

## Reducción Aluminotérmica del Óxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>) por Plasma de Cátodo Hueco

**Roseane A. de Brito, Kalyanne K.P. Gomes\*, Osvaldo Chivovone-Filho y Clodomiro Alves Jr.**  
Universidad Federal del Río Grande do Norte, Programa de Post-Graduación en Ingeniería Química y Laboratorio de Materiales Cerámicos y Metales Especiales  
Avenida Salgado Filho 3.000, Lagoa Nova - 59078-970 - Natal - RN - Brasil  
(e-mail: kalyannegomes@hotmail.com)

\* autor a quién debe ser dirigida la correspondencia

*Recibido Jun. 5, 2013; Aceptado Jul. 10, 2013; Versión final recibida Jul. 25, 2013*

---

### Resumen

Se ha investigado la producción de titanio metálico (Ti) mediante de la reducción de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) por técnica de reducción aluminotérmica, usando plasma de hidrógeno como desencadenante de la reacción. El polvo de TiO<sub>2</sub> y Al utilizados se procesaron previamente por molienda de alta energía durante 4, 6 y 10 h. Se realizó también un estudio de análisis térmico, con el objetivo de conocer la temperatura de reacción para el proceso aluminotérmico de la mezcla TiO<sub>2</sub>-Al. El producto obtenido fue caracterizado mediante difracción de rayos y microscopía electrónica de barrido, y se usó el método Rietveld para el refinamiento en la determinación de la estructura. Los resultados comprueban la existencia de titanio metálico en el producto de la reacción aluminotérmica, cuando se utiliza el proceso de plasma.

*Palabras clave: titanio, óxido de titanio, reducción aluminotérmica, plasma de cátodo hueco*

## Aluminothermic Reduction of Titanium Oxide (TiO<sub>2</sub>) using Hollow Cathode Plasma

### Abstract

The production of metallic titanium (Ti) through the reduction of titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) by aluminothermic reduction technique, using hydrogen plasma to trigger the reaction has been investigated. Titanium oxide and aluminum powders were previously processed by high energy grinding during 4, 6 and 10h. Also, a thermal analysis study was done to know the temperature for the aluminothermic process in TiO<sub>2</sub>-Al mixtures. The product obtained was characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy and Rietveld method was used in the microstructure refinement. The results show that is possible to obtain a titanium rich compound through the hollow cathode plasma technique.

*Keywords: titanium, titanium oxide, aluminothermic reduction, hollow cathode plasma*

## INTRODUCCIÓN

El titanio metálico se obtiene principalmente a partir de la reducción de los minerales rutilo e ilmenita. Este metal posee excelentes propiedades como tenacidad, ligereza, resistencia a la corrosión, opacidad, inercia química y toxicidades nulas, elevado punto de fusión, blancura, alto índice de refracción, alta capacidad de dispersión y, por ello, tiene un amplio campo de utilización (Niinomi, 1998; Suzuki, 1999; Yongliang, Tonghe y Xiaoyan, 2000; Garbacz, Pisarek y Kurzydowski, 2007; Petersson et al., 2009; Fratini et al., 2010; Gasik, 2013). El consumo del titanio se destina a la fabricación de pinturas, esmaltes y barnices, siderurgia, ferro-aleaciones, biomateriales, producción de soldaduras y ánodos para la galvanoplastia, y por último, pavimentos y revestimientos (DNPM, 2009).

Metales refractarios como el titanio puede ser obtenido mediante el proceso de aluminotermia convencional (Kavitha y Mcdermid, 2012; Atasoy, 2010). En este proceso, el Al reacciona con el óxido metálico (TiO<sub>2</sub>) a través del suministro de calor por quema de un elemento resistivo, de modo que la reacción se propaga por todo el volumen, generando un concentrado rico en Ti metálico y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este concentrado pasa a una etapa de refinado en horno de haz de electrones o por medio de fusión de plasma (Nunes, Pinatti y Robin, 1999), donde acontece la separación del metal refractario de la escoria de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El estudio de la reducción aluminotérmica de óxido de titanio es reciente. Se ha desarrollado un nuevo proceso de reducción aluminotérmica mediante plasma para la producción de partículas reducidas en la forma de polvo, diferente al proceso convencional, donde el producto final es obtenido en la forma de lingote (Alves Jr., 2007). En este proceso se usa plasma de hidrógeno para el desencadenamiento de la reacción en cada partícula de la mezcla individualmente, por medio del calentamiento generado por picos térmicos oriundos de la colisión de partículas energéticas con las mezclas de Ti y aluminio (Brito et al., 2008; Brito, 2011).

En el presente trabajo se usó una mezcla de TiO<sub>2</sub>-Al conteniendo un exceso de Al del 5% en relación a la cantidad estequiométrica obtenida para la relación balanceada entre los componentes TiO<sub>2</sub> y Al, con el fin de garantizar la mezcla apropiada de los polvos y una mejor eficiencia del proceso aluminotérmico mediante plasma. La mezcla fue molida en un molino planetario durante 2, 4 y 6 h, para la obtención de una homogeneización perfecta mediante el mayor contacto entre los reactivos iniciales. Previamente a las reacciones en reactor a plasma, se realizó un análisis térmico, utilizando las técnicas de DTA y TG, con el fin de conocer la temperatura aproximada de reacción para la mezcla TiO<sub>2</sub>-Al. El polvo resultante se caracterizó utilizando DRX y MEV, y se comprobó la presencia de titanio metálico en su composición final.

## METODOLOGÍA

Se utilizaron polvos de TiO<sub>2</sub> y Al como reactivos para la obtención del Ti metálico por medio del proceso de aluminotermia a plasma. Se utilizó gas H<sub>2</sub> para producir el plasma. Se aportó un exceso del 5% en masa en relación a la cantidad estequiométrica para el cálculo de las masas de reactivos utilizados. Esto corresponde a cerca de 2,8045 g de Al. La mezcla TiO<sub>2</sub> - Al fue previamente procesada por medio de molienda de alta energía, utilizando un molino planetario Micro Mill Fritsch Pulverisette durante 4, 6 y 10 h con bolas de metal duro (diámetro: 15 mm, masa total: 100 g) con razón masa de balones/masa de polvo de 10:1. La velocidad de molienda fue fijada en 400 RPM para todas las pruebas.

En la Figura 1 se muestra un esquema del reactor a plasma utilizado. Este consiste en un cilindro de vidrio conectado a dos falanges de acero inoxidable, que funcionan como electrodos. El electrodo superior del reactor es el ánodo y el de la base, el cátodo, que a la vez funciona como porta-muestras. Todas las reducciones se realizaron bajo las mismas condiciones: temperatura = 900 °C, flujo de hidrógeno = 8 cm<sup>3</sup>/min, presión = 300 Pa y tasa de calentamiento de aproximadamente de 20 °C/min. La tensión y la corriente utilizadas fueron de 1500 V y 1.5 A, respectivamente. El proceso tuvo inicio con la colocación de 0.5 g de polvo en el interior del cátodo hueco. Se cerró el reactor y se realizó el evacuado hasta una presión de 100 Pa. Se polarizaron los electrodos y fue introducido el gas hidrógeno en el interior de la cámara del reactor.

El gas fue bombeado hacia el interior del reactor hasta obtener una presión de 300 Pa. Debido a la colisión con los electrones de la corriente, las moléculas de gas se ionizaron, y se elevó la temperatura hasta 900 °C. La tasa de calentamiento fue controlada con el ajuste apropiado de la tensión. Después de alcanzar la temperatura final, la muestra permaneció en tratamiento por cerca de 1 h, cuando la fuente fue desconectada, y es realizado el enfriamiento del polvo en atmósfera de H<sub>2</sub> bajo un flujo de 20 cm<sup>3</sup>/min. Después del enfriamiento, el producto fue caracterizado por MEV (utilizando un microscopio Philips XL 30 ESEM) y DRX (en un difractómetro Shimadzu, utilizando radiación Cu K- $\alpha$  y 2 $\theta$  variando entre 20 y 90° con velocidad de barrido de 2 °Cmin<sup>-1</sup>). El análisis térmico diferencial fue realizado en un

differential thermal analyzer Shimadzu, modelo DTA-50 y el análisis de termogravimetría se realizó en un thermogravimetric analyzer Shimadzu, modelo TGA-51.

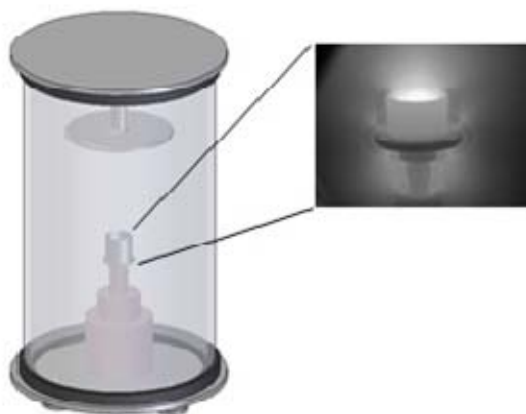


Fig. 1: Esquema del reactor utilizado en el proceso de reacción aluminotérmica a plasma.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la realización de las reacciones aluminotérmicas en plasma de cátodo hueco, fue necesario conocer la temperatura a la cual se produciría la reacción. Así, previamente al tratamiento de las mezclas en plasma, se realizó un estudio de análisis térmico por medio de ensayos de análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico. En la Figura 2 se representan los resultados obtenidos en el análisis térmico diferencial para las mezclas TiO<sub>2</sub>-5%Al con diferentes tiempos de molienda (4, 6 y 10 h).

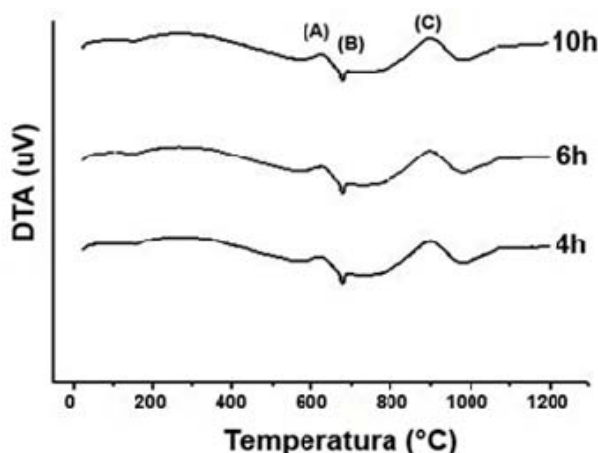


Fig. 2: Análisis térmico diferencial de la mezcla TiO<sub>2</sub>-5%Al con diferentes tiempos de molienda.

Se observa que todos los picos del DTA muestran uno pico exotérmico en (A), aproximadamente a 615°C, relacionado con la oxidación del exceso de aluminio; no pico endotérmico en (B), aproximadamente a 680°C, debido a la fusión del aluminio y el segundo pico exotérmico en (C), aproximadamente en 888°C, debido a la reacción aluminotérmica de la mezcla. Estos eventos térmicos pueden ser observados en todos los tiempos de molienda estudiados. No se observan diferencias significativas en relación a la intensidad de los picos en cuanto al tiempo de molienda. La estabilidad térmica de esos polvos puede estar asociada al tamaño de sus partículas, cerca de 200 µm, ya que un mayor tamaño de partículas tiende a dificultar la quiebra de las mismas durante el proceso de molienda.

En consonancia con la Figura 3 se observa que aproximadamente a 600°C el material presenta una ganancia de masa, probablemente relacionado con la oxidación del exceso de aluminio, confirmando, de esta forma, el pico exotérmico referente a la oxidación del exceso de aluminio observado en el análisis térmico diferencial. Se observa además un segundo evento térmico, en aproximadamente 900°C, que probablemente está asociado a la reacción aluminotérmica de la mezcla. Se observó el mismo comportamiento con todos los demás tiempos de molido estudiados (4 y 10 h).

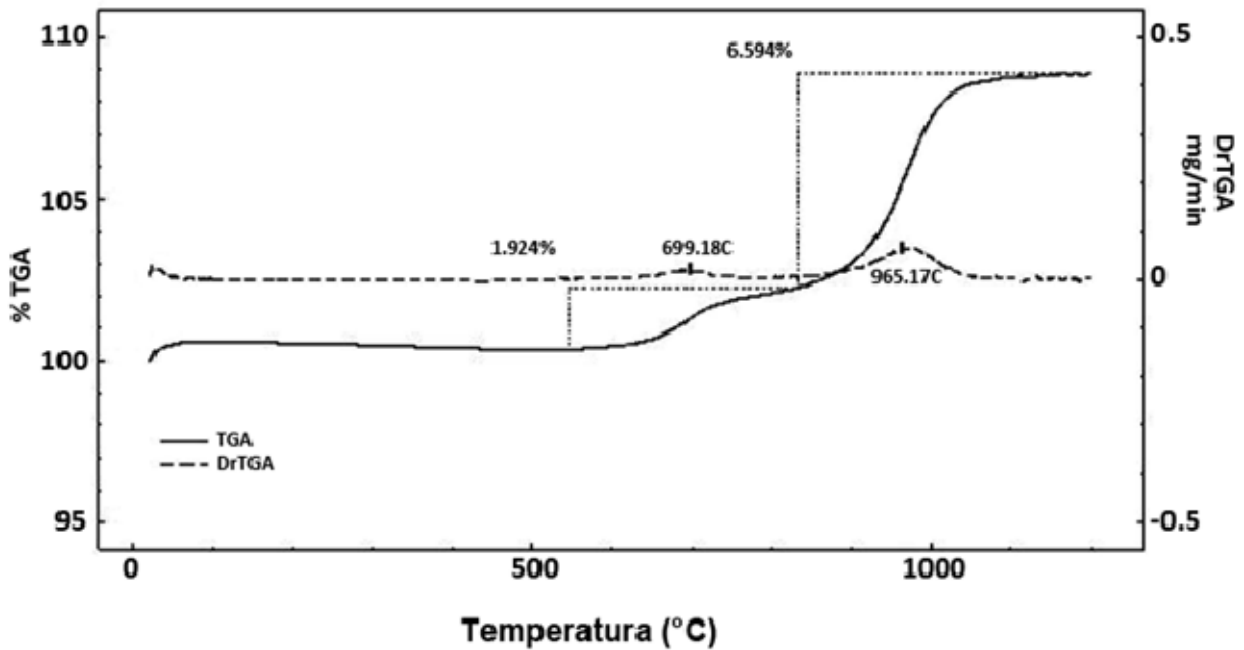


Fig. 3: Análisis termogravimétrico de la mezcla TiO<sub>2</sub>-5%Al previamente molida durante 6 h.

La Figura 4 presenta el resultado del refinamiento de la estructura aplicando patrones de difracción de rayos X para los productos obtenidos de la reacción de reducción aluminotérmica a plasma de la mezcla TiO<sub>2</sub>-5%Al para las distintas muestras con 6 h de molido. Se observa la presencia del Ti metálico en bajas concentraciones en la mezcla resultante, así como la presencia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las mezclas molidas durante más de 4 h. Los porcentuales de esas fases aumentan con el aumento del tiempo de molienda, al contrario de las fases iniciales de la mezcla, TiO<sub>2</sub> y Al, que tienden a disminuir su concentración en la mezcla con el aumento del tiempo de molido, como se observa en la Tabla 1.

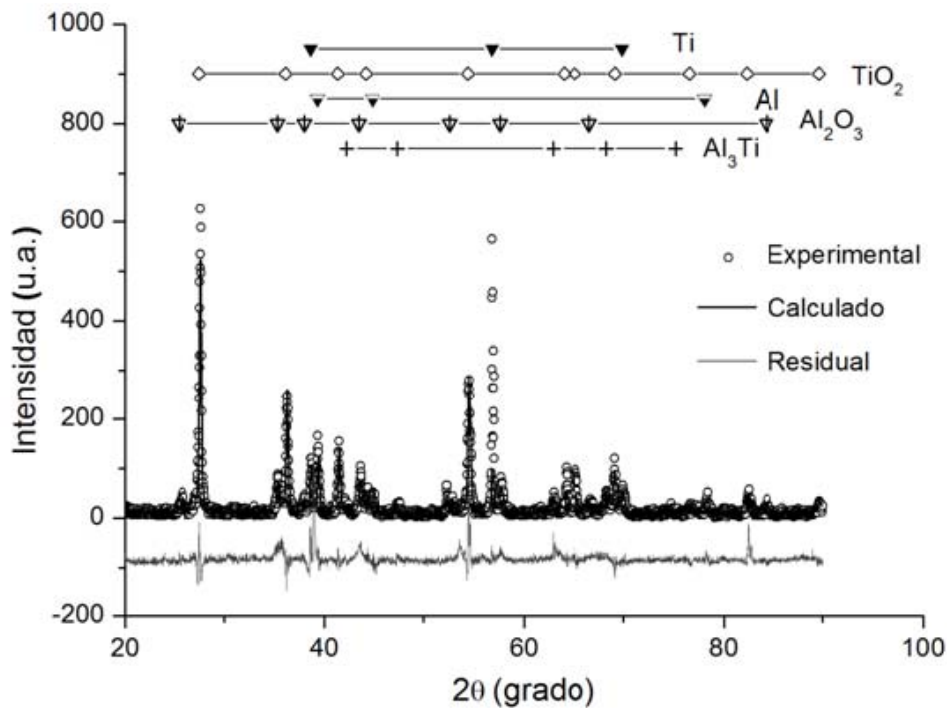


Fig. 4: Refinamiento de la estructura aplicando patrones de difracción de rayos X para los productos de la reacción aluminotérmica de la mezcla TiO<sub>2</sub>-5%Al con 6 h de molienda.

Tabla 1: Cuantificación de las fases obtenidas por el método de Rietveld de la mezcla TiO<sub>2</sub>-5%Al en diferentes tiempos de molienda.

Fases	Tiempo de Molienda		
	4 h	6 h	10 h
Ti (%)	3,7	4,9	5,8
TiO <sub>2</sub> (%)	68,8	57,2	51,3
Al (%)	25,7	7,8	6,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,0	24,3	28,9
Al <sub>3</sub> Ti (%)	1,6	5,6	5,9

Además de las cuatro fases involucradas en la reacción de óxi-reducción de la mezcla TiO<sub>2</sub>-Al, se observa la presencia de la fase intermediaria Al<sub>3</sub>Ti, que compite con la formación de Ti. Este componente se presenta en baja concentración en el producto de la reacción para todos los tiempos de molienda y su concentración también aumenta con el aumento del tiempo de molienda. Un factor determinante para la no eficiencia de la reacción aluminotérmica a plasma de la mezcla TiO<sub>2</sub>-5%Al es el tamaño de partícula iniciales en el polvo de TiO<sub>2</sub> utilizado, cerca de 200 μm. Un polvo con tamaño de partículas más pequeña contribuye a una mejor dispersión de las fases en el proceso de molido. Además de eso, en la etapa de reacción de partículas mayores, se precisa una energía mayor de las partículas de plasma para producir los picos térmicos responsables por el encendido de la reacción aluminotérmica a plasma.

El aspecto morfológico del producto obtenido en las reacciones aluminotérmicas de las mezclas TiO<sub>2</sub>-Al molidas durante 6 h se presenta en las Figuras 5 (A) y (B). Los polvos producidos presentan aspectos morfológicos diferentes de los polvos de partida, TiO<sub>2</sub> y Al. Se observa la presencia de agrupamientos de granos columnares, conocidos como “whiskers”, Figura 5 (A). Los “whiskers” pueden originarse debido a las altas tasas de enfriamiento después de la reacción (Xia et al. 2000), o por el transporte de fases gaseosas oriundas de la intensa desgasificación del producto por las altas temperaturas desarrolladas durante la combustión (Moore y Feng, 1995; Rice, 1991). La presencia de una pequeña cantidad de gases, del orden de 10<sup>-6</sup> atm ya es suficiente para garantizar las condiciones de transporte de vapor (Moore y Feng, 1995).

El análisis de EDS realizada a la superficie de esos granos columnares en la región apuntada por la flecha muestra que estos cristales presentan una elevada concentración de Ti y Al y, probablemente, corresponden a la fase intermetálica Al<sub>3</sub>Ti presente en el producto de la reacción aluminotérmica a plasma. Se observa otro tipo de estructura en el producto. Se trata de una estructura de granos hexagonales bien definidos, y como en el caso de las agrupaciones de “whiskers”, surgen en forma de espirales, partiendo de un punto inicial de enucleación, como se muestra en la Figura 5 (B).

A través del análisis de EDS realizada en la superficie de los granos hexagonales, se constata que estas partículas de tonalidades más oscuras constituyen una fase rica en Al, que probablemente está asociada al componente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que constituye un subproducto de la reacción aluminotérmica de la mezcla TiO<sub>2</sub>-Al. Se observa que los granos hexagonales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poseen pequeñas partículas de una coloración más clara dispuestas sobre su superficie. Por la diferencia de tonalidad, probablemente esas partículas sean el Ti metálico presente en el producto de la reacción. Estas partículas se analizaron mediante técnica de electrones secundarios, utilizándose un MEV de alta resolución, con el objetivo de observar su morfología, Figura 6. Se observa que las mismas poseen dimensiones micrométricas, además de un aspecto denso y deformado.

## CONCLUSIONES

Se puede producir titanio metálico por medio de la técnica de reducción aluminotérmica a plasma. El producto de la reacción consiste en una mezcla de titanio metálico, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>3</sub>Ti, además de las fases iniciales no reaccionadas TiO<sub>2</sub> y Al. La molienda de alta energía promueve un mayor contacto entre los componentes de la mezcla, que contribuye a un mejor rendimiento de la reacción, que mejora con el aumento de tiempo de molienda. El efecto de la energía de esas colisiones es intensificado con el uso de la configuración de cátodo hueco, sin embargo la energía disponible aún no fue suficiente para la producción de Ti metálico con un rendimiento favorable.

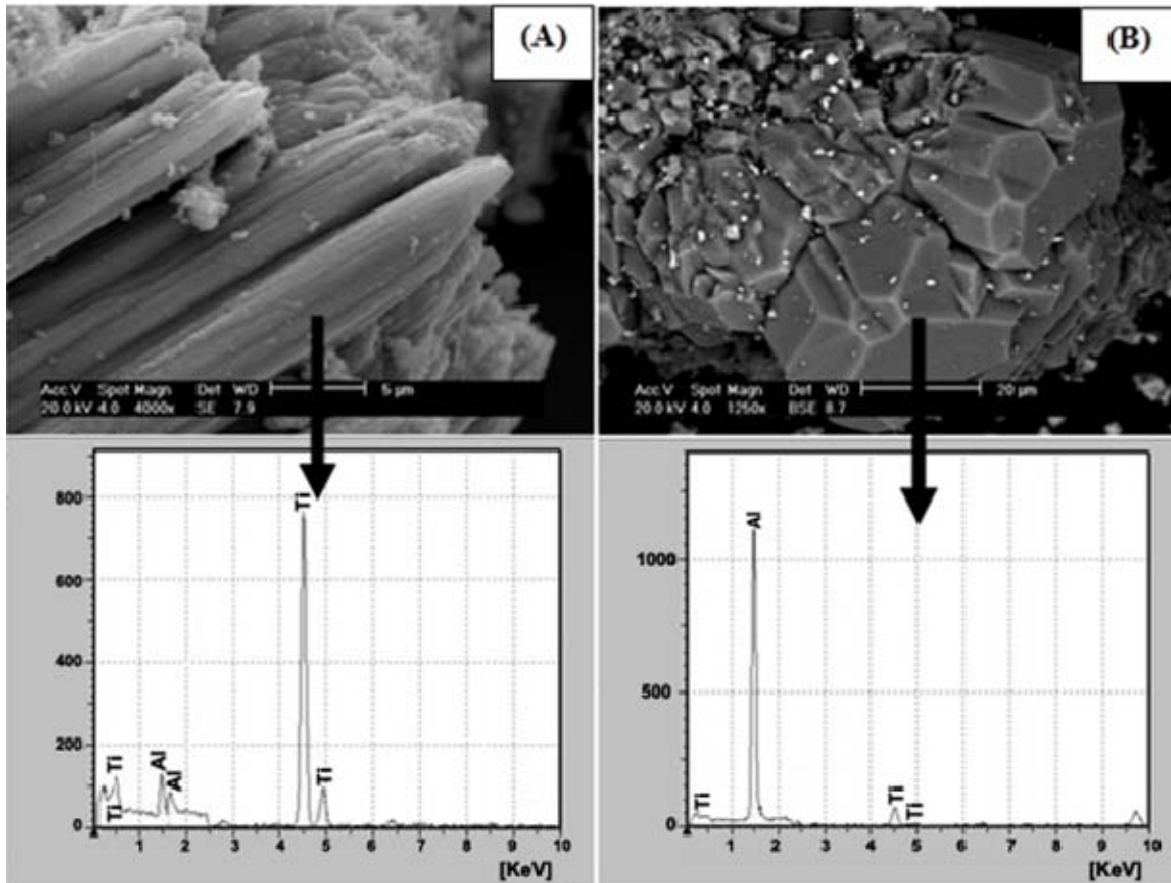


Fig. 5: (A) Micrografía (4000 X) poniendo de manifiesto la formación de agrupamientos de “whiskers” de Al<sub>3</sub>Ti a partir de núcleos amorfos y (B) Micrografía (1250 X) de cristales hexagonales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

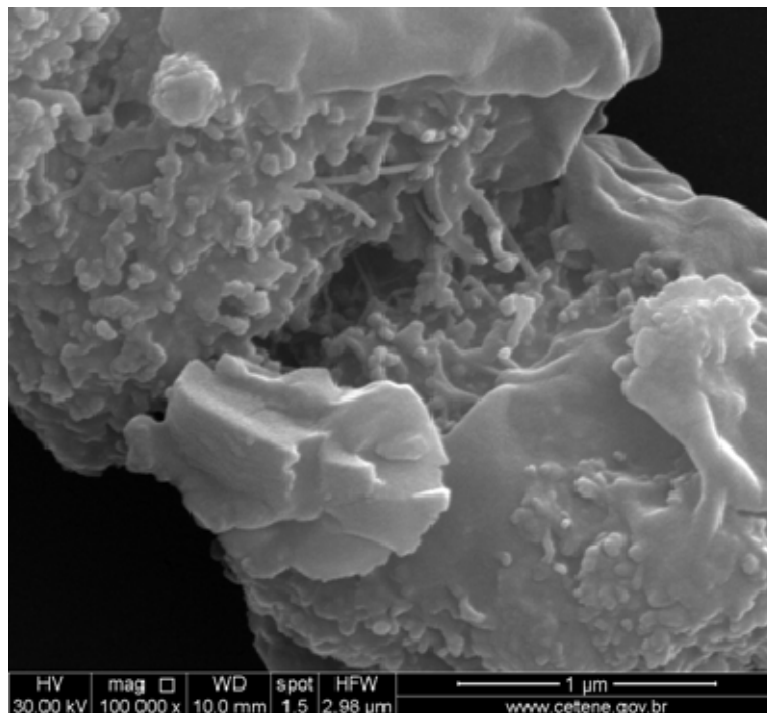


Fig. 6: Micrografía (100.000 X) de las partículas micrométricas de Ti metálico. Análisis realizado por MEV de alta resolución.

## AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen a la CAPES y al CNPQ por el apoyo financiero necesario a la realización de estas investigaciones.

## REFERENCIAS

- Alves, Jr. C., *Reducción aluminotérmica del Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por plasma*, BR PI 0504606-8, 13 de marzo (2007).
- Atasoy, A., *The aluminothermic reduction of boric acid*, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 28, 616-622 (2010).
- Brito, R. A., *Estudio sobre la reducción aluminotérmica de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y TiO<sub>2</sub> mediante la descarga de cátodo hueco*, Tesis de Doctorado, Dpto. Ing. Materiales, UFRN, Natal, Brasil (2011).
- Brito, R. A. y otros cinco autores, *Quantitative analysis of phases formed in the aluminothermic reduction of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by plasma*, Journal of Alloys and Compounds 464, 122-126, (2008).
- DNPM: Departamento Nacional de Producción Mineral, Ministerio de Minas y Energía, Anuario de Minerales de Brasil. Disponible en: <http://www.dnpm.gov.br>. Acceso en: 27 Agosto. (2010).
- Fratini, L. y otros tres autores, *A new fixture for FSW processes of titanium alloys*, Manufacturing Technology, 59 (1), 271-274 (2010).
- Garbacz, H., M. Pisarek y K. J. kurzydłowski, *Corrosion resistance of nanostructured titanium*, Biomolecular Engineering, 24 (5), 559-563, (2007).
- Gasik, M., *Technology of Titanium Ferroalloys*, Handbook of Ferroalloys, 421-433 (2013).
- Kavitha R. y J. R. McDermid, *On the in-situ aluminothermic reduction of manganese oxides in continuous galvanizing baths*, Surface & Coatings Technology, 212, 152-158 (2012).
- Moore, J. J. y H. J. Feng, *Combustion synthesis of advanced materials: Part II. classification, applications and modeling*, Progress in Materials Science, 39, 275-316 (1995).
- Niinomi, M., *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*, Materials Science and Engineering A, 243 (1-2), 231-236 (1998).
- Nunes, C. A., D. G. Pinatti y A. Robin, *Nb-Ta alloys by aluminothermic reduction of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixtures and electron beam melting*, International J. of Refractory Metals & Hard Materials, 17, 305-314 (1999).
- Petersson, I. U. y otros tres autores, *Semi-conducting properties of titanium dioxide surfaces on titanium implants*, Biomaterials, 30 (27), 4471-447 (2009).
- Rice, R. W., *Review - Microstructural aspects of fabricating bodies by self-propagating synthesis*, Journal of Materials Science, 26, 6533-6541 (1991).
- Suzuki, H. G., E. Takakura y D. Eylon, *Hot strength and hot ductility of titanium alloys—a challenge for continuous casting process*, Materials Science and Engineering A, 263 (2), 230-236 (1999).
- Xia, T. D. y otros tres autores, *Structure formation in the Combustion Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composites*, Journal of the American Ceramic Society, 83 (3), 507-512 (2000).
- Yongliang Li, Z. Tonghe y W. Xiaoyan, *Structure of corrosion resistance on H13 steels with titanium and carbon implantation*, Surface and Coatings Technology, 128-129, 205-208 (2000).

