

Este exemplar corresponde a redação
final da tese defendida pelo aluno
Newton Hissao Shibuya e aprovada pela
comissão julgadora.

25/Março/1987.



CARACTERIZAÇÃO E SINTERIZAÇÃO

DA ALUMINA ATR DE NIÓBIO

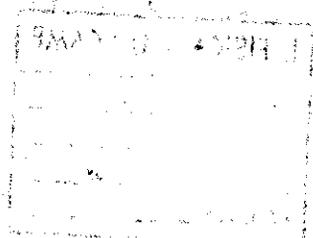
Newton Hissao Shibuya

Orientador: Prof.Dr. Carlos Kenichi Suzuki

Tese apresentada ao Instituto de
Física Gleb Wataghin da Universi-
dade Estadual de Campinas para
obtenção do título de Mestre em
Ciências

CAMPINAS

Março 1987



Neste trabalho estudamos a caracterização da escória resultante da redução aluminotérmica de óxido de nióbio (Nb_2O_5) para a obtenção de nióbio metálico. Este processo, conhecido internacionalmente por ATR (AluminoThermic Reduction), consiste na reação do óxido de um metal com alumínio metálico, produzindo o metal e a escória. Esta escória, dependente da pureza dos reagentes e de eventuais aditivos, é constituída em sua maior parte por alumina (óxido de alumínio - Al_2O_3).

Inicialmente caracterizamos esta escória, quanto a sua concentração de alumina e determinação de fases desta, por meio da difratometria de raios X. Os resultados indicam que cerca de 70% da escória é alumina α , a fase mais estável e interessante do ponto de vista técnico-científico. Constatamos que o tratamento da escória com procedimentos simples (lixiviação e calcinação) elevaram a concentração da alumina α até cerca de 95%.

Esta escória, tratada ou não, foi empregada na confecção de peças a serem queimadas em 3 fornos: um comum de resistência elétrica no ar, e dois fornos no vácuo. Estas peças queimadas foram caracterizadas por microscopia, por análise ultrasônica, medidas de densidade e difratometria de raios X. Pelos resultados infere-se que é possível a sinterização no vácuo desta escória, tanto que as peças queimadas no vácuo foram as que atingiram maior densidade. Por difratometria de raios X foi constatada a formação de dois novos compostos: o NbO_2 e a mulita. Os dados da microscopia ótica, medidas de densidade e difratometria de raios X revelam que a porosidade ainda é elevada.

Agradeço ao Prof.Dr. Carlos Kenichi Suzuki pela
escolha do tema deste trabalho, e pela orientação dada durante
todo o seu desenvolvimento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

ao Prof.Dr. Daltro Garcia Pinatti pela inestimável ajuda em termos de materiais e equipamentos para a consecução desta pesquisa;

ao Prof.Dr. Hideo Iwasaki pelo seu grande auxílio durante sua estada (8/1985 - 8/1986) no IFGW - UNICAMP, sem o qual não seria possível a análise ultrasônica e as medidas de densidade volumétrica deste trabalho;

ao pessoal do Laboratório de Baixas Temperaturas do IFGW (em especial as técnicas Célia e Cleusa) que muito auxiliaram no uso do forno a vácuo;

ao Prof. Yukio Koishi do Departamento de Física do ITA, que foi extremamente prestativo em várias fases desta pesquisa, especialmente na obtenção de parte dos difratogramas de raios X;

à Prof^a.Dr^a. Íris C. Linares de Torriani pela grande utilização do difratômetro de raios X do Laboratório de Cristalografia do IFGW;

ao Prof.Dr. Stephenson Caticha-Ellis por várias sugestões durante o período de medidas experimentais;

ao Eng^o Sérgio Tonini Button do Departamento de Engenharia Mecânica da FEC - UNICAMP pela sua grande contribuição na prensagem da maioria das peças cerâmicas;

aos pesquisadores e pessoal técnico da Fundação de Tecnologia Industrial (especialmente o Eng^o Carlos A. Baldan, a M.Sc. Rosa A. Conti, o Eng^o Sebastião Ribeiro, M.Sc. Antonio Sartori, Paulo, Tânia, Marcos, Renato, Leonora) por sua grande solicitude em inúmeras ocasiões em que foi necessário resolver

problemas urgentes para o andamento desta pesquisa;

ao Dr. Hiroshi Shimizu do GIRIN (Government Industrial Research Institute of Nagoya) pelos difratogramas de raios X da escória ATR britada;

à Dr^a Fumiko Iwasaki por sugestões durante a sua estada no IFGW (8/1985 - 8/1986);

ao Eng^o Roberto Minoru Koga pelo seu inestimável auxílio em vários cálculos necessários para o desenvolvimento deste trabalho;

ao meu irmão Edison pelo seu interesse, apoio moral e logístico, além de muitas sugestões na redação desta tese;

ao Sr. Emílio, chefe da Oficina Mecânica do IFGW, que possibilitou a confecção do molde especial necessário à prensagem da maior parte das peças queimadas;

aos colegas Momotaro, Neusa, José Marcos, Sebastião, Carlos, Suhaila, Newton, pelo interesse e apoio;

ao Prof.Dr. José Galvão de Pisapia Ramos pelo seu auxílio na obtenção de bolsas durante o decorrer deste trabalho;

ao pessoal técnico e científico do Laboratório de Quartzo do IFGW (Armando, Cláudio, Daniele, Delson, Fábio, Cristovão, Marcos, Virginia) pelo apoio e auxílio;

à FTI, à FAPESP e à CAPES pelas bolsas concedidas durante o período desta pesquisa;

ao Prof.Dr. Kenkichi Fujimori, a quem devo muito da experiência científica que me auxiliou em momentos difíceis do trabalho experimental;

aos colegas do IAG (Fernando, Francisco, Daniel, Ivonete) pelo interesse e apoio moral;

ao Prof.Dr. Sérgio Gama pelo interesse e auxílio em muitos momentos do trabalho experimental;

ã M.Sc. Maria C.A. Nono pela grande ajuda em decifrar conceitos de Cerâmica e no trabalho experimental;

aos técnicos do Laboratório de Cristalografia, pela dedicação com que resolveram muitos problemas práticos;

a todos aqueles, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho;

finalmente, agradeço ao Liceu Pasteur e ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, que me deram a formação imprescindível para a consecução deste trabalho.

Dedicado à minha família, em especial ao meu pai
(in memoriam), à minha mãe e à minha irmã Alice (in memoriam),
exemplos de dedicação, trabalho, dignidade e espírito de
sacrifício.

Raffiniert ist der Herrgott, aber Boshaft Er ist nicht.
(A. Einstein 1879-1955)

Í N D I C E

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - ALUMINA (Fundamentos).....	3
CAPÍTULO 3 - ALUMINA ATR.....	11
3.1 Fundamentos gerais da aluminotermia.....	11
3.2 Aluminotermia de nióbio.....	15
CAPÍTULO 4 - ALUMINA ATR-Nb.....	23
4.1 Morfologia da escória ATR-Nb.....	23
4.2 Composição química.....	24
4.3 Preparação de pó e calcinação.....	24
4.4 Caracterização por difração de raios X.....	25
4.4.1 Fundamentos.....	25
4.4.2 Resultados e discussão.....	32
CAPÍTULO 5 - SINTERIZAÇÃO.....	44
5.1 Conceitos.....	44
5.2 Métodos e técnicas.....	48
5.2.1 Conformação do pó.....	50
5.2.2 Secagem.....	53
5.2.3 Queima.....	53
CAPÍTULO 6 - CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTERIZADO.....	60
6.1 Coloração.....	60
6.2 Microscopia ótica.....	62
6.3 Densidade volumétrica.....	62
6.4 Análise ultrasônica.....	74
6.5 Difratomia de raios X.....	79
CAPÍTULO 7 - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS USANDO DIVERSAS TÉCNICAS.....	96
CAPÍTULO 8 - CONCLUSÃO.....	98
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
BIBLIOGRAFIA.....	100

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A alumina (sesquióxido de alumínio) é muito abundante na natureza, em sua maior parte na forma de hidróxidos impuros (1). Estes hidróxidos são os principais componentes dos bauxitos e lateritos (1). A partir do bauxito é produzida a maior parte do alumínio e da alumina, pelo processo Bayer. A alumina, especialmente a fase α , encontra larga aplicação devido às suas propriedades mecânicas (por exemplo, alta dureza), químicas (resistência a maioria dos reagentes químicos), elétricas (alta resistividade elétrica), térmicas (alta temperatura de fusão). Em sua forma pura ou como componente principal de misturas a alumina é empregada no revestimento de fornos, na confecção de cadinhos, substratos de circuitos impressos (2), velas de ignição, ferramentas de corte, suportes catalíticos em sistemas de exaustão automotivos (2), e outros produtos.

Por outro lado, uma das técnicas de produção de nióbio metálico (Nb) é a aluminotermia: óxido de nióbio reage com alumínio, resultando em nióbio metálico e escória. As análises químicas indicam que esta escória é constituída em sua maior parte por alumina. Neste trabalho denominamos esta escória como alumina ATR ou escória ATR (AluminoThermic Reduction). O reaproveitamento desta escória já tinha sido proposto por Wilhelm et al. (3) como revestimento do forno de aluminotermia. Ribeiro e Pinatti (4) e, principalmente Pinatti et al. (5), relatam sobre o aproveitamento deste material no revestimento de fornos. Uma melhor utilização desta alumina ATR como material cerâmico requer sua caracterização quanto às propriedades físicas (p. ex.: dureza, condutividade elétrica, densidade) e químicas (composição de fases, impurezas presentes).

Este trabalho pretendeu contribuir na caracterização desta escória ATR, quanto a sua composição de fases por difratometria de raios X, e a preparação e caracterização de peças sinterizadas a partir desta mesma escória, tratada ou não. Na sinterização, além da queima no ar, foi utilizada uma técnica pouco comum em Cerâmica, ou seja, a queima no vácuo. Estas peças queimadas foram caracterizadas por difratometria de raios X, análise ultrasônica, microscopia ótica e medidas suas densidades. Resultou destas medidas experimentais a constatação da alta concentração de alumina (especialmente na fase α) na escória ATR de nióbio, a possibilidade da queima no vácuo desta alumina, e a transformação da escória ATR em alumina α , com tratamentos adequados.

CAPÍTULO 2

ALUMINA (Fundamentos)

Alumina é o nome pelo qual é conhecido o óxido de alumínio, Al_2O_3 . Este composto é apenas um dos inúmeros óxidos e hidróxidos de alumínio. A Tabela 1 fornece uma visão da diversidade destes compostos, e também a variação da nomenclatura dos mesmos. Voltando ao óxido de alumínio, em 1798 Greville (7) descreveu um mineral proveniente da Índia, de composição Al_2O_3 , cujo nome em sânscrito era kuruvinda (8). A partir deste nome temos coríndon (8), outra denominação da alumina.

Betejtin (9) relaciona as seguintes variedades polimórficas de Al_2O_3 :

i. α - Al_2O_3 , trigonal (hexagonal romboedral), a fase mais estável na natureza, formada em um amplo intervalo de temperaturas (500 - 1500°C);

ii. β - Al_2O_3 , estrutura hexagonal, estável a temperaturas muito altas. A alumina α se transforma em alumina β a temperaturas entre 1500 a 1800°C. Esta transformação ocorre quando alumina fundida é resfriada muito lentamente;

iii. γ - Al_2O_3 , estrutura cúbica, sintetizada aquecendo abaixo de 950°C a böhmita ($AlOOH$). Instável a temperaturas mais altas, transformando-se em alumina α .

A maior parte da alumina comercial é produzida pela transformação do bauxito pelo processo Bayer. O bauxito é uma rocha constituída essencialmente de hidróxidos de alumínio (diásporo, gibbsita, böhmita e bauxitita) de mistura com argilas, hidróxidos de ferro, fosfatos de alumínio, etc. (10), e que antes era considerada espécie mineral (8), sendo assim muito frequente a terminologia bauxita.

É ilustrativo reproduzir um esquema da transformação

TABELA 1 - Comparação de nomenclaturas de Óxidos e hidróxidos de alumínio. Adaptado de Wefers & Bell (6).

Simpósio		ALCOA	Haber	Weiser & Milligan	Outros
Trihidróxidos de alumínio	GIBBSITA ou HIDRARGILITA	α -TRIHIDRATO DE ALUMINA	série γ	γ -TRIHIDRATO DE ALUMINA	Hidróxido de alumínio Ácido orto-alumínico
	BAYERITA	β -TRIHIDRATO DE ALUMINA		α -TRIHIDRATO DE ALUMINA	Hidróxido de alumínio Dihidrato de bauxito
	NORDSTRANDITA				Randomita Bayerita II
Hidróxidos de Al_2O_3	BOEHMITA	α -MONOHIDRATO DE ALUMINA	série α	γ -MONOHIDRATO DE ALUMINA	Bauxito
	DIÁSPORO	β -MONOHIDRATO DE ALUMINA		α -MONOHIDRATO DE ALUMINA	Ácido meta-alumínico
CORÍNDON		ALUMINA α		ALUMINA α	

EUA	Alemanha	Inglaterra	França	
ALCOA	Simpósio	Day & Rooksby	Thibon	PECHINEY
γ (gama)	γ (gama)	δ (delta)	γ (gama)	γ (gama)
δ (delta)	δ (delta)	$\delta + \theta$ (delta+teta)	δ (delta)	δ (delta)
η (eta)	η (eta)	γ (gama)	η (eta)	η (eta)
θ (teta)		θ (teta)	θ (teta)	θ (teta)
χ (chi)	χ (chi)	$\chi + \gamma$ (chi+gama)	χ (chi)	$\chi + \gamma$ (chi+gama)
κ (kapa)	κ (kapa)	$\kappa + \theta$ (kapa+teta)	κ (kapa)	$\kappa + \delta$ (kapa+delta)
ι (iota)				ρ (ro)

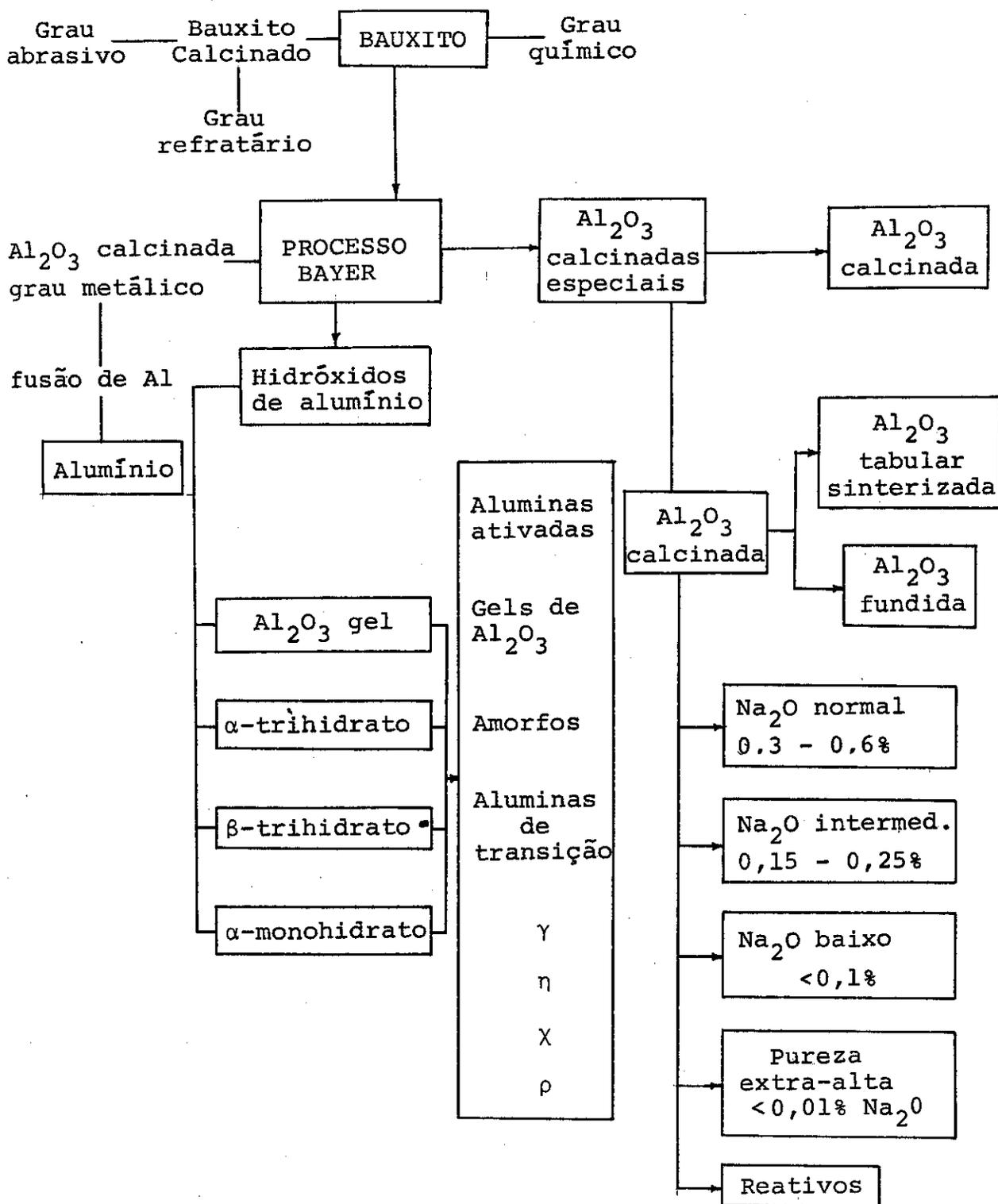


FIGURA 1 - Esquema da produção de compostos de alumínio pelo processo Bayer (12)

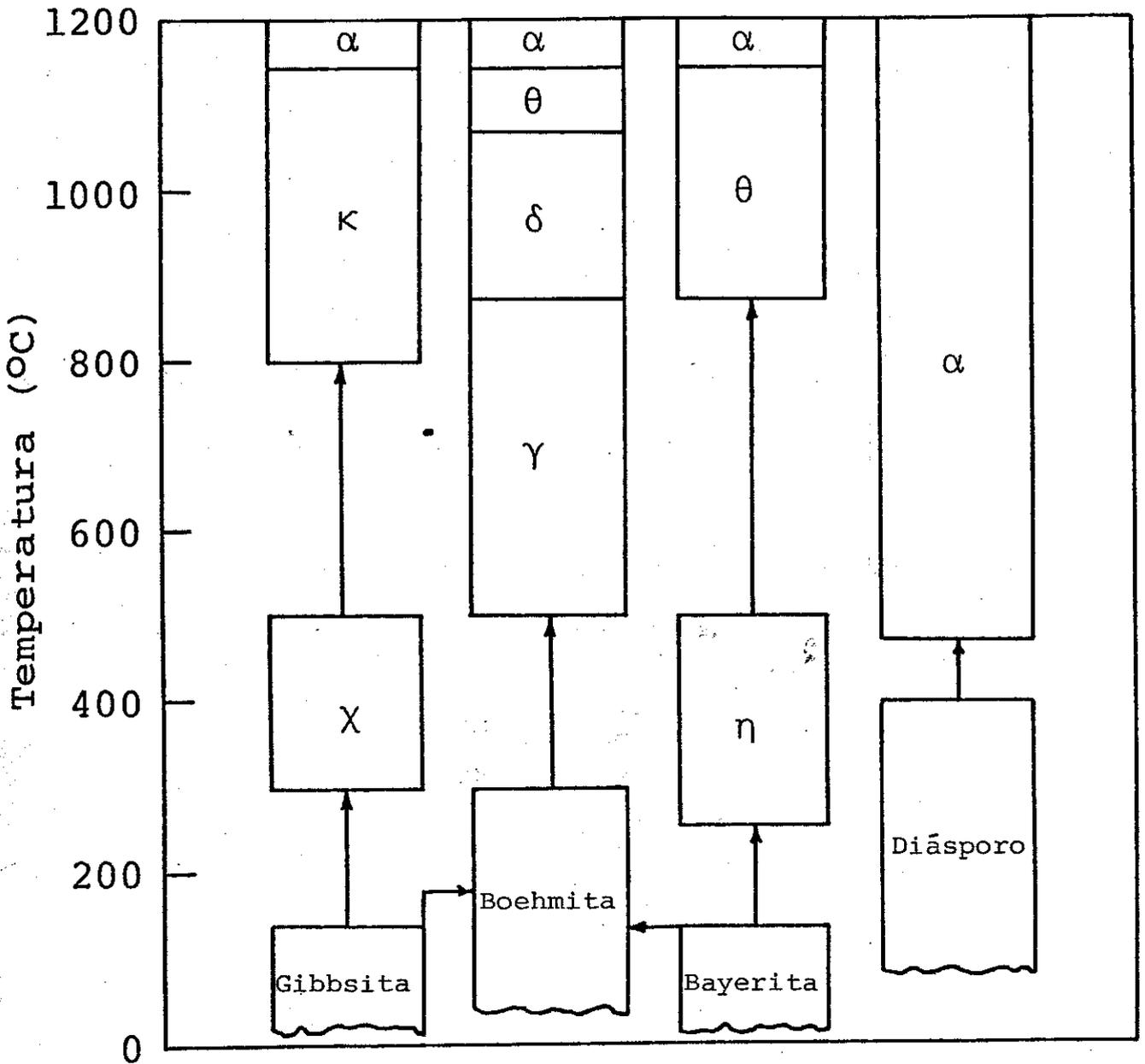


FIGURA 2 - Transformação térmica de hidróxidos de alumínio em alumina α (6)

razão molar H_2O/Al_2O_3

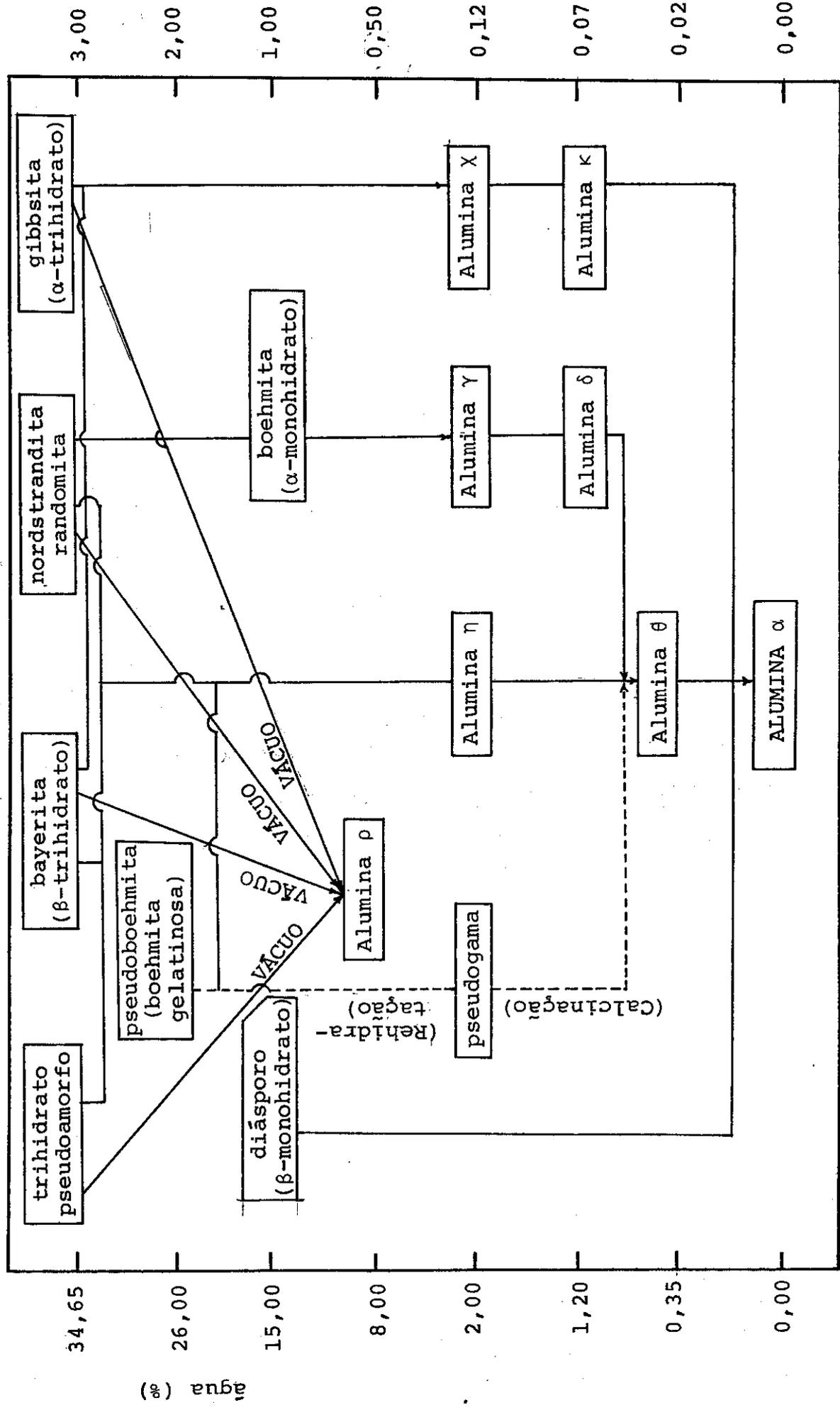


FIGURA 3 - Transformação em alumina α por desidratação (13)

do bauxito em hidróxidos, óxidos e alumínio metálico pelo processo Bayer (Figura 1). Como pode ser visto nesta Figura 1, existe uma grande variedade de compostos produzidos a partir do bauxito. MacZura et al. (11 e 12) citam o composto β -alumina (fórmula química: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, contendo uma parte considerável dos 0,3 a 0,6% de Na_2O existente na alumina Bayer), que não deve ser confundido com a $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ referida por Betejtin (9).

Os hidróxidos de alumínio e outras fases do Al_2O_3 se transformam em alumina α por tratamento térmico e perda de água, conforme as Figuras 2 e 3.

Esta alumina α tem propriedades físicas e químicas que a tornam valiosa para aplicações tanto em Ciência como em Tecnologia:

TABELA 2 - Dureza

escala Mohs:	
diamante	10
alumina	9

escala Knoop: (adaptado de Koenig (14))	
diamante	7 000
BN cúbico	7 000
SiC	2 500
alumina	2 000
quartzo	800
vidros	300 a 500

escala Vickers: (adaptado de Metcalfe (15))	
Al_2O_3	3 000
TiC	3 000
TiB_2	4 200

TABELA 3 - Resistência química do Al_2O_3 (Samsonov (16))

Reagente	Temperatura (°C)	Reação
Nitrogênio	1 700	reage na presença de carbono formando nitreto de alumínio
Água	-	insolúvel
Hidrogênio, monóxido de carbono, hidrocarbonetos	até 1 800	nenhuma reação
Silício	1 800	aquecimento no vácuo produz a reação: $Al_2O_3 + 2Si = 2SiO + Al_2O$
Enxôfre, fósforo, arsênico, e seus compostos	1 000	nenhuma reação
Carbono	2 000	reage formando Al_4C_3
Pirosulfato de potássio	-	reage na fusão
Ácidos e alcalinos	-	insolúvel
Alcalinos (fundidos)	-	reage formando aluminatos

TABELA 4 - Densidade (g/cm^3)

4,02	Branco (8)
3,95 - 4,10	Betejtin (9)
3,98	MacZura et al. (12)
3,97	Samsonov (16)
3,9 - 4,1	Leinz e Souza Campos (17) Kuzin & Egorov (18) Vasiliev et al. (19)
3,96 - 4,01	Schumann (20)

TABELA 5 - Propriedades térmicas

ponto de fusão	ponto de ebulição	
2326 K	-	MacZura et al. (12)
(2319,7±8) K	3253 °C	Samsonov (16)
(2015±15) °C	-	Geller & Yavorsky (21)
-	(2980±60) °C	extrapolação de Ruff & Kenschak (22)

Segundo Schneider & McDaniel (23) o ambiente influi no ponto de fusão da alumina α , mostrando que o valor mais alto de ponto de fusão foi obtido no vácuo.

Wefers & Bell (6) dizem que a α - Al_2O_3 tem sido recomendada como um padrão calorimétrico. Buyco (24) fez uma revisão dos valores experimentais de calor específico, e fornece uma relação dos mesmos, entre 5 a 2 500K. Furukawa et al. (25) determinaram calores específicos entre 13 a 1 170K, e calcularam valores de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para o intervalo 0 a 1 200K. Banashek (26) publicou dados de entalpia para temperaturas de 1 290 a 1 673K.

CAPÍTULO 3

ALUMINA ATR

3.1 Fundamentos gerais da aluminotermia

No processo de redução metalotérmica o silício, o alumínio, e as vezes também o magnésio, são empregados como agentes redutores para produção de metais com baixo teor de carbono (27). A redução por alumínio (conhecida internacionalmente por ATR - AluminoThermic Reduction) está tendo um emprego crescente na produção de metais e ligas. A Tabela 6 fornece apenas as reações de produção de metais refratários e ligas de ferro e níquel. A redução aluminotérmica é mais exotérmica do que a redução por silício, e sob certas condições é autogênica, isto é, a reação ocorre fornecendo apenas a energia de ativação à mistura de óxido e pó de alumínio, frios. Mas, em geral, o calor de reação é insuficiente para a fusão e separação do metal (ou liga) reduzido e da escória. É necessário agora introduzir certos fundamentos teóricos (Kubashevski et al. (28) e Machado (29)):

uma reação aluminotérmica genérica pode ser escrita (sem balanceamento estequiométrico):



onde M é o metal a ser produzido. No equilíbrio a energia livre desta reação está relacionada com as atividades de reagentes e produtos pela Equação 1:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\{AlO\} \cdot \{M\}}{\{MO\} \cdot \{Al\}} \right) \quad \text{Equação 1}$$

onde $\{AlO\} \cdot \{M\} / \{MO\} \cdot \{Al\} = K$, constante de equilíbrio. Da equação 1 temos:

TABELA 6 - Reações ATR (5)

A. Metais refratários e ligas

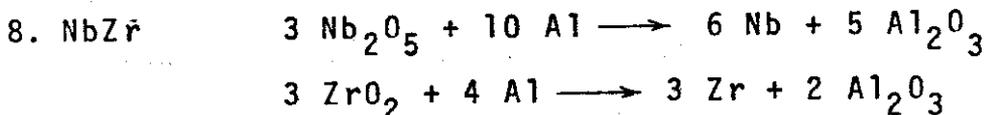
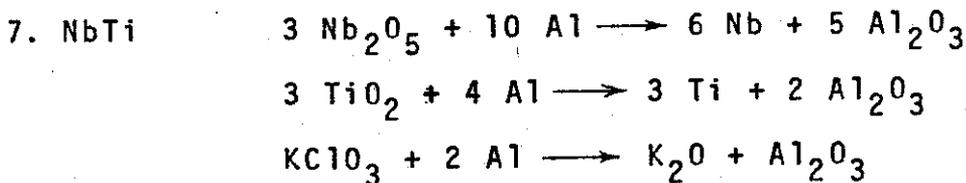
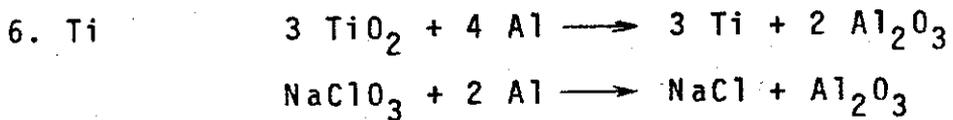
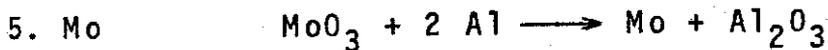
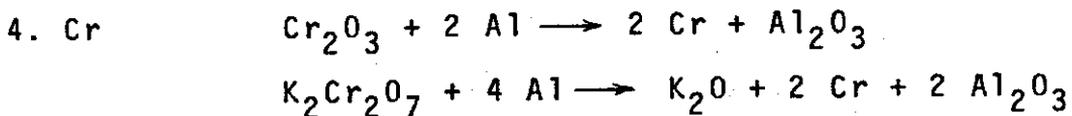
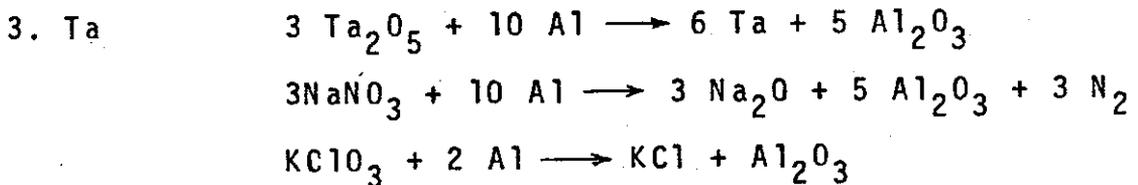
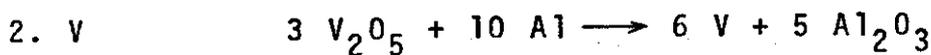
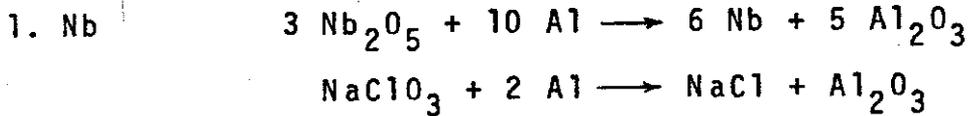
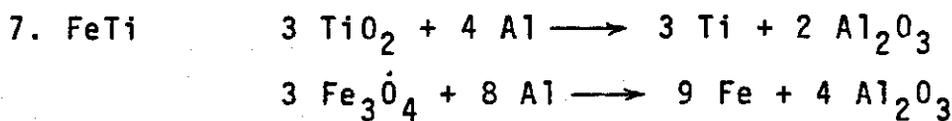
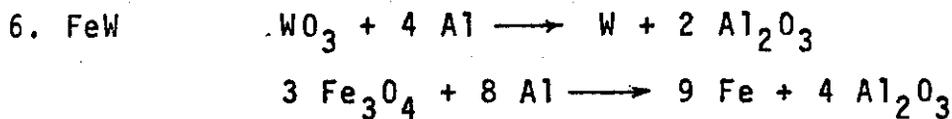
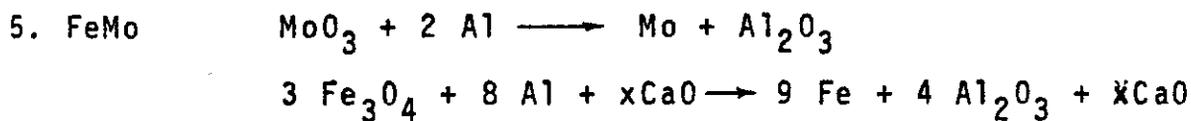
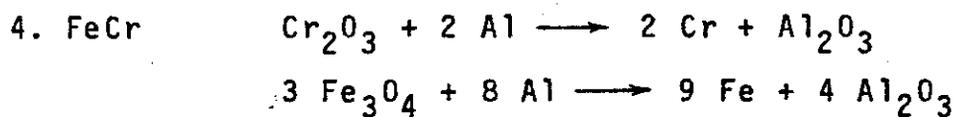
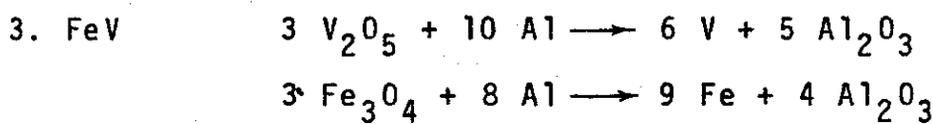
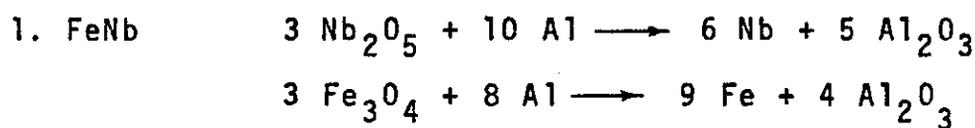


TABELA 6 - Reações ATR (cont.)

B. Ligas de ferro e níquel



$$\frac{\{Al\}}{\{M\}} = \frac{\exp(\Delta G^0/R \cdot T)}{\{MO\}/\{AlO\}}$$

Equação 2

A Figura 4 esquematiza o gráfico de $\{Al\}/\{M\}$ em função de $\{MO\}/\{AlO\}$.

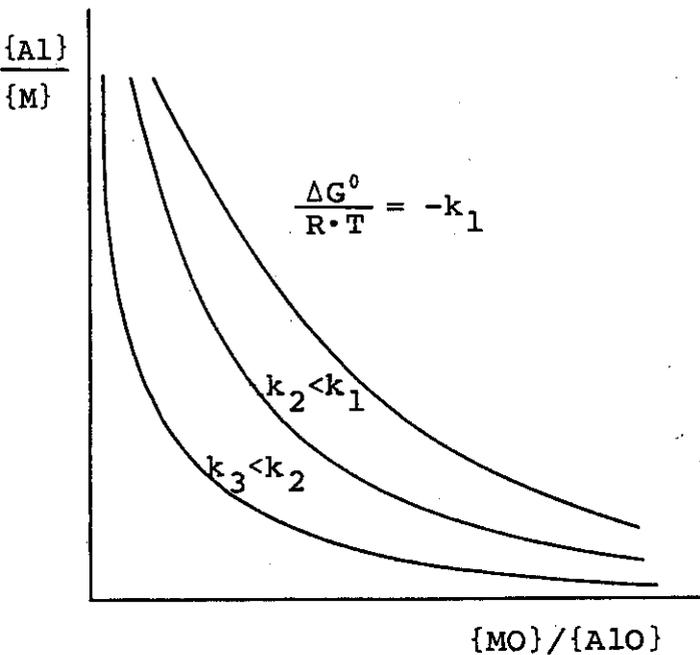


FIGURA 4 - Gráfico de $\{Al\}/\{M\}$ em função de $\{MO\}/\{AlO\}$ (adaptado de Machado (29)).

Na produção do metal reduzido M devemos ter a menor contaminação possível daquele pelo redutor Al. Esta contaminação é função direta da razão $\{Al\}/\{M\}$, assim a máxima redução da contaminação é obtida quando (vendo a Figura 4):

- i. a energia livre ΔG^0 é a mais negativa possível, o que pela Equação 1 significa muito maior afinidade do alumínio com o oxigênio do que o metal M;
- ii. a temperatura é baixa, mas suficiente para fusão do AlO (escória) e do metal M;
- iii. a razão $\{MO\}/\{AlO\}$ é grande, isto é, diminuir a atividade do AlO na escória, adicionando a esta um óxido escoriificante.

É necessário saber se o calor desenvolvido na alumínio termia é suficiente para a fusão do metal e da escória, ocasionando a separação das duas fases por diferença de densidade. Para isso calcula-se a diferença de entalpia ΔH^0 da redução alumi

notérmica. Para a aluminotermia é suficiente o cálculo simplificado:

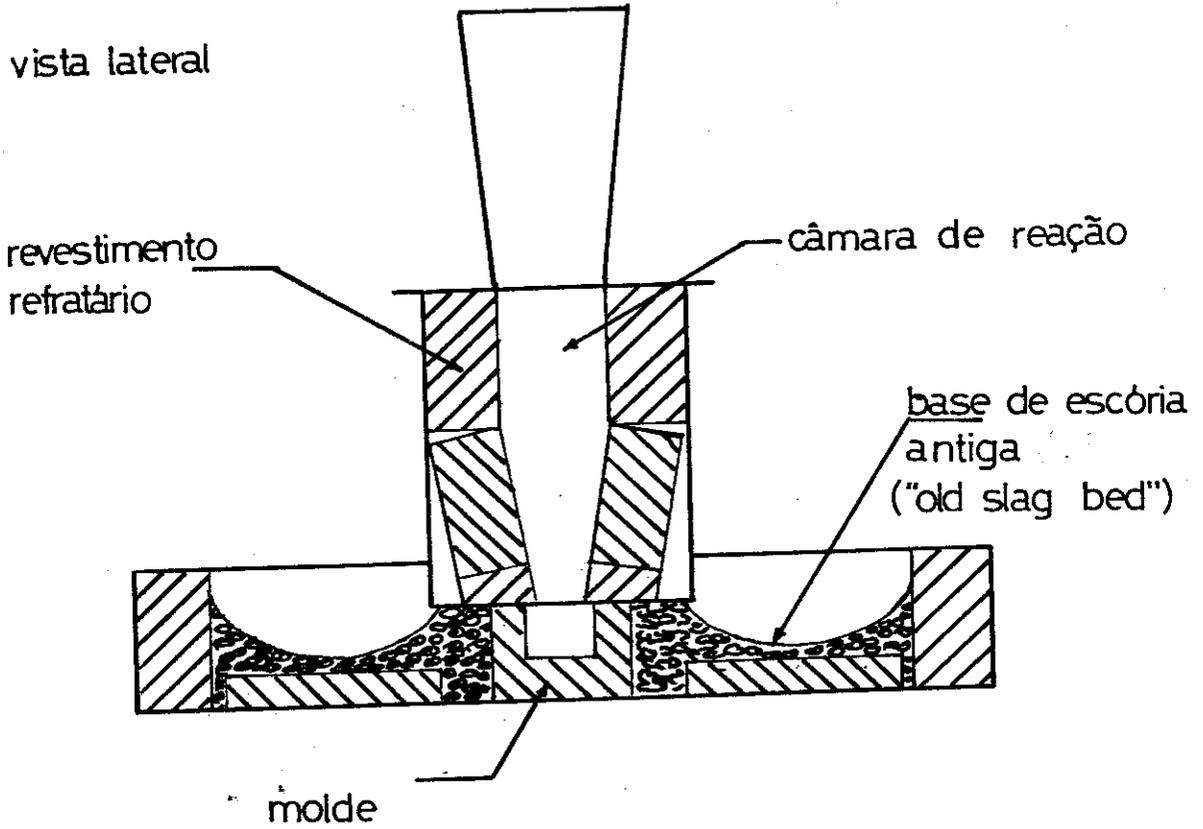
$$\frac{\Delta H^0}{m_M + m_{AlO}} \text{ (cal/g)} \quad \text{Equação 3}$$

onde m_M - massa do metal M reduzido e m_{AlO} - massa da escória (óxido de alumínio). Se o quociente acima tiver um valor entre 550 e 1 100cal/g a redução é controlada, sem necessidade de fornecimento externo de calor. Abaixo de 550cal/g o calor desenvolvido é insuficiente para fundir e separar os produtos, sendo necessário o fornecimento externo de calor.

3.2 Aluminotermia de nióbio

A redução aluminotérmica que interessa a este estudo é a da produção de nióbio (reação A.1 da Tabela 6). Wilhelm et al. (3) citam os trabalhos de Goldschmidt (30), Von Bolton (31) e Mondolfo (32), que obtiveram nióbio metálico com diferentes graus de pureza por redução aluminotérmica do óxido de nióbio (Nb_2O_5). Na planta-piloto da Fundação de Tecnologia Industrial (FTI) em Lorena, SP, realiza-se a redução aluminotérmica do óxido de nióbio (além de outros óxidos para produção de metais e ligas) em um forno esquematizado na Figura 5: o Nb_2O_5 em pó é homogeneizado com alumínio em pó e colocado na câmara de reação. Fornece-se energia de ativação à mistura Nb_2O_5+Al , e ocorre a redução do Nb_2O_5 , com desenvolvimento de calor suficiente para a fusão e separação do nióbio metálico e da escória (essencialmente óxido de alumínio). As fotos (Figuras 6 e 7) possibilitam ter uma boa idéia da rapidez (menos de 10 minutos da ativação à extinção da chama) e alta quantidade de calor da reação. Na Figura 6a a reação está no seu início, logo após a ignição. As Figuras 6b e 6c mostram a reação aluminotérmica em pleno de-

(a) vista lateral



(b) vista superior

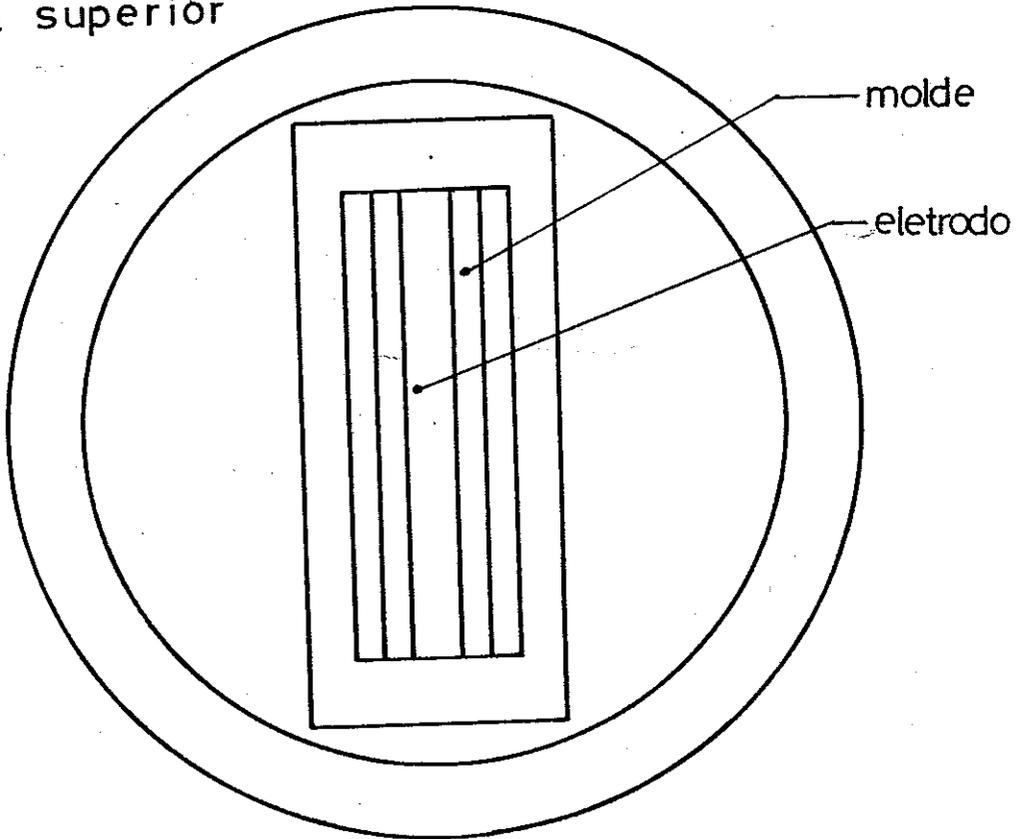


FIGURA 5 - Forno de aluminotermia (5)

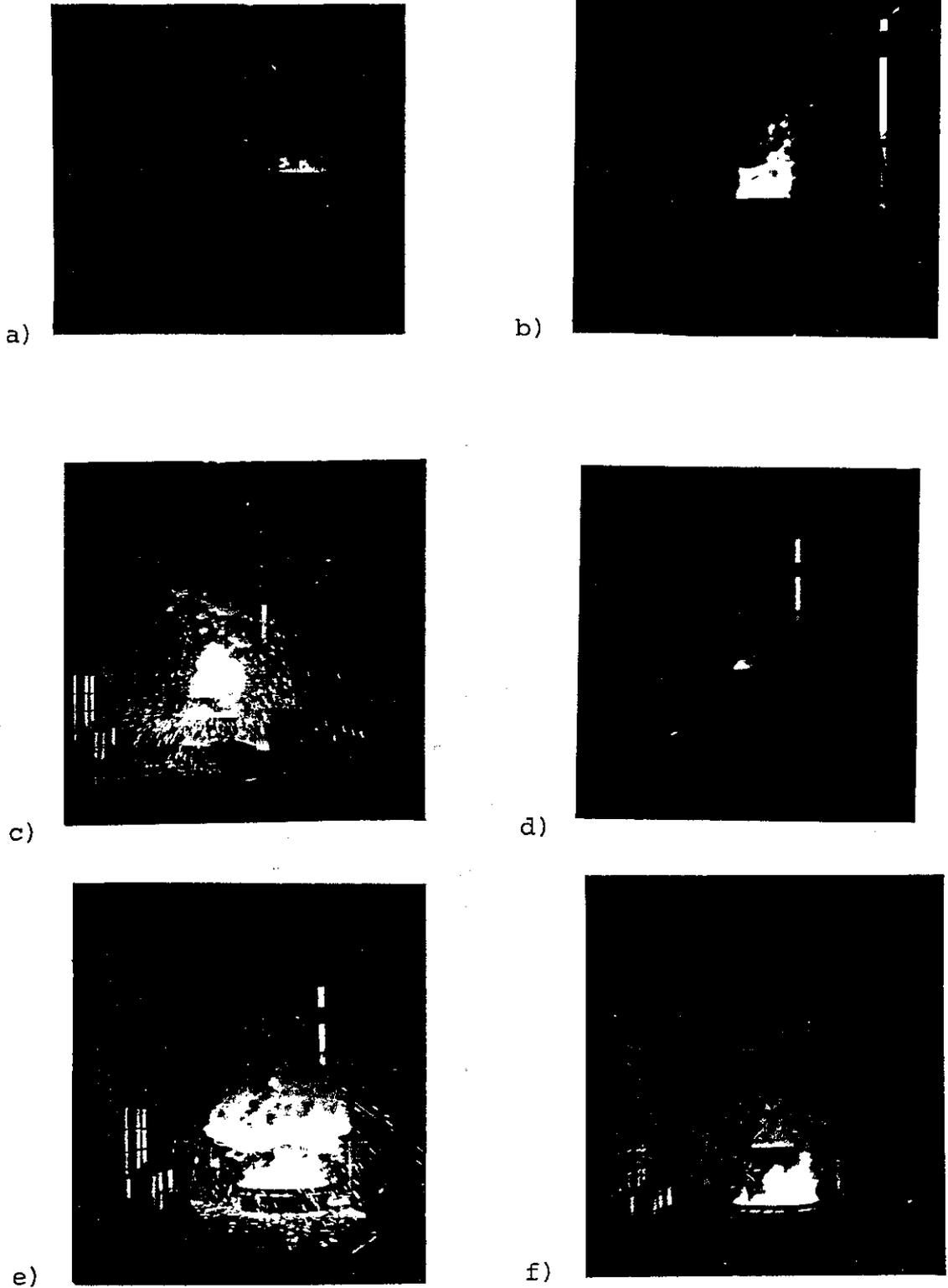


FIGURA 6 - Aluminotermia de nióbio

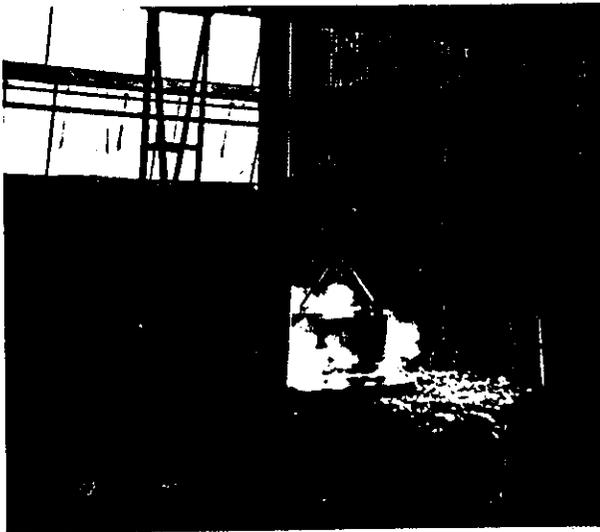
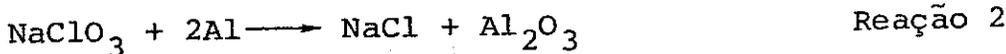
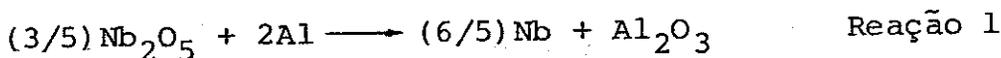


FIGURA 7 - Aluminotermia de nióbio
(detalhe do guincho para suspensão
da câmara de combustão)

envolvimento, com grande radiação térmica e luminosa, enquanto que em 6d a reação está quase completa, próxima do seu término. Sendo o nióbio metálico mais denso ($8,4 \text{ g/cm}^3$ - Samsonov (16)), este deposita-se no molde, formando um bloco que é o eletrodo a ser colocado no forno de feixe eletrônico ("electronbeam"), para purificação do nióbio. O revestimento refratário da câmara de reação é feito de blocos de alumina proveniente da redução aluminotérmica. Para a purificação no forno de feixe eletrônico é necessário que o eletrodo de nióbio seja separado da escória. Isto é feito levantando a câmara de reação ao término da redução (Figuras 6e e 6f) de modo a fazer escorrer a escória fundida sobre a base de escória antiga ("old slag bed"). Nas Figuras 6f, e principalmente 7, podemos ver o sistema de guincho com ponte rolante, necessário para erguer a câmara de reação. Segundo Ribeiro e Pinatti (4) há perdas de calor devido à geometria do forno de aluminotermia. Por causa destas perdas há necessidade de fornecimento externo de calor, no caso por meio de um "heater booster", o NaClO_3 . Reproduzindo os cálculos de (4) temos:

modificando as equações químicas para:



A quantidade de calor é:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad \text{Equação 4}$$

Os valores de ΔH_{298}^0 , C_p , pontos de fusão P_f e calores latentes de fusão L_f , dos reagentes e produtos das reações 1 e 2, estão na Tabela 7.

TABELA 7 - Dados termofísicos

	$-\Delta H_{298}^0$ (kcal/mol)	P_f (°C)	L_f (kcal/mol)	C_p (cal/K mol)
Nb_2O_5	455	1460	24,6	$38,76+3,54 \cdot 10^{-3}T-7,32 \cdot 10^5T^{-2}$
Nb	0	2468	7,0	$5,885+0,81 \cdot 10^{-3}T-2,2 \cdot 10^5T^{-2}$
Al_2O_3	400	2050	26,0	$25,48+4,25 \cdot 10^{-3}T-6,82 \cdot 10^5T^{-2}$ {34,62}
Al	0	659	2,5	$4,94+2,96 \cdot 10^{-3}T$ {7,0}
$NaClO_3$	85,73			
NaCl	98,60	801	6,7	$10,98+3,90 \cdot 10^{-3}T$ {16,0}

Uma redução típica tem as seguintes massas de reagentes e produtos:

TABELA 8 - Massas de reagentes e produtos

REAÇÃO	Nb_2O_5	Al	$NaClO_3$	Nb	Al (5%)	Al_2O_3	NaCl
1	kg	63,00	21,32		44,00	2,88	40,26
	Mols	236,84	789,63		473,12	106,67	394,74
2	kg		0,76	1,5		1,44	0,82
	Mols		28,15	14,08		14,11	14,02

Agora, usando os valores das Tabelas 7 e 8, podemos calcular os ΔH_{298}^0 para as reações 1 e 2:

reação 1:

$$\Delta H_{298}^0 = 394,74 \cdot \Delta H_{298}^0(Al_2O_3) + 473,12 \cdot \Delta H_{298}^0(Nb) - 236,84 \cdot \Delta H_{298}^0(Nb_2O_5) - 789,63 \cdot \Delta H_{298}^0(Al) = -157896 - 0 + 107762 + 0 = -50134,00 \text{ kcal}$$

reação 2:

$$\Delta H_{298}^0 = 14,11 \cdot \Delta H_{298}^0(Al_2O_3) + 14,02 \cdot \Delta H_{298}^0(NaCl) - 14,08 \cdot \Delta H_{298}^0(NaClO_3) - 28,15 \cdot \Delta H_{298}^0(Al) = -5644 - 1382 + 1207 + 0 = -5819,00 \text{ kcal}$$

O cálculo da integral $\int_{298}^0 \Delta C_p dT$ não é exato por não existirem valores tabelados para as altas temperaturas atingidas na aluminotermia (ponto de fusão do nióbio: $2\ 468 \pm 10^\circ\text{C}$ - Fairbrother (33)) e também por não existirem dados para calcular o calor de reação dos vários produtos da reação.

O calor absorvido pelos produtos a temperatura da aluminotermia é:

$$Q = \int_{298}^{T_1} C_p^s dT + L_f + \int_{T_2}^{T_1} C_p^l dT$$

onde C_p^s e C_p^l são os calores específicos para a fase sólida e líquida, respectivamente. Para a liga Nb5%Al, $T_l = 2\ 573\text{K}$.

Para o nióbio: $Q = 15,38 + 7,00 + 0 = 22,38$ kcal/mol

$$Q_t = 22,38 \cdot 473,12 = 10\ 588,00$$
 kcal

Para Al_2O_3 : $Q = 60,88 \cdot 26,0 + 8,66 = 95,54$ kcal/mol

$$Q_t = 39\ 061,00$$
 kcal (ambas as reações, 1 e 2)

Para o alumínio: $Q = 4,29 + 2,5 + 11,49 = 18,27$ kcal/mol

$$Q_t = 1\ 949,00$$
 kcal

Para NaCl: $Q = 10,60 + 6,70 + 10,62 + 40,70 = 68,62$ kcal/mol

$$Q_t = 962,00$$
 kcal

O calor total produzido é de 55 953 kcal e o calor total absorvido é de 52 561 kcal.

Calculando a constante de equilíbrio K (da Equação 1)

temos:

$$K = \frac{\{\text{Al}_2\text{O}_3\}\{\text{Nb}\}}{\{\text{Nb}_2\text{O}_5\}\{\text{Al}\}} \approx \frac{(x_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \cdot (x_{\text{Nb}})^{6/5}}{(x_{\text{Nb}_2\text{O}_5})^{3/5} \cdot (x_{\text{Al}})^2}$$

onde x é a fração molar. Para uma temperatura de reação de 2 573K para obter um eletrodo de Nb5%Al (em peso), os valores das frações molares são:

$$x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 1$$

$$x_{\text{Nb}} = 0,85$$

$$x_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 0,005$$

$$x_{\text{Al}} = 0,15$$

Resultando $K=880$, podemos afirmar que a reação é deslocada total_{mente} para a formação de produtos.

Assim, a adição do NaClO_3 como "heater booster" é necessária para que na redução aluminotérmica os produtos Nb metálico e Al_2O_3 se fundam e se separem. Este é um dado importante para a discussão que se segue agora sobre a escória.

CAPÍTULO 4

ALUMINA ATR-Nb

4.1 Morfologia da escória ATR-Nb

Conforme mencionado anteriormente, a escória fundida da aluminotermia do nióbio flui sobre uma camada de material mais frio ("old slag bed"). A escória se apresenta como um material rochoso, vesiculado, cinzento (de tonalidade variável). É um material relativamente fácil de ser britado e moído. O resfriamento diferencial provoca a separação da escória em camadas distintas: a Figura 8a é o esquema de uma amostra típica de escória e na Figura 8b temos a foto de uma amostra. A camada L-1 teve o resfriamento mais rápido devido ao contato com o leito de escória antiga, e a camada L-3 teve o resfriamento mais lento, por estar isolado térmicamente pelas camadas L-1 e L-2.

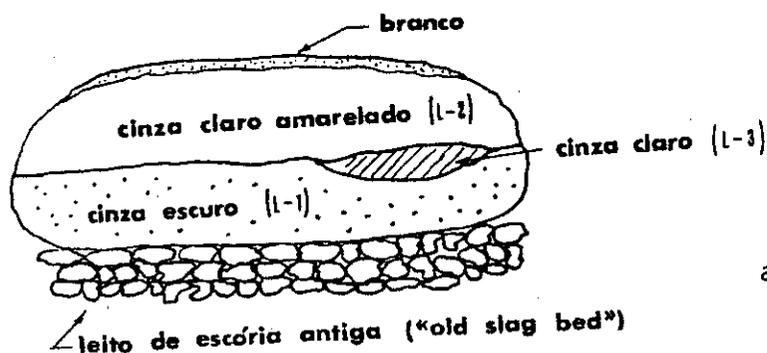


FIGURA 8
Escória ATR

a) esquema de uma amostra típica



b) foto de uma amostra típica

4.2 Composição química

Amostras dos reagentes (óxido de nióbio - Nb_2O_5 , e alumínio - Al) e produtos (escória) foram analisadas quimicamente na Fundação de Tecnologia Industrial (FTI) - Lorena, e os resultados desta análise química estão na Tabela 9:

TABELA 9 - Composição típica do óxido de nióbio, do alumínio e da escória

(% peso)						
	Nb_2O_5/Nb	Al_2O_3/Al	Fe_2O_3/Fe	SiO_2/Si	Na_2O	TiO_2
óxido de nióbio	98,3	0,53	0,05	0,14	0,75	0,04
alumínio		99,8	0,16	0,04		
escória	2,97	96,3	0,04	0,55	0,02	0,11

Como pode-se notar, mais de 96% da escória é constituída por óxido de alumínio e alumínio metálico, e os demais componentes são atacáveis por soluções químicas adequadas, permitindo purificar a escória, aumentando a concentração de óxido de alumínio.

4.3 Preparação de pó e calcinação

Para que o eletrodo de nióbio tenha o maior conteúdo possível de metal e a menor concentração possível de escória, esta é escorrida sobre um leito de escória antiga ("old slag bed") tão logo termine a reação. O contato da escória fundida com material mais frio ("old slag bed") dificulta a transformação da alumina ATR em alumina α . A fase α tem alta dureza enquanto as demais fases são mais frágeis, facilitando a moagem da escória. Na FTI-Lorena a escória foi moída inicialmente em moinho de bola por 4 horas a seco. A seguir foi colocada em moinho epicicloidal (planetário) por 3 horas de moagem úmida.

A análise da granulometria deste pó resultante de duas moagens, feita por Sedigraph* (Figura 9) indica que 100% em peso do pó tem dimensões lineares menores que 25 μm . A transformação em pó (pulverização) da escória de aluminotermia é conveniente se efetuarmos a lixiviação e calcinação da alumina ATR-Nb, e para a caracterização por difratometria de raios X. Estes dois moinhos (de bola e epicicloidal) são construídos de porcelana de sílica e ágata, respectivamente, inclusive as bolas, o que implica em contaminação da escória por sílica, visto que a alumina α tem dureza 9 e a sílica dureza 7. Esta contaminação foi comprovada pela difratometria de raios X.

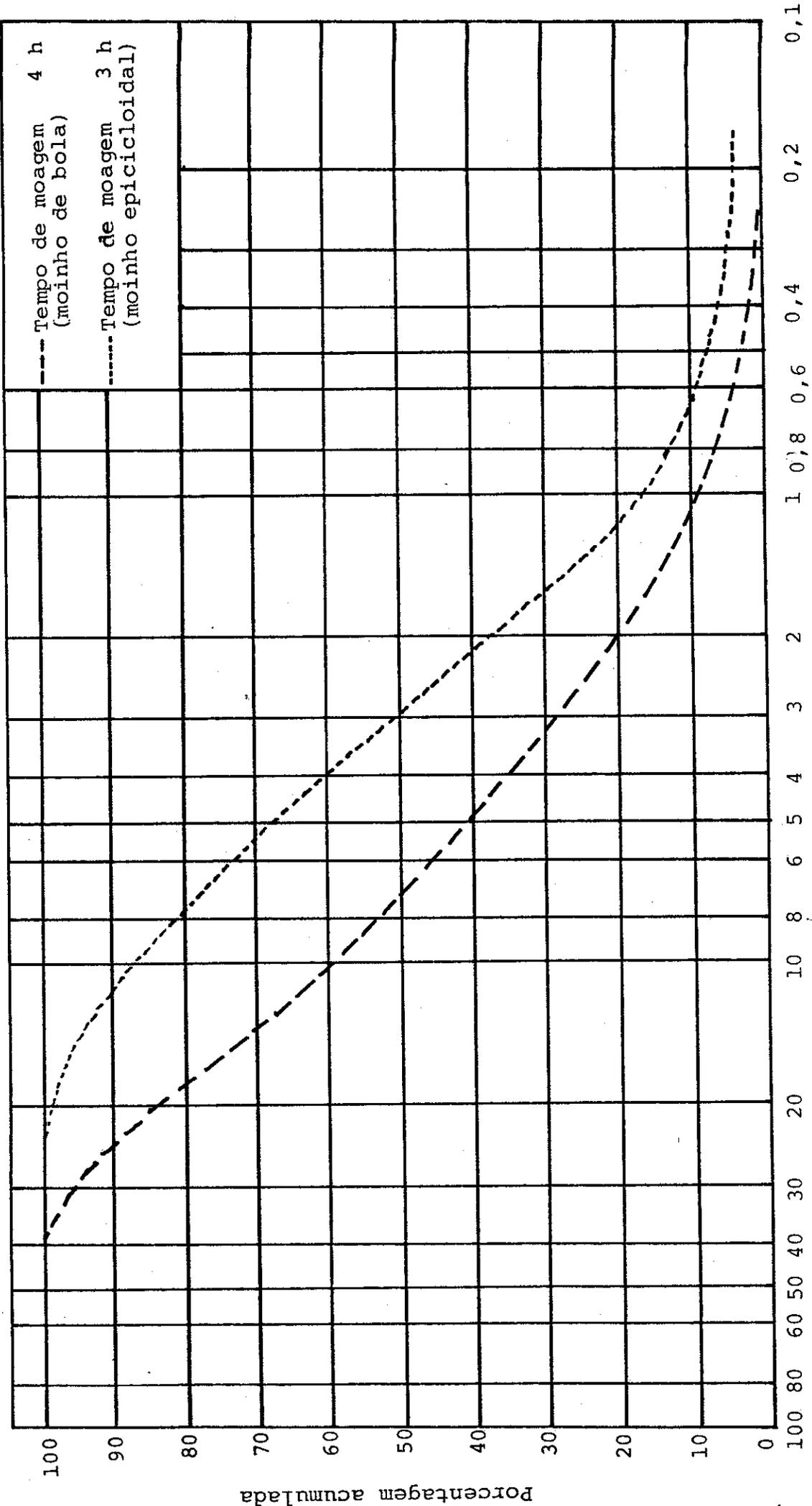
O tratamento da escória com solução HNO_3 30%HF retira o nióbio metálico [34] e pode atacar também outros metais, aumentando a concentração de alumina. A sílica, acima referida, também é removida em grande parte por esta solução, pois nas amostras de pó lixiviadas a análise por difratometria de raios X não apresentou evidências de sílica. Esta alumina apresenta diversas fases cristalográficas, sendo que a fase α , por suas propriedades é a mais desejável do ponto de vista técnico-científico. Segundo a Figura 2 apresentada no Capítulo 2, outras fases da alumina podem ser transformadas em alumina α por meio de tratamento térmico (calcinação no ar) com temperaturas acima de 1 000°C. Conforme foi adiantado, foi feita análise qualitativa e quantitativa das amostras de alumina ATR, por difratometria de raios X, método descrito a seguir.

4.4 Caracterização por difração de raios X

4.4.1 Fundamentos

Em 1912, Max von Laue, supondo que: 1) os cristais

*Sedigraph pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.



Diâmetro esférico equivalente (µm)

FIGURA 9 - Granulometria da alumina ATR (5)

fossem arranjos tridimensionais de átomos ordenados periódicamente com espaçamento regular, e 2) os raios X fossem ondas eletromagnéticas de comprimentos de onda da mesma ordem das distâncias interplanares nos cristais, imaginou ser possível difratar os raios X por meio de cristais. Fazendo experiências para testar esta hipótese, ele conseguiu provar concomitantemente a natureza ondulatória dos raios X e a periodicidade dos arranjos de átomos dentro de um cristal. W. L. Bragg (35) expressou a condição de difração de raios X em uma forma matemática simples:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta \quad \text{Equação 5}$$

onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda dos raios X, θ é o ângulo de incidência dos raios X nos planos atômicos do cristal, planos estes espaçados por uma distância d . A Figura 10 esquematiza a difração de ondas de comprimento λ incidindo com um ângulo θ em planos cristalinos separados pela distância d . Quando λ , θ e d satisfazem a Equação 5 ocorre a difração, emergindo um feixe difratado. Na lei de Bragg está implícita uma limitação para os valores de λ e d , que é:

$$\frac{\lambda}{2 \cdot d} = \text{sen} \theta < 1$$

assim, sendo d da ordem de 1 a 5 Å, λ não pode ser maior do que 10 Å, e reciprocamente se $\lambda = 1,5405$ Å (radiação $\text{CuK}\alpha$, empregada neste trabalho) não podemos ter difração em planos separados por d menor que 0,77 Å.

Partindo da Equação 5 podemos ter um diagrama geométrico útil (Figura 11) empregando o conceito de espaço recíproco:

expressando a lei de Bragg em uma forma adequada:

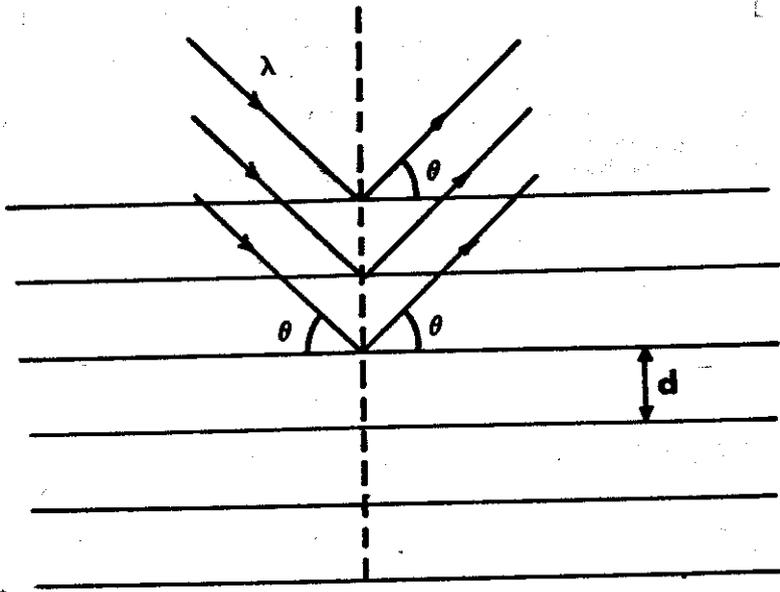


FIGURA 10 - Difração de raios X

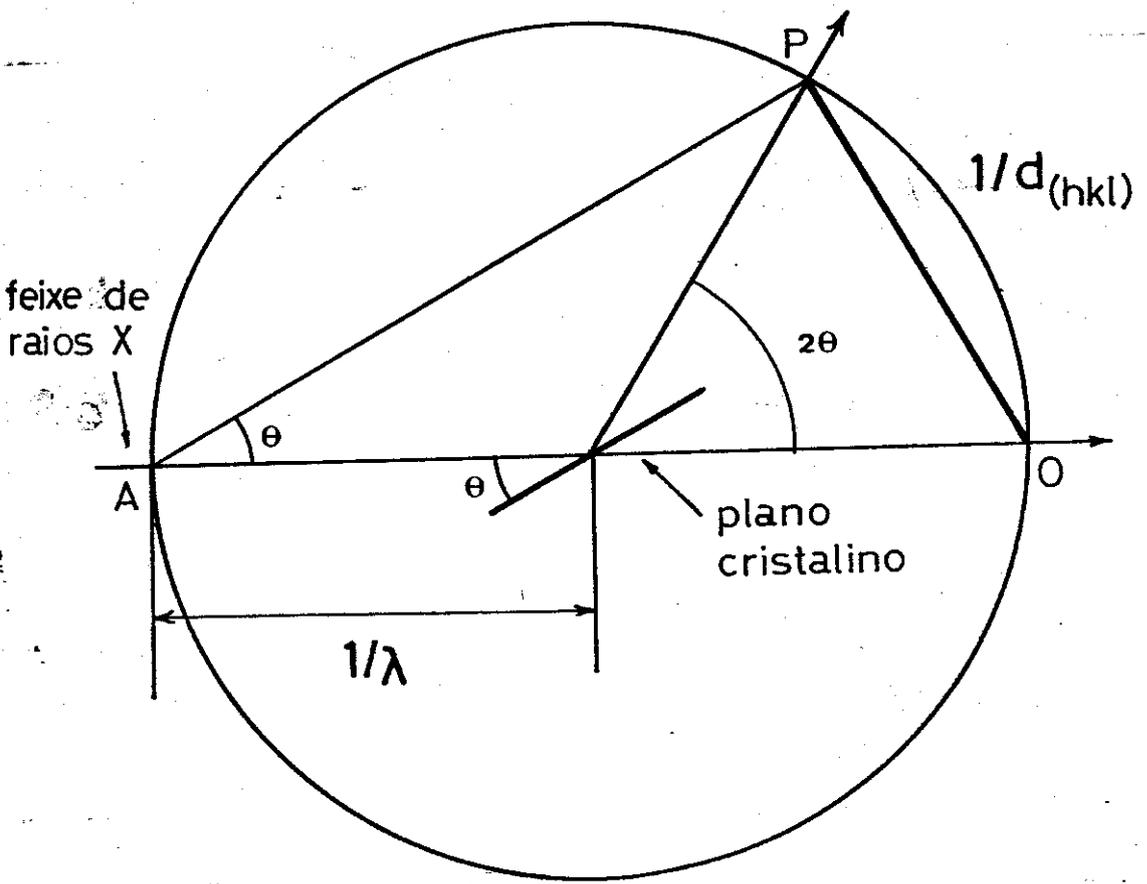


FIGURA 11 - Condição para difração (36)

$$\text{sen}\theta_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2 \cdot d_{(hkl)}} = \frac{\lambda/2}{d_{(hkl)}} = \frac{1/d_{(hkl)}}{2/\lambda} \quad \text{Equação 6}$$

onde a ordem de difração n foi introduzida no índice de Miller (hkl) . Na Figura 11 temos um círculo de diâmetro $2/\lambda$ cujo triângulo inscrito AOP tem $1/d_{(hkl)}$ como cateto oposto ao ângulo θ , de acordo com a Equação 6. A Figura 11 tem a seguinte interpretação física:

o diâmetro AO é a direção do feixe de raios X incidente; a linha AP forma o ângulo θ de Bragg com o feixe incidente e é paralela ao plano cristalino que passa pelo centro C do círculo, difratando os raios X;

OP é normal a AP e ao plano cristalino, medindo $1/d_{(hkl)}$; e θ é o ângulo formado pelas linhas CO e CP (por construção geométrica). Assim, CP é a direção dos raios X difratados pelo plano cristalino em C, que é atingida pelos raios X incidindo em um ângulo θ . A rotação do círculo da Figura 11 produz uma esfera conhecida por esfera de Ewald ou de reflexão (36). Para que haja difração de raios X incidindo em um plano cristalino localizado no centro C da esfera de Ewald (de raio $1/\lambda$) é necessário que um ponto da rede recíproca do cristal se localize na superfície da esfera de Ewald. Nestas intersecções da rede recíproca com a esfera de Ewald a lei de Bragg é satisfeita e o feixe de raios X difratado passa por este ponto P.

Arranjo experimental

O método de difratometria de raios X pode ser esquematicamente representado na Figura 12. O tubo de raios X emite feixes que incidem com um ângulo na amostra. Este ângulo é variável pela rotação da amostra em torno de um eixo perpendicular ao plano do desenho. O feixe difratado é recebido por um

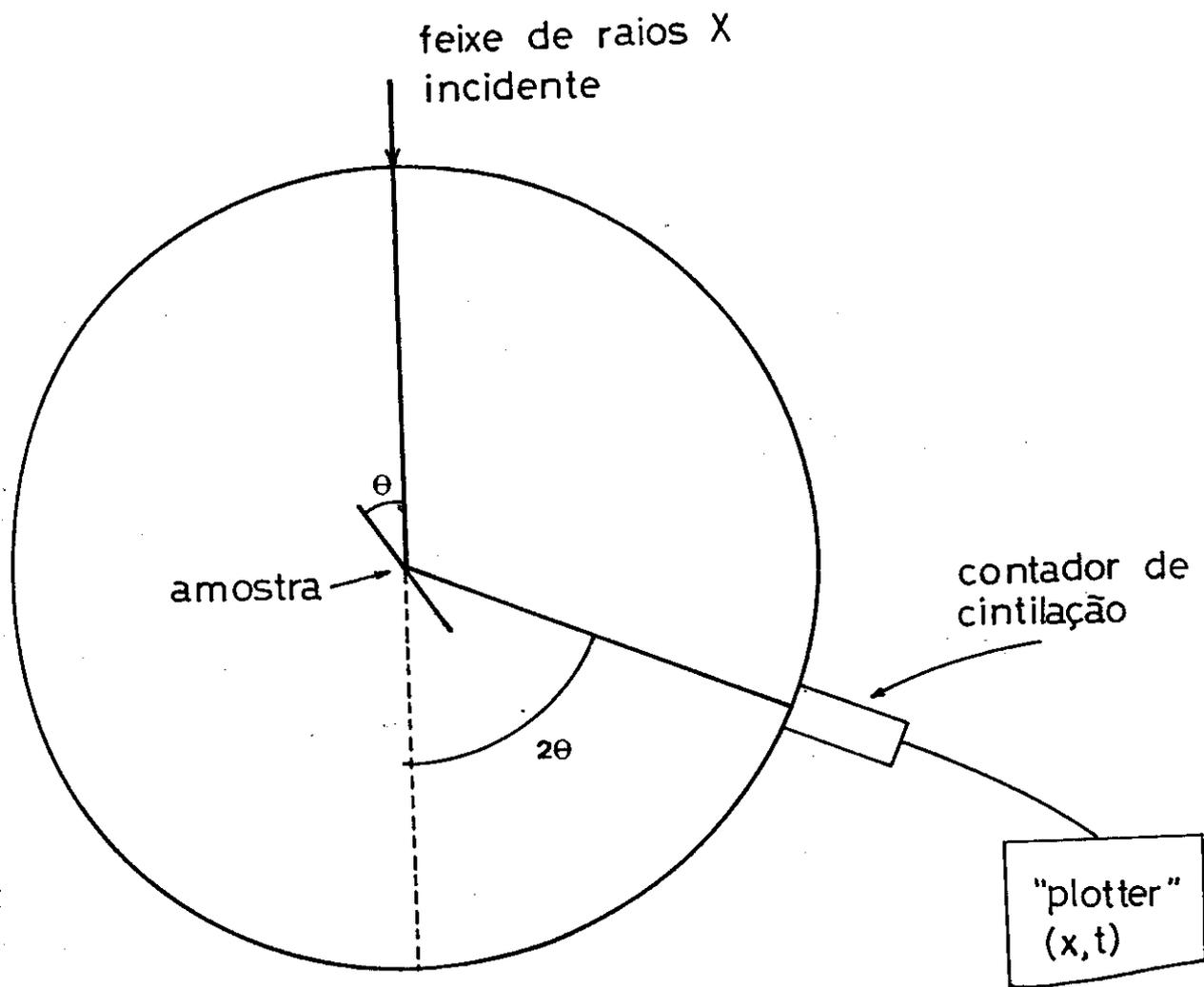


FIGURA 12 - Esquema da difratometria de raios X

contador de cintilação ou contador Geiger-Müller, que é posicionado a um ângulo de 2θ com a direção do feixe incidente de raios X. Durante a varredura sempre se mantém o ângulo $\theta-2\theta$. Os impulsos do contador são amplificados e inseridos em um analisador de altura de pulso devidamente ajustado para a radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$), e os perfis de difração correspondentes são registrados em um "plotter" (x, t).

Todo material possui um padrão típico de difração, seja o material no estado puro ou em uma mistura. Este fato é fundamental para a análise química por difratometria de raios X (37). Além da identificação do material (análise qualitativa), ou materiais, que constituem uma amostra, é possível uma análise quantitativa por meio do padrão de difração. Nesta análise a intensidade de difração de cada constituinte de uma mistura depende da concentração do constituinte na amostra. Em geral a relação entre a intensidade de difração e concentração de um componente em uma mistura não é linear, como Klug & Alexander (38) exemplificam na Figura 13. A fórmula simplificada para a intensidade de uma componente em uma mistura de duas componentes, denotados α e β , pode ser expressa pela relação (Cullity (37) e Klug & Alexander (38)):

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha p}} = \frac{w_{\alpha} (\mu_{\alpha} / \rho_{\alpha})}{w_{\alpha} (\mu_{\alpha} / \rho_{\alpha} - \mu_{\beta} / \rho_{\beta}) + \mu_{\beta} / \rho_{\beta}}$$

onde w_{α} é a fração em peso da componente α , ρ é sua densidade e μ é o coeficiente de absorção linear. $I_{\alpha p}$ é a intensidade da fase α pura.

Na difratometria de pó é importante que o tamanho dos grãos do pó esteja dentro de certos limites. Klug & Alexander (38) mostram um exemplo com quartzo, provando a necessidade do

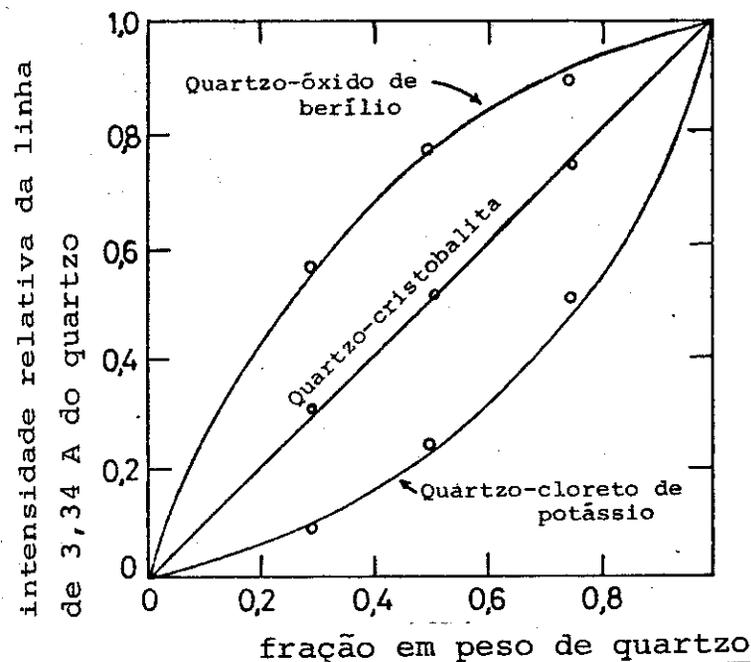


FIGURA 13 - Comparação das curvas teóricas intensidade-concentração (linhas) com medidas experimentais (círculos) para 3 misturas binárias (38).

grão de quartzo ser menor que 15 μm para obter um erro menor que 3%.

Na difração de materiais cristalinos o tipo de estrutura destes influi nas intensidades e ângulos dos perfis de difração de Bragg (isto é, o padrão de difração). Assim, substâncias com a mesma composição química mas diferentes estruturas da rede cristalina apresentam configurações de difração diferentes. Este fato faz com que a difração de raios X seja utilizada não só para identificação química como para determinação, tanto qualitativa como quantitativa, das fases de uma substância.

4.4.2 Resultados e Discussão

A alumina α possui um padrão de difração com 5 picos de intensidade relativa (I/I_0) maior ou igual a 50 (Tabela 10) e a maioria dos picos com I/I_0 maior que 10 se concentram para valores de 2θ entre 25° e 77° , onde θ é o ângulo de Bragg.

Neste trabalho estudamos a transformação em alumina α da alumina ATR-Nb submetida a tratamentos químico e térmico. O tratamento químico (Lixiviação) visa tentar remover metais e óxidos (exceto a alumina) e o tratamento térmico (Calcinação) objetiva transformar outras fases da alumina em alumina α . Para a

TABELA 10 - Espaçamentos d dos planos (hkl) e intensidades relativas I/I_0 , para a alumina alfa (Dados da ASTM)
 2θ calculado para radiação $\text{CuK}\alpha, \lambda = 1,5405 \text{ \AA}$

d(A)	I/I ₁	hkl	2θ	d(A)	I/I ₁	hkl	2θ
3,479	75	012	25,58	1,1382	2	311	85,18
2,552	90	104	35,13	1,1255	6	312	86,37
2,379	40	110	37,78	1,1246	4	128	86,46
2,165	<1	006	41,68	1,0988	8	0.2.10	89,01
2,085	100	113	43,36	1,0831	4	0.0.12	90,66
1,964	2	202	46,18	1,0781	8	134	91,20
1,740	45	024	52,55	1,0426	14	226	95,25
1,601	80	116	57,51	1,0175	2	402	98,40
1,546	4	211	59,76	0,9976	12	1.2.10	101,09
1,514	6	122	61,16	0,9857	<1	1.1.12	102,78
1,510	8	018	61,34	0,9819	4	404	103,34
1,404	30	124	66,54	0,9431	<1	321	109,52
1,374	50	030	68,19	0,9413	<1	1.2.11	109,83
1,337	2	125	70,35	0,9345	4	318	111,02
1,276	4	208	74,26	0,9178	4	229	114,12
1,239	16	1.0.10	76,88	0,9076	14	324	116,13
1,2343	8	119	77,22	0,9052	4	0.1.14	116,62
1,1898	8	220	80,69	0,8991	8	410	117,89
1,1600	<1	306	83,21	0,8884	<1	235	120,23
1,1470	6	223	84,37				

determinação quantitativa da fase α nesta alumina tratada elaboramos uma curva de calibração. Para a alumina Alcoa foi verificada a relação entre concentração e intensidade da difração por meio da curva de calibração da Figura 14. Misturamos alumina Alcoa A-1 não-calcinada, contendo estrutura predominantemente amorfa*, com A-1 calcinada a 1550°C/2h, que consideramos 100% alumina α , nas seguintes proporções de alumina A-1 calcinada: 25%, 50%, 75% e 100%, em peso. A curva de calibração nos permite afirmar que a relação intensidade-concentração para a alumina é linear. A razão I/I_0 foi calculada pela média das razões I/I_0 de cada pico de difração. Este foi o procedimento adotado para o cálculo das porcentagens de concentração através da difratometria de raios X. Na Figura 15 temos os espectros de di-

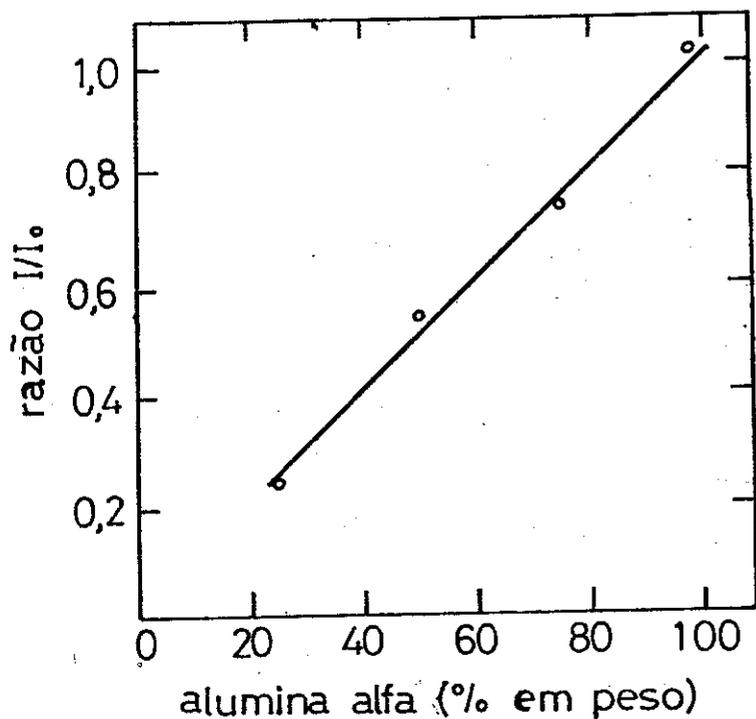


FIGURA 14 - Curva de calibração para misturas binárias de alumina (5).

fração da alumina Alcoa A-1 não-calcinada, comparada com a mesma alumina calcinada a 1280°C e 1550°C.

A partir da diferenciação em camadas da escória ATR no estado "as-fused", iniciamos a caracterização da alumina ATR,

*O resultado foi verificado por difratometria de raios X.

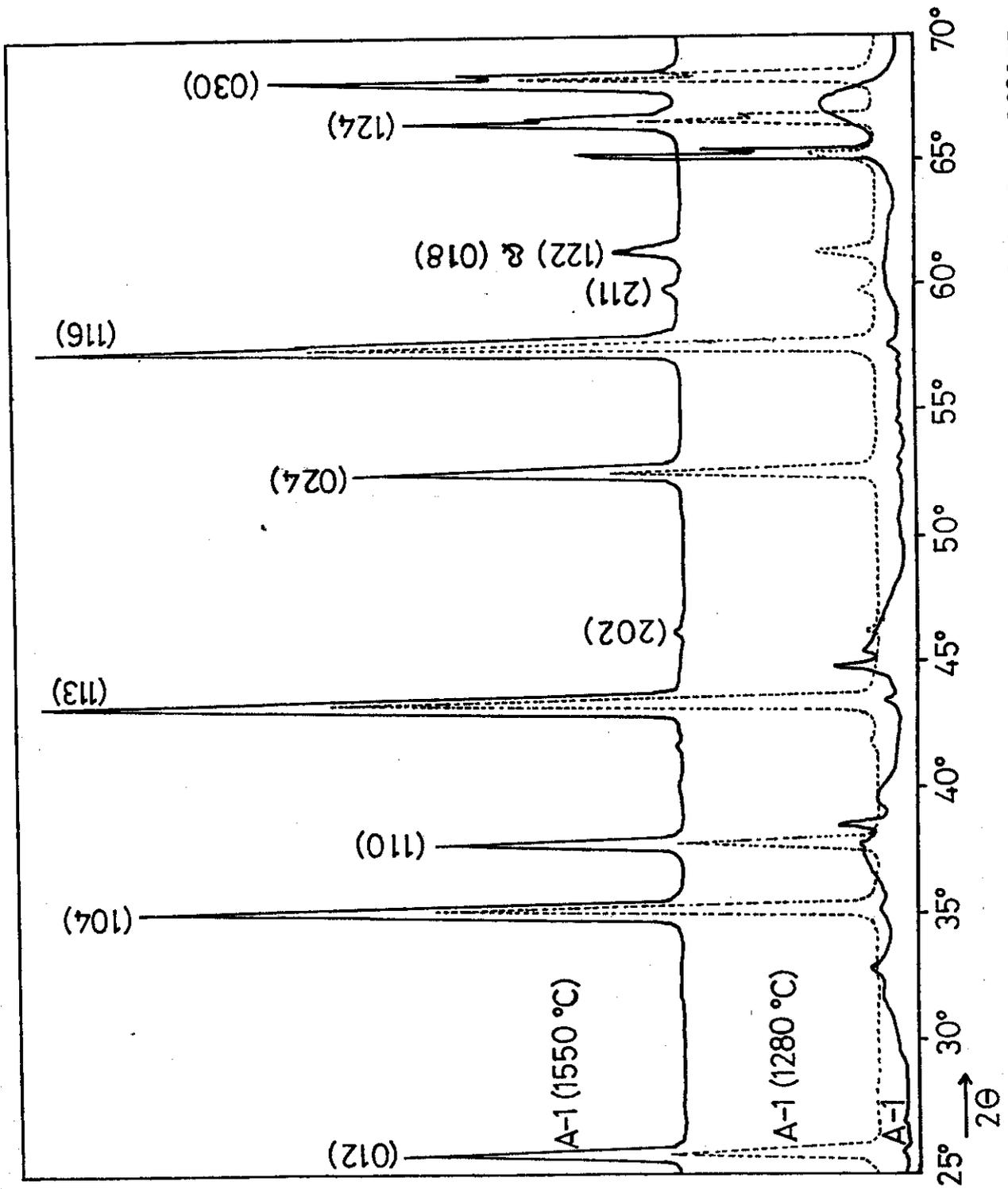


FIGURA 15 - Difratoogramas das aluminas A-1, A-1 calcinada a 1280°C e A-1 calcinada a 1550°C

por difração de raios X, de diversas amostras de um mesmo bloco de escória, contendo a região mais externa inferior (amostra L-1), região interna (amostra L-3) e a região inferior (amostra L-2). A representação esquemática destas escórias é apresentada na Figura 8a. O resultado da análise difratométrica nestas amostras revela a concentração da fase α da alumina ATR em relação à alumina A-14 da Alcoa (>95% de alumina α), mostrada na Figura 16. Como podemos notar, na camada L-1 a concentração de alumina α é menor que nas camadas L-2 e L-3. Este resultado confirma o que era esperado porquanto o resfriamento rápido dificulta a trans-

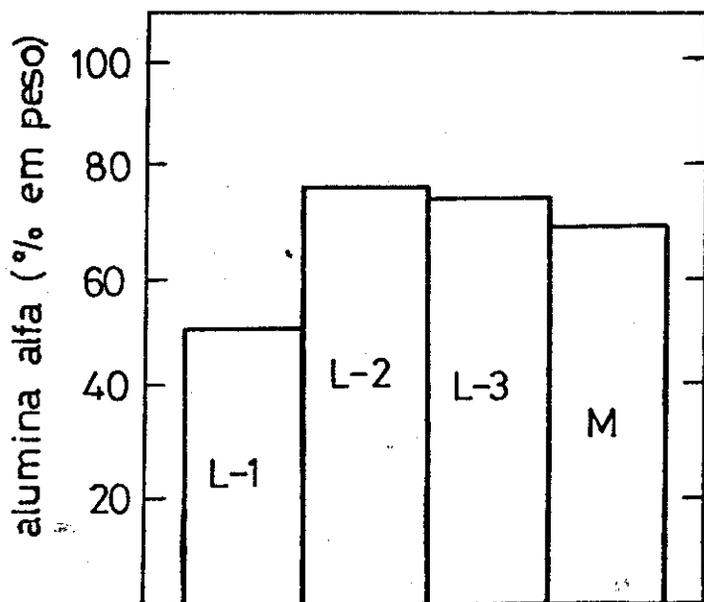


FIGURA 16 - Concentração de alumina α na escória ATR (5)

formação da amostra L-1 em fase α . Também foi medida a concentração da alumina α em todo o bloco da escória, indicada por M na Figura 16 e na Tabela 11. A comparação dos espectros de difração das amostras L-1, L-2 e L-3 está representada na Figura 17.

TABELA 11 - Concentração de alumina α nas camadas da escória ATR (% em peso)	
L-1	51%
L-2	77%
L-3	75%
M	70%

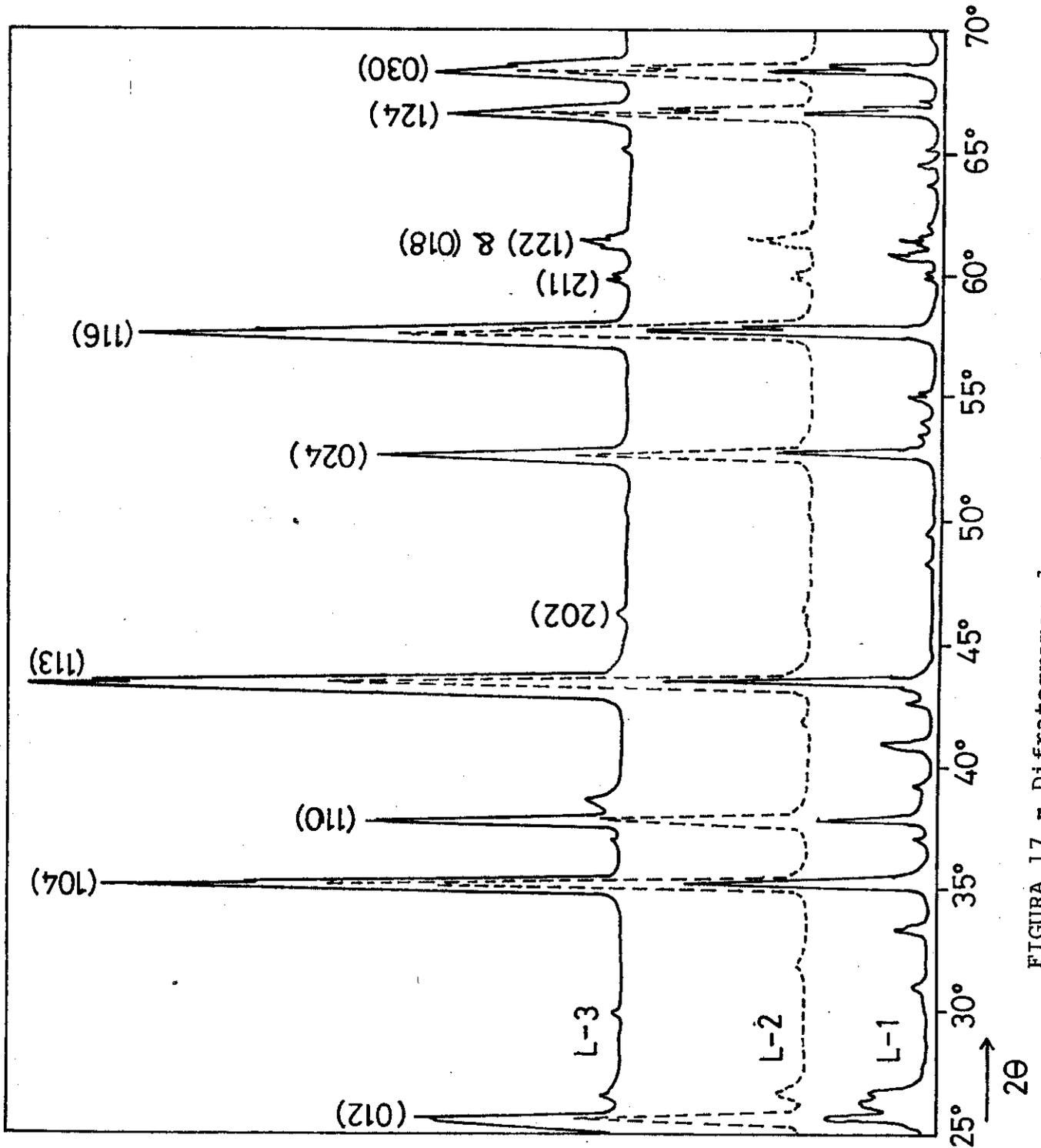


FIGURA 17 - Difratogramas das amostras L-1, L-2 e L-3

Conhecida a porcentagem de alumina α na escória, iniciamos o trabalho de tratamentos químico e térmico desta escória. O efeito destes tratamentos na transformação da alumina ATR em alumina α foi caracterizado também por difratometria de raios X. No tratamento químico (ataque da escória em pó por solução de HNO_3 30%HF) houve desenvolvimento de vapores e a escória adquiriu uma cor mais clara. O tratamento térmico consistiu na calcinação da escória em pó (lixiviada ou não) a temperaturas acima de 1100°C por 2 horas. As amostras submetidas a estes tratamentos foram analisadas e a variação na concentração da fase α é representada na Figura 18. Os resultados mostram de maneira indubitável a importância da lixiviação da escória ATR-Nb na transformação em alumina α .

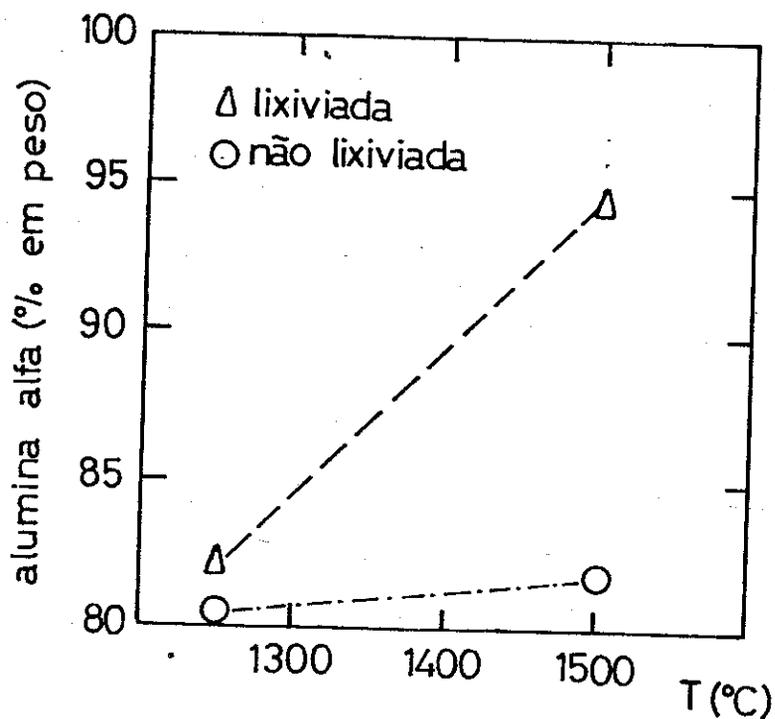


FIGURA 18 - Calcinação da alumina ATR

A seguir, dispendo do moinho epicicloidal, fizemos a mesma análise para o pó de granulação menor que $25\ \mu\text{m}$, tanto da escória não-tratada como da tratada. Nesta análise utilizamos como padrão alumina eletrofundida fornecida pela FTI e que, segundo Nono (39), possui 100% de alumina α . Na Tabela 12 estão

os valores da concentração da alumina α na alumina ATR sem nenhum tratamento (chamada de P1) e da alumina ATR tratada química e termicamente (chamada de P3, sendo o tratamento térmico calcinação no ar a 1100°C por 3 horas), além da escória que sofreu apenas lixiviação (chamada de P2):

TABELA 12 - Concentração de alumina α nas amostras P1, P2 e P3.			
amostra	P1	P2	P3
alumina α (% em peso)	71	95	96

A concentração da fase α de P1 está em acordo com os valores experimentais anteriormente obtidos (Figura 16) e a concentração de P3, atingida a uma temperatura inferior ao da Figura 18, sugere que com uma granulação menor (P3 possui grãos menores do que as aluminas das Figuras 14 e 15), e lixiviação, é possível obter a transformação em alumina α da escória a temperaturas mais baixas. Isto é um dado importante para uma possível produção de alumina α a partir da escória ATR, sendo a otimização desta transformação uma sugestão para um estudo posterior.

Foi também analisada qualitativamente a composição das impurezas nas aluminas ATR, tratada e não-tratada. De acordo com a análise química (item 4.2) devemos esperar para P1 a presença de linhas do Nb_2O_5 , SiO_2 e TiO_2 . Também havia a expectativa de encontrar linhas das demais fases da alumina. Quanto ao óxido de nióbio (Nb_2O_5) a fase mais abundante e provável seria a $\alpha-Nb_2O_5$ porque é a fase de alta temperatura e a mais estável. Nos difratogramas de P2 e P3 observou-se a ausência de linhas de algumas substâncias (por exemplo, SiO_2 , lavada pela lixiviação) e a transformação de fases do Nb_2O_5 e do Al_2O_3 . Os resul-

tados estão nas Tabelas 13 e 14, e nos difratogramas da Figura 19.

As linhas $2\theta = 7,7^\circ$ e $15,6^\circ$ para P1 foram obtidas através de difratogramas de escórias ATR não-moídas, obtidas por Shimizu (40). Conforme se nota na Tabela 13, existem várias superposições de linhas de substâncias e fases diferentes para o mesmo ângulo de difração 2θ , principalmente para fases do Nb_2O_5 . Isto é explicável devido à complexidade dos padrões de difração das fases de Nb_2O_5 , de acordo com os dados da ASTM (41), com a ocorrência de inúmeras superposições de linhas.

Na amostra P1 observamos a presença da fase $\alpha-Nb_2O_5$. Também verificamos a existência de $\alpha-SiO_2$, não apenas como componente da matéria-prima, mas resultante da operação de moagem, na qual a escória age como abrasivo do moinho construído de sílica. Outras fases do Nb_2O_5 podem fazer parte de P1, a partir da matéria-prima e da transformação da fase amorfa durante a alumino-termia. Em P1 foram detectadas outras duas fases de Al_2O_3 : β e κ , mas em concentrações pequenas conforme pode se deduzir pela intensidade das linhas. É de se presumir que uma parte da alumina não- α contenha uma componente amorfa. O composto TiO_2 detectado na análise química pode estar presente no difratograma, com a fase β . Não foi possível detectar na escória picos de difração do metal Nb, portanto sua quantidade, se houver, é pequena.

A lixiviação (com solução ácida HNO_3 30%HF) destinou-se basicamente a retirar da escória metais (especialmente Nb) e a sílica. Esta última foi em grande parte removida, conforme se nota pela ausência das linhas de $2\theta = 20,8^\circ$, $45,5^\circ$ e $50,1^\circ$ no espectro de P2 e a diminuição no pico de $2\theta = 26,6$ a $26,7^\circ$, posição do plano (101) da $\alpha-SiO_2$. Aparentemente também $\beta-TiO_2$ foi reduzido por lixiviação (conforme Mahan (42) ácidos fortes removem o TiO_2). Outros compostos, como Al_2O_3 e Nb_2O_5 , não são

TABELA 13 - Intensidade e identificação de picos de difração das amostras P1, P2 e P3, não-pertencentes ao espectro da alumina α .

2 θ ($^\circ$)	Intensidade lida no difratograma			Intensidade relativa (I/I ₀)								
				Nb ₂ O ₅					α -SiO ₂	β -TiO ₂	β -Al ₂ O ₃	κ -Al ₂ O ₃
	P1	P2	P3	α	γ'	ζ	n	β				
20,8	*								35			
23,8			2,4	100			60	100				
24,4	3			100	100	100						
24,8			4,5				90	80				
26,6	13,1	6,5		30	80	80	20		100			
26,7												
28,6			2,8	10	100	65	20					
29,6	3,1											40
30,1	5,2	4,5			100	95		60				
30,3												
30,7			3,5				20					
31,7	9,1			40			60			100	50	
41,7			2,6			10						
45,5	4,8			20	40				6	60		40
50,1	3	*							17			30

* Intensidade insuficiente para ser medida.

TABELA 14 - Número de linhas por composto químico para as amostras P1, P2 e P3.

	Nb ₂ O ₅					α -SiO ₂	β -TiO ₂	β -Al ₂ O ₃	κ -Al ₂ O ₃
	α	γ'	ζ	n	β				
P1	5	4	3	2	1	4	2	1	3
P2	3	4	3	1	1	1	1	1	1
P3	2	1	2	4	2	1	1	1	1

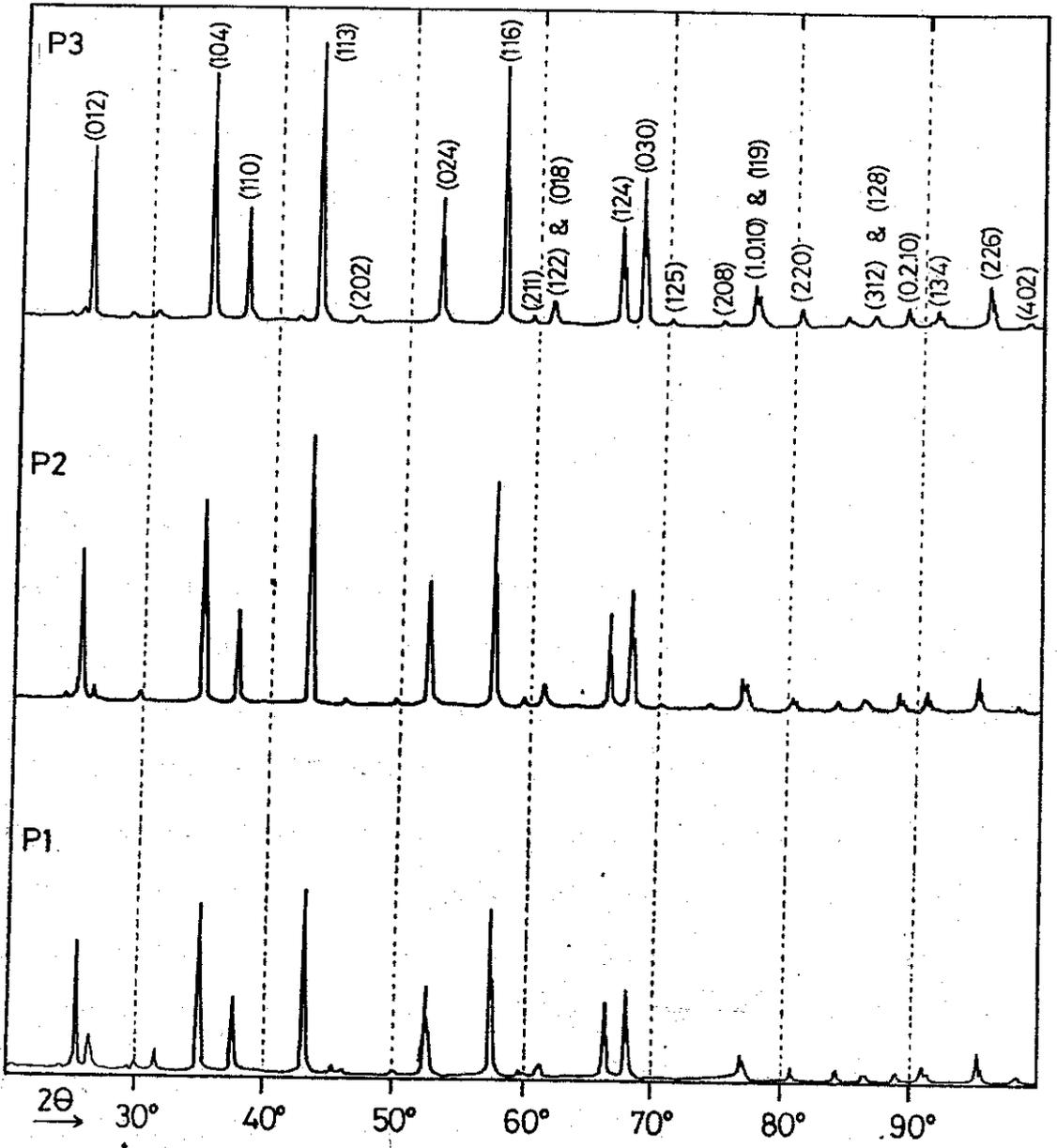
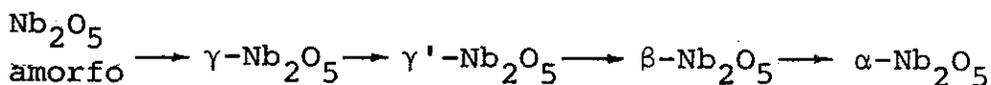


FIGURA 19 - Difractogramas das amostras P-1, P-2 e P-3

afetados por esta solução ácida, assim não houve grandes modificações na composição de fases destes óxidos, apesar de não serem detectadas as fases β - Al_2O_3 e κ - Al_2O_3 .

Conforme dados já referidos a alteração mais sensível devida à calcinação é a transformação da alumina amorfa (e muito provavelmente das demais fases da alumina) em α - Al_2O_3 .

A Tabela 13 mostra a grande mudança do espectro de difração devido aos demais compostos, principalmente fases do Nb_2O_5 . Segundo Terao (43) a α - Nb_2O_5 é a última fase do Nb_2O_5 formada quando o óxido amorfo é aquecido no ar, de acordo com o esquema:



Isto pode explicar a diminuição do número de linhas de γ' - Nb_2O_5 no espectro de P3 comparado com o de P1 e o aumento de linhas de β - Nb_2O_5 . Segundo Andersson (44) o tratamento químico pode também justificar o aumento de linhas de n - Nb_2O_5 , na Tabela 14. Ressaltamos que esta explicação não é definitiva porque a determinação de fases do Nb_2O_5 é muito difícil devido às baixas concentrações envolvidas e a complexidade e superposição das linhas de muitas fases (α , γ' , ζ , n , β e muitas outras). Outros fatores dificultam esta determinação: efeitos de absorção de raios X em uma mistura de compostos químicos, o que pode explicar a ausência de algumas linhas fortes; superposição de linhas de α - Al_2O_3 (muitas delas fortes ou muito fortes) com linhas importantes do Nb_2O_5 (em geral monoclinico) causam efeitos de orientação preferencial.

A partir de P1 e P3 foram feitas as amostras sinterizadas, objeto do próximo capítulo.

CAPÍTULO 5

SINTERIZAÇÃO

5.1 Conceitos

A sinterização é um fenômeno que ocorre com metais e materiais cerâmicos, aproveitado como um processo cerâmico e metalúrgico. A seguir tratamos apenas da sinterização de materiais cerâmicos.

No processamento cerâmico, pó cristalino ou amorfo é compactado (conformado) e submetido a tratamento térmico (em terminologia cerâmica, queima, se for a alta temperatura) para obtenção de materiais com propriedades controladas. As mudanças no material durante a queima estão ligadas, segundo Kingery (45):

- i. alterações nas formas e dimensões dos grãos;
- ii. alterações da forma do poro (espaço intergranular); e
- iii. alterações das dimensões do poro.

Kingery (45) diz que o pó compactado, antes da queima é composto de grãos individuais, e os espaços entre estes grãos (os poros) representam 25 a 60% do volume total do material. Para otimizar certas propriedades desta cerâmica (por exemplo, resistência mecânica, transparência ótica, resistência elétrica, condutividade térmica, etc.) é desejável minimizar a porosidade do material. Desta forma é importante ter conhecimento das mudanças englobadas nos itens ii. e iii. acima, que constituem o fenômeno da sinterização. A Figura 20 ilustra as alterações na porosidade, para um modelo de grãos esféricos. A forma ou as dimensões dos poros se alteram isoladamente, ou no caso mais comum, ambas se modificam, os poros se tornando mais esféricos e menores com o decorrer da queima. Este é o caso que nos interessa.

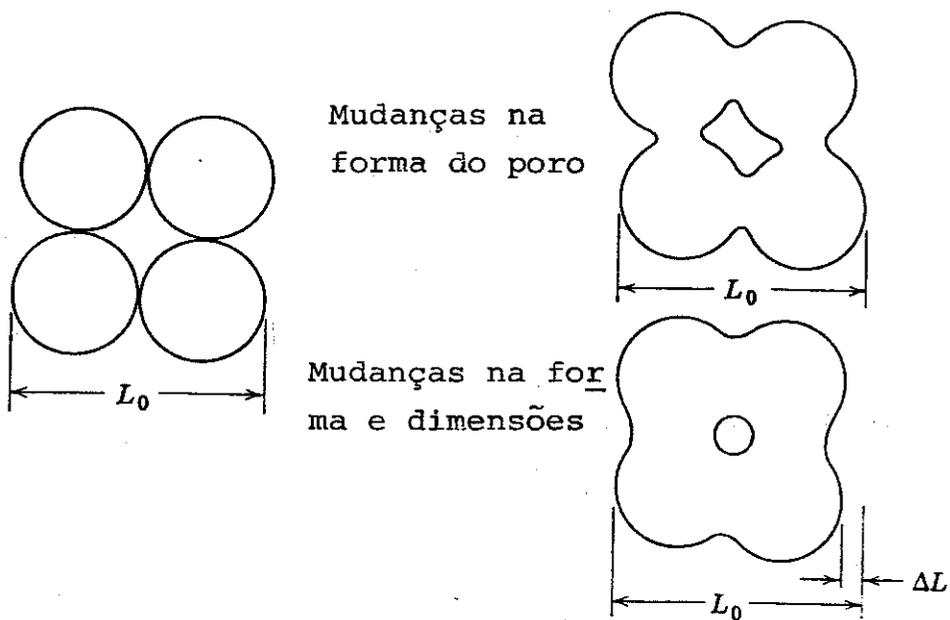


FIGURA 20 - Alterações na porosidade, segundo Kingery (45)

As alterações na porosidade estão ligadas ao maior contato entre os grãos. Neste maior contato formam-se ligações intergranulares (chamadas de "pescoço" - "neck"), exemplificadas para o caso simples de duas partículas esféricas na Figura 21. A formação deste "pescoço" é a parte mais importante do início da sinterização. Na etapa intermediária ocorre uma contração

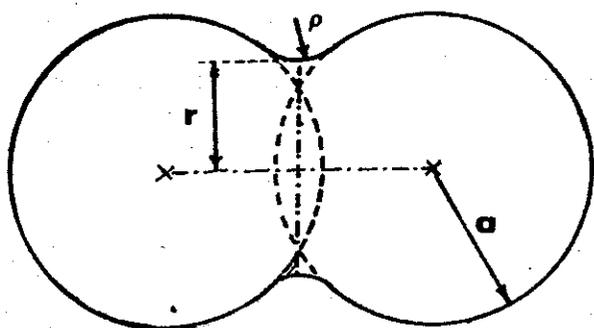


FIGURA 21 - Formação de "pescoço" com raio r entre duas partículas esféricas de raio a

sensível e os poros são isolados mutuamente e da atmosfera. No estágio final há remoção de poros, mas também pode ocorrer crescimento considerável dos grãos. No final também os poros podem crescer e se o tempo de sinterização for apreciável a densidade pode diminuir.

É consenso geral que a força motriz ("driving force")

da sinterização é a energia superficial: podemos considerar a superfície externa como o principal defeito de um cristal, onde os átomos superficiais possuem menos átomos contíguos do que os átomos internos, ocasionando energia de ligação não-contrabalaneada na superfície. Assim, os átomos externos tem um excedente de energia sobre os átomos internos. Para materiais sólidos esta energia superficial varia entre 1000 a 9000 erg/cm³ (46). Como o material em pó apresenta uma superfície maior do que material sólido contínuo, é evidente a importância desta energia superficial no comportamento do pó. Em materiais cristalinos parte desta energia é utilizada para formar contornos de grãos. A energia do contorno de grão é responsável pelo crescimento do grão, um fenômeno a ser considerado concomitantemente com a formação do "pescoço" e a remoção de poros.

Na ligação entre grãos e na formação dos "pescoços" ocorre transporte de material. Em 1949 Kuczynski (47) publicou os resultados de experiências com modelos geométricos simples para descrever mecanismos de transporte de material, que ocorrem na queima de pós compactados. Os modelos de Kuczynski para os mecanismos de transporte resultam em uma fórmula geral para o crescimento do "pescoço" em função do tempo:

$$\frac{r^n}{a^m} = K(T) \cdot t \quad \text{Equação 7}$$

onde r é a meia-largura ou raio do pescoço (Figura 21), a é o raio do grão, t é o tempo e K(T) é uma constante que depende da temperatura (contendo o coeficiente apropriado para viscosidade ou difusão e também um fator relacionado com a geometria do sistema). A Tabela 15 fornece os valores calculados de n e m para diferentes mecanismos de transporte. É fato aceito pela

TABELA 15 - Mecanismos de crescimento de "pescoço" (48)		
Mecanismo de transporte	n	m
fluxo viscoso	2	1
evaporação e condensação	3	1
difusão no volume	5	2
difusão superficial	7	3

maioria dos pesquisadores que a difusão é o mais importante mecanismo de transporte na sinterização de materiais cristalinos, e que é capaz de explicar a contração. Na Figura 22 estão indicadas as mais importantes maneiras em que ocorre a difusão. A contração é devida principalmente à difusão no contorno do grão e à difusão volumétrica do contorno para o "pescoço" enquanto a difusão superficial não contribui para a contração.

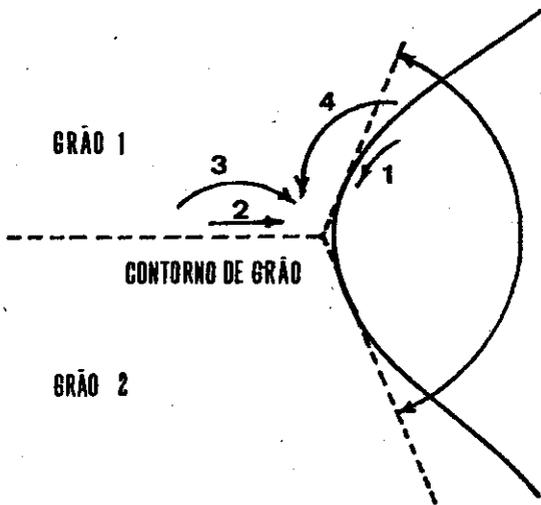


FIGURA 22 - Principais caminhos de difusão na sinterização de 2 esferas com contorno de grão (48)
 1 - difusão superficial
 2 - difusão no contorno do grão
 3 - difusão volumétrica do contorno do grão para a superfície do "pescoço"
 4 - difusão volumétrica da superfície da esfera para a superfície do "pescoço"

Burke (49) sugeriu uma relação empírica entre a contração $\Delta L/L_0$ da cerâmica em função do tempo, no início da sinterização (chamada lei da sinterização):

$$\frac{\Delta L}{L_0} = K \cdot t^n \quad \text{Equação 8}$$

onde K é uma constante de proporcionalidade que depende da tem-

peratura, t é o tempo e n varia entre 0,4 e 0,5. No intervalo de valores da contração $\Delta L/L_0$ no qual vale a Equação 8, o parâmetro K segue a relação:

$$K(T) = K_0 \cdot e^{-Q/R \cdot T} \quad \text{Equação 9}$$

onde Q é a energia de ativação da difusão, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura. A partir das Equações 8 e 9 podemos ter uma relação entre o tempo t_1 para produzir uma determinada contração a temperatura T_1 , com o tempo t_2 necessário para a mesma contração a temperatura T_2 :

$$\ln(t_1/t_2) = \frac{Q}{R}(1/T_1 - 1/T_2) \quad \text{Equação 10}$$

Esta Equação 10 é válida quando a lei da sinterização é verdadeira para qualquer temperatura, mesmo onde a Equação 8 não se aplica. Estas Equações 8, 9 e 10 não valem próximas à densidade teórica (porosidade 0%) e aos processos muito lentos de eliminação dos poros internos, que são isolados dos contornos dos grãos. Mas estas relações são utilizáveis nas fases iniciais da sinterização, onde se desenvolve a resistência mecânica dos produtos queimados (50).

5.2 Métodos e técnicas

A sinterização requer, antes da queima, a redução do tamanho dos grãos de pó e a conformação do material. Conforme foi mencionado anteriormente, a maior energia superficial do material em pó em comparação com o material sólido contínuo (devido à sua maior superfície) permite supor que quanto menor o grão (portanto maior superfície) maior será a sinterização, pois esta depende da energia superficial. Esta é uma das principais razões porque a tecnologia cerâmica se baseia e depende da uti-

lização de grãos finos (45).

A forma e a distribuição dos tamanhos (granulometria) dos grãos são fatores que também influem na sinterização. Cutler (51) diz que o afastamento da forma esférica do grão implica em uma taxa de contração mais rápida. Os contatos mais angulosos entre os grãos causam gradientes maiores do potencial químico, acarretando o que se pode chamar de pós mais "ativos". Também Gessinger (52 e 53) supõe que a forma não-esférica do grão provoca maior contração do que grãos esféricos. A Figura 23 mostra

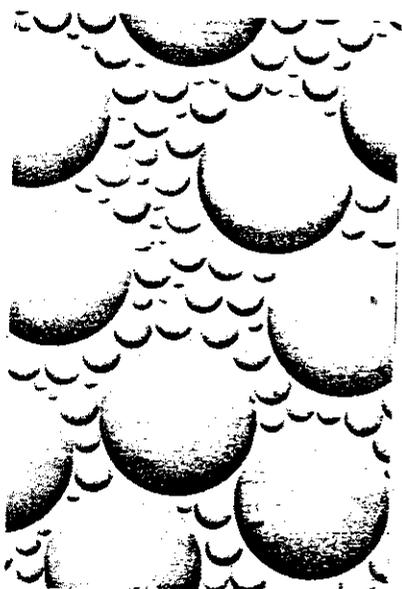


FIGURA 23 - Representação esquemática do empacotamento da mistura de grãos de diferentes tamanhos (54)

esquemáticamente o empacotamento de uma mistura de grãos esféricos de diversos tamanhos. Se o pó for constituído por grãos de tamanho uniforme, cerca de metade do volume do pó é ocupado pelos grãos e metade pelos espaços intergranulares (poros). Adicionando grãos menores, estes preencherão primeiro os poros e depois contribuirão para o aumento do volume. Em geral o pó com grãos de tamanhos diversos é mais denso do que o pó com grãos de tamanho uniforme. Wang (55) tentou introduzir a granulometria nas equações de sinterização. Ele concluiu que os grãos mais finos tem um grande efeito tornando os coeficientes de difusão calculados algumas ordens de grandeza maiores do que os calcula

dos tomando um tamanho médio de grão.

5.2.1 Conformação do pó

Existem vários métodos de conformação de material cerâmico. Neste trabalho foi utilizada a prensagem a "seco" ("dry pressing"). Thurnauer (56) define a prensagem a "seco" com conformação de material cerâmico em pó, seco, submetendo este a altas pressões em um molde metálico. A umidade do pó pode variar entre 0 a 4%, raramente ultrapassando esta faixa. Como todos os métodos de conformação, a prensagem a "seco" visa diminuir as distâncias intergranulares. Pela aplicação da pressão os grãos são empacotados ("packed") e agregados. No empacotamento os grãos estão apenas justapostos, sendo necessária posteriormente uma ligação, para que a massa se mantenha coesa (material aglomerado).

Existem várias técnicas de prensagem, mas a que nos interessa é a prensagem unidirecional (Figura 24). Na prensagem unidirecional o atrito do pó com as paredes é um fator a ser levado em conta. A Figura 25 mostra a influência deste atrito: as densidades aparentes totais (onde o volume considerado inclui os poros e o espaço ocupado) são sombreadas proporcionalmente à densidade local. Parte da força de compressão é absorvida pela parede do molde, assim a relação comprimento/diâmetro (L/D)

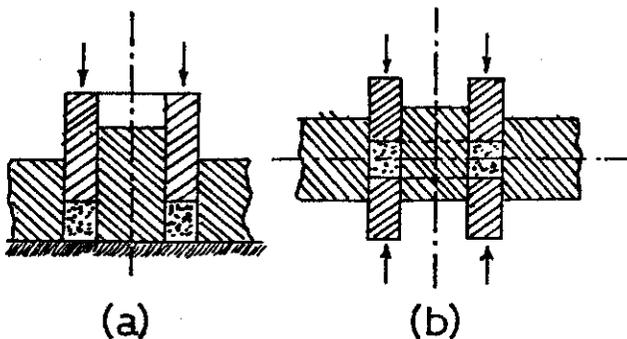


FIGURA 24 - Fabricação, por prensagem, de um toróide magnético: (a) prensagem em uma única extremidade; (b) prensagem em ambas as extremidades. Adaptado de Van Vlack (50).

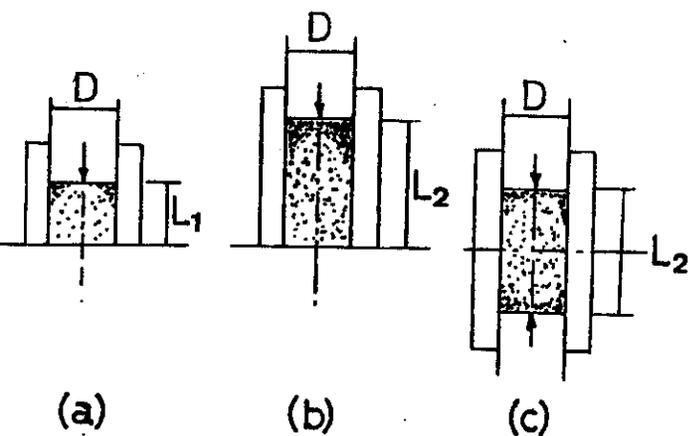


FIGURA 25 - Distribuição da densidade aparente total: (a) $L/D = 0,9$; (b) $L/D = 1,8$; (c) $L/D = 1,8$, prensagem em ambas as extremidades. Adaptado de Van Vlack (50).

de valor elevado provoca grande variação na pressão aplicada, resultando em diferentes densidades após a aplicação da pressão. Duwez & Zwell (57) demonstraram este fato de duas maneiras distintas:

i. se a aplicação da carga for da maneira ilustrada nas Figuras 25(a) e (b), a relação de pressões entre o embolo superior (móvel) e o inferior (fixo) aumenta com o crescimento da razão L/D (Figura 26);

ii. a distribuição de pressões das faixas compactadas é indicada na Figura 27.

FIGURA 26 - Relação de pressão relação comprimento/diâmetro. A relação de pressão é a razão entre a pressão no pistão estacionário e a pressão aplicada pelo pistão na compactação. Pressão aplicada = 100 000 psi. Adaptado de Duwez & Zwell (57).

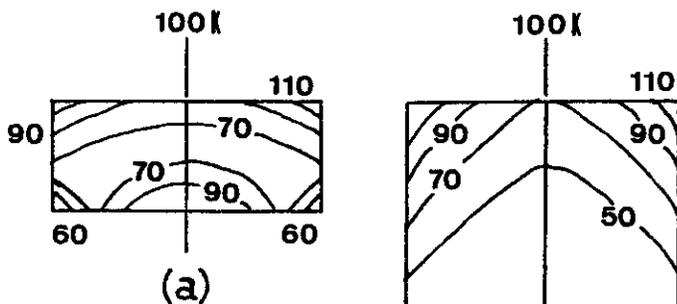
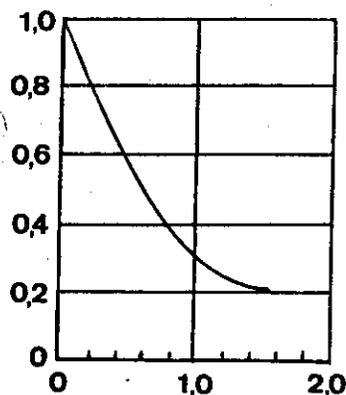


FIGURA 27 - Linhas isostáticas na compactação de pós metálicos: (a) $L/D = 0,42$; (b) $L/D = 1,66$. Pressão aplicada = 100 000 psi. Adaptado de Duwez & Zwell (57).

(b)

Estas diferenças nas densidades aparentes totais dos materiais conformados provocam variações na contração e resistência dos materiais após a sinterização. Para combater esta heterogeneidade das pressões, se adotam duas técnicas, em geral:

1. prensagem em ambas as extremidades (Figura 24); e
2. lubrificação dos moldes.

Kamm et al. (58) mostraram que com a lubrificação das paredes do molde obtém-se homogeneidade na prensagem, mesmo na prensagem em apenas em uma extremidade e sem que as superfícies dos grãos estejam lubrificadas. Mas no caso de existirem movimentos laterais dos grãos (por exemplo, grãos de formato irregular) é necessária a lubrificação da superfície dos grãos.

Para que o pó seja conformado, em geral adiciona-se ao pó um aditivo, chamado de aglutinante (ou ligante). Também existem lubrificantes para a finalidade já mencionada, defloculantes, plasticizantes, etc.

Pincus & Shipley (59) fornecem uma tabela de aditivos e suas funções na Cerâmica, e outra tabela com materiais orgânicos e inorgânicos utilizados como aditivos. Este aditivo ou sistema de aditivos devem se volatilizar nos primeiros estágios da sinterização (ou na secagem) sem afetar o produto final: por exemplo, não devem interferir com a remoção de poros, não podem reagir com componentes da cerâmica, não deve haver produção de resíduos combustíveis, e a taxa de volatilização deve ser de tal modo a não intumescer o produto cerâmico (60). No caso da alumina ATR utilizamos o polietilenoglicol como aglutinante, procedimento usualmente empregado na sinterização de alumina Bayer (1% em peso de polietilenoglicol). Os primeiros testes de conformação realizados na presente pesquisa indicaram que este procedimento para a alumina ATR fornece material suficientemente

rígido para o prosseguimento da sinterização.

5.2.2 Secagem

Antes da queima, o material cerâmico conformado deve ainda passar pelo processo de secagem: quando um produto é fabricado por prensagem, ele geralmente contém pequenas quantidades de líquidos ou lubrificantes fugitivos e ligantes, que embora não sejam água, devem ser eliminados (50). Esta secagem pode provocar defeitos na cerâmica, que geralmente ocorrem quando da contração devida a esta secagem. Mas no caso da prensagem a "seco" não há contração por secagem, portanto não deveremos esperar defeitos provocados por secagem no caso deste trabalho. Para a alumina ATR utilizamos o mesmo procedimento da alumina Bayer: secagem em estufa a 110°C por 6 a 8 horas, com aquecimento e resfriamento lentos.

5.2.3 Queima

Finalmente, o material conformado seco é queimado (sinterizado). Na sinterização, conforme a explicação anterior, diminui a superfície livre total (isto é, os grãos e poros se arranjam de maneira a diminuir a superfície livre) e, em geral diminui o volume total (existem casos de aumento de volume). Dois fatores interligados controlam a contração: tempo e temperatura. Assim, queimas de tempos longos a baixas temperaturas equivalem a queimas de tempos curtos a altas temperaturas. Além destes 2 fatores, a contração varia com a porosidade inicial: a Figura 28 ilustra o caso de um magneto toroidal fabricado por prensagem em uma extremidade. A contração desigual é consequência das diferentes densidades aparentes (portanto diferentes porosidades). Outras causas para a desigualdade na contração (e também

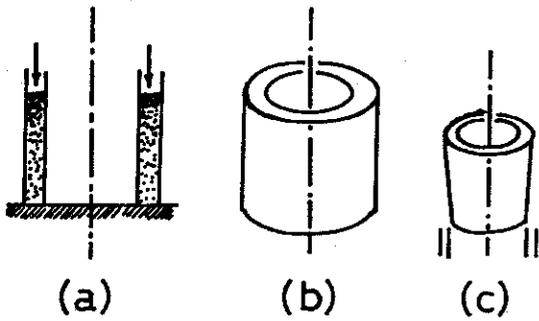


FIGURA 28 - Variações dimensionais em um cilindro magnético. A contração desigual pode acontecer na conformação se a densidade de empacotamento não for controlada. (a) Prensagem em uma extremidade; (b) desmoldado e seco; (c) queimado. Adaptado de Van Vlack (50).

empenamento) são:

- i. distribuição não-homogênea da temperatura no interior da cerâmica;
- ii. contração anisotrópica devido a orientação preferencial dos grãos;
- iii. atrito entre as paredes do forno e a peça queimada;
- iv. tempos de queima diferentes para pontos distintos do produto.

Conforme citado anteriormente, há casos de expansão volumétrica durante a sinterização. Este aumento de volume pode ser atribuído a, segundo Van Vlack (50):

1. mudança de fase, da mais densa para a menos densa.

Por exemplo, quando o quartzo se transforma em cristobalita (segundo Mason (61), as densidades são: quartzo = $2,65 \text{ g/cm}^3$ e cristobalita = $2,32 \text{ g/cm}^3$).

2. liberação de gases, com produção de bolhas. Um exemplo de formação de bolhas é a peça contendo CaSO_4 e com baixa temperatura de sinterização. Um líquido vítreo começa a se formar a aproximadamente 1000°C . O sulfato de cálcio (gesso calcinado) dissocia-se em CaO e SO_3 , em temperaturas superiores a 1400°C , dependendo da pressão parcial do SO_3 . Quando este se libera dentro da fase vítrea, forma-se uma pressão interna, que pode deformar o vidro ao redor da bolha de gás.

Existem vários tipos de fornos empregados para a quei

ma de peças cerâmicas. Podem ser intermitentes ou contínuos, por resistência elétrica ou chama direta de vários combustíveis. Mas a maioria dos processos de sinterização se realizam no ar ou em atmosfera controlada. Não se conhecem na literatura casos de sinterização bem sucedida no vácuo, de alumina (62). Este é um aspecto inédito deste projeto: parte do material cerâmico foi queimado em um forno de resistência elétrica de nióbio, no vácuo. A Figura 29 esquematiza o forno utilizado: ele é constituído por um cilindro de aço inoxidável, com 29 cm de comprimento e 20 cm de diâmetro, ambas as medidas internas. Nas extremidades deste cilindro estão terminais para a passagem de corrente elétrica intensa (50 a 400 A). Em uma extremidade o cilindro está ligado ao sistema de vácuo (bomba mecânica, solenóide e de difusão). Na outra extremidade está a tampa com uma janela de sílica. No corpo do cilindro ainda estão ligados dois medidores de vácuo (um mede da pressão atmosférica até 20 $\mu\text{m}/\text{Hg}$ e o outro de 10^{-3} a 10^{-9} torr). As paredes do forno são resfriadas com água fria percorrendo serpentinas de cobre. Dentro do forno um cadinho (em geral de nióbio ou de platina) na forma de barco ("boat") é ligado aos terminais elétricos. Neste cadinho foi colocada a amostra a ser queimada. Para evitar reações do material cerâmico com o cadinho, a peça cerâmica foi posta em outro recipiente do mesmo metal do cadinho. Em testes preliminares colocamos também pó do mesmo material da peça cerâmica entre esta e o recipiente, para evitar reações metal-cerâmica.

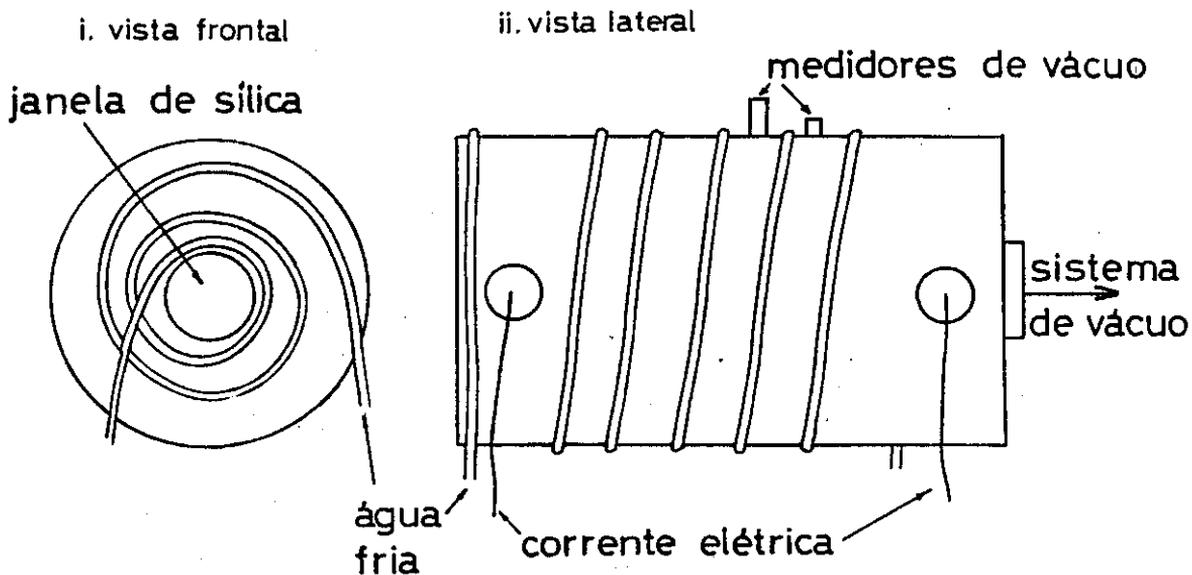
Resumidamente, segue-se este procedimento para queima no vácuo, de cerâmica:

i. evacuação do forno até 10^{-5} - 10^{-4} torr;

ii. passagem de corrente elétrica no cadinho, que por

tanto é a resistência elétrica (para melhor aquecimento, o ca-

a) VISTA EXTERNA



b) VISTA INTERNA

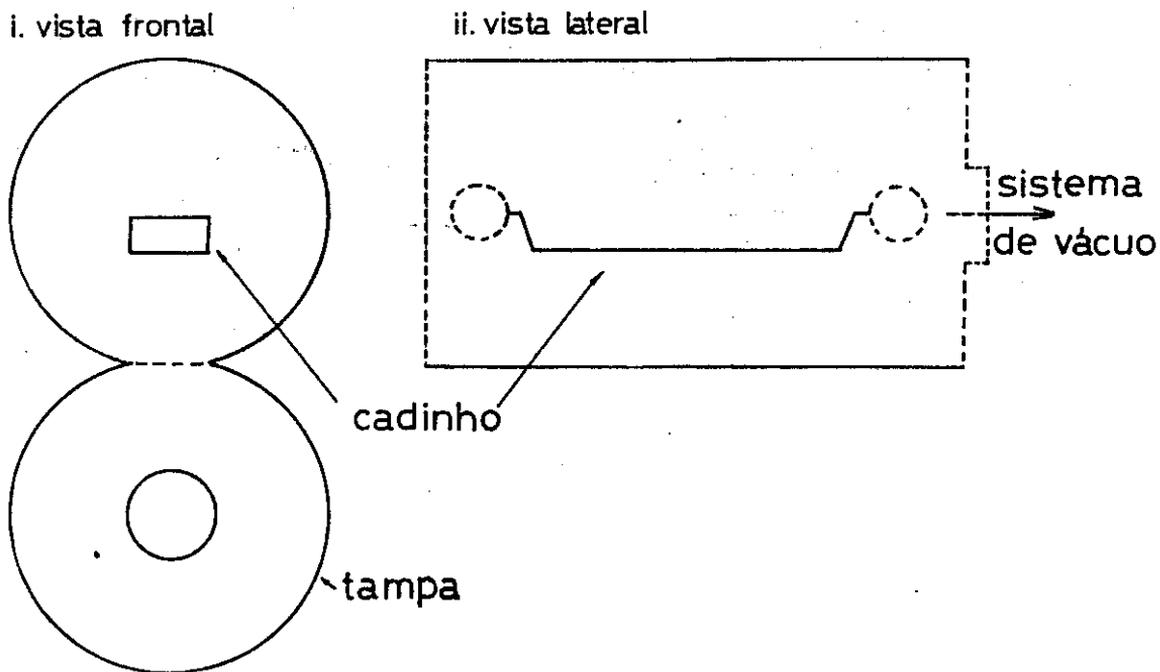


FIGURA 29 - Forno de resistência elétrica de nióbio, no vácuo

dinho é composto por duas peças: uma inferior, onde se apoia a amostra, e outra, superior, cobrindo o conjunto amostra mais cadinho inferior);

iii. aumento gradativo da corrente elétrica até obter a temperatura desejada (medida com pirômetro ótico);

iv. aquecimento por tempo determinado;

v. resfriamento; e

vi. retirada da amostra.

Outro conjunto de amostras foram queimadas no forno de feixe de elétrons ("electron beam") pertencente à FTI-Lorena. Neste forno não é possível medir com boa precisão a temperatura, mas estima-se que tenha alcançado acima de 1700°C. O "electron beam" também opera no vácuo, e é utilizado principalmente para o refino de nióbio e outros metais refratários.

Outro tipo de tratamento térmico utilizado foi a queima no ar, em um forno comum de resistência elétrica (carbeto de silício), também pertencente à FTI-Lorena. Este forno atinge no máximo, com segurança, 1400°C.

Procedimento de queima

Utilizando os 3 fornos acima descritos, realizamos o seguinte programa de queima;

1. para o forno a vácuo preparamos amostras na forma de discos (diâmetro = 3 cm; espessura da ordem de 0,5 cm) prensadas a 310 kgf/cm², a partir do pó da escória ATR, sem tratamento algum e moída até grãos menores que 50 µm. As temperaturas e tempos de queima das amostras estão discriminados na Tabela 16.

TABELA 16 - Queima no vácuo (Forno com resistência de Nb)	
código da amostra	temperatura/tempo de queima (°C/h)
V1	1550/2
V2	1710/2
V3	1800/2

2. no "electron beam" colocamos amostras cilíndricas (diâmetro = 2 cm; altura da ordem de 0,5 cm) prensadas a 1100 kgf/cm^2 * a partir de 2 pões: P1 - alumina ATR sem tratamento, moída a grãos menores de 25 μm ; e P3 - alumina ATR moída até grãos menores que 25 μm , lixiviada e calcinada (estes pões são os mesmos descritos no item 4.4.2). A Tabela 17 fornece os dados da queima.

TABELA 17 - Queima no "electron beam"		
código da amostra	pão original	temperatura/tempo de queima (°C/h)
E1	P3	$\geq 1700/1$
E2	P1	$\geq 1700/1$

3. na queima no ar empregamos amostras do mesmo tipo das queimadas no "electron beam". Na Tabela 18 estão os dados desta queima no ar. Na prática as amostras T1 e T2 se revelaram de masiado frágeis para a caracterização, assunto do próximo capítulo.

*Prensagem realizada no Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia de Campinas - FEC - UNICAMP.

TABELA 18 - Queima no ar		
código da amostra	pó original	temperatura/tempo de queima (°C/h)
N1	P1	1200/1
N2	P1	1300/1
N3	P1	1400/1
N4	P1	1400/6,5
N5	P1	1400/10,5
T1	P3	1200/1
T2	P3	1300/1
T3	P3	1400/1
T4	P3	1400/6,5
T5	P3	1400/10,5

CAPÍTULO 6

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTERIZADO

6.1 Coloração

A escória ATR-Nb moída apresenta uma tonalidade cinza semelhante ao material bruto saído da aluminotermia. Sofrendo a lixiviação torna-se um material mais claro, ligeiramente amarelado (o que pode ser atribuído ao Nb e/ou ao Nb_2O_5). A calcinação torna esta escória, lixiviada, mais clara, quase branca, cor normal do Al_2O_3 e do Nb_2O_5 . Amostras queimadas no ar apresentam cores diferentes, conforme o pó original:

i. amostras provenientes da escória sem qualquer tratamento mostram uma variação de cores, de acordo com a temperatura de queima. A $1200^\circ C$ a peça é vermelho-pálida, tornando-se cada vez mais amarelada com o aumento da temperatura, chegando a um tom próximo ao amarelo do Nb_2O_5 da matéria-prima original (segundo Fairbrother (33) o Nb_2O_5 é branco, tornando-se temporariamente amarelo, como o óxido de zinco, quando o aquecimento produz defeitos na rede). A Figura 30 ilustra esta variação de cores.

ii. amostras preparadas com alumina ATR lixiviada e calcinada apresentam uma cor branca (Figura 31), sem nenhum tom distinguível, levando a supor que a maior parte do material é alumina e Nb_2O_5 , e os demais componentes estão em concentração insuficiente para influir na cor final da amostra.

As amostras queimadas no vácuo (forno de resistência de nióbio e "electron beam"), indiferentemente da origem do pó, tem uma cor cinza-escuro (Figura 32). Fairbrother (33) diz que o NbO_2 é negro, e a presença de uma pequena quantidade de NbO_2 na escória queimada poderia acizentar a massa de alumina e óxido de nióbio brancos.

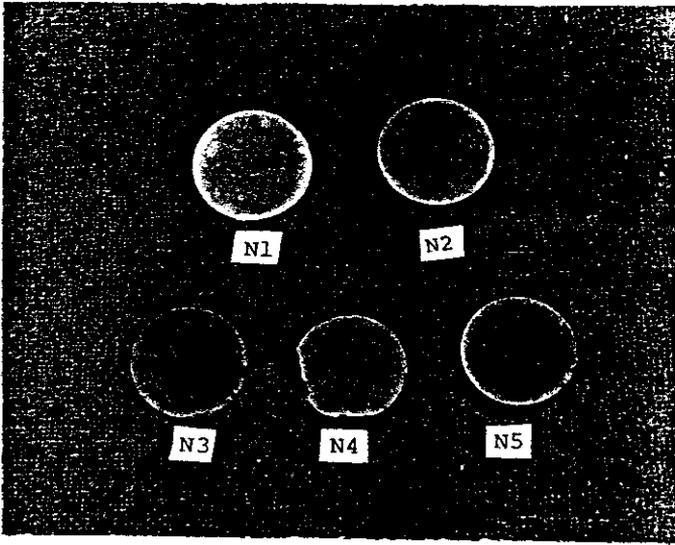


FIGURA 30 - Amostras N1, N2, N3, N4 e N5 (queimadas no ar)

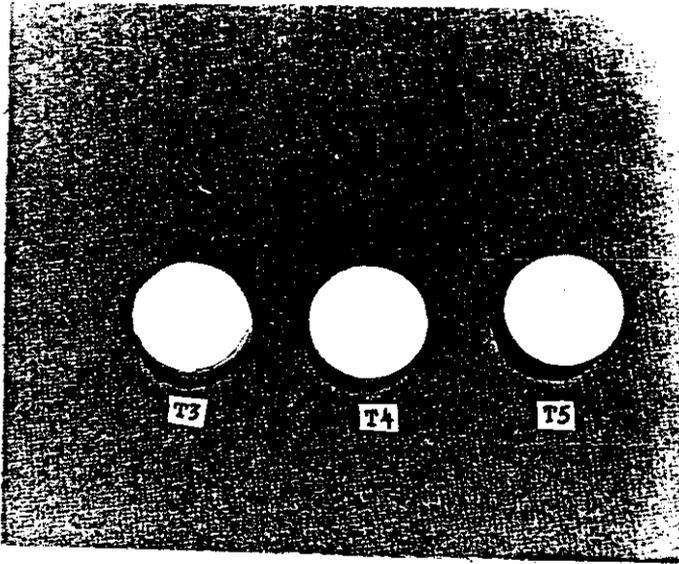


FIGURA 31 - Amostras T3, T4 e T5 (queimadas no ar)

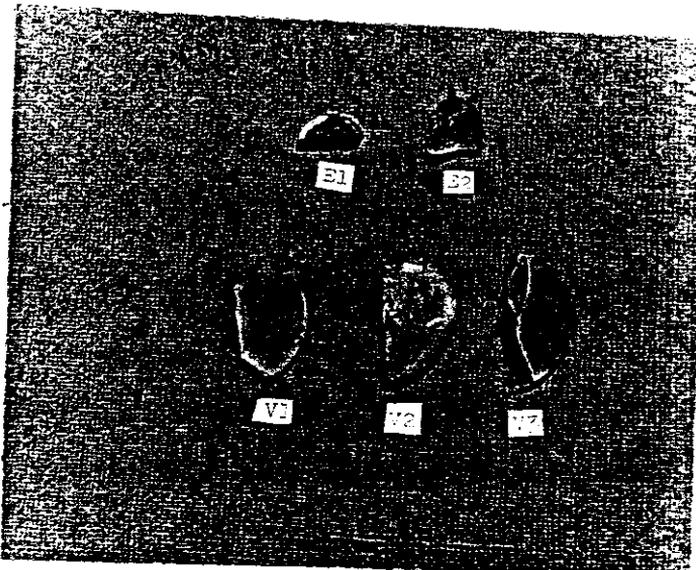


FIGURA 32 - Amostras E1, E2, V1, V2 e V3 (queimadas no vácuo)

6.2 Microscopia Ótica

As amostras queimadas foram examinadas ao microscópio ótico, resultando nas micrografias das Figuras 33, 34 e 35. As amostras N3, N4 e N5 (Figura 33), preparadas com escória sem tratamento, e queimadas no ar, apresentam textura heterogênea, porosidade elevada, mostrando grãos e cavidades de dimensões diversas. Esta alta porosidade explica a grande absorção de água observada para este material, e pela baixa densidade aparente (vide item 6.3).

As amostras T3, T4 e T5 (Figura 34) por sua vez apresentam aspecto mais homogêneo, com algumas inclusões menores que 25 μm em matriz clara. A porosidade não é evidente na micrografia, mas pela observação do material colocado na água e pela baixa densidade aparente sabemos que a porosidade também é elevada.

Finalmente as amostras E1 e E2 (Figura 35) mostram textura mais equigranular, ausência de cavidades visíveis na micrografia, e a porosidade também não é perceptível. A porosidade destes materiais é mais baixa, conforme a maior densidade aparente dos mesmos e o comportamento quando mergulhados em água.

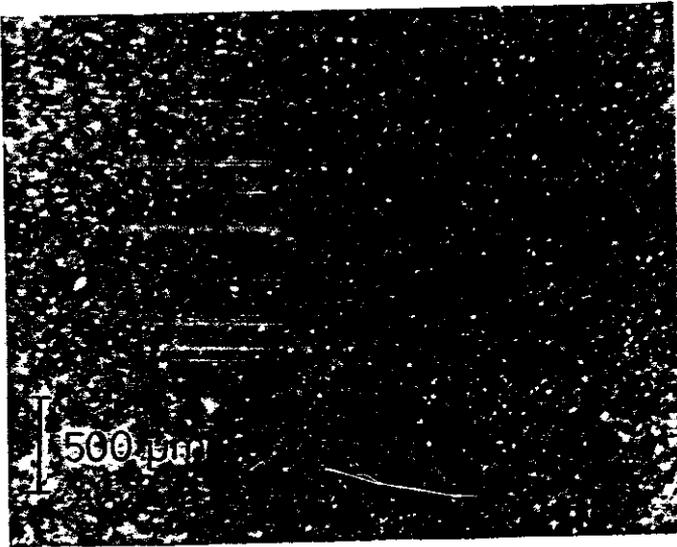
6.3 Densidade volumétrica

Van Vlack (50) descreve 3 tipos de densidade volumétrica utilizados em Cerâmica:

I. densidade real é a massa por volume real;

II. densidade aparente total é a massa pelo volume total, o que inclui todos os poros (poros abertos e fechados) e o espaço ocupado; e

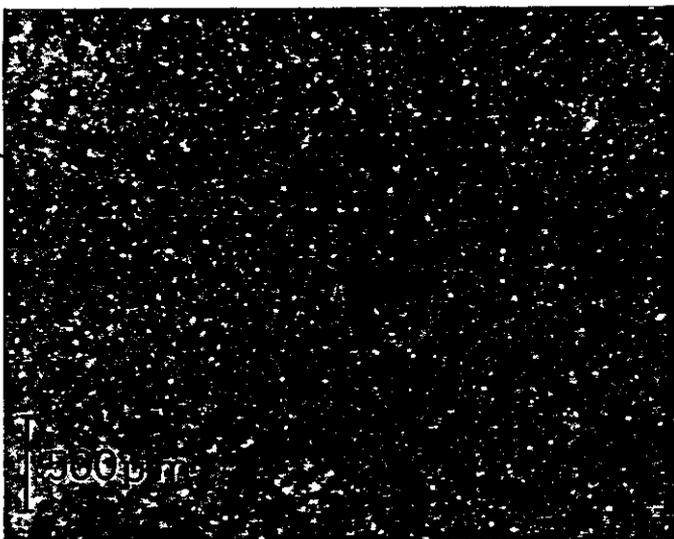
III. densidade aparente é a massa por volume aparente, o que inclui o material e os poros fechados. A soma do vo-



a) amostra N3 (1400°C/1 h no ar)



b) amostra N4 (1400°C/6,5 h no ar)



c) amostra N5 (1400°C/10,5 h no ar)

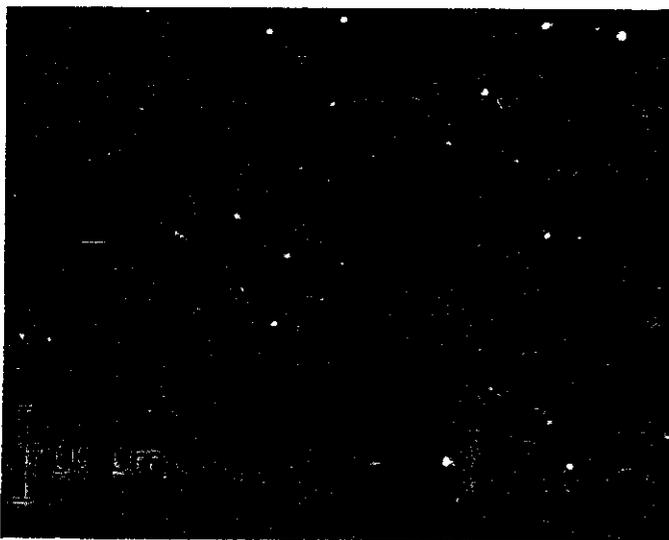
FIGURA 33 - Micrografias das amostras N3, N4 e N5.



a) amostra T3 (1400°C/1 h no ar)

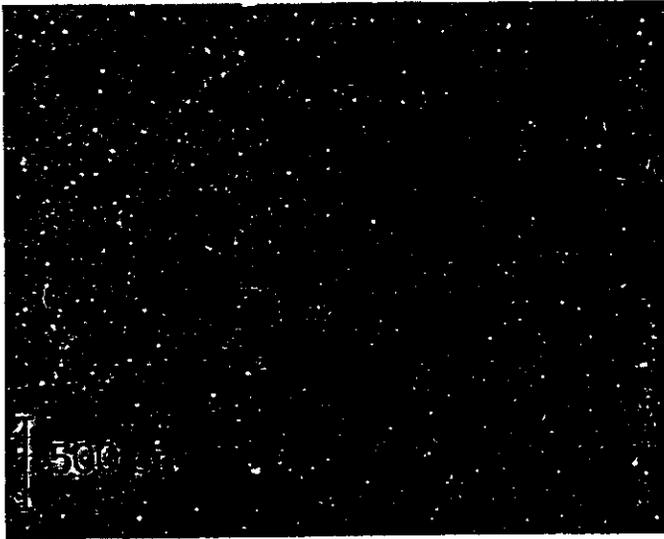


b) amostra T4 (1400°C/6,5 h no ar)



c) amostra T5 (1400°C/10,5 h no ar)

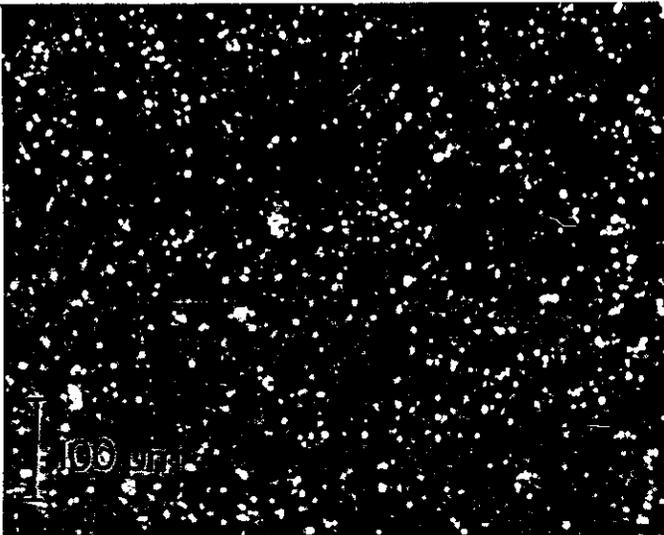
FIGURA 34 - Micrografias das amostras T3, T4 e T5



a) amostra E1



b) amostra E1



c) amostra E2

FIGURA 35 - Micrografias das amostras E1 e E2

lume aparente e do espaço poroso aparente é igual ao volume total ou aparente.

Esta introdução é necessária para justificar parte das medidas de densidade volumétrica realizadas com as aluminas ATR sinterizadas. Inicialmente medimos a densidade aparente, e posteriormente a densidade aparente total. As medidas de densidade exigem determinações de massa e volume, que são obtidas de maneira simples por meio de uma balança analítica. O volume (aparente ou total) é medido aplicando o princípio de Arquimedes pelo método da balança hidrostática (63 e 64): mergulha-se o corpo cujo volume queremos conhecer em um líquido de densidade conhecida (na maioria dos casos, água) e medimos a massa (aparente ou total) m_a . O quociente da densidade d_ℓ do líquido pela diferença entre a massa aparente (ou total) m_a e a massa real m é o volume (aparente ou total), de modo que a densidade (aparente ou aparente total) procurada é fornecida pela equação 11:

$$d = \frac{m}{(m_a - m)} d_\ell \quad \text{Equação 11}$$

No caso da alumina ATR utilizamos a água.

Conforme mencionado anteriormente, a densidade volumétrica da cerâmica está relacionada com o processo de sinterização, pois na maioria dos casos (principalmente neste trabalho em particular) com o aumento da temperatura e tempo de queima aumenta a contração volumétrica (e teoricamente a densidade).

Resultados

Foram obtidos os seguintes valores para as densidades aparentes das amostras queimadas, tabulados na Tabela 19.

Estes dados podem ser melhor interpretados nos gráficos das Figuras 36, 37, 38 e 39. Nota-se claramente pelos grá-

TABELA 19 - Densidade aparente

amostra	densidade d_a (g/cm ³)	temperatura/tempo de queima (°C/h)
N1	3,662	1200/1
N2	3,643	1300/1
N3	3,595	1400/1
N4	3,562	1400/6,5
N5	3,539	1400/10,5
T3	4,033	1400/1
T4	4,050	1400/6,5
T5	4,045	1400/10,5
V1	3,915	1550/2
V2	3,824	1710/2
V3	3,826	1800/2
E1	4,010	≥1700/1
E2	3,618	≥1700/1

TABELA 20 - Densidade aparente total

amostra	densidade d_{at} (g/cm ³)	temperatura/tempo de queima (°C/h)
N1	2,288	1200/1
N2	2,316	1300/1
N3	2,456	1400/1
N4	2,717	1400/6,5
N5	2,628	1400/10,5
T3	2,674	1400/1
T4	2,719	1400/6,5
T5	2,829	1400/10,5
V1	2,853	1550/2
V2	3,349	1710/2
V3	3,335	1800/2
E1	3,946	≥1700/1
E2	4,014	≥1700/1

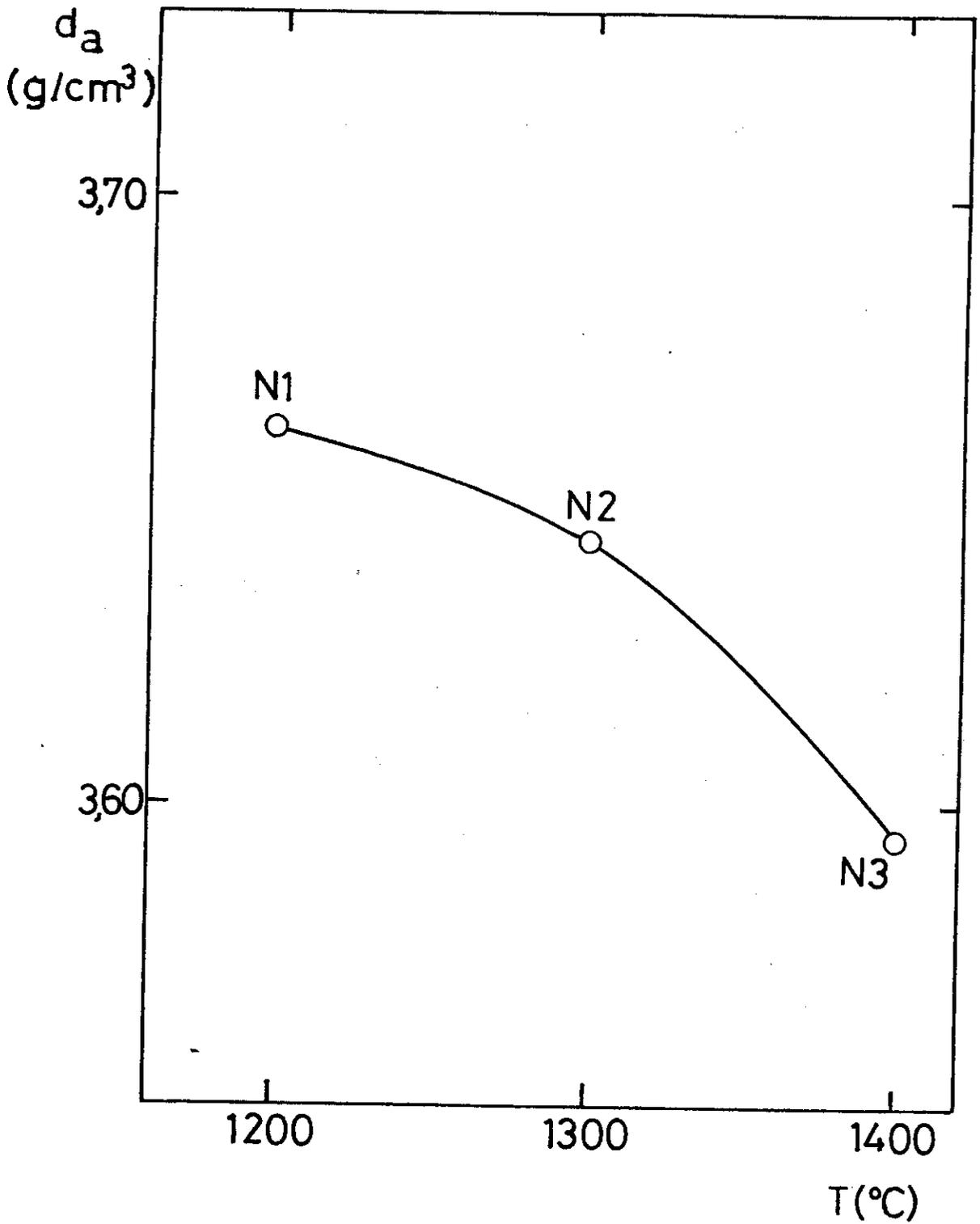


FIGURA 36 - Temperatura de queima versus densidade aparente d_a para as amostras N1, N2 e N3

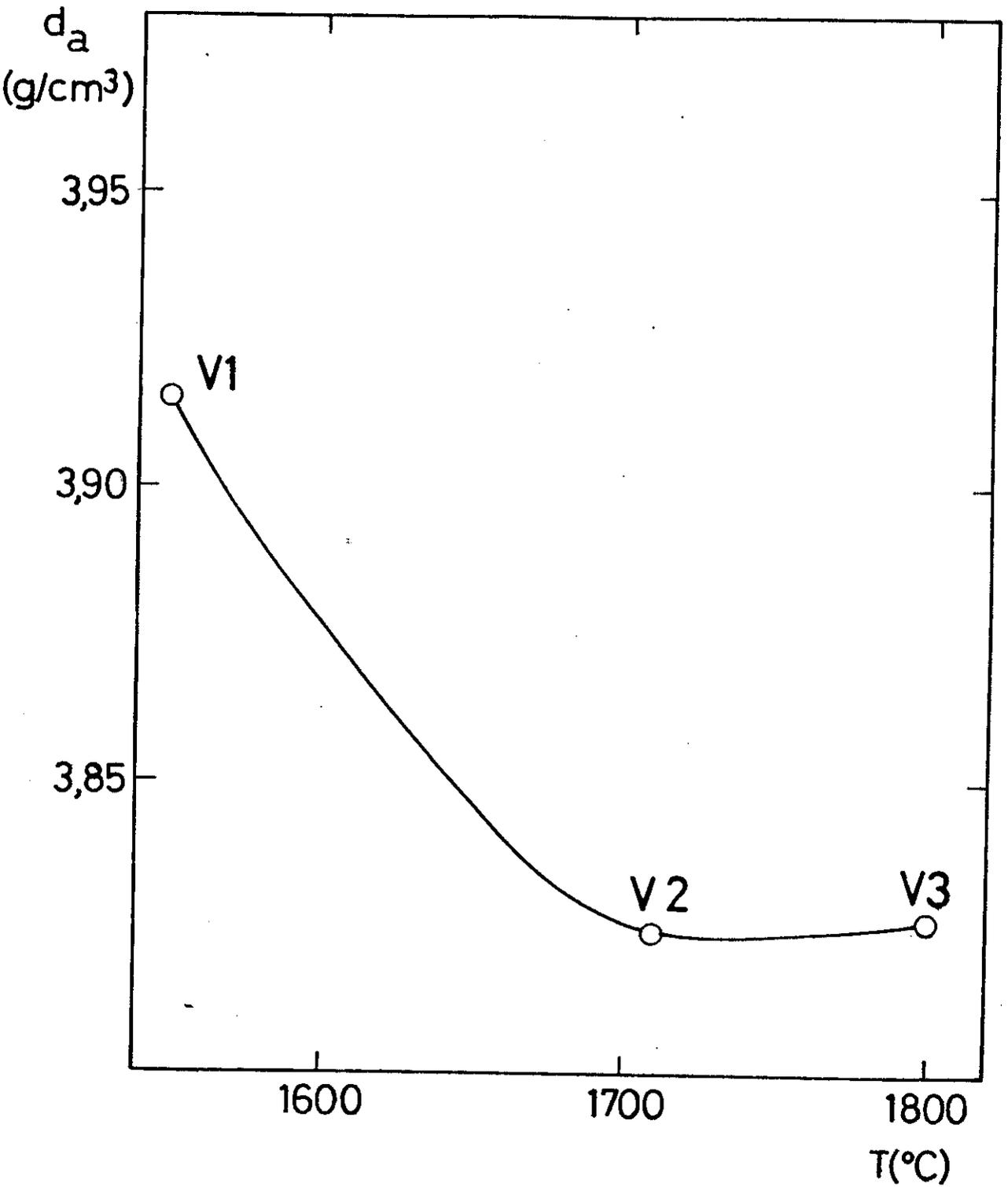


FIGURA 37 - Temperatura de queima versus densidade aparente d_a para as amostras V1, V2 e V3

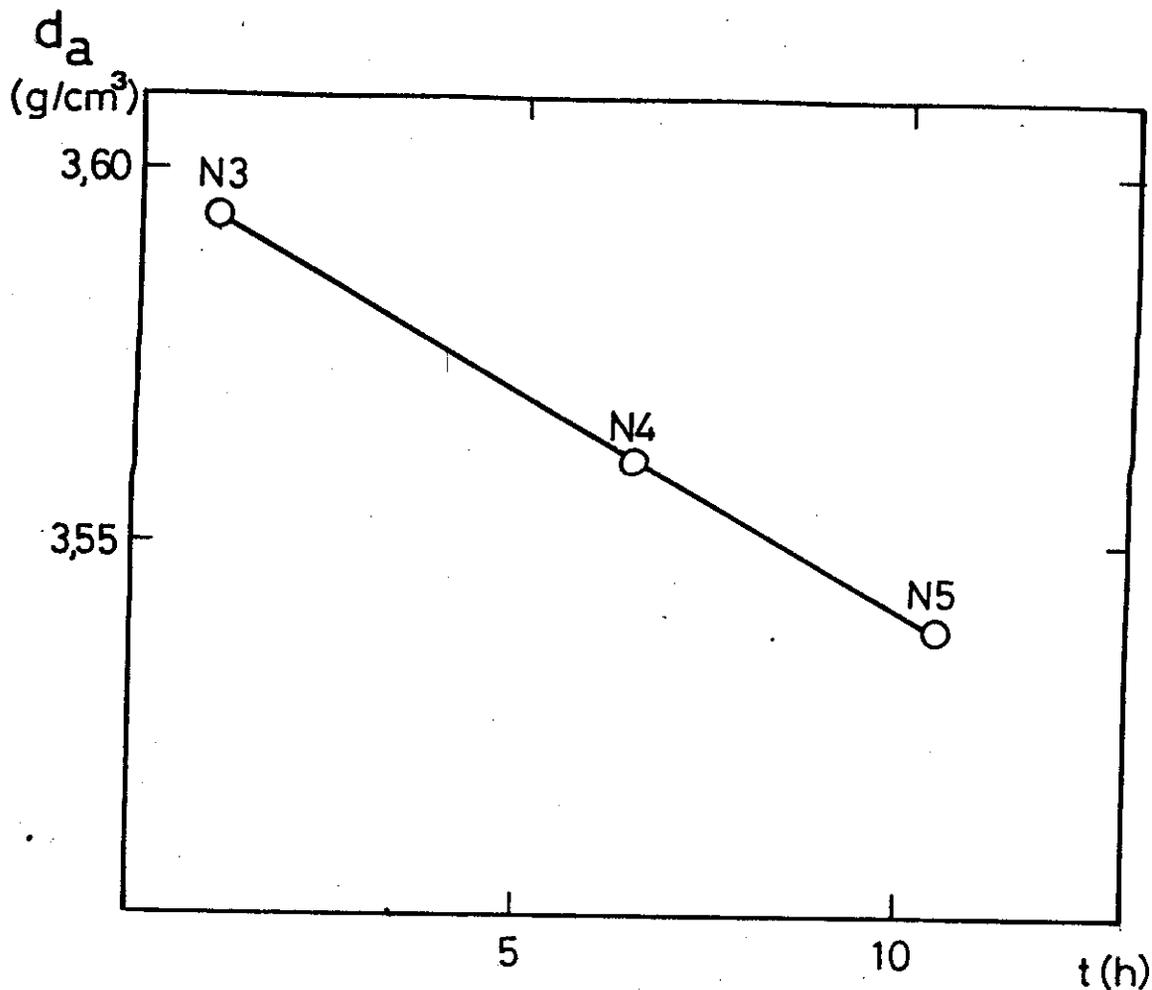


FIGURA 38 - Tempo de queima versus densidade aparente d_a (amostras N3, N4 e N5)

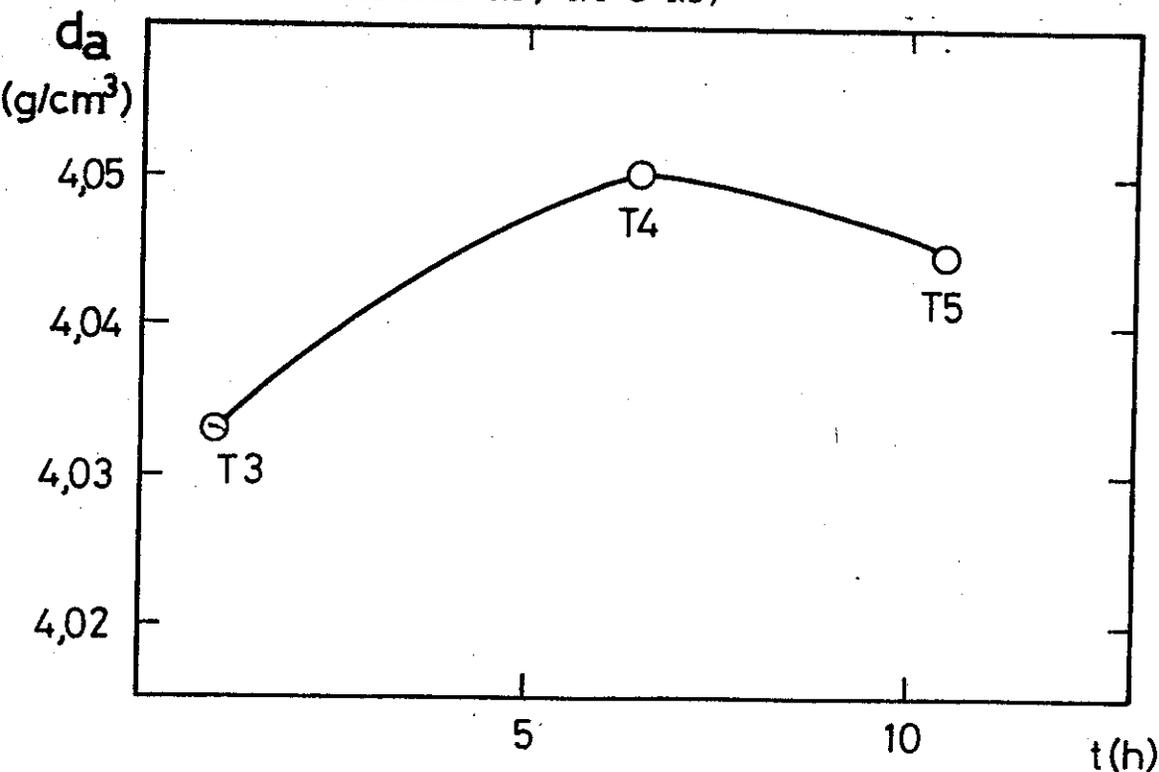


FIGURA 39 - Tempo de queima versus densidade aparente d_a (amostras T3, T4 e T5)

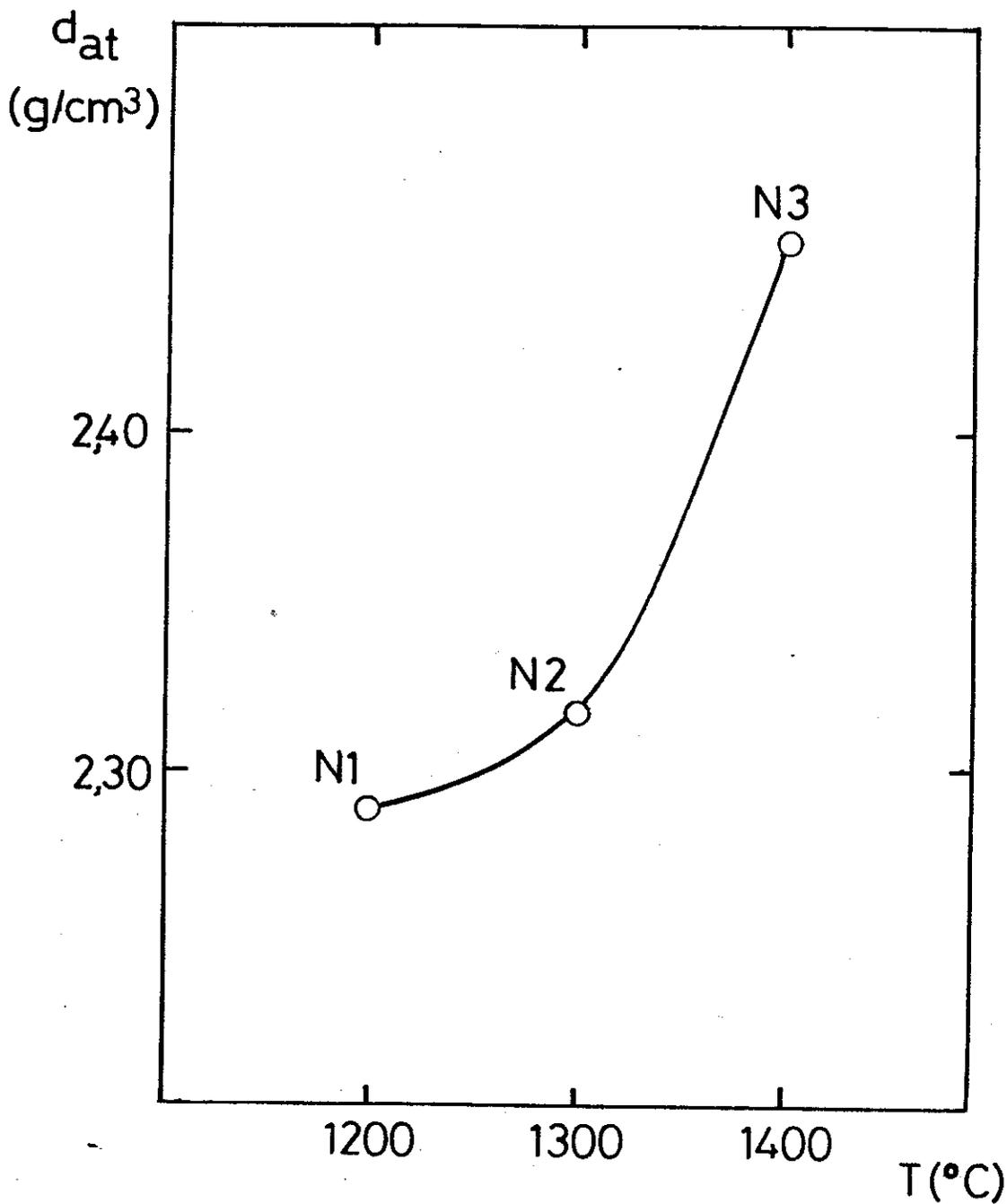


FIGURA 40 - Temperatura de queima versus densidade aparente total d_{at} para as amostras N1, N2 e N3

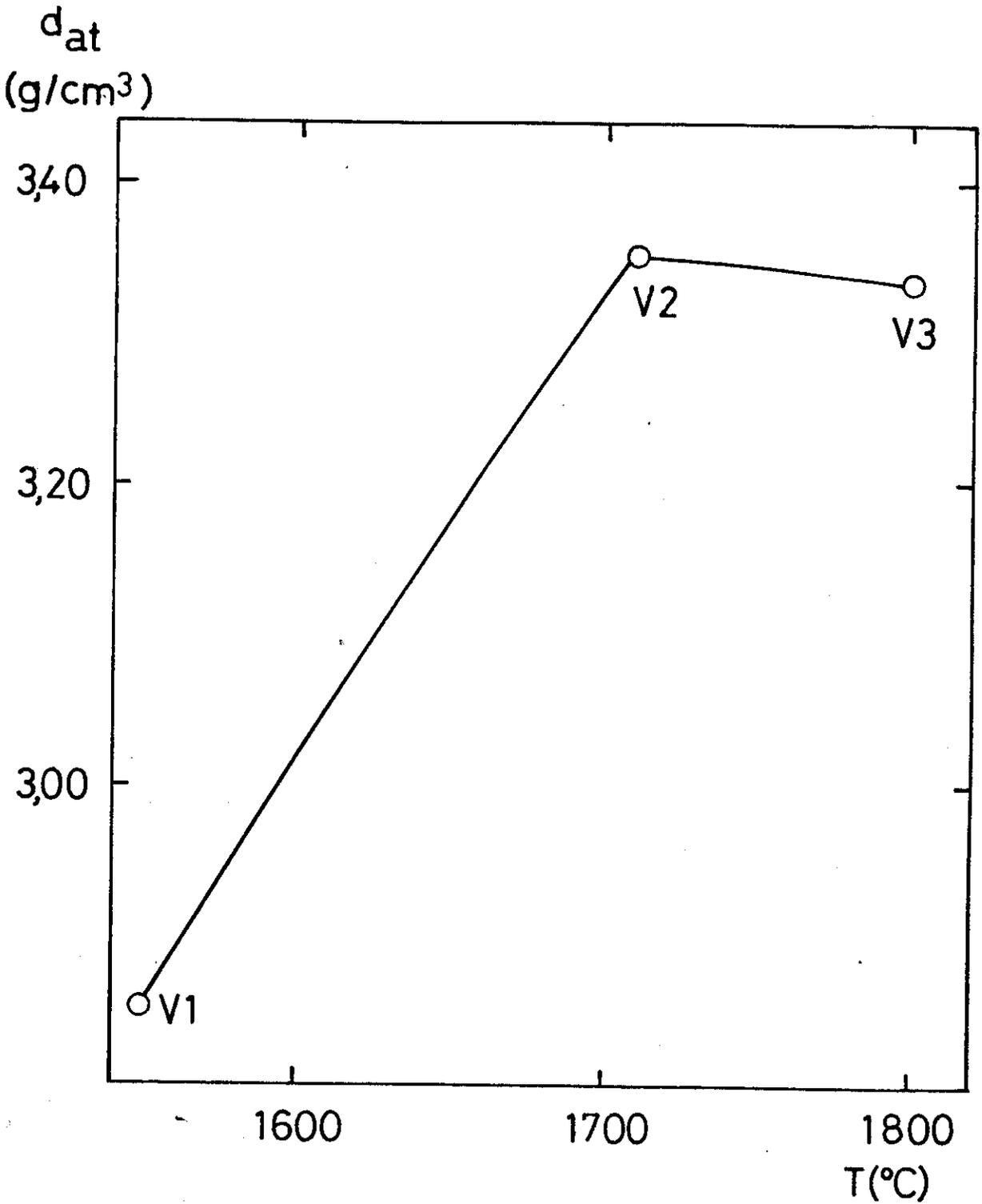


FIGURA 41 - Temperatura de queima versus densidade aparente total d_{at} para as amostras V1, V2 e V3

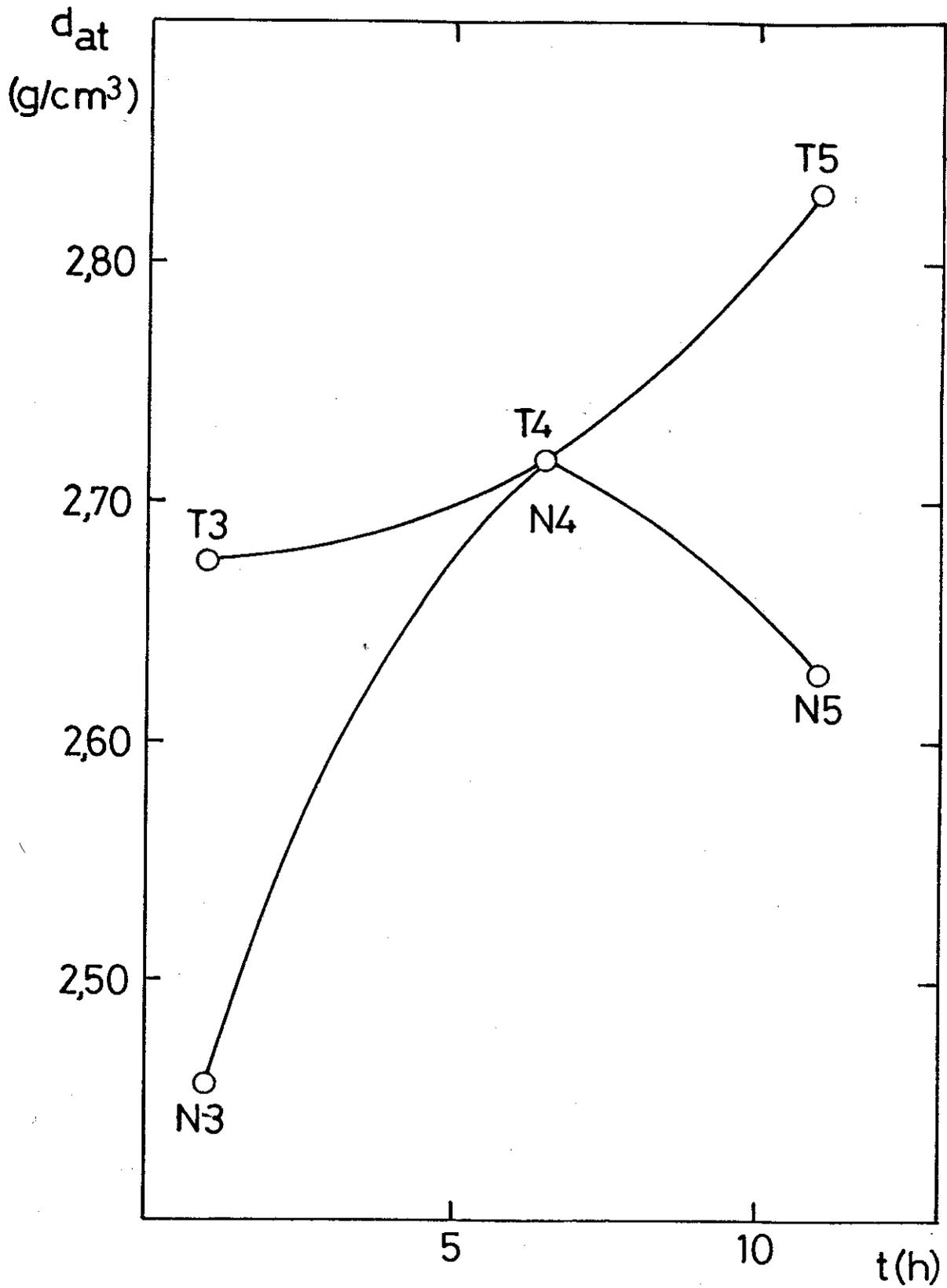


FIGURA 42 - Tempo de queima versus densidade aparente total d_{at} para as amostras T3, T4, T5, N3, N4 e N5

ficos que a densidade diminuiu com a intensidade do tratamento térmico (temperatura e tempo de queima) para as escórias ATR sem tratamento, e nas aluminas ATR tratadas a variação da densidade foi pequena: dentro do intervalo 4,033 a 4,050 g/cm³ a variação é de 0,42%.

Medimos também a densidade aparente total, cujos resultados estão na Tabela 20. Estes dados da densidade aparente total foram colocados nos gráficos das Figuras 40, 41 e 42: nota-se que a densidade aparente total aumenta com a temperatura e tempo de queima exceto para a escória não-tratada, queimada no ar a 1400°C por mais de 6,5 horas.

6.4 Análise ultrasônica

Introdução e aparato experimental

A técnica de ultrassom é utilizada para estudar propriedades elásticas, defeitos de rede, homogeneidade de materiais em geral, estrutura eletrônica de metais, além de outras aplicações científicas e tecnológicas.

Ondas ultrasônicas (frequência acima 20 kHz) foram utilizadas na alumina ATR para medir as velocidades de propagação de ondas longitudinal e transversal. As velocidades das ondas ultrasônicas foram medidas empregando o aparato experimental descrito por Gama (65) e esquematizado na Figura 43.

O contato entre a amostra e o restante do sistema de ultrassom é feito por meio de um transdutor, que transmite pulsos de alta frequência à amostra e recebe o eco, por sua vez amplificado e registrado na tela do osciloscópio ("pulse-echo method", descrito por Shinohara (66)). Nesta tela teremos um registro de ecos consecutivos separados por intervalos iguais de tempo (Figura 44).

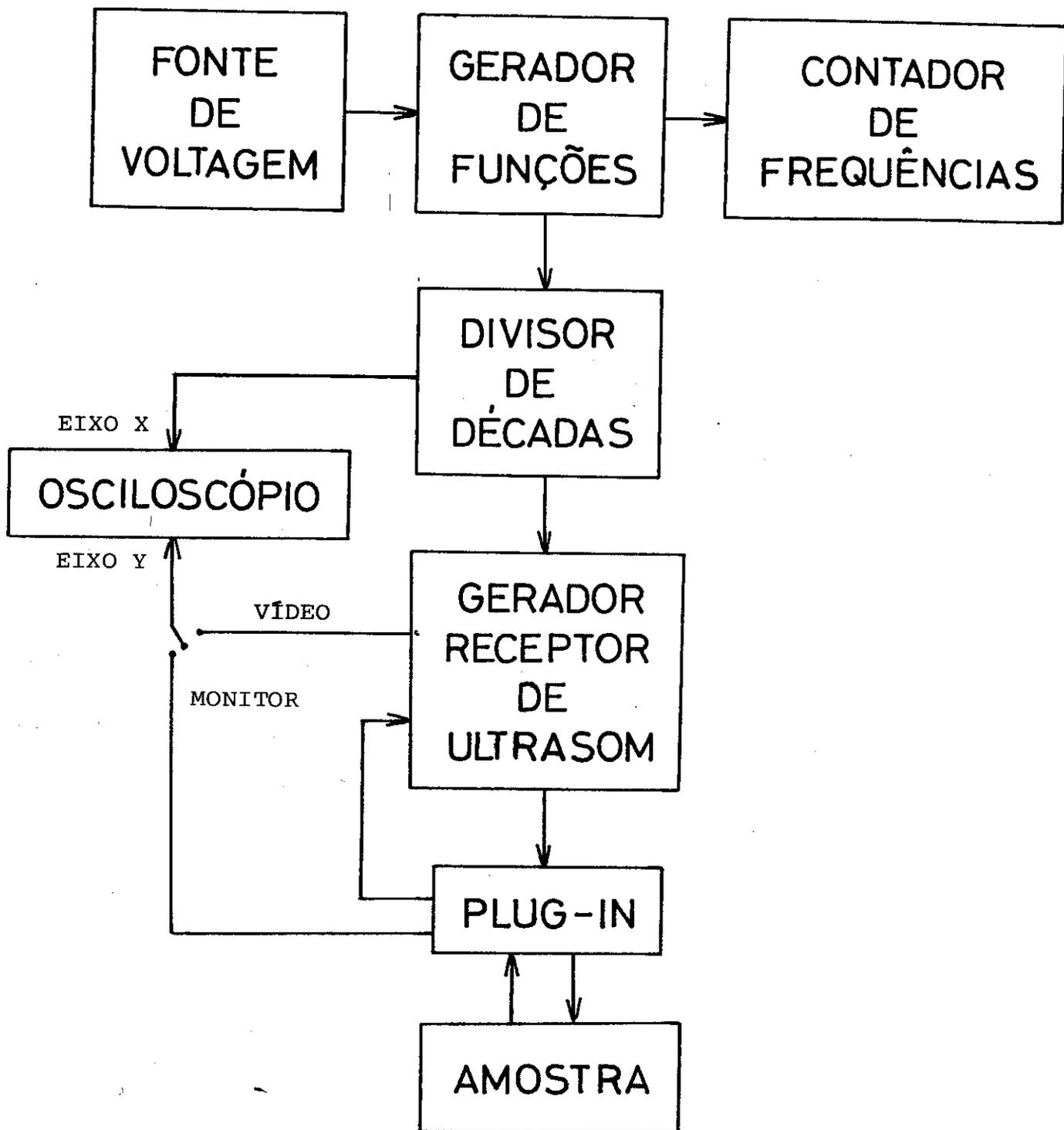


FIGURA 43 - Esquema do sistema de ultrassom

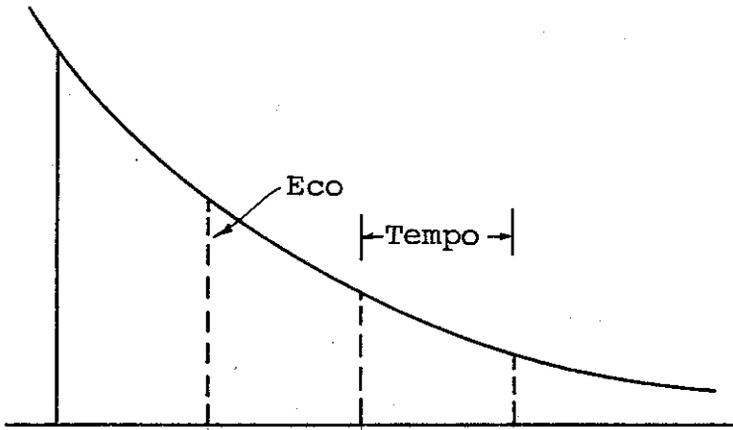


FIGURA 44 - Modelo esquemático do eco ultrassônico (66)

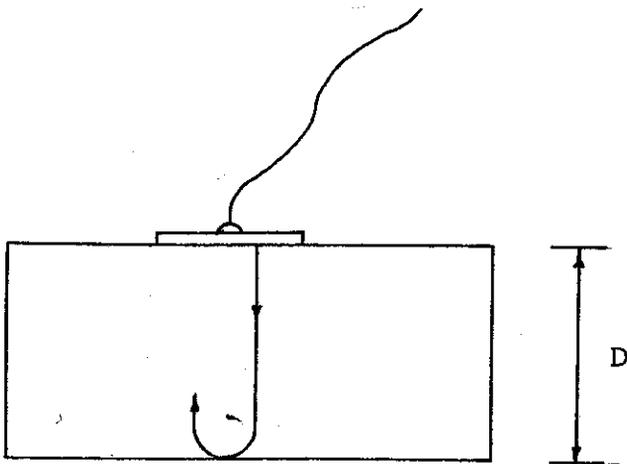


FIGURA 45 - Velocidade da onda ultrassônica na amostra:

V = velocidade

D = espessura

t = tempo entre dois ecos consecutivos

O esquema da Figura 45 mostra como o pulso ultrasônico é injetado na amostra, refletido e recebido pelo transdutor. Usando uma equação simples da relação entre velocidade V da onda, espessura D da amostra e tempo t entre dois ecos consecutivos temos:

$$V = \frac{2 \cdot D}{t} \quad \text{Equação 12}$$

Conhecendo V e D , calculamos as velocidades de ondas ultrasônicas pela Equação 12 acima. Calculadas as velocidades de ondas longitudinal e transversal podemos medir as principais constantes elásticas C_{11} e C_{44} . Estas constantes permitem caracterizar as propriedades elásticas da alumina ATR, porque cerâmicas preparadas com este material podem ser consideradas "isotrópicas", segundo Iwasaki (67). As equações que relacionam as velocidades de ondas transversal V_T e longitudinal V_L , com as constantes elásticas C_{11} e C_{44} , e a densidade ρ do material são:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \rho \cdot V_L^2 \\ C_{44} &= \rho \cdot V_T^2 \end{aligned} \quad \text{Equações 13}$$

Também podemos calcular a razão de Poisson e o módulo de Young utilizando V_T , V_L e ρ :

$$\text{razão de Poisson} - \nu = \frac{1}{2} \frac{(V_L^2 - 2 \cdot V_T^2)}{(V_L^2 - V_T^2)} \quad \text{Equação 14}$$

$$\text{módulo de Young} - E = 2 \cdot C_{44} (1 + \nu) \quad \text{Equação 15}$$

O aparato experimental descrito por Gama (65) está montado no Laboratório de Baixas Temperaturas do IFGW. O contato amostra-transdutor é crítico, de maneira que se emprega salicilato de fenila para melhorar o contato. É necessário também que as faces da amostra sejam paralelas entre si e planas.

Para ultrasonografia da alumina ATR queimada esta foi preparada na forma de discos cilíndricos com diâmetros de 3 cm (queima no vácuo) e 2 cm (queima no ar e no "electron beam") e 0,5 a 1,0 cm de altura.

Resultados

Os dados da velocidades obtidas estão na Tabela 21:

TABELA 21 - Velocidades de propagação ultrasônica			
amostra	V_L (km/s)	V_T (km/s)	ρ (g/cm ³)
E1	8,988	5,197	3,946
E2	7,382	-	4,014
V1	3,227	-	2,853
V2	7,20	-	3,349
V3	6,124	-	3,335

Apenas as amostras queimadas no vácuo apresentaram padrões de reflexão como da Figura 44 para ondas longitudinais, e apenas a amostra E1 (queimada no "electron beam") mostrou reflexões da onda transversal suficientes para o cálculo de velocidades. Assim, da amostra E1 temos os seguintes valores de constantes elásticas, comparados com os dados fornecidos por Iwasaki (68):

TABELA 22 - Comparação de velocidades ultrasônicas e constantes elásticas								
amostra	ρ (g/cm ³)	V_L (km/s)	V_T (km/s)	($\times 10^{12}$ dina/cm ²)			E	ν
				C_{11}	C_{44}	C_{12}		
E1	3,946	8,988	5,197	3,19	1,08	1,07	2,66	0,249
Al ₂ O ₃	3,93	10,40	6,29	4,26	1,55	1,15	3,77	0,213

Também para a amostra E1 foi calculado o fator de anisotropia:

$$A_o = \sqrt{3} \frac{V_T}{V_L} = \sqrt{3} \frac{5,197}{8,988} = 1,001$$

Para explicar a dificuldade da aplicação da análise ultrasônica nestas aluminas queimadas podemos citar Carlin (69): "desafortunadamente existem certas limitações (na inspeção por ondas ultrasônicas) tais como...estruturas que não transmitem bem energia, tais como grãos grandes, e porosidade".

6.5 Difratometria de raios X

A difratometria de pó por raios X é um método adequado para o estudo e identificação das fases cristalinas em materiais cristalinos, como é o caso da alumina ATR sinterizada. No caso em que o material analisado seja formado por grãos suficientemente pequenos a difratometria de raios X é utilizada com o mesmo procedimento empregado na difratometria de pó. Klug & Alexander (38) afirmam que amostras com uma ou mais superfícies planas podem ser inseridas diretamente para análise difratométrica.

Scherrer (70) foi o primeiro a investigar uma relação entre a dimensão média D dos cristalitos componentes de um pó (ou agregado policristalino) e a largura do pico de difração:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação 16}$$

onde β é a largura do perfil de difração intrínseca de raios X, e K é uma constante aproximadamente igual a 1, relacionada com a forma dos cristalitos componentes (38). O comprimento de onda dos raios X empregados é dado por λ , e θ é o ângulo de Bragg.

Não devemos confundir β com a largura do pico de difração observado experimentalmente: β é a largura da difração livre de alargamento devido ao método experimental (38). Alguns

pesquisadores definem β como a meia-largura do pico, enquanto outros, como Laue (71), usam β para representar a largura da integral: $(\int I_{2\theta} \delta 2\theta) / I_{\max}$. Como foi dito anteriormente, a definição de β afeta o valor da constante K, mas não a forma da Equação 16. A exatidão com que esta equação de Scherrer (Equação 16) pode ser aplicada é limitada pelas incertezas no valor de K e pela determinação de β a partir da meia largura $B_{1/2}$ observada experimentalmente.

De acordo com Klug & Alexander (38), podemos calcular β por meio da Equação 17:

$$\beta^2 = B_{1/2}^2 - b_{1/2}^2 \quad \text{Equação 17}$$

onde $b_{1/2}$ é a meia-largura da linha de difração produzida nas mesmas condições geométricas por um material de cristalitos grandes (segundo Scherrer (70), muito acima de 1000 Å).

Assim, podemos reescrever a equação 16 como:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda \cdot 57,296}{(B_{1/2}^2 - b_{1/2}^2)^{1/2} \cos \theta} \quad \text{Equação 18}$$

onde 57,296 é um fator de conversão de β de graus para raios e 0,9 é o valor mais conveniente para a constante K. Deve-se salientar que esta equação é aproximada, supondo como curvas gaussianas os picos de difração da amostra estudada e do padrão. Além disso, D será a dimensão perpendicular aos planos de difração (hkl).

Resultados e interpretação

a) identificação de fases

As diversas amostras queimadas apresentaram linhas de difração de diversos compostos (além da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), conforme po-

demos verificar nos difratogramas das Figuras 46, 47 e 48, e nas Tabelas 23, 24 e 25. Nas amostras N1, N2, N3, N4 e N5 (Figura 46 e Tabela 23) é notável a presença em todas as amostras das linhas $2\theta = 30,75^\circ$ e $54,5^\circ$, que correspondem à fase $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Estas amostras foram preparadas a partir do pó P1 (escória ATR não-tratada, apenas moída até $25\ \mu\text{m}$), assim é razoável supor que as amostras queimadas apresentem as mesmas linhas de difração de P1 e mais outras linhas de fases intermediárias (transformação de fases). A ausência de linhas de $\gamma'\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\zeta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ em N1 (mas presentes em P1) pode ser devida a efeitos de absorção e orientação preferencial. Das amostras N2 até N5 há uma coerência na transformação de fases do Nb_2O_5 : γ' , ζ , n e β permanecem constantes em N2 e N3; γ' , ζ e β aumentam em N4 enquanto n permanece constante, e em N5 todas as fases decrescem súbitamente. Como dito anteriormente, a determinação de fases não é definitiva e está sujeita a muitas incertezas. Entretanto, a maior parte da amostra queimada é composta de Al_2O_3 (cerca de 96%) e pela difratometria de pó por raios X sabemos que 70% de P1 é formada de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. O restante, cerca de 30%, é composta por outras fases de alumina e outros compostos químicos (menos de 5%). As demais fases da alumina quase não foram detectadas na escória, exceto $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, que produziram picos de difração muito fracos. Portanto é razoável esperar que a maior parte da alumina não- α seja amorfa.

Nas amostras T3, T4 e T5 (Figura 47 e Tabela 24), preparadas com pó P3 - escória lixiviada e calcinada, e queimadas no ar, existem 3 linhas de difração comuns às 3 peças: $2\theta = 24,85^\circ$, $28,7^\circ$ e $41,8^\circ$. Estas 3 linhas correspondem às fases α , ζ , n e γ' do Nb_2O_5 , principalmente as 3 primeiras fases. Como era de se esperar, $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ foi detectado nas 3 amostras. Aparen

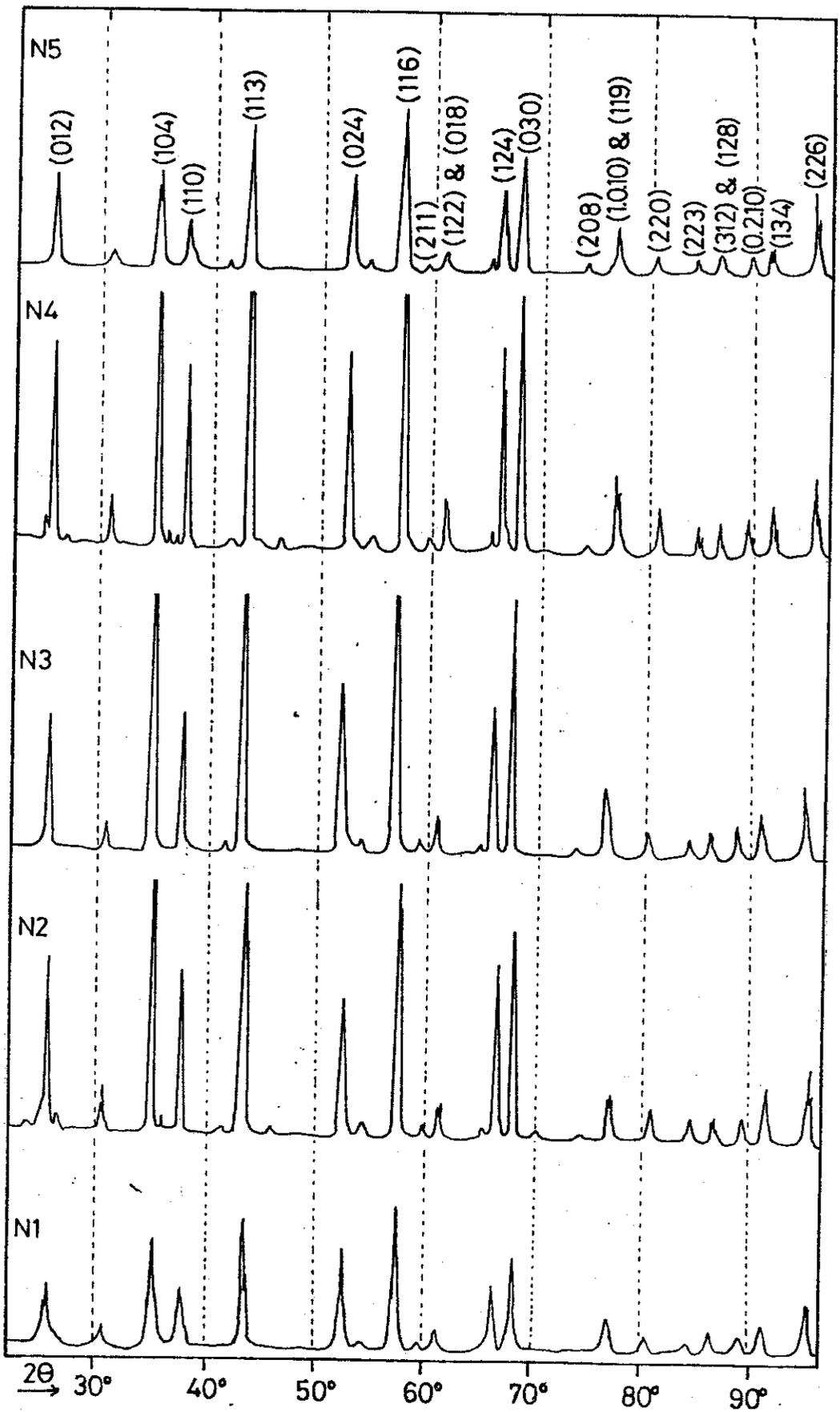


FIGURA 46 - Difratoigramas das amostras N1, N2, N3, N4 e N5 (queimadas no ar)

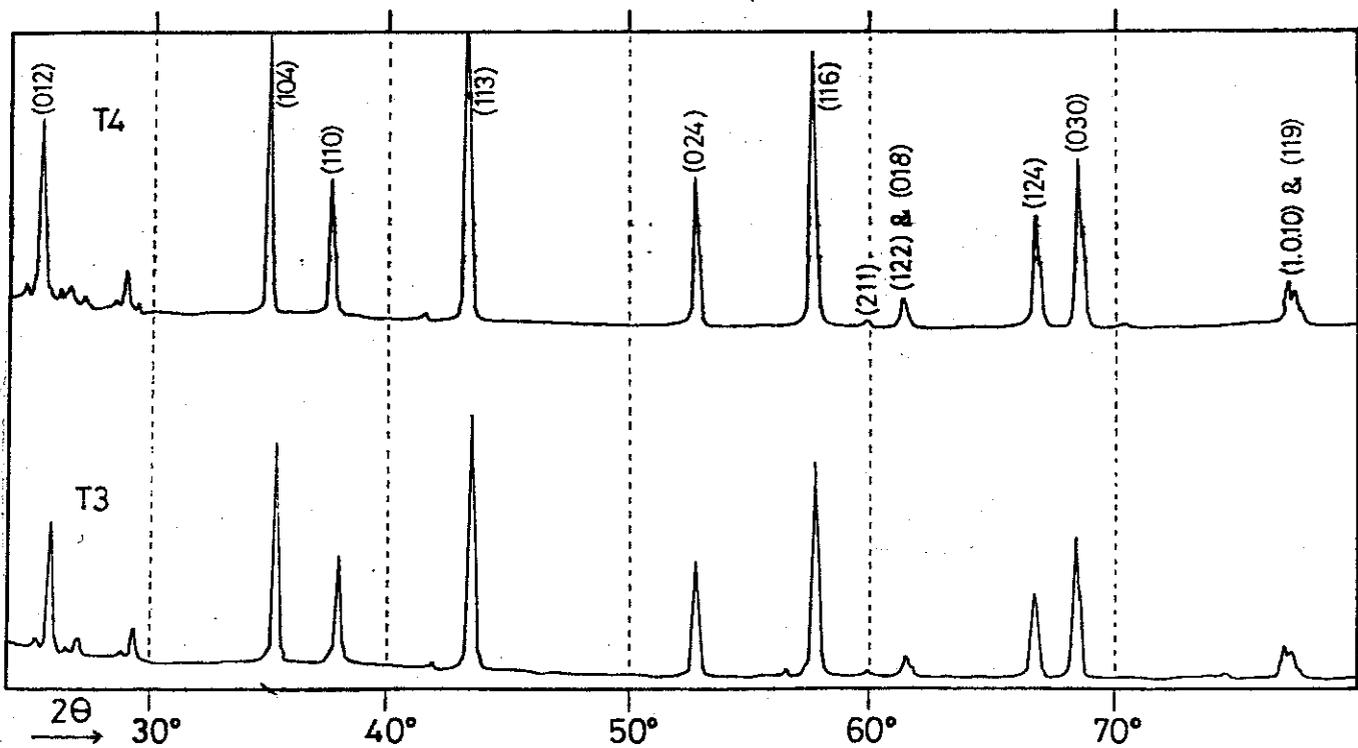
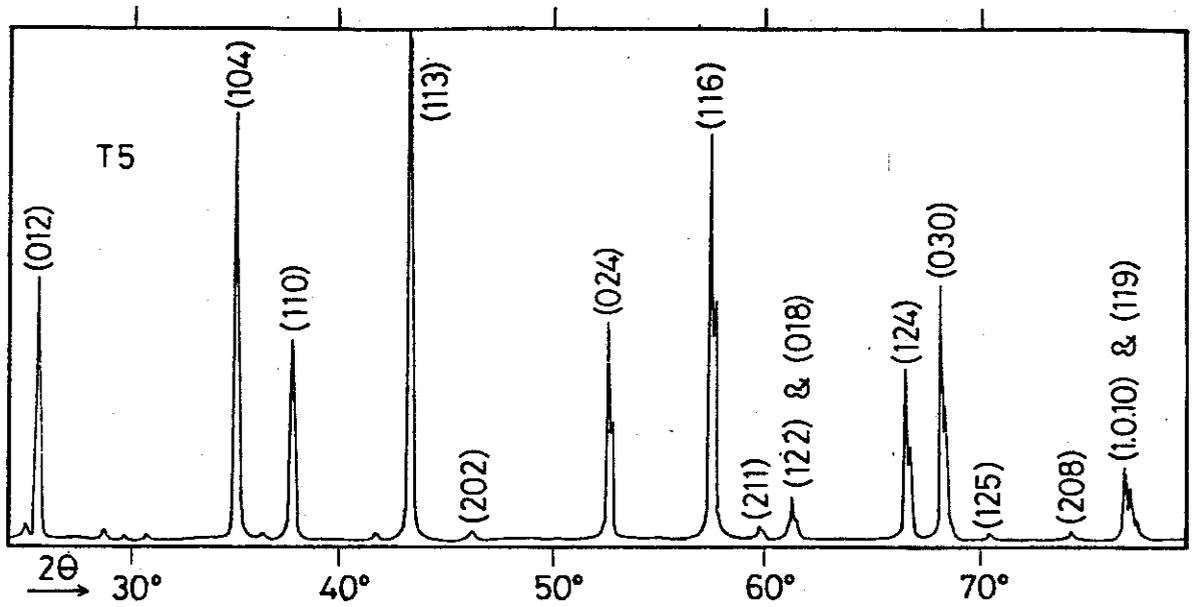


FIGURA 47 - Difratoigramas das amostras T3, T4 e T5 (queimadas no ar)

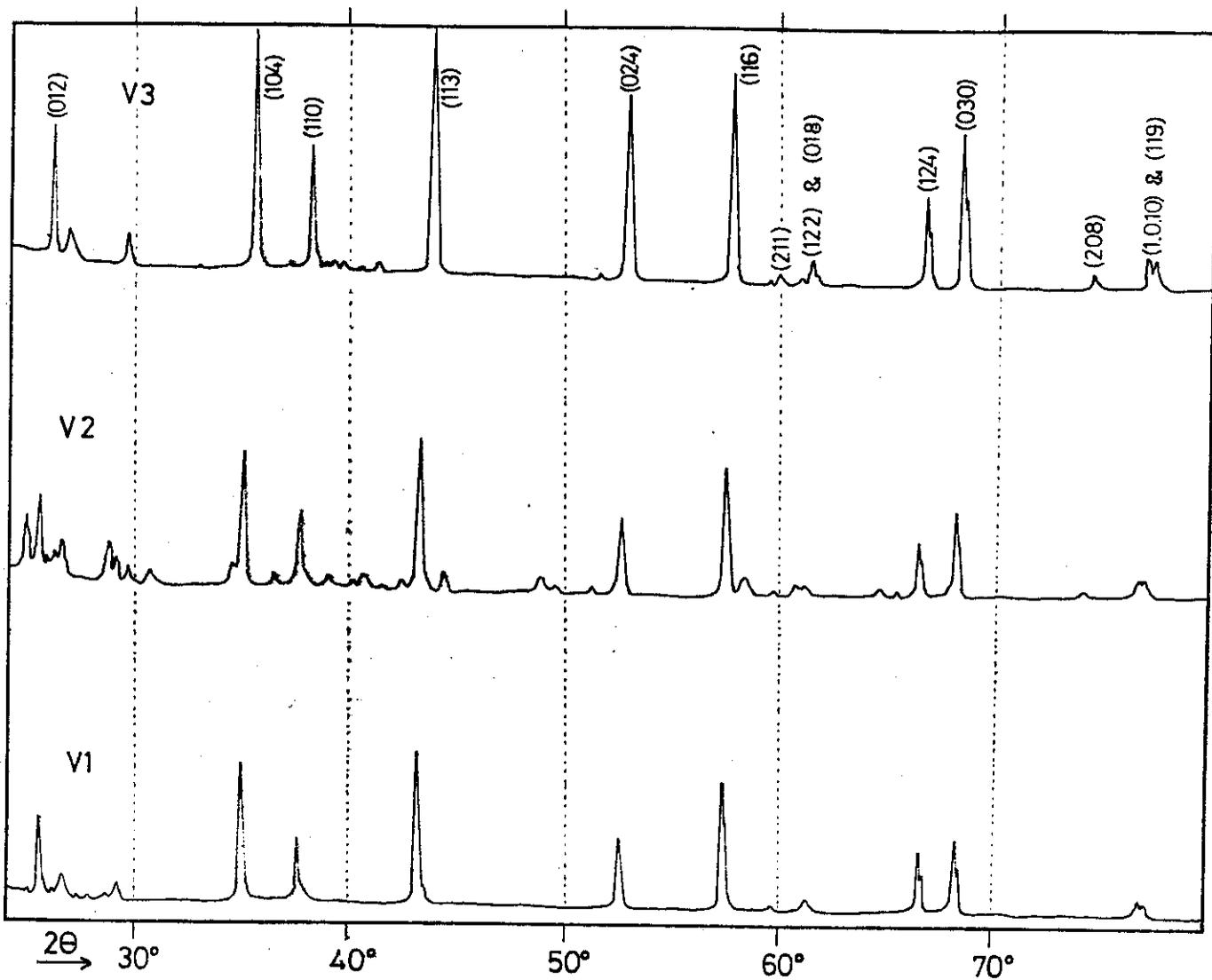


FIGURA 48 - Difratoqramas das amostras V1, V2 e V3
(queimadas no vácuo)

TABELA 23a - Intensidade e identificação de picos de difração das amostras N1, N2, N3, N4 e N5, não-pertencentes ao espectro da alumina α .

2 θ ($^{\circ}$)	Intensidade lida no difratograma					Intensidade relativa (I/I ₀) Nb ₂ O ₅				
	N1	N2	N3	N4	N5	α	γ'	ζ	n	β
24,85		*	*	18		4		100	90	80
26,6		*	*	*		30	80	80	20	
30,75	14	22	16,9	26	12	8			20	
36,2		12,5		12,5		8				
36,9				10,5			40	30		40
41,8		*	*	*	*			10		
54,5	*	*	*	*	*	50				80
65,6		*	*	*	*		20			

* Intensidade insuficiente para ser medida.

TABELA 23b - Número de linhas por fase do Nb₂O₅ para as amostras N1, N2, N3, N4 e N5.

	Nb ₂ O ₅				
	α	γ'	ζ	n	β
N1	2	-	-	1	1
N2	5	2	3	3	2
N3	4	2	3	3	2
N4	5	3	4	3	3
N5	2	1	1	1	1

TABELA 24a - Intensidade e identificação de picos de difração das amostras T3, T4 e T5, não-pertencentes ao espectro da alumina α .

2 θ ($^{\circ}$)	Intensidade lida no difratograma			Intensidade relativa (I/I ₀) Nb ₂ O ₅				
	T3	T4	T5	α	γ'	ζ	n	β
24,85	16	17,6	4	4			90	80
26,1	*	*		4			20	
26,6	16	16		30			20	
27,4		12		4	80		40	
28,7	11,8	*	3	6	100	65	20	
29,1	20	22,6						
29,6		*	*		100	95		60
30,7			*	8			20	
36,2			*	8				
41,8	*	*	*			10		
56,5	6,4			8				

* Intensidade insuficiente para ser medida.

TABELA 24b - Número de linhas por fase do Nb₂O₅ para as amostras T3, T4 e T5.

	Nb ₂ O ₅				
	α	γ'	ζ	n	β
T3	5	1	1	5	1
T4	5	3	2	5	2
T5	4	2	2	4	2

TABELA 25a - Intensidade e identificação de picos de difração das amostras V1, V2 e V3, não-pertencentes ao espectro da alumina α .

2 θ ($^\circ$)	Intensidade lida no difratograma			Intensidade relativa (I/I ₀)												
				Nb ₂ O ₅					NbO ₂ monoc.	NbO ₂ tetr.	β -Al ₂ O ₃	κ -Al ₂ O ₃	β -TiO ₂	mulita	Nb metálico	
				α	γ'	ζ	n	β								
24,85	*	36		4			90	80	100							
26,0							20		80	100					95	
26,1	12	21,9	25,1	4											100	
26,6	18	28		30	80				60							
27,3	*			4												
27,8	*						40			30						
28,6	*	26	23,6	10			20									
29,1	15	20,6										40				
29,6		17														
30,7		15,6		8			20			30					20	
32,4			*	30									40			
34,5		18														
36,6		15	*	6	40	30		40							14	
38,2			*			30				20						
38,7			*	30				60	40			40			4	100
39,1		15	*												20	
40,0		*	*							30						
40,8		15	*		40	20									60	
41,8		11				10				20		10				
42,5		11,6		4									60		25	
44,5		15,5		35							50					
48,8		14,3								20		60			8	
49,5		*											40		10	
51,2		*	*													
58,4		*		20				60	20						12	
59,1			*							30						
60,6		*	*					40	20						35	
64,6		*			20										18	
65,6		*			20										4	

* Intensidade insuficiente para ser medida.

TABELA 25b - Número de linhas por composto químico para as amostras V1, V2 e V3.

	Nb ₂ O ₅					NbO ₂ monocl.	NbO ₂ tetrag.	β -Al ₂ O ₃	κ -Al ₂ O ₃	β -TiO ₂	mulita
	α	γ'	ζ	n	β						
V1	5	1	-	3	1	2	1	-	1	-	1
V2	9	5	3	4	4	5	5	1	3	2	13
V3	5	1	3	1	3	2	2	1	1	1	6

temente $n\text{-Nb}_2\text{O}_5$ faz parte das 3 amostras, mas esta afirmação deve ser feita com cautela, conforme os motivos já mencionados. A transformação de $\gamma'\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ocorre como previsto na bibliografia (72), elevando de 1 pico em T3 para 3 linhas em T4 e baixando para 2 linhas em T5. A intensidade do pico $2\theta = 27,4^\circ$ indica esta transformação de $\gamma'\text{-Nb}_2\text{O}_5$: o pico está ausente na amostra T3, aparece na amostra T4 e desaparece em T5.

As amostras queimadas no vácuo - V1, V2 e V3 - (Figura 48 e Tabela 25), se originam do pó P1, escória ATR sem tratamento, moída até $50\ \mu\text{m}$. Antes da queima as peças foram prensadas até $310\ \text{kgf/cm}^2$, pressão menor do que foram submetidas as peças queimadas no ar e no "electron beam". A difratometria de raios X revelou um grande número de linhas para V2 e V3, muitas ausentes dos espectros de P1, P2, P3, N1, N2, N3, N4, N5, T3, T4 e T5. Conforme a Tabela 25 há uma grande probabilidade de presença de fases e compostos químicos, não detectados nas demais amostras. Antes de comparar estes dados com os anteriores, devemos lembrar 4 diferenças fundamentais entre a queima no vácuo e no ar, nas condições experimentais:

- 1) diferença de pressão no forno;
- 2) conformação com menor pressão das peças queimadas no vácuo;
- 3) pó original das peças V1, V2 e V3 com granulação mais grosseira; e
- 4) temperaturas de queima mais altas no vácuo.

Dois destes fatores, diferença de pressão e temperatura, tem influência direta na formação de novos compostos químicos a partir da composição original do pó. No vácuo ou em ambiente de pressão reduzida o Nb_2O_5 pode reagir com Nb, resultando NbO_2 , de acordo com Terao (43 e 72) e Magnéli (73). Esta reação de-

pende de uma concentração de Nb suficiente para reagir com Nb_2O_5 e produzir NbO_2 em quantidade mínima para produzir reflexões de raios X. Surpreendentemente o pó P1 não apresenta linhas de Nb metálico enquanto em V3 foi detectada uma possível linha de Nb. Mas não podemos afirmar com certeza a existência de NbO_2 nas amostras V1, V2 e V3, porque a maioria das linhas de NbO_2 detectadas também podem ser atribuídas a outras fases de Nb_2O_5 e outros compostos químicos. Um composto com grande probabilidade de existir nestas amostras é a mulita - $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (ou, também escrito $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Segundo Brady & Clauser (74), "mulita também é formada pela queima de sílica e alumina a temperaturas muito elevadas", condições presentes nesta queima. Os dados de raios X apresentam fortes evidências da formação de mulita: o pico mais intenso da mulita ($2\theta = 26,1^\circ$) cresce continuamente de V1 a V3, e a linha mais intensa da sílica ($2\theta = 26,7^\circ$) desaparece em V3 (o aumento de V1 para V2 pode ser explicado pela transformação de Nb_2O_5 amorfo em γ' - Nb_2O_5 , cuja linha $2\theta=26,6^\circ$ se superpõe ao pico $2\theta=26,7^\circ$ da α - SiO_2). Outros componentes possíveis das amostras V1, V2 e V3 são os mesmos já descritos nas discussões de dados de raios X dos pós e peças queimadas no ar: fases α , γ' , ζ , η e β do Nb_2O_5 ; β - Al_2O_3 ; κ - Al_2O_3 e β - TiO_2 . Na mesma linha de raciocínio das outras análises de raios X, é difícil fazer afirmações precisas sobre composição das amostras, exceto a α - Nb_2O_5 presente na matéria-prima original.

b) dimensões dos cristalitos

Empregamos a Equação 18 para calcular a dimensão D dos cristalitos das amostras N1, N2, N3, N4 e N5. O pó P1 foi escolhido como padrão para cálculo de $b_{1/2}$. Constatou-se nos difratogramas de raios X que pós mais grossos do que P1 não tem

efeito apreciável no estreitamento dos picos de raios X. Também foi observado que as linhas das amostras V1, V2, V3, T3, T4 e T5 não diferem sensivelmente dos picos de P1, quanto à largura. Portanto limitamos o estudo do alargamento de linhas devido às dimensões dos cristalitos aos picos das amostras N1, N2, N3, N4 e N5. Os resultados obtidos estão na Tabela 26, e um fato surpreendente é notório: o alargamento das linhas de N1 para N3, tomando o plano cristalino (030) de $2\theta = 68,19^\circ$. Inicialmente poder-se-ia imaginar que o alargamento é devido à redução do tamanho dos cristalitos das amostras em relação ao pó P1 (lembrando que este pó foi empregado na preparação das amostras aqui analisadas), mas isto é duvidoso pois na sinterização não se espera o fracionamento do material e sim o crescimento dos grãos. Entretanto, segundo Klug & Alexander (38): "vários estudos experimentais precisos tem mostrado que distorções aleatórias localizadas da rede constituem a principal causa do alargamento de picos (teoria da microtensão)". Esta hipótese é mais plausível: o material utilizado para preparar as amostras N1, N2, N3, N4 e N5 é o pó P1, escória ATR sem tratamento, no qual cerca de 25% é constituído por várias fases da alumina não- α , e cerca de 3% de Nb_2O_5 e Nb. Estas fases da alumina se transformam em $\alpha-Al_2O_3$ por tratamento térmico (caso da sinterização). Aquecimento do Nb pode induzir a reação com oxigênio da atmosfera e transformá-lo em Nb_2O_5 e por sua vez aquecimento deste produz várias fases do Nb_2O_5 . Todas estas transformações da alumina, do Nb e do Nb_2O_5 tem efeito na rede cristalina do material, muito provavelmente causando distorções locais que provocam alargamento dos picos de difração de raios X.

Assim, mesmo não sendo possível a análise do tamanho de cristalitos pela largura das linhas de raios X, obtivemos um

resultado inestimável sobre as amostras N1 a N5: o alargamento dos picos de raios X é com certeza efeito de distorções aleatórias locais da rede cristalina e estas distorções resultam de transformações químicas e de fases dos compostos presentes no material (pó P1). Existem evidências destas transformações em resultados experimentais obtidos por difratometria de raios X do pó P1 e de outros materiais correlatos (pós e peças queimadas).

	N1	N2	N3	N4	N5
D	137	161	385	304	148

c) tempo de queima versus intensidade de raios X

Para as amostras T3, T4 e T5 foi observada uma correspondência entre tempo de queima e intensidade dos picos de difração, visível nas Figuras 49 e 50 (neste caso somatória das intensidades). Este resultado é interessante, sugerindo novas medidas para explorar a possibilidade de uma teoria englobando densidade, temperatura e tempo de queima, e intensidade de raios X.

d) temperatura de queima versus intensidade de raios X

As amostras V1, V2 e V3 apresentaram um comportamento semelhante às amostras T3, T4 e T5, no tocante à variação da intensidade de raios X confrontado com um parâmetro do tratamento térmico (neste caso a temperatura). As Figuras 51 e 52 ilustram o crescimento da intensidade de raios X com aumento da temperatura de queima. Obviamente este comportamento indica um caminho para novas medidas, como no item anterior, para uma possível equação experimental.

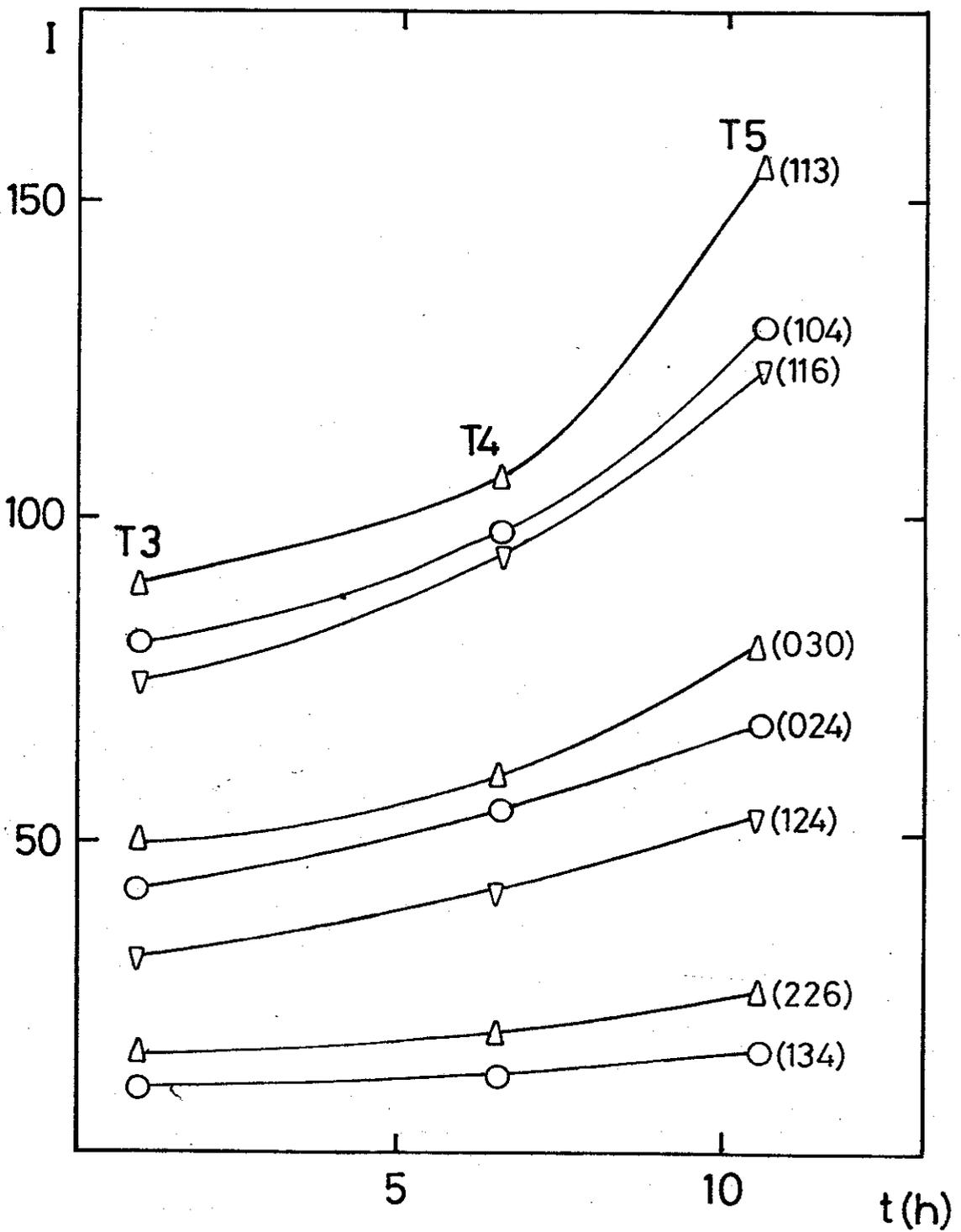


FIGURA 49 - Tempo de queima versus intensidade I dos picos de difração de raios X para as amostras T3, T4 e T5

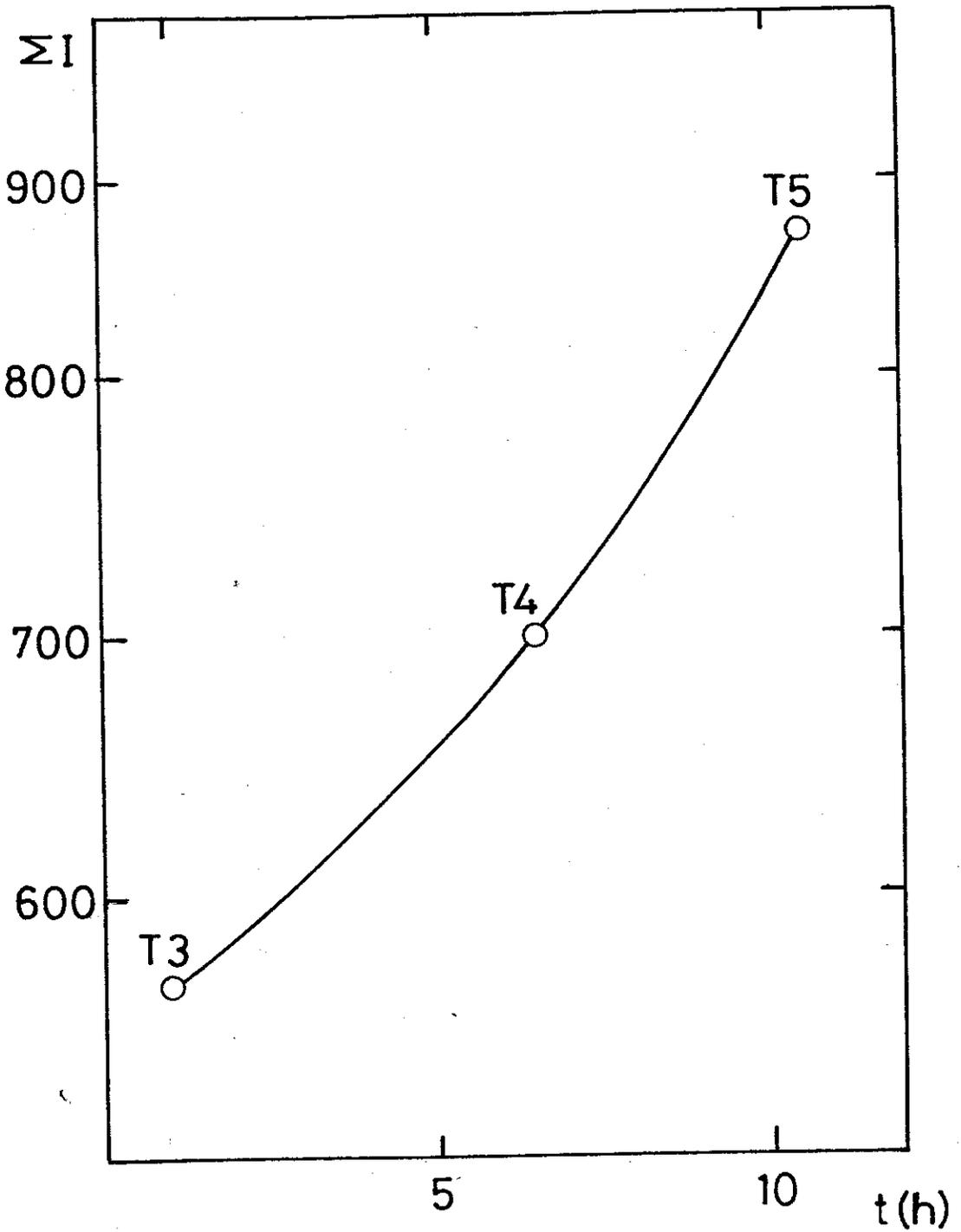


FIGURA 50 - Tempo de queima versus somatória ΣI das intensidades dos picos de difração de raios X para as amostras T3, T4 e T5

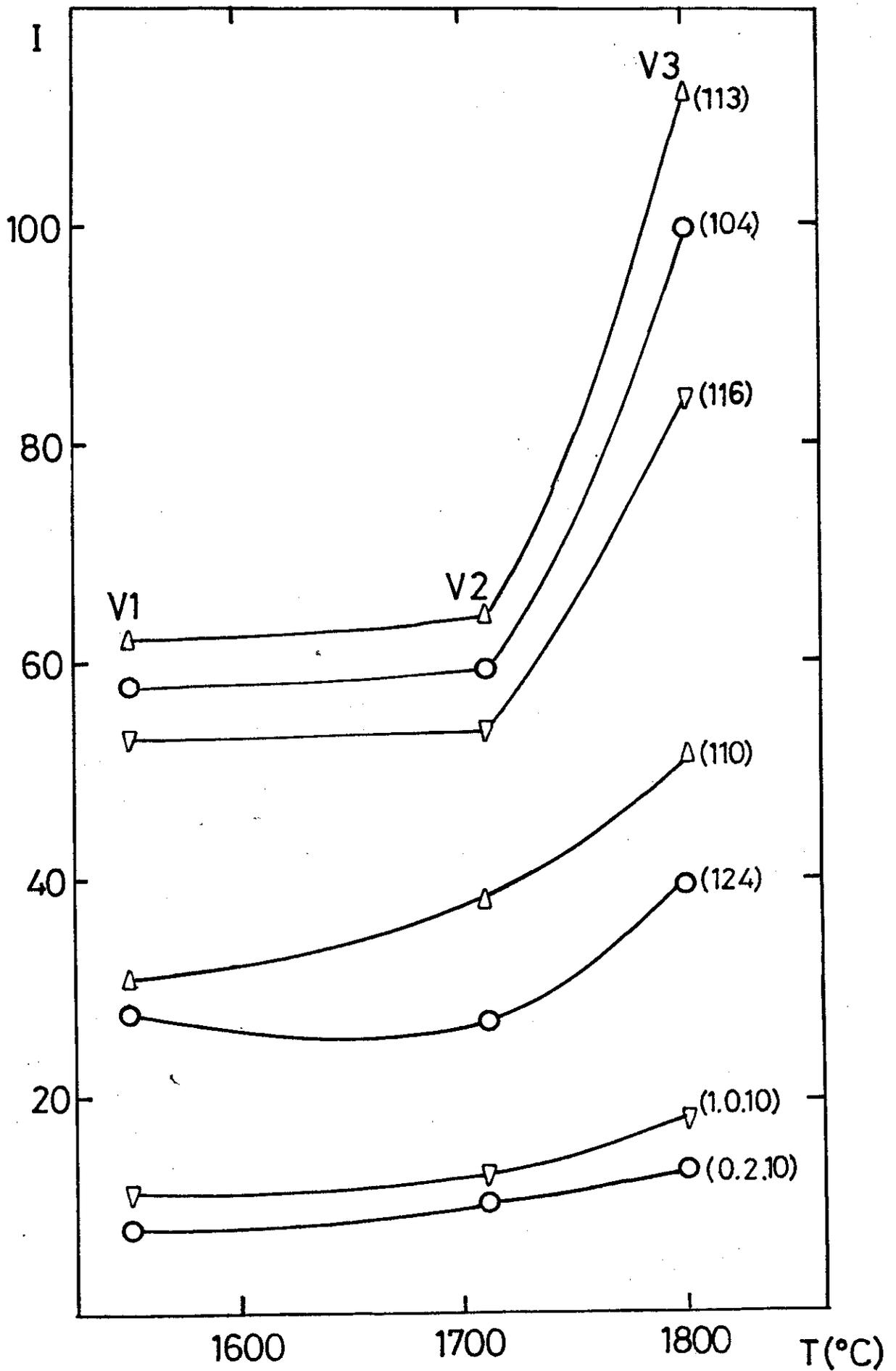


FIGURA 51 - Temperatura de queima versus intensidade I dos picos de difração de raios X para as amostras V1, V2 e V3

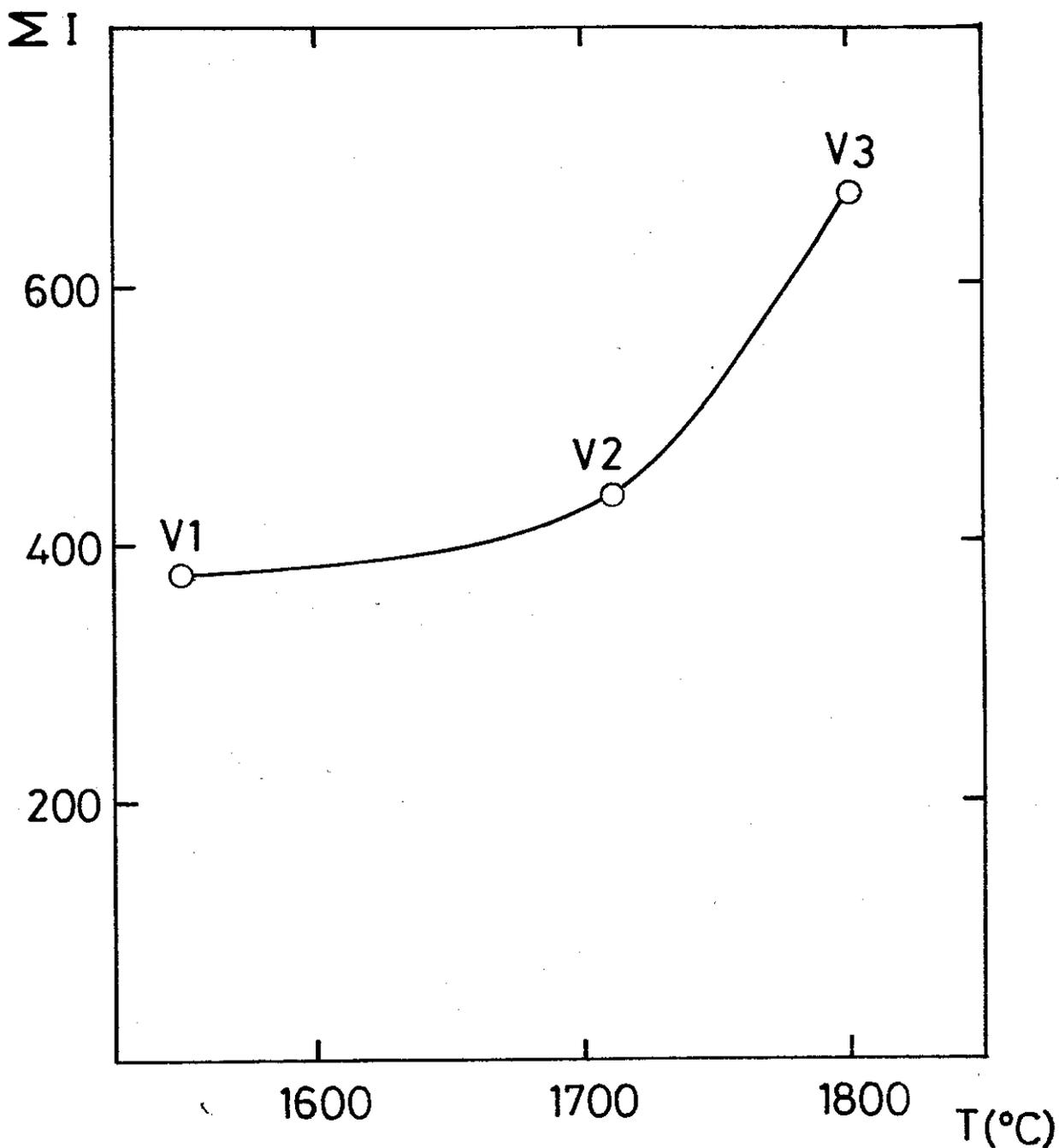


FIGURA 52 - Temperatura de queima versus somatória ΣI das intensidades dos picos de difração de raios X para as amostras V1, V2 e V3

CAPÍTULO 7

COMPARAÇÃO DE RESULTADOS USANDO DIVERSAS TÉCNICAS

Até o momento discutimos os dados isoladamente para cada método experimental. Tentamos agora comparar os resultados de várias técnicas.

7.1 Densidade e raios X

Para as amostras T3, T4 e T5 existe uma relação entre a densidade aparente total e a somatória ΣI das intensidades de todos os picos medidos de difração de raios X, conforme o gráfico da Figura 53. Como podemos observar, a somatória ΣI cresce com o aumento da densidade. O aumento da densidade implica na diminuição da porosidade, que em termos de difratometria de raios X significa maior quantidade de matéria para uma mesma área iluminada pelos raios X.

7.2 Outras comparações

Conforme o item 6.1 a cor da amostra queimada pode indicar a presença e transformação de substâncias presentes na amostra. Assim, a coloração é um método auxiliar à difratometria de raios X. Por exemplo, a transformação de Nb_2O_5 em NbO_2 detectada pela difratometria nas amostras queimadas no vácuo, é comprovada pela alteração na cor, de clara (branca ou amarela) para cinza escura, quase preta, devido ao NbO_2 . A presença de outros óxidos, tais como de ferro, titânio, nióbio, e suas misturas, pode ser detectada por variações de cor e tonalidade.

A microscopia tem correlação com a densidade: a estrutura interna (porosidade) da alumina queimada, revelada pe-

la microscopia, tem relação direta com a densidade. Um estudo mais minucioso da porosidade revelada pela microscopia (ótica ou eletrônica) confrontada com medidas de densidade seria útil para o aperfeiçoamento de ambas as técnicas.

Também na análise ultrasônica há influência da estrutura interna, e assim indiretamente da densidade, portanto é desejável conhecer a dependência da transmissão de ondas ultrasônicas com a estrutura e densidade da alumina queimada.

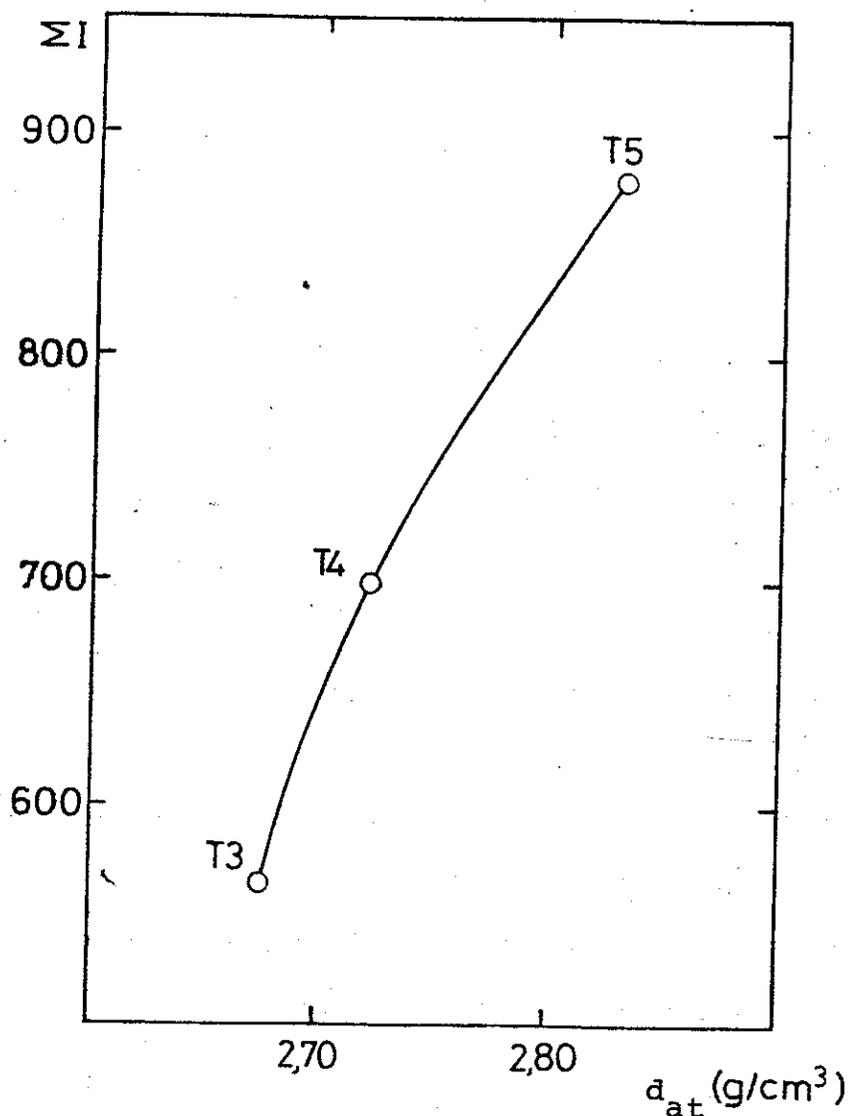


FIGURA 53 - Densidade aparente total d_{at} versus somatória ΣI das intensidades dos picos de difração de raios X para as amostras T3, T4 e T5

CAPÍTULO 8

CONCLUSÃO

A difratometria de raios X revelou que a concentração da fase α na escória ATR-Nb varia conforme a camada analisada desta escória, entre 51 a 77% em peso. Além disso a caracterização por difratometria verificou o efeito da lixiviação e calcinação na escória, com enriquecimento da fase α e decréscimo no conteúdo de componentes tais como α -SiO₂ e β -TiO₂. A calcinação antecedida por lixiviação é mais eficiente na transformação em α -Al₂O₃ (95% em peso) do que a simples calcinação (82% em peso de α -Al₂O₃).

A preparação de peças queimadas a partir da escória ATR-Nb, tratada ou não, demonstrou que a queima no vácuo é um método factível, de acordo com as propriedades exibidas pelas amostras V1, V2, V3, E1 e E2 (foi possível calcular as constantes elásticas da peça E1, que revelou ser constituído de material isotrópico). Foi verificado que a presença de componentes outros além da alumina induziu a formação de poros e falhas nestas peças queimadas, causando diminuição na densidade, o que não ocorre no lote de amostras preparadas com alumina ATR lixiviada e calcinada. As propriedades elásticas medidas por análise ultrassônica na amostra E1 (queimada no vácuo em forno de "electron beam") mostram que esta peça apresenta valores de velocidades de propagação de ondas ultrassônicas e propriedades elásticas menores que os da literatura, denotando uma estrutura menos homogênea.

Por difratometria de raios X foi detectada, nas peças queimadas no vácuo a alta temperatura, a presença de 2 compostos: NbO₂ e Al₆Si₂O₁₃ (mulita). A difratometria permitiu tam-

bém realizar um estudo básico da cinética de transformação de fases do Nb_2O_5 , apesar do elevado número de fases deste óxido.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido a alta concentração de $\alpha-Al_2O_3$ na escória ATR, obtida com processos simples (lixiviação e calcinação), e ao interesse pelo reaproveitamento desta escória, sugere-se um estudo mais aprofundado da transformação escória $\rightarrow \alpha-Al_2O_3$, englobando análises mais precisas dos materiais e otimização da transformação.

BIBLIOGRAFIA

- ✓(1) MacZura, G., J.A. Everts & C.T. McLeod; "Alumina", in Annual Ceramic Mineral Resources Review, Ceramic Bulletin, 63(5), p.668-9 (1984).
- ✓(2) Van Vlack, Lawrence H.; Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais, tradução (da 4ª ed/atualizada e ampliada) por Edson Monteiro, Editora Campus, Rio de Janeiro (1984).
- (3) Wilhelm, H.A., F.A. Schmidt & T.G. Ellis; "Columbium Metal by the Aluminothermic Reduction of Cb_2O_5 ", Journal of Metals, 18(12), p.1303-8 (1966).
- (4) Ribeiro, Sebastião & Daltro Garcia Pinatti; "Aluminothermic Reduction of Niobium for Electrobeam Refining", Status Seminar, Brazilian-German Cooperation on Special Metals, FTI, Lorena, SP (1984).
- (5) Pinatti, Daltro G., Carlos K. Suzuki, Sebastião Ribeiro & Newton H. Shibuya; "Characteristics of Alumina from Aluminothermic Reduction", Status Seminar, Brazilian-German Cooperation on Special Metals, FTI, Lorena, SP (1984).
- ✓(6) Wefers, K. & G.M. Bell; "Oxides and Hydroxides of Aluminum", Tech. Paper nº 19, Alcoa, Pittsburgh, PA, USA (1972).
- ✓(7) Greville, C.; "Corundum", in Encyclopaedia Britannica, 7, 11th ed. (1910).
- ✓(8) Branco, Pércio M.; Dicionário de Mineralogia, 2ª ed., Editora da UFRGS, Pôrto Alegre (1982).
- ✓(9) Betejtin, Anatoli; Curso de Mineralogia, 3ª ed., Edit. MIR, Moscou, URSS (1977).
- ✓(10) Leinz, Viktor & Othon H. Leonardos; Glossário Geológico, 2ª ed., Companhia Editora Nacional, SP (1977).
- (11) MacZura, G., T.L. Francis & R.E. Roesel; "Special Aluminas for Ceramics and other Industrial Applications", Interceram., 25(3), p.206-12 (1976).
- ✓(12) MacZura, G., K.P. Goodboy & J.J. Koenig; "Aluminum Oxide (Alumina)", in Kirk-Othmer; Encyclopaedia of Chemical Technology, vol. 2, 3rd ed., p.218-44, John Wiley & Sons, New York, USA (1978).
- ✓(13) Osment, H.E. & R.L. Jones; US Pat. 1868869 (July 26, 1932).
- (14) Koenig, John H.; "New Developments in Ceramics", Materials in Design Engineering, May '58, p.121-36 (1958).

BIBLIOGRAFIA (cont.)

- (15) Metcalfe, A.G.; "Why Oxide Tools Cut Faster", American Machinist, December 3rd, 1956 (1956).
- (16) Samsonov, G.V. (ed.); The Oxide Handbook, IFI/Plenum, New York, USA (1973).
- (17) Leinz, Viktor & João E. Souza Campos; Guia para determinação de minerais, 8^a ed., Companhia Editora Nacional, SP (1979).
- (18) Kuzin, M.F. & N.I. Egorov; Field Manual of Minerals, MIR, Moscow, USSR (1979).
- (19) Vasiliev, Yu.M., V.S. Milnichuk & M.S. Arabaji; General and Historical Geology, MIR, Moscow, USSR (1981).
- (20) Schumann, Walter; Gemas do Mundo, traduzido por Rui R. Franco e Mário del Rey, 2^a ed., Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro (1982).
- (21) Geller, R.F. & P.J. Yavorsky; J.Res.Nat.Bur.Stand. (USA), 34, p.395 (1945).
- (22) Ruff, O. & M. Korschak; Z.Elektrochem., 32, p.518 (1926).
- (23) Schneider, S.J. & C.L. McDaniel; J.Res.Nat.Bur.Stand. (USA) Sect. A71, A317-33 (1967).
- (24) Buyco, E.H.; Proc.Symp.Thermophys.Prop., 4th, p.161-9 (1968).
- (25) Furukawa, G.T., T.B. Douglas, R.E. McCoskey & D.C. Ginnings; J.Res.Nat.Bur.Stand. (USA) 57, p.67-82 (1956).
- (26) Banashek, E.I., V.A. Sokolov, S.M. Rubinchik & A.J. Fomin; Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorg.Mater., I, p.698-701 (1965).
- (27) Rosengvist, Terkel; Principles of Extractive Metallurgy, McGraw-Hill, New York, USA (1974).
- (28) Kubaschewski, O., E.L.L. Evans & C.B. Alcock; Metallurgical Thermochemistry, 4th ed., Pergamon, Oxford, UK (1967).
- (29) Machado, Márcia L.; Relatório de estágio na FTI-Projeto Nióbio, supervisão Eng^o Carlos A. Baldan, Lorena, SP (1980).
- (30) Goldschmidt, H. & C. Vauten; J.Soc.Chem. Ind., 19, p.543 (1898).
- (31) Von Bolton, W.; Z.Elektrochem., 13, p.145-9 (1907).
- (32) Mondolfo, L.F.; US Pat. 2803536 (1957).
- (33) Fairbrother, F.; The Chemistry of Niobium and Tantalum, Elsevier, Amsterdam, Nederland (1967).
- (34) Goodhew, P.J.; "Specimen Preparation in Materials Science", in Glauert, Audrey M. (ed.); Practical Methods in Electron Microscopy, North-Holland, Amsterdam, Nederland (1972).

BIBLIOGRAFIA (cont.)

- (35) Bragg, William L.; Proc. Cambridge Phil. Soc., 17, p.43 (1913).
- (36) Azároff, Leonid V.; Elements of X-Ray Crystallography, McGraw-Hill, New York, USA (1968).
- (37) Cullity, B.D.; Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, USA (1956).
- (38) Klug, Harold P. & Leroy E. Alexander; X-Ray Diffraction Procedures, John Wiley & Sons, New York, USA (1954).
- (39) Nono, Maria C.A.; comunicação pessoal (1985).
- (40) Shimizu, Hiroshi (GIRIN - Government Industrial Research Institute of Nagoya); difratogramas de pó (1986).
- (41) ASTM Powder X-Ray Pattern Cards (1972).
- (42) Mahan, Bruce; Química: um curso universitário, tradução de Ebe B. Melardi et al., 2^a ed. Editora Edgard Blücher, SP (1976).
- (43) Terao, Nobuzo; "Structure des Oxydes de Niobium", Japan. J.appl.Phys., 2(3), p.156-74 (1963).
- (44) Andersson, Sten; "Phase Analysis Studies on the $\text{NaNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{NaF-Nb}_2\text{O}_5$ and $\text{NaNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ Systems", Acta Chem.Scand., 21(7), p.1777-82 (1967).
- (45) Kingery, W.D.; Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, New York, USA (1960).
- (46) Ruoff, Arthur L.; Introduction to Materials Science, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA (1972).
- (47) Kuczynski, G.C.; Trans.AIME, 185, 169 (1949).
- (48) Stuijts, A.L.; "Synthesis of Materials from Powders by Sintering", Annual Review of Materials Science, 3, p.363-95 (1973).
- (49) Burke, J.E.; "Recrystallization and Sintering in Ceramics", in Kingery, W.D. (ed.); Ceramic Fabrication Processes, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, USA (1958).
- (50) Van Vlack, Lawrence H.; Propriedades dos Materiais Cerâmicos, traduzido por Cid Silveira e Shiroyuki Oniki, EDUSP, SP (1973).
- (51) Cutler, I.B. & R.E. Henrichsen; J.Am.Ceram.Soc., 51, p.604 (1968).
- (52) Gessinger, G.H.; Mod.Develop.Powder Met., 4, p.267 (1971).
- (53) Gessinger, G.H.; Z.Metallk., 61, p.923 (1970).

BIBLIOGRAFIA (cont.)

- (54) Brophy, Jere H., Robert M. Rose & John Wulff; The Structure and Properties of Materials, vol. II - Thermodynamics of Structure, John Wiley & Sons, New York, USA (1964).
- (55) Wang, F.F.Y. & C.P. Khattak; Mater.Res.Bull., 5, p.983 (1970).
- (56) Thurnauer, Hans; "Controls Required and Problems Encountered in Production Dry Pressing", in Kingery, W.D. (ed.); Ceramic Fabrication Processes, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, USA (1958).
- (57) Duwez, P. & L. Zwell; "Pressure Distribution in Compacting Metal Powders", Trans.AIME, 185, p.137-44 (1949).
- (58) Kamm, R., M.A. Steinberg & J.Wulff; "Lead Frid Study of Metal Powder Compaction", Trans.AIME, 185, p.694-706 (1949).
- (59) Pincus, A.G. & L.E. Shipley; Ceram.Ind., 92, p.106-9 (1969).
- (60) Reed, James S. & Robert B. Runk; "Dry Pressing", Treatise on Materials Science and Technology, 9, p.71.93 (1976).
- (61) Mason, Brian H.; Princípios de Geoquímica, traduzido por Rui R. Franco, EDUSP, SP (1971).
- (62) Pinatti, Daltro G.; comunicação pessoal (1985).
- (63) Rodrigues, Eduardo C. & Rômulo R. Pieroni; Física, 3^a ed., Editora Clássico-Científica, SP (1957).
- (64) Hummel, D.C.A., H. Iwasaki, F. Iwasaki & C.K. Suzuki; "Determinação de densidade de lascas de quartzo", Cerâmica, 202, p.269 (1986).
- (65) Gama, Sérgio; Estudo da contribuição magnetoelástica para as constantes elásticas do hólmio, tese de Mestrado, Orientador: Prof.Dr. Daltro G. Pinatti, IFGW-UNICAMP, Campinas, SP (1975).
- (66) Shinohara, A.H., F.O. Rangel, H. Iwasaki, D.C.A. Hummel & C.K. Suzuki; "Caracterização ultrasônica de cristais de quartzo sintético e natural", Cerâmica, 202, p.273 (1986).
- (67) Iwasaki, Hideo; UNICAMP-JICA Cooperation, vol. III - Manuscripts for Technical Training, p.35 (1986).
- (68) Iwasaki, Hideo; comunicação pessoal (1986).
- (69) Carlin, Benson; "The Use of High- and Low-Amplitude Ultrasonic Waves for Inspection and Processing", in Mason, Warren P. (ed.); Physical Acoustics, vol. I - part B, Academic Press, New York, USA (1964).

BIBLIOGRAFIA (cont.)

- (70) Scherrer, P.; Göttinger Nachrichten, 2, p.98 (1918).
- (71) Laue, Max v.; Z. Krist., 64, p.115 (1926).
- (72) Terao, Nobuzo; "Structure des Oxydes de Niobium: Transformation de Structure du $Nb_2O_5-\gamma$ en $Nb_2O_5-\alpha$ et la Formation du NbO_2 ", Japan.J.appl.Phys., 4(1), p.8-15 (1965).
- (73) Magnéli, Arne, Georg Andersson & Gustav Sundkvist; "Note on the Crystal Structure of Niobium Dioxide", Acta Chem. Scand., 9, p.1402 (1955).
- (74) Brady, George S. & Henry R. Clauser; Materials Handbook, 11th ed., McGraw-Hill, New York, USA (1977).