

EFEITO DO TEMPO DE PATAMAR E TEMPERATURA NA SINTERIZAÇÃO DO NIÓBIO PARA APLICAÇÃO EM CAPACITORES ELETROLÍTICOS DE NIÓBIO.

Samuel Nogueira Cerniak, samucanc@yahoo.com.br¹
Uilame Umbelino Gomes, umbelino@dfte.ufrn.br²

¹Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais ó Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, Lagoa Nova, CEP 59072-970, Natal-RN, Brasil.

²Departamento de Física Teórica e Experimental ó Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, Lagoa Nova, CEP 59072-970, Natal-RN, Brasil.

Resumo: *O nióbio é um metal onde 96% da reserva mundial está no Brasil. Esse metal tem diversas aplicações importantes como na supercondutividade, na metalurgia e também vem sendo estudada a sua aplicação em capacitores elétricos, como uma alternativa aos capacitores de tântalo. Este trabalho apresenta um estudo através da tecnologia do pó para obtenção de um capacitor eletrolítico de nióbio. Partiu-se do pó de nióbio, que foi peneirado em 635 mesh (20 μ m) e então compactado em matriz cilíndrica uniaxial de 4mm de diâmetro uma pressão de 150MPa. As amostras foram então sinterizadas em forno a vácuo nas temperaturas de 1350°C e 1450°C e para cada temperatura foram usados dois tempos de patamares, 30min e 60min. Em seguida foi feita a oxidação anódica com densidade de corrente constante e tensão variando até a tensão máxima de 40V. Esse processo criou uma fina camada de óxido de nióbio na superfície, essa camada é o dielétrico do capacitor. Finalmente foram feitas as medidas de capacitância e fator de dissipação, que caracterizam o capacitor. Tanto a temperatura quanto o tempo de patamar causam diferenças na estrutura do material que afetam diretamente as propriedades do capacitor. Aumentando-se a temperatura e o patamar de sinterização, diminui-se a área específica e as impurezas no material. Os resultados são apresentados e discutidos em função do tempo e da temperatura de patamar da sinterização.*

Palavras-chave: *tempo de sinterização, temperatura de sinterização, oxidação anódica, capacitor eletrolítico de nióbio*

1 INTRODUÇÃO

O Brasil detém a maior reserva de nióbio do mundo com cerca de 96% das reservas mundiais, em segundo lugar vem o Canadá e em seguida a Austrália e Nigéria. De acordo com McGraw-Hill (1997) o nióbio é um metal brilhante que possui número atômico 41, massa atômica relativa 92,9064 e estrutura cúbica de corpo centrado(ccc). Segundo Tantalum-niobium international study center (2010) a maior reserva mundial de nióbio encontra-se na cidade de Araxá ó MG, sendo que no Brasil também existem reservas em Catalão ó GO e mais recentemente foram encontradas reservas no Amazonas, Pará e Roraima.

O nióbio tem diversas aplicações importantes como em aços inoxidáveis de alta resistência. Leite et al. (1988) afirma que ele é o mais leve dos metais refratários e segundo Heisterkamp e Carneiro (2001), devido a isso ele é utilizado na indústria aeroespacial e nuclear. De acordo com Luiz e Santos (2006) o nióbio passa para o estado supercondutor a baixas temperaturas sendo utilizado na fabricação de bobinas para gerar campos magnéticos intensos aplicáveis em trens bala, aparelhos de ressonância magnética nuclear, armazenamento de energia e Física de altas energias. Outros empregos do nióbio são encontrados na fabricação de jóias como piercings, devido a sua coloração, em instrumentos cirúrgicos, no processo de produção de lentes óticas de precisão e segundo Walker (2010) uma nova aplicação que esta sendo desenvolvida no Brasil é como catalisador ácido sólido de nióbio usado para a conversão de óleo de palma em bio-combustível. Tendo em vista essas inúmeras aplicações, fica clara a importância do nióbio na indústria moderna e com isso devemos dar a devida atenção ao estudo e às possíveis aplicações desse elemento, principalmente no Brasil, por possuir a maior reserva de nióbio e ser o principal fornecedor para países do mundo inteiro.

Como afirma Mehl (2010), a principal característica de um capacitor é a sua capacitância, que é a capacidade de armazenar energia elétrica. A motivação para o desenvolvimento de um capacitor de nióbio é que, assim como os capacitores de tântalo, ele tem alta capacitância específica, com isso podem-se armazenar grandes energias em volumes pequenos comparados a outros tipos de capacitores. Zillgen, Stenzel e Lohwasser (2002) afirma que existe uma crescente demanda na produção de capacitores com capacitância específica cada vez mais alta, isso devido à miniaturização de alguns aparelhos como celulares, aparelhos de GPSs, televisores, computadores, e muitos outros.

Além do capacitor de nióbio ter uma capacitância específica alta, a grande vantagem que ele apresenta é o menor custo comparado ao capacitor de tântalo, devido ao menor custo do nióbio em relação ao tântalo.

Segundo Gomes (1987), a busca pelo capacitor de nióbio já é antiga e este elemento ainda não conseguiu substituir definitivamente o tântalo por razões que supomos residir basicamente em problemas no processo da metalurgia extrativa do nióbio, que carrega fatores que parecem afetar o filme anódico quando comparado ao tântalo e conseqüentemente o desempenho deste tipo de capacitor. Vários trabalhos (Tither; Pérsico et al. e Millman e Zednicek, 2007) afirmam que recentemente tentativas de retomada do desenvolvimento do capacitor de nióbio por setores da indústria tem sido reportadas na literatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tecnologia do pó

O processo utilizado para a produção de capacitores eletrolíticos sólidos de tântalo ou de nióbio é a tecnologia do pó, também chamada de metalurgia do pó. De acordo com Gomes (1994) esse processo é utilizado em determinados setores onde consegue-se produzir peças com algumas características estruturais e físicas difíceis de se conseguir com outros processos metalúrgicos. Segundo o Centro de informação metal mecânica (2010) algumas aplicações da tecnologia do pó são encontradas na produção de mancais auto lubrificantes; compressores herméticos; filtros; materiais magnéticos. A BS Indústria e comércio de Produtos metalúrgicos LTDA (2010) também afirma que pode-se produzir peças estruturais usadas em eletrodomésticos, setores automobilísticos, ferramentas elétricas, e segundo Delforge et al. (2007) entre outras peças e componentes utilizadores em diversos setores como automobilístico, informática, aeroespacial, materiais eletroeletrônicos, equipamentos agrícolas e têxtil. Algumas vantagens são: a economia de material, pois as perdas de matéria prima são mínimas; eliminação ou redução do processo de usinagem pois as peças já são compactadas e sinterizadas no formato desejado com bom acabamento superficial; é possível a produção de peças com formatos complexos; facilidade de automação do processo produtivo; controle da porosidade; redução dos gastos com energia comparado com outros processos como usinagem ou fundição; boa homogeneidade da microestrutura; boa resistência à fadiga e é menos agressivo ao meio ambiente devido à economia de matéria prima e energia.

A primeira etapa no processo de tecnologia do pó é a obtenção do pó, German (1984) mostra que alguns dos métodos usados são a atomização, eletrólise, cominuição mecânica, decomposição de um sólido por um gás e Mendes (2005) e Santos et al. (2006) desenvolveram trabalhos produzindo pós através da redução aluminotérmica. Entre outros processos que também podem ser utilizados. Em seguida é feita a compactação desse pó e a sua sinterização, após isso ainda podem ser feitos outros processos de acordo com a aplicação.

2.2 Oxidação anódica

Oxidação anódica ou anodização é o processo no qual uma camada de óxido é crescida sobre certos metais através da imersão desse metal em uma solução eletrolítica e da ligação dele ao pólo positivo de uma fonte de corrente ou tensão. Como o metal é ligado ao pólo positivo, ele é denominado anodo e nele será crescida a camada de óxido através de uma reação de oxidação, por isso o processo recebe o nome de oxidação anódica. A solução eletrolítica pode ser aquosa, não-aquosa ou um sal fundido. Segundo Gouveia (2000) a solução eletrolítica também pode ser substituída por um plasma gasoso de oxigênio ou um condutor iônico sólido. Os metais que formam uma camada de óxido através da anodização também são chamados de metais válvula e são: tântalo, nióbio, alumínio, zircônio, tungstênio, háfnio e titânio. Segundo Young (1960) as principais propriedades desses metais foram inicialmente estudadas por Güntherschulze no começo do século. Esse processo é ideal para criar camadas finas e homogêneas, com boas propriedades dielétricas e semicondutoras. É um processo que pode ser considerado simples, de baixo custo, pouco agressivo ao meio ambiente e os filmes apresentam cores vivas e diversificadas, tendo aplicações em capacitores eletrolíticos, dispositivos eletrônicos, preparação de camadas de passivação, obtenção de camadas de proteção e camadas decorativas. Gomes (1987) mostra que a variação nas cores depende da espessura dos filmes e esta espessura é controlada pela tensão de anodização.

A formação de filmes através de oxidação anódica no nióbio foi inicialmente relatada por Sborgi (1912), que obteve filmes de diversas cores e usou soluções eletrolíticas aquosas com diversos ácidos. Um trabalho bastante fundamental e importante sobre oxidação anódica em metais foi publicado por Cabrera e Mott (1949).

A anodização pode ser feita em diferentes concentrações e com diferentes soluções ácidas, como por exemplo, em ácido fosfórico, sulfúrico, clorídrico e nítrico. Neste trabalho foi utilizada uma solução de ácido fosfórico, pois o nióbio e também o tântalo são insolúveis nesse ácido, com isso a eficiência do processo é praticamente 100%.

O processo em solução eletrolítica aquosa é feito em uma cuba eletrolítica onde fica o eletrólito e imerso nele ficam os eletrodos. Os eletrodos são ligados a uma fonte de corrente ou de tensão. Os parâmetros que podem ser controlados e que influenciam nas propriedades do óxido são: tensão de anodização, corrente de anodização, tipo e concentração do eletrólito.

Geralmente o processo acontece em duas etapas, primeiro com a tensão variando e corrente constante e depois com a corrente variando e tensão constante, porém pode ser feito por apenas uma dessas etapas. Na etapa com a tensão variando a taxa de crescimento do óxido é constante, pois esta depende da corrente, que nesse caso permanece constante enquanto a tensão aumenta até um valor final e depois permanece constante. Na etapa com tensão constante, a taxa de crescimento é alta no início e diminui rapidamente com o tempo, devido à diminuição da corrente.

À medida que o filme de óxido cresce, a barreira óxida também cresce, fazendo com que a taxa de formação do filme diminua caso se mantenha a tensão constante, pois esta não é mais suficiente para manter a corrente, que começa a diminuir. Por isso se a intenção é manter a taxa de formação do filme constante é necessário aumentar a tensão. Esse aumento de tensão é linear com o tempo para uma corrente constante.

A espessura do filme depende do valor da tensão final e aumenta linearmente com essa tensão. Maranhão e Torresi (1998) e Jazza, Suseri e Quarto (1990) mostram que para o nióbio a razão da espessura do filme de óxido de nióbio pela tensão final é 2,3nm/V.

De acordo com Gouveia (2000) a tensão não pode ser aumentada indefinidamente, sendo esta limitada pela tensão de ruptura elétrica do óxido, também chamada de tensão de cintilação e a ruptura elétrica varia de acordo com o tipo e a concentração do eletrólito, sendo maior para eletrólitos diluídos de ácidos fracos. A concentração do ácido também tem outras influências como, por exemplo, segundo E1-Mahdy (1997) a taxa de formação do óxido cresce com o aumento da concentração do ácido devido ao aumento no número de ânions fosfatos disponíveis na interface óxido-eletrólito. Pringle (1980) mostra que para o óxido de nióbio, o valor da ruptura elétrica é 200V.

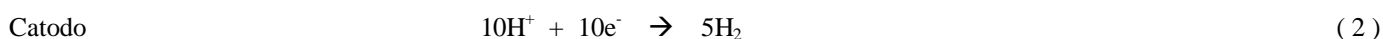
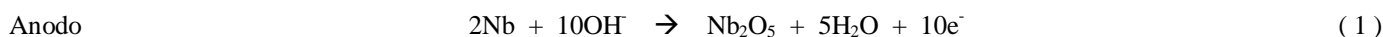
Na primeira etapa a tensão aumenta até certo valor, este valor determina a espessura do óxido de nióbio. Na segunda etapa a espessura praticamente não aumenta e esta etapa serve para reduzir o número de íons móveis e balancear a estequiometria do óxido, contribuindo para camadas mais uniformes e de melhor qualidade. Neste trabalho, devido à utilização de uma fonte de corrente, a anodização foi feita somente com a primeira etapa, após isso a fonte era desligada, pois a fonte consegue manter apenas a corrente constante e não a tensão.

O nióbio em contato com a atmosfera forma naturalmente uma fina camada de óxido, entrando em equilíbrio termodinâmico. Essa camada serve como proteção e impede que a oxidação continue.

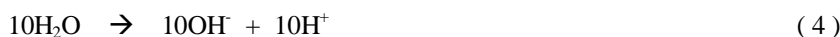
Na oxidação anódica a tensão aplicada entre os eletrodos cria um campo eletrostático no óxido e faz com que os íons de nióbio e de oxigênio migrem através do filme pré-existente para então reagirem e formarem o óxido. A reação pode acontecer no interior do óxido e/ou na interface óxido-eletrólito. O movimento dos íons é promovido pelo potencial elétrico. Esse potencial é maior em regiões onde o óxido é mais fino, dessa maneira, consegue-se uma camada bastante uniforme. Devido a esse mecanismo o processo de anodização é considerado auto-regenerador.

Os íons negativos são atraídos para o anodo (nióbio) e após a reação liberam elétrons para o circuito. Os íons positivos são atraídos para o catodo, neste trabalho foi usado platina. O catodo recebe os elétrons fechando o circuito elétrico e acontece uma reação de redução com a liberação de gás hidrogênio.

As reações que acontecem nos eletrodos e a reação global no eletrólito são as seguintes:



Os íons hidroxila OH^- que são fornecidos para a reação no anodo e os íons H^+ que são fornecidos para a reação no catodo são formados pela seguinte reação:



Primeiramente são formados os íons da reação (4). Os íons OH^- são atraídos para o anodo e reagem com o nióbio de acordo com a reação (1) formando o óxido, água e fornecendo elétrons para o circuito. Os íons H^+ são atraídos para o catodo e recebem os elétrons fechando o circuito e formando o gás hidrogênio. Globalmente temos a reação (3) formando óxido de nióbio no anodo e liberando gás hidrogênio no catodo.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O pó de nióbio metálico obtido foi de 200mesh, ou seja, com partículas menores do que 75 μm . Com a intenção de diminuir o tamanho de partículas e aumentar a área superficial do compactado, o pó foi peneirado em 635mesh, ficando com partículas menores do que 20 μm . Este pó foi compactado em matriz de aço uniaxial com pressão de 150MPa. Essa pressão utilizada foi a menor possível para que com isso se conseguisse um compactado com grande área superficial. Com pressões menores que 150MPa não seria possível manusear as amostras, pois elas se quebrariam muito facilmente. Mesmo com essa pressão utilizada, as amostras tiveram que ser manuseadas com extrema delicadeza para que não quebrassem. A matriz utilizada possui um pequeno furo no pistão inferior para colorar um arame fino de nióbio, que foi cortado de uma placa de nióbio. Esse arame foi necessário, pois serviu como conector elétrico para a oxidação anódica e as medidas elétricas.

As amostras compactadas foram sinterizadas em forno resistivo a vácuo da marca Vacuum Centorr, com pressões em torno de 10^{-4} Torr, em temperaturas de 1350°C e 1450°C e com tempos de patamar de 30min e 60min. A taxa de aquecimento até 700°C foi 20°C/min e após 700°C foi 10°C/min. A taxa de resfriamento foi 25°C/min. As amostras foram nomeadas de acordo com a Tab. (1).

Tabela 1. Amostras sinterizadas e respectivos tempos e temperaturas de patamar

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo de patamar (min)
A	1350	30
B	1350	60
C	1450	30
D	1450	60

As amostras foram então anodizadas. Como cuba eletrolítica foi usado um béquer e utilizou-se um suporte preso a um suporte universal para suspender as amostras que eram: o corpo sinterizado de nióbio como anodo e platina como catodo. A fonte utilizada foi

uma fonte de corrente montada em nosso laboratório para esse fim. As amostras foram lavadas em água destilada e anodizadas em eletrólito composto de ácido fosfórico (H_3PO_4) com uma concentração de 1% em volume a temperatura de 25°C. Este eletrólito e esta temperatura são os mais indicados de acordo com estudos realizados por Jackson e Hendy (1974). Após a anodização as amostras foram lavadas em água destilada. Foi utilizada corrente constante de aproximadamente 80mA/g e a tensão cresceu linearmente com o tempo até alcançar a tensão final de 40V. Dois multímetros foram usados para monitorar a corrente e a evolução da tensão com o tempo. Depois da anodização foi feito o MEV em uma das amostras para analisar a morfologia e a porosidade.

As medidas de capacitância e fator de dissipação foram feitas com uma ponte de capacitância da marca hewlett-packard modelo 4262A LCR meter. As medidas foram feitas em solução eletrolítica de ácido fosfórico com concentração de 1% em volume.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. (1) apresenta o MEV do pó peneirado em 635mesh e da superfície anodizada da amostra sinterizada em 1450°C por 60min. Na Fig. 1- a pode-se ver o pó com um aumento de 500x, as partículas apresentam um formato bastante irregular e também pode-se ver que a distribuição no tamanho das partículas é grande, pois desde partículas com tamanho de 20 μm até partículas muito menores passaram na peneira. Isso aumenta a densidade do material, pois as partículas pequenas ocupam os espaços entre as partículas maiores, diminuindo a porosidade e com isso também a área superficial. Uma maneira de melhorar os resultados é diminuindo essa distribuição no tamanho das partículas e com isso conseguir-se-ia um material com maior área superficial e conseqüentemente, maior capacitância. A Fig. 1- b apresenta o pó com um aumento de 5000x, pode-se ver partículas muito pequenas entre as partículas maiores. A Fig. 1- c é a superfície da amostra sinterizada a 1450°C por 60min e anodizada aumentada 1000x, nela pode-se ver que o material poderia ter uma porosidade maior se as partículas não tivessem tamanhos tão diferentes. A Fig. 1- d mostra a mesma amostra com um aumento de 5000x e pode-se ver que as partículas menores se uniram as maiores criando pescoços nos pontos de contato.

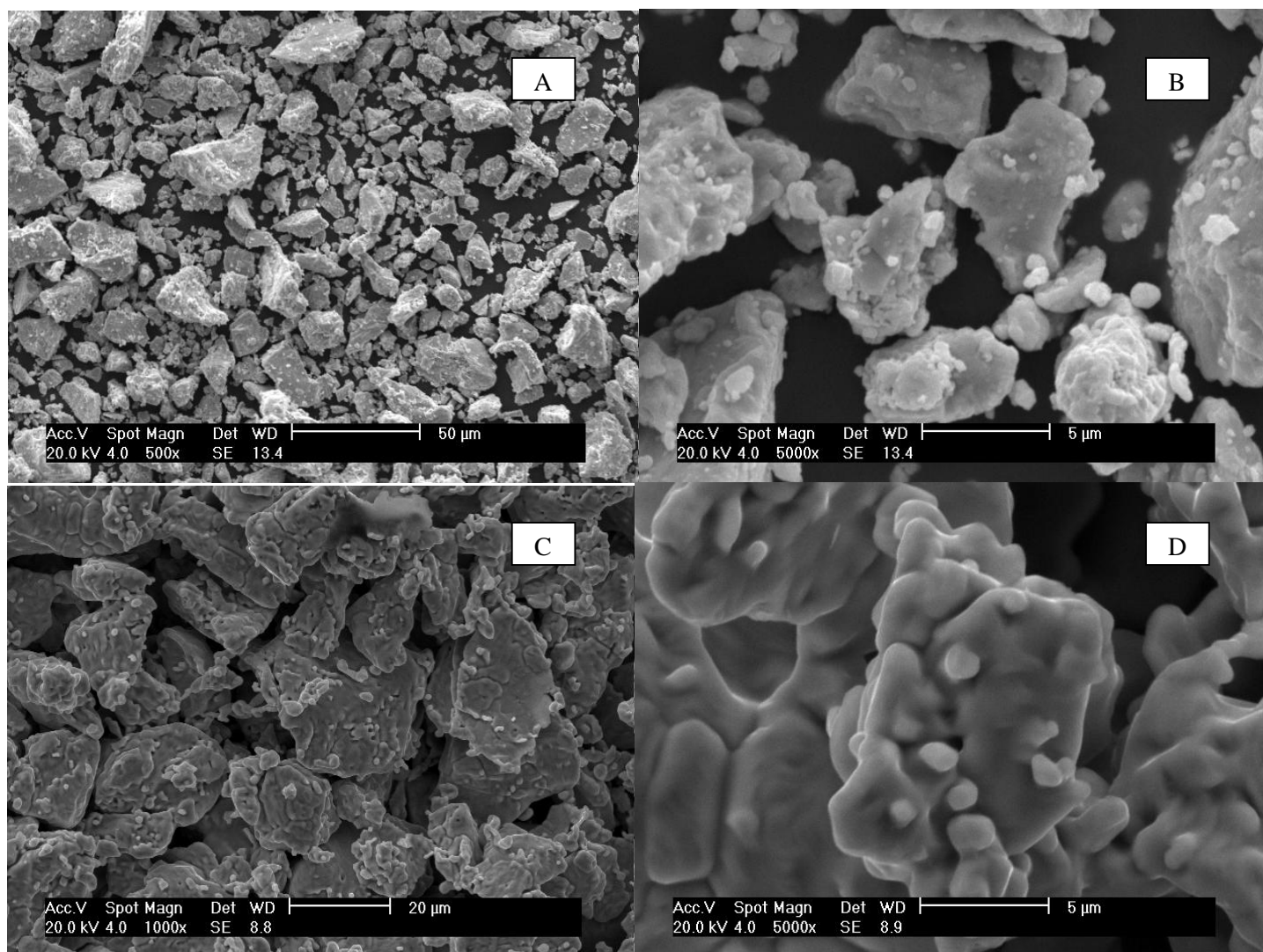


Figura 1. MEV do pó e da superfície da amostra D.

Foram feitas as medidas da capacitância (C) e do fator de dissipação (FD), que são as principais características de um capacitor. Durante a anodização foi anotado a variação da tensão a cada dez segundos. A espessura da camada de óxido foi calculada com base em trabalhos anteriores, utilizando-se a razão da espessura do filme de óxido de nióbio pela tensão final que é 2,3nm/V. Como a tensão

final foi de 40V, obteve-se camadas de 92nm. Com a espessura e sabendo as variáveis do processo, pôde-se calcular a área da amostra através da lei de Faraday:

$$A = i M t / 10 F d x \quad (5)$$

Onde A é a área da amostra em cm^2 , i é a corrente utilizada em A, M é o peso molecular do óxido (265,82g/mol), t é o tempo de anodização em s, F é a constante de Faraday (96485,3399C/mol), d é a densidade do óxido (4,60g/ cm^3), x é a espessura do filme em cm e o 10 é devido ao produto das valências do nióbio (5) e do oxigênio (2).

Sabendo os valores da espessura e da área do filme e da capacitância pôde-se calcular a constante dielétrica ϵ_r do dielétrico, que no nosso caso é o óxido de nióbio, através da formula da capacitância:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 A / x \quad (6)$$

Onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, cujo valor é: $8,85 \times 10^{-12} \text{F/m}$.

Com os valores de capacitância medidos em um frequência de 120Hz encontrou-se a capacitância específica Cp dividindo-se o valor da capacitância pela massa da cada amostra em gramas, e também o valor da carga específica CV, multiplicando-se o valor de Cp pela tensão de anodização. Com esses valores pôde-se comparar a eficiência das amostras umas com as outras, tendo em vista que elas não tinham exatamente a mesma massa, porém com esses valores as grandezas ficam normalizadas. Ainda dividiu-se o valor da capacitância pela área de cada amostra, encontrando-se assim a capacitância por unidade de área Ca em F/cm^2 .

Como foi encontrada a área das amostras pôde-se calcular a área específica Ae dividindo-se a área pela massa de cada amostra. Dessa maneira pôde-se compará-las e compreender como os diferentes tempos e patamares de sinterização afetaram a superfície das amostras, pois todas elas tinham a mesma distribuição de tamanho de partículas e foram compactadas com a mesma pressão, de maneira que o que as diferenciou foram os diferentes processos de sinterização que cada uma passou.

Na Tab. (2) a seguir encontram-se todos os valores medidos e calculados.

Tabela 2. Grandezas medidas e calculadas

Amostra	C (F)	Cp (F/g)	CV(FV/g)	Ca (F/ cm^2)	A(cm^2)	m (g)	Ae(cm^2/g)	ϵ_r	FD(%)	t(s)
A	18,3	70,6	2824	0,071	259,3	0,2592	1000,4	7,3	1,04	1906
B	18,7	73,0	2920	0,087	214,4	0,2561	837,2	9,1	1,03	1668
C	17,1	65,4	2616	0,094	182,1	0,2616	696,1	9,8	1,06	1399
D	17,0	80,1	3204	0,121	140,3	0,2262	620,2	12,6	1,04	1270

A Fig. (2) apresenta o aumento na tensão com o passar do tempo enquanto a corrente se mantém constante. Pode-se ver que esse aumento é linear como era esperado, pois à medida que a camada de óxido cresce, é necessária uma maior tensão para conseguir vencer o aumento na barreira oxidada. O aumento da espessura do óxido também é linear para corrente constante, pois acompanha o aumento de tensão.

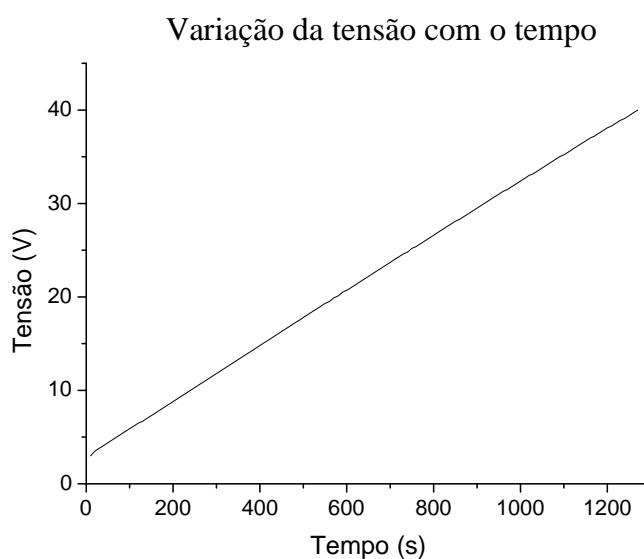


Figura 2. Aumento linear da tensão em função tempo com corrente constante

Será analisada agora a parte da área específica na Fig. (3), deixando a parte da constante dielétrica para analisar adiante. Como podemos ver, a área específica diminui com o aumento da temperatura e patamar de sinterização. Isso acontece porque a densificação

ocorre devido os mecanismos de transporte de matéria e com um tempo de patamar maior, mais matéria pode ser transportada. Ao aumentar a temperatura, também aumenta-se a densificação pois os mecanismos de transporte de matéria ficam mais eficientes. Com a densificação maior o material fica menos poroso e com isso a área também diminui, como pode ser visto na Fig. (3).

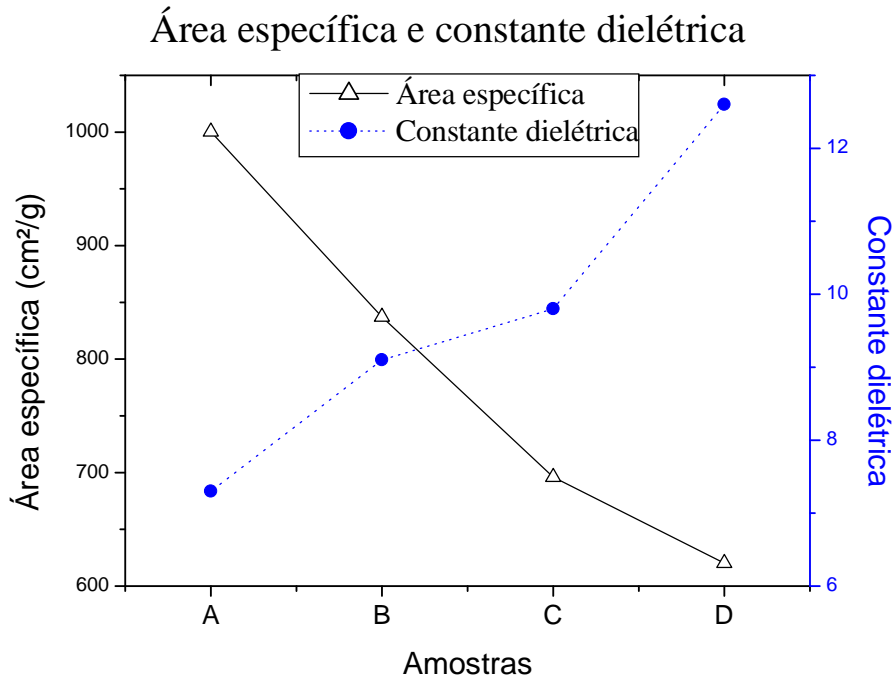


Figura 3. Área específica e constante dielétrica para as amostras estudadas

Carga específica em função do tempo e temperatura de patamar

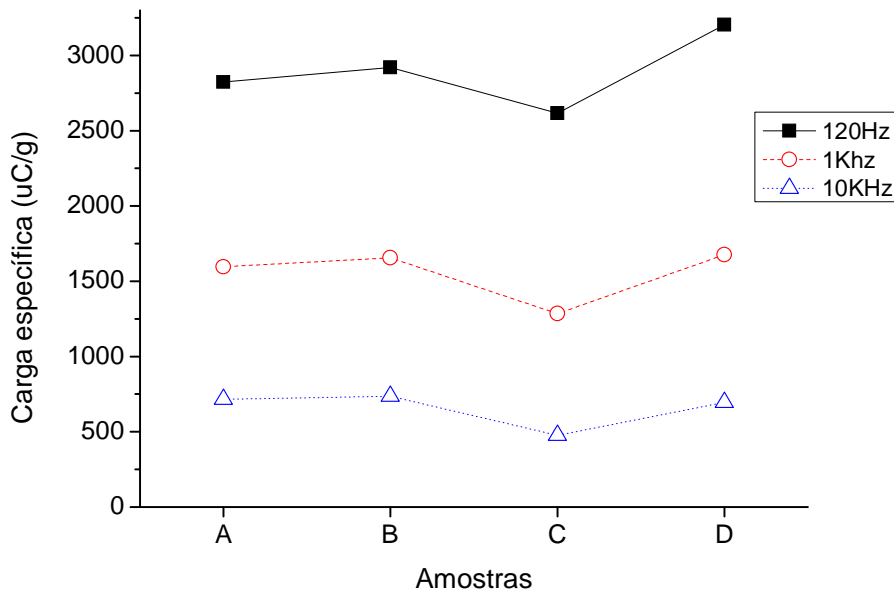


Figura 4. Carga específica CV das amostras medida em três frequências

A medida de capacitância e DF também foi feita em mais duas frequências diferentes, 1KHz e 10KHz. Na Fig. (4) podem-se ver os dados da carga específica CV medidas nas três frequências. Como pode ser observada, a carga específica diminui com o aumento da frequência, como já era esperado e está de acordo com o comportamento desse tipo de capacitor nessa faixa de frequência. Pode-se ver um pequeno aumento na CV da amostra A para a amostra B. Ambas as amostra foram sinterizadas a 1350°C. A amostra ficou 30min no patamar e a amostra B ficou 60min. Na amostra C vemos uma queda na CV em relação a essas duas primeiras. A amostra D apresenta a maior CV de todas. O que era esperado é que as amostras com menor temperatura de sinterização apresentassem CV

maiores. Também era esperado que amostras com tempo de patamar menor apresentassem CV maiores, pois nesses casos a densificação é menor durante a sinterização, ou seja, a amostra é mais porosa e com isso apresenta maior área específica. Realmente, pôde-se comprovar através do gráfico 2 que a área específica é maior para esses casos. Como a área é maior e a espessura da camada de óxido nas amostras é a mesma, de acordo com a equação (6) a capacitância e conseqüentemente a CV deveriam ser maiores. No entanto, os resultados encontrados não foram esses. Tal fato aconteceu devido à contaminação com impurezas durante o processo de peneiramento, pois a peneira utilizada também foi utilizada para outros tipos de materiais, no caso, materiais cerâmicos. Mesmo com a devida limpeza feita na peneira, sobram alguns vestígios do outro material. A amostra B apresentou CV maior que a amostra A porque ficou trinta minutos a mais no patamar de sinterização e com isso mais impurezas puderam ser vaporizadas. Mesmo que a amostra A tenha uma área específica maior, ela contém mais impurezas que a amostra B e por isso apresentou uma CV menor. O mesmo aconteceu com a amostra D. Nesse caso além dela ter ficado 60 minutos no patamar ela ainda foi sinterizada a uma temperatura de 1450°C e por isso continha menos impurezas apresentando a maior CV das amostras estudadas.

De fato a oxidação anódica é afetada se o metal anodizado contém impurezas na superfície. Devido a isso, o filme de óxido apresenta algumas falhas na sua estrutura comprometendo a sua qualidade.

Na Fig. (5) pode-se ver o comportamento do FD para as amostras nas três frequências. Os melhores resultados, como no caso da capacitância, são para a frequência de 120Hz. Nessa frequência o FD manteve-se estável para todas as amostras e apresentou os menores valores de FD. Na frequência de 1KHz ele também não apresentou muitas variações de uma amostra para outra, mostrando apenas pequenas variações e um aumento no FD em relação a frequência 120Hz. As maiores variações foram observadas na frequência mais alta de 10KHz e também pode-se ver que o valor do FD aumenta significativamente. Realmente, vários tipos de capacitores apresentam mudanças nas propriedades devido a mudança de frequência, principalmente quando se trabalha com frequências mais altas. Nesse caso conclui-se que as amostras estudadas não são indicadas para se trabalhar em 10KHz.

Fator de dissipação em função do tempo e temperatura de patamar

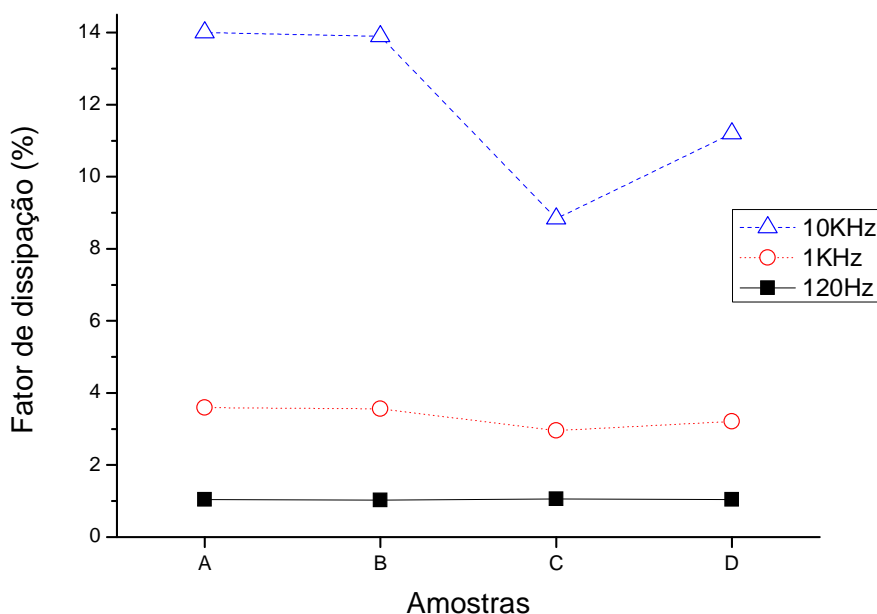


Figura 5. Fator de dissipação das amostras medido em três frequências

Voltando à Fig (3), pode-se ver que a constante dielétrica aumenta com o aumento do tempo de patamar e com a temperatura. Quanto maior a constante dielétrica maior a capacitância do capacitor. Esse aumento na constante dielétrica é devido ao mesmo motivo que o aumento na CV apresentado na Fig. (4), pois essas duas grandezas são proporcionais. O aumento na constante dielétrica deve-se à diminuição de impurezas no óxido, melhorando a qualidade do mesmo. Como já foi citado, as impurezas diminuem com o aumento do tempo de patamar e temperatura de sinterização.

5. CONCLUSÕES

De acordo com os dados observados e calculados nesse trabalho, podemos concluir que a área específica diminui com o aumento da temperatura e do tempo de patamar. A melhor frequência de trabalho para os capacitores foi de 120Hz, pois apresentou valores mais baixos para o fator de dissipação, além desses valores praticamente não variarem para as diferentes amostras nessa frequência. Os valores de capacitância também foram melhores para essa frequência. As amostras sinterizadas com maior tempo e maior temperatura mostraram melhores valores de capacitância mesmo tendo apresentado menores valores para a área específica, porque com temperatura e tempo de patamar maiores, as amostras diminuíram as impurezas na superfície. A diminuição das impurezas melhorou a qualidade dos filmes de óxido formados por oxidação anódica e devido a isso apresentaram maiores valores para a constante dielétrica.

6. REFERÊNCIAS

- BS INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PRODUTOS METALÚRGICOS LTDA. **O que é metalurgia do pó**. Disponível em: <<http://www.bsmetalurgica.com.br/o-que-e>> Acesso em: 8 de março de 2010.
- Cabrera, N.; Mott, N. F. **Theory of the oxidation of metals**. Reports on Progress in Physics. v. 12, p. 163-184, 1949.
- CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA. **Metalurgia do pó avança em novos nichos de mercado**. Disponível em: <http://www.cimm.com.br/portal/noticia/exibir_noticia/2264-metalurgia-do-p-avana-em-novos-nichos-de-mercado> Acesso em: 8 de março de 2010.
- Delforge, D. Y. M.; Ferreira, I.; Silva, C. G. R.; Paris, E. A. G.; Marcelo, A. L.; Novaes, R. H. **Sinterização de uma mistura de cavaco de aço inoxidável com pó do mesmo material. Uma nova tecnologia para a reciclagem de metais?** Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v. 60, n.1, p. 95-100, jan./mar. 2007.
- E1-Mahdy, G. A. **Formation and dissolution behaviour of niobium oxide in phosphoric acid solutions**. Thin Solid Films v. 307, n. 1-2, p. 141-147, out. 1997.
- GERMAN, Randall M. **Powder metallurgy science**. Metal Powder industries federation, 1984.
- GOMES, U. U. **Estudos de sinterização, oxidação anódica e desenvolvimento de um novo tipo de capacitor eletrolítico de NbTa**. 1987. 218 p. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1987.
- GOMES, Uilame Ubelino. **Tecnologia dos pós, fundamentos e aplicações**. Natal: UFRN Editora Universitária, 1994.
- GOUVEIA, M. F. **Filmes finos de pentóxido de tântalo crescidos por oxidação anódica visando suas aplicações como dielétricos em capacitores**. 2000. 87 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) ó Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- HEISTERKAMP, F. CARNEIRO, T. **Niobium future possibilities ó technology and the market place**, Niobium-Science and Technology. Indianapolis: TMS, (2001).
- Jackson, N. F.; Hendy, J. C. **The use of niobium as an anode material in liquid filled electrolytic capacitors**. Electrocomponent Science and Technology; v. 1, p. 27-37, 1974.
- Jazza, S.; Suseri, C.; Quarto, F. **A photocurrent spectroscopy study of the initial stages of anodic oxide film formation on niobium**. Journal of electroanalytical chemistry, v. 293, n. 1-2, p. 69-84, out. 1990.
- LEITE, Rogério Cesar de Cerqueira, et al. **Nióbio, uma conquista nacional** ó São Paulo: Duas Cidades, 1988.
- LUIZ, A. M. SANTOS, W. M. S. **A supercondutividade e suas aplicações: um tema para aulas de Física moderna no ensino médio**. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE ENSINO DE FÍSICA, 16, 2005, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: 2006.
- Maranhão, S. A.; Torresi, R. M. **Electrochemical and chromogenics kinetics of lithium intercalation in anodic niobium oxide films**. Electrochimica Acta. v. 43, n. 3-4, p. 257-264, 1998.
- McGRAW-HILL. **Encyclopedia of Science and Technology**: McGraw-Hill, 1997. 9 v.
- MEHL, E. L. M. **Capacitores Eletrolíticos de Alumínio: Alguns cuidados e considerações práticas**. Disponível em: <<http://www.eletrica.ufpr.br/mehl/downloads/capacitores.pdf>>. Acesso em: 22 de fevereiro de 2010.
- MENDES, M. W. D. **Obtenção de pós de níbio a partir da redução aluminotérmica com ignição por plasma**, 2005. 65 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) ó Centro de Tecnologia , Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.
- MILLMAN, W. A.; ZEDNICEK, T. **Growth in use of Niobium Oxide Capacitor**. In: MEETING OF THE TANTALUM-NIOBIUM INTERNATIONAL STUDY CENTER, 48, 2007, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: 2007.
- PÉRSICO, D. F. MELODY, B. J. KINARD, T. MANN, L. BEESON J. J. NANCE, J. **The use of niobium in capacitor applications**, Kemet Electronics Corporation.
- Pringle, J. P. S. **Anodic oxidation of superimposed niobium and tantalum layers: theory**. Electrochimica acta, v. 25, n. 11, p. 1403-1421, nov. 1980.
- SANTOS, A. C. P.; BRITO, R. A.; MENDES, M. W.D.; GOMES, U.U.; ALVES Jr., C. **Redução aluminotérmica do Ta₂O₅ com ignição a plasma nas configurações cátodo oco e tocha a plasma**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: 2006 , p. 5253-5263.
- Sborgi U. *Gazzet. Chim. Ital.* v. 2, 1912.
- Tantalum-niobium international study center. **About niobium. Niobium ó Raw Materials and Processing**. Disponível em: <<http://tanb.org/niobium>>. Acesso em: 5 de março de 2010.
- TITHER, G. **Progress in niobium markets and technology 1981-2001**, Metals company Inc.
- Young, L. **Anodic oxide films on niobium: thickness, dielectric constant, dispersion, reflection minima, formation field strength, and surface area**. Can. J. Chem. v. 38, p. 1141-1147, 1960.
- WALKER, S. **The Future of Tantalum and Niobium**. Disponível em: <<http://www.mining-technology.com/features/feature74139/>>. Acesso em: 5 de fevereiro de 2010.
- Zillgen, H.; Stenzel, M.; e Lohwasser, W. **New niobium capacitors with stable electrical parameters**, *Active and Passive Elec. Comp.* v. 25, p. 1476153, 2002.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

INFLUENCE OF SINTERING TIME AND TEMPERATURE ON NIOBIUM FOR NIOBIUM ELECTROLYTIC CAPACITORS APPLICATION

Samuel Nogueira Cerniak, samucanc@yahoo.com.br¹
Uilame Umbelino Gomes, umbelino@dfte.ufrn.br²

¹Post-Graduate Program in Materials Science and Engineering of Federal University of Rio Grande do Norte, University Campus, Lagoa Nova, CEP 59072-970, Natal-RN, Brazil.

²Department of Theoretical and Experimental Physics of Federal University of Rio Grande do Norte, University Campus, Lagoa Nova, CEP 59072-970, Natal-RN, Brazil.

Abstract: *The 96% of niobium reserves are in Brazil. This metal has several important applications, for example in superconductivity, metallurgy and also has been studied its application in electrolytic capacitors, as an alternative to tantalum capacitors. Started from the niobium powder, sieved in 635 mesh (20 μ m) and then compressed into a uniaxial cylindrical matrix of 4mm of diameter with a pressure of 150MPa. Then the samples were sintered in a vacuum furnace in temperatures of 1350°C and 1450°C and for each temperature it was used two sintering times, 30min and 60min. Next anodic oxidation was done with constant current density and voltage ranging up to the maximum voltage of 40V. This process created a thin layer of niobium oxide on the surface of the sample, this layer is the dielectric of capacitor. Finally, the capacitance and dissipation factor measurements were carried out, which characterize the capacitor. Both the sintering temperature and the sintering time cause differences in the structure of the material, directly affecting the properties of the capacitor. Increasing the sintering temperature and time, decreases the specific area and impurities in the material. The results are presented and discussed as a function of the sintering temperature and time.*

Keywords: *sintering time, sintering temperature, anodic oxidation, niobium electrolytic capacitor.*