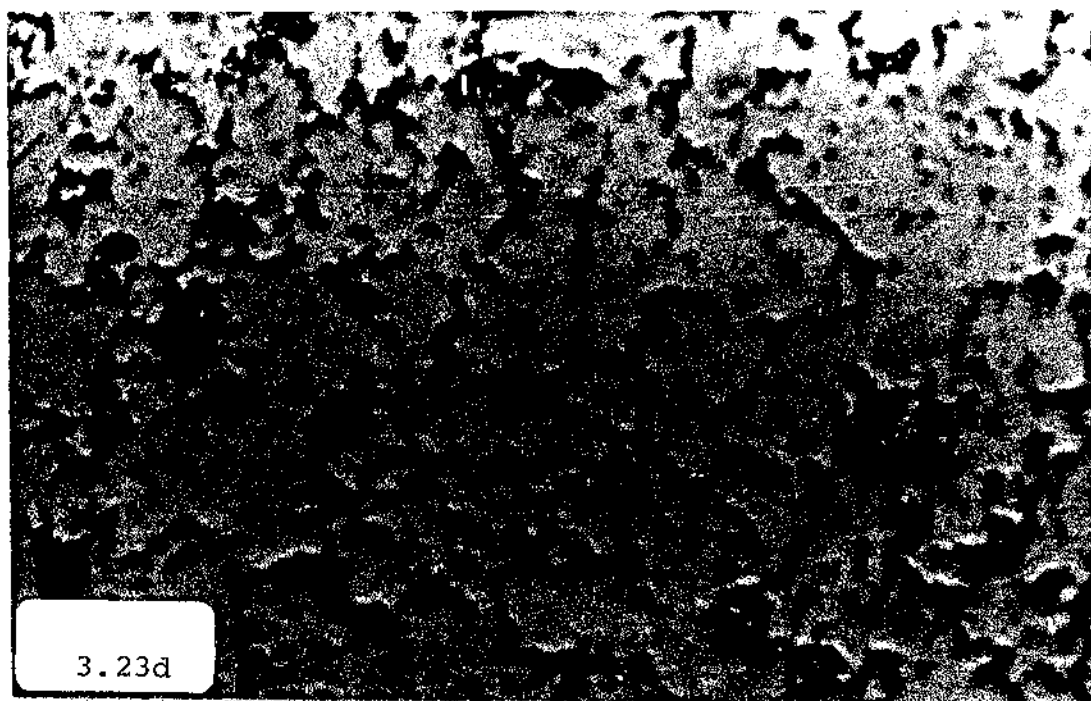


Fig. 3.23 - Fotografias da microestrutura (ampliação 500x) das amostras de Ta-ATR sinterizado nas temperaturas de: (a) 1400°C/30 min.; (b) 1600°C/15 min.; (c) 1600°C/60 min.; (d) 1700°C/30 min.; (e) 1800°C/30 min.

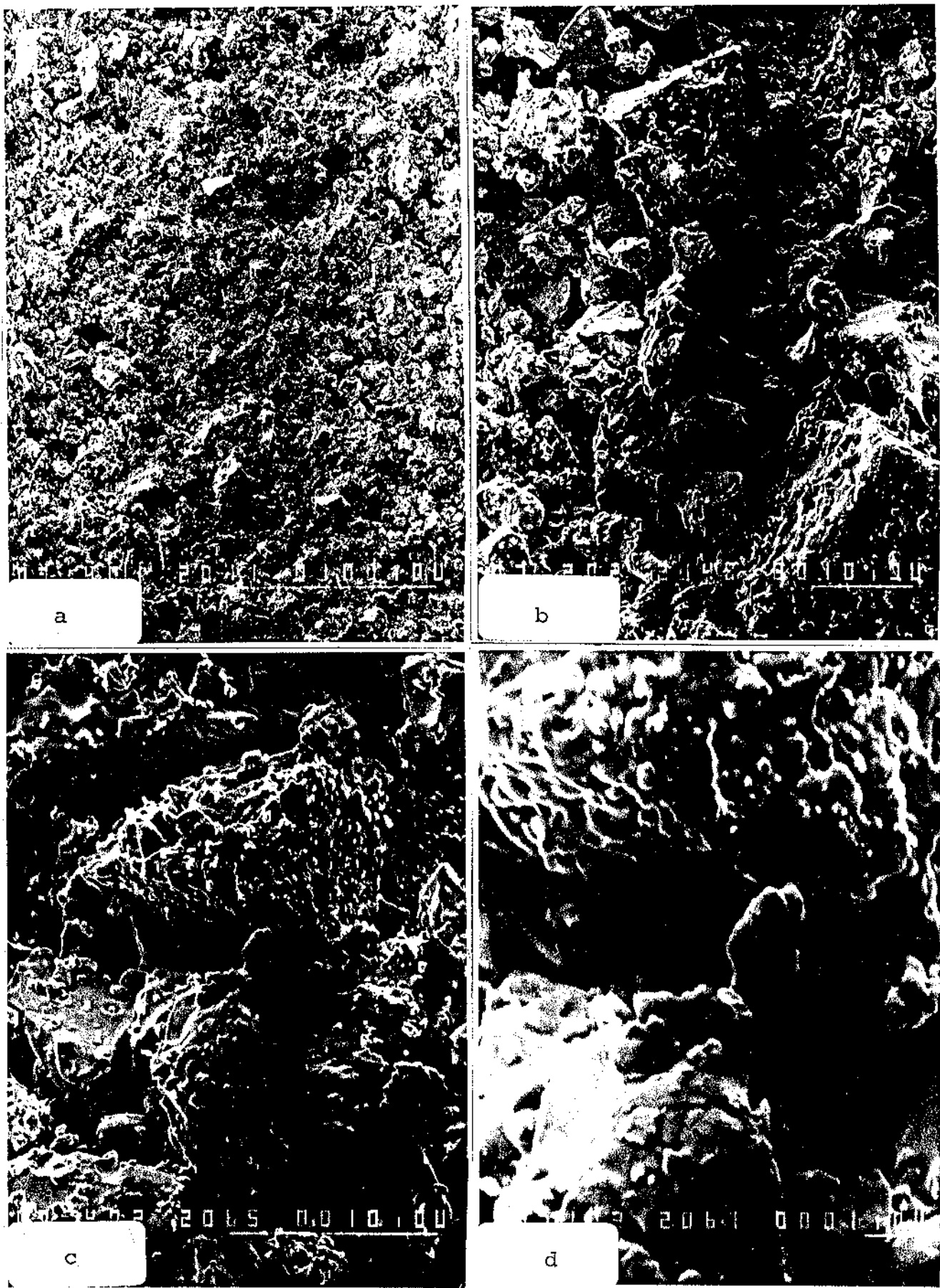


Fig. 3.24 - Imagem de elétrons secundários (MEV) da amostra Nb₄₆pTa sinterizada a 1300°C/30 min., em ampliações (a) 400 x; (b) 2.000 x; (c) 4.000 x; (d) 10.000 x.



Fig. 3.25 - Imagem de elétrons secundários (MEV) da amostra Nb46%Ta sinterizada a 1400°C/30 min., em ampliações (a) 400x; (b) 2.000 x; (c) 4.000 x; (d) 10.000 x.

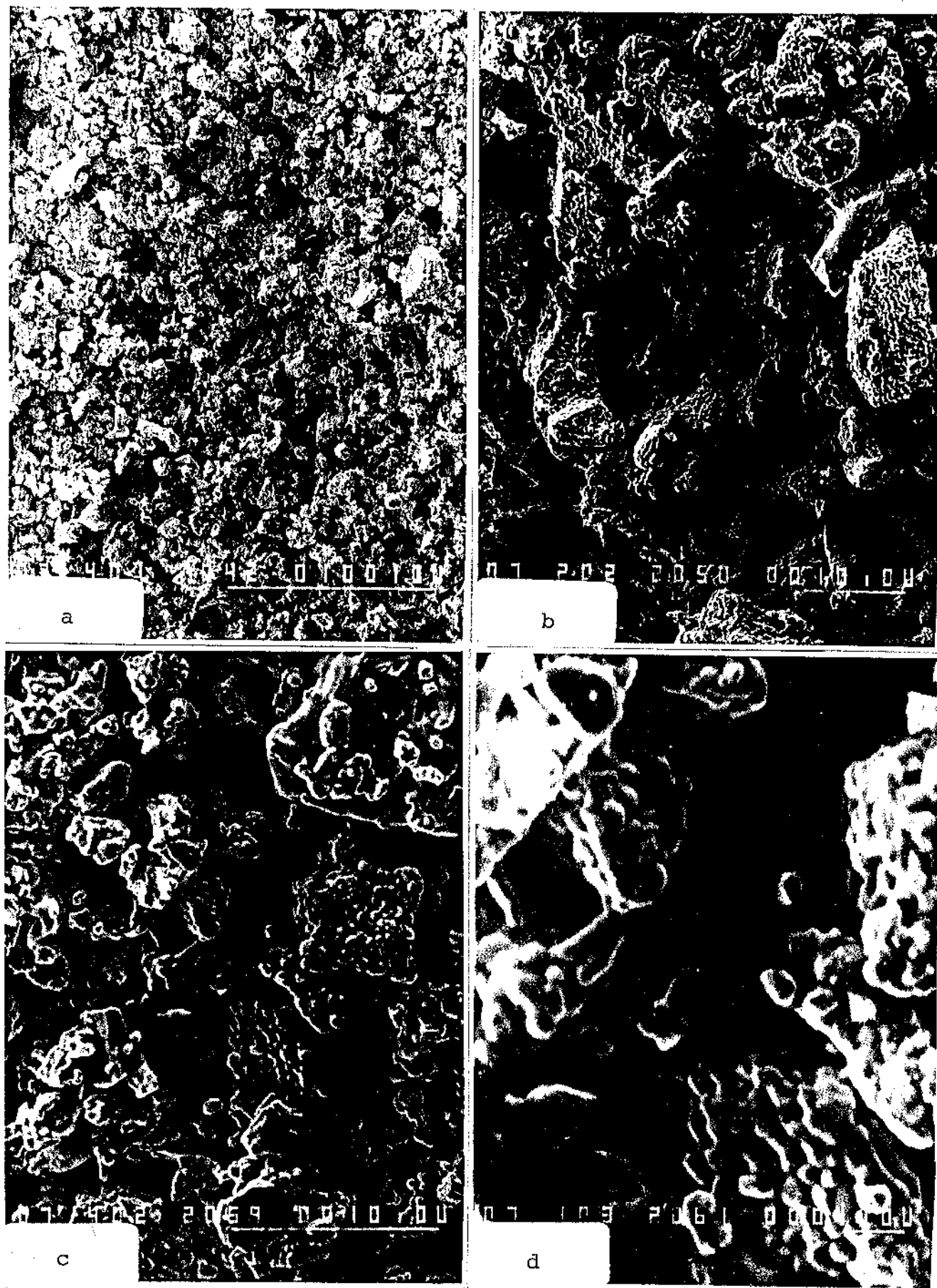


Fig. 3.26 - Imagem de elétrons secundários (MEV) da amostra Nb₄₆%Ta sinterizada a 1500°C/30 min., em ampliações (a) 400 x; (b) 2.000 x; (c) 4.000 x; (d) 10.000 x.

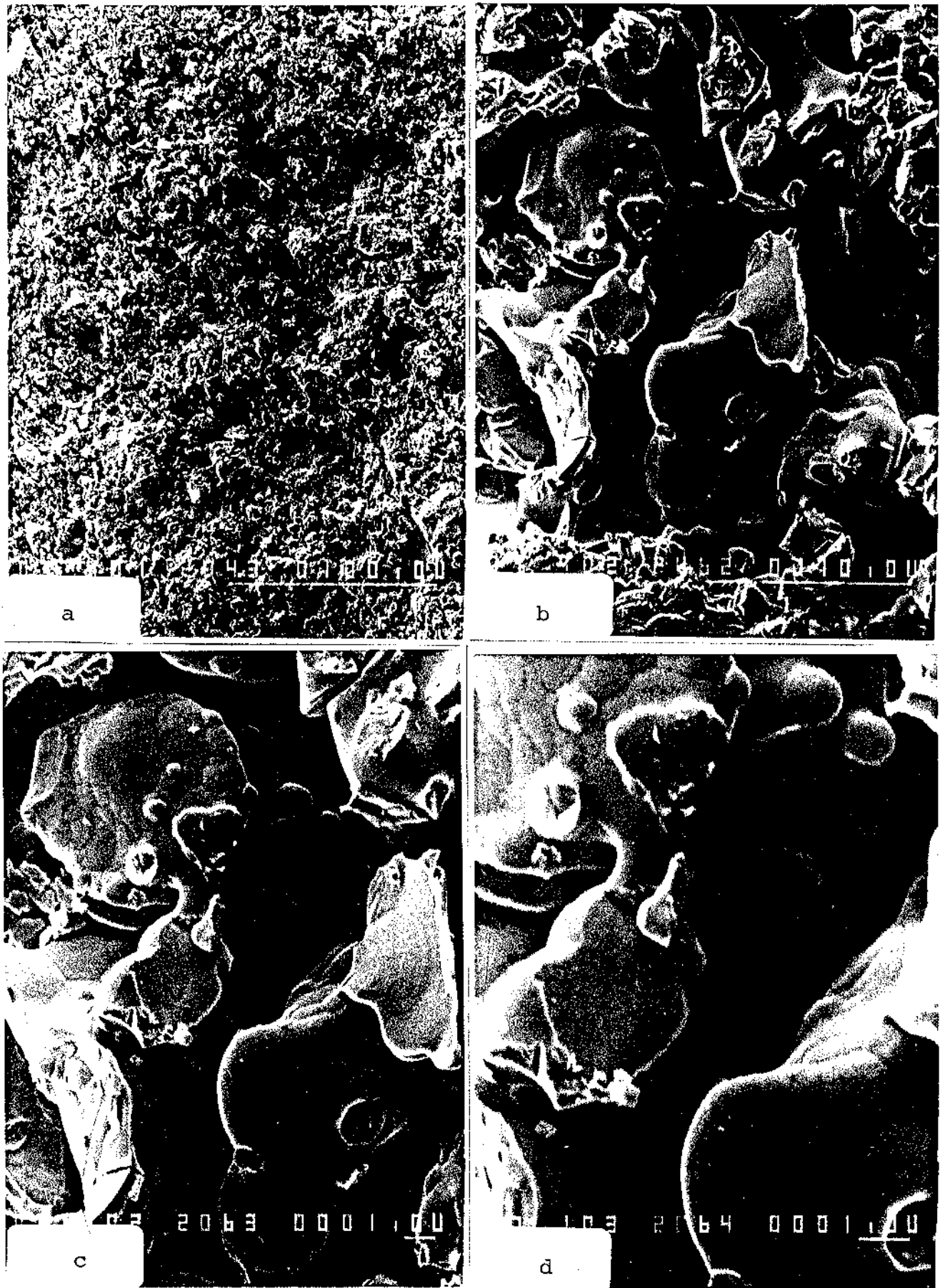


Fig. 3.27 - Imagem de elétrons secundários (MEV) da amostra Nb₄₆pTa sinterizada à 1600°C/30 min., em ampliações (a) 400 x; (b) 4.000 x; (c) 6.000 x; (d) 10.000 x.

CAPÍTULO IV

FILMES ANÓDICOS DE Nb, Ta

IV.1 - INTRODUÇÃO

As superfícies metálicas entram em equilíbrio termodinâmico com a atmosfera através da formação de um filme óxido superficial. Esse fenômeno de oxidação pela atmosfera pode ser explicado em função da temperatura do meio, do grau de umidade do ar e da pressão parcial do oxigênio.

O mesmo fenômeno de oxidação superficial ocorre quando um metal é submerso numa solução eletrolítica sob polarização anódica. Neste caso o fenômeno é mais complexo devido a presença do eletrólito e a relação entre as propriedades físico-químicas do óxido e do potencial anódico. Neste Capítulo será abordado esse problema, especialmente aplicado aos metais nióbio e tântalo.

O nióbio e tântalo classificados também dentro do grupo dos chamados "metais válvula", apresentam filmes óxidos anódicos com coloração variada e muito "viva" cuja tonalidade é controlada pelo potencial de anodização.

O processo de oxidação anódica controlado nesses metais oferece uma série de aplicações, entre as quais destacamos, efeitos decorativos, estudos metalográficos e principalmente na microeletrônica. Os filmes anódicos de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 têm propriedades semicondutoras, com larga banda proibida ($\sim 3eV$) de onde advêm suas aplicações em capacitores eletrolíticos e dispositivos eletrônicos.

O tântalo tem sido muito empregado para produção de capacitores elétricos /1,2,3/, como também o nióbio, devido algumas vantagens que este oferece frente ao Ta, principalmente em relação ao fator econômico. Trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de substituir o Ta pelo Nb /4,5/.

Muitos trabalhos têm sido reportados na literatura sobre filmes anódicos de metais refratários, principalmente relacionados ao Nb e Ta. Um trabalho fundamental neste campo foi desenvolvido

por Mott-Cabrera /6/, em fins da década de 40, sobre a teoria da oxidação anódica em metais. Outros trabalhos relacionados com o processo de formação e crescimento dos filmes anódicos são dados nas referências /7-17/, bem como outros relacionados com as propriedades do filme, tais como, condutividade, retificação e efeitos de tunelamento etc, são listados nas referências /18-37/.

Neste Capítulo faremos inicialmente uma revisão fundamental do processo de oxidação anódica e em seguida desenvolveremos o estudo aplicado aos materiais amostra de trabalho Nb e Ta. No final faremos um sumário para o caso do óxido de alumínio tendo em vista as aplicações que faremos no Ta, Nb e suas ligas reduzidos por aluminotermia.

IV.2 - CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE FILMES ANÓDICOS

Mott e Cabrera no final da década de 40 /6/ desenvolveram a teoria fundamental que explica o processo de oxidação dos metais. Segundo essa teoria, um óxido pode conter internamente excesso de metal ou oxigênio. Este mecanismo ocorre quando um íon metálico ocupa uma posição intersticial na estrutura do óxido com o elétron de valência numa órbita de alguns parâmetros de rede. O excesso de oxigênio ocorre quando são formados sítios catiônicos vacantes.

Nesta situação, se o óxido é resfriado rapidamente para temperaturas onde os íons intersticiais (ou vacantes) são congelados, o óxido se comporta como um semicondutor. Em baixas temperaturas os elétrons são ligados a seus íons intersticiais e para altas temperaturas tornam-se livres. Quando no entanto, o óxido está em equilíbrio termodinâmico com o metal, a temperatura para qual os íons intersticiais são móveis, os átomos dissolvidos estarão todos aproximadamente, dissociados em íons intersticiais e elétrons.

O problema então, é resolver o contato Metal/Óxido para o qual o óxido pode receber um excesso de átomos metálicos e determinar a concentração n_i de íons intersticiais e n_e de elétrons, no óxido, a uma distância X da interface, quando o sistema está em equilíbrio termodinâmico. Para X suficientemente grande $n_i \sim n_e$ e para X pequeno $n_i \neq n_e$ devido ao acúmulo de cargas especiais na interface.

Antes de considerar a solução quantum-mecânica do problema,

consideremos o processo eletroquímico de formação e crescimento do filme óxido, para ilustrar melhor o processo. A fig. 4.1 ilustra uma cuba eletrolítica típica e a fig. 4.2 ilustra o processo que está ocorrendo nas interfaces metal-óxido-eletrólito.

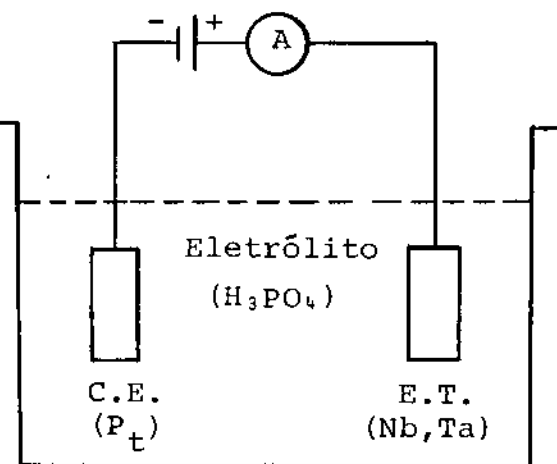


Fig. 4.1

Esquema de uma cuba eletrolítica. C.E - Contra-eletrólito (P_t inox); E.T. - Eletrodo trabalho (Nb, Ta)

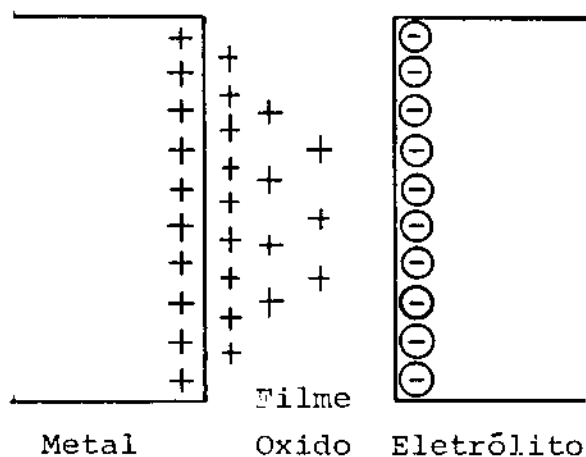
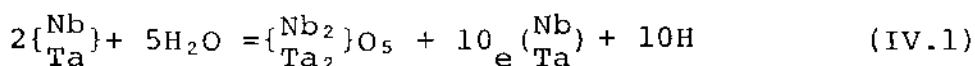


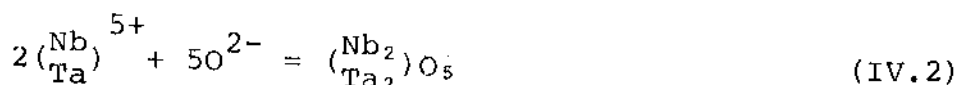
Fig. 4.2

Esquema de formação e crescimento do filme anódico óxido.

Quando uma tensão é aplicada, íons metálicos (Nb, Ta) migram através da camada fina superficial óxida (que sempre existe nos metais) na direção da interface óxido-eletrólito. Na superfície externa eles reagem com os íons de oxigênio acumulados para formar mais óxidos. A equação química geral que rege o processo para o Nb e Ta é dado por,



e a semi-reação que ocorre na oxidação é dada por,



Deste modo através da f.e.m. produzida pela tensão aplicada o filme óxido vai crescendo até a situação onde a tensão aplica-

da não é mais suficiente para produzir corrente, ou seja, vencer a barreira óxida. De maneira específica podemos separar o processo em quatro estágios distintos a saber: 1) formação de íons metálicos na interface metal-filme, 2) adsorção simultânea de íons de oxigênio na interface filme-eletrolítico, 3) difusão dos íons metálicos através do filme e 4) oxidação dos íons metálicos na interface filme-eletrólito.

Outra observação sobre o processo de formação dos filmes anódicos é que a taxa de difusão dos íons em excesso através do óxido deixa para trás uma taxa de formação de íons no metal igual a taxa de formação de óxido na interface filme-eletrólito. Portanto o crescimento do filme ocorre pela acumulação em excesso de íons metálicos na interface metal-filme e uma camada de depleção de excesso de íons metálicos através do filme.

Voltando agora a considerar o problema quântico para este caso, o processo de solução do íon metálico no óxido equivale a sua remoção de uma determinada posição na superfície do metal para ocupar uma posição intersticial no óxido (Ver fig. 4.2).

Seja E a energia requerida para este processo (calor de solução do íon metálico) e seja ϕ a energia necessária para remover um elétron do metal para a banda de condução do óxido (ver esquema de bandas na fig. 4.3). Em geral ϕ é menor que a função trabalho (W) necessária para retirar o elétron do metal, em relação ao vácuo. No crescimento químico do filme sobre o metal essas grandezas têm valores característicos. Se for levado em conta também, a energia de ligação (L) do elétron ao íon intersticial no óxido, a expressão mais completa para o calor de solução (Q) dos átomos metálicos no óxido toma a seguinte forma,

$$Q = E + \phi - L \quad (\text{IV.3})$$

Se o valor de L for inferior a E e a ϕ , por alguns múltiplos de KT a dissociação íon-elétron será praticamente completa. Isto implica que podemos aplicar a estatística de Boltzmann.

Numa posição imediatamente próxima a interface metal/óxido a concentração de íons intersticiais n_i (o) é dada por,

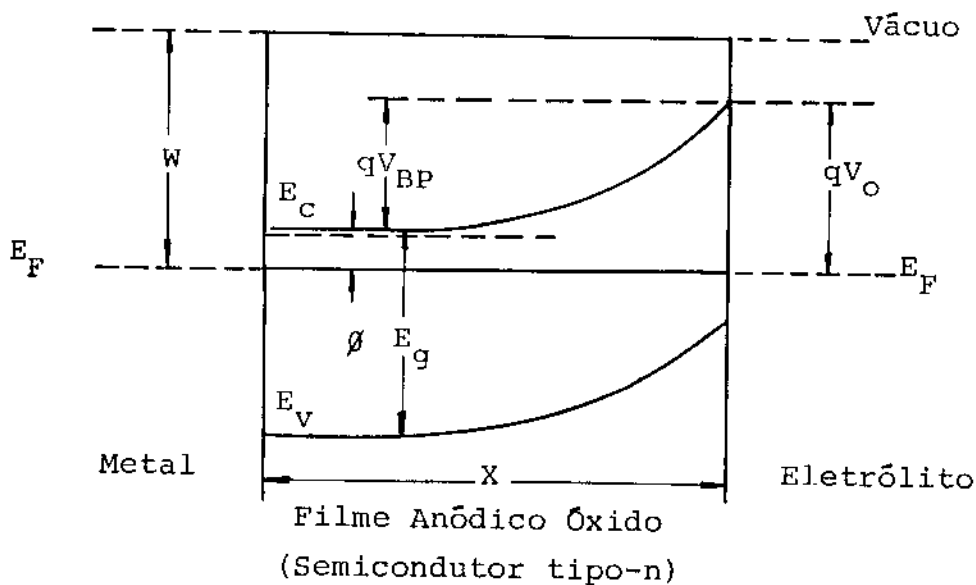


Fig. 4.3 - Diagrama de Bandas de Energia do Sistema Metal-Semicondutor-Eletrólito, para Polarização Externa Nula.

- E_g - Largura do gap do semicondutor
- E_F - Nível de Fermi
- E_C - Fundo da banda de condução
- E_V - Topo da banda de valência
- V_{BP} - Potencial da banda plana
- ϕ - Barreira de potencial para o elétron saltar do metal para a banda de condução do filme óxido semicondutor
- V_0 - Altura da barreira de potencial da interface semicondutor-Eletrólito
- X - Espessura do filme
- W - Função trabalho do metal

$$n_i(o) = N_i \exp(-E/KT) \quad (IV.4)$$

onde N_i é o nº de posições intersticiais por unidade de volume do óxido. Analogamente para os elétrons temos,

$$n_e(o) = N_e \exp(-\phi/KT) \quad (IV.5)$$

onde $N_e = 2(2\pi mKT/h^2)^{3/2}$. Uma vez que o produto $n_i(x) \cdot n_e(x)$ em qualquer ponto distante X da interface deve ser constante e particularmente para x grande $n_e(x) = n_i(x)$. Chamando então a concentração por n indistintamente, resulta para o produto $n_i(x) n_e(x)$,

$$n(x) = \sqrt{N_i N_e} \exp\left[-\frac{1}{2}(E + \phi)/KT\right] \quad (IV.6)$$

Para valores intermediários de X , de maior interesse aqui, essas grandezas podem ser obtidas pela lei de Boltzmann,

$$n_i(x) = n \exp(-eU/KT) \quad (IV.7a)$$

$$n_e(x) = n \exp(eU/KT) \quad (IV.7b)$$

onde U é o potencial eletrostático e n é a concentração de cargas. Usando a equação de Poisson e assumindo que os íons têm carga unitária obtemos,

$$\frac{d^2U}{dx^2} = \frac{q}{\epsilon\epsilon_0} |n_i(x) - n_e(x)| \quad (IV.8)$$

onde q é o módulo de carga eletrônica e ϵ e ϵ_0 são constantes dielétricas relativas do óxido e do vácuo, respectivamente.

Substituindo agora n_i e n_e dados pelas equações IV.7a e IV.7b respectivamente, na equação IV.8 resulta,

$$\frac{d^2U}{dx^2} = \frac{2qn}{\epsilon\epsilon_0} \sinh \frac{eU}{KT} \quad (IV.9)$$

Para este caso não é necessário resolver o problema completo, bastando considerar valores de X grande e conseqüentemente V pequeno. Tal que, $\sinh (eU/KT) \approx eU/KT$, resultando para a equação IV.9.

$$\frac{d^2U}{dx^2} = \frac{U}{X_0^2} \quad (\text{IV.10})$$

onde $X_0^2 = \epsilon \epsilon_0 KT/2q^2n$. A solução desta última equação é,

$$U(X) = U_0 \cdot \exp\left(-\frac{X}{X_0}\right) \quad (\text{IV.11})$$

Esta equação (IV.11) mostra que o tratamento do problema é diferente para os casos onde X é maior ou menor do que X_0 . Fazendo uma estimativa aproximada de X_0 , considerando $n \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (valor típico) a temperatura ambiente resulta para X_0 superior a 3.000 \AA . Portanto, como vamos considerar filmes finos de Ta_2O_5 e Nb_2O_5 , $X_0 \gg X$ e neste caso, $\exp(-X/X_0) \approx (1 - X/X_0)$, resultando para a equação IV.11 a seguinte forma,

$$\Delta U(X) = AX \quad (\text{IV.12})$$

onde A é uma constante dada pela razão $-U_0/X_0$. A informação sobre a constante dielétrica do filme está contida na constante X_0 . A equação IV.12 afirma que a espessura do filme tem uma proporcionalidade direta com a tensão aplicada (V) para formação do filme anódico a qual pode ser escrita na forma,

$$X = mV \quad (\text{IV.13})$$

onde m é o coeficiente angular da reta dado em $\text{Å}/V$.

IV.3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

O sistema Metal-Óxido-Eletrolítico, pode ser descrito por um modelo de capacitor de placas planas e paralelas onde a capacitância C representa a capacitância da camada espacial de carga do

filme anódico (óxido). Portanto, através de medida de capacitância do sistema, vários parâmetros do filme podem ser obtidos. Um desses parâmetros é área superficial (A) do filme o qual é um parâmetro extremamente importante para o caso de materiais porosos, como por exemplo em sinterizados.

A relação entre C e A neste caso vem da equação conhecida para o capacitor de placas planas e paralelas,

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{X} \text{ ou } A = \frac{CX}{\epsilon \epsilon_0} \quad (\text{IV.14})$$

A medida de C pode ser feita através de uma ponte de capacitância ou dinamicamente em função do potencial aplicado, pela técnica de medida de capacitância diferencial, descrita na frente.

A medida de espessura pode ser feita por várias técnicas, e neste trabalho serão usadas a que utiliza a lei de Faraday, baseada no processo a corrente constante, aquela descrita pela eq. IV.13, baseada nas medidas de capacitância diferencial e através da pesagem do eletrodo em micro balança antes e depois da oxidação anódica.

No processo de oxidação anódica a corrente constante, a voltagem aplicada cresce continuamente a taxa constante até um valor final de voltagem na fonte de corrente. Quando este valor é atingido a corrente cai imediatamente e neste instante a fonte é desligada. Deste modo empregamos a Lei de Faraday para determinar a espessura (X) do filme, dado pela equação,

$$X = i Mt / 10 F \rho A \quad (\text{IV.15})$$

onde i é a corrente anódica (A), M é o peso molecular do óxido (g) t é o tempo de anodização para o qual a corrente é constante (s), F é a constante de Faraday (C), ρ a densidade do óxido (g/cm^3) e A a área superficial do filme (cm^2). A eficiência de corrente na equação IV.15 é considerada 100%, devido a não solubilidade dos metais Nb e Ta quando se usa um eletrólito adequado.

A partir da equação IV.15 pode também se chegar à eq. IV.13 traçando um gráfico o valor de X em função de cada valor da voltagem final de anodização. O resultado é o mesmo da equação IV.13.

onde se comprova que a espessura é diretamente proporcional a voltagem de anodização. O coeficiente angular dessa reta ($\text{Å}/V$) varia de material para material, como é de se esperar, uma vez que cada um tem sua constante dielétrica relativa própria.

A equação IV.13 é uma equação geral independente do processo, se ocorre a voltagem ou a corrente constante. A diferença entre o processo a $V=\text{cte}$ e aquele à $i=\text{cte}$, ocorre na taxa de crescimento do filme. No processo a voltagem constante, a taxa de crescimento é muito alta inicialmente, tornando-se extremamente baixa após alguns segundos /7/. No processo a corrente constante o crescimento obedece a equação IV.15.

IV.3.1- Capacitância Diferencial

A medida de capacitância diferencial pelo método de detecção sensível à fase (DSF), feita com auxílio de um amplificador "Look in" usando um sistema de três eletrodos /38,39,40/, apresenta sensíveis vantagens sobre a medida efetuada com ponte de capacitância. Por esta é possível observar-se dinamicamente o comportamento de C em função da voltagem aplicada através do filme. A partir da curva C vs. V obtida experimentalmente é traçada a reta $1/C^2$ vs. V , conhecida como a relação Mott-Schottky, onde obtêm-se informações sobre o potencial de banda plana (V_{BP}) do filme semiconductor, assim como sobre a densidade de doadores (N_D) e a respeito da largura da camada de depleção (L).

A capacitância diferencial da interface filme-eletrólito é medida em função da voltagem aplicada através do filme, em relação ao eletrodo saturado de calomelano (eletrodo de referência). Os efeitos capacitivos nesse sistema são originados pela camada espacial de cargas (ou camada de depleção do filme), pelos estados de superfície, por espécies adsorvidas e pela dupla camada de Helmholtz, como ilustrado na fig.4.4a. O esquema mostrado na figura IV.4b ilustra o circuito equivalente para a capacitância interfacial do sistema onde CE - Carga Espacial; ES - Estado de Superfície; Ad - Espécie adsorvida e H - dupla camada de Helmholtz. Por razão de eletroneutralidade a carga líquida no filme deve ser compensada por uma carga oposta no eletrólito (q_{EL}). Uma vez que o campo elétrico decresce a partir da superfície do metal para a interface filme-eletrólito, desprezando os efeitos de estados de

superfície e espécies adsorvidas, o potencial eletrostático no eletrólito (ϕ_{EL}) é muito próximo do potencial na superfície do filme (ϕ_s) e a diferença ($\phi_{EL} - \phi_s$) corresponde ao potencial através da dupla camada Helmholtz como representado na fig. IV.4b, C_{EL} foi substituído por C_H .

No entanto como discutido por Gerischer /39/, De Gryse, et al /41/ e Julião /40/ a capacitância dominante pode ser considerada como aquela devido apenas à camada espacial de cargas, desprezando-se os efeitos capacitivos devido as outras distribuições de cargas. Deste modo, a capacitância pode ser descrita em função da voltagem aplicada (V), pela relação Mott-Schottky,

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V - V_{BP} - KT/q)}{q\epsilon\epsilon_0 N_D} \quad [F^{-2} \text{ cm}^4] \quad (IV.16)$$

onde KT é a energia térmica, q , $\epsilon\epsilon_0$ definidos como antes (eq.IV.IX), N_D a densidade de doadores e V_{BP} o potencial de banda plana. V_{BP} é o parâmetro que mede o encurvamento das bandas, na situação de polarização externa nula, em relação à condição de banda plana, como pode ser visto na fig. IV.3 através do esquema de estrutura de bandas do sistema em estudo. Além disso, a relação entre V_{BP} e o nível de Fermi na condição de banda plana (E_F^0) é dado por $E_F^0 = \text{const.}^e - qV_{BP}$, permitindo assim determinar as posições das bandas de condução e valência, respectivamente, da superfície do filme semiconductor para a condição de banda plana /40/.

Na equação IV.16 o termo KT/q , para $T \approx 85^\circ\text{C}$ (temperatura de trabalho) é da ordem de mV, (o qual é da mesma ordem de grandeza do erro de leitura cometido), pode ser portanto desprezado frente a $V - V_{BP}$. Reescrevendo então a equação IV.16, substituindo F por μF e desprezando o termo KT/q , obtemos

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2 \times 10^{12} (V - V_{BP})}{q \epsilon \epsilon_0 N_D} \quad [\mu\text{F}^{-2} \text{ cm}^4] \quad (IV.17)$$

Tomando o trecho linear da curva $1/C^2$ vs. V e extrapolando-se a reta para interceptar o eixo de potencial, este ponto corresponde aproximadamente ao valor de V_{BP} e o coeficiente angular é da

do por,

$$\alpha = \frac{\Delta(1/C^2)}{\Delta V} = \frac{2 \times 10^{12}}{q \epsilon \epsilon_0 N_D} \quad (\text{IV.18})$$

Portanto a partir do coeficiente angular dessa reta pode-se obter a densidade de doadores do filme,

$$N_D = \frac{2 \times 10^{12}}{q \epsilon \epsilon_0 \alpha} \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (\text{IV.19})$$

A largura da camada de depleção (L) do filme óxido é uma função da diferença de potencial ($V - V_{BP}$) através da distribuição espacial de cargas dada /39, 40/ pela equação,

$$L = L_0 (V - V_{BP})^{1/2} \quad [\text{cm}] \quad (\text{IV.20})$$

onde L_0 é definido como comprimento de Debye e corresponde ao valor de L na condição tal que $V - V_{BP} = 1V$. A equação que define L_0 é dada por

$$L_0 = (2 \epsilon \epsilon_0 / q N_D)^{1/2} \quad [\text{cm V}^{-1/2}] \quad (\text{IV.21})$$

Então determinados V_{BP} e N_D do gráfico Mott-Schottky, L_0 e L ficam automaticamente determinados. Portanto, quando os equipamentos empregados para produzir e caracterizar os filmes é uma fonte de corrente e uma ponte de capacitância são utilizadas as equações IV.15 (equivalente a eq. IV.13) e eq. IV.14. No caso de empregada a técnica de medida de capacitância diferencial, esta técnica é completa, porque além da medida correta de C , veremos adiante através dos resultados que a largura padrão (L_0) da camada de depleção pode ser identificada com a espessura do filme. E neste caso o valor da área pode ser obtido pela seguinte equação,

$$A = \frac{C L_0}{\epsilon \epsilon_0} \quad (\text{IV.22})$$

Além disso fornece informações sobre a densidade de doadores e do potencial de banda plana do filme anódico semiconductor. Pela técnica de capacitância diferencial a partir de uma única medida

experimental C vs.V e através das equações IV.17, IV.19, IV.20, IV.21 e IV.22, obtêm-se uma caracterização completa do filme.

Para concluir esta seção transcreveremos abaixo os valores das constantes dielétricas do sistema Nb-Ta reportado na referência /42/, para algumas ligas de maior interesse deste trabalho:

	Nb	Nb18%PTa	Nb33%PTa	Nb46%PTa	Nb57%PTa	Nb80%PTa	Ta
CONSTANTE DIELÉTRICA	41	46	52	43	40	32	27

IV.4 - ARRANJO EXPERIMENTAL

As amostras, folhas laminadas de Nb, Ta e liga de Nb20%PTa, obtidas de lingotes refinados em forno de feixe eletrônico na FTI-CEMAR - Lorena-SP. Os processos de oxidação anódica das amostras foram desenvolvidas numa cuba eletrolítica conforme esquema mostrado na fig. 4.5a. A solução eletrolítica empregada foi ácido fosfórico (H_3PO_4) numa concentração de 1% e PH = 1, mantida a temperatura constante de 85°C através de um termostato. A cinética de anodização foi desenvolvida a corrente constante ($\sim 5mA/cm^2$), empregando uma fonte de corrente Keitley Mod. 223, onde o eletrodo de trabalho (Nb, Ta ou liga NbTa) é polarizado positivamente em relação ao contra eletrodo de platina. O processo de limpeza superficial das amostras se processou pelo desengorduramento através de banho em água destilada fervendo seguido de lavagem em metanol.

Para as medidas de capacitância diferencial foi empregado o arranjo experimental mostrado na fig. 4.5b. Para este caso, foi usado um sistema de três eletrodos, onde além de eletrodo de trabalho e do contra eletrodo de Pt, foi introduzido o Eletrodo Saturado de Calomelano (ESC), como eletrodo de referência. Um pequeno sinal senoidal de 3mV, extraído do "Look in" (Mod. PARC-137) é sobreposto ao sinal DC em forma de rampa, proveniente do gerador de função (Mod. PARC - 175), e ambos são aplicados ao eletrodo de trabalho através do potenciostato (Mod. PARC - 173). A frequência empregada nessas medi

das foi de 129Hz. Os dados foram armazenados em gráficos C vs. V obtidos do registrador X - Y Mod. HP - 7046 B.

O mesmo arranjo experimental (executando-se o "Look in" , fig. 4.5b) foi empregado no levantamento dos voltamogramas (curvas IxV) dos filmes. Foi também utilizada uma micro balança para medi- da direta da espessura dos filmes.

A voltagem do eletrodo de trabalho (filme anódico de Nb , Ta ou liga NbTa) em relação ao eletrodo saturado de calomelano, to- mado como referência, será designada por V_{ESC} .

IV.5 - RESULTADOS

As figuras 4.6a, 4.6b e 4.6c mostram voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Nb e Ta no intervalo (-1, +5) volt, em ele- trólito H_3PO_4 , 1% PH=1, temperatura $80^{\circ}C$, velocidade varredura 200mV/s e polarização inicial + 0.7V. Na figura 4.6a, a primeira varredu- ra para $V > 0$ surge um pico de corrente anódica (4,2mA; $2,1V_{ESC}$), in- dicando o início de formação do filme de Nb_2O_5 e a partir de $+2,27V_{ESC}$ o filme começa a crescer, de acordo com a semi-reação dada pela eq. IV.2, a densidade de corrente aproximadamente constante $\sim 1,2mA/cm^2$. Após a inversão da primeira varredura a corrente cai atingindo valo- res desprezíveis. Na segunda varredura em $V > 0$ ainda ocorre um pico de corrente anódica (0,4mA; $2,1V_{ESC}$). Após a inversão da segundavar- redura a corrente se torna praticamente nula. Na terceira varredu- ra o pico de corrente anódica desaparece indicando a passivação do filme. Quando as varreduras são ampliadas em corrente (fig. 4.6b pa- ra o Nb e 4.6c para o Ta), a curva ao ser varrida para potências decrescentes passa por pontos de corrente nula ($2,27V_{ESL}$ para o fil- me de Nb_2O_5 e $1,2V_{ESC}$ para o filme de Ta_2O_5) correspondendo ao limi- ar de voltagem de formação desses respectivos filmes. A cascata de corrente catódica para $V < 0.5$ que ambos os filmes apresenta corres- ponde a evolução de H_2 do Nb e do Ta, respectivamente. Os picos de corrente anódica nas varreduras crescentes que ocorrem a $0,0V_{ESC}$ para o Nb_2O_5 (fig. 4.6b) e $-0,25V_{SC}$ para o Ta_2O_5 (fig. 4.6c), corres- pondem a oxidação do nitrogênio produzido nas cascatas de corrente catódica..

Nas figuras 4.7a, 4.7b e 4.7c são mostrados os gráficos da espessura (X) em função da voltagem de anodização (valor final),

para os filmes de Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e da liga $Nb_{20}\%pTa$, respectivamente. Como pode ser inferido dessas figuras experimentais (4.7a, b e c) o crescimento da espessura desses respectivos filmes anódicos em função da voltagem de anodização se comportam de acordo com a equação IV.13, cujos coeficientes angulares (m_{Nb} , m_{Ta} e m_{NbTa}) medidos foram:

$$m_{Nb} \approx 22 \frac{\text{Å}}{\text{V}}, m_{Ta} \approx 16.2 \frac{\text{Å}}{\text{V}} \text{ e } m_{NbTa} = 27.6 \frac{\text{Å}}{\text{V}}$$

Esses resultados para os filmes de Nb_2O_5 estão em pleno acordo com outros valores publicados na literatura /10,22,23/. Tanto os filmes anódicos de Nb_2O_5 como os de Ta_2O_5 apresentam uma coloração muito viva e variando de acordo com a espessura dos filmes. A tabela IV.1 fornece uma série de cores para ambos os filmes relacionados respectivamente e suas espessuras e voltagem de anodização. As medidas da espessura por pesagem direta em micro balança estão em acordo com os resultados obtidos por Lei de Faraday, principalmente para os mais espessos porque os mais finos, os pesos são da mesma ordem da imprecisão da balança. Essa medida é conveniente quando se conhece a área do filme. No caso de materiais porosos (sinterizados) a Lei de Faraday tem mais sentido prático.

As figuras 4.8a e 4.8b mostram os gráficos $C \times V$ e $1/C^2 \times V$ para os filmes anódicos de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 respectivamente. Os filmes anódicos de Nb_2O_5 (fig. 4.8a) foi formado a voltagem de anodização de 40V (valor final) enquanto que o filme de Ta_2O_5 (fig.4.8b) foi formado na voltagem 50V. Para esses respectivos valores de voltagem de anodização, os filmes têm aproximadamente a mesma espessura, ou mais precisamente da ordem de 880Å para o filme de Nb_2O_5 e 810Å para o filme de Ta_2O_5 . Como pode ser observado no gráfico $C \times V$ nas duas figuras, a capacitância varia em função da polarização externa aplicada, tornando-se aproximadamente constante a partir de um certo valor da voltagem desde de $0.5V_{ESC}$ para o filme de Nb_2O_5 e de $0.1V_{ESC}$ para o filme de Ta_2O_5 , respectivamente. Estes resultados mostram que para determinar a área efetiva dos filmes com maior precisão, usando a eq. IV.14, a capacitância deve ser medida na região de polarização acima dos valores mencionados para os filmes de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , porque para valores abaixo a capacitância varia (cresce) fortemente.

Nas figuras 4.9a e 4.9b são apresentados os gráficos Mott-Schottkly ($1/C^2 \times V$) para um conjunto de filmes anódicos, especificados nas figuras, de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , respectivamente. Da parte linear das curvas, que ocorrem para potenciais nos intervalos, $(0.0; 0.3) V_{ESC}$ para o filme de Nb_2O_5 e $(-0.6; -0.2) V_{ESC}$ para o filme de Ta_2O_5 , observa-se que o coeficiente angular (α) das retas cresce quando a espessura do filme aumenta. Por este resultado e através da eq. IV.19 se conclui conseqüentemente que a densidade de doadores (N_D) decresce à medida que os filmes se tornam mais espessos. Esses resultados também concordam com os resultados obtidos por Bulhões /43/ para filmes anódicos de Nb_2O_5 . Uma explicação do por que a densidade de doadores decresce quando a espessura do filme aumenta, advém da razão de que, como os filmes são crescidos sob as mesmas condições químicas, então N_D varia muito mais lentamente do que a espessura a qual é uma função linear da voltagem de anodização. Como o comprimento de Debye (L_D), é proporcional ao inverso da densidade de doadores (N_D), eq. IV.21, então L_D aumentará quando aumentar a espessura do filme, ou seja, com a voltagem de anodização. Através das figuras 4.9a e 4.9b podem ser também inferidos os valores dos potenciais de banda plana (V_{BP}) dos respectivos filmes de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 e cujos resultados obtidos foram:

$$V_{BP}(Nb) = -0.10 \pm 0.01 V_{ESC}; V_{BP}(Ta) = -1.0 \pm 0.1 V_{ES}$$

A figura 4.10 mostra os gráficos Mott-Schottkly ($1/C^2 \times V$) para alguns filmes anódicos, especificados na figura, da liga $Nb_{20\%}Ta$, processada identicamente ao Nb e ao Ta. Como pode ser observado nesta figura, o comportamento do filme anódico da liga $NbTa$ é o mesmo daquele descrito no parágrafo anterior para os filmes de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , respectivamente. O resultado para o potencial da banda plana (V_{BP}) do filme anódico desta liga é,

$$V_{BP}(Nb_{20\%}Ta) \approx -0.12 \pm 0.01 V_{ESC}$$

Nas tabelas IV.2, IV.3 e IV.4, estão relacionados os valores de parâmetros característicos dos vários filmes anódicos de Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e da liga $(NbTa)_2O_5$, respectivamente. Os filmes foram crescidos a diferentes voltagens de anodização. Esses valores tabe

lados foram obtidos a partir dos gráficos mostrados nas figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10.

Finalmente são mostrados comparativamente o comportamento de X vs. V , L_0 vs. V e L vs. V , nas figuras 4.11a e 4.11b para os filmes de Nb_2O_5 , nas figuras 4.12a e 4.12b para os filmes de Ta_2O_5 e nas figuras 4.13a e 4.13b para os filmes da liga $Nb_{20}\%pTa$. Como pode ser observado nas figuras 4.12a e 4.12b para o filme de Ta_2O_5 , X , L e L_0 , praticamente se confundem principalmente para valores da voltagem de anodização mais baixos, o que não ocorre com os filmes de Nb_2O_5 (figuras 4.11a e 4.11b) onde os valores de L são nitidamente diferentes (inferiores) dos valores de L_0 e conseqüentemente dos valores da espessura (X). O comportamento dos filmes anódicos da liga $Nb_{20}\%pTa$ neste caso é similar aos filmes de Nb_2O_5 . Este resultado parece coerente, uma vez que a espessura (X) do filme não pode depender da polarização externa aplicada ao anodo, mas apenas das propriedades intrínsecas do filme semicondutor, como é o caso de L_0 dado pela eq. IV.21. Uma compreensão melhor desse resultado é obtida ao se examinar o diagrama de bandas de energia no filme semicondutor fig. 4.14 (ver também fig. 4.3) para o anodo polarizado nas tensões V_1 e V_2 . O diagrama mostra que L cresce quando a diferença de potencial ($V-V_{BP}$) aumenta. E qualquer valor para $L < X$ é função da polarização externa aplicada ao anodo, sendo X (que independe de V) o limite de L . Entretanto, a razão porque $X=L$ na condição de $V-V_{BP} = IV$ não é muito bem entendida ainda.

IV.6 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A oxidação anódica dos metais Nb e Ta , já bastante conhecidos na literatura como foi comentado na introdução deste capítulo e pelos resultados aqui obtidos, se comportam semelhantemente. Os resultados também mostram que a liga de $Nb_{20}\%pTa$ apresentam resultados similares para seus filmes anódicos. Existe no entanto, menção na literatura /44/ que indica que apenas aquelas ligas com composição na vizinhança da região de duas fases do sistema $Nb_2O_5 - Ta_2O_5$, têm uma tendência para decomposição dos óxidos anódicos.

Pelos resultados apresentados nas figuras 4.11, 4.12 e 4.13 para X , L_0 e L , parecem indicar que a espessura padrão da camada de depleção (comprimento de Debye, L_0) fornece uma medida para espessura dos filmes anódicos desses materiais. Entretanto, para voltagens de

anodização da ordem acima de 80V apenas para os filmes de Ta_2O_5 , os valores de L_0 vão se tornando progressivamente maiores que os valores de X . A razão dessa discrepância não é muito bem entendida até o momento.

Portanto é importante chamar a atenção para o fato que a medida de área superficial efetiva através da equação IV.14, somente será correta se os seguintes requisitos forem satisfeitos: a) o valor de C medido pela instrumentação deve representar a capacitância da camada espacial de cargas (camada de depleção) do filme anódico semiconductor; b) a espessura do filme X deverá ser igual a largura da camada espacial de cargas naquele potencial para o qual C foi medido. Desta forma na equação IV.14, para o cálculo da área superficial efetiva do filme, X é substituído por L . Como dado pelas tabelas IV.2, IV.3 e IV.4 e figuras 4.11, 4.12 e 4.13 a espessura X será igual a L somente quando $L=L_0$, ou seja, pela equação IV.20 quando o filme anódico estiver numa polarização tal que $V-V_{BP}=1V$. Para os filmes aqui estudados essa polarização foi, $0.9V_{ESC}$ para os filmes de Nb_2O_5 , $0.0V_{ESC}$ para os filmes de Ta_2O_5 e $0.88V_{ESC}$ para os filmes da liga $Nb_{20}\%pTa$.

A técnica de medir capacitância empregando ponte de capacitância para um sistema de dois eletrodos, é equivalente a medir C pela técnica de capacitância diferencial (DSF), com o filme anódico numa polarização $V_{ESC} = 0,18V$ (uma vez que o potencial do contra eletrodo de platina no eletrólito empregado é $V_{PT} = 0.18V_{ESC}$). Neste caso L é menor do que X . Portanto, o cálculo correto para área superficial efetiva é dado pela equação IV.22, quando $L=L_0=X$, na condição em que a polarização aplicada é tal que $V-V_{BP} = 1V$.

Outro resultado importante que merece ser chamado a atenção são os valores do potencial de banda plana (V_{BP}) dos filmes estudados. Os resultados obtidos foram (tabelas IV.2, IV.3 e IV.4), $V_{BP}(Nb) = 0.10V_{ESC}$; V_{ESC} ; $V_{BP}(Nb_{20}\%pTa) = -0.12V_{ESC}$; $V_{BP}(Ta) = -1.0V_{ESC}$. Essa variação nos valores do potencial de banda plana dos filmes estudados, implica que para o cálculo correto da área superficial efetiva na condição $X=L=L_0$, como discutido acima, os filmes devem ser submetidos a diferentes polarizações para satisfazer a condição $V-V_{BP} = 1V$.

Finalmente, os resultados também mostram a grande versatililidade desta técnica que através dos gráficos Mott-Schottky (fig.4.9 e 4.10) parâmetros característicos desses filmes semicondutores são diretamente extraídos, como é o caso do potencial de banda plana, da densidade de doadores e conseqüentemente a espessura da camada espacial de cargas.

IV.7 CONCLUSÕES

Os filmes anódicos de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 e de suas interligas, apresentam uma coloração muito viva e bonita, permitindo sua aplicação em objetos de adorno como já está ocorrendo com a produção de jóias por algumas indústrias /45/. Além do mais, devido a suas propriedades dielétricas a grande aplicação atual desse processo se concentra na produção de capacitores eletrolíticos como está discutido no Apêndice II e Capítulo V.

Os filmes anódicos também servem como uma potente técnica onde através de medida de capacitância, se deduz a área superficial do filme. Esta técnica tem grande aplicação no estudo da sinterização dos metais refratários onde a medida da área superficial é um parâmetro extremamente importante para caracterização do processo.

Os filmes apresentam diferentes taxas de crescimento com a voltagem. Isto significa que sob as mesmas condições de anodização eles terão espessuras e portanto cores diferentes.

Os valores do potencial de banda plana mostraram variações de $-1.0V_{ESC}$ para o filme de Ta_2O_5 até $-0.10V_{ESC}$ para o filme de Nb_2O_5 . A liga $Nb_{20}\%pTa$ apresentou um potencial de banda plana da ordem $-0.12V_{ESC}$, ou seja, um pouco maior que o potencial de banda plana do Nb_2O_5 e inferior ao do filme de Ta_2O_5 , em valor absoluto. Indicando portanto, que através de um processo de dopagem (variando a concentração da liga $NbTa$) é possível variar os valores do potencial de banda plana dentro do intervalo $(-1.0; -0.1)V_{ESC}$. Este resultado tem grande importância para dispositivos de junção semiconductor/eletrolito, uma vez que é possível fazer uma variação contínua na barreira de potencial da junção através da dopagem processada pela variação na composição da liga $NbTa$.

Finalmente, é importante salientar que a técnica de medida de capacitância diferencial é extremamente eficaz e suscinta. A

partir do gráfico experimental $C \times V$ obtido, uma série de parâmetros do filme anódico são determinados, como já foi comentado. Outro ponto em relação a essa questão, é própria espessura do filme que também é inferida desses dados. Em geral o cálculo da espessura é determinado por outras técnicas, Lei de Faraday, pesagem em micro balança, Elipsometria etc. Portanto esta técnica oferece uma série de vantagens sobre as demais (por exemplo ponte de capacitância), porque através de uma só medida experimental ($C \times V$) não só os parâmetros característicos do filme (X, N_D, V_{BP}, L, L_O) são levantados, como também a determinação precisa da área superficial do filme. Este último em especial, de fundamental importância no estudo da sinterização desses metais.

Para concluir este Capítulo, faremos alguns comentários sobre a oxidação anódica do Al, conforme foi mencionado no final da introdução (Seção IV.1). Em solução eletrolítica aquosa, tal como aquela empregada para anodização do Nb e Ta, ou seja, ácido fosfórico (H_3PO_4 - 1%, $PH = 1$) o Al é anodizado, formando um filme superficial de Al_2O_3 /46/. O crescimento da espessura do filme tanto no processo a corrente constante como a voltagem tem comportamento análogo aos filmes de Ta_2O_5 cuja taxa de crescimento é de aproximadamente $13,6 \text{ \AA}/V$ /46/. Os filmes anódicos de Al_2O_3 também são aplicados em capacitores eletrolíticos onde valores característicos de suas propriedades dielétricas e dos capacitores de Al estão dados no Apêndice II.

Tabela IV.1 - Relação entre Voltagem de Anodização (V_f), Espessura (X) e Cor de Alguns Filmes Anódicos de Nb e Ta.

V_f (Volt)	X (Nb) (Å)	COR (Nb)	X (Ta) (Å)	COR (Ta)
10	220	Marron	160	Cinza
20	440	Azul Escuro	320	Marron
30	660	Cinza Prata	480	Azul Escuro
40	880	Amarelo Ouro	640	Azul Claro
50	1100	Alaranjado	800	Cinza Prata
60	1320	Azul Marinho	960	Amarelo Ouro
70	1760	Verde Metálico	1280	Ouro
100	2200	Violeta	1600	Azul Metálico

Tabelas IV.2; IV.3; IV.4 - Relação de valores dos seguintes parâmetros dos filmes anódicos: Voltagem de anodização V_f (valor final); Potencial de banda plana (V_{BP}); Polarização externa aplicada (V), tal que $V - V_{BP} = 1V$; Densidade de doadores (N_D); Largura da camada espacial de cargas (L), avaliada na condição tal que $V - V_{BP} = 1V$; Espessura do filme (X); e Capacitância (C).

V_f (Volt)	V_{BP} (Volt)	V (Volt)	N_D (cm^{-3})	L (Å)	X (Å)	C ($\mu F/cm^2$)
10	- 0.15	0.85	$8,7 \times 10^{18}$	228	220	1.65
20	- 0.12	0.88	$2,3 \times 10^{18}$	443	440	0.82
30	- 0.10	0.90	$8,3 \times 10^{17}$	739	660	0.56
40	- 0.10	0.90	$4,6 \times 10^{17}$	988	880	0.41
80	- 0.10	0.90	$1,57 \times 10^{17}$	1700	1760	0.20

Tabela IV.2 - Filme Anódico de Nb_2O_5

Tabela IV.3 - Filme Anódico de Ta₂O₅

V _F (Volt)	V _{BP} (Volt)	V (cm ⁻³)	N _D (Å)	L (Å)	X (Å)	C (μF/cm ²)
10	- 0.93	+ 0.07	8.9x10 ¹⁸	183	168	1.30
20	- 1.20	- 0.2	4.9x10 ¹⁸	240	335	0.74
30	- 1.10	- 0.1	1.4x10 ¹⁸	452	498	0.49
40	- 1.09	- 0.09	8.1x10 ¹⁷	608	660	0.37
50	- 0.98	+ 0.02	4.5x10 ¹⁷	813	810	0.29
60	- 0.96	+ 0.04	2.8x10 ¹⁷	1020	980	0.24
70	- 0.94	+ 0.06	1.9x10 ¹⁷	1240	1137	0.21
80	- 0.92	+ 0.08	1.2x10 ¹⁷	1570	1234	0.18
90	- 0.90	+ 0.10	9.3x10 ¹⁶	1790	1400	0.16
100	- 0.90	+ 0.10	7.3x10 ¹⁶	2000	1532	0.15

Tabela IV.4 - Filme Anódico da Liga Nb20%Pt

V _F (Volt)	V _{BP} (Volt)	V (Volt)	N _D (cm ⁻³)	L (Å)	X (Å)	C (μF/cm ²)
10	- 0.20	0.80	8.18x10 ¹⁸	249	276	1.95
20	- 0.18	0.82	2.81x10 ¹⁸	425	552	1.22
30	- 0.12	0.88	9.78x10 ¹⁷	721	828	0.77
40	- 0.12	0.88	4.48x10 ¹⁷	1065	1104	0.58
50	- 0.12	0.88	2.85x10 ¹⁷	1334	1380	0.45
60	- 0.10	0.90	1.90x10 ¹⁷	1636	1657	0.37
70	- 0.10	0.90	1.42x10 ¹⁷	1893	1934	0.31
80	- 0.12	0.08	1.04x10 ¹⁷	2203	2210	0.27

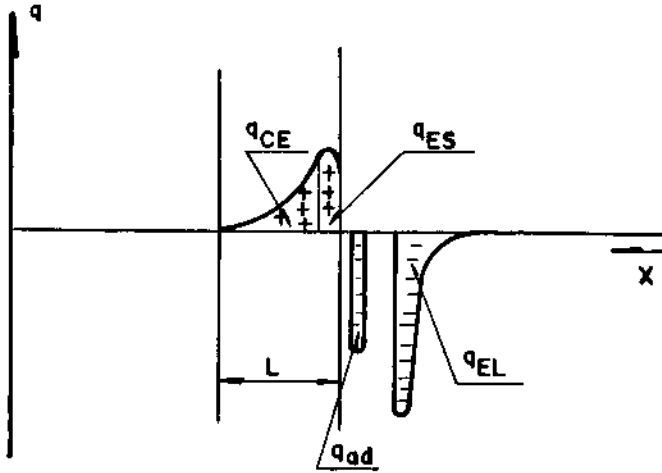


FIG. 4.4a -DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS NA INTERFACE FILME/ELETRÓLITO

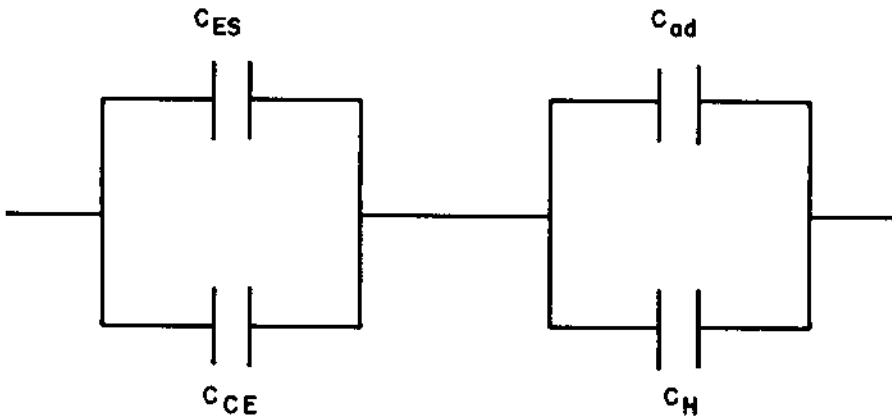


FIG. 4.4b -CIRCUITO DE CAPACITORES EQUIVALENTES A DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS DA FIG. 4.4a.

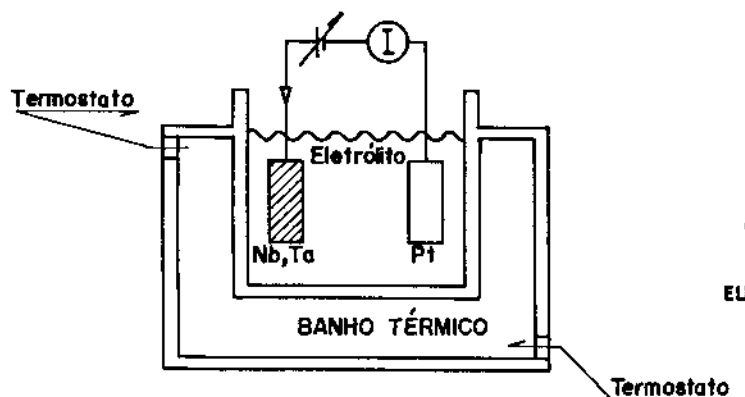


FIG. 4.5a - ESQUEMA DA CUBA ELETROLÍTICA EMPREGADA PARA FORMAÇÃO DOS FILMES ANÓDICOS.

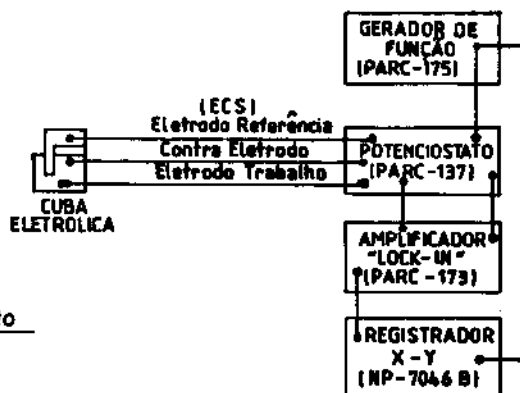


FIG. 4.5b - ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA DIFERENCIAL.

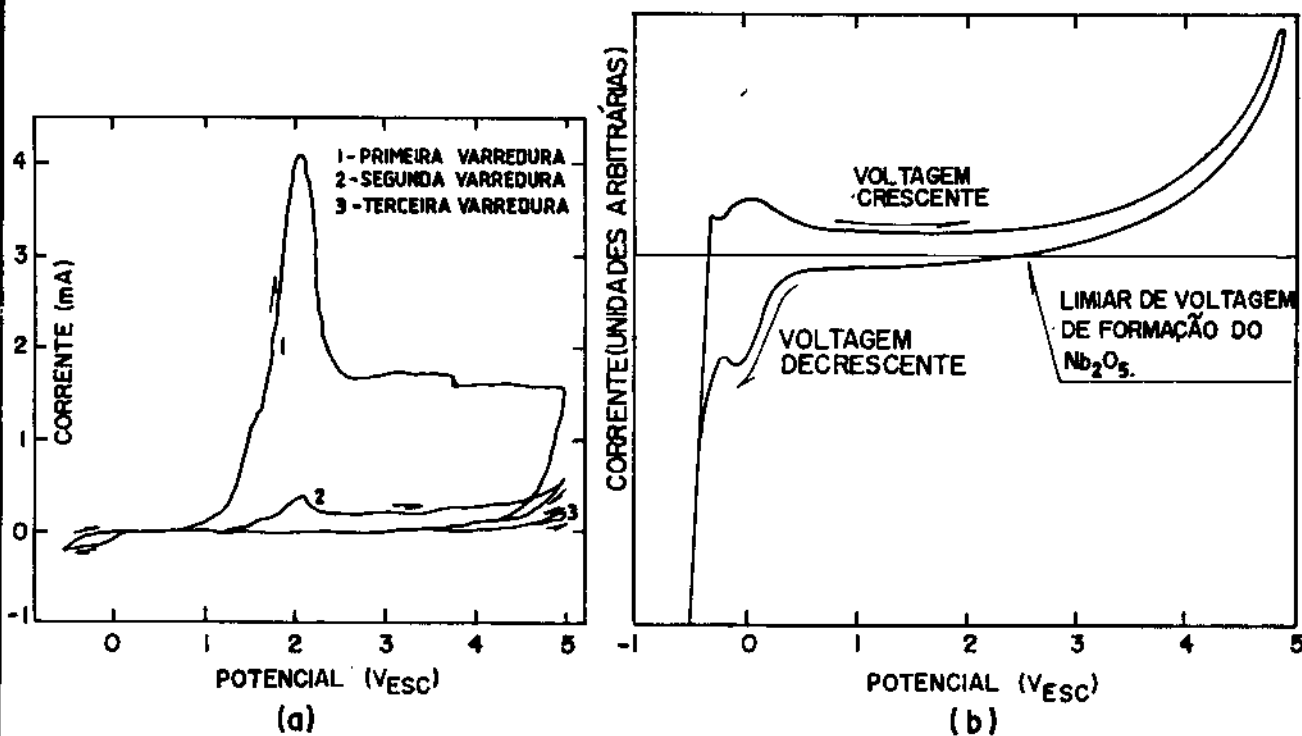


FIG. 4.6 - VOLTAMOGRAMA DE FORMAÇÃO DO FILME ANÓDICO DE Nb_2O_5 SOBRE O Nb: ELETROLITO H_3PO_4 1%; TEMPERATURA $80^\circ C$; VELOCIDADE DE VARREDURA 200 mV/s ; POLARIZAÇÃO INICIAL $+0,7\text{ V}_{ESC}$; ÁREA DO ELETRODO $1,3\text{ cm}^2$: (a) PARA AS TRES PRIMEIRAS VARREDURAS, (b) APÓS A 3ª VARREDURA CÍCLICA DO POTENCIAL.

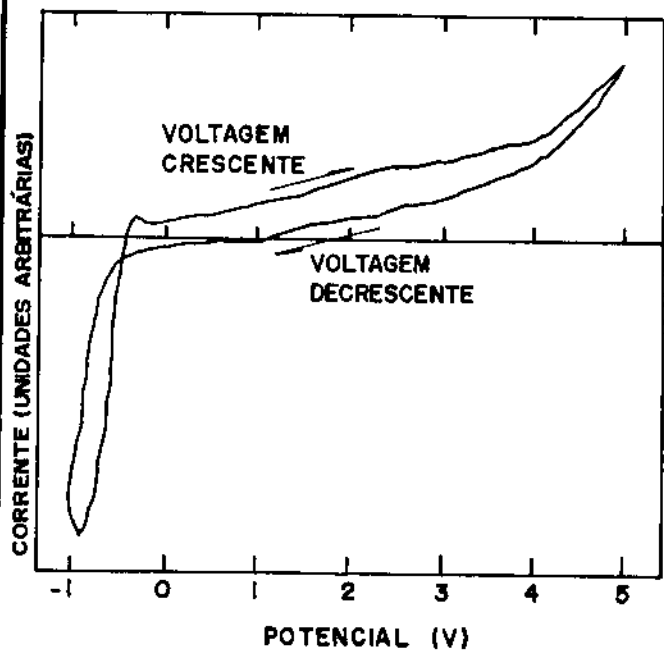


FIG. 4.6C-VOLTAMOGRAMA DE FORMAÇÃO DO FILME ANÓDICO DE Ta_2O_5 SOBRE O Ta, APÓS A TERCEIRA VARREDURA CICLICA DE POTENCIAL; ELETRÓLITO H_3PO_4 1%; TEMPERATURA $80^\circ C$; VELOCIDADE DE VARREDURA $200 mV/s$; POLARIZAÇÃO INICIAL $+0,7 V_{ESC}$.

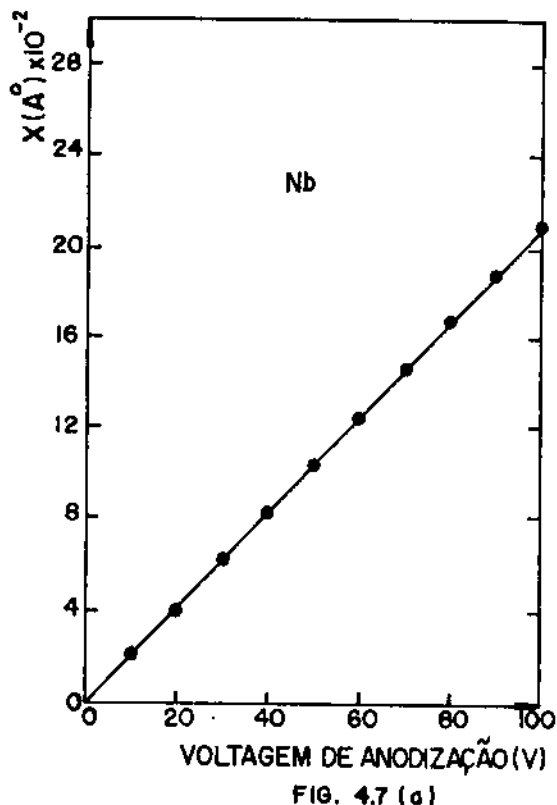


FIG. 4.7 (a)

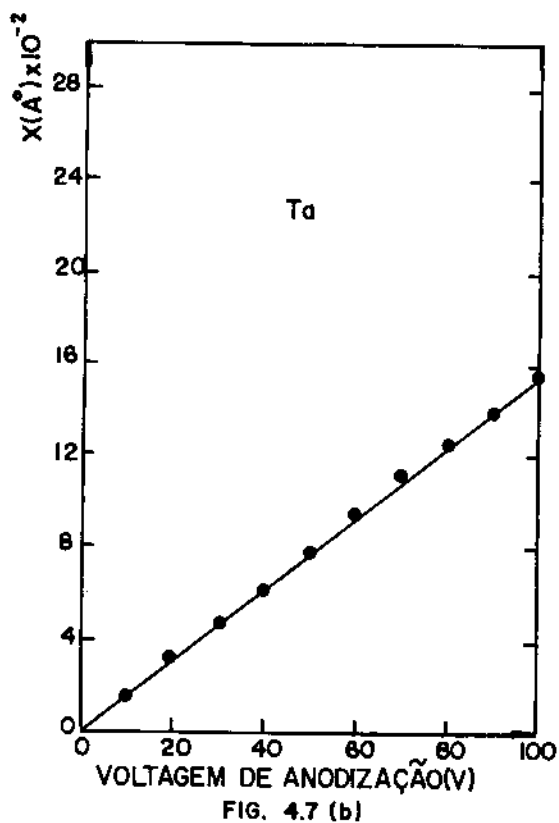


FIG. 4.7 (b)

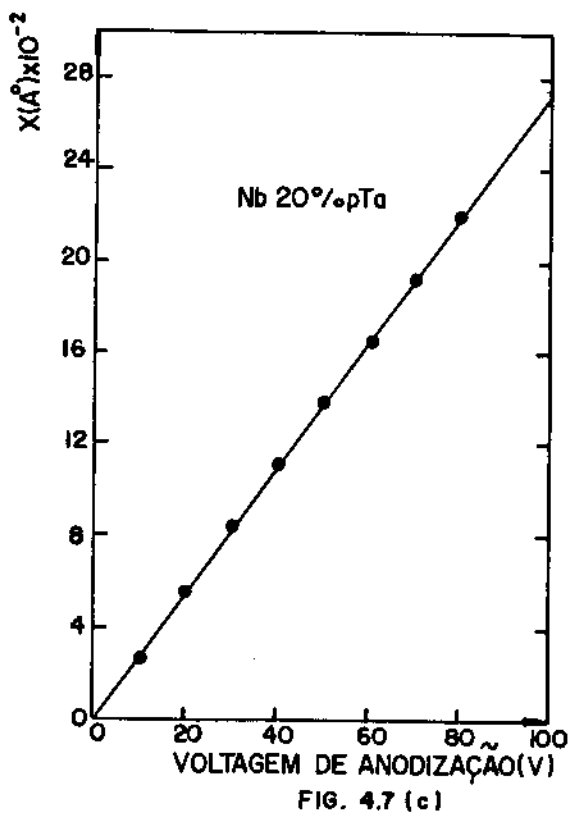


FIG. 4.7 (c)

FIG. 4.7 -ESPESSURA (X) EM FUNÇÃO DA VOLTAGEM DE ANODIZAÇÃO (V), PARA OS FILMES ANÓDICOS: (a) Nb_2O_5 ; (b) Ta_2O_5 ; (c) LIGA Nb 20% pTa.

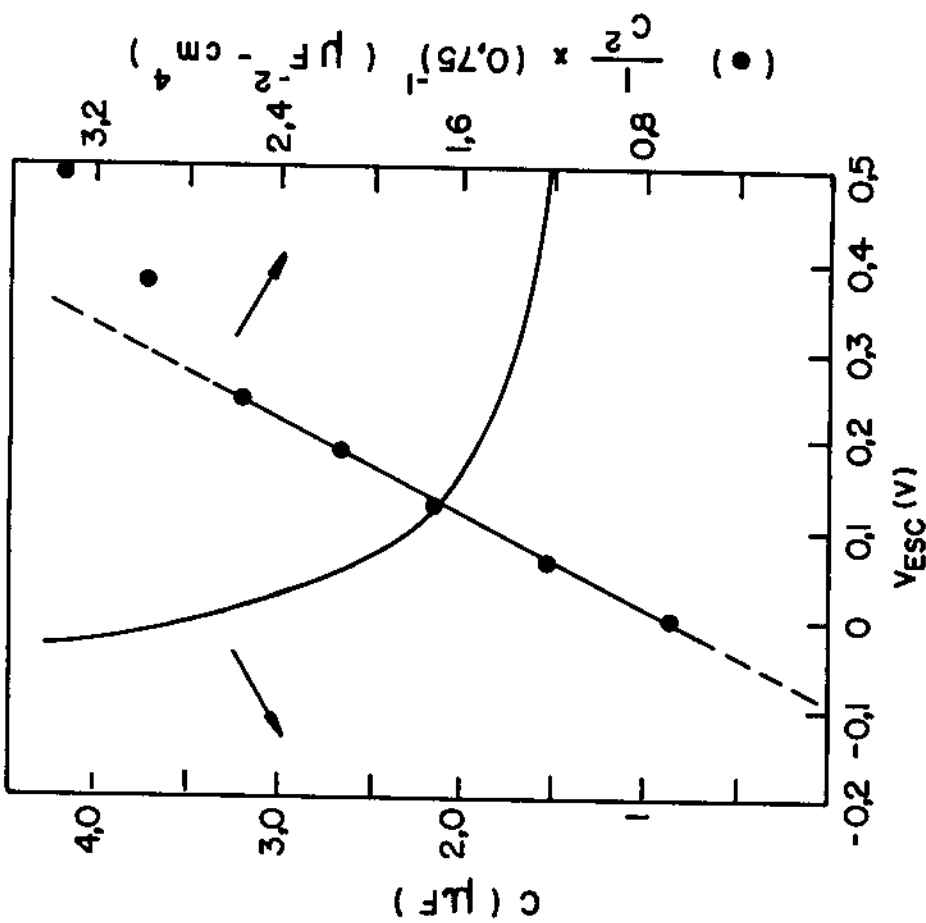


FIG. 4.8a - CURVAS, $C \times V$ E $1/C \times V^2$ PARA O FILME DE Nb_2O_5 ANODIZADO A 40V (VALOR FINAL).

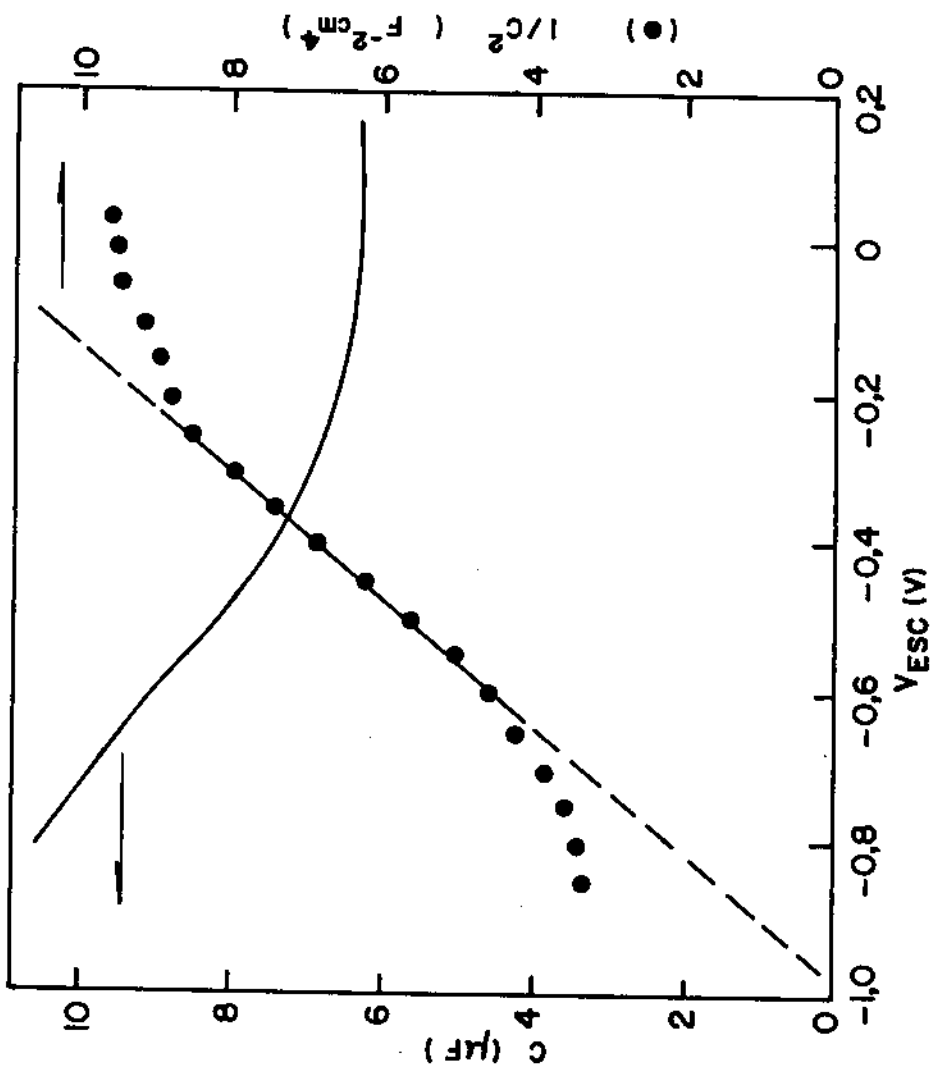


FIG. 4.8b - CURVAS, $C \times V$ E $1/C \times V^2$ PARA O FILME DE Ta_2O_5 ANODIZADO A 50V (VALOR FINAL).

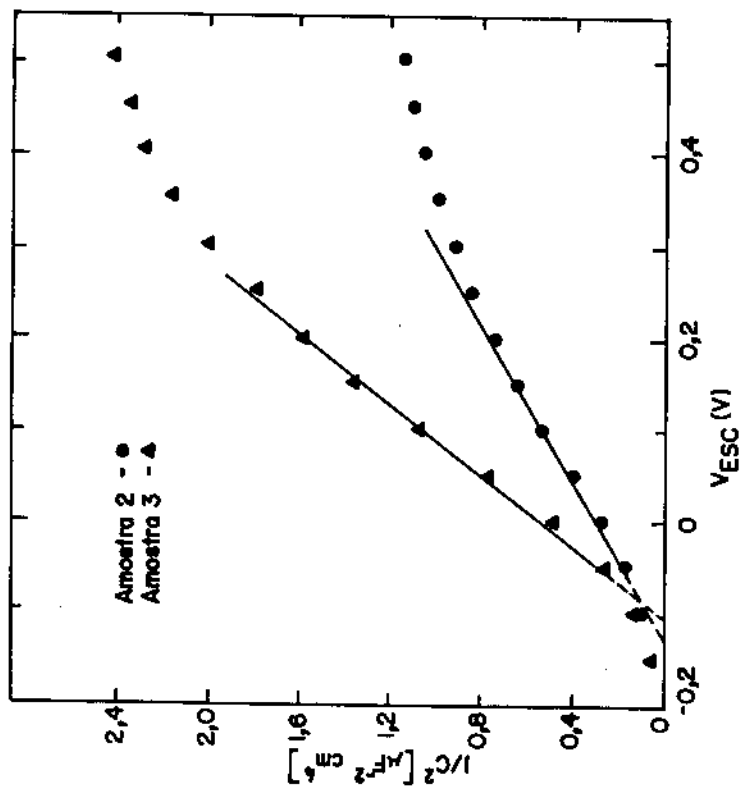


FIG. 4.9a - CURVAS $1/C^2$ V PARA OS FILMES DE Nb_2O_5 , ANODIZADOS A VOLTAGEM DE 20V (A-2) E 30V (A-3).

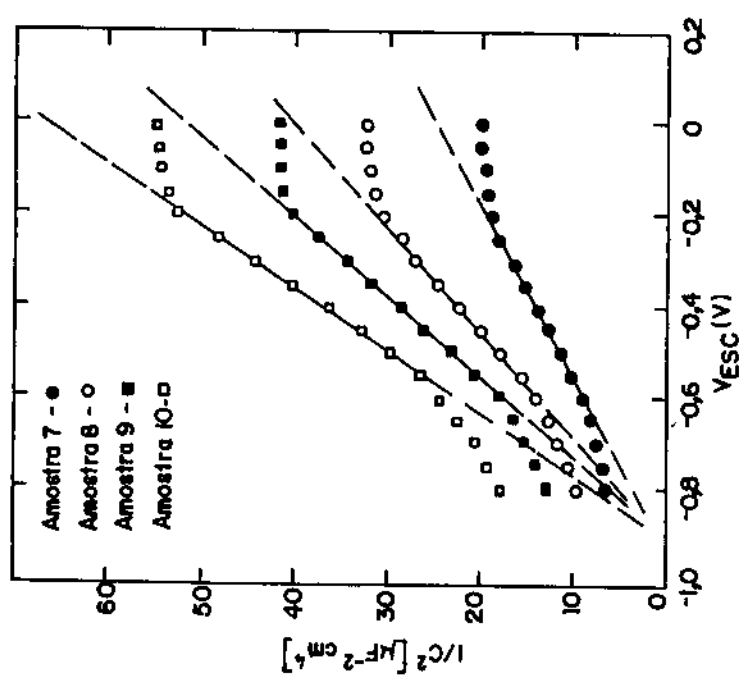


FIG. 4.9b - CURVAS $1/C^2$ V PARA VÁRIOS FILMES DE Ta_2O_5 , ANODIZADOS A VOLTAGEM DE 70V (A-7), 80V (A-8), 90V (A-9) E 100V (A-10).

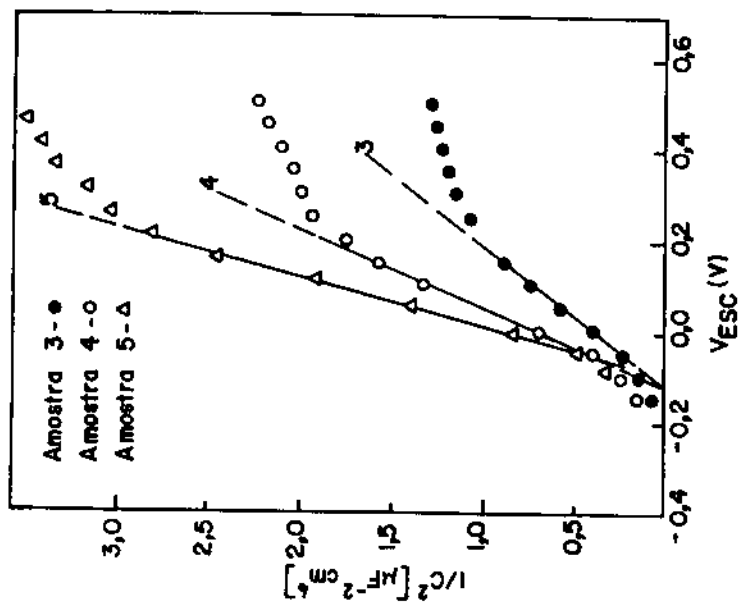


FIG. 4.10 - CURVAS $1/C^2$ V PARA ALGUNS FILMES ANODICO DA LIGA Nb 20% pTa, ANODIZADOS A VOLTAGEM DE 30V (A-3), 40 (A-4) E 50V (A-5).

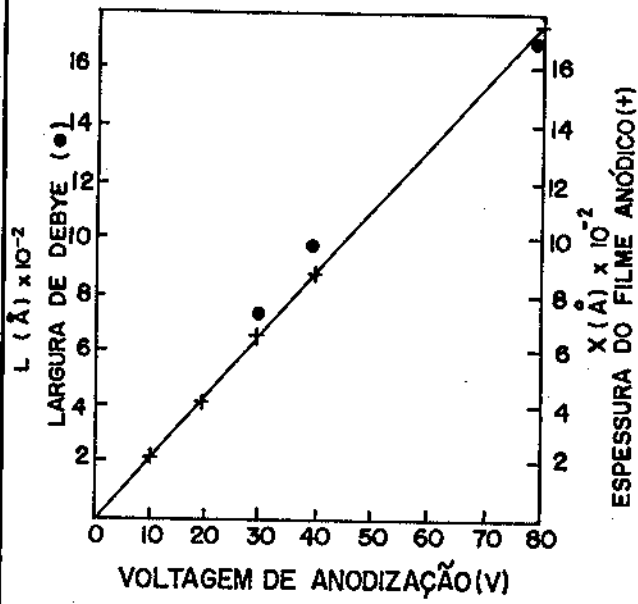


FIG. 4.11a - LARGURA DE DEBYE (L_0) E ESPESSURA DO FILME (X) EM FUNÇÃO DA VOLTAGEM DE ANODIZAÇÃO, PARA O FILME DE Nb_2O_5 .

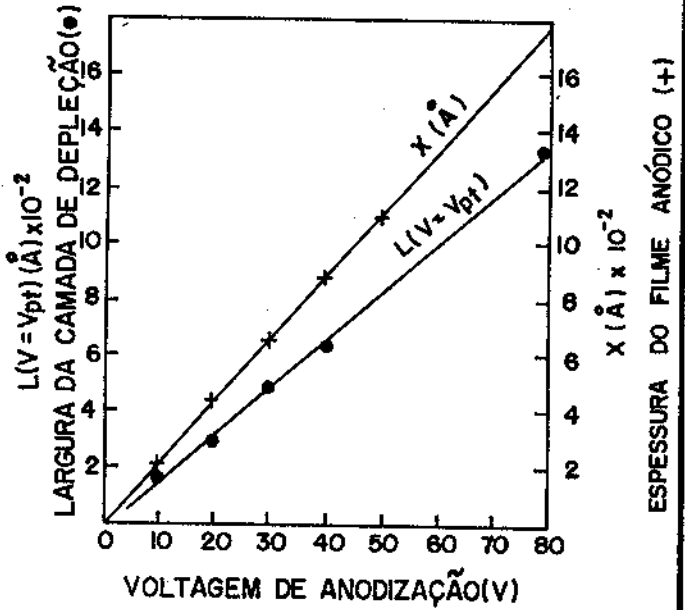


FIG. 4.11b - LARGURA DA CAMADA ESPACIAL DE CARGAS (L) E ESPESSURA DO FILME ANÓDICO (X) EM FUNÇÃO DA VOLTAGEM DE ANODIZAÇÃO, PARA O FILME DE Nb_2O_5 .

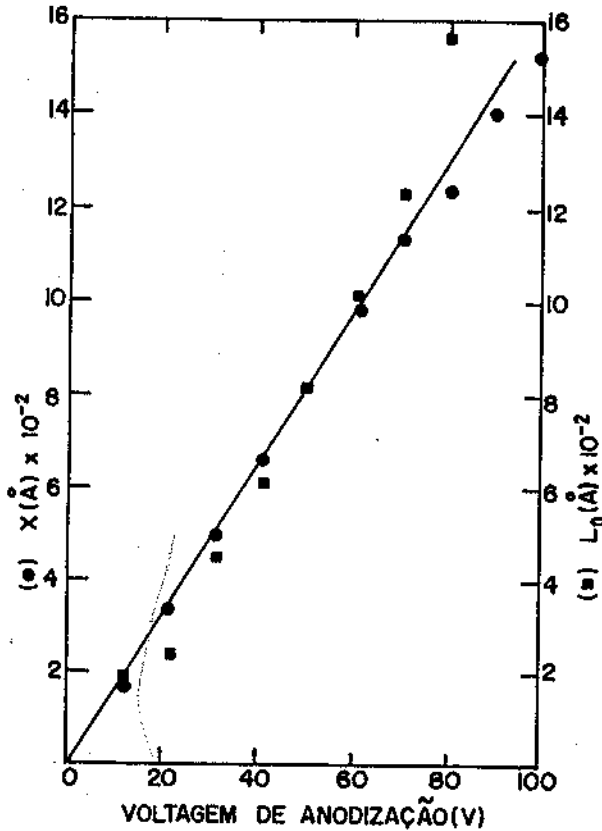


FIG. 4.12a - ESPESSURA DO FILME (X) E LARGURA DE DEBYE (L_0), PARA O FILME DE Ta_2O_5 .

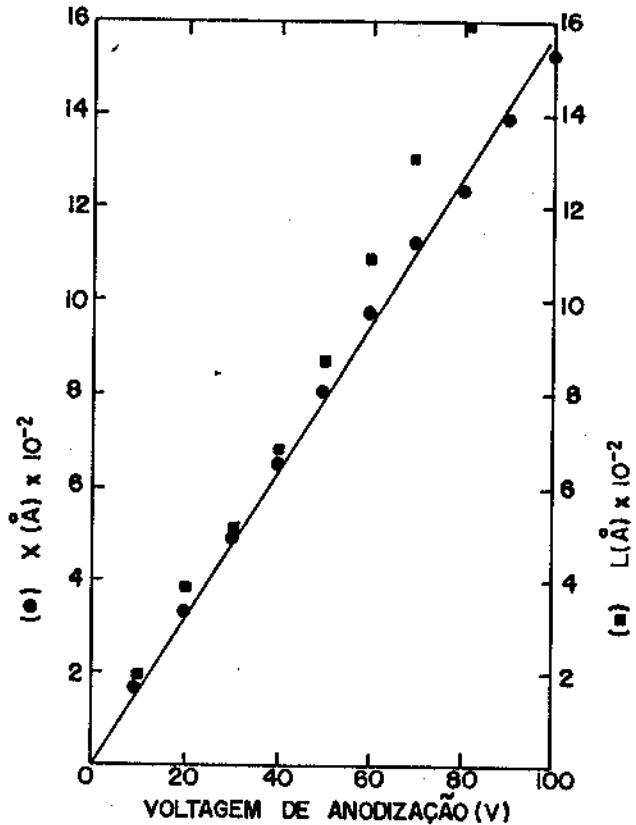


FIG. 4.12b - ESPESSURA DO FILME (X) E LARGURA DA CAMADA ESPACIAL DE CARGAS (L) PARA O FILME DE Ta_2O_5 .

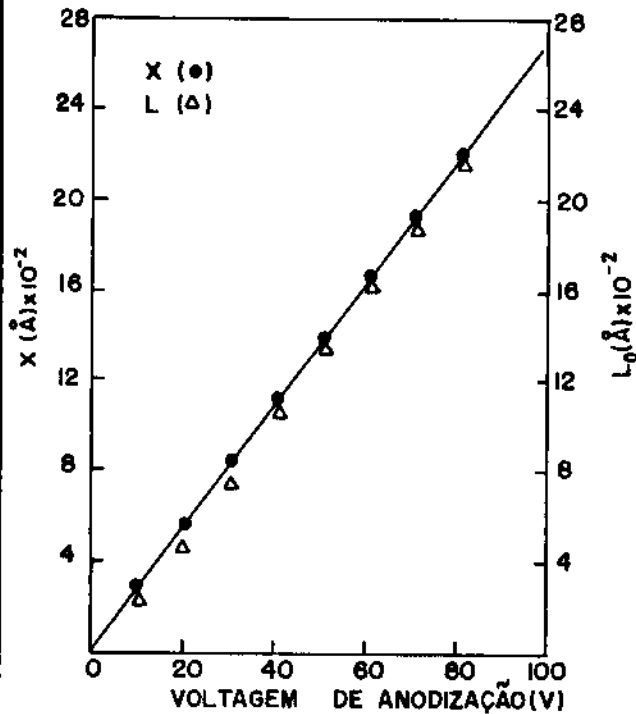


FIG. 4.13a - ESPESSURA DO FILME (X) E LARGURA DE DEBYE (L₀) PARA O FILME ANÓDICO DA LIGA Nb 20% pTa.

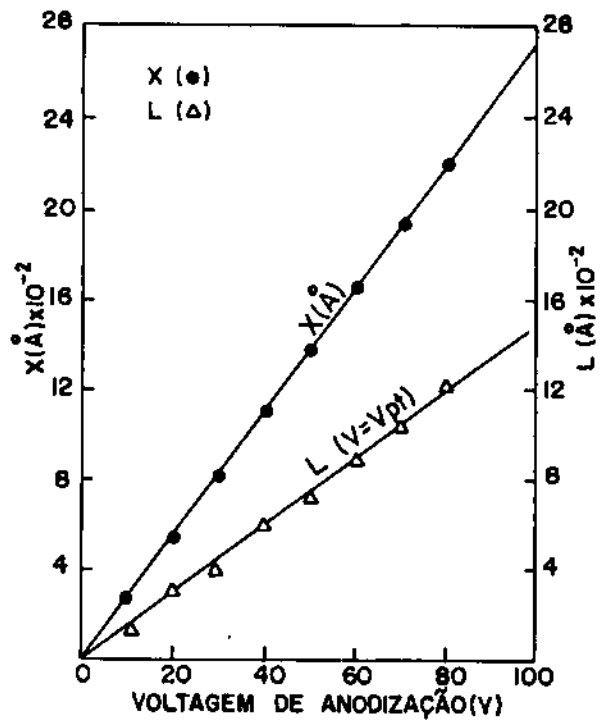
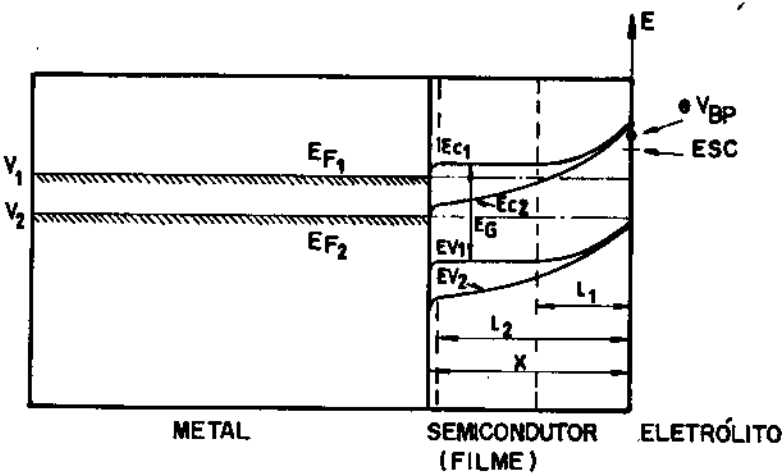


FIG. 4.13b - ESPESSURA DO FILME (X) E LARGURA DA CAMADA ESPACIAL DE CARGAS (L) PARA O FILME ANÓDICO DA LIGA 20% pTa.



- EF = NÍVEL DE FERMI
- EG = ENERGIA DO GAP
- EV = BANDA DE VALÊNCIA
- EC = BANDA DE CONDUÇÃO
- V_{BP} = POTENCIAL DE BANDA PLANA
- X = ESPESSURA DO FILME
- L = LARGURA DA CAMADA DE DEPLEÇÃO

FIG. 4.14 - DIAGRAMA DE BANDAS DE ENERGIA DA INTERFACE METAL- SEMICONDUTOR, OS INDICES 1 E 2 REFEREM - SE AS SITUAÇÕES ONDE AS POLARIZAÇÕES APLICADAS SÃO V₁ E V₂, RESPECTIVAMENTE.

CAPÍTULO V

O CAPACITOR ATR

V.1 - INTRODUÇÃO

Os primeiros desenvolvimentos do capacitor eletrolítico de Ta datam da década de 30, através dos trabalhos pioneiros de Gunterschulze e Betz /1,2,3/. A partir da década de 50 foi desenvolvido o capacitor de Ta tipo sólido (Apêndice II) onde o eletrólito foi substituído por uma camada fina de MnO_2 depositada por processo de pirólise sobre o filme anódico de Ta_2O_5 /4,5/. Atualmente a quase totalidade desses dispositivos é processada para o tipo sólido.

No sentido de reduzir cada vez mais a quantidade de pó de Ta empregada por capacitor, não só para fazer frente a escassez de matéria prima, mas também para aumentar o grau de miniaturização dos dispositivos, trabalhos tem sido desenvolvidos, onde os avanços mais significativos tem sido obtidos pelos processadores do pó /6/. Por exemplo, no período 1976-1986 o valor CV/g (capacitância específica vezes voltagem de anodização) triplicou passando de 7.000 para $\sim 22.000 \mu Fv/g$ /6/.

Na busca de materiais alternativos para o Ta, o Nb se destaca como potencialmente o mais adequado, não só pela semelhanças propriedades dielétricas do filme anódico com o Ta, mas também pela sua abundância. Trabalhos tem sido publicados na literatura sobre a aplicação do Nb em capacitores eletrolíticos /7,8,9/. Mais recentemente Krehl et al /10,11/ fez um estudo nesse sentido para sistema de ligas Nb-Ta, com pó produzido pelo processo de hidrogenação moagem-desidrogenação. Bernard /12/, fez uma revisão sobre os capacitores eletrolíticos tradicionais de Ta, Al e faz referência ao Nb onde afirma que parece existir alguma razão mais fundamental ainda não resolvida de maneira a não encorajar definitivamente sua aceitação comercial. As características dielétricas dos filmes anódicos de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 são bem conhecidas, onde a capacitância por unidade de peso são equivalentes /7/, a fuga em dc do capacitor de Nb é

maior que a do Ta e o fator de dissipação é equivalente para os dois /8,9/. Além do mais, os filmes anódicos de Nb_2O_5 apresentam problemas, como maior tendência de cristalização sob ação do campo anódico /13,14/, reagir com seu substrato /15/ e menor rigidez dielétrica /15/. Esta última propriedade é responsável pela menor voltagem de operação dos capacitores de Nb em relação aos de Ta.

As técnicas empregadas para produção do pó dos capacitores de Ta são basicamente duas, a técnica de redução por sódio e o processo de hidrogenação-moagem-desidrogenação do produto refinado em forno de feixe eletrônico. A primeira resulta no capacitor de alto CV/g e baixa voltagem de operação (<35V) e a segunda no capacitor de baixo CV/g e alta voltagem (35V-65V). Atualmente 60% da produção mundial de Ta é empregada na fabricação de capacitores eletrolíticos, sendo 70% do pó produzido por redução por sódio/17/. Alguns produtores especializados são capazes de produzir pós de Ta de alta pureza e alto valor CV/g. /18/.

O presente trabalho apresenta uma rota tecnológica alternativa para produção dos capacitores eletrolíticos de Nb, Ta, a rota-ATR. A fig. 1.3 do Capítulo I, mostra a sequência experimental da rota ATR em paralelo às outras duas, a rota do sódio e a rota de hidrogenação-moagem-desidrogenação.

V.2 - ALGUMAS PROPRIEDADES BÁSICAS

O desempenho do capacitor está associado às propriedades dielétricas do filme anódico óxido. Neste sentido a temperatura de sinterização do anodo exerce grande influência sobre os parâmetros característicos do capacitor. Temperaturas mais altas pode limpar a superfície do anodo de impurezas, melhorando assim as propriedades dielétricas do filme anódico óxido. Entretanto, o efeito da maior temperatura de sinterização provoca perdas de capacitância através da maior redução de área superficial específica. Neste caso o Ta tem vantagens sobre o Nb porque tem maior temperatura de sinterização.

A rigidez dielétrica (voltagem de "breakdown") é um parâmetro intrínseco dos filmes óxidos amorfos. O valor da voltagem de "breakdown" é fortemente dependente dos níveis de impurezas do filme óxido e também está associado a mudança de estrutura cristã

lina do filme /13/. A voltagem de breakdown do filme de Ta_2O_5 é 300V, enquanto a do Nb_2O_5 é 200V/10,16/. Segundo o TIC /19/ uma técnica de medir voltagem de "breakdown" é através da imersão do anodo em eletrólito e carregá-lo continuamente (voltagem crescente) mantendo a corrente constante. A curva voltagem versus tempo, fig.5.1, é normalmente composta de duas partes: uma linear com a voltagem e a segunda se desvia da linearidade. O ponto de inflexão A da figura, corresponde a tensão de sintilação e ponto B a voltagem de breakdown. Entre os pontos A e B o filme começa a apresentar falhas provocadas pela sintilação. Portanto, o valor da voltagem de sintilação é quem determina para efeito prático a voltagem máxima de anodização do capacitor, a qual é fortemente influenciada pelas impurezas do filme. Outra técnica análoga a anterior é empregada neste trabalho para medir a tensão de sintilação, é através da monitoração da corrente anódica, quando ocorre a sintilação a corrente varia bruscamente e neste ponto a voltagem de anodização é identificada como voltagem de sintilação. A voltagem de operação do capacitor é aproximadamente 1/3 da voltagem de sintilação /9/.

Na tabela V.1 são dados uma série de valores de parâmetros de interesse relacionados à liga Nb-Ta e seus respectivos óxidos. A tabela V.2 fornece a análise química típica dos pós de Ta produzidos por: hidrogenação-moagem-desidrogenação do produto refinado em forno de feixe de elétrons (660, 690-E, 690-S, 900-HC e Special Grade da HCSL*); redução por sódio (PL-8000, PL-10.000, PL-12.000, PL-18.000 e PL-20.000 da HSCT) os números estão relacionados ao valor CV/g; e do pó ATR, empregados neste trabalho. A tabela V.3, fornece as condições de teste mundialmente utilizados na caracterização desses capacitores.

Os pós empregados na fabricação comercial de capacitores são classificados de acordo com a técnica empregada para produzi-los e seus respectivos valores CV/g. Basicamente esses pós estão classificados em dois grupos:

- Grupo 1: Pó produzido por hidrogenação-moagem-desidrogenação do metal refinado em forno de fusão por feixe eletrônico.

Domínio do valor CV/g: 1.000 a 8.000

Principal aplicação: Capacitores de alta voltagem 35 - 120V.

* Classificação do pó de Ta produzido pela Herman C. Stark (HSCT - Catalogue).

- Grupo 2: Pó produzido pelo processo de redução por sódio
Principal Aplicação: Capacitores de baixa voltagem, 10-35V.

Observações:

a) O pó com valor CV/g até 10.000, é produzido sem agentes dopantes na prensagem do anodo e neste caso é recomendado alta temperatura de sinterização.

b) O pó com valor CV/g superior a 10.000 é produzido com agentes dopantes e mais baixa temperatura de sinterização é recomendada.

Finalmente, introduzimos o novo pó, Grupo 3, o pó ATR desenvolvido neste trabalho.

Domínio do valor CV/g: 4.500 - 8.000

Tipos: ATR-Nb, ATR-18, ATR-33, ATR-46, ATR-57, ATR-80 ,
ATR-Ta.

Principal Aplicação: Capacitores de voltagem intermediária, 25-40V.

Temperatura de Sinterização recomendada $\sim 1500^{\circ}\text{C}$.

Obs.: Os números na designação dos tipos de pós, referem-se ao percentual de peso de Ta na liga ATR-NbTa.

V.3 - FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CAPACITOR ATR

O processo de preparação e sinterização dos anodos foram apresentados nos capítulos II e III, para o conjunto de amostras ATR estudadas Nb, Ta e compostos Nb18%Ta, Nb33%Ta, Nb46%Ta, Nb57%Ta, Nb80%Ta.

O processo de anodização (oxidação anódica) dos sinterizados foi desenvolvido segundo a mesma técnica apresentada no Capítulo IV, onde foram estudados as propriedades fundamentais dos filmes anódicos de Nb e Ta.

A espessura do dielétrico (filme anódico) dos capacitores estudados foi crescida para ter valor em torno de 500 Å.

As medidas de capacitância e fator de perdas foram tomadas em uma ponte de capacitância Philips mod. 6301/08 e a corrente de fuga em um eletrômetro digital Keitley mod. 616.

Todas as medidas foram tomadas para o capacitor tipo líquido

Tabela V.1 - Valores Característicos de Alguns Parâmetros Físicos do Nb, Ta e da Liga NbTa.

PARÂMETROS	Nb	Nb18%Ta	Nb33%Ta	Nb46%Ta	Nb57%Ta	Nb80%Ta	Ta
- Número Atômico	41	-	-	-	-	-	73
- Peso Atômico	92.906	-	-	-	-	-	180.948
- Densidade(g/cm ³)	8.57	10.01	11.22	12.26	13.14	14.99	16.6
- Tipo de Rede	bcc a=3.294Å	bcc	bcc	bcc	bcc	bcc	bcc a=3.296Å
- Ponto de Fusão (°C)	2.470	-	-	-	-	-	3.000
- Ponto Ebul. (°C)	4.930	-	-	-	-	-	5.300
- Calor Específico cal/g(0-100°C)	0.065	-	-	-	-	-	0.034
- Cond.Térmica: Cal/cm.sec(20-100°C)	0.13	-	-	-	-	-	0.13
- Coeficiente Exp.Li near (0-100°C)	7.1x10 ⁻⁶	-	-	-	-	-	6.5x10 ⁻⁶
- Temp.de Trans.p/Su perc. (°K)	9.17	-	-	-	-	-	4.38
- Função Trabalho(CV)	4.01	-	-	-	-	-	4.12
- S.Choque p/Cap.Neu trons Térm. (barns)	1.15	-	-	-	-	-	21
- Limite de Res.a Tração (Kg/mm ²)	30-35	-	-	-	-	-	35-50
- Elongação	até 49	-	-	-	-	-	25-45
- Mod.Elast. ($\frac{Kg}{mm^2}$)	10.600	-	-	-	-	-	19.000
- Microdureza(carga, 30g) $\frac{Kg}{mm^2}$	80	-	-	-	-	-	100
- Equiv.Eletroq. ($\frac{mg}{C}$)	0.19256	0.22537	0.25272	0.27642	0.29648	0.33841	0.37488
- Dens.Óxido(g/cm ³)	~ 5	5.54	5.99	6.38	6.71	7.4	~ 8
- Calor Formação do Óxido ($\frac{Kcal}{mol}$)	455.2	-	-	-	-	-	488.8
- Const.Dielétrico	41	46	52	43	40	32	27
- Rigidez Dielét. (V)	200	-	-	-	-	-	300
- Taxa de Cresc.do Filme Óx. (Å/V)	22	22.6	22.2	22.4	21.3	18.8	16.1
- Tensão Superf. ($\frac{J}{m}$)	1.90	-	-	-	-	-	-
- Calor de Atomização (298°K) (KJ/mol)	775	-	-	-	-	-	775

Tabela V.2 - Análise Química do Pó de Ta em PPM

TIPO DO PÓ	H	N	O	C	Fe	Nb	Si	Ti	W	Mo	Al
660; 690-E; 690-S; 690-HC, Special Grade	10	35	1600	40	25	35	10	5	10	10	-
PL-8.000; PL-10.000	10	75	2200	75	50	50	50	10	20	20	-
PL-12.000	10	200	2700	100	50	50	50	10	20	20	-
PL-18.000 e PL-20.000	-	200	1800	1000	60	50	50	10	20	20	-
ATR - Nb	-	1255	9603	100	1570		1400	170	-	45	3.08
ATR - 18	-	1224	9093	289	1790		1950	750	-	36	7.75
ATR - 33	-	1070	2729	259	1450		2000	650	-	53	10.94
ATR - 46	-	1074	6016	468	1250		2000	990	-	149	5.48
ATR - 57	-	1051	5067	538	1370		1600	530	-	100	9.50
ATR - 80	-	747	2834	512	1120		1440	300	-	119	9.0
ATR - Ta	-	775	3350	631	970		3400	140	-	270	12.07

Tabela V.3 - Padrão Mundial de Testes do Capacitor de Ta

	270 V	200 V	100 V (70 V)
<u>Formação do Filme</u>			
- Eletrólito	H ₃ PO ₄ -0,01%	H ₃ PO ₄ -0,01%	H ₃ PO ₄ -0,01%
- Temperatura	90 ± 2°C	90 ± 2°C	90 ± 2°C
- Voltagem de formação	270 V	200 V	100 V (70 V)
- Voltagem final mantida	120 min.	120 min.	120 min.
- Corrente de formação	35 mA/g (12MA/g;201-270V)	35 mA/g	35 mA/g
<u>Medidas de Capacitância e ESR</u>			
- Eletrólito	H ₃ PO ₄ -10%	H ₃ PO ₄ -10%	H ₃ PO ₄ -10%
- Temperatura	23 ± 2°C	23 ± 2°C	23 ± 2°C
- Polarização - dc	2,0 V	2,0 V	2,0 V
- Sinal - ac	0,5 V	0,5 V	0,5 V
- Frequência	120 Hz	120 Hz	120 Hz
<u>Medidas de Corrente de Fuga</u>			
- Eletrólito	H ₃ PO ₄ -10%	H ₃ PO ₄ -10%	H ₃ PO ₄ -10%
- Temperatura	23 ± 2°C	23 ± 2°C	23 ± 2°C
- Voltagem	240 V	140 V	70 V (47 V)
- Tempo de Carga	2 min.	2 min.	2 min.
<u>Fator de Perdas</u>			
- Eletrólito	H ₃ PO ₄ -10%	H ₃ PO ₄ -10%	H ₃ PO ₄ -10%
- Temperatura	23 ± 2°C	23 ± 2°C	23 ± 2°C
- Polarização - dc	2,0 V	2,0 V	2,0 V
- Sinal - ac	0,5 V	0,5 V	0,5 V
- Frequência	120 Hz	120 Hz	120 Hz
<u>Voltagem de Breakdown</u>			
- Eletrólito	H ₃ PO ₄ -10%	H ₃ PO ₄ -10%	H ₃ PO ₄ -10%
- Temperatura	90 ± 2°C	90 ± 2°C	90 ± 2°C
- Corrente	35 mA/g	35 mA/g	35 mA/g

do (ver Apêndice II) em solução eletrolítica $H_3P_0_4$ 1%.

A figura 5.2 mostra uma fotografia do capacitor ATR típico, com diâmetro da ordem de 4mm e altura da ordem de 6mm.

V.4 - RESULTADOS DAS MEDIDAS DOS CAPACITORES ATR

Na tabela V.4 estão relacionados uma série de parâmetros característicos dos capacitores ATR estudados, dados pela ordem: peso do compacto sinterizado; temperatura de sinterização; tempo de sinterização; área superficial efetiva do anodo; voltagem de anodização; capacitância específica; carga específica; fator de perdas. Os valores da tabela demonstram a diminuição da capacitância específica à medida que a temperatura de sinterização aumenta. Em geral os capacitores apresentam menor redução relativa de capacitância, entre as temperaturas de sinterização 1400° e $1500^{\circ}C$. Especificamente o capacitor ATR-46 apresenta um valor de C_p (ou CV/g) maior em $1500^{\circ}C/30min$. do que $1400^{\circ}C/30min$. Este resultado demonstra que na sinterização a $1500^{\circ}C/30min$. ocorre um ganho de capacitância em relação às outras temperaturas.

Na tabela V.5 são dados os valores de corrente de fuga para o conjunto de capacitores acima, sinterizados por 30min. As medidas foram tomadas à temperatura em torno de $75^{\circ}C$, em quatro diferentes polarizações (dc), 2V, 5V, 7V e 10V, com tempo de carga de 5min. Como mostra a tabela a corrente de fuga de maneira geral diminui para as temperaturas de sinterização mais altas, o mesmo fenômeno ocorre com fator de perdas (Tabela V.5). Este resultado está associado à limpeza de superfície através da evaporação de impurezas nas temperaturas de sinterização mais altas, melhorando assim as propriedades dielétricas do filme.

A tabela V.6, apresenta os valores da capacitância e resistência para um conjunto de capacitores ATR, medidas em frequências no intervalo entre 50 e 5.000 Hz. Os resultados da tabela demonstram que o valor da capacitância e da impedância variam com a frequência. Entretanto, como a variação da capacitância com a frequência deve ser provocada pela variação na constante dielétrica do filme anódico, resulta que a medida de área obtida por medida de capacitância independe da frequência, onde $A = CX/\epsilon\epsilon_0$.

A tabela V.7 dá os valores da voltagem de sinterização dos

vários tipos de capacitores ATR. O valor base da tabela corresponde a voltagem de sinterização do capacitor sinterizado a 1600°C . As variações de $\pm 10\text{V}$ estão associadas à pureza superficial do anodo, que por sua vez é função da temperatura de sinterização, como foi comentado anteriormente.

Nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5 são traçados os gráficos da carga específica em função da: temperatura de sinterização (fig. 5.3), tempo de sinterização (fig. 5.4) e percentual de peso de Ta na liga NbTa (fig. 5.5). Nas figuras 5.3 e 5.4 os menores valores CV/g ocorrem para o Nb e os maiores para a amostra ATR-46. Na fig. 5.5 este efeito é mostrado em função do %pTa do composto NbTa onde o pico de maior valor CV/g ocorre também para a mesma amostra, existindo uma vantagem de $\sim 1000\mu\text{FV/g}$ para a temperatura de 1500°C frente a de 1600°C .

Finalmente, na tabela V.8 são dados as características de processamento, características elétricas e físicas dos capacitores ATR juntamente com as características dos capacitores convencionais de Ta.

V.5 - DISCUSSÕES

Pelos resultados apresentados aparecem em evidência que, a temperatura ideal para sinterização dos capacitores ATR é 1500°C . Esse resultado é comprovado não só pelos dados da tabela V.4, como também visualmente observado na fig. 3.25 em comparação às figuras 3.24 e 3.26 do Capítulo III, através das imagens de elétrons secundários (MEV) no sinterizado. Nesta temperatura além de um ganho real de capacitância específica, o capacitor também apresenta baixas perdas e baixa corrente de fuga, como pode ser comprovado nas tabelas V.4 e V.5. Especificamente, o capacitor ATR-46 apresenta valor CV/g em 1500°C maior que a 1400°C , a mesma tendência observada no ATR-Ta. As figuras 5.3, 5.4 e 5.5 reforçam essa conclusão, onde nas figuras 5.3 e 5.5 são demonstrados que o valor CV/g é máximo para o ATR-46, mínimo para o ATR-Nb e intermediários para os demais capacitores ATR. A figura 5.4 demonstra que o tempo de sinterização de 30min. é o que resulta também em maior capacitância específica em relação aos tempos de 15 e 60min.

Na tabela V.7 onde são dados os valores da voltagem de sinterização para os vários tipos de capacitores ATR estudados, observa-

se que a voltagem máxima de operação desses capacitores varia em torno de 25V (ATR-Nb) até aproximadamente 40V (ATR-Ta). O capacitor ATR-46 pode operar na faixa de 35V. Esses resultados definem os capacitores ATR para ter voltagem de operação máxima na mesma faixa dos capacitores de Ta produzidos pelo pó do grupo 2. Entretanto, como a voltagem de cintilação é muito influenciada pelos níveis de impurezas, em nosso caso predominantemente o Al ($\sim 100V$) existe a possibilidade de se elevar este valor através de um refino maior do ATR para reduzir mais significativamente o teor de Al. Deste modo espera-se obter um capacitor com voltagem de operação na faixa dos capacitores produzidos pelo pó do Grupo 1 e valor CV/g próximos aos capacitores produzidos pelo pó do Grupo 2, PL-8000, PL-10000 (Ver seção 5.2). E através da tabela V.8 pode ser observado comparativamente as características de processamento, elétricas e físicas dos capacitores ATR em relação aos capacitores de Ta produzidos pelos pó do Grupo 1 e Grupo 2. Observando a tabela nota-se que o capacitor ATR-46 tem valor CV/g na região intermediária entre os capacitores produzidos pelos dois grupos de pó, enquanto os demais capacitores ATR têm valores CV/g confundidos com os vários tipos de capacitores produzidos pelo pó do Grupo 1.

E no sentido de reforçar as considerações sobre o papel do Al sobre os capacitores ATR, deve ser mencionado o seu efeito sobre as variações das propriedades locais do dielétrico, a qual é refletido no abaixamento da voltagem de cintilação. O percentual de Al solúvel localizado na superfície das partículas do pó oxida durante o processo de oxidação anódica. Como a constante dielétrica do Al_2O_3 ($\epsilon=8.4$) difere das constantes dielétricas do Nb_2O_5 ($\epsilon=41$) e do Ta_2O_5 ($\epsilon=27$) provoca uma variação nas propriedades locais do dielétrico do capacitor. Além de que a taxa de crescimento do filme anódico de Al_2O_3 é aproximadamente $14 \frac{\text{Å}}{V}$ /19/ diferindo também daquela do Nb_2O_5 ($22 \frac{\text{Å}}{V}$) e do Ta_2O_5 ($16 \frac{\text{Å}}{V}$). O efeito do Al também influi no fator de perdas e na corrente de fuga do capacitor. Portanto, a redução do teor de Al no processamento do ATR reverte em significativa melhoria do capacitor ATR, principalmente em relação a voltagem de operação, podendo atingir valores próximos aos capacitores do pó do Grupo 1, satisfazendo completamente as condições de alto valor CV/g e alta voltagem de operação.

Finalmente outros pontos a serem discutidos e que foram levantados no Capítulo II, estão relacionados a classificação e com

compactação dos pós ATR. Como foi visto naquele Capítulo esses pós têm uma larga distribuição granulométrica, a qual pode ser sensivelmente estreitada através de um peneiramento mais fino. Este processo resultará em um ganho significativo de superfície específica do pó e conseqüentemente de capacitância específica. As estimativas qualitativas que podem ser feitas, definem um ganho de aproximadamente 2.5 vezes em superfície específica. Essas estimativas reais, são baseadas na obtenção de uma distribuição granulométrica aproximadamente uniforme com tamanho médio de partícula 1/4 inferior. Em relação a compactação, pode-se reduzir significativamente a pressão e obter um compacto com resistência mecânica adequada através da adição de um ligante*. Por exemplo, se a pressão empregada (150MPa) for reduzida de 1/5 (30MPa), a densidade verde cai, aproximadamente em 13% (tabela II.7). Essas considerações demonstram para efeito de análise conclusiva que esses primeiros resultados para os capacitores ATR podem ser otimizados, para resultar numa elevação significativa de seu valor CV/g.

V.6 - PRIMEIRA TENTATIVA DE OTIMIZAÇÃO

Analisando então os resultados obtidos vamos considerar as seguintes frentes de otimização: a) Influência do tamanho de partícula (efeito das partículas grandes); b) Influência da pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização e c) Dependência da rugosidade da superfície através do diagrama de fase do composto $(\text{NbTa})_x\text{Al}_y$. Damos a seguir uma descrição preliminar da otimização que será feita em cada uma das frentes acima.

V.6.1 - INFLUÊNCIA DAS PARTÍCULAS GRANDES

A fig. 5.6 mostra a distribuição de tamanho de partículas (Sedigraph) do pó ATR-46 após 1h de moagem. (A distribuição de tamanho de partícula não se altera para tempos de moagem superior a 1h). Pela figura nota-se que 50% das partículas tem diâmetro médio

* O ligante tradicionalmente usado em Ta, é uma solução de cânfor em cloroformio, adicionada ao pó, é mexido, secado e granulado. Após a compactação, o ligante é removido por aquecimento em torno de 200°C em estufa.

inferior a $5\mu\text{m}$. Observando-se a fig. 2.3a (Cap.II) nota-se que as frações de partículas grandes (diâmetro médio entre 5 a $30\mu\text{m}$) ocupam aproximadamente a metade do volume do compactado. Usando-se a expressão $S = 6/DP$, onde S é a superfície específica (cm^2/g), D é o diâmetro médio da partícula (cm) e ρ a densidade real do composto, tem-se que as partículas grandes ($D=15\mu\text{m}$) contribuem apenas com $580 \text{ cm}^2/\text{g}$ para superfície específica, enquanto que as partículas pequenas ($D=2,5\mu\text{m}$) contribuem com $3.500 \text{ cm}^2/\text{g}$. Desta forma a retirada das partículas grandes do pó (através de peneira com malha menor ou emprego de centrífugas para classificação do pó) permitirá o aumento de superfície específica de $4,080 \text{ cm}^2/\text{g}$ para aproximadamente $7.000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Portanto, apenas por esta otimização no processo de classificação do pó, permitiria levantar a carga específica de $8.000\mu\text{FV/g}$ para $13.700\mu\text{FV/g}$, mesmo mantendo as demais condições de processamento constantes.

V.6.2 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO, TEMPO E TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

Na produção convencional do capacitor eletrolítico de Ta (ver tab. V.8-características do pó tipo PL), a densidade do compactado varia entre 4 a 6 gr/cm^3 , a temperatura de sinterização de 1500 a 1900°C e o tempo de sinterização de 15 a 30min. A tendência atual dos capacitores de alta carga específica é trabalhar com densidade do compactado de 4 g/cm^3 e sinterização $1800^\circ\text{C}/1\text{min}$. (ver ref. /2/ cap. VI).

No presente trabalho a densidade do compactado (150MPa) foi da ordem de 5 a 6 gr/cm^3 . Tendo em vista que a densidade do composto $(\text{NbTa})_x\text{Al}_y$ é da ordem de 8 gr/cm^3 (Apêndice III) e a do Ta puro (empregado no processo convencional) é de $16,6 \text{ g/cm}^3$, a densidade do compactado acima obtido representa aproximadamente o dobro da aquela tradicionalmente usada nos pós de tântalo.

Desta forma ao se processar o pó ATR-46 com densidade verdadeira de 2 g/cm^3 se ganhará da ordem de 2,5 a 3 vezes em superfície específica.

V.6.3 - DEPENDÊNCIA DA RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DO DIAGRAMA DE FASE DO COMPOSTO $(\text{NbTa})_x\text{Al}_y$

O emprego do produto ATR, composto $(\text{NbTa})_x\text{Al}_y$, beneficia duplamente a obtenção de alta superfície específica. Primeiro, por se tratar de uma superfície com metal tendo alumínio em solução sólida e dentritas do composto (ver ref. /10/ cap. II), permitindo a obtenção de partículas finas por cominuição. Segundo, o alumínio das dentritas do composto tem evaporação preferencial, formando as corrugações mostradas na fig. 3.26, na temperatura de sinterização de 1500°C . Estas corrugações permitiram uma estimativa de ganho da ordem de duas vezes na superfície específica. Entretanto, é sabido /20/ que na sinterização do pó de Ta a $1400^\circ\text{C}/\text{lh}$, perde-se um fator de 10 vezes na superfície específica do pó.

V.6.4 - CONCLUSÃO SOBRE OTIMIZAÇÃO

19) A medida da superfície específica do pó ATR-46 (picnômetro) deu o valor de $8.200\text{ cm}^2/\text{g}$ e após a compactação e sinterização da ordem de $500\text{ cm}^2/\text{g}$ (medida de capacitância). Portanto perdeu-se da ordem de 15 vezes da superfície específica. Entretanto, este número tem origem na seguinte combinação de fatores:

$$\frac{\text{Perda na sinterização } 1500^\circ\text{C} (10x) \cdot \text{Perda na Compactação } (3x)}{\text{ganho obtido na rugosidade do composto } (2x)} = 15$$

29) A otimização integral permite eliminar por compactação excessiva (3x) e ganhos com eliminação da fração de partículas grandes (1,7x), totalizando um ganho da ordem de 5x. A superfície específica atual de $500\text{ cm}^2/\text{g}$ alcançará o valor da ordem de $2.500\text{ cm}^2/\text{g}$ podendo assim superar a marca atual dos $22.000\mu\text{FV}/\text{g}$ do melhor pó de Ta obtido por redução por sódio.

39) Uma otimização preliminar do nosso processo permitiu alcançar o valor de $10.000\mu\text{FV}/\text{g}$ e os trabalhos continuarão visando explorar o potencial deste novo tipo de capacitor.

V.7 - CONCLUSÃO SOBRE CAPACITORES ATR

Pelos resultados apresentados neste trabalho é evidente que o Nb pode gradativamente substituir o Ta na aplicação em capacitores eletrolíticos. Como foi visto o capacitor ATR-46 começa a competir com os capacitores de Ta do pó do Grupo 2 em termos de CV/g. Todavia, antes de concluir esta questão comparativa, é importante comentar porque o Nb puro tem problemas na substituição pura e simples do Ta e tornar mais clara a questão levantada por Bernard /12/, onde afirma que parece existir uma razão mais fundamental de modo a não encorajar definitivamente sua aceitação comercial. Os problemas identificados são os seguintes: primeiro, os pós de Ta do grupo 1, são aplicados na produção dos capacitores de alta voltagem, neste caso o Nb não pode ser empregado devido sua baixa voltagem de breakdown em relação ao Ta (da ordem de 100V). E segundo, os pós do Grupo 2 são produzidos pelo processo de redução por sódio e neste caso, durante o processo de extração enquanto que o sal de Ta (K_2TaF_7) é obtido diretamente, para o Nb forma-se primeiro um niobato (K_2NbOF_7), sendo necessário um passo adicional, a recristalização com ácido fluorídrico (HF), para produzir o sal de Nb (K_2NbF_7), o qual tem baixo rendimento /21/. E o resultado é que o pó de Nb produzido por esta rota contém muitas impurezas, as quais degradam as propriedades dielétricas, reduzindo drasticamente a voltagem de operação do capacitor. Assim, em acordo com o TIC /22/ as propriedades dielétricas do filme que estão relacionadas à pureza superficial do anodo é uma consequência direta da técnica de processamento do pó. A purificação através do processo de sinterização não é possível devido a forte densificação para temperatura superior a $1500^{\circ}C$ que ocorre com Nb, inviabilizando portanto sua aplicação a contento na substituição do Ta em capacitores.

Entretanto, através dos dados obtidos para o sistema de ATR-NbTa, o capacitor ATR-46 apresentou resultados que se enquadram em termos de CV/g na faixa intermediária entre os dois grupos de pós atualmente empregado nos capacitores de Ta, conforme mostra a fig. 5.7. O capacitor ATR-46 tem valor superior aos demais capacitores de Ta do pó do Grupo 1 e inferior aos capacitores do pó do Grupo 2, com voltagem de operação até em torno de 25V. O grande enfoque que deve ser dado agora no capacitor ATR-46 é no sentido de conseguir elevar sua voltagem de operação e com isto produzir o capa

citor ATR com valor CV/g equiparável aos capacitores de Ta do Grupo 2 e voltagem de operação equiparado aos capacitores de Ta do Grupo 1 a custos significativamente mais reduzidos, conforme análise abaixo.

Consideremos uma análise de custos relativos em relação às três rotas de produção do pó. Vale salientar que a partir do pó produzido por qualquer rota independentemente, os custos de produção do capacitor final são praticamente equivalentes. Portanto, o preço relativo do capacitor será considerado basicamente em cima dos custos dos pó produzidos por cada uma das rotas. O pó metálico representa 80% do custo tecnológico do capacitor (o custo comercial é acrescido de 40% do custo indireto e 100% de impostos, lucros e fretes). Uma vez que a rota de produção do pó pelo processo de redução por sódio, só é industrialmente aplicado ao Ta, a tabela V.9 fornece os preços (US\$/kg) para os diferentes valores de carga específica (CV/g). O preço cresce praticamente em razão linear com o aumento do valor CV/g. A tabela V.10 dá os preços (US\$/kg) dos metais Ta, Nb e algumas de suas interligas, de interesse do trabalho, produzidos pelo processo de refino em forno de fusão por feixe eletrônico. E a tabela V.11 fornece os preços (US\$/kg) dos tipos de ATR estudados neste trabalho. Vale salientar, que tanto aos valores da tabela V.10 como a tabela V.11, deverão ser acrescidos os custos de produção do pó. No entanto, como esses valores são relativamente pequenos, se constituindo basicamente em consumo energético serão desprezados aqui, no primeiro caso o processo de hidrogenação-moagem-desidrogenação e no segundo caso a produção do pó em moinho tipo pílão seguido de tratamento térmico a vácuo e moagem.

Portanto, comparando os valores entre as três tabelas onde especificamente na tabela V.11 será considerado o capacitor ATR-46 como modelo da família ATR, o valor CV/g padrão será 8.000 e na tabela V.10 será considerado o Ta. Então os preços em cada caso são: Ta (sódio) ~US\$/kg 620,00; Ta (feixe eletrônico) ~US\$/kg 250,00 e ATR-46 ~US\$/kg 56,48. Assim a redução dos custos de produção do capacitor processado através do novo tipo, o capacitor ATR-46, é de um fator aproximadamente 11 em relação aos capacitores do Grupo 2 e um fator da ordem de 5 em relação aquelas do Grupo 1. A comparação de custos do pó ATR com aquela do grupo 1, perde um pouco o sentido porque neste último caso o pó tem menor valor CV/g (~ 7.000) e o capa

citor tem voltagem de operação superior àquela do capacitor ATR-46.

Entretanto, tanto em um caso (rota do sódio) como no outro (rota de hidrogenação), o capacitor ATR-46 alcança grande redução nos custos de produção do capacitor. Além do mais, a redução da quantidade de Ta empregada por capacitor, 54% de peso para o capacitor ATR-46 representa grande vantagem estratégica quando se leva em conta a escassez mundial em futuro próximo das reservas de tântalo.

Finalmente, segundo dados fornecidos pelo TIC /20/, o preço por capacitor de Ta (tipo 10 μ F/36V, rota do sódio), está atualmente em torno de 0,10 US\$. Em média cada capacitor deste tipo consome 0.1g de pó de Ta. Portanto, a substituição deste tipo de capacitor pelo capacitor ATR-46, baixaria o preço por capacitor para aproximadamente 0.03US\$. Esse alcance em redução de custos representa uma revolução de preços no mercado mundial de capacitores, onde também segundo o TIC /20/, a redução que foi obtida entre 1980-1984 foi de 0,20 US\$ para 0,10 US\$ por capacitor e as projeções para o ano 2.000 baixaria para 0.04 US\$ por capacitor. Portanto, estaria atingido com o ATR-46 o custo da ordem daquele previsto para o capacitor de Ta de pó reduzido por sódio, no ano 2.000. Há também que se considerar as possibilidades futuras de redução dos custos de produção do pó ATR bem como sua otimização no processo de fabricação do capacitor.

Finalmente, considerando as estimativas de otimização desenvolvida na seção V.6 pode-se concluir que o capacitor ATR pode superar todas as perspectivas projetadas para redução de custos do capacitor de Ta elaborada pelo Centro Internacional de Tântalo/20/. A grande contribuição do presente trabalho é a introdução do novo tipo de material (ATR) com excelentes propriedades para o emprego neste tipo de aplicação. Deste modo, este novo tipo de capacitor poderá retornar a fatia de mercado que o capacitor de Ta convencional vem perdendo para seus similares de cerâmica de alumínio, respectivamente.

Tabela V.4 - Relação dos valores obtidos para os capacitores: Peso (p , em g), temperatura de sinterização (T_s , em $^{\circ}\text{C}$), tempo de sinterização (t_s , min.), área superficial (A , em cm^2), voltagem de anodização (V_a , em volts), capacitância específica (C_p , em $\mu\text{F/g}$), capacitância específica vezes a voltagem de anodização (CV/g) e fator de perdas ($\text{tg}\delta$, em %).

CAPACITOR	P (g)	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	t_s (min)	A (cm^2)	V_a (v)	C_p ($\mu\text{F/g}$)	CV/g ($\mu\text{FV/g}$)	$\text{tg}\delta$ (%)
Nb	0,2	1400	30	72,6	20	300	6000	0,45
Nb	0,35	1500	30	91	20	214	4280	0,45
Nb	0,2	1600	30	42,4	20	175	3500	0,40
Ta	0,63	1300	30	305	30	240	7200	0,45
Ta	0,61	1400	30	260	30	211	6330	0,45
Ta	0,68	1500	30	268	30	195	5850	0,40
Ta	0,59	1600	30	199	30	148	4440	0,3
Ta	0,58	1700	30	173	30	148	4440	0,3
Ta	0,55	1800	30	153	30	138	4140	0,25
Ta	0,61	1500	60	191	30	155	4650	0,45
Ta	0,48	1600	60	123	30	127	3810	0,30
Ta	0,57	1600	15	173	30	150	4500	0,30
Ta	0,60	1700	15	121	30	100	3000	0,35
Nb80%Ta	0,51	1300	30	246	28	260	7280	0,30
Nb80%Ta	0,59	1400	30	260	28	237	6636	0,30
Nb80%Ta	0,52	1500	30	200	28	208	5824	0,30
Nb80%Ta	0,50	1600	30	183	28	186	5208	0,25
Nb80%Ta	0,59	1700	30	200	28	178	4984	0,25
Nb80%Ta	0,58	1800	30	163	28	171	4788	0,25
Nb80%Ta	0,63	1500	60	242	28	166	4648	0,35
Nb80%Ta	0,62	1600	15	227	28	184	5152	0,35
Nb57%Ta	0,59	1300	30	234	28	235	6580	0,40
Nb57%Ta	0,62	1400	30	268	28	256	7168	0,35
Nb57%Ta	0,54	1500	30	205	28	225	6300	0,45
Nb57%Ta	0,58	1600	30	197	28	202	5656	0,30
Nb57%Ta	0,38	1700	30	135	28	223	6244	0,25
Nb57%Ta	0,52	1800	30	125	28	153	4284	0,30
Nb57%Ta	0,53	1400	60	197	28	188	5264	0,35
Nb57%Ta	0,48	1600	15	190	28	194	5432	0,35
Nb57%Ta	0,56	1700	15	152	28	167	4676	0,30
Nb46%Ta	0,51	1300	30	228	25	304	7600	0,30
Nb46%Ta	0,51	1400	30	213	25	284	7100	0,30
Nb46%Ta	0,51	1500	30	216	25	294	7350	0,30
Nb46%Ta	0,50	1600	30	187	25	254	6350	0,30
Nb46%Ta	0,47	1800	30	154	25	224	5600	0,30
Nb46%Ta	0,45	1400	60	191	25	289	7225	0,30
Nb46%Ta	0,43	1500	60	170	25	270	6750	0,35
Nb46%Ta	0,22	1600	60	163	25	196	4900	0,45
Nb33%Ta	0,49	1600	30	147	25	245	6125	0,45
Nb33%Ta	0,46	1700	30	128	25	226	5650	0,40
Nb33%Ta	0,44	1800	30	100	25	199	4975	0,25
Nb33%Ta	0,46	1400	60	139	25	291	7275	0,45
Nb33%Ta	0,18	1600	15	67	25	305	7625	0,25
Nb18%Ta	0,47	1500	30	172	25	234	5850	0,40
Nb18%Ta	0,45	1600	30	132	25	222	5550	0,40
Nb18%Ta	0,44	1700	30	120	25	206	5150	0,35
Nb18%Ta	0,43	1800	30	87	25	153	3825	0,45
Nb18%Ta	0,28	1500	15	89	25	291	7275	0,45
Nb18%Ta	0,46	1600	15	146	25	239	5975	0,45

Tabela V.5 - Valores da Corrente de Fuga (i_F) para um Conjunto de Capacitores ATR, Medida à Temperatura de 75°C

COR. FUGA	i_F (μ A)	i_F (μ F)	i_F (μ A)	i_F (μ A)	i_F (μ A)	i_F (μ A)
TEMP. SINT.	1300°C	1400°C	1500°C	1600°C	1700°C	1800°C
AMOSTRA	Ta	Ta	Ta	Ta	Ta	Ta
2V	13.3	18.4	21.2	3.2	3.1	4.9
5V	19.5	27.3	29.3	11.2	10.2	7.7
7V	27.4	49.1	38.7	7.1	12.3	9.8
10V	45.5	69.2	45.6	9.5	19.6	11.0
	Nb80%Ta	Nb80%Ta	Nb80%Ta	Nb80%Ta	Nb80%Ta	Nb80%Ta
2V	21.5	20.1	27.3	21.7	13.5	5.9
5V	34.8	24.4	44.2	29.3	21.2	18.9
7V	55.4	32.2	51.4	32.1	34.4	27.2
10V	74.2	98.0	71.2	37.2	42.2	32.7
	Nb57%Ta	Nb57%Ta	Nb57%Ta	Nb57%Ta	Nb57%Ta	Nb57%Ta
2V	16.9	66.6	11.5	43.2	15.9	14.8
5V	41.4	95.4	19.2	72.2	31.4	16.1
7V	56.5	106.2	28.7	103.6	34.7	17.3
10V	103.0	166.3	38.9	123.5	40.2	27.2
	Nb46%Ta	Nb46%Ta	Nb46%Ta	Nb46%Ta	Nb46%Ta	Nb46%Ta
2V	29.3	24.2	18.6	29.6	35.1	11.1
5V	57.4	48.3	29.0	43.2	60.1	23.6
7V	76.5	51.7	36.4	47.6	69.2	42.1
10V	115.4	75.8	67.2	52.1	90.8	52.5
	Nb33%Ta	Nb33%Ta	Nb33%Ta	Nb33%Ta	Nb33%Ta*	Nb33%Ta
2V	-	-	-	46.3	21.5	31.8
5V	-	-	-	75.3	32.7	49.1
7V	-	-	-	98.4	35.3	70.4
10V	-	-	-	118.5	39.6	78.4
	Nb18%Ta	Nb18%Ta	Nb18%Ta	Nb18%Ta	Nb18%Ta	Nb18%Ta
2V	-	-	46.4	20.4	14.5	7.1
5V	-	-	79.3	39.6	27.3	17.8
7V	-	-	96.3	45.2	29.2	26.6
10V	-	-	118.1	65.8	34.7	49.4
	Nb	Nb	Nb	Nb	Nb	Nb
2V	-	19.2	-	34.4	-	-
5V	-	45.9	-	82.1	-	-
7V	-	121.5	-	152.1	-	-
10V	-	158.1	-	153.8	-	-

(*) A espessura do dielétrico deste capacitor é da ordem de cinco vezes maior que a dos demais.

Tabela V.6 - Valores da Capacitância Específica ($\mu\text{F/g}$) e Resistência (Ω) Medidas a Diferentes Frequências de Oscilação para uma série de Capacitores ATR.

AMOSTRAS	Ta ($T_S = 1400^\circ\text{C}$)	Nb80%Ta ($T_S = 1600^\circ\text{C}$)	Nb46%Ta ($T_S = 1600^\circ\text{C}$)	Nb18%Ta ($T_S = 1600^\circ\text{C}$)	Nb ($T_S = 1400^\circ\text{C}$)
Capacitância	C	C	C	C	C
W(Hz)	($\mu\text{F/g}$)	($\mu\text{F/g}$)	($\mu\text{F/g}$)	($\mu\text{F/g}$)	($\mu\text{F/g}$)
50	211	228	256	241	315
129	93	90	158	137	259
250	70	57	72	60	192
500	31	41	30	33	83
750	19	20	23	21,5	68
1.000	12,6	14,3	15	12,6	48,5
2.000	6,5	-	-	-	-
5.000	1,3	-	-	-	-
Resistência	R	R	R	R	R
W(Hz)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
50	-	-	42,8	48	-
129	70	24,4	17,5	23	75
250	-	13,8	10,3	13,6	26,6
500	-	9,2	9,25	10,3	18,4
750	-	8,33	7,14	9,2	13,3
1.000	-	8,2	6,8	8,9	12,7
3.000	5,8	-	-	-	-
5.000	5,1	-	-	-	-
10.000	4,7	-	-	-	-

Tabela V.7 - Voltagem de Sintilação dos Filmes Anódicos Durante o Processo de Oxidação Anódica dos Capacitores ATR.

Ta	Nb80%Ta	Nb57%Ta	Nb46%Ta	Nb33%Ta	Nb18%Ta	Nb
100 ± 10 (V)	95 ± 10 (V)	90 ± 10 (V)	85 ± 10 (V)	82 ± 10 (V)	80 ± 10 (V)	75 ± 10 (V)

Tabela V.8 - Condições de Processamento e Características Elétricas e Físicas para Vários

Tipos de Capacitores.

CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO					CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS					CARACTERÍSTICAS FÍSICAS					
TEMP. SINT. °C	TEMPO SINT. (Min)	DENSID. COMP. g/cm ³	FAIXA CAP. µFV/g	VOLT. TRAB. V	TEMP. SINT. °C	µFV/g	µFV/cm ²	VBD (VOLT)	DCL ($\frac{NA}{\mu FV}$)	DENSID. PO (g/cm ³)	FISHER TAM. µm	DISTRIBUIÇÃO			
												+ 200 MESH	+ 200 MESH	- 325 MESH	- 325 MESH
1850	30-40	7,5-9,5	1900 2400	50	1850- 2000	2350- 2000	21800 19500	230 250	0,50 0,30	5,2/ 6,1	8,0- 10,0	10- 20%	10- 20%	50- 80%	
1600 1950	15-40	6,5-7,5	3000 5000	50	1650 1850	4650 3750	33400 32000	190 240	0,40 0,30	3,6/ 4,6	7,0- 12,0	40- 65%	5- 15%	30- 50%	
1600 1850	30-40	6,5-7,5	4500 6000	35	1630 1850	5650 4250	49000 41000	190 240	0,40 0,30	3,6/ 4,6	4,0- 9,0	30- 55%	3- 10%	40- 60%	
1600 1850	20-40	6,5-7,5	4500 7000	35	1700 1800	6100 4900	50000 44000	210 225	0,4 0,3	3,3/ 4,3	4,0 7,0	- 40 Mesh 100%	30- 100%	30- 50%	
1600 1950	15-40	6,5-7,5	3000 5000	35	1650 1850	4600 3850	33000 32500	195 245	0,4 0,3	3,6/ 4,6	7,0 12,0	- 40 Mesh 100%	- 40 Mesh 100%	30- 50%	
1600 1850	15-30	5,0-6,0	5000 8000	35	1600 1700 1800	8000 6800 5500	47500 44000 385000	180 200 220	0,4 0,3 0,2	1,8/ 2,4	4,0 5,5	20- 50%	10- 30%	40- 60%	
1600 1750	15-30	4,0-5,0	7500 10000	35	1650 1700	9100 8200	49000 45000	170 180 190	0,5 0,4 0,3	1,2/ 2,1	2,5 4,5	10- 30%	10- 30%	40- 60%	
1600 1750	15-30	4,0-5,0	9000 12000	35	1600 1650 1700	12000 10700 9800	58000 53500 50000	160 170 180	0,5 0,35 0,25	0,9/ 1,5	2,0 3,5	10- 30%	10- 30%	40- 60%	
1550 1700	5-20	4,5-5,5	13000 18000	25	1550 1600 1650	18000 15000 12000	90000 95000 77500	120 130 140	0,3 0,3 0,2	0,9/ 1,3	0,9 1,8	- 45 Mesh 100%	- 45 Mesh 100%		
1500 1700	5-20	4,5-5,5	15000 22000	25	1550 1600 1650	22000 17000 13000	110000 95000 77500	120 130 140	0,3 0,3 0,2	0,9/ 1,3	0,9 1,3	- 45 Mesh 100%	- 45 Mesh 100%		
1500 1600	15-60	5,0-6,0	7350 6350		1500 1600	7350 6350	37500 35000	100	2,0	4,0					

Tabela V.9 - Valor CV e Respectivo Preço (US\$/kg) do pó de Tântalo Produzido por Redução por Sódio.

CV	4.000	6.000	8.000	10.000	12.000	14.000	16.000	18.000	20.000
US\$/kg	500,00	560,00	620,00	680,00	750,00	810,00	870,00	940,00	1.000,00

Tabela V.10 - Preço (US\$/kg) do Ta, Nb e Ligas NbTa Produzidos por Fusão em Forno de Feixe Eletrônico.

TIPO	Ta	Nb	Nb18%Ta	Nb33%Ta	Nb46%Ta	Nb57%Ta	Nb80%Ta
US\$/kg	250,00	70,00	102,40	129,40	152,80	172,60	214,00

Tabela V.11 - Preço (US\$/kg) dos Produtos ATR de Ta, Nb e suas Interligas.

TIPO	ATR-Ta	ATR-Nb	ATR-18	ATR-33	ATR-46	ATR-57	ATR-80
US\$/kg	104,00	16,00	31,84	45,04	56,48	66,16	86,40

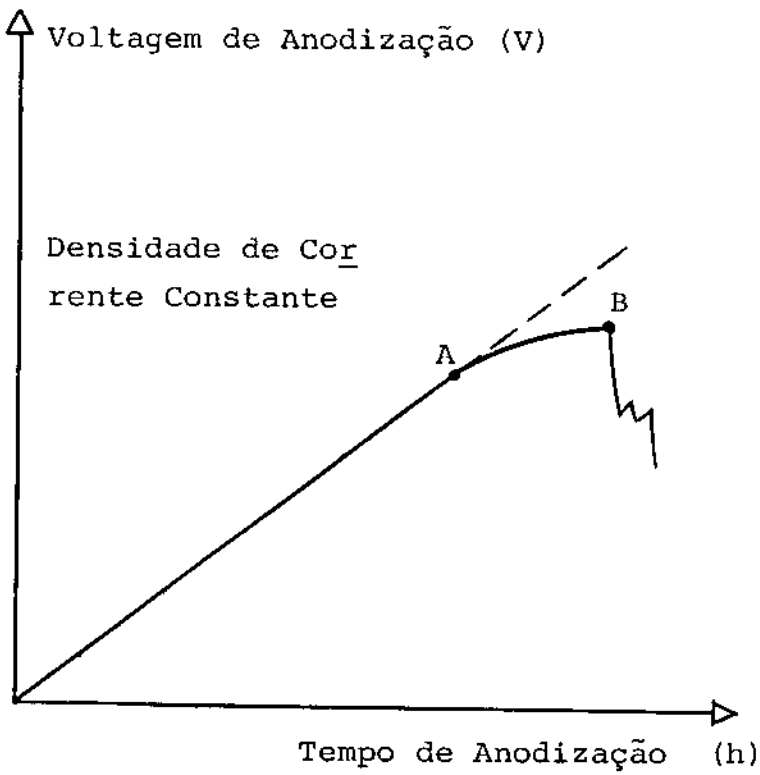


Fig. 5.1 - Voltagem Versus Tempo no Processo de Anodização a Corrente Constante. O ponto A corresponde a Voltagem de Sintilação e o Ponto B Corresponde a Voltagem de "Breakdown".

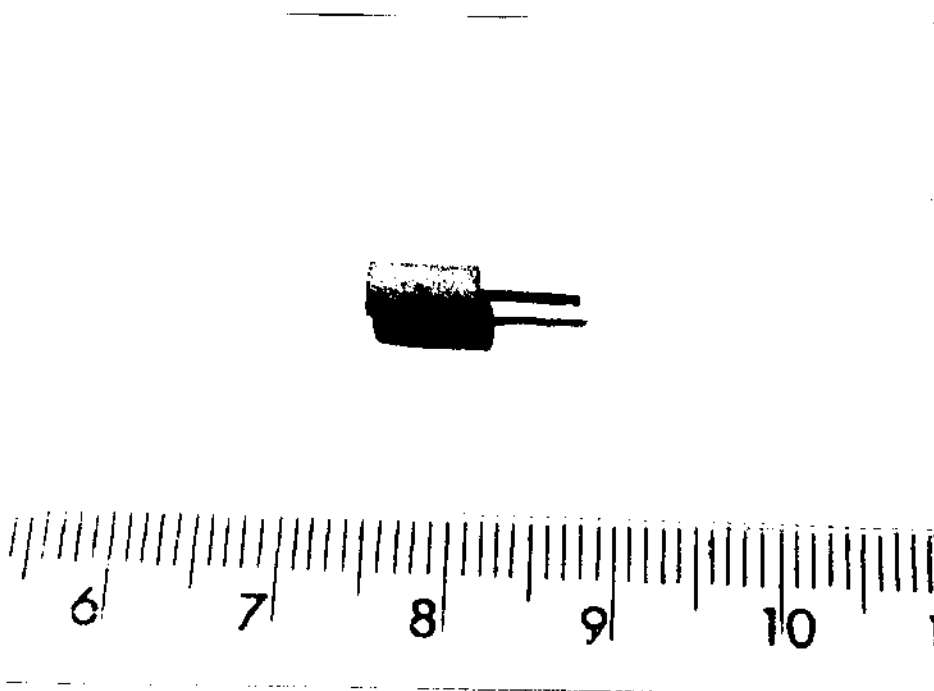


Fig. 5.2 - Anodo ATR Sinterizado

$\frac{\mu FV}{g}$

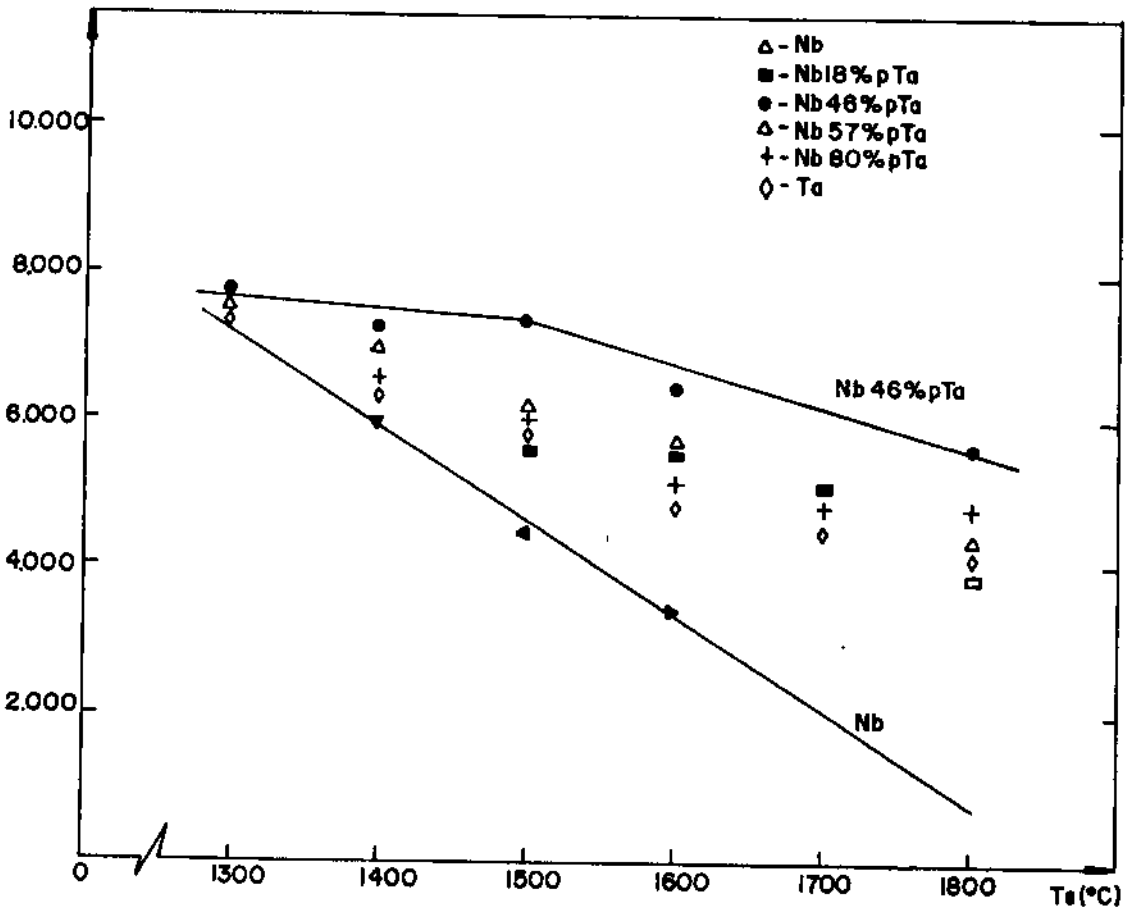


FIG. 5.3 - CARGA ESPECIFICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO, PARA UM CONJUNTO DE CAPACITORES ATR, SINTERIZADOS DURANTE 30 min.

$\frac{\mu FV}{g}$

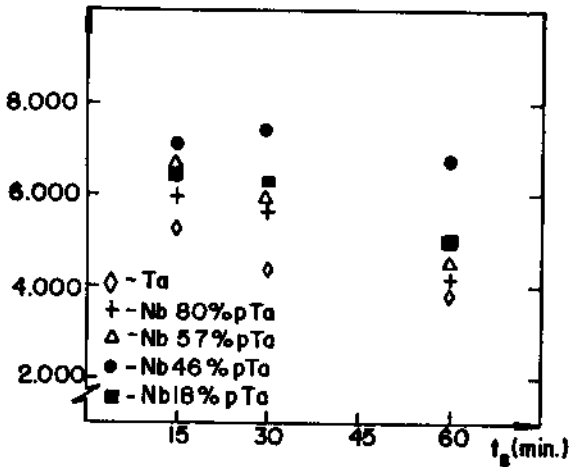


FIG. 5.4 - CARGA ESPECIFICA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO PARA UM CONJUNTO DE CAPACITORES ATR, SINTERIZADOS DURANTE 30 min.

$\frac{\mu FV}{g}$

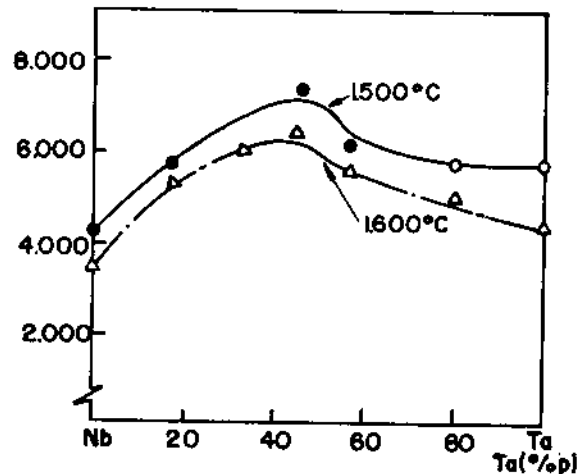


FIG. 5.5 - CARGA ESPECIFICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Ta NA LIGA Nb-Ta PARA UM CONJUNTO DE CAPACITORES ATR SINTERIZADOS A 1500°C/30min e 1600°C/30min.

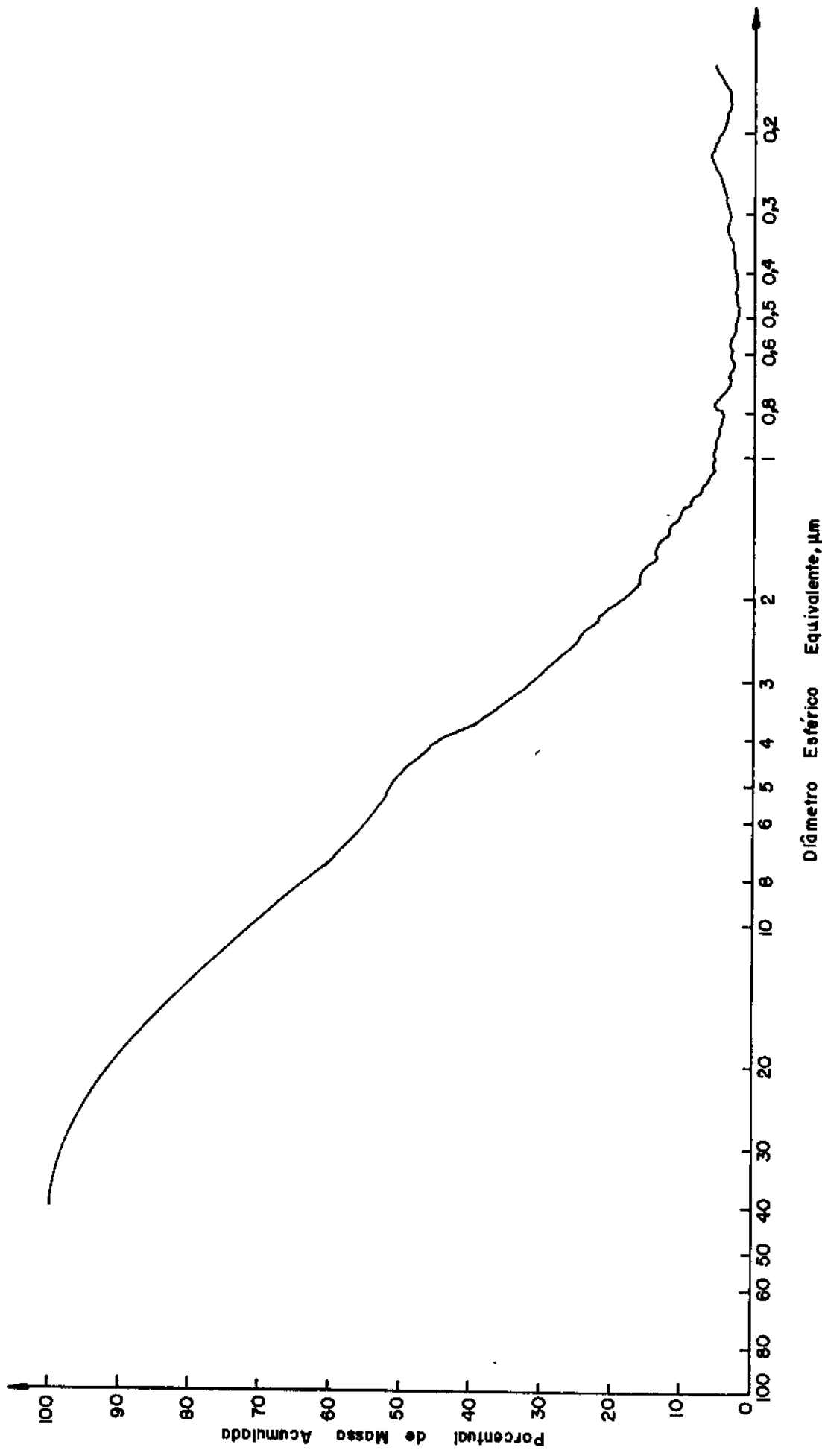


FIG. 5.6 - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO (SEDIGRAPH) DO PÓ ATR - 46 (-400 mesh)
DENSIDADE 6,8 g/cm³.

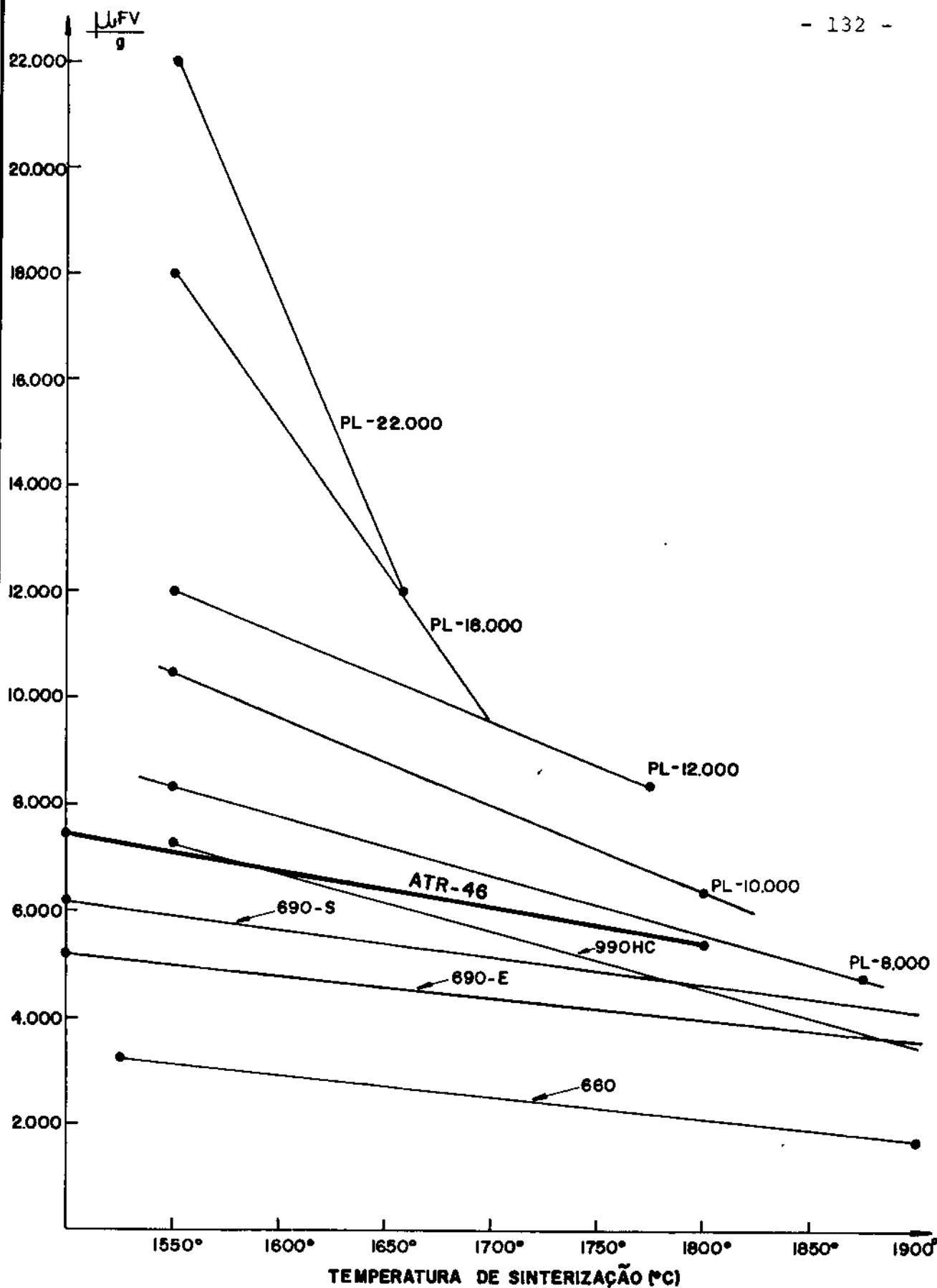


FIG. 5.7 - CARGA ESPECIFICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO PARA OS VÁRIOS TIPOS DE CAPACITORES DE Ta, SINTERIZADOS DURANTE 30 min.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

O produto ATR de Nb e Ta até então se constituiu em material intermediário da rota de produção desses metais pelo refino em forno de fusão por feixe eletrônico. O enfoque dado neste trabalho foi processar o ATR pela metalurgia do pó com vista ao material poroso, para sua aplicação direta em capacitores eletrolíticos. Neste sentido foram desenvolvidos estudos fundamentais de sinterização e oxidação anódica. Para comentar as conclusões obtidas vamos dividi-las em quatro tópicos:

a) Material denso (peças estruturais) - O trabalho pioneiro desenvolvido com o Nb-ATR /1/ pela rota da Metalurgia do Pó, além de comprovar a viabilidade desta técnica para o refino do Nb-ATR, demonstrou que este material é muito rico para estudos fundamentais do sistema Nb-Al-O. Neste ponto, são envolvidos tópicos relacionados por exemplo, com a purificação do produto ATR por destilação a vácuo do Al, com a cinética de sinterização de compactados ATR, além de reações químicas e conseqüente formação de novas fases durante o processo de sinterização.

A conclusão tirada deste estudo é que a Metalurgia do Pó além de refinar o Nb-ATR e produzir peças estruturais é também possível ser associada a tecnologia de fusão por feixe eletrônico reduzindo o número de fusões e aumentando a velocidade de refino, através do tratamento térmico inicial do pó ATR.

A partir desse trabalho com Nb-ATR é evidente que todo um programa de Metalurgia do Pó deve ser estendido aos outros produtos ATR de Ta e das ligas Nb-Ta. Além do mais, o sistema Ta-Al é pouco conhecido, sendo portanto extremamente relevante do ponto de vista científico, o estudo completo das reações que ocorrem durante o processo de sinterização do composto Nb-Ta-ATR, para entendimento melhor do sistema ternário Ta-Al-O, como também do sistema quaternário Nb-Ta-Al-O.

b) Material poroso (capacitor eletrolítico) - O enfoque fundamental dado neste trabalho foi para obtenção do capacitor ATR, competitivo com o capacitor de Ta convencional. Com base na alta

difusidade do Al no Nb e Ta, explorou-se o processo de destilação a vácuo para com isso provocar porosidade nas partículas do pó por efeito Kirkendal além de purificar o ATR em relação ao Al. Os resultados obtidos para o compacto sinterizado a $1500^{\circ}\text{C}/30$ min. da liga ATR-46, definiu o capacitor modelo desta família com valores CV/g que já se aproximam daqueles do capacitor de Ta (rota sódio) e redução de custos da ordem de dez vezes, levando as seguintes conclusões:

1º) A substituição do Ta pelo Nb em até 54% de peso nas aplicações em capacitores eletrolíticos é perfeitamente viável através da rota ATR, resultando em significativas vantagens tanto do ponto de vista econômico como pelo ganho real em capacitância específica.

2º) Redução adicional dos custos de produção do capacitor através da eliminação do processo de separação dos óxidos Nb_2O_5 e Ta_2O_5 durante o processo de Extração Líquido-Líquido do minério tantalita/columbita. Representando uma grande redução em consumo de reagentes químicos e conseqüente diminuição de carga poluente em plantas industriais.

3º) Do conjunto de ligas ATR estudadas o ATR-46 forneceu resultados CV/g que prometem atingir os valores intermediários do capacitor tântalo (rota do sódio).

Portanto a rota ATR constitui um novo conceito de processamento desses metais tanto para produção do material denso quanto poroso. Em relação aos materiais porosos, estudos adicionais podem ser desenvolvidos no sentido de quantificar melhor a relação tempo/temperatura de sinterização, uma vez que no caso do Ta (sódio) existe trabalho /2/ onde alta temperatura (1800°C) e baixo tempo de sinterização (5 min.) tem sido empregados. Entretanto, em relação ao produto ATR a elevação da temperatura de sinterização não é tão simples, como foi observado /1/ para temperaturas de sinterização superior a 1800°C , reações do Nb com o Al_2O_3 contido no ATR começam a ocorrer.

c) Oxidação anódica (dielétrico) - O estudo de oxidação anódica do nióbio e do tântalo apesar de ter sido largamente estudado, como mencionado nas referências do Capítulo IV, ainda apresentam uma série de problemas que merecem atenção. Nos trabalhos desenvolvidos, nesta Tese (Cap. IV) foram identificados pontos impor-

tantes para estudo e desenvolvimento sobre filmes anódicos do Nb, do Ta e para a liga Nb-Ta. Dentre esses pontos destacamos, o levantamento preciso do potencial de banda dos filmes anódicos do sistema de ligas NbTa, em função da concentração do Ta na liga. Como foi visto no Cap. IV, esses filmes são semicondutores do tipo-n e formam junções do tipo Schottky com potencial de banda plana de $-0.1V_{ESC}$ para o Nb_2O_5 e $-1.0V_{ESC}$ para o Ta_2O_5 . Além do que evidências parecem indicar que os filmes anódicos da liga Nb Ta tem valores de potencial de banda plana no intervalo entre $-0.1V_{ESC}$ e $-1.0V_{ESC}$, crescendo em valor absoluto com o teor de Ta na liga. Este resultado precisa ser completamente quantificado, uma vez que ele é de extrema importância para aplicação em dispositivos de junção semicondutor/eletrólito, visto que permite uma variação contínua na barreira de potencial, monitorada pela dopagem processada na variação de composição da liga Nb Ta. Portanto existem outros campos na microeletrônica onde os filmes anódicos de Nb, Ta e suas interligas têm aplicações importantes.

d) Outras considerações - Outro campo de aplicação do material poroso de Nb puro e ligas NbTa com baixo teor de Ta, pode vir a ocorrer na produção de supercondutores multifilamentares através da técnica de infiltração /3,4/. Na própria tecnologia da supercondutividade, que trabalha a baixa temperatura, utiliza sinterizados metálicos para trocadores de calor, como meio de aumentar a superfície de contato com o hélio. Sinterizados de cobre /5/ e de prata /6/ têm sido empregados para este fim.

Além do mais, como está comentado no Apêndice I (sec.I.1), a própria Teoria da Sinterização ainda não tem um formalismo consistente e definido. Sendo portanto de grande interesse científico, estudos fundamentais desenvolvidos nesta área. Por exemplo, a influência da variação da geometria da superfície dos poros sobre o processo de densificação, durante a sinterização, ainda é um problema em aberto para a Física teórica. Além do que existem uma série de aplicações de alta tecnologia onde partes e peças só adquirem determinadas propriedades se somente processadas pela Metalurgia do Pó. Por exemplo, nas aplicações em supercondutividade e trocadores de calor em baixa temperatura, como mencionado no parágrafo anterior, no desenvolvimento de materiais catalíticos /7/, além da vasta aplicação na própria metalurgia para produção de peças metálicas sinterizadas, como também no processamento dos materiais cerâmicos que

experimentam atualmente grande desenvolvimento.

Finalmente, podemos concluir considerando o capacitor ATR. A rota ATR desenvolvida neste trabalho representa um avanço científico do ponto de vista da ciência dos materiais, para processamento do produto ATR, como também um avanço tecnológico no desenvolvimento do capacitor de tântalo. Além da significativa redução de custos de produção do dispositivo, desenvolveu-se uma tecnologia bastante simples da fabricação do mesmo, com qualidades equivalentes aos dispositivos comercializados atuais.

REFERÊNCIAS

CAPÍTULO I

- /1/ MANDELBROT, B.B., Fractals - Freeman (1977); MANDELBROT, B.B., The Fractal Geometry of Nature - Freeman (1982).
- /2/ GOMES, U.U.; KREHL, M. and SCHULZE, K., Int. J. of Refractory and Hard Metals, 4, 189-194 (1985)
- /3/ SHFASEL, A. and KNIGHT, H.T., J. Electroch. Soc. 108, 343-347 (1961)
- /4/ Proc. 1th Intern. Symp. on Tantalum-German May 10-12, 1978 p. 15-38 e 111-120
- /5/ Tantalum Int. Study Center-Bulletin nº 4 - April 1986 40, Rue Washington, 1050 Brussels.

CAPÍTULO II

- /1/ JONES, W.D., Fundamental Principles of Powder Metallurgy, Arnold Pub., London (1960)
- /2/ HIRSCHHORN, J.S., Introduction to Powder Metallurgy, Ed. American Powder Metallurgy Institute (1969)
- /3/ KUHN, H.A. and LAWLEY, A., Powder Metallurgy Processing, Academic Press, N.Y. (1978)
- /4/ LENEL, F.V., Powder Metallurgy Principles and Applications, Ed. Metal Powder Industries Federation, Princeton, N.J.
- /5/ Tantalum Int. Study Center-Bulletin nº 33 (1983) 40, Rue Washington, 1050 Brussels
- /6/ PINATTI, D.G.; CONTI, R.A. e RIBEIRO, S., Obtenção de Pó de Nb por Hidrogenação/Moagem/Desidrogenação, NT-EMAC-85/05-FTI-CEMAR-Lorena-SP.

- /7/ RITCEY, G.M. and ASHBROOK, A.W., Solvent Extraction, Principles and Application, vol. 1, Elsevier Pub. Co., N.Y. (1979)
- /8/ HABASHI, F., Principles of Extractive Metallurgy, vol. 1,2, Gordon and Beach Sci. Pub., N.Y.
- /9/ TAKANO, C. and PINATTI, D.G., XXXVI Congresso Anual da ABM, 5-10 Julho (1981), Recife-Pe, Anais Vol 3, pág. 381
- /10/ KURT, K.; PADILHA, A.F. and GAMA, S., Proc. Status Seminar on Niobium Technology (FTI/DMAR) - Lorena-SP, Março (1984) Anexo III - vol. 3
- /11/ GOMES, U.U.; KREHL, M. and SCHULZE, K., Int. J. of Refractory and Hard Metal, 4, 189-194 (1985)
- /12/ SMIGELSKAS, A. and KIRKENDALL, E., Trans. AIME, 170, 130 (1947)
- /13/ FROMM, E. and GEBHART, E., Gase und Kohlenstoff in Metallen, v. 25, Springer-Verlag (1976)
- /14/ NIKOLAEV, G.I. and BRODOU, N.V., Zh. Fiz. Khim. 52 (6), 1430-33 (1978)
- /15/ WILHELM, H.A. Columbium Metal By Aluminothermic Reduction of Cb_2O_5 , et al, Journal of Metals, pg 1303 December (1966).
- /16/ SCHULZE, K.; RICKES, B. and PETZOW, G., J. Less Common Metals, 100, 429-441 (1984)
- /17/ Constitution of Binary Alloys, 1th Supplement Mc Graw Hill, N.Y. (1965), Pág. 56.
- /18/ COOPER Jr., A.R. and EATON, L.E., J. Amer. Ceram. Soc. 45 (3), (1962)
- /19/ MARKOFF, C.J. and Mc COY, L.G., J. Amer. Ceram. Soc. 61 (8), (1982)

/20/ NIESZ, D.E.; BENNETTAN, R.B. and SNYDER, M.J. Ceramic Bulletin, vol. 51, nº 9 (1972).

CAPÍTULO III

- /1/ GOMES, U.U.; KREHL, M. and SCHULZE, K., Int. J. of Refractory and Hard Metals, 4m 189-194 (1985).
- /2/ Tantalum Int. Study Center-Bulletin nº 4, April 1986 40, Rue Washington, 1050, Brussels-Belgium.
- /3/ GERMAN, R.M. and MUNIR, Z.A., J. Amer. Ceram. Soc. 59, 379-383 (1976).
- /4/ KREHL, M.; SCHULZE, K. and PETZOW, G., Metall. Trans. 15A, 111-1116 (1984).
- /5/ KREHL, M.; SCHULZE, K.; PETZOW, G. and WANG, C.L., Proc. P/M 24th Conference, Toronto, Canadá, June (1984).
- /6/ SHEWMON, P.G., Transformations in Metals, Cap. 2, pag. 24, McGraw Hill Book Company, N.Y. (1969).
- /7/ EIZINGER, R.E.; MUNDY, J.N. and HOFF, H.H., Phys. Rev. B. 17 440 (1978).
- /8/ WILHELM, H.A.; SCHMIDT, F.A. and ELIS, T.G., J. of Metals, p. 1303-9, December (1966).
- /9/ SCHULZE, K.; RICKES, B. and PETZOW, G., J. Less Common Metals, 100, 429, 441 (1984).
- /10/ JORDA, R.L.; FLÜKIGER, J.M., A New Metallurgical Investigation of the Niobium - Aluminium System; J. Less-Common Metals 75 (1980) 227-239.
- /11/ KREHL, M.; SCHULZE, K. and PETZOW, G., Sintering of Nb-Ta Alloy Powders Proc. German-Brazilian Status Seminar on Niobium Technology. Held at Guaratinguetá (SP), Brazil, March 11-16 (1984).

CAPÍTULO IV

- /1/ TAYLOR, R.L. and HARING, H.A., J. Electroch. Soc. 103, 611-13 (1956)
- /2/ MCLEAN, D.A. and POWER, F.S., Proc. of IRE 44, 872 (1956)
- /3/ LOH, E., J. Phys. D: Appl. Phys. 13, 1101-11 (1980)
- /4/ SHFASEL, A. and KNIGHT, H.T., J. Electroch. Soc. 108, 343 (1961)
- /5/ KREHL, M. at al, Proc. P/M Conference, Toronto, Canadá, June (1984)
- /6/ CABRERA, N. and MOTT, N.F., Repts. Progr. Physics 12, 163 (1948)
- /7/ VERMILYEA , D.A., Acta Metallurgica, 1, 282 (1953)
- /8/ YOUNG, L., Trans. Faraday Soc. 50, 153 (1954)
- /9/ DEWALD, J.F., J. Electroch. Soc. 102, 1-6 (1955)
- /10/ YOUNG, L., Trans. Faraday Soc. 52, 502 (1956)
- /11/ YOUNG, L., Proc. Royal Soc. (London) (1960)
- /12/ YOUNG, L., Proc. Royal Soc. (London) (1961)
- /13/ YOUNG, L., Anodic Oxide Film, Academic Press, N.Y. (1961)
- /14/ FROMHOLD Jr., A.T. and COOK, E.L., Phys. Rev. 158, 600-12 (1967)
- /15/ CRISTOV, S.G. and IKONOPISOV, S.G., J.Electroch. Soc.116, 56-61 (1969).
- /16/ WESTWOOD, A.R.C., VISWANADHAN, R.K. and GREEN, J.A.S., Thin Solid Films 39, 69-78 (1976).

- /17/ MARTINOV, G.A. and SALEM, R.R., Soviet Electrochemistry 19 (8), 951-60 (1983)
- /18/ HARING, H.E., J. Electroch. Soc. 99, 30 (1952)
- /19/ ROSE, A., Phys. Rev. 97, 1538-44 (1955)
- /20/ VERMILYEA, D.A., J. Electroch. Soc. 102, 207 (1955)
- /21/ VERMILYEA, D.A., J. Appl. Phys. 26, 489 (1955)
- /22/ VERMILYEA, D.A., J. Electroch. Soc. 102, 655 (1955)
- /23/ VERMILYEA, D.A., Advances in Electrochemistry and Electroch. Engen., vol. 3, p. 211-286, Intersc. Pub. (1963)
- /24/ BEAN, C.P.; FISHER, J.C. and VERMILYEA, D.A., Phys. Rev. 101, 551-54 (1956)
- /25/ LAMPERT, M.A., Phys. Rev. 103, 1648-56 (1956)
- /26/ VERMILYEA, D.A., J. Electroch. Soc. 104, 427 (1957)
- /27/ SCHMIDT, P.F.; HUBER, F. and SCHWARZ, R.F., J. Phys. Chem. Solids, 15, 270 (1960)
- /28/ MEAD, C.A., J. Appl. Phys. 12, 646 (1961)
- /29/ MEAD, C.A., Phys. Rev. 128, 2088 (1962)
- /30/ KOFSTAD, P., J. Electroch. Soc. 109, 776 (1962)
- /31/ VERMILYEA, D.A., J. Electroch. Soc. 111, 883 (1964)
- /32/ STANDLEY, C.L. and MAISSEL, L.I., J. Appl. Phys. 35, 1530 (1964)
- /33/ VERMILYEA, D.A., J. Appl. Phys. 36, 3663 (1965)
- /34/ ARIS, F.C. and LEWIS, T.J., J. Phys. D: Appl. Phys. 6, 1067 (1973).

- /35/ SIMMON, J.G., Phys. Rev. 155, 657 (1967)
- /36/ YOUNG, P.L., J. Appl. Phys. 47, 235 (1976)
- /37/ YOUNG, P.L., J. Appl. Phys. 47, 242 (1976)
- /38/ ALBELA, J.M., MONTERO, I. and MARTINEZ-DUARTE, J.M., J. Electroch. Soc.131, 1101 (1984).
- /39/ GERISCHER,G., Semiconductor Electrochemistry, Cap.5.
- /40/ JULIÃO, J.F., Tese de Doutorado, IFGW, UNICAMP, pag 46-54 (1980).
- /41/ De GRYSE, R., GOMES, W.P., GORDON, F. and VENNICK, J., J. Electroch.Soc. p.711-712, May (1975).
- /42/ KREHL, M., SCHULZE, K., PETZOW, G. and WANG, C.L., Proc. 24th P/M Conference, Toronto, Canadá, June (1984).
- /43/ BULHÕES, L.O.S., IV Simp. Bras. Eletroquim. Eletroanal., Anais p. 543-547 (1984).
- /44/ KREHL, M.; SCHULZE, K. and PETZOW, G., Proc. German-Brazilian Status Seminar on Niobium Technology, Lorena (SP), Brazil, March 11-16 (1984).
- /45/ Tantalum and Niobium Jewellery, Tantalum Intern. Study Center Bulletin nº 25, 40, Rue Washington, 1050-Brussels, Belgium.
- /46/ Physics of Nonmetallic Thin Films - pag 31-33, Ed. C.H.S. Dupny and A. Cahard - Plenum Press - N.Y. - 1976

CAPÍTULO V

- /1/ GÜNTERSCHULZE and BETZ, Z. Physik, 68, 145 (1931)
- /2/ GÜNTERSCHULZE and BETZ, Z. Elektrochem, 37, 726 (1931)
- /3/ GÜNTERSCHULZE and BETZ, Z. Physik, 73, 580 (1932)
- /4/ MCLEAN, D.A. and POWDER, F.S., Proc.IRE, 44, 872-878 (1956).

- /5/ TAYLOR, R.L. and HARING, H.C., J. Electrochem. Soc. 103, 611-613 (1956)
- /6/ Tantalum Intern. Study Center-Bulletin n^o 4, April (1986) 40, Rue Washington, 1050, Brussels-Belgium
- /7/ SHFASEL, A. and KNIGHT, H.T., J. Electrochem.Soc.108, 343 (1961)
- /8/ HAND, R.B.; LING, H.W. and KOLSKI, T.L., J. Electrochem Soc. 108, 1023 (1961)
- /9/ LING, H.W. and KOLSKI, T.L., J. Electrochem.Soc.109, 69 (1962)
- /10/ KREHL, M.; SCHULZE, K.; PETZOW, G. and WANG, C.L., Proc. P/M 24th Conference, Toronto, Canada, June (1984)
- /11/ KREHL, M.; SCHULZE, K. and PETZOW, G., Sintering of Nb-Ta Alloy Powders, Proc. Status Seminar of the Brazilian-Germany Collaboration in Special Metals, Guaratinguetá, SP, Brazil, March 11-16 (1984)
- /12/ BERNARD, W.J., J. Electrochem. Soc., 124, 403 (1977)
- /13/ SCHWARTZ, N.; GRESH, M. and KARLIK, S., J. Electrochem. Soc. 108, 750 (1961)
- /14/ JACKSON, N.F. and HENDY, J.C., Electrocomp. Sci. and Tech., 1, 27 (1974)
- /15/ SMYTH, D.M. and TRIPP, T.B., J. Electrochem.Soc., 113, 1048(1966)
- /16/ PRINGLE, J.P.S., Electrochim. Acta, 85, 1403 (1980)
- /17/ Tantalum-Niobium Intern. Study Center-Bulletin n^o 4, April (1986), 40, Rue Washington, 1050, Brussels-Belgium
- /18/ BORCHES, P. and KORINEK, G.J., Extractive Metallurgy of Refractory Metals, Proc. Symp. on Ext. Metall. 110th, AIME Annual Meeting, Eds. TMS - AIME (1981)

- /19/ VERMILYEA, D.A., J. Appl. Phys. 36, 3663-71 (1965)
- /20/ Tantalum Intern. Study Center, Bulletin nº 4, April (1986)
40, Rue Washington, 1050, Brussels-Belgium
- /21/ RIBEIRO, S. (Eng. Químico FTI/CEMAR-Lorena-SP), comunicação pessoal
- /22/ Tantalum Intern. Study Center-Bulletin nº 33 (1983)
40, Rue Washington, 1050, Brussels-Belgium

CAPÍTULO VI

- /1/ GOMES, U.U.; KREHL, M. and SCHULZE, K., Intern. J. of Refractory and Hard Metals, 4, 189 (1985)
- /2/ HÄHN, R.; HEINRICH, H.J. and AITS, M., Proc. of the 1986 Intern. P/M Conference, Dusseldorf, 7-11 July (1986)
- /3/ PICKUS, M.R.; ZACKEY, V.F.; PARKER, E.R. and HOLTHUIS, J.T., Int. J. Powder Met., 9, 3 (1973)
- /4/ HONG, M.; HALL, G.W.; HOLTHUIS, J.T.; HASSENZAHN, W.Y. and EKIN, J.W., IEEE Trans. Magn., MAG-19, 912 (1983)
- /5/ WHEASTLEY, J.D.; VILCHES, O.E. and ABEL, W.R., Physics, 4, 1 (1968)
- /6/ FRANCO, H.; BASSY, J. and GOLDFRIN, H., Cryogenics, p. 477, September (1984)
- /7/ ASTIER, M.; TEICHER, S.J. and VERGNON, P., Sintering and Catalysis Materials Science Research, vol. 10, Edited by G.C. Kuczynski, Plenum Press, N.Y. (1975)

APÊNDICE I

SINTERIZAÇÃO - REVISÃO FUNDAMENTAL

I.1 - INTRODUÇÃO

A sinterização é um processo termodinâmico de não-equilíbrio, no qual um sistema de partículas (agregado de pó ou compactado) vem adquirir uma estrutura sólida coerente através da redução da área superficial específica, resultando na formação de contornos de grãos e crescimento de pescoços de união interpartículas, levando normalmente o sistema à densificação e contração volumétrica. A formação dos contornos de grãos e o crescimento dos pescoços interpartículas ocorrem por mecanismos de transporte de matéria, normalmente processos difusionais atômicos ativados termicamente, preenchendo a região de contato interpartículas (poros) até cessar o processo.

As interações entre os fatores geométricos e termodinâmicos são simultâneos e consequente durante todo o processo de sinterização, porém com um grau de complexidade que não permitiu ainda a elaboração de uma teoria definitiva e consistente do fenômeno, apesar de seu conhecimento tecnológico datar de tempos remotos da civilização. O objetivo básico da elaboração de um modelo teórico é descrever as relações fundamentais entre os mecanismos de transporte de matéria durante o processo e os parâmetros da sinterização mais importantes tais como, temperatura (T) e tempo (t) de sinterização; forma geométrica, tamanho e distribuição de tamanho das partículas; superfície específica; densidade inicial etc. Esse desenvolvimento permitiria o estabelecimento das condições ideais para os processos tecnológicos de sinterização.

Os modelos teóricos hoje conhecidos são fenomenológicos e/ou empíricos e datam das décadas de 40 e 50, onde basicamente a descrição da cinética de sinterização pode ser dividida em três categorias:

- a) Descrição fenomenológica
- b) Descrição Topológica

c) Descrição Termodinâmica

Os trabalhos fundamentais desenvolvidos por R.L. Coble /1, 2,3/ e G.C. Kuczynsky /4,5/ situam-se na categoria (a), onde são considerados fundamentalmente as relações quantitativas entre volume e porosidade durante o processo de sinterização. A descrição topológica (b) /6,7,8,9/ considera as variações geométricas da microestrutura no processo, não tendo porém desenvolvido ainda uma estrutura teórica consistente. A descrição termodinâmica (c) /10,11,12, 13/ considera o modelo atomístico da matéria e tem dado considerável avanço no entendimento do fenômeno da sinterização. Na descrição da cinética de sinterização, consideraremos apenas o modelo termodinâmico (c).

Do ponto de vista experimental, algumas medidas são extremamente importantes na avaliação do processo quando tomadas em amostras modelo incluindo avaliações estereométricas e topológicas de microseções, como:

- Medidas contração (volumétrica, superficial e linear)
- Medidas de densidade
- Topologia espacial da porosidade
- Análise quantitativa da microestrutura
- Medidas indiretas, baseadas nas mudanças das propriedades físicas e mecânicas do sinterizado.

O tamanho de partícula empregado nos processos de sinterização normalmente variam entre $0.5\mu\text{m}$ a $200\mu\text{m}$, e com frequência se tornam reativos devido a razão entre área superficial específica e peso específico ser bastante elevada. A distribuição de tamanho é um parâmetro importante nas propriedades dos sinterizados devido a sua influência na densidade verde. Por exemplo um pó com tamanho de partícula irregular tem em geral densidade maior que o mesmo pó com tamanho de partícula uniforme. A densidade do compacto verde também depende da pressão aplicada na compactação e é proporcional ao logarítimo da pressão.

No processo de sinterização dependendo das fases envolvidas, destacamos basicamente três tipos de sinterização:

- Sinterização sólida (ou convencional)
- Sinterização por fase líquida
- Sinterização ativada

No primeiro caso, sinterização por fase sólida, os poros são preenchidos por vários mecanismos de transporte de matéria ou seja, condensação de vapor do mesmo material na região de contato interpartícula (pescoço), processos difusionais de volume, superfície e contorno de grão tendo o pescoço como sumidouro. No segundo caso, a formação de uma fase líquida capaz de dissolver um percentual de partículas de compacto origina um caminho de difusão o qual é geometricamente análogo ao do contorno de grão na sinterização sólida, provocando uma rápida densificação inicial e o processo subsequente de densificação ocorre por solução de partículas sólidas no líquido e precipitação na região do pescoço. No terceiro caso, sinterização ativada, uma segunda fase sólida é formada a qual acelera o mecanismo de transporte de matéria (difusão) conseguindo-se assim rebaixar sensivelmente a temperatura de sinterização em relação ao primeiro caso. A segunda fase sólida é normalmente originada por adição de outros elementos em geral com percentual inferior a 1%. Por exemplo, alguns metais de transição (Ni, Pd, Pt) têm mostrado ser bons ativadores na sinterização dos metais refratários principalmente o tungstênio.

Do ponto de vista tecnológico os principais campos de aplicação da sinterização estão na produção de sinterizados de pós metálicos e materiais cerâmicos. Esses materiais produzidos na forma de corpos densos ou porosos adquirem propriedades de relevante importância em aplicações tecnológicas. Por exemplo, dureza, tenacidade, ductilidade, tensão de ruptura, permeabilidade para gases, condutividade elétrica/térmica etc, as quais podem ser caracterizadas em função das condições de sinterização.

As aplicações tecnológicas de peças processadas por sinterização vem crescendo constantemente sobre o processamento pela fusão, principalmente por razões econômicas, tanto do ponto de vista energético como na economia de material.

Nos tópicos seguintes serão desenvolvidos os fundamentos teóricos da sinterização e as técnicas de preparação dos materiais para sinterizar.

I.2 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO

I.2.1 - Sinterização Sólida

Os modelos teóricos de sinterização sólida /14/ subdividem o

processo em três estágios, denominados pela sequência em, a) Estágio inicial, caracterizado pela formação de contatos interpartículas desde a compactação seguido pela formação e crescimento de pescoços até o ponto onde eles começam interferirem-se; b) Estágio intermediário, caracterizado pela densificação do compacto e pelo de crescimento dos diâmetros dos poros interligados; c) Estágio final, caracterizado pelo isolamento e eliminação gradual da porosidade. A figura I.1 exemplifica a sequência de estágios considerando um caso particular da sinterização de quatro partículas esféricas /14/.

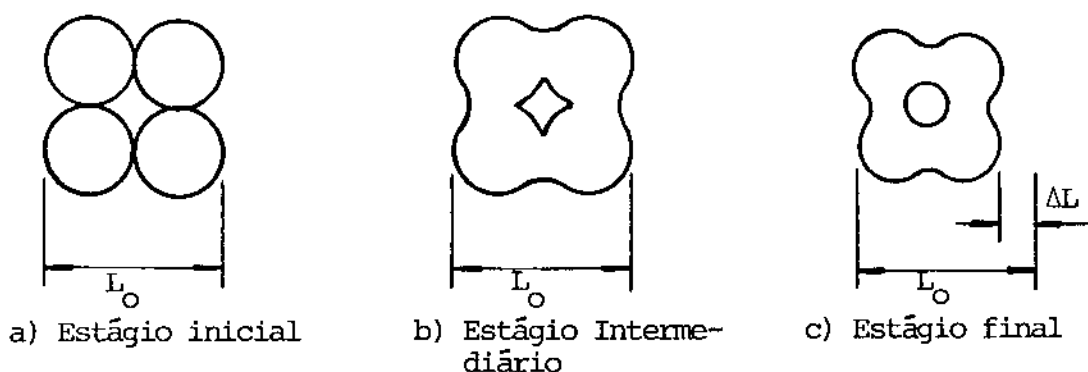


Fig. I.1 - Variação da porosidade durante o processo de sinterização sólida. $\Delta L = L_0 - L$, é a contração linear.

Os mecanismos responsáveis pelo deslocamento de matéria durante o processo de sinterização são basicamente a difusão atômica, fluência plástica e viscosa. É conhecido hoje /15,16,17/ que no caso dos metais os processos difusionais atômicos são os únicos responsáveis pelo transporte de matéria na sinterização. Os óxidos cerâmicos e o gelo também se comportam como os metais enquanto que os vidros sinterizam por fluxo viscoso /16,18/ e os cristais iônicos por evaporação/condensação do seu próprio vapor na região do pescoço /16,19/. Os caminhos de transporte dos processos difusionais são competitivos havendo normalmente predominância de um sobre os outros nos estágios do processo. Quando isso não ocorre não se tem ainda a solução exata do problema e tentativas de solução tem sido reportadas /20,21/ no intuito de relacionar a taxa de crescimento do

pescoço aos vários tipos de caminhos difusionais no transporte de matéria.

A tabela I resume os vários tipos de mecanismos de transporte de matéria no processo de sinterização onde todos têm como sumidouro o pescoço cujo crescimento implica na diminuição e possível eliminação da porosidade. A figura I.2 esquematiza os caminhos de difusão para o caso ideal da sinterização de duas partículas esféricas cuja descrição da cinética de sinterização é considerada na próxima seção.

Tabela I.1 - Mecanismos de Transporte de Matéria

Mecanismo	Caminhos de Difusão	Fonte	Sumidouro
1	Evap./Condens.	Superfície	Pescoço
2	Superfície	Superfície	Pescoço
3	Volume	Superfície	Pescoço
4	Contorno de Grão	Contorno de Grão	Pescoço
5	Volume	Contorno de Grão	Pescoço
6	Volume	Volume (Deslocações)	Pescoço

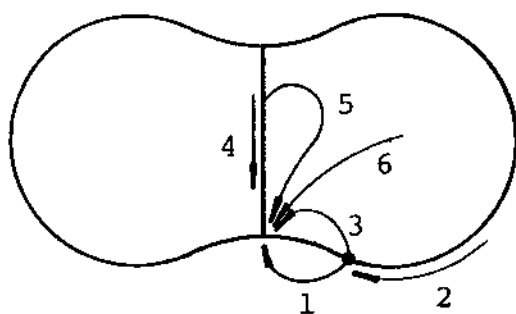


Fig. I.2 - Caminhos de Difusão do Processo de Sinterização

1.2.2 - Cinética de Sinterização

A razão entre área superficial e volume (ou peso) de um sistema de partículas depende fundamentalmente da forma, do tamanho, da distribuição de tamanho e da rugosidade superficial das partículas. A energia livre superficial total do sistema de partículas é portanto maior do que a de um número menor de partículas ou um bloco sólido de igual volume, do mesmo material. É portanto plausível considerar que a força motora do processo de sinterização tem origem na redução de área superficial específica a qual produz a minimização da energia livre superficial total.

Nos sólidos em geral a tensão superficial é anisotrópica resultando que a condição de mínimo da energia livre superficial seria uma superfície de várias faces com arestas e vértices. Entretanto em condições de temperatura suficientemente alta a anisotropia é diminuída tornando-se aproximadamente isotrópica e nestas condições a configuração mais estável para a energia livre superficial é a superfície esférica livre de poros (ou rugosidade). No caso dos metais as temperaturas de sinterização são relativamente altas portanto é razoável considerar a isotropia tanto para a tensão superficial como para os coeficientes de difusão.

Uma boa visualização dessa descrição é obtida considerando o modelo simplificado da sinterização de duas esferas idênticas, mostrada na figura I.3. No ponto onde as partículas se tocam ocorre um processo de rearranjo de matéria tal que a energia livre superficial total do sistema é diminuída devido a uma perda de área (dA) das partículas. Definindo γ como a tensão superficial da interface sólido-vapor ($\gamma = N/M = J/m^2$) das partículas, a variação na energia livre superficial (dE) devido a variação de área dA é dada por,

$$dE = \gamma dA \quad (I.1)$$

derivando esta equação em relação ao elemento de volume envolvido por dA obtemos,

$$\frac{dE}{dV} = \gamma \frac{dA}{dV} \quad (I.2)$$

A relação dA/dV para uma superfície com raios principais de curvatura R_1 e R_2 (Fig I.4) é um problema de geometria diferenci

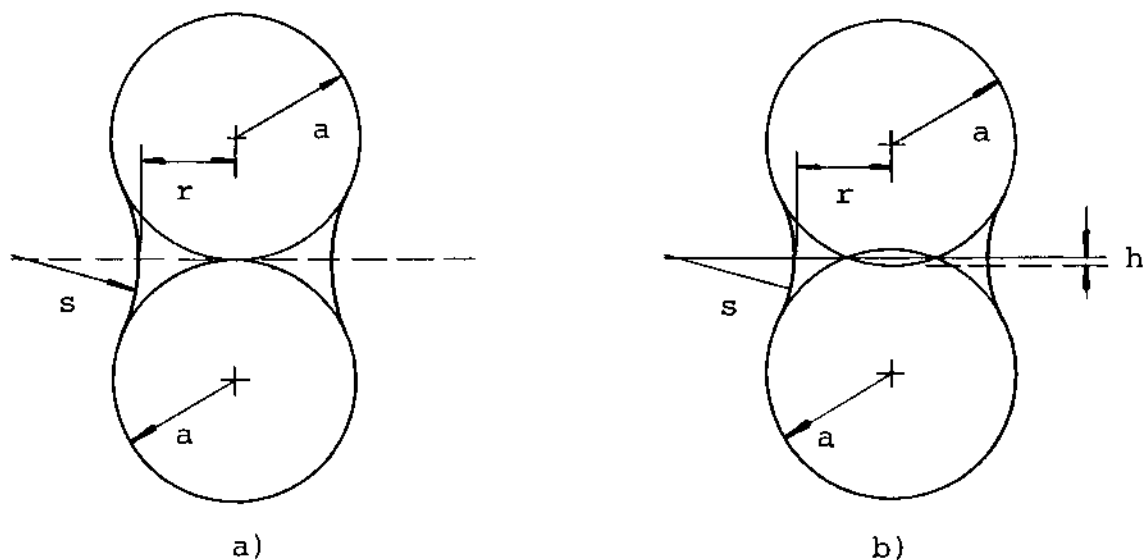


Fig. I.3 - Sinterização de duas esferas iguais. a) sem aproximação de centros, b) com aproximação de centros. r é o raio do pescoço; s é o raio de curvatura da superfície externa do pescoço e h é o parâmetro de aproximação de centros /23/.

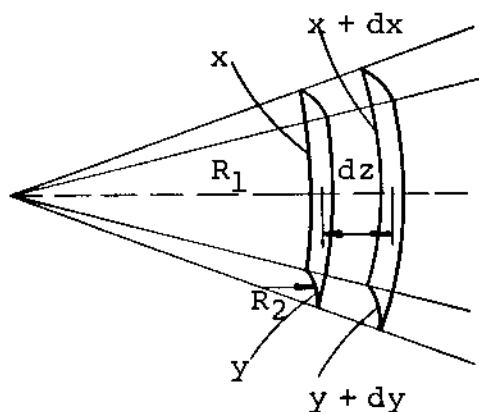


Fig. I.4 - Superfície com raios principais de curvatura R_1 e R_2 ; elemento de área $dA = ydx + xdy$; e elemento de volume $dV = xydz$ /22/.

al /22/ e pela fig.I.4 podemos deduzir as seguintes relações geométricas,

$$dV = x.y.dz$$

$$dA = (x+dx).(y+dy) - xy = ydx + xdy$$

por semelhança de triângulos (fig.4) obtemos as seguintes relações:

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} \rightarrow \frac{1}{x} \cdot \frac{dx}{dz} = \frac{1}{R_1}$$

$$\frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} \rightarrow \frac{1}{y} \cdot \frac{dy}{dz} = \frac{1}{R_2}$$

Portanto dividindo dA por dV obtemos,

$$\frac{dA}{dV} = \frac{ydx + xdy}{xydz} = \frac{1}{x} \cdot \frac{dx}{dz} + \frac{1}{y} \cdot \frac{dy}{dz}$$

então,

$$\frac{dA}{dV} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (I.3)$$

Identificando agora o nosso problema com a geometria do pescoço figura I.3 igualamos $R_1 = s$ e $R_2 = -r$ onde o sinal negativo é devido à inversão de convexidade da superfície, s e r são os raios principais de curvatura da superfície do pescoço. Substituindo agora es ses resultados na equação I.2 então,

$$\frac{dE}{dV} = \gamma \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{r} \right) \quad (I.4)$$

O significado físico de dE/dV corresponde a uma pressão com pressiva atuando sobre as partículas a qual pode ser relacionada com a equação básica de capilaridade dada por Laplace /22/ subentendendo uma diferença de pressão entre uma superfície curvada a pressão P e uma superfície plana a pressão P_0 . Considerando também que no estágio inicial da sinterização $s \ll r$ podemos desprezar o segundo termo do segundo membro da eq. 2.4, resultando então para a equação de Laplace,

$$\Delta P = P - P_0 = \frac{dE}{dV} \cong \gamma \frac{1}{s} \quad (I.5)$$

Esta variação de pressão provoca um gradiente no potencial químico ($\Delta\mu$) dos átomos da superfície curvada dado por,

$$\Delta\mu = \mu - \mu_0 = \Omega\gamma \cdot \frac{1}{s} \quad (\text{I.6})$$

onde Ω é o volume molar e o índice zero refere-se a superfície plana. Utilizando agora a equação de Kelvin que relaciona o gradiente do potencial químico a diferença de pressão parcial, dada por ,

$$\Delta\mu = \mu - \mu_0 = RT \ln \frac{P}{P_0} \approx RT \frac{P-P_0}{P_0} \quad (\text{I.7})$$

a aproximação é válida quando $\Delta P/P_0 \ll 1$. Na equação acima R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta, P_0 e P definido como antes. Substituindo $\Delta\mu$ dado pela eq. I.6 na eq. I.7 obtemos outra relação para o gradiente de pressão,

$$\Delta P = P - P_0 = \frac{\gamma P_0 \Omega}{RT} \cdot \frac{1}{s} \quad (\text{I.8})$$

Considerando agora a concentração de vacâncias (c, c_0) das superfícies a relação de Kelvin é da forma,

$$\Delta\mu = - RT \ln \frac{c}{c_0} \approx RT \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (\text{I.9})$$

novamente a aproximação é válida quando $\Delta c/c_0 \ll 1$. Substituindo agora $\Delta\mu$ dado pela eq. I.6 encontramos para o gradiente de concentração,

$$\Delta c = c_0 - c = \frac{\gamma c_0 \Omega}{RT} \cdot \frac{1}{s} \quad (\text{I.10})$$

A equação acima é chamada equação de Gibbs-Thomson-Freudlich.

O gradiente de concentração de vacâncias é responsável pelo transporte de matéria para a região do pescoço (região de alta curvatura côncava) por mecanismos difusionais. Nas superfícies côncavas ($\Delta c > 0$) a concentração de vacâncias é maior que nas superfícies convexas ($\Delta c < 0$) ou planas ($\Delta c = 0$).

O gradiente de pressão (eq. I.8) é responsável pelo transporte de matéria pela fase vapor das regiões convexas para as concavas. Como exemplo, na sinterização dos cristais iônicos o trans

porte de matéria ocorre pela fase vapor segundo o mecanismo 1 (tab. I.1) evaporação/condensação na região do pescoço.

Os mecanismos de transporte 1, 2 e 3 dados na tab. I.1 não produzem contração linear no sistema o qual só ocorre pelos mecanismos 4, 5 e 6 da tabela I.1..

I.2.3 - Equações de Taxa de Sinterização

O grau de sinterização com base no modelo ideal de duas partículas pode ser avaliada pelo crescimento do raio do pescoço (r) e pelo parâmetro de aproximação dos centros (h) esquematizados na fig. I.3. A taxa de crescimento do raio do pescoço (dr/dt) está diretamente relacionada ao mecanismo de transporte de matéria resumida na tabela I.1 e mostrados na fig. I.2. A forma geométrica do pescoço é aproximadamente cilíndrica (toroide) e portanto:

$$\text{Área} = A \approx 2\pi rh \quad (\text{I.11})$$

$$\text{Volume} = V \approx \pi r^2 h \quad (\text{I.12})$$

Da fig. I.3a deduzimos geometricamente a relação entre s, r e a, onde a é o raio das partículas,

$$\begin{aligned} a^2 + (r+s)^2 &= (a+s)^2 \\ (r+s)^2 &= s^2 + 2as \quad s = r^2/2(a-r) \end{aligned} \quad (\text{I.13})$$

como no estágio inicial $r \ll a$ então a última expressão fica,

$$s \approx \frac{r^2}{2a} \quad (\text{I.13}')$$

Considerando agora a fig. I.3b (com aproximação dos centros) a relação entre s, r, h e a é obtida como segue,

$$(a-h)^2 + (r+s)^2 = (a+s)^2$$

resolvendo para s obtemos,

$$s = (r^2 + h^2 - 2ah)/2(a-h)$$

Na dedução das equações de sinterização do estágio inicial é aceito na literatura /1, 16, 17, 23, 24/ considerar $r \ll a$ e fazer $h=s$ tal

que a equação I.14 se reduz a, $s = h = r^2/4a$ ou

$$\frac{s}{a} = \frac{h}{a} = \frac{r^2}{4a^2} \quad (I.15)$$

Essas aproximações dão resultados satisfatórios para $r/a < 0.5$, /25/.

Substituindo então o valor de h nas equações I.11 e I.12 a área e o volume ficam expressos em função dos raios do pescoço e das partículas, respectivamente.

Estendendo esses resultados para um agregado de partículas a contração linear ($\Delta L/L_0$) pode ser expressa em função do parâmetro h da seguinte forma,

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{h}{a} = \frac{r^2}{4a^2} \quad (I.16)$$

onde $\Delta L = L - L_0$, sendo L a dimensão linear final e L_0 a inicial. A contração linear é um parâmetro que fornece o grau de aproximação dos centros. Quando não ocorre aproximação dos centros (fig.I.3a) h é nulo e portanto não ocorre contração linear no processo de sinterização.

Considerando o parâmetro de redução de área superficial específica ($\Delta S/S_0$) e admitindo que a redução total em área superficial é devido apenas ao crescimento do pescoço, nas aproximações consideradas temos a seguinte relação /25, 26/.

$$\frac{\Delta S}{S_0} = N_c \cdot \frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{r^2}{4a^2} \right) \quad (I.17)$$

onde $\Delta S = S - S_0$ é a variação da área superficial, sendo S a área superficial final e S_0 a inicial; N_c é o número de contatos interpartículas. Como antes esta aproximação é válida para $\Delta S/S_0 < 0.5$.

Combinando agora as equações de força motora do processo (eqs. I.4 - I.10) com as equações deduzidas geometricamente (eqs. I.11 - I.15) são derivadas as equações de taxa de sinterização, considerando que o processo ocorre predominantemente por um único mecanismo de transporte de matéria.

a) Evaporação/Condensação

Pela teoria cinética dos gases a taxa de evaporação η de

um gás de uma superfície para qual imediatamente acima a pressão é P e sua condensação numa superfície vizinha a pressão P_0 , pode ser expressa aproximadamente pela equação de Languimir, /22/.

$$\eta = \Delta P b \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} (\text{g/cm}^2 / \text{seg}) \quad (\text{I.18})$$

onde ΔP é a diferença de pressão entre as duas superfícies, dado pela eq. I.5, b é o coeficiente de acomodação o qual é aproximadamente igual a um, M é o peso molecular, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta. Como a taxa de condensação na área A corresponde ao aumento de volume do pescoço então,

$$\eta \cdot A = \rho \cdot \frac{dV}{dt} \quad (\text{I.19})$$

onde $\rho (= \frac{M}{\Omega})$ é a densidade. Substituindo agora A e V dado pelas equações I.11 e I.12 para $h = S = r^2/2a$ (eq. I.13') vem,

$$\eta \cdot 2\pi r \cdot \frac{r^2}{2a} = \rho \frac{d}{dt} (\pi r^2 \cdot \frac{r^2}{2a})$$

$$\eta \cdot dt = 2\rho dr \quad (\text{I.20})$$

substituindo o valor de η dado pela equação I.18 (onde ΔP é substituído pela equação I.8) na equação I.20 e integrando resulta,

$$\frac{r^3}{a} = \frac{3\gamma P_0 \Omega}{\rho RT} \cdot \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \cdot t \quad (\text{I.21})$$

Resultando portanto que por este mecanismo de transporte de matéria o raio do pescoço na sinterização cresce com a raiz cúbica do tempo.

b) Difusão por Volume

Na região próxima a interface existe uma alta concentração de vacâncias devido ao fato que nesta região o raio de curvatura é pequeno e portanto a energia livre superficial é alta. Para haver minimização da energia superficial é necessário haver redução de área superficial, a qual ocorre pelo aumento de volume do pescoço, provocado pela difusão de átomos de outras partes do sistema vindo a ocupar posições intersticiais vacantes na região de contato. Ou então considerando a teoria de vacância, ocorre difu-

são de vacâncias da região de contato para outras partes do sistema dando origem a um gradiente de concentração expresso pela equação de Kelvin (eq. I.10)

$$\Delta C = \frac{\gamma C_o \Omega}{RT} \cdot \frac{1}{s}$$

onde c_o é concentração de equilíbrio, $C_o = \exp(-E/RT)$ sendo E a energia de ativação para ser criado um buraco na rede. Reescrevendo a eq. I.10 vem,

$$\Delta C = \frac{\gamma \Omega}{RT} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{1}{s} \quad (I.22)$$

Como o gradiente de concentração é aproximadamente igual a $\Delta C/s$ então a lei de Fick neste caso pode ser escrita na seguinte forma,

$$\frac{\Delta C}{s} \cdot A \cdot D_o = \frac{dV}{dt} \quad (I.23)$$

onde D_o é o coeficiente de difusão de vacâncias o qual se relaciona com o coeficiente de autodifusão de volume D_v , do metal pela equação

$$D_v = D_o \exp(-E/RT) \quad (I.24)$$

Substituindo agora ΔC dado por I.22 na eq. I.23 e lembrando que existe contração linear portanto para o cálculo de A e V eqs. I.11 e I.12 o valor de $s=h$ é obtido da eq. I.15, ou seja $s=h=r^2/4a$, resulta então como solução da eq. I.23 para o raio do pescoço após a integração,

$$\frac{r^5}{a^2} = \frac{40\gamma\Omega D_v}{RT} \cdot t \quad (I.25)$$

Então pelo mecanismo de transporte de matéria por difusão de volume o raio do pescoço na sinterização cresce com a raiz quinta do tempo

c) Difusão Superficial

Analogamente a dedução anterior (difusão de volume) considerando agora que a área $A \cong 2\pi\Omega^{1/3}r$ /11/ e o gradiente de concentração e a taxa de crescimento de volume idênticos ao caso anterior,

então a lei de Fick é escrita como antes,

$$\frac{\Delta C}{s} \cdot A \cdot D_1 = \frac{dV}{dt} \quad (I.26)$$

onde ΔC é dado por I.22 e D_1 o coeficiente de difusão superficial o qual se relaciona com o coeficiente de auto difusão superficial D_s pela equação

$$D_b = D_1 \exp(-E/RT) \quad (I.27)$$

Substituindo I.22 e I.27 em I.26 obtemos

$$\frac{\gamma\Omega}{RT} \cdot \frac{1}{s^2} \cdot 2\pi\Omega^{1/3} r \cdot D_s = \frac{d}{dt} \left(\pi \frac{r^4}{2a} \right) \quad (I.28)$$

neste caso $s \cong r^2/2a$ (eq. I.13' e $V \cong \pi r^4/2a$, portanto resolvendo para r , após integração obtemos,

$$\frac{r^7}{a^3} = \frac{28\gamma\Omega^{4/3} D_s}{RT} \cdot t \quad (I.29)$$

Então por este mecanismo de transporte de matéria o raio do pescoço na sinterização cresce com a raiz sétima do tempo.

d) Difusão por Contorno de Grão

Neste caso a equação de fluxo é análogo à difusão de volume, ou seja o fluxo é igual a taxa de crescimento do volume do pescoço, então

$$J = A \cdot D \cdot \frac{\Delta C}{s} = \frac{dV}{dt} \quad (I.30)$$

onde $V = \pi r^4/4a$ e agora aproximando a área para $A \cong 4\pi\delta h$ onde δ é a largura do contorno de grão e $h = r^2/4a$ (eq. I.15). Substituindo esses valores na eq. I.30 onde ΔC é dado pela eq. I.22 obtemos,

$$8\delta \cdot \left(D e^{-\frac{E}{RT}} \right) \cdot \frac{\gamma\Omega}{RT} dt = \frac{r^5}{a^2} dr \quad (I.31)$$

D na eq. I.30 é o coeficiente de difusão relacionado ao coeficiente de autodifusão de vacâncias no contorno de grão (D_{cg}) por,

$$D_{cg} = D \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (I.32)$$

então substituindo I.32 em I.31 integrando e resolvendo para r obtemos,

$$\frac{r^6}{a^2} = \frac{96\delta \cdot D_{cg} \gamma \Omega}{RT} \cdot t \quad (I.33)$$

Portanto para o mecanismo de transporte por difusão de contorno de grão o raio de pescoço cresce com a raiz sexta do tempo.

Essas equações de taxa de sinterização foram tratadas por vários autores, por exemplo as referências /1,11,21/ além de outras os resultados são similares em grandezas e hipóteses inerentes diferindo em detalhes devido às aproximações consideradas para a geometria do pescoço.

Enfim esses resultados podem ser sumarizados numa expressão geral da forma,

$$\frac{r^n}{a^m} = C(T) \cdot t \quad (I.34a)$$

onde n e m são constantes numéricas cujo valores estão associados ao mecanismo de transporte do processo de sinterização e $C(T)$ é uma constante que depende da temperatura e outros parâmetros associados ao material e ao mecanismo de difusão. A tabela I.2 abaixo resume os valores da eq. I.34a.

Tabela I.2- Relação entre os Mecanismos de Transporte e as Constantes Numéricas n e m .

MECANISMO	n	m	$C(T)$
Evaporação/Condensação	3	1	$3\gamma P_o \Omega (M/2\pi RT)^{1/2} \rho RT$
Difusão de Volume	5	2	$40\gamma \Omega D_v / RT$
Difusão de Contorno de Grão	6	2	$96\delta \gamma \Omega D_{cg} / RT$
Difusão Superficial	7	3	$28\gamma \Omega^{4/3} D_s / RT$

A equação I.34 tem o inconveniente de ser limitada a análise das partículas individuais do pó. Para generalizar esse resultado numa forma aplicável a redução de área superficial específica do sinterizado, podemos combinar as equações I.17 com I.34 resultando numa equação generalizada para $\Delta S/S_0$ da forma,

$$\left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)^\gamma = K t \quad (\text{I.34b})$$

onde $\Delta S/S_0$ é a redução de área superficial específica normalizada, K uma constante relacionada às propriedades do pó e a temperatura, t é o tempo da isoterma de sinterização e γ é uma constante relacionada ao mecanismo de transporte de matéria do processo de sinterização /1,11,16/. A tabela I.3 relaciona alguns valores de γ com o mecanismo de sinterização. A equação I.34b só é válida para $\Delta S/S_0 < 0.5$.

Do gráfico do logarítmo de $\Delta S/S_0$ em função do tempo obtém-se o valor do expoente γ como o inverso do coeficiente angular.

Tabela I.3 - Relação entre os Mecanismos de Sinterização e Alguns Valores de γ .

MECANISMO	DENSIFICAÇÃO	γ	INCERTEZA
Evaporação/Condensação	Não	1.6	± 0.1
Difusão de Volume	Sim	2.7	± 0.1
Difusão por Contorno de Grão	Sim	3.3	± 0.1
Difusão Superficial	Não	3.5	± 0.2

I.3 - SINTERIZAÇÃO POR FASE LÍQUIDA

No processo de sinterização quando ocorre a formação de uma fase líquida a tendência do líquido é cobrir as partículas sólidas eliminando a interface sólido-vapor provocando um rearranjo das partículas para dar máximo empacotamento. Poros são formados na fa

se líquida e o decréscimo de área superficial dos poros implica na diminuição da energia livre superficial resultando em força motora para densificação inicial, este estágio é definido como processo de rearranjo. Formada a interface líquido-vapor o sistema sofre uma compressão (P_0) resultante da tensão superficial da interface líquido-vapor (γ_{LV}) expressa por,

$$P_0 = - 2\gamma_{LV}/R_p \quad (I.35)$$

onde R_p é o raio médio dos poros e o sinal negativo indica uma compressão sobre o sistema de partículas. Esta compressão é equivalente a considerar o sistema como um todo sob uma pressão hidrostática de igual valor. Em sistemas onde a fase líquida molha completamente as partículas sólidas /27/ existe a evidência /27a/ de que sob esta pressão capilar na região de contato as partículas ficam separadas por uma fina película devido provavelmente a sua rigidez e/ou repulsão entre elas.

No processo subsequente da sinterização, estágio definido por solução/precipitação, partículas da fase sólida são dissolvidas pelo líquido e precipitam-se na região de contato, provocando uma variação no potencial químico (ou na atividade) da fase sólida na região de contato expresso pela equação,

$$\mu\Delta = RT \ln \frac{a}{a_0} = \Delta P\Omega = 2K\Omega \frac{\gamma_{LV}}{R_p} \quad (I.36)$$

onde K é uma constante que relaciona a pressão máxima na região de contato e a pressão hidrostática total. A atividade na região de contato é substancialmente aumentada contribuindo com significativa força motora para o transporte de matéria durante este estágio.

O estágio final desse processo de sinterização ocorre pela solda das partículas, crescimento de contornos de grãos, onde a fase líquida já foi toda consumida, até cessar o processo atingindo a situação de equilíbrio termodinâmico. A figura I.5 ilustra o comportamento do parâmetro de contração linear durante os estágios por esse processo de sinterização.

Artigos de revisão sobre sinterização por fase líquida como também sobre recentes desenvolvimentos nesse processo podem ser encontradas nas referências /28,29,30/.

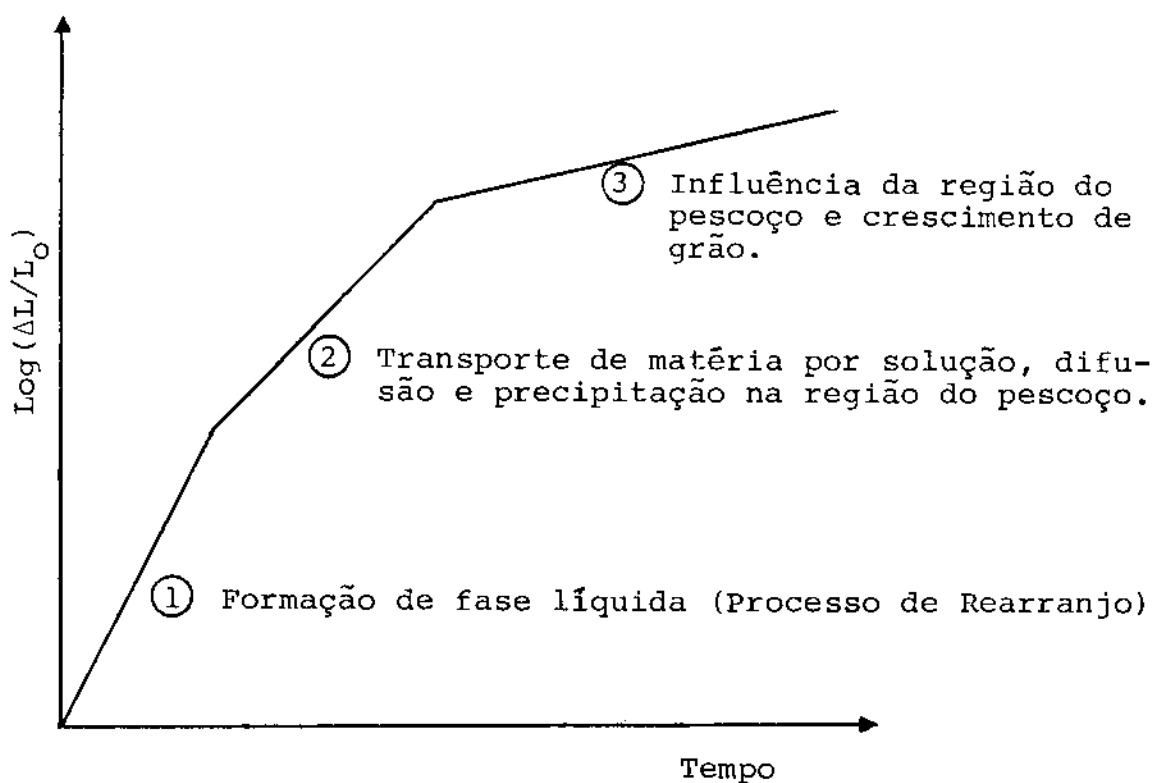


Fig. I.5 - Contração Linear na Sinterização por Fase Líquida

I.4 - SINTERIZAÇÃO ATIVADA

Uma característica fundamental da sinterização ativada é a modificação das propriedades superficiais das partículas através de um agente ativador do processo, o qual resulta em acréscimo da força motora, provocado pelo aumento da tensão superficial e/ou da área superficial, e acréscimo da taxa teórica de sinterização pela criação de novos mecanismos de transporte de matéria. Por meio da ativação consegue-se um significativo rebaixamento da temperatura de sinterização, em relação a sinterização sólida convencional. Por exemplo, os metais refratários ativados com alguns metais de transi

ção (Ni, Pd, Pt etc) adicionados normalmente com percentual inferior a 1% têm dado excelentes resultados. O tungstênio tem sido o mais estudado por esse processo /31/, resultando em alguns casos 99% de densificação à temperaturas de sinterização da ordem de 1400°C significativamente inferior a sua temperatura de sinterização sólida que é de 2.800°C. Estudos do efeito de ativadores metálicos na sinterização de metais refratários tem sido reportados na literatura /31,32,33,34/.

Na sinterização do tungstênio ativado com Ni /35/ observa-se que o processo de densificação ocorre em dois estágios onde a taxa de densificação praticamente independe do percentual de concentração do ativador a partir do valor crítico de uma monocamada atômica de espessura ($\sqrt{5} \text{ \AA}$). Destes resultados o modelo proposto /31, 33/ para o mecanismo de transporte de matéria através da camada ativadora é mostrado na figura I.6a. Este modelo é análogo ao modelo anterior para sinterização por fase líquida onde a camada ativadora forma um cinto de concentração de vacâncias na região de contato na qual a pressão oriunda da tensão superficial nessa região é expressa analogicamente à eq. I.35,

$$p = - \frac{2\gamma_{AV}}{R_p} \quad (I.37)$$

onde γ_{AV} é a tensão superficial na interface ativador-vapor, R_p é o raio médio de poros e o sinal negativo significa uma compressão resultando em que a região de contato está sob alta tensão compressiva forçando as partículas para se interpenetrarem. Resultados adicionais /35/ concluíram que os dois primeiros estágios são controlados por processos de solução de átomos (W) na camada ativadora (Ni) e o transporte de matéria ocorre por difusão (W) de volume e superficial através da camada ativadora (Ni), no novo modelo mostrado na figura I.6b. A fonte de difusão tem origem em todas as partes das partículas (W) e migram para a região do pescoço. Em síntese o processo ocorre nos seguintes estágios:

- 1º - Solução dos átomos na interface metal-ativador
- 2º - Difusão de volume através da camada ativadora
- 3º - Difusão superficial através da superfície externa da camada ativadora.

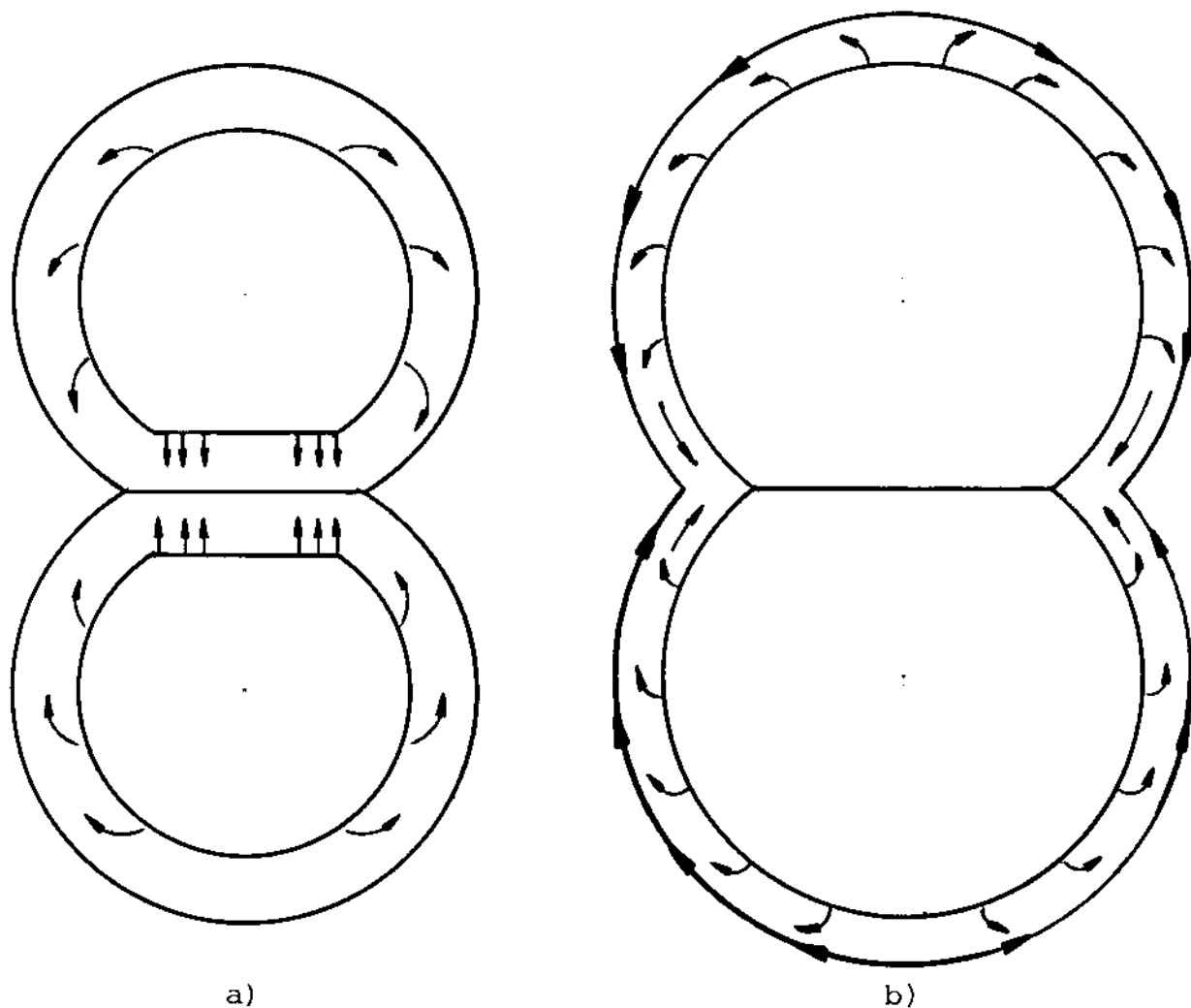


Fig. I.6 - Sinterização ativada. a) Modelo de Brophy et al /32,33/. b) Modelo de Toth et al /35/.

I.5 - ATMOSFERA DE SINTERIZAÇÃO

O problema do uso e controle da atmosfera durante os processos de sinterização é absolutamente necessário devido sua interação com o material em processo, principalmente com os materiais metálicos.

De modo geral, a atmosfera de sinterização pode exercer algumas das funções descritas abaixo:

- Evitar ou minimizar reações químicas do "sinterizante", as quais podem inibir ou interferir no processo. Por exemplo, evitar a oxidação durante a sinterização de metais.

- Limpar e purificar o "sinterizante" de impurezas, não sã aquelas adsorvidas na superfície como também filmes óxidos e elementos incluso no volume que podem difundir para a superfície e consequentemente evaporar. A limpeza da superfície é uma maneira muito eficaz de aumentar a força motora da sinterização. Em casos muito especiais adições podem ser feitas na atmosfera (técnica usada na sinterização ativada), para resultar na limpeza da superfície e aumentar a taxa de sinterização /37/ pág. 217.

A maioria das atmosferas empregadas nos processos de sinterização tem a capacidade de reduzir camadas óxidas superficiais do material sinterizante e também evitar a formação de novos óxidos durante o processo de sinterização.

A oxidação de metais ocorre segundo a reação química,



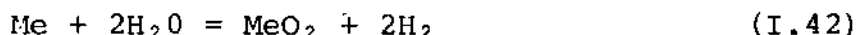
considerando a composição química do óxido constante a energia livre padrão dessa reação é dada por,

$$\Delta G = RT \ln K_p = RT \ln P_{\text{O}_2} \quad (\text{I.39})$$

onde K_p é a constante de equilíbrio da reação e P_{O_2} é a pressão parcial do oxigênio na atmosfera do forno de sinterização onde o metal e o óxido estão em equilíbrio entre si, ou seja a taxa de formação do MeO_2 é igual a taxa de decomposição do MeO_2 em Me e O_2 respectivamente. Então a partir do valor da energia livre padrão (ΔG) para qualquer temperatura pode-se determinar o valor da pressão de decomposição do oxigênio do MeO_2 através da eq. I.39. Durante o processo de sinterização essas reações normalmente ocorrem e para haver decomposição dos óxidos é necessário reduzir a pressão do O_2 para valores extremamente baixos. Como também para que alguns óxidos metálicos sejam reduzidos é necessário fazê-lo reagir com gases redutores, por exemplo, o hidrogênio gasoso (H_2) ou o monóxido de carbono (CO). Os potenciais redutores desses gases podem ser obtidos combinando a energia livre padrão da reação de oxidação do metal (eq. I.38) para uma determinada temperatura com aquela para redução pelo H_2 ou o CO a mesma temperatura. Expressando matematicamente temos,



portanto do valor da energia livre padrão das reações I.40 e I.41 deve ser subtraído a energia livre padrão das reações,



resultando portanto para as energias livres das reações I.42 e I.43, I.43

$$-\frac{\Delta G^{\circ}_{42}}{RT} = 2 \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{I.44})$$

$$-\frac{\Delta G^{\circ}_{43}}{RT} = 2 \ln \frac{P_{\text{Co}}}{P_{\text{Co}_2}} \quad (\text{I.45})$$

Então obtidas as energias livres padrão dessas reações para uma determinada temperatura, as razões de pressões parciais do H_2 , H_2O , Co e Co_2 podem ser calculadas para a condição de equilíbrio das reações, ou seja para condição onde a taxa de redução do óxido (MeO_2) pelo H_2 ou CO é igual à taxa de formação do óxido (MeO_2) pelo vapor d'água (H_2O ou pelo dióxido de carbono (CO_2)).

Os gráficos da energia livre padrão (ΔG) em função da temperatura, conhecidos como diagramas de Richardson, dão uma curva para a qual os valores acima da linha ocorre a reação de oxidação do metal e os valores abaixo ocorre a reação de redução do óxido.

- Atmosferas reais mais empregadas:

As atmosferas mais empregadas nos processos de sinterização são basicamente constituídas de seis tipos: hidrogênio, nitrogênio, mistura de hidrogênio-nitrogênio, gases de hidrocarbono reformados, argônio ou hélio e vácuo. A tabela I.4 transcrita da ref. /37/ pág. 226, fornece algumas propriedades dessas atmosferas. E tabela I.5 fornece a temperatura, o tempo e a atmosfera de sinterização mais adequada para alguns materiais processados por esta técnica.

- Características dessas atmosferas:

1) Hidrogênio:

- a) Altamente redutor de óxidos metálicos
- b) muito inflamável

Tabela I.4 - Propriedades de Algumas Atmosferas de Sinterização

ATMOSFERA	PONTO DE ORVALHO (°C)	PROPRIEDADE EM ALTA TEMPERATURA	CO ₂	CO	CH ₄	O ₂	H ₂	N ₂	A	He	Ar/Gás Natural
Hidrogênio Amônia dissocida	-70 a -50	R, r, m	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	-
Regida seca	-50 a -40	R, r, m	0,0	0,0	0,0	0,0	75	25	0,0	0,0	-
Mistura saturada exogás	+20 a +40	R, r, D ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	75	25	0,0	0,0	-
Exogás - Rico	+20 a +32	R, r, D ₃	5,0	10,0	1,0	0,0	14,0	70,0	0,0	0,0	6,1
Exogás - Pobre	+20 a +32	O _f , n, D ₃	11,5	0,7	0,0	0,0	0,7	87,1	0,0	0,0	10,25/1
Purificado Rico	-40 ou menos	R, r, C ₁	0,0	10,8	1,0	0,0	15,0	73,2	0,0	0,0	6:1
Endogás Rico - Seco	-20 a -10	R, r, C ₃	0,0	20,0	0,5	0,0	38,0	41,5	0,0	0,0	3.4/1
Pobre Saturado	+20 a 30	R, r, D ₃	3,0	13,8	0,0	0,0	21,5	61,7	0,0	0,0	4.5/1
Argônio	-50 ou menos	N, n, m	0,0	0,0	0,0	0,001	0,001	0,098	99,0	0,0	-
Hélio	-50 ou menos	N, n, m	0,0	0,0	0,0	0,0	0,01	0,0	0,0	99,99	-
Ar-normal	+10 ou menos	O _f , O _c , D ₃	0,0	0,0	0,0	21,0	0,0	78,1	0,0	0,0	-

R - reduz o Fe e semióxidos
 r - reduz o Cu e seus óxidos
 D₃ - descarburizing ao Fe-C
 n - neutro ao Cu e seus óxidos
 m - neutro ao Fe-C
 N - neutro ao Fe e seus óxidos
 C₁ - carburizing ao Fe-C (fraco)
 C₃ - carburizing ao Fe-C (forte)
 O_F - oxidante ao Fe e seus óxidos
 O_C - oxidante ao Cu e seus óxidos

Tabela I.5- Temperaturas, Tempos e Atmosferas de Sinterização de Alguns Materiais

MATERIAL	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (min)	ATMOSFERA
Bronze	760 - 860	10 - 20	H, A, X, D
Cobre	840 - 900	12 - 45	H, A, X, D
Fe e Fe-C - Cu	1010 - 1150	8 - 45	H, A, X, D
Níquel	1010 - 1150	30 - 45	H, A, X, D
Aço Inox	1100 - 1300	30 - 60	H, A, V
Magnetos Almico	1200 - 1300	120 - 150	H
Tântalo	2400 aprox.	480 aprox.	V, Argon., He
Niôbio	2000 aprox.	480 aprox.	V, Argon., He
Tungstênio	2350	480 aprox.	H, A, V
Carbeto de Tungstênio	1400 - 1500	20 - 30	H, V

H - Hidrogênio

A - Amônia Dissociada

X - Exogás

D - Endogás

V - Vácuo

- c) Ótimo condutor de calor
 - d) de fácil remoção das impurezas de oxigênio e vapor d'água, etc.
- 2) Nitrogênio:
- a) Não redutor de óxidos
 - b) Reage com um certo número de elementos e pode formar soluções de nitrogênio provocando mudanças drásticas nas propriedades do material sinterizado.
- 3) Mistura de hidrogênio-nitrogênio:
- a) Pode ser produzida pela dissociação da amônia dando a mistura 75% H₂ - 25% N₂,
 - b) Devido ao alto teor de hidrogênio e nitrogênio tem propriedades semelhantes às aquelas duas anteriores 1 e 2.
- 4) Gases de hidrocarbono reformados:
- a) Baixo custo de produção, preparado pela reação de gás combustível com ar na razão específica
 - b) Nomes característicos, gás exotérmico ou exogás, gás endotérmico ou endogás,
 - c) Constituintes principais: N(70-90%), H₂, CO, CO₂ e H₂O.
- 5) Argônio, Hélio:
Atmosfera inerte
- 6) Vácuo

I.6 - PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS PARA SINTERIZAR

I.6.1 - Produção do Pó

As técnicas de produção dos pós metálicos e cerâmicos são muito extensas e estão intimamente relacionadas com as propriedades físico-químicas do material além de propriedades que devem ser adquiridas pelo pó, tais como: tamanho, forma, distribuição de tamanho e superfície das partículas do pó. O controle sistemático da técnica de produção do pó é um fator extremamente importante porque além de influenciar uma série de propriedades no sinterizado, pode também ser empregada para a própria caracterização do pó.

De modo geral as técnicas de produção do pó podem ser clas

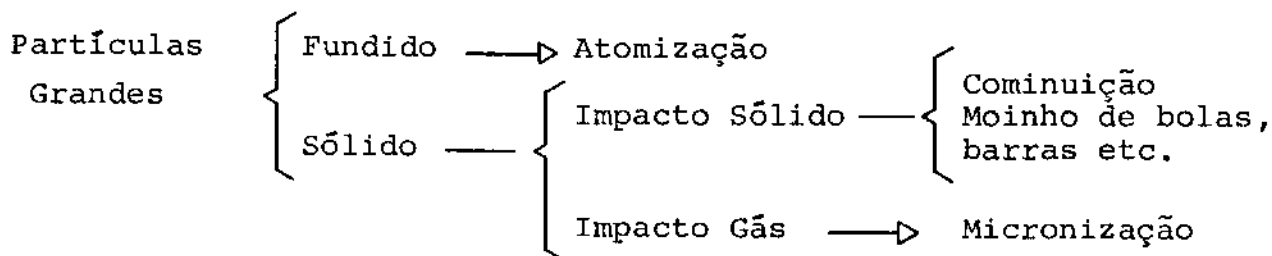
sificadas em três grandes áreas distintas,

- Produção do pó por processos químicos
- Produção do pó por processos físicos
- Produção do pó por processos mecânicos

A escolha de um processo é predominantemente determinada pelas limitações impostas pelos outros, além do tipo específico do produto final e razões econômicas e de mercado. Todavia um determinado tipo de pó pode ser processado por mais de um dos processos acima.

Os processos químicos são aqueles pelo qual o pó é produzido por decomposição química de um composto do metal, isto engloba uma série de reações de reduções. O tântalo, por exemplo, é produzido por este processo em duas diferentes vias, redução do fluoreto de tântalo por sódio metálico e eletrólise do sal de tântalo fundido.

Os processos físicos e mecânicos são muito interrelacionados e, dentre esses, o processo por quebra é o mais largamente aplicado. O esquema a seguir ilustra esse processo,



A técnica de atomização do metal líquido é a mais aplicada dos processos físicos, e virtualmente qualquer pó metálico pode ser produzido por esta técnica. O procedimento básico mais comumente usado é forçar o metal líquido através de um orifício e incidir um jato de gás ou líquido na saída do fundido do orifício. Este efeito induz turbulências no líquido fundido provocando a atomização (ou vaporização), e a incidência do jato de gás ou líquido provoca uma redução adicional do tamanho de partícula. A base teórica desta técnica leva em conta a velocidade V do líquido emergente do orifício, dada pela seguinte equação

$$V = K \sqrt{2g(p-P)_o / \rho}^{1/2} \tag{I.46}$$

onde K é uma constante relacionada com a configuração geométrica do orifício, g é a constante de gravidade local, p é a pressão de injeção do metal líquido no orifício, P_0 é a pressão da atmosfera na qual o fundido emerge e ρ é a densidade do metal líquido. O líquido emergente pode atomizar em alguma posição longe da saída do orifício, dependendo dos distúrbios no jato. Entretanto se a velocidade emergente for suficientemente alta o jato pode atomizar no orifício. A velocidade crítica para isto ocorrer, é suposta depender do número de Reynolds R dado pela equação,

$$R = \rho v D / \eta \quad (I.47)$$

onde ρ é a densidade do líquido, v a velocidade do jato, D o diâmetro do jato e η a viscosidade absoluta do líquido.

A atomização no orifício pode ocorrer acima do valor de R e a velocidade correspondente pode aumentar com o aumento de viscosidade e decréscimo na densidade. A desintegração do líquido também aumenta com o decréscimo de sua tensão superficial. Por outro lado como o grau de atomização aumenta com a velocidade relativa entre o líquido emergente e a atmosfera, se torna mais eficiente o uso de um jato com velocidade relativamente baixa e atmosfera com alta velocidade. É por esta razão que as técnicas comerciais empregam jatos externos de líquido ou gás sobre o fundido emergente no orifício. A natureza exata da atomização com ênfase na forma e tamanho das partículas produzidas dependem da natureza precisa do jato incidente e da configuração geométrica do sistema. Detalhes maiores desta técnica podem ser encontradas nas referências /36,37,38,39/.

As técnicas que utilizam impacto sólido são normalmente empregadas em todos os laboratórios da M.P., ou seja, moinhos de bolas, trituradores etc, e por serem bastantes conhecidos não serão considerados aqui.

Entretanto muitas dessas técnicas resultam em pó com uma distribuição de tamanho de partículas muito larga, onde muitas vezes é indesejável em determinadas aplicações. Um processo adicional para melhorar a distribuição de tamanho muitas vezes é requerido e no caso do Ta obtido por redução com sódio o mais empregado é o processo "COLDSTREAM". Neste processo um jato de partículas do pó in

cide num alvo sólido do mesmo material como meio de quebrá-las em tamanho mais uniforme.

O processo de micronização depende só do contato partícula-partícula para a redução de tamanho. Neste processo as partículas do pó são postas num jato de ar turbulento e o percurso aspirado seguido pelo jato, cede a ejeção das partículas grossas. A micronização é bastante aplicada para produzir pós para pigmentos, normalmente com tamanho de partículas na faixa de microns e em alguns casos submicrons como aplicado para as partículas de TiO_2 .

A tabela I.VI resume as principais técnicas empregadas na produção do pó para a maioria dos metais processados pela Metalurgia do Pó.

I.6.2 - Caracterização do Pó

- Introdução: A caracterização completa de um pó envolve uma série de medidas complementares para a determinação adequada dos parâmetros associados ao pó, tais como:

- Pureza, composição química e de fases
- Forma, tamanho e distribuição de tamanho das partículas
- Superfície específica
- Filmes superficiais e impurezas adsorvidas
- Estado de aglomeração e reatividade superficial
- Estrutura cristalina das partículas etc.

Entretanto existe tentativas recentes de se obter um sistema completo para caracterização dos pós metálicos e cerâmicos através da introdução de um índice do pó /40/. Esses índices referem-se a um sistema alfanumérico para descrição do pó com base em propriedades essenciais e suficientes para sua caracterização, os quais são descritos a seguir:

- Taxa de fluxo, F (seg/g)
- Densidade aparente, D (g/cm^3)
- Compressibilidade ou densificação, α (%)
- Tamanho de partícula π (mesh, μm)
- Distribuição de tamanho, (%)
- Forma de partícula, $\beta = 0, 1, 2, \dots, 10$

$\beta = 0$ forma não conhecida; $\beta = 1$ forma irregular; $\beta = 2$ forma esférica; $\beta = 3 \dots 9$ formas dendríficas e $\beta = 10$ forma especial.

Tabela I.6 - Técnicas de Produção de Alguns Póis Metálicos

MATERIAL	TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DO PÓ
Ferro	Redução química; atomização do aço líquido; processo eletrolítico; decomposição do ferro carbonilo.
Aço de baixa liga	Mesmas técnicas empregadas para o ferro.
Aço inox	Pulverização; desintegração química.
Aço ferrosa - menta	Atomização com água e pulverização pelo processo "coldstream".
Cobre	Deposição eletrolítica; redução do óxido de cobre gasoso; atomização; precipitação da solução do sulfeto de cobre com ferro; redução da solução aquosa do sal de cobre com hidrogênio sob pressão.
Níquel	Decomposição do níquel carbonilo; redução da solução aquosa de sal de Ni com hidrogênio sob pressão.
Ligas a base de Ni	Atomização.
Prata	Eletrólise da solução aquosa; precipitação do sal por um metal menos nobre; atomização.
Cobalto	Basicamente pela redução do óxido de cobalto por hidrogênio.
Estanho	Atomização.
Alumínio	Atomização do metal líquido.
Magnésio	Atomização.
Tungstênio	Redução dos haletos de tungstênio (WF_6) por hidrogênio.
Molibdênio	Redução do trióxido de molibdênio por hidrogênio.
Tântalo	Redução do sal de tântalo (K_2TaF_7) por sódio metálico; deposição do pó de Ta por eletrólise do banho fundido de K_2TaF_7 , KF e Ta_2O_5 a $900^\circ C$; hidrogenação do produto refinado em forno de feixe eletrônico.
Nióbio	Mesmos processos empregados para o tântalo.
Titânio	Processos Krohl; desintegração; hidrogenação/desidrogenação; REP (Rotating Electrode Process).
Zircônio	Processo de hidrogenação/desidrogenação.
Carbetos de W, Ti, Ta	Aquecimento da mistura do pó metálico com carbono.
Berilo	Cominuição do lingote de berilo.
Póis esféricos especiais, aços, superligas, ligas de Ti	Atomização por gás inerte: aços e superligas; REP (Rotating Electrode Process): superligas e ligas de Ti; Atomização a vácuo do metal homogêneo: superligas.

Em todos os casos para a caracterização completa dos parâmetros do pó são empregadas várias técnicas como, análise química, difração de raio-x, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espalhamento de luz, técnicas de sedimentação, medidas de superfície específica (BET) etc. Em geral essas técnicas são específicas para uma determinada faixa de granulometria. O quadro ilustra alguns exemplos:

TÉCNICA	DOMÍNIO DE TAMANHO (μm)
Teste de Peneira	100.000 - 10
Elutriação	50 - 5
Microscopia Ótica	50 - 0.25
Sedimentação Gravimétrica	20 - 1
Sedimentação Centrífuga	5 - 0.05
Microscopia Eletrônica	1 - 0.05

Através da técnica BET é possível estimar também a forma e o tamanho das partículas sabendo-se o valor de seu diâmetro médio. Com esta técnica se obtém diretamente a área superficial específica do pó.

Na verdade o primeiro passo para o processo de caracterização de um pó é o "Teste de peneira". Nesta primeira etapa as partículas são classificadas em domínios de tamanho relacionadas com a abertura da malha da peneira (número mesh) ao maior diâmetro das partículas da fração que passa através da última peneira. A tabela I.7 relaciona os valores do número mesh (malha) com a dimensão linear em μm .

Recentemente foi desenvolvido uma potente técnica para análise de tamanho e forma de partículas através de uma cascata de peneira, onde os parâmetros são determinados em função do tempo de residência das partículas nas peneiras /41, 42/.

Tabela I.7 - Relação entre Mesh e μm

MESH	μm	MESH	μm	MESH	μm
3	5600	18	850	100	150
4	4000	22	710	120	125
5	3350	25	600	150	106
6	2800	30	500	170	90
7	2360	36	425	200	75
8	2000	44	355	240	63
10	1700	52	300	300	53
12	1400	60	250	325	48
14	1180	72	212	350	45
16	1000	85	180	400	37
				635	20

- Análise do tamanho de partícula: O parâmetro "tamanho de partícula" só é perfeitamente definido para partículas com formas esféricas através do diâmetro da esfera. Para partículas com formas irregulares o tamanho depende fortemente da técnica de medida empregada, e em geral definida pelo diâmetro equivalente.

Pelo teste de peneira o tamanho de partícula é definido em função da malha da peneira na qual as partículas são retidas. Essa medida corresponde ao menor diâmetro da partícula (da fração retida).

As técnicas de análises de tamanho por sedimentação e elutrição são baseadas na Lei de Stokes. A Lei de Stokes relaciona a velocidade terminal de sedimentação - v de partículas esféricas de diâmetro - d e densidade - ρ em fluido de densidade - ρ_F e viscosidade - η , pela seguinte:

$$v = g d^2 (\rho - \rho_F) / 18 \eta \quad (I.46)$$

onde g é a constante de gravidade. As considerações para provar essa equação é que uma partícula sedimentando num líquido a velocidade terminal é constante resultando que o peso da partícula menos empuxo do líquido sobre ela é igual à força provocada por efeitos de viscosidade do líquido. Considerando a força "viscosa" igual a $3\pi d v \eta$ obtém-se a equação I.46. Para o caso de partículas não esfé-

ricas a "Stokesiana" de tamanho é definida pelo diâmetro da esfera do mesmo material que sedimenta a mesma velocidade terminal. Esse diâmetro \bar{d} é então referido como sendo o diâmetro de sedimentação ou diâmetro de Stokes. A lei de Stokes tem validade na faixa de tamanho entre 40 e 1 μm . O limite superior é determinado pelo número de Reynolds R, o qual neste caso não deve exceder 0.2 se o erro cometido no uso da lei de Stokes não ultrapassar 5%. Dentre os dispositivos que utilizam esse princípio para classificação de tamanho de partícula, podemos citar a pipeta de Andreason (técnica de sedimentação) e os elutriadores. A referência /43/ contém uma descrição sucinta desses dispositivos.

Outra técnica é a do Contador Coulter /43/ a qual tem por base medidas de variação na resistência elétrica de um eletrólito quando partículas do pó suspensas na solução eletrolítica passam através de uma pequena abertura (fenda) imersa na solução, onde em cada lado, estão montados os eletrodos. A variação da resistência elétrica quando uma partícula atravessa a abertura produz um pulso de voltagem o qual é proporcional ao volume da partícula em curso. O tamanho da partícula determinado por essa técnica é então definido pela raiz cúbica de seu volume.

Existem várias outras técnicas bastante aplicadas na análise de tamanho de partícula. Dentre essas técnicas podem ser destacadas a microscopia ótica de transmissão, a microscopia eletrônica de varredura, técnicas de espalhamento de luz, turbidimetria como as principais. As referências /44, 45/ fazem uma revisão das principais técnicas de análises de partícula..

Em geral uma técnica dá resultados um pouco diferente de outra, portanto sempre que possível é bom checar os resultados de uma com outra para se obter um valor médio mais aceitável.

- Distribuição de Tamanho: Nos pós reais, em geral, as partículas não têm o mesmo tamanho, embora tendo a mesma forma. Consequentemente deve-se considerar a distribuição de tamanho com precisão para se descrever o pó. Normalmente é definido o valor médio de uma dimensão para representar o tamanho. Existem vários métodos para calcular o diâmetro médio através de algum tipo de distribuição, como descritas a seguir:

- Média aritmética

$$\bar{d} = \sum d_i / \sum n_i$$

- Média geométrica

$$-\log \bar{d} = \sum n_i \log d_i / \sum n_i$$

- Média superficial	- $\bar{d}_s = \left \frac{\sum nd^2}{\sum n} \right ^{1/2}$
- Média volumétrica	- $\bar{d}_v = \left \frac{\sum nd^3}{\sum n} \right ^{1/3}$
- Média linear	- $\bar{d}_L = \frac{\sum nd^2}{\sum nd}$
- Média volume-superficial	- $\bar{d}_{vc} = \frac{\sum nd^3}{\sum nd^2}$
- Média de peso	- $\bar{d}_p = \frac{\sum nd^4}{\sum nd^3}$

onde n é o número de partículas com diâmetro d.

Uma boa apreciação do significado desses parâmetros e de fácil obtenção experimental é considerar a curva da distribuição de peso em função do tamanho de partícula. Essas curvas resultam numa boa representação da distribuição de tamanho de partículas do pó as quais podem ser obtidas satisfatoriamente pelo teste de peneira.

- Forma e Estrutura das Partículas: Fatores quantitativos de forma de partículas tem sido definido, embora tenham sido pouco utilizados na caracterização do pó em relação a outros parâmetros, como tamanho e distribuição de tamanho. Esses fatores de forma seguem aproximadamente a definição dada na introdução deste item através do índice β . A microscopia eletrônica de varredura é uma excelente técnica para determinar a forma das partículas, por fotografia direta do pó. A referência /45/ considera as várias técnicas correntes de análises de forma de partículas.

Em relação à estrutura das partículas, estados de aglomeração são frequentemente observados, particularmente em pós finos de metais refratários. Como meio para determinar a distribuição de tamanho de partícula dos aglomerados do pó, métodos de desaglomeração tem sido desenvolvido, o exemplo do método turbidimétrico para determinar distribuição de tamanho de partícula.

As partículas de pós metálicos podem ter estrutura mono ou policristalina. Técnicas de difração de raios-x são empregadas para determinar a estrutura cristalina das partículas.

Outra característica estrutural das partículas de um pó é a sua porosidade individual. Por exemplo os catalizadores devem ter alta superfície específica, ou seja, as partículas devem ter alta porosidade individual. Dentre as técnicas de análise de área superficial específica as mais aplicadas são aquelas baseadas na adsorção de gases e permeamtria. A técnica de adsorção - BET - tem por base a determinação do gás adsorvido na superfície do pó para for

mar uma monocamada de cobertura. A porosimetria de mercúrio também bastante aplicada, (principalmente em materiais porosos, porosidade internectada), mede a quantidade de mercúrio penetrado ou permeado nos poros da massa do pó.

I.6.3 - Compactação do Pó

A compactação do pó tem como objetivos principais consolidar o pó numa forma requerida, melhorar o nível de porosidade além de diminuir efeitos de variação dimensionais durante o processo de sinterização, os quais em muitos casos são impróprios.

Em muitas aplicações é mais conveniente considerar a porosidade do compacto em vez da densidade. Isto porque a porosidade permite classificar dois tipos característicos, porosidade isolada e porosidade interconectada. A porosidade isolada ocorre no processo de sinterização a partir do segundo para o terceiro estágio e na compactação pelo isolamento de pequena fração de poros superficiais de partículas. Para um compacto a porosidade (P) pode ser expressa pela seguinte equação:

$$P = 1 - FE \quad (I.47)$$

onde FE é o fator de empacotamento. Os valores assumidos por FE dependem da forma, do arranjo e da distribuição de tamanho das partículas. Para visualizar melhor o fator de empacotamento, consideremos os arranjos atômicos das redes cristalinas. Os átomos são considerados como esferas. Existem quatro arranjos básicos de redes cristalinas: cúbica, corpo centrado (bcc), face centrada (fcc) e hexagonal compacta (hcp), para as quais os respectivos valores de FE são: 0.52, 0.68, 0.74 e 0.74. Esta análise pode se estender a outras formas simples de empacotamento a exemplo do arranjo de cilindros uniformes em tamanho para o qual o valor de FE é igual a 0.91. Uma maneira efetiva de elevar o valor de FE é preencher os espaços vazios (poros) com partículas menores. Portanto, a porosidade (ou a densidade) de um pó pode ser manipulada através da variação de distribuição de tamanho das partículas do pó.

Outro parâmetro importante do pó é a sua compressibilidade o qual pode ser alternativamente representado pelo parâmetro de densificação D do pó definido pela seguinte equação.

$$D = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_t - \rho_a} \quad (I.48)$$

onde ρ é a densidade verde (densidade compacta), ρ_a é a densidade aparente e ρ_t a densidade teórica.

Para a produção de peças estruturais é mais conveniente em pregar um pó com alta densidade aparente porque permite obter alta densidade verde. Este conceito pode ser posto em termos da "Taxa de Compressão - T" a qual é definida pela seguinte relação

$$T = \frac{V_{\text{pó solto}}}{V_{\text{pó compactado}}} \quad (\text{I.49})$$

onde $V_{\text{pó solto}}$ é o volume do pó não compactado e $V_{\text{pó compactado}}$ é o volume da mesma massa de pó compactada. Baixa taxa de compressão é preferível porque evita efeitos de desgaste e quebra de matrizes além de minimizar efeitos de homogeneidade do compacto como aumenta a velocidade de enchimento da matriz.

Em relação às técnicas normalmente empregadas na compactação as principais são: prensagem em matriz de aço, uni, bi e tri-axial; prensagem isostática, extrusão, vibratória, forjamento, HIP (Hot Isostatic Pressing), além de outras menos aplicadas.

Dentre essas técnicas a mais comumente empregada nos laboratórios devido sua praticidade é a prensagem uni-axial em matriz de aço com cavidade cilíndrica. Apesar da prensagem isostática resultar em compactos com alta uniformidade, tomando-se certos cuidados a prensagem uniaxial fornece compactos com densidades bastante uniforme.

Consideramos aqui apenas a descrição do processo de compactação uniaxial em matriz de aço com cavidade cilíndrica. Nesse processo de compactação os dois pistões que comprimem o pó podem atuar de duas maneiras:

- a) Apenas um pistão é móvel (matriz com única ação do pistão).
- b) Ambos os pistões são móveis (matriz com dupla ação dos pistões).

As figuras I.7a e I.7b representam esses casos, mostrando a distribuição de densidade do compacto através dos pontos entre os pistões. Resulta portanto uma melhor distribuição de densidade para a matriz com dupla ação dos pistões (fig. I.7b).

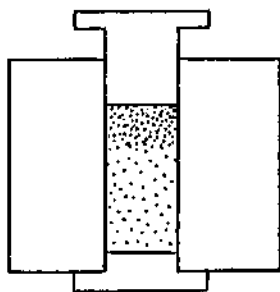


Fig. I.7a - Matriz com única ação do pistão.

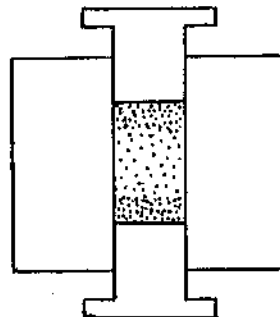


Fig. I.7b - Matriz com dupla ação do pistão.

A distribuição de densidade verde é também muito dependente da razão entre altura e diâmetro (L/D) do compacto. Se a razão L/D é diminuída a variação de densidade é minimizada. Experimentalmente tem-se determinado que valores de L/D \approx 1.5 resulta em boa distribuição para a densidade, ou seja, pouca variação na densidade considerando qualquer posição do compacto. As curvas de distribuição de densidade são normalmente levantadas por medidas de dureza tomadas em várias posições da amostra seccionada. Para minimizar efeitos de atrito do pó com as paredes da matriz durante a compactação e durante a ejeção da amostra, muitas vezes são adicionados lubrificantes, os quais devem ser volatilizados durante a sinterização para evitar contaminação da amostra. A lubrificação também pode ser aplicada ao próprio pó para minimizar os efeitos de atrito entre as partículas provocado por seus movimentos relativos durante a compressão.

Vamos considerar agora a relação entre a pressão aplicada e a densidade verde resultante do compacto. Na tentativa de se estabelecer uma relação matemática entre essas duas grandezas, um trabalho desenvolvido por Balshin /46/ resultou na seguinte equação,

$$\ln P = A \rho_r + B \quad (I.50)$$

onde P é a pressão aplicada, ρ_r é a densidade relativa (razão entre a densidade do compacto verde e a densidade teórica) e A e B são constantes do processo. Uma segunda relação desenvolvida depois por Heckel /47/ e que é hoje bastante empregada, é dada pela seguinte equação,

$$P = \frac{1}{K} \left| \ln \frac{1}{1-\rho_r} + c \right| \quad (I.51)$$

onde P é a pressão aplicada, ρ_r a densidade relativa, K é uma constante relacionada à resistência do material e c outra constante associada com o material e com a técnica de compactação. O produto KP representa a deformação plástica e a constante c pode ser expressa como,

$$c = \ln \frac{1}{1-\rho_o} + C_o \quad (I.52)$$

onde ρ_o é a densidade aparente relativa e $C_o = 0$ para partículas esféricas. Resultados experimentais tem se ajustado muito bem às previsões da equação I.51 e exemplos de curvas e discussão mais completa do comportamento da densidade em função da pressão de compactação podem ser encontradas nas referências /37,38,48,49/.

Por último podemos enumerar algumas propriedades e manipulações que podem ser empregadas para controlar as variações de densidades e propriedades mecânicas do compacto verde.

Em relação às variações de densidade dentro do compacto verde, elas podem ser minimizadas ou eliminadas através de alguns procedimentos como:

- Uso de lubrificante para reduzir o atrito com as paredes da matriz.
- Aplicação de alta carga de pressão
- Controle para se obter ótima razão L/D
- Emprego de matriz com dupla ação dos pistões
- Emprego de pré-compactação do pó
- Emprego de matriz com camisa flutuante

Na prática, as partes e peças processadas pela metalurgia do pó com alta densidade e dimensões relativamente grande faz uso de vários desses processos.

Em relação às propriedades mecânicas do compacto verde, consideraremos basicamente sua resistência mecânica. A resistência mecânica verde é basicamente originada pelo amarramento mecânico entre as irregularidades superficiais das partículas do pó. Esse amarramento mecânico é consideravelmente aumentado pelas deformações plásticas sofridas durante a compactação, particularmente as deformações superficiais. Alguns aspectos podem ser referenciados como meio para aumentar a resistência do compacto verde, como exemplo:

- Aumento da rugosidade superficial das partículas, como meio para criar mais sítios de amarramento mecânico.
- Aumento da área superficial específica, o que é equivalente a aumentar as irregularidades e reduzir o tamanho das partículas resultando em maior área de amarramento.
- Diminuição da densidade aparente do pó, o qual é uma consequência dos dois primeiros aspectos.
- Diminuição da superfície de oxidação e contaminação, uma vez que as superfícies contaminadas inibem o amarramento.
- Maior pressão de compactação, como meio de aumentar o movimento relativo entre partículas provocando deformações, o qual é base para maior amarramento.
- Minimização de aditivos, alguns elementos ligantes e lubrificantes diminuem o amarramento mecânico.

Resultando portanto que compactos de partículas esféricas oferecem baixa resistência mecânica. Outro fator fundamental da resistência mecânica verde é que ele está associado às características superficiais das partículas do pó e não a resistência mecânica própria do material sólido. A tensão de ruptura transversal é normalmente o teste empregado para determinar a resistência do compacto em amostras retangulares. A carga é aplicada na superfície plana numa posição intermediária entre os dois suportes no qual é montada, e o valor da carga de ruptura é então usado para determinar a resistência verde. É importante que o compacto tenha boa resistência mecânica para facilitar seu manuseio sem quebras durante as medidas de controle do compacto e transporte para o forno de sinterização.

Defeitos no compacto verde provocam vários problemas que vão desde a diminuição de sua resistência mecânica até as proprieda

des finais do sinterizado. Os principais defeitos são a formação de laminação e/ou fendas planares como grande variação na densidade verde. As figuras I.8a, I.8b e I.8c ilustram a influência da variação na densidade verde sobre as dimensões do sinterizado final. As principais causas de defeitos são: recuperação de deformações elásticas, deformações induzidas durante a ejeção da amostra, altas pressões de compactações, uso excessivo de lubrificantes e gases aprisionados em poros isolados. Várias técnicas são usadas para minimizar esses defeitos, principalmente manipulando propriedades do pó, como sua densidade aparente para resultar em boa compressibilidade e alta resistência verde, redução da pressão de ejeção além de manipulações com o tipo e quantidade de lubrificantes misturados ao pó, como também no projeto das matrizes.

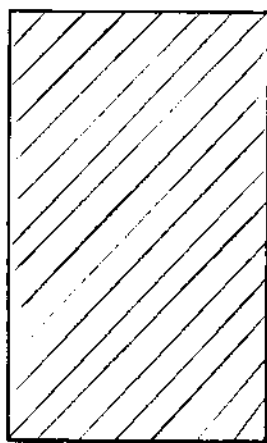


Fig. I.8a
Compacto verde com
alta razão L/D

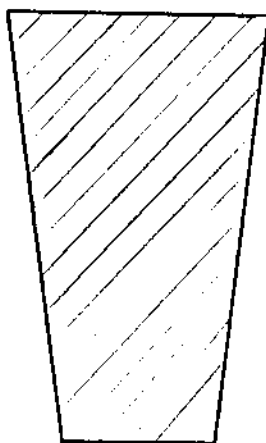


Fig. I.8b
Sinterizado defeituoso de um compactado em matriz com ação única de pistão.

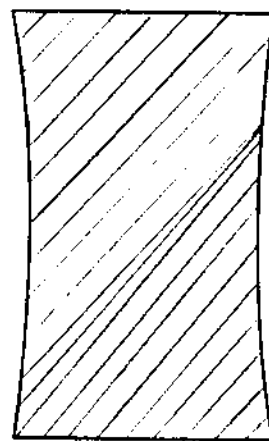


Fig. I.8c
Sinterizado defeituoso de um compactado em matriz com dupla ação dos pistões.

I.7 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

I.7.1 - Contração Linear e Densidade

A contração linear ($\Delta L/L_0$) na maioria das aplicações deve ser mínima para se ter um bom controle das dimensões e evitar distorções estruturais. Todavia quando o objetivo é obter um sinterizado denso a contração deve ser máxima.

Dentre as técnicas de medidas da contração linear a mais precisa é o dilatômetro, o qual acompanha o processo de contração durante a sinterização em função do tempo e/ou da temperatura de sinterização. Neste caso também pode-se obter alta precisão através de amplificação eletrônica. Cuidados devem ser tomados para que o sensor exerça o mínimo possível de pressão para não influir na contração. Outra técnica bastante aplicada rotineiramente para avaliação da contração linear em cada processo de sinterização é através do micrômetro, onde as medidas de uma dimensão linear são tomadas antes (L_0) e depois (L) do processo de sinterização. Uma avaliação deve ser feita para ter certeza se a retração é isotrópica.

As medidas de densidade do sinterizado podem ser feitas por várias técnicas. Considerando a porosidade, como vimos na seção I.6.3 ela pode ser expressa em função da densidade aparente (ρ_t) como,

$$P = 1 - \rho_A / \rho_t$$

A densidade aparente do compacto pode também ser avaliada pelas medidas de contração volumétrica e vice-versa, pela equação:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\rho_v}{\rho_A} - 1$$

onde ρ_v é a densidade verde. Para um corpo isotrópico esta relação em função da contração linear tem a forma:

$$\frac{\Delta L}{L} = \left(\frac{\rho_v}{\rho_A} \right)^{1/3} - 1$$

Outras técnicas de medir ρ_A são: a) medida do volume do sinterizado por deslocamento de um líquido (buoyancy) onde o sinte-

rizado deve ser coberto com um filme impermeável fino para evitar penetração do líquido nos poros; b) medida do volume total da porosidade através do porosímetro de mercúrio.

1.7.2 - Redução de Área Superficial Específica ($\frac{\Delta S}{S_0}$)

As técnicas de medidas de superfície específica mais empregadas são por adsorção de gases (BET) e por medidas de capacitância após o processo de oxidação anódica e técnica estereológica.

A técnica BET /22/ desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller utiliza o princípio de adsorção de gases. Coloca-se a amostra (pó compactado ou solto) num recipiente a vácuo, ligado por um sistema de tubos que mede a pressão e controla o fluxo de gases. O recipiente mais amostra é resfriado à temperatura do nitrogênio líquido (77°K) e gases (por exemplo, N_2) são injetados dentro do recipiente medindo-se a quantidade adsorvida pela amostra. A pressão de equilíbrio do sistema é medida após a injeção de cada quantidade de gás. A adsorção de uma monocamada de N_2 na amostra corresponderá a uma pressão bastante inferior à pressão de vapor do N_2 a 77°K (760 Torr). A isoterma de adsorção, curva de pressão de equilíbrio x volume do gás adsorvido é similar para muitas superfícies heterogêneas e é chamada curva BET, regida pela equação BET,

$$P/V (P_0 - P) = 1/V_m C + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

onde P é a pressão do gás e P_0 a pressão de saturação do gás; V é o volume do gás adsorvido a pressão P e V_m é o volume do gás adsorvido quando a superfície é coberta por uma monocamada; e $C = \exp\left(\frac{Q_1 - Q_2}{RT}\right)$

onde Q_1 é o calor de adsorção da primeira monocamada e Q_2 o calor de liquefação do gás. A área superficial é igual ao número de moléculas adsorvidas num determinado ponto vezes a área molecular. A área da molécula de N_2 é igual a 14 \AA^2 .

A técnica de medida de capacitância para avaliação da redução de área superficial específica dos sinterizados envolve pri

meiro o processo de oxidação anódica da amostra para formar um capacitor, condutor-isolante-condutor. Formado o filme anódico sobre a superfície porosa do sinterizado (ver Capítulo V) o sistema, metal-filme-eletrólito funciona como um capacitor de placas paralelas. Para espessura conhecida do filme e através da relação para capacitância de um capacitor de placas paralelas a área superficial é expressa como,

$$S(\text{cm}^2) = C.X/\epsilon_0 \cdot \epsilon_r$$

onde ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo ($8,85 \times 10^{-8} \mu\text{F}/\text{cm}^2$), ϵ_r é a constante dielétrica relativa do filme anódico, x a espessura do filme (cm) e c a capacitância (μF) medida diretamente.

Outra técnica bastante aplicada é a análise de imagem linear da amostra metalográfica (estereologia) /50/. A área superficial por unidade de volume é relacionada ao número de intersecções de uma linha teste com os contornos de poro/partícula N_L dividido pelo comprimento total da linha, resultando na equação,

$$S_v = 2N_L$$

Dividindo S_v pela densidade da amostra resulta na área superficial específica, (área por unidade de peso). Traçados gráficos de S em função da temperatura de sinterização de cada amostra o valor S_0 do compacto verde pode ser inferido por extrapolação no gráfico S vs. T . Daí resulta o cálculo da redução de área superficial específica ($\Delta S/S_0$) para cada isoterma de sinterização.

Existem outras técnicas que não foram consideradas aqui por não serem utilizadas neste trabalho, um exemplo pode ser encontrado na referência /51/. Além de que a porosimetria de mercúrio é bastante aplicada tanto para avaliar a distribuição de tamanho e volume de poros como a área superficial específica da porosidade.

I.7.3 - Metalografia

Através da análise metalográfica a evolução da microestrutura durante o processo de sinterização pode ser avaliado.

Uma etapa importante desta técnica é a preparação da amostra metalográfica. Muitas vezes antes do embutimento da amostra em

resina plástica ou similar é necessário fazer infiltração dos poros com um material específico que além de evitar abaulamento dos contornos de poros durante o polimento pode também servir de contraste para melhor observação no microscópio.

O processo de polimento que vai desde o polimento grosso (lixa) até o polimento fino onde este último constitui uma verdadeira cozinha para os lubrificantes empregados. Existe bastante literatura sobre a técnica metalográfica, as referências /52,53/ discutem a interpretação das estruturas metalográficas e a metalografia dos não-ferrosos.

Na avaliação da microestrutura os parâmetros observados vão desde uma visão da superfície à variação qualitativa da geometria dos poros durante a sinterização. De onde, devem ser avaliados a distribuição de poros (ou de grãos); forma e orientação dos poros (ou dos grãos); curvatura da superfície dos poros; contração local entre partículas etc.

Além do microscópio ótico empregam-se o microscópio eletrônico de varredura (SEM)/54/, o microscópio eletrônico de transmissão /55/, raio-x etc.

REFERÊNCIASAPÊNDICE I

- /1/ COBLE, R.L., J. Am. Ceram. Soc. 41 (2), 55-62 (1958)
- /2/ COBLE, R.L., J. Of Appl. Phys. 32, 787-793 (1961)
- /3/ COBLE, R.L. and BURK, J.E., Reactivity of Solids, Elsevier Publisher Co (1961)
- /4/ KUCZYNSKI, G.C., Phys. of Sintering 5, 41 (1973)
- /5/ KUCZYNSKI, G.C., Sintering and Related Phenomena, Plenum Press, (1973) e (1976)
- /6/ DeHOFF, R.T. et al, Powder Metallurgy, Ed. W. Leszynski, Intersc. Publ., N.Y. (1961)
- /7/ DeHOFF, R.T. et al, Perspect. Powder Metall. 5, 81-137 (1970)
- /8/ KROUSBEIN, W. et al, Trans. AIME, 233, 1961 (1965)
- /9/ Modern Development on Powder Metallurgy, vol. 1 e 4, Ed. H.H. Hausner, Plenum Press, N.Y.
- /10/ FRENKEL, J., J. Phys. 9 (5), 385-391 (1945)
- /11/ KUCZYNSKI, G.C., Trans. AIME, 185 (2) 169-78 (1949)
- /12/ KUCZYNSKI, G.C., Phys. Rev. 73, 1308 (1949)
- /13/ KUCZYNSKI, G.C., J. Appl. Phys. 21, 632-35 (1950)
- /14/ KINGERY, W.D., Introduction to Ceramics, John Willey & Sons, N.Y. (1960)
- /15/ KUCZYNSKI, G.C., Phys. Rev. 75, 344 (1949)

- /16/ KINGERY, W.D. and BERG, M., J. Appl. Phys. 26, 1205 (1955)
- /17/ KUCZYNSKI, G.C., Acta Met. 4, 58 (1956)
- /18/ KUCZYNSKI, G.C., J. Appl. Phys. 20, 1160 (1949)
- /19/ HOBBS, P.V. and MASON, B.J., Phil. Mag. 9, 181 (1964)
- /20/ JOHNSON, D.L., Phys. of Sintering 1, nº 1 B1 (1969)
- /21/ JOHNSON, D.L., J. Appl. Phys. 40, 192 (1969)
- /22/ ADAMSON, A.W., Physical Chemistry of Surface, Intersc. Pub. 2^a Ed. (1967)
- /23/ EXNER, H.E., Rev. Powder Metallurgy and Phys. Ceramics, vol.1 (1979)
- /24/ KUCZYNSKY, G.C., P/M for High Performance Application, Ed. J.J. Burke and V-Weress Syracuse University Press, Syracuse 101 (1972)
- /25/ SWINKELS, F.B. and ASHBY, M.F., Acta Metall. 29, 259-281 (1981)
- /26/ VARELA, J.A. e LONGO, A., Cerâmica, vol. 3, nº 174, 103-111 (1984)
- /27/ LIMA, O.F.; KREHL, M. and SCHULZE, K., Wetting of Niobium by Liquid Copper, Proc. Status Seminar on Niobium Technology, Lorena-SP, Brazil, March 11-16 (1984)
- /27a/ KINGERY, W.D., J. Appl. Phys. 30, 301-310 (1959)
- /28/ HUPPMANN, W.J. et al, Powder Metall. Intern. 11, 50-51 (1979)
- /29/ PETZÖW, G. and KAISER, W.A., Sintered Metal, Ceramic Composites Ed. G.S. Upadhyana, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (1984)

- /30/ COURTNEY, T.H., Metall. Trans. 15A, 1065-1074 (1984)
- /31/ KURTZ, J., Proc. 2th Annual Spring Meeting, Metal Powder Association, N.Y. (1946)
- /32/ BROPHY, J.H. et al, Powder Metallurgy, Ed. W. Leszynsky, Intersc. Publ., N.Y. (1961)
- /33/ BROPHY, J.H. et al, Trans. AIME, 224, 793 (1962)
- /34/ HAYDEN, H.W. and BROPHY, J.H. - J.Electroch.Soc.110, 805 (1963)
- /35/ TOTH, J. and LOCKINGTON, N.A., J. Less. Common Metal 12, 353 (1967)
- /36/ KUHN, H.A. and LAWLBY, A., Powder Metallurgy Processing, Academic Press, N.Y. (1978)
- /37/ HIRSCHHORN, J.S., Introduction to Powder Metallurgy, American Powder Metallurgy Institute, N.Y. (1969)
- /38/ LENEL, F.V., Powder Metallurgy Principles and Applications Metals Powder Industries Federation, Princeton, N.J.
- /39/ VEALE, C.R., Fine Powders - Preparations, Properties and Uses, Applied Science Publishers Ltd, London
- /40/ KHAN, M.H., The Int. J. Powder Metall. and Powder Techn. 18, n° 2 (1982)
- /41/ MELOY, T.P. and DURNEY, T.E., Intern. J. Mineral Processing 11, 101-113 (1983)
- /42/ CLARK, N. et al, J. Powder and Bulk Solids Techn. 8, 21-24 (1984)
- /43/ WILLS, B.A., Mineral Processing Technology, Intern. Series on Materials Science and Technology, vol. 29, cap. 4, Pergamon Press, N.Y. (1979)

- /44/ STANLEY-WOOD, N.G., Powder Metallurgy International 9, 27-29 (1977); 9, 84-87 (1977) e 9, 138-142 (1977)
- /45/ BEDDOW, J.K. et al, Powder Metallurgy International, 8, 69 (1976); 8, 107-109 (1976)
- /46/ BALSHIN, M.Y., Vestnik Metalloprom. 18, 127-137 (1961)
- /47/ HECKEL, R.W., Trans. AIME 221, 1001-1008 (1961)
- /48/ COPPER Jr., A.R. and EATON, L.E., J. Am. Ceram. Soc. 45, 97-101 (1962)
- /49/ JAMES, P.J., Powder Metallurgy International, 4. 1-12 (1972)
- /50/ UNDERWOOD, E.E., Quantitative Stereology, Addison Wesley Reading (1970)
- /51/ ROOTASE, J. Phys. Chem. 71, 2734 (1967)
- /52/ ROSTOKES, W. and DVORAK, J.R., Interpretation of Metallographic Structures 2th Edition, Academic Press, N.Y. (1977)
- /53/ COUTINHO, T.A., Metalografia de Não-Ferrosos, Ed. Edgar Blücker, São Paulo (1980)
- /54/ ELSSNER, G.; KAISER, W. and PETZOW, G., Metallographic Control in Powder Metallurgy Metallographic as a Quality Control Tool, p. 137, Plenum Press, N.Y. (1980)
- /55/ MOODIE, A.F. and WARBLE, C.E., Transmission Electron Microscopy, Some Techniques Useful in Sintering Studies, Materials Science Research, vol. 10, p. 1, Plenum Press, N.Y. (1975)

APÊNDICE II

CAPACITOR DE TÂNTALO

II.1 - INTRODUÇÃO

O capacitor é um dispositivo elétrico de grande importância para aplicações tanto na física como na engenharia eletrônica. O capacitor pode ser definido de modo geral, pelo arranjo constituido de dois condutores isolados entre si por um meio dielétrico. O arranjo geométrico do capacitor varia de acordo com o arranjo das placas condutoras, onde o modelo mais simples e empregado é aquele de placas condutoras planas e paralelas.

A era da eletrônica jamais existiria sem o desenvolvimento dos capacitores. Eles são empregados em conjunto com outros dispositivos eletrônicos nos circuitos elétricos, para reduzir flutuações de voltagem de fontes de tensão, transmitir sinais por meio de pulsos, gerar e detectar radiações eletromagnéticas de radiofrequência, produzir atrasos na propagação de sinais etc. Pode também ser empregado para produzir campos elétricos de diferentes intensidades e configurações especiais, adequadas para uma série de aplicações na física.

Outra propriedade dos capacitores e talvez a mais importante é sua capacidade de armazenar cargas elétricas. Essa capacidade de armazenamento de energia é medida pelo valor de sua capacidade C . No SI a unidade de capacitância é o Farad (F), cuja unidade de uso prático é o μF (10^{-6}F). 1F é definido como sendo a capacitância requerida para um capacitor armazenar em cada placa 1 Coulomb de carga quando submetido a uma d.d.p. de 1V.

Em princípio a fabricação de um capacitor é bastante simples, constituindo-se na inserção de um material dielétrico entre as armaduras metálicas. O valor da capacitância depende da configuração geométrica das placas condutoras além do valor da constante dielétrica do material isolante. Por exemplo, para o capacitor de placas planas e paralelas a capacitância é dada por, $C = \epsilon_0 \epsilon A/X$. Onde ϵ_0 e ϵ são as constantes dielétricas relativas do vácuo e do ma

terial, respectivamente; A é a área superficial da placa condutora; e X a espessura do dielétrico. Portanto, neste caso a capacitância é diretamente proporcional ao produto da constante dielétrica pela área superficial e inversamente proporcional à espessura do dielétrico.

Os materiais dielétricos mais comumente empregados na construção de capacitores são a mica, os plásticos, papel e materiais cerâmicos. Em geral, nesses materiais são difíceis de se produzir espessuras suficientemente finas, para dar capacitância na faixa de μF . Entretanto, existe um outro grupo de materiais que satisfaz plenamente este requisito, os quais são os óxidos de Al (Al_2O_3), de Ta (Ta_2O_5), de Ti (TiO_2) e Nb (Nb_2O_5), além de outros de menor interesse prático. A tabela II.1 fornece os valores de constantes dielétricas de vários materiais /1/.

Até o momento o Ta se constitui no melhor material para essa aplicação, sendo perseguido principalmente por razões econômicas, pelo alumínio e pelos cerâmicos. As principais razões para as boas qualidades são, tanto a inércia química do Ta e Ta_2O_5 como também pelo valor relativamente alto de sua constante dielétrica e a fina espessura do filme anódico do Ta_2O_5 que pode ser produzido.

II.2 - CARACTERIZAÇÃO DO CAPACITOR

As três principais características de um capacitor são:

- a) A capacitância : C
- b) O fator de dissipação: D (ou $\text{tg } \delta$)
- c) A corrente de fuga

a) A capacitância C, carga q e energia, para o capacitor de placas planas e paralelas (que é o nosso caso de interesse) são dados pelas equações:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{X} \quad (\text{II.1})$$

$$q = CV \quad (\text{II.2})$$

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (\text{II.3})$$

Tabela II.1 - Valores da Constante Dielétrica e da Rigidez Dielétrica de Alguns Materiais Isolantes.

MATERIAL	CONSTANTE DIELÉTRICA (ϵ)	RIGIDEZ DIELÉTRICA (KV/mm)
Vácuo	1.0000 0	00
Ar	1.000054	0,8
Água	78	-
Papel	3,5	14
Mica	5,4	160
Âmbar	2,7	90
Porcelana	6,5	4
Quartzo Fundido	3,8	8
Vidro Pirex	4,5	13
Baquelita	4,8	12
Polietileno	2,3	50
Polistireno	2,6	25
Teflon	2,1	60
Neopreno	6,9	12
Óleo Piranol	4,5	12
Dióxido de Titânio (TiO_2)	100	6
Pentóxido de Tântalo (Ta_2O_5)	27	600
Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)	41	430
Óxido de Alumínio (Al_2O_3)	8,4	740
Cerâmica de alto - K	~ 12.000	

Tabela II.2 - Relação de Valores para o Domínio de Capacitância, Tolerância, Fator de Perdas e Resistência de Isolamento de uma Série de Tipos de Capacitores.

TIPO	DOMÍNIO DE C (μF)	D, MEDIDO A 1 KHZ	RESISTÊNCIA DE FUGA, ($\Omega-F$) 25°C
Polistireno	0.001 - 1	0.0005	$> 10^6$
Policarbonato	0.001 - 10	0.002	$> 10^5$
Mylar	0.001 - 10	0.01	$> 10^5$
Papel, impregnado	0.001 - 100	0.005	$> 10^4$
Mica	apF - 0.02	0.001	$> 10^4$
Cerâmica, baixo K	0.0001 - 0.01	0.001	$> 10^3$
Cerâmica, alto K	0.001 - 0.5	0.01	700
Tântalo Eletrolítico	0.01 - 100	0.04	100
Alumínio Eletrolít.	5 - 100.000	0.05	30

A caracterização do valor de C de um capacitor é normalmente feita através de medida tomada utilizando uma ponte de capacitância. Os valores de C para os capacitores de tântalo comercial variam dentro da faixa entre 0.1 - 100 μ F.

b) O fator de dissipação - D, é normalmente expresso por $\text{tg}\delta$ ou % D. Este fator mede a quantidade de energia dissipada pelo capacitor em forma de calor. Um capacitor ideal teria perdas nulas, entretanto alguns percentuais de perdas são aceitáveis e na verdade é o que ocorre com os capacitores de uso prático. A medida do fator de dissipação (D ou $\text{tg}\delta$) também é efetuada pela ponte de capacitância concomitantemente com a medida de C. Valores aceitáveis para o fator de dissipação dos capacitores de tântalo tipo anodo sinterizado, devem ser abaixo de 10%.

c) A corrente de fuga, é caracterizada pela corrente que flui através do dielétrico quando é aplicado no capacitor uma tensão d-c. Para os capacitores eletrolíticos (Ta-Al) esta corrente está na faixa de μ A e varia com a tensão aplicada de modo aproximadamente exponencial, indicando portanto o seu caráter não ôhmico da resistência elétrica. Todos os três parâmetros mencionados têm dependência com a temperatura e com a frequência submetida ao capacitor. O padrão internacional de frequência para caracterização dos capacitores de tântalo é 120 Hz. A tabela II.2 fornece alguns valores padrões para vários tipos de capacitores /2/.

II.3 - TIPOS DE CAPACITORES ELETROLÍTICOS DE TÂNTALO

Existem basicamente três diferentes tipos de capacitores eletrolíticos de tântalo /3/, os quais são:

a) Capacitor de tipo folha: Produzido com duas folhas de tântalo de espessura da ordem de 10 μ m as quais são anodizadas para formação de filmes óxidos anódicos. As folhas funcionam uma como catodo e outra como anodo no dispositivo. Uma das folhas ou ambas podem ter o filme anódico, as quais são separadas por um papel e enrolada em forma de bobina. A bobina antes de ser selada é preenchida com uma solução eletrolítica para ser o agente condutor entre os filmes anódicos. Quando o filme é formado em ambas as folhas a vantagem é que o capacitor não é polar e a desvantagem é que o valor da capacitância fica reduzida a metade, em relação ao

outro caso (anodizado uma folha), porque neste caso se tem dois capacitores em série. Para aumentar a área superficial e consequentemente a capacitância, as vezes são aplicados ataques químicos nas folhas originais de tântalo.

b) Capacitor eletrolítico "tipo líquido": Fabricado pelo processo de sinterização a vácuo de compactados de pó de Ta em matriz cilíndrica de aço com densidade relativa inicial da ordem de 40%. O processo de sinterização é análogo àquele descrito no Capítulo III. O processo de anodização (descrito no Capítulo IV) é idêntico ao caso anterior e para este caso o filme anódico óxido é formado em toda superfície da porosidade aberta, do sinterizado. Portanto, o filme tem uma alta área superficial específica e consequentemente alta capacitância por unidade de volume. Após este processo o ânodo é selado em um "container" cilíndrico com a solução eletrolítica necessária para operar o capacitor. O "container" exerce a função do catodo e portanto um material quimicamente inerte deve ser empregado, por exemplo, a prata. O valor da capacitância desse tipo de capacitor tem dependência com o peso do Ta empregado na fabricação do anodo e da área superficial total dos poros. A área por sua vez depende fortemente da forma, do tamanho e da distribuição de tamanho das partículas iniciais do pó, além da compactação e do tempo e temperatura de sinterização, respectivamente. Por exemplo para 1g de pó de Ta os valores práticos obtidos para C estão na faixa de 10 - 30 μF correspondendo a uma área entre 70 - 200 cm^2 . A escolha do eletrólito para operar o capacitor é mais crítico neste caso do que o anterior, por requerer um eletrólito de alta condutividade para resultar em baixo fator de dissipação. Por outro lado a condutividade também não pode ser tão alta porque seu aumento provoca decréscimo no potencial elétrico causando falha no capacitor e reduzido a margem de segurança do potencial de operação. Um compromisso entre esses dois aspectos deve ser feito. Normalmente o tipo de eletrólito que é preferivelmente empregado é o cloreto de Lítio /4/, a voltagem máxima de operação desse tipo de capacitor é de 125V a 85°C de temperatura de operação. No caso dos capacitores de folha esse limite é de 150V existindo alguns casos especiais onde se operou até com 600V. Se em algumas aplicações a capacitância puder ser comparativamente menor, o anodo sinterizado pode ser substituído por um anodo de fio de Ta em forma de espiral e repetindo-se os mesmos processos obtém-se um capacitor com propri

idades similares.

c) Capacitor eletrolítico de Ta - Sólido: A diferença aqui do ítem b é que o eletrólito é substituído por um material sólido. O material mais adequado conhecido hoje é o dióxido de manganês (MnO_2), o qual é formado na superfície anódica através de mergulhos de anodo numa solução de nitrato de manganês $|Mn(NO_3)_2|$ e subsequentemente aquecido em torno de $300^{\circ}C$ convertendo por processo de pirólise o nitrato de manganês em dióxido de manganês. A repetição desse processo algumas vezes faz com que se deposite um filme de MnO_2 sobre o filme óxido anódico /5,6/. As vezes esses processos provocam falhas no filme anódico sendo necessário uma re-anodização e subsequente processo de deposição do MnO_2 . Os passos finais de produção do capacitor consiste na cobertura condutora normalmente feita com uma camada de grafite seguida por outra de prata fornecendo o catodo do capacitor.

A função do dióxido de manganês não é muito bem entendida e uma discussão sobre o assunto é dada na referência /7/. As referências /5,6/ também discutem as características desse tipo de capacitor.

O capacitor eletrolítico sólido tem uma série de vantagens sobre seus irmão líquidos. Por exemplo não existe o problema de evaporação nem também de congelamento do eletrólito, resultando maior confiabilidade de operação. Outras vantagens também são encontradas nas suas características.

As figuras II.1, II.2, II.3, II.4, II.5, II.6, II.7, II.8 respectivamente apresentadas a seguir dão algumas características desses tipos de capacitores.

E na tabela II.3 é apresentado um sumário do domínio de valores dos parâmetros característicos do capacitor de tântalo sintetizado.

II.4 - FABRICAÇÃO DO CAPACITOR DE TÂNTALO TIPO SÓLIDO

O processo de fabricação industrial do capacitor de tântalo tipo sólido, envolve uma série de passos que são descritas de modo sintético a seguir.

1º) Produção e caracterização do pó: Nesta etapa existe

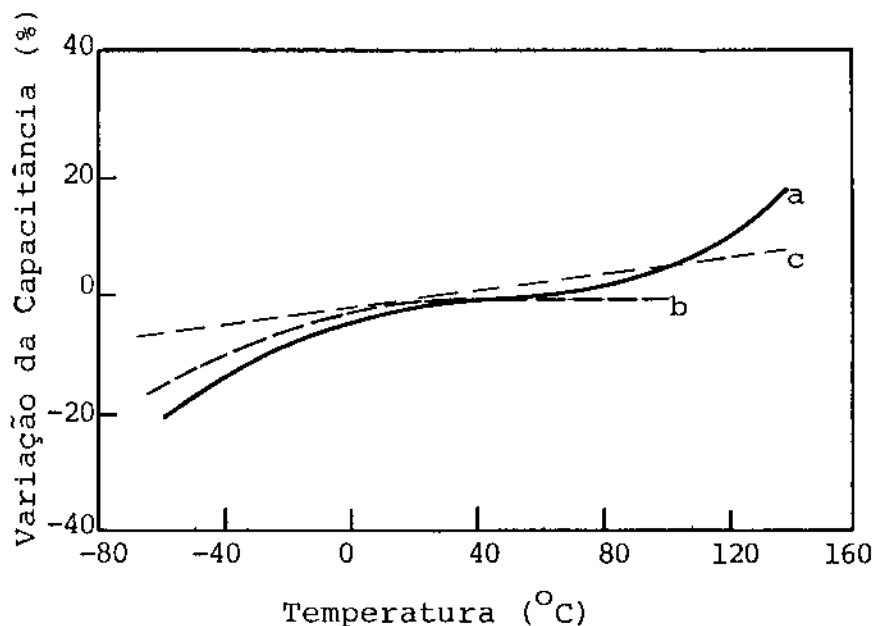


Fig. II.1 - Capacitância em função da temperatura (120 Hz). Curva a capacitor tipo folha /8/; curva b capacitor tipo líquido, 4 μ F, 6V, /9/; curva c capacitor tipo sólido, 5 μ F, 30V, /10/.

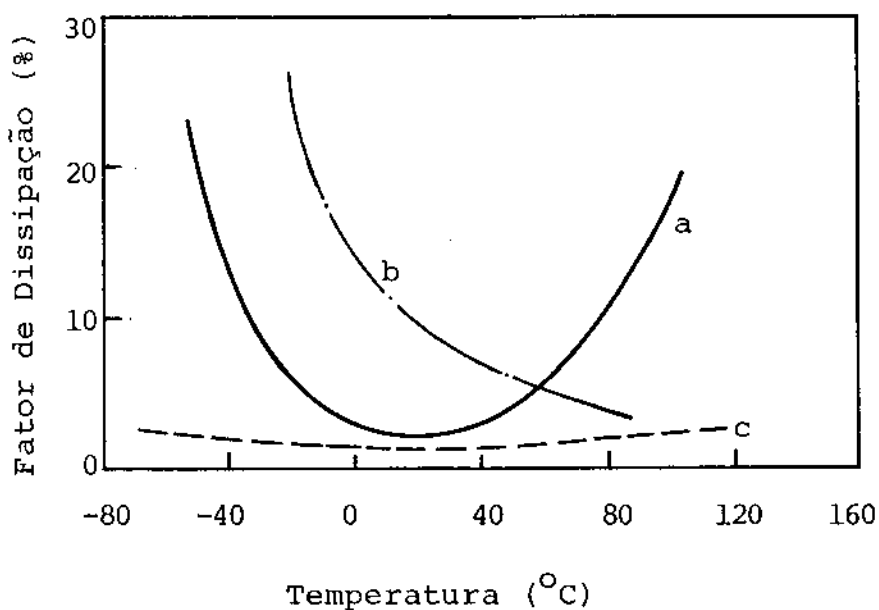


Fig. II.2 - Fator de dissipação em função da temperatura. Curva a capacitor tipo folha, 10 μ F, 150V /8/; curva b capacitor tipo líquido, 4 μ F, 60V /5/; curva c capacitor tipo sólido, 5 μ F, 30V, /10/.

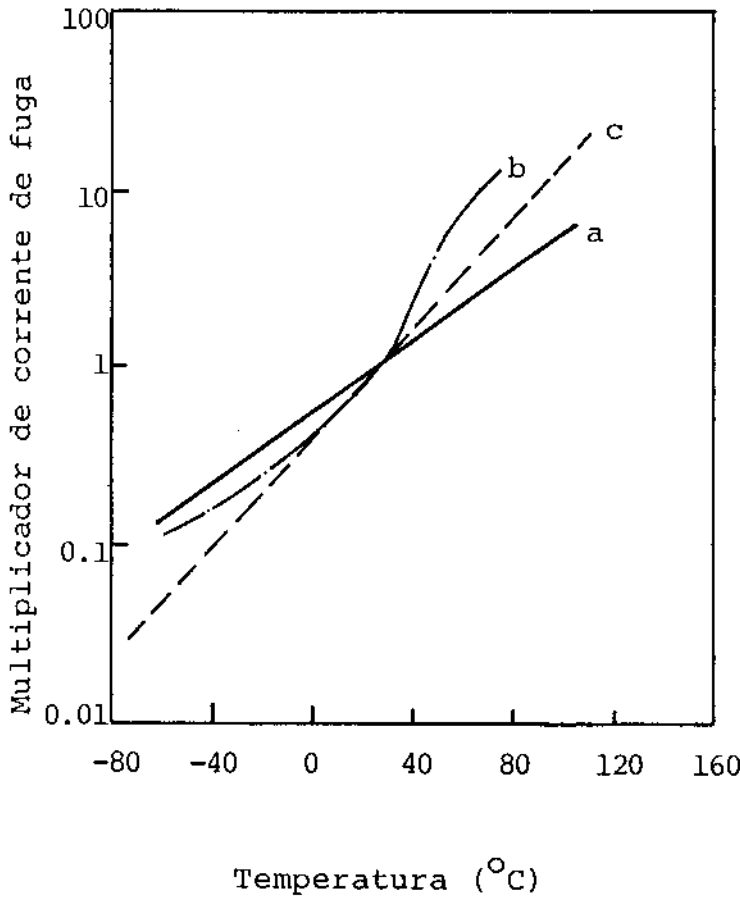


Fig. II.3 - Corrente de fuga em função da temperatura. Curva a, capacitor tipo folha, $1\mu\text{F}$, 150V, /11/. Curva b capacitor tipo líquido, $4\mu\text{F}$, 60V, /9/. Curva c capacitor tipo sólido, $5\mu\text{F}$, 30V, /10/.

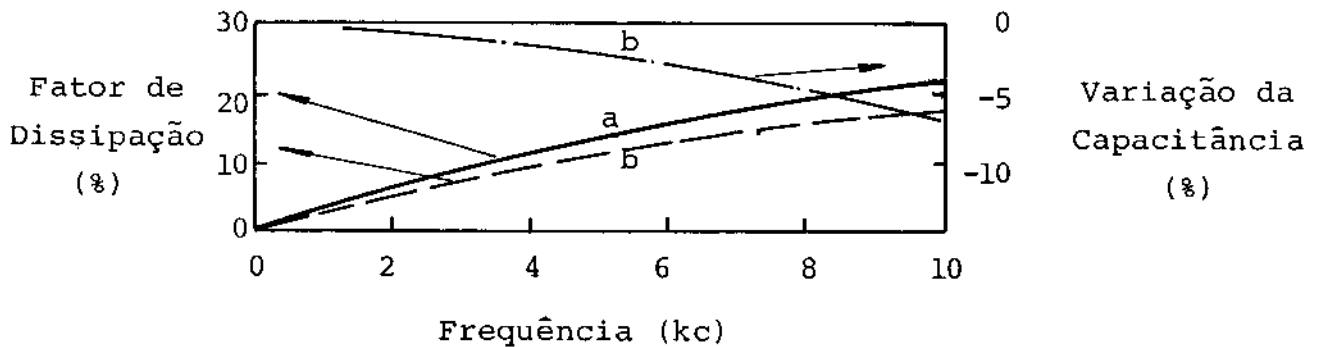


Fig. II.4 - Fator de dissipação e capacitância em função da frequência. Curva a capacitor tipo folha, $10\mu\text{F}$, 150V, /8/. Curva b, capacitor tipo sólido, $5\mu\text{F}$, 30V, /10/.

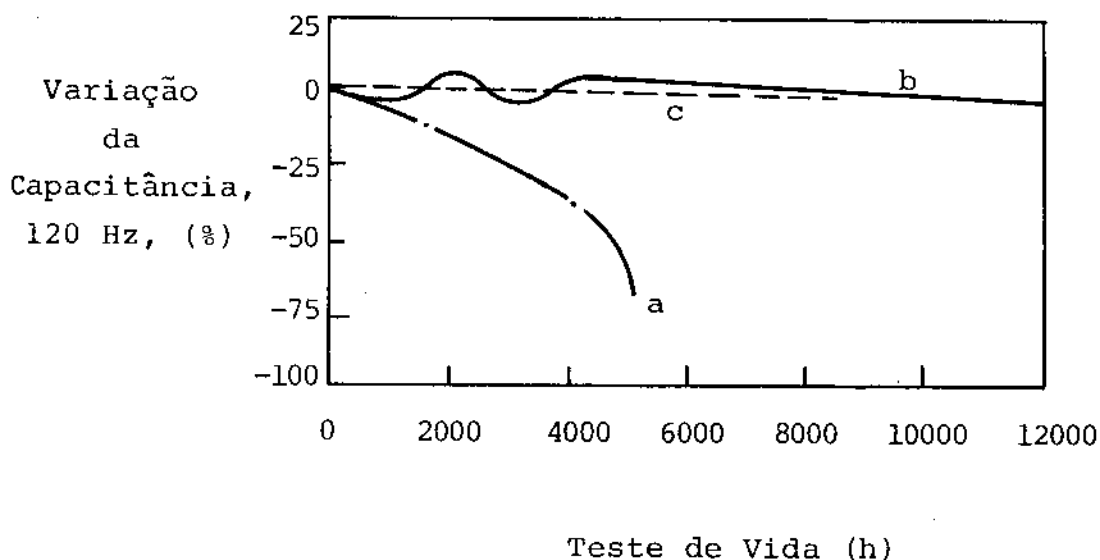


Fig. II.5 - Variação da capacitância durante a vida do capacitor de Tântalo a 85°C. Curva a capacitor tipo folha, 10 μ F, 150V, /8/. Curva b, capacitor tipo líquido, 4 μ F, 60V, /9/. Curva c, capacitor tipo sólido, 25 μ F, 15V, /10/.

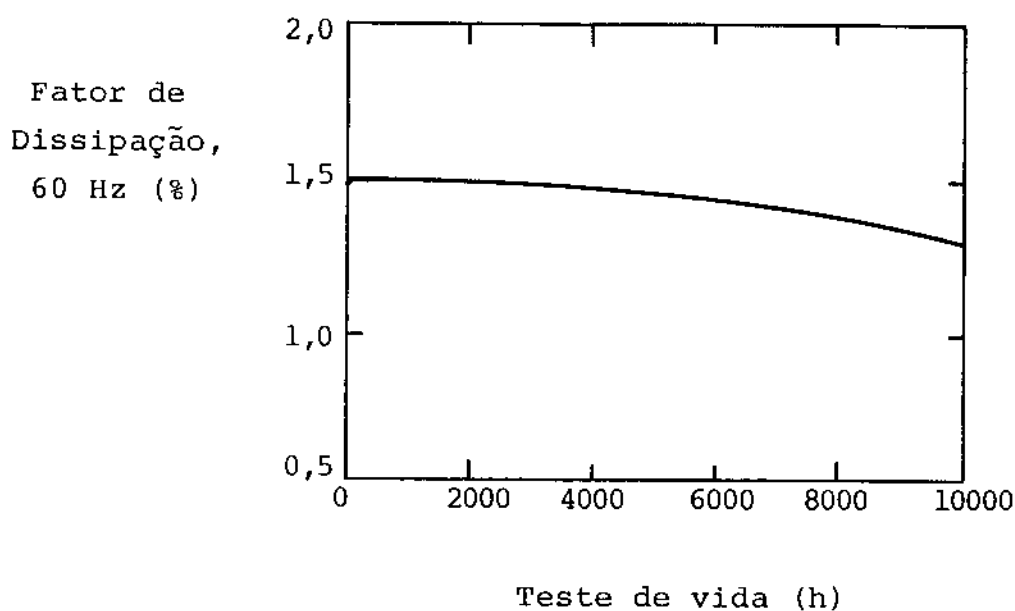


Fig. II.6 - Variação do fator de dissipação durante a vida do capacitor de Tântalo tipo sólido, 5 μ F, 30V. Temperatura de teste 85°C, /10/.

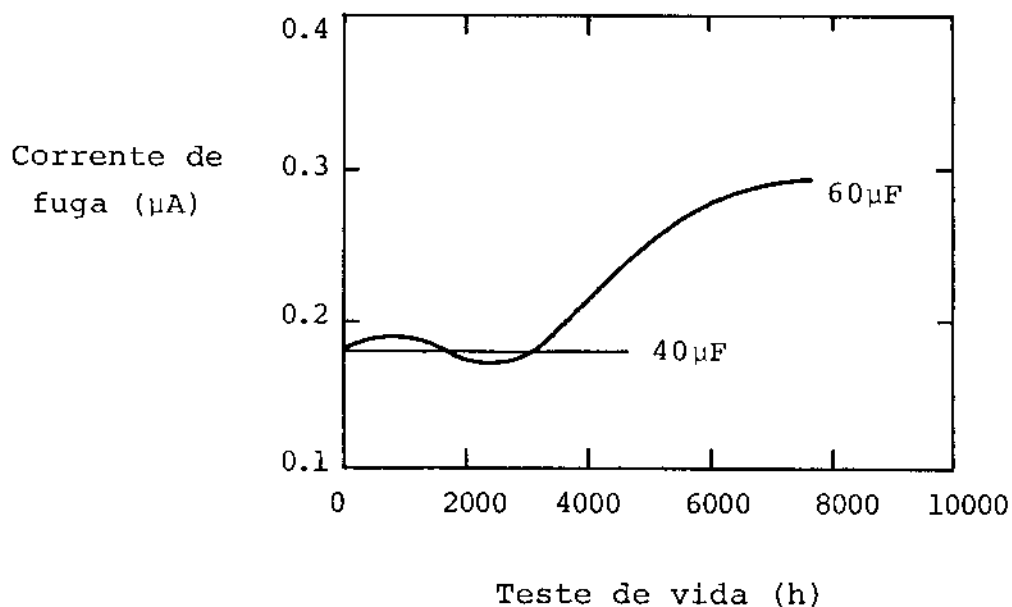


Fig. II.7 - Variação da corrente de fuga do capacitor de Tântalo tipo sólido, 40µF, 30V e 60µF, 15V, respectivamente. Temperatura de teste 85°C, /10/.

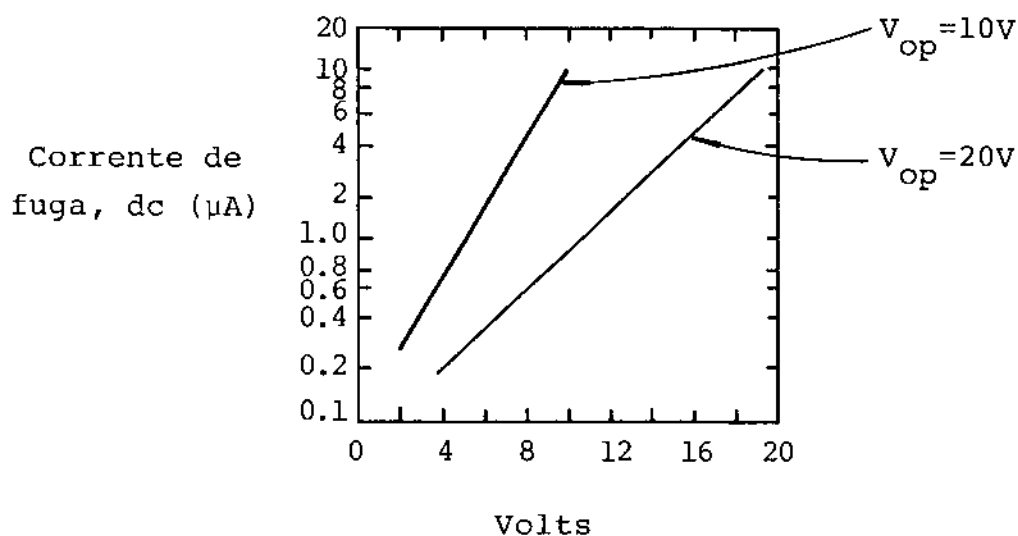


Fig. II.8 - Corrente de fuga característico do capacitor tipo sólido do 25µF, /6/.

Tabela II.3 - Domínio de Valores dos Parâmetros Característicos do Capacitor Eletrolítico de Tântalo Comercial do Tipo Sólido

PARÂMETROS	DOMÍNIO DE VALORES
Capacitância	0.1 μF - 680 μF
Voltagem de Operação	3 V - 65 V
Corrente de Fuga	$\sim 0,01 \mu\text{A}$ - $\sim 1000 \mu\text{A}$
Fator de dissipação ($\text{tg}\delta$, a 120 Hz)	≤ 0.10 para $C < 100 \mu\text{F}$ ≤ 0.12 para $C \geq 100 \mu\text{F}$
Temperatura de Operação	- 60 $^{\circ}\text{C}$ - + 85 $^{\circ}\text{C}$
Tolerância de Capacitância	$\pm 10\%$ - $\pm 20\%$

duas técnicas diferentes que são empregadas para produzir o mesmo tipo de capacitor, porém a diferença está relacionada com a voltagem final de operação do capacitor.

a) Capacitor de baixa voltagem de operação ($\leq 35\text{V}$) - A técnica de produção do pó deste tipo de capacitor é o processo de redução do sal de tântalo (K_2TaF_7) por sódio metálico, segundo o esquema mostrado no ramo esquerdo da fig. I.3 (Cap. I). Através desta técnica se produz pó de alto CV/g na faixa entre 8.000 - 20.000 CV/g /12/.

Os pós até 10.000 CV/g são produzidos sem agentes dopantes e maiores temperaturas de sinterização são recomendadas. Os pós acima de 10.000 CV/g são produzidos empregando-se agentes dopantes (N, O, S e P entre 50 e 500 ppm) e baixa temperatura de sinterização é recomendada /12/.

b) Capacitor de voltagem de operação na faixa 35-100V - A técnica de produção do pó para este tipo de capacitor é através do processo de hidrogenação do metal refinado em forno de fusão por feixe eletrônico, rota a direita da fig. I.3 (Cap. I). Este tipo de pó tem baixo valor de CV e está na faixa entre 1.000 - 8.000 CV/g /12/.

29) Compactação e Sinterização do Anodo: O processo de compactação e sinterização seguem as mesmas regras descritas no Apêndice I e Capítulos II e III. Os desenvolvimentos mais recentes de mostram que a capacitância específica e as propriedades do capacitor são bastante otimizados quando se aplicam baixa pressão de com

pactação (~ 5 MPa), baixos tempos de sinterização (~ 1 min) e alta temperatura de sinterização ($\sim 1800^{\circ}\text{C}$) /13/.

39) Formação do dielétrico (filme anódico): O processo de formação do dielétrico ocorre através do processo de oxidação anódica, como descrito no Capítulo IV.

49) Formação da Camada de MnO_2 : Este processo é desenvolvido através da imersão do anodo sinterizado oxidado numa solução de nitrato de manganês $|\text{Mn}(\text{NO}_3)_2|$ a qual penetra nos poros do anodo. Levado então ao forno à temperatura em torno de 300°C , por pirólise o $|\text{Mn}(\text{NO}_3)_2|$ se converte em MnO_2 . Esse processo de imersão/conversão é repetido algumas vezes para uniformizar a camada de MnO_2 sobre o filme anódico de Ta_2O_5 . Entretanto defeitos no filme de Ta_2O_5 podem ser provocados durante este processo sendo necessário re-anodizar. Após a re-anodização uma aplicação final do MnO_2 deve ser feita /6/.

59) Deposição do Contra-eletrodo: O contra-eletrodo consiste na deposição de uma camada de carbono (grafite) seguida de uma camada de prata. A cobertura de carbono é depositada através da impregnação do anodo numa solução aquosa de grafite e secado numa estufa /4/. A camada de prata é formada através da imersão do anodo em uma suspensão de prata em resina termoplástica e então aquecido ao ponto de "curing" da prata /5,6/. A prata "cured" fornece então uma superfície cobrindo o anodo para o qual pode ser soldado o outro contato elétrico, normalmente, chumbo ou estanho.

69) Encapsulamento do Dispositivo: O encapsulamento do dispositivo se processa primeiro por um revestimento metálico (banho de estanho) tomando-se o cuidado de isolar o contato de Ta. E finalmente o revestimento externo que pode ser resina epoxy ou similar.

A fig. II.9 mostra um esquema em perfil deste tipo de capacitor

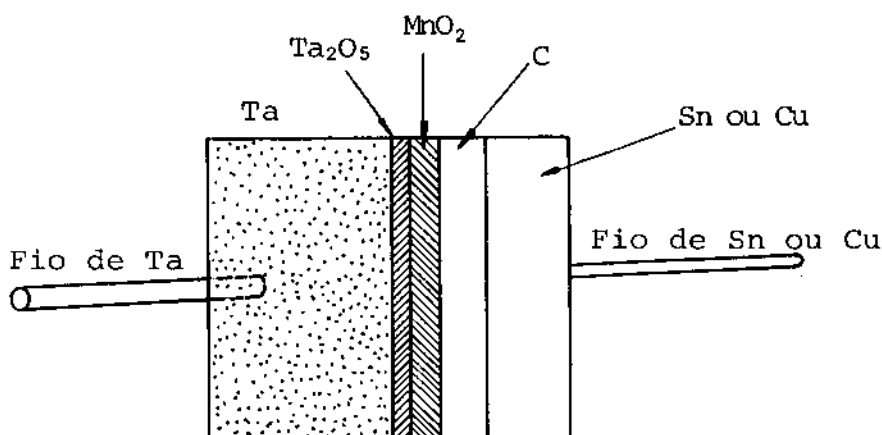


Fig. II.9 - Vista em perfil do capacitor eletrolítico de Ta tipo sólido.

II.5 - CONSIDERAÇÕES SOBRE ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO DIELETRICO

No capacitor de tântalo tipo sólido, tanto o filme anódico de Ta_2O_5 que forma o dielétrico do capacitor como a camada de MnO_2 depositada sobre o dielétrico, são semicondutores do tipo n/6/. Entretanto, existe grande diferença entre a resistividade desses semicondutores. A resistividade do filme anódico de Ta_2O_5 é da ordem de $10^4 \Omega\text{-cm}$, enquanto que a resistividade da camada de MnO_2 varia dentro de intervalo de 10-100 $\Omega\text{-cm}$, dependendo de sua porosidade/6/.

Os poros normalmente presentes têm origem nas inclusões de traços de impurezas existentes na superfície do tântalo e nas imperfeições da rede óxida. Estes defeitos são responsáveis pela maior parte da corrente de fuga do capacitor. Existem evidências de que a auto-caldeação desses poros se efetua através da reação de oxidação que se processa entre o tântalo e/ou impurezas constituintes do poro e o MnO_2 /6/. Esta permanente auto-caldeação que ocorre no capacitor de tântalo tipo sólido é responsável pela eliminação da corrente característica que surge inicialmente no capacitor equivalente tipo líquido.

A junção metal-semicondutor no capacitor, onde o filme semicondutor de Ta_2O_5 de alta resistividade, em contato com Ta de um lado e com MnO_2 do outro, tem propriedades de bloqueio de corrente e alta capacitância. A camada de MnO_2 além de funcionar como condutor eletrônico em contato com o filme de Ta_2O_5 , exerce também o papel de um "eletrólito" oxidante que caldeia os poros e/ou outros defeitos do filme de Ta_2O_5 , resultando então nas condições de operação do capacitor /6/. Por outro lado, a camada de MnO_2 deve repartir alguns de seus oxigênios com o filme de Ta_2O_5 na sua interface mútua, estabelecendo uma junção p-n entre o filme de Ta_2O_5 tipo n e a camada de inversão tipo p, induzida na região superficial do filme de Ta_2O_5 pelo filme de oxigênio adsorvido e carregado negativamente /6/.

A voltagem de operação de uso prático do capacitor de tântalo é aproximadamente igual a um terço do valor da voltagem de anodização /6/. O fator limitante da voltagem máxima de anodização é a tensão de rigidez dielétrica (voltagem de "breakdown"). A tensão de rigidez dielétrica é um parâmetro intrínseco dos filmes anódicos óxidos amorfos, cujo valor de voltagem é identificado pela voltagem para o qual o filme óxido começa a se tornar condutor eletrônico através da cristalização da rede óxida induzida pelo campo de anodização. O filme anódico de tântalo no sinterizado tem rigidez dielétrica igual a 300V enquanto que o equivalente filme anódico de nióbio este valor corresponde a 200V. A razão para a menor rigidez dielétrica do filme anódico de Nb_2O_5 é sua maior propensão pelo campo de cristalização durante o processo de oxidação anódica /15/. A referência /16/ desenvolve este estudo para o filme anódico de Ta_2O_5 .

Na verdade, na prática a voltagem máxima de anodização é determinada pela voltagem de sintilação. A voltagem de sintilação ocorre para valores um pouco inferior à voltagem de "brakdown" e também está relacionada com pureza superficial do tântalo. Quando ocorre a sintilação falhas e defeitos são provocados no filme anódico óxido e por esta razão, o valor da voltagem de sintilação é usado na prática como o limitante para a voltagem máxima de anodização. No Capítulo V está descrito um dos métodos de medir tensão de sintilação.

II.6 - CONSUMO E ANÁLISE ECONÔMICA DOS CAPACITORES DE TÂNTALO TIPO SÓLIDO

O centro internacional de estudo do tântalo (TIC) com sede em Bruxelas, acompanha detalhadamente a evolução das fontes minerais, demanda a aplicação do tântalo no mundo. Os dados apresentados a seguir em sua maioria obtidos através das publicações do TIC por exemplo, a referência /14/, faz uma análise detalhada da evolução do capacitor de tântalo.

O consumo mundial em 1984, indistintamente dos vários tipos de capacitores foi de aproximadamente 100 bilhões de unidades. A tabela II.4 /14/, mostra a quantidade de cada tipo de capacitor consumido no ano de 1984.

Tabela II.4 - Estimativa do Consumo Mundial de Capacitores no Ano de 1984.

DIELÉTRICO	QUANTIDADE EM MILHÕES DE UNIDADES	PERCENTUAL DE MERCADO (%)
Disco Cerâmico	29.000	30
Cerâmica Monolítica	26.000	27
Tântalo	4.000	4,2
Alumínio	24.000	25
Filme	12.000	12,5
Outros	1.000	1
TOTAL	96.000	100

A taxa de crescimento anual da demanda de capacitores de tântalo está em torno de 12%, a cerâmica monolítica em torno de 20% enquanto que os capacitores de disco cerâmico estão tendo crescimento negativo. O percentual de mercado foi de 4,2 em 1984 e a taxa de crescimento do número de capacitores de tântalo consumidos no mundo por ano, está diminuindo. A previsão para o ano de 1995 é que essa taxa esteja em torno de 9%.

A fig. II.10 ilustra a relação de custos em função da faixa de capacitância operada pelos tipos de capacitores de cerâmica, tântalo

talo e alumínio, respectivamente. Os custos são relativamente equivalentes entre esses tipos de capacitores. O capacitor de Ta cobre a faixa de capacitância entre 0.01 e 100 μF .

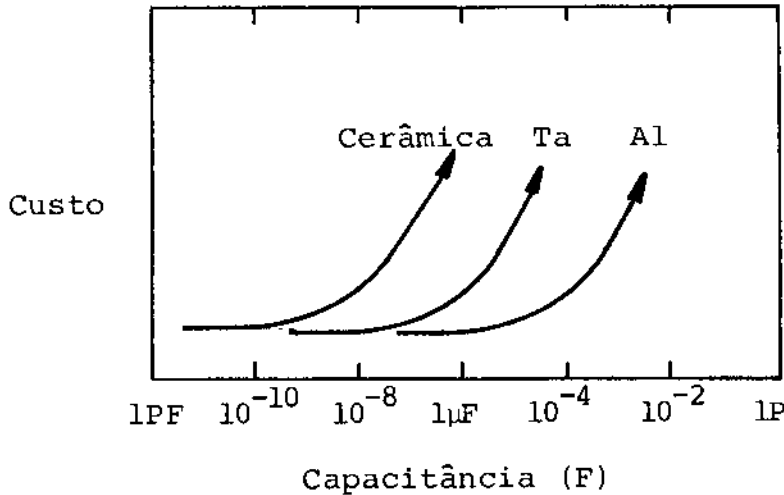


Fig. II.10 - Custos do capacitor em função da capacitância.

Dentre as muitas considerações técnicas levadas em conta para a "design" do capacitor, duas são particularmente de suma importância, o tamanho e o custo de produção do capacitor, afora sua capacitância evidentemente. Portanto, pela fig.II.10, se o "designer" precisa de um capacitor de $1\mu\text{F}$ para uma aplicação convencional a escolha deve recair para o capacitor de tântalo, o qual é neste caso bem mais barato. Além dessas considerações, os capacitores de tântalo e de cerâmica podem trabalhar em temperaturas (300°C) bem superior a temperatura máxima que pode resistir o capacitor de alumínio ($\leq 100^{\circ}\text{C}$). Entretanto se a escolha for para um capacitor de 0.1 μF e os requerimentos de miniaturização forem imprescindíveis a escolha deve recair no capacitor de cerâmica tipo "chip".

Além do mais, o capacitor de tântalo tem sido um dos mais importantes componentes passivos dos circuitos eletrônicos, que tem se mantido assim por várias décadas a despeito da concorrência enfrentada pelos capacitores de cerâmica e de alumínio. Este fato se deve principalmente às suas excelentes propriedades elétricas, tal por exemplo, sua invariabilidade de capacitância no domínio de temperatura entre -80°C até da ordem de $+100^{\circ}\text{C}$.

Muitas das propriedades do capacitor já devem ser adquiri-

das a partir do pó. Por exemplo, fluidez, adequada pureza para dar boas propriedades elétricas, fina granulometria e alta superfície específica para ter alto valor de CV/g, e finalmente ser atrativo do ponto de vista econômico. A solução econômica dada pelos processadores de tântalo tem sido no sentido de aumentar significativamente o valor de CV/g do pó de tântalo produzido pela rota de redução por sódio. A fig. II.11 mostra a evolução nos últimos 25 anos do valor de CV/g do pó de tântalo.

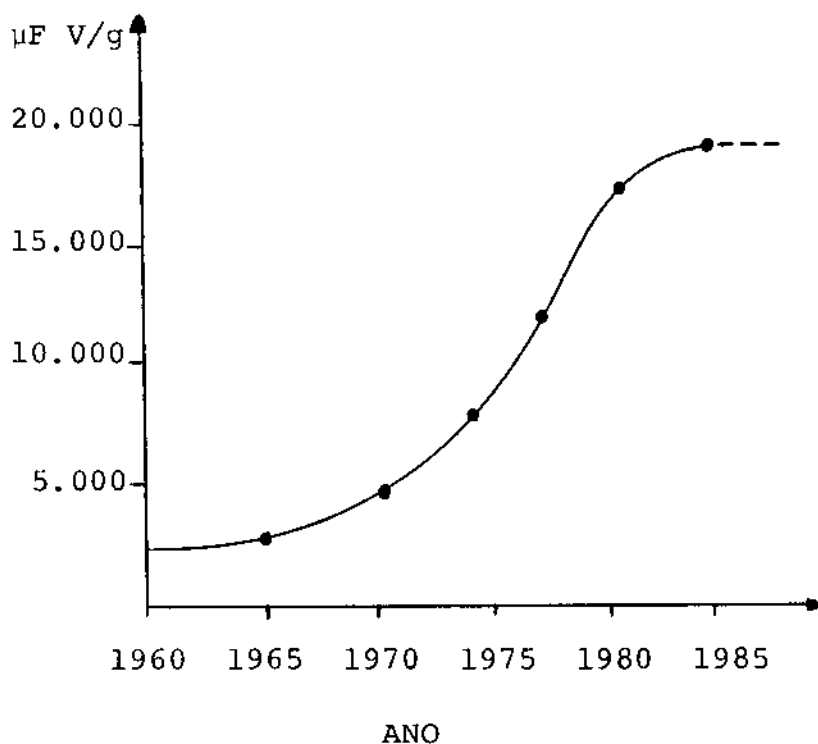


Fig. II.11 - Crescimento da carga específica do pó de Ta nos últimos 25 anos.

Na figura II.12 apresentamos a evolução da baixa dos preços dos capacitores de tântalo nas últimas três décadas. Essa diminuição de preço se deve basicamente ao avanço tecnológico do processamento do pó, onde cada vez mais se emprega menor quantidade de pó por capacitor, mantendo constante o valor da capacitância. Esta tendência tem ocorrido através do progressivo aumento do valor de CV/g dos pós

de tântalo produzido pelo processo de redução por sódio.

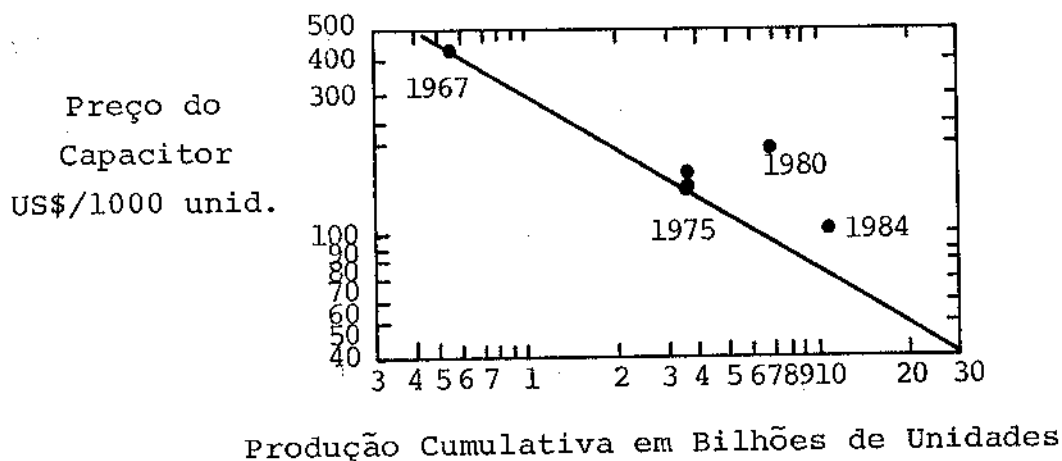


Fig. II.12 - Evolução dos preços do capacitor de Tântalo em função da produção cumulativa das 3 últimas décadas.

Paralelamente o peso de tântalo empregado por capacitor se reduziu de aproximadamente 0.22g em 1980 para da ordem de 0.09g em 1984, segundo essa projeção a estimativa é que para o ano de 1994 se chegará ao emprego de apenas aproximadamente 0.02 g por capacitor.

Finalmente, apresentamos na tabela II.5 a relação dos produtores mundiais de pó (Ta_2O_5/K_2TaF_7) e de capacitores de tântalo, na tabela II.6 o preço médio do capacitor típico de Ta, Al e cerâmica no mercado brasileiro (convertido em US\$) e na tabela II.7 as características básicas desses três tipos de capacitores. E no sentido de mostrar a evolução dos preços da matéria prima do Ta e Nb, apresentam na fig. II:13 a variação de preços dos óxidos de Nb_2O_5 e de Ta_2O_5 nos últimos 13 anos.

Tabela II.5 - Relação de Produtores de Pó e de Capacitores de Tântalo

Produtor	Pó (Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , K_2NbF_7)	Capacitor (Ta)
- Componentes Eletrônicos (Espanha)		x
- Fundação Tecnologia Industrial (Brasil)	x	
- Fansteel Inc. (EUA)	x	x
- Gesellschaft für Elektromet. GMBH - GFE (Alemanha)	x	x
- Hermann C. Starck (Alemanha)	x	x
- Kennametal (EUA)		x
- KBI Division, Cabot Corporation (EUA)	x	
- Lien Metals (EUA)	x	
- Mallinckrodt (EUA)	x	
- Mallory Capacitor Co. (EUA)		x
- Mitsui Mining & Smelting Co. (Japão)	x	x
- Murex Ltd. (Inglaterra)	x	
- NRC Inc. (EUA)	x	x
- Reading Alloys, Inc. (EUA)	x	
- STC - Components (Inglaterra)		x
- Showa Cabot Supermetals KK (Japão)	x	
- Sprague Electrical Co. (EUA)		x
- Siemens AG (Alemanha)		x
- Treibacher Chemische Werke (Áustria)	x	
- Teledyne Wah-Chang (EUA)	x	
- Vacuum Metallurgical Co. (Japão)	x	
- W.C. Heraeus GmbH (Alemanha)	x	

Tabela II.6 - Preço no Mercado Brasileiro (Convertido em US\$) para o Capacitor Típico Comercial dos Três Tipos.

TIPO	CAPACITOR-Ta 2.2 μ F/25V	CAPACITOR-Al 1 μ F/25V	CAPACITOR CE- râmico 0.1 μ F/25V
PREÇO (US\$)	0.25	0.1	0.06

Tabela II.7 - Características Básicas dos Capacitores de Tântalo, Alumínio e Cerâmica.

CARACTERÍSTICA	CAPACITOR DE TÂNTALO	CAPACITOR DE ALUMÍNIO	CAPACITOR DE CERÂMICA
Tensão Nominal (dc-V)	10 - 50	6,3 - 63	50 - 100
Capacitância (μ F)	0,1 - 100	0,1 - 100	1pF - 0,1 μ F
Tolerância (%)	$\pm 20\%$ (M) $\pm 10\%$ (K)	± 20	$\pm 20\%$ (M) $\pm 10\%$ (K)
Fator de Perdas (%)	4 - 10	10 - 20	$\leq 0,025$
Corrente de Fuga (μ A)	1 - 20	≤ 0.4	-
Eficiência Volu- métrica (μ C/cm ³)	1000 - 4000	500 - 1000	0.25 - 1000
Faixa de Tempera- tura de Operação ($^{\circ}$ C)	- 80 ^o a + 100	- 40 + 85	- 55 a + 125

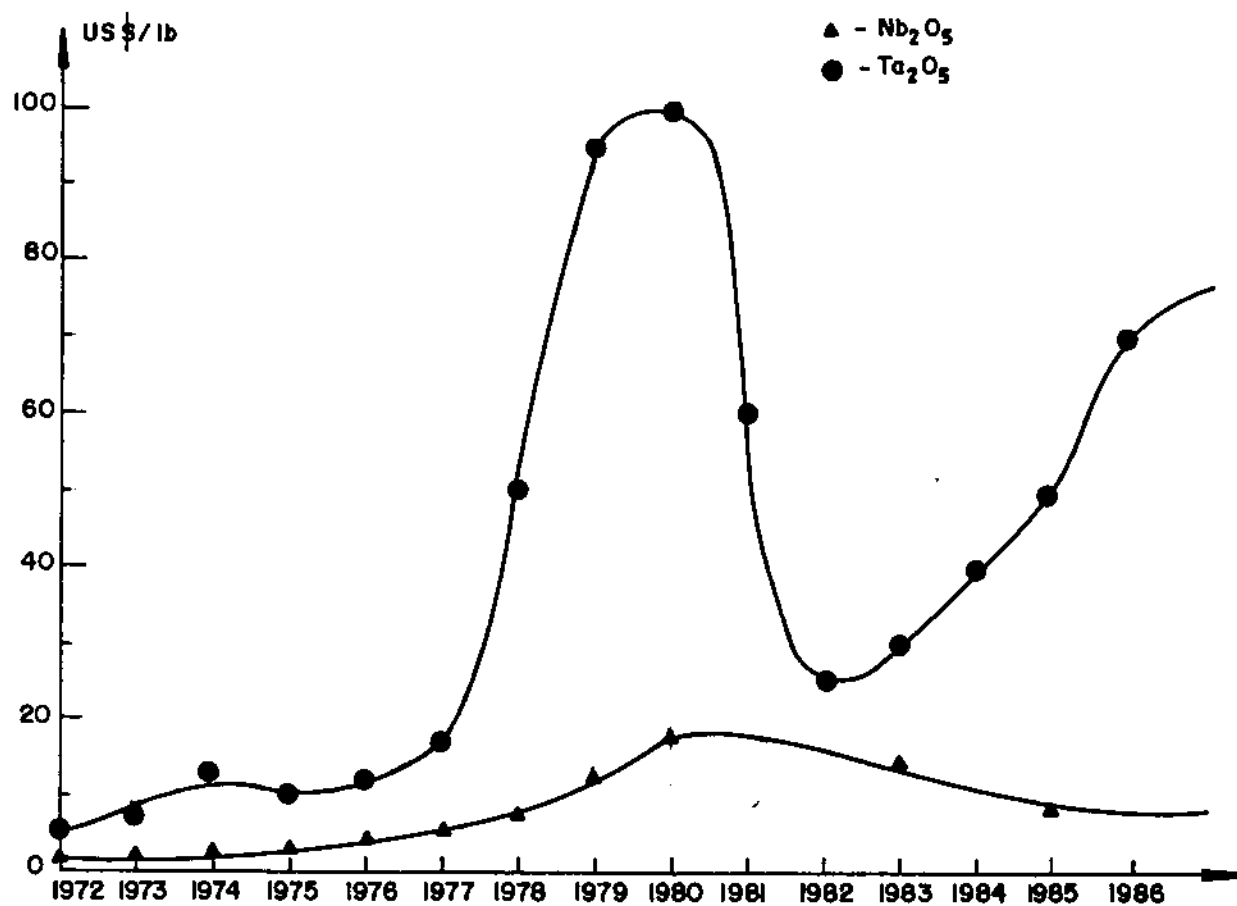


FIG. II. 13 -EVOLUÇÃO DOS PREÇOS DO Nb₂O₅ E Ta₂O₅ NOS ÚLTIMOS ANOS.

REFERÊNCIAS

APÊNDICE II

- /1/ HALLIDAY, RESNICK, Física (4^a Edição) vol. 3, p.99
- /2/ OLIVER, B.M. and CAGE, J.M., Inter University Electronics Series, McGrew, N.Y. (1971)
- /3/ SISCO, F.T. and EPREMIAN, E., Columbium and Tantalum, John Willey & Sons, N.Y., p. 566 (1963) Willey Series on Science and Technology of Materials
- /4/ WHITEHEAD, M., Bell Lab. Record, 28, 448-452 (1950)
- /5/ McLEAN , D.A. and POWER, F.S., Proc. IRE, 44, 872-878 (1956)
- /6/ TAYLOR, R.L. and HARING, H.E., J. Electrochem. Soc. 103, 611-613 (1956)
- /7/ FRAIOLI, A.V., Inst. Radio Engrs. Trans. IRE Professional Groups (PG) V. CP-5, p. 72-75 (1958)
- /8/ WARNER, F.D., IRE Trans. ou Component Parts, V. PGCP-4, p.7-43 (1955)
- /9/ HOVEY, R.I. and FRY, S.S., Electrical Mfg., vol. 57, p. 80-81, March (1956)
- /10/ Kemet Co., Division of Union Carbide Corp., Cleveland, Ohio, Unpublished data (1958)
- /11/ FORTER, L.W., G.E. Publ. GER - 451B (1962). Revised by W.T. Kimes, G.E. Co., private communication, March 21 (1962)
- /12/ Tantalum - Niobium International Study Center-Bulletin nº 46, April (1986), 40, Rue Washington, 1050 Brussels-Belgium

- /13/ HAHN, R., Comunicação pessoal ao Dr. Pinatti, Agosto (1986)
- /14/ Tantalum - Niobium Intern. Study Center-Bulletin nº 44,
October (1985), 40, Rue Washington, 1050 Brussels-Belgium
- /15/ KREHL, M.; SCHULZE, K., PETZOW, G. and HUANG, C., Proc. P/M
24th Conference, Toronto, Canadá, June (1984)
- /16/ JACKSON, N.F., J. Appl. Electrochem. 3,91 (1973)

APÊNDICE III

CÁLCULO DA DENSIDADE REAL ρ_r

Na redução aluminotérmica do Nb existe basicamente a formação da fase Nb_3Al (estrutura A.15), ref./10/ Cap. II. O diagrama de fase do sistema binário Ta-Al é incompleto na literatura /1/. São identificadas as fases Ta_2Al (σ), $TaAl_2$ (β) e $TaAl_3$. Pode-se especular também sobre a existência de uma fase Ta_3Al (estrutura A.15). Entretanto, a fase $TaAl_2$ (β) é mais provável de ser formada no produto ATR, devido ao teor de Al em confronto com o diagrama de fase Ta-Al /1/. Admitimos assim que o composto NbTa também se forma prioritariamente na fase $(NbTa)Al_2$. Na tabela III-a são dadas as fases, estrutura cristalina, parâmetros de rede /1/, densidade teórica calculada, densidade experimental e previsão da densidade real determinada levando-se em conta os percentuais de fases: % Al experimental, % Al teórico, % da fase do composto e % da fase metálica.

Pelos resultados dos cálculos pode-se inferir que as fases mais prováveis presentes no produto ATR são: $(NbTa)_3Al$ (estrutura A.15) para os compostos com baixo teor de Ta, $(NbTa)Al_2$ (β) para os compostos com teores médios de Ta e a fase $(NbTa)Al_3$ (estrutura tetragonal) para os compostos com alto teor de Ta.

Na tabela III-b foram repetidos os cálculos considerando os teores de Ta do produto ATR após tratamento térmico $1700^\circ C/45min$.

Na realidade ocorre mistura de fases A.15 para baixos teores e tetragonal para altos teores de Ta. Para teores médios (p.ex. Nb46%Ta) a adoção da fase β resulta para valor da densidade de $10.14g/cm^3$ diferente do valor experimental medido no picnômetro que foi $6.8g/cm^3$. Essa diferença é devido a porosidade das partículas do pó.

No Capítulo II foram usados os valores da densidade real (tabela III-b) para a análise de compactação desses pós.

TABELA III-a - Parâmetro da Rede e Densidade das fases de Nb-Ta-Al

Fases	Nb			Ta			Nb46%Ta			
	Nb ₃ Al	Ta ₂ Al	TaAl ₂	TaAl ₃	(NbTa) ₃ Al	(NbTa) ₂ Al	(NbTa) ₂ Al	(NbTa)Al ₂	(NbTa)Al ₃	
Estrutura	CCC Al5	Tetragonal σ	Tetragonal β	Tetragonal	CCC Al5	Tetragonal σ	Tetragonal β	Tetragonal	Tetragonal	
Parâmetro da rede										
a (A)	5,187	9,82	9,82	5,43	5,187	9,82	9,83	5,43		
c (A)	-	5,23	5,23	8,54	-	5,23	5,23	8,54		
Densidade teórica g/cm ³	7,32	1,30	0,77	1,58	5,11	0,97	0,62	1,43		
Densidade experimental g/cm ³	8,60	-	-	-	-	-	6,8	-		
Previsão										
% Al. Exp.	6,20	18,97	18,97	18,97	11,87	11,87	11,87	11,87	11,87	
% Al. Teór.	8,80	6,90	22,90	30,90	6,30	9,10	28,80	37,70	37,70	
% Fase Comp.	70%	-	82,8	61,40	-	-	41,20	31,50	31,50	
% Metal	30%	-	17,2	38,60	-	-	58,80	68,50	68,50	
Dens.g/cm ³	7,60	-	3,51	6,70	-	-	7,46	8,85	8,85	

TABELA III-b

	Nb ₃ Al	(Nb18%Ta) Al ₂	(Nb33%Ta) Al ₂	(Nb46%Ta) Al ₂	(Nb57%Ta) Al ₂	(Nb80%Ta) Al ₂	TaAl ₂	TaAl ₃
% Al. Exp.	3,08	7,75	10,94	5,48	9,50	9,0	12,07	12,07
% Al. Teórico	8,80	33,16	30,60	28,80	27,38	24,03	22,90	30,90
% Fase Comp.	35,00%	23,34%	35,75	19,00	34,70	36,25	52,70	39,00
% Metal	65,00%	76,66%	64,25	81,00	65,30	63,75	47,30	61,00
Densidade Teórica g/cm ³	7,32	0,54	0,58	0,62	0,65	0,72	0,77	1,58
Densidade Real g/cm ³	7,60	8,05	7,42	10,14	8,75	9,78	8,25	6,70

REFERÊNCIA

/1/ Constitution of Binary Alloys, First Supplement

Rodney P. Elliot - McGraw-Hill, N.Y. - 1965.