

OBTENÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE TUNGSTÊNIO METÁLICO E CARBETOS DE TUNGSTÊNIO PARA PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS DE CORTE. UMA IDÉIA

Fábio T. da Silva

Aluno de graduação de Tecnologia em Fabricação Mecânica

fabteixeira@bol.com.br

Tércio Graciano Machado

Professor do Departamento Acadêmico de Tecnologia Industrial do CEFET-RN

gracianomil@hotmail.com

Gilson Garcia da Silva

Professor do Departamento Acadêmico de Tecnologia Industrial do CEFET-RN

gilsongarcia@cefetrn.br

Caubi Ferreira de Souza Jr.

Professor do Departamento Acadêmico de Tecnologia Industrial do CEFET-RN

caubi@cefetrn.br

RESUMO

A obtenção de pós de tungstênio é de grande necessidade e importância devido a esse metal ter enorme aplicação industrial, sendo usado para diversos fins, como por exemplo: filamentos, ferramentas de corte, pigmento para tintas, etc, porém é um metal de difícil processamento devido ao alto ponto de fusão ($\cong 3490^{\circ}\text{C}$), assim a produção de W em pó, em escala industrial, é feita através da redução do seu óxido (WO_3), o qual utiliza como agente redutor o H_2 . A influência de um gás a base de carbono, como agente redutor e carburante, sobre o pó de WO_3 é pouco pesquisado. Com o objetivo de pesquisar a influência dos gases a base de carbono sobre os parâmetros de redução e sobre o produto final (W metálico e carbeto de tungstênio), será apresentada uma discussão de metodologias de redução e carburação do WO_3 , suas vantagens e desvantagens, propostas de uma rota de redução e carburação.

PALAVRAS-CHAVE: Tungstênio, Redução, CO_2 , WC.

OBTENÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE TUNGSTÊNIO METÁLICO E CARBETOS DE TUNGSTÊNIO PARA PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS DE CORTE. UMA IDÉIA

1. INTRODUÇÃO

Devido as suas propriedades, o tungstênio metálico está presente em diversas áreas da indústria automobilística, mecânica, química, eletrônica e aeroespacial entre outras. O alto grau de confiabilidade técnica desse material quando submetido a diversas condições de trabalho faz com que o mesmo seja indispensável para os tempos modernos. A utilização deste metal em termos práticos pode ser visto em filamentos para lâmpadas incandescentes, eletrodos, revestimentos de tintas, fertilizantes, ferramentas de corte, etc.

As propriedades como dureza, resistência ao desgaste e a conservação da resistência à tração em altas temperaturas tem atraído os investimentos de países desenvolvidos como EUA, Inglaterra, França, Alemanha, Japão, entre outros e até mesmo de países em crescimento como é o caso da Coreia do Sul e da China para investirem em pesquisas e novas tecnologias e produtos.

O processo de fabricação mais empregado para este metal é pela técnica da metalurgia do pó devido o tungstênio apresentar dificuldades de processamento por outros processos de fabricação. A produção de metal duro e/ou dos carbeto de tungstênio sinterizados, utilizados em ferramentas de corte e matrizes de conformação também é feita por essa técnica de fabricação, tornando esse processo muito importante.

A obtenção do pó de tungstênio a nível industrial é feita através da técnica de reação gás-sólido. Essa técnica consiste em submeter um sólido (óxido) a um fluxo de gás contínuo, a uma determinada temperatura, de forma a promover a reação entre a partícula e o gás (reduzidor). Este pó geralmente é obtido a partir do trióxido de tungstênio (WO_3), o qual é obtido da calcinação do Paratungstato de Amônia (APT).

O monitoramento dos diversos parâmetros do processo como temperatura, fluxo de H_2 , pressões parciais de água e hidrogênio, umidade do H_2 e quantidade de óxido a ser reduzido permitem ter o controle e o conhecimento da morfologia, granulometria, pureza e homogeneidade do pó de tungstênio. Essa influência dos parâmetros de redução por H_2 no pó de tungstênio obtido é bastante conhecido e pesquisado (Jiqiao,1999), porém pouco se sabe da influência de um gás a base de CO_2 e quais são seus parâmetros para obtenção do pó e do carbeto de tungstênio. Este trabalho tem por objetivo conhecer os parâmetros que influenciam a redução utilizando o gás CO_2 tendo assim a possibilidade de obtenção de uma rota do processamento para a produção de tungstênio metálico e carbeto de tungstênio.

2. REVISÃO FUNDAMENTAL

2.1. Mineralogia

Com teores de WO_3 de aproximadamente 76% a 80%, respectivamente, os minerais Sheelita e Wolframita se destacam na produção do W metálico. Além desses minerais existem outros com menor importância comercial, mas que demonstra a tamanha

capacidade de exploração deste metal. A tabela 1 relaciona as propriedades dos minerais Sheelita e Wolframita.

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas dos minérios de Tungstênio (Yih, S.W.H, et al, 1979).

Propriedades	Wolframita	Scheelita
Fórmula (pura)	(Fe, Mn)WO ₄	CaWO ₄
WO ₃ contido (%)	76,5	80,6
Estr. Cristalina	Monoclínica	Tetragonal
Cor	Cinza escuro p/ negro	Amarelo Claro
Tenacidade	Muito quebradiço	Muito Frágil
Fratura	Não uniforme	Não uniforme
Dureza (Mohs)	5 – 5.5	4.5 – 5
Magnetismo	Levemente Magnético	Não Magnético

2.2 Produção

Segundo Julio de Rezende (2005), do DPRM/RN, A China continua respondendo pelas maiores reservas mundiais de tungstênio contido, com cerca de 4,2 milhões de toneladas, correspondendo a 67,7% do total mundial. Um bloco intermediário de mais quatro países detém cerca de 1,21 milhões de toneladas, que corresponde a 19,4%. São eles: Canadá (7,9%), Rússia (6,7%), Estados Unidos (3,2%) e Bolívia (1,6%). No conjunto, estes cinco países, respondem por cerca de 87,1% das reservas mundiais. No contexto mundial, as reservas oficiais brasileiras são inexpressivas, participando com 0,1% do total mundial. Elas estão atualmente avaliadas em cerca de 8.300 toneladas de tungstênio contido. Destas, 75,5% são provenientes de depósitos de skarns (portadores de scheelita), do Rio Grande do Norte, e as demais dos depósitos de wolframita, no Pará, (24,2%) e Santa Catarina (0,3%). Ainda existem reservas potenciais de minérios de tungstênio (scheelita) no Rio Grande do Norte, Paraíba e Ceará, e de wolframita em São Paulo, Rio Grande do Sul e Mato Grosso. O panorama das reservas brasileiras de tungstênio contido, de acordo com o DNPM (Balanço Mineral Brasileiro/2001), é aparentemente crítico, se analisado estaticamente, ou seja, mantendo-se o nível de produção de 1988 (738 toneladas de tungstênio contido), as atuais reservas seriam suficientes para atender às necessidades previstas por cerca de 11 anos. A principal causa da insuficiência destas reservas é o baixo nível de investimentos em novas pesquisas e reavaliação de reservas, situação esta que poderá ser corrigida a médio longo/prazo. A tabela 2 mostra as reservas e produção mundial de tungstênio.

Tabela 2: Reserva e Produção Mundial

Discriminação	Reservas ¹ (t)		Produção ² (t)		
	2004 ^(p)	%	2003 ^(r)	2004 ^(p)	%
Brasil	8.300	0,1	30	262	0,4
Áustria	15.000	0,2	1.400	1.400	2,3
Bolívia	100.000	1,6	442	450	0,8
Canadá	490.000	7,9	2.750	0	-
China ³	4.200.000	67,7	52.000	53.000	88,3
Coréia do Norte	35.000	0,6	600	600	1,0
EUA	200.000	3,2	(...)	(...)	-
Portugal	25.000	0,4	700	700	1,2
Rússia	420.000	6,7	3.900	3.500	5,8
Outros	700.000	11,2	277	88	0,2
TOTAL	6.200.000	100,0	62.100	60.000	100,0

Fontes: DNPM-DIDEM, Mineral Commodity Summaries e Mineral Industry Surveys-2005.1Notas: (1) Inclui reservas medidas + indicadas em toneladas de W contido; (2) W contido; (3) Reservas revisadas e estimadas com base em novas informações daquele país; (r) Dados revisados; (p) Dados preliminares; (-) dados nulos; (...) Dados não disponíveis.

2.3 Obtenção do Pó

Existem várias técnicas de obtenção de pós cerâmicos e metálicos, as quais estão relacionadas com as propriedades físico-químicas de material, e também com as propriedades que devem ser adquiridas pelo pó. Os processos utilizados podem ser divididos em: químicos, físicos e mecânicos (Silva, 1995). A escolha de um processo é determinada pelas limitações impostas pelos outros, além do tipo específico do produto final que se deseja (Gomes, 1987). Um processo de obtenção de partículas muito comum e bastante utilizado para obtenção de óxidos e pós de tungstênio é a técnica de reação gás-sólido. Para fabricação a nível industrial do pó de tungstênio, geralmente é utilizado o gás hidrogênio e a redução é feita a partir do trióxido de tungstênio e/ou do óxido azul (TBO), sendo os óxidos obtidos através da calcinação do paratungstato de amônia (APT).

A redução do WO_3 é geralmente feita em atmosfera de gás H_2 , o qual age como agente redutor na reação de produção de pó puro de W. A granulometria e a morfologia do pó obtido são fatores que estão diretamente ligados aos parâmetros da reação (temperatura, tempo, difusão dos gases, fluxo de H_2 , e outros). Devido ao grande uso do H_2 como gás redutor, muitos estudos foram realizados, fazendo com que o processo fosse bastante difundido. Porém, pouco conhecimento se tem sobre a aplicação do gás CO_2 como agente redutor e carburante sobre o pó de WO_3 .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Matéria Prima

Utilizaremos o Paratungstato de amônia (APT) fornecido pela companhia Cervin-SP. Um peneiramento prévio será feito com o objetivo de separar a parte mais fina do pó, sendo usada a parte que passou pela peneira de 150 mesh. A pureza e os teores das principais

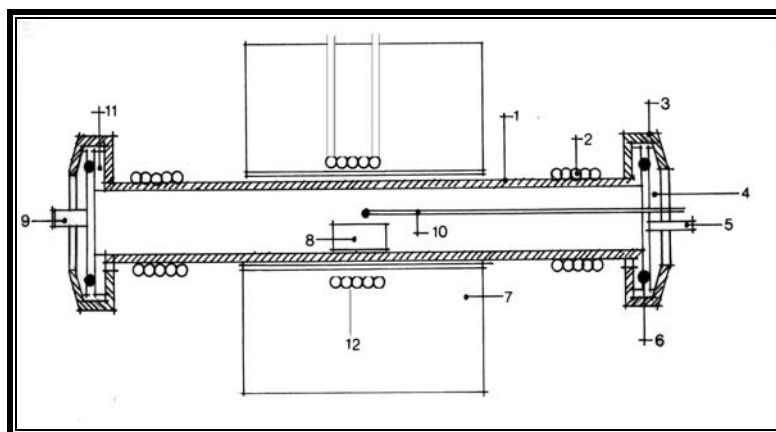
impurezas foram fornecidos pela Cervin e são apresentados na Tabela 3. Esta análise revela que a concentração das impurezas presentes é bastante pequena, e que a quantidade de WO_3 é bastante satisfatória para a utilização nos experimentos de redução. O WO_3 será obtido a partir de uma calcinação do APT em uma mufla elétrica. Será estudada a melhor temperatura e atmosfera a ser utilizada para esta finalidade.

Tabela3– Principais impurezas presentes no APT e teor de WO_3 presente.

WO_3	Mo	SiO_2	Fe	Na	K	Mg
87,87%	<0,008%	<0,002%	<0,003%	0,005%	0,0024%	0,001%

3.2. Aparato Experimental e Processo

O sistema de redução usado para realização deste trabalho, consiste de um reator desenvolvido nos Laboratórios de CEFET/RN, sendo composto, basicamente das seguintes partes: tubo de aço inoxidável (reator), um forno de resistência elétrica; controlador de temperatura, cilindros de CO_2 e argônio, válvulas de controle de fluxo de gás, medidor de fluxo de gás, termopar, registrador de temperatura, tubos e mangueiras. O esquema do reator, bem como o sistema montado está mostrado nas figuras de 1 e 2.



Legenda: 1-Tubo de aço inox; 2-Serpentina de circulação d'água; 3-Presilha de fixação; 4-Tampa de entrada; 5-Tubulação de entrada de gás; 6-Anel de vedação; 7-Forno resistivo; 8 – Barquinha de pó; 9-Tubulação de saída de gás; 10-Termopar; 11-Flange; 12-Fio resistivo.

Figura 1 – Esquema do forno resistivo de redução. Método similar ao sistema industrial.



Figura 2 – Detalhe do carrinho de suporte do tubo reator e a ligação das mangueiras e válvulas de gás.

3.3. Procedimento experimental

Será utilizado uma quantidade de 1g de WO_3 , em barquinha de aço inox, atingindo uma altura de camada de aproximadamente 1 mm. O pó de WO_3 será colocado no interior do reator, na zona fria do mesmo. Logo depois, procede-se a abertura da válvula de admissão do argônio para retirada de ar e outros possíveis contaminantes do interior da câmara. Simultaneamente, iniciava-se o processo de aquecimento. Atingida e estabilizada a temperatura de tratamento, fecha-se o fluxo de argônio e abre-se o fluxo de CO_2 o qual será fixado através da abertura gradual das válvulas de admissão. Uniformizada a atmosfera no interior da câmara, a barquinha com o WO_3 será colocada na zona quente do reator, iniciando-se a contagem do tempo de reação. Atingindo o tempo estabelecido para interrupção da redução, fecha-se o fluxo de CO_2 e abre-se o de Argônio. A amostra será então empurrada para zona fria do reator e o resfriamento será feito sob atmosfera de argônio para evitar oxidação da amostra.

4. RESULTADOS INICIAIS OBTIDOS

4.1. Análise termogravimétrica do APT

Foi realizada a análise termogravimétrica do APT, a qual é mostrada na figura. 3. A mesma apresenta uma perda de massa de aproximadamente 11%. Observa-se que a quantidade final de WO_3 presente após a calcinação é de aproximadamente 89%. Próximo a $110^\circ C$ (ponto 1) ocorre a primeira perda de massa ($\cong 1.15\%$). Segundo Lunk, 1985, esta perda deve-se basicamente a evaporação das duas moléculas de água, fazendo com que o APT adquira a seguinte composição $[(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] 2H_2O$. De $110^\circ C$ até próximo de 260

°C (entre os pontos 1 e 2), a curva de TG indica que ocorre mais perda de massa ($\cong 3.65\%$). Esta perda deve-se a evaporação de parte do NH_3 . A decomposição do $[(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, começa a partir de 260°C (ponto 3), na faixa de 260°C a 390°C (entre os pontos 3 e 4) ocorre uma significativa perda de massa ($\cong 5.20\%$) devido a evaporação simultânea da água e da amônia ainda presente. Nesta faixa, toda a água é evaporada. A partir de 390°C ocorre apenas a evaporação dos últimos resíduos de amônia ($\cong 1\%$).

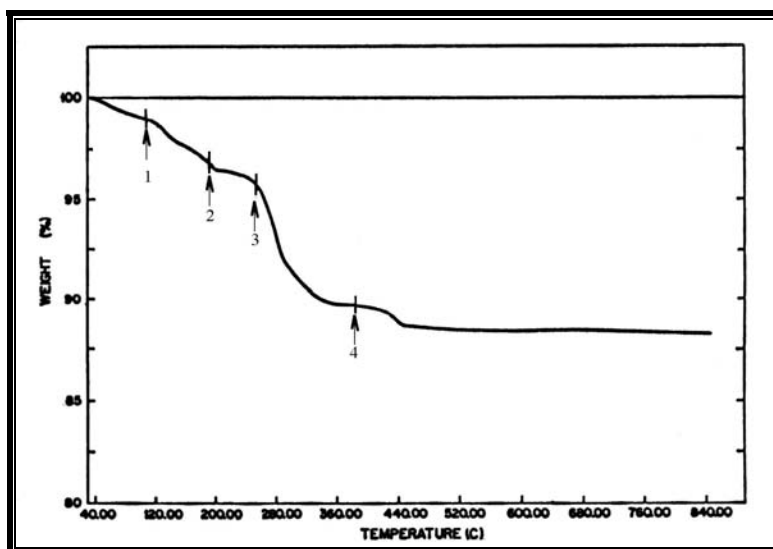
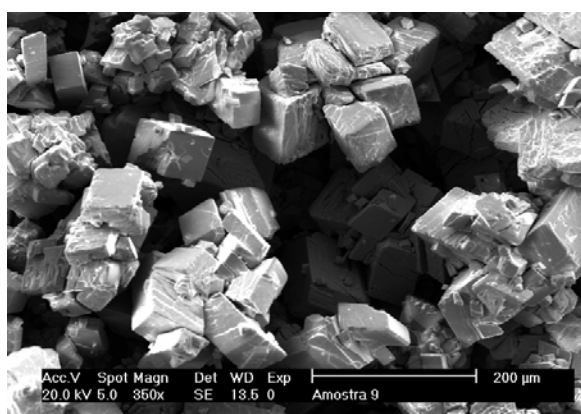


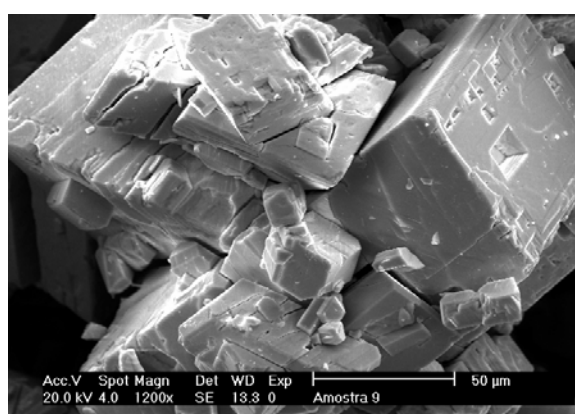
Figura 3. - Curva da análise termogravimétrica do APT aquecido ao ar numa taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.2. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura do APT

A microscopia das figuras 4a e 4b revelam partículas com formas geométricas bem definidas, normalmente em forma de cubos. Observam-se variações de tamanho de 10 até aproximadamente $170\mu\text{m}$. Muitas partículas encontram-se aglomeradas, conseqüência do processo de cristalização do APT após o beneficiamento da sheelita. Sua superfície é geralmente lisa com baixa rugosidade superficial, havendo presença de poucos poros e fendas conforme visto no detalhe.



(A)



(B)

Figura 4. Morfologia do APT original, mostrando partículas soltas e aglomeradas de cristais bem facetados na forma de cubos e placas crescidos a partir de um núcleo comum.

5. CONCLUSÕES

- O APT possui geometria em forma de cubo, o qual se decompõe para formar óxido de tungstênio, apresentando uma massa óxida final de 89%. Durante a decomposição ocorre a quebra das partículas de APT devido à intensa perda de água e amônia.
- Devido ao grande tamanho das partículas do APT, será necessária uma moagem prévia para que seja facilitada a obtenção de partículas submicrométricas de pó de tungstênio metálico e conseqüentemente carbetos de tungstênio.

6. AGRADECIMENTO

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

7. REFERÊNCIAS

Gomes, U.U., **Estudos de Sinterização, Oxidação Anódica e desenvolvimento de um novo Capacitor Eletrolítico do NbTa**. Tese de Doutorado, Instituto de Física, UNICAMP, Campinas/SP.

Jiqiao, L. Shaoyi, C.; Zhiqiang,Z.; Haibo, L. ; Baiyun, H. **Influence of tungsten oxides' characteristics on fineness, homogeneity and looseness of reduced ultrafine tungsten powder**, Refractory Metals & Hard Materials, 17 (1999), pp.423-429.

Nesi, J.R., (2003.2/2004), **Sumário Mineral-Tungstênio**, Publicação anual do DNPM.

Silva, G.G., **Estudo da Decomposição Térmica do Paratungstato de Amônia (APT) e Redução do Trióxido de Tungstênio (WO₃)**. Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal, 1995.

Silva, G.G., Júnior, C.A., Silva, A.G., **Estudo da Redução do Tri-Óxido de Tungstênio (WO₃) Ativado por Plasma de Hidrogênio**, 14 CBECIMAT, 2000, Águas de São Pedro - SP pp45501-45510.

Yih, S.W.H., Wang,C.T.,**Tungsten, Sources, Metallurgy, Properties and Applications**, Plenum Press, New York, 1979.