

DIRCEU JARDIM

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE NbN POR MOAGEM REATIVA

**Curitiba
2007**

DIRCEU JARDIM

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE NbN POR MOAGEM REATIVA

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Manufatura do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, PG-MEC. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.
Orientador: Prof. Sílvio Francisco Brunatto, Dr. Eng.

Curitiba
2007

OS DESAFIOS DA VIDA

A dinâmica da vida é feita de desafios.

Constantemente as capacidades de todos os seres vivos que habitam este mundo, são desafiadas.

Algumas plantas só conseguem nascer porque as sementes aceitam o desafio de viajar pelo ar, superar os obstáculos e germinar em solo fértil. Outras criam dispositivos para lançar as sementes à distância, com a força de uma pequena, mas decisiva explosão. Os mecanismos que possibilitam a vida das plantas são os mais variados e intrigantes, bastas observar.

Os animais também são desafiados a superar os próprios limites a todo instante. Peixes que vivem em rios, buscam alternativas fora da água para garantir o alimento. Existem alguns que disparam jatos d'água com a boca, alvejando insetos que estão na folhagem, à beira do rio. Aves vão a busca de alimento nas águas, como o morcego-pescador, a águia, e outros pássaros. Cobras que desafiam sua condição de rastejar pelo chão e serpenteiam no ar, voando de uma árvore à outra.

Quem já não ouviu falar de esquilos, rãs, lagartos e outros bichos voadores? Insetos que criam mecanismos de disfarce perfeito, garantindo a própria sobrevivência e a de sua espécie.

São os desafios da vida...

Nenhum ser vivo permanece passivo na natureza. Todos precisam vencer obstáculos, superar os limites, crescer sempre. Com o ser humano não é diferente. Não há como evoluir sem vencer os obstáculos e superar os desafios naturais da vida. E assim sendo, como acontece com animais e plantas, o homem também precisa fazer os esforços necessários para superar limites e desenvolver novas faculdades.

Não há como terceirizar a tarefa de adquirir conhecimento e conquistar novas possibilidades de progresso. Na lei de progresso não está previsto um intermediário, para nos substituir na aquisição das qualidades intelectos-morais.

Esse é um trabalho individual e intransferível...

Ao observar a história da humanidade podemos constatar que o homem fez grandes e importantes progressos, desde que iniciou sua trajetória nas cavernas. Progrediu tanto fisicamente como na aquisição de valores intelectuais e morais.

Isso porque o espírito é imortal e seus conhecimentos e conquistas são cumulativos e jamais se perdem, nem mesmo quando ele sai do corpo, pela morte.

Esse artífice do progresso, que é o ser imortal, o espírito que viaja através de vários corpos, vai se aperfeiçoando e adquirindo novas possibilidades. O corpo físico é seu instrumento de trabalho. O espírito se utiliza dele para desenvolver suas faculdades.

O progresso é uma lei divina, e a reencarnação também...

Assim, a cada nova existência o Espírito se aperfeiçoa e aperfeiçoa também seu instrumento de trabalho, que é o corpo físico. O objetivo dessas lições é a conquista da felicidade, da perfeição. Não haveria mérito nenhum se o espírito fosse criado perfeito. Mas construindo a si mesmo, utilizando-se dessa ferramenta chamada corpo, ele sairá vitorioso, depois de vencida essa etapa, e não mais precisará da matéria. Então será Espírito puro, como Jesus.

Essa não é uma proposta justa e racional, para dar sentido à vida? Todos somos Espíritos imortais, e é pelos nossos esforços que conquistamos novas possibilidades, superando os desafios da vida. Como Jesus foi criado antes de nós, chegou antes à perfeição, mas voltou para nos ensinar sobre esse processo, e nos disse: “Sede perfeitos, como perfeito é o Pai celestial.”

Com Sua autoridade intelecto-moral, Ele afirmou que nós podemos fazer o que Ele fazia, e muitas outras coisas. Basta aproveitar os desafios que a vida no corpo nos oferece para adquirir as faculdades que nos possibilitarão alçar vôos mais altos.

E o ponto de partida é o conhecimento das leis que regem a vida.

Aceite esse desafio!

“Dedico este meu desafio primeiramente a Deus por ter dado-me saúde e perseverança a fim de conseguir concretizar meus objetivos, dedico também aos meus dois pais que hoje estão em sua companhia, agradeço também á minhas duas mães pelo incentivo e força que me deram ao longo deste trabalho”

AGRADECIMENTOS

- ✓ A toda minha família, a minha namorada Rosana e a Deus;
- ✓ Ao meu orientador Dr. Eng. Silvio Francisco Brunatto pela oportunidade, orientação, e pelo carinho e toda a atenção e conhecimento que foram fundamentais para a realização desse trabalho;
- ✓ A professor Dr. Kleber Daum Machado, agradeço a atenção e conhecimento que foram fundamentais para a realização desse trabalho;
- ✓ A Professora Dra Nery Nishimura de Lima pelo incentivo na realização deste trabalho;
- ✓ A Pontifícia Universidade Católica do Paraná PUC-PR pelo auxílio na realização deste trabalho ;
- ✓ Ao amigo Cláudio Borcz, pelo auxílio técnico;
- ✓ A Capes pela ajuda financeira;
- ✓ Ao LaMaTs – LTPP – Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma do Departamento e Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, por ter disponibilizado as instalações para a execução da parte experimental desse trabalho;
- ✓ Ao Centro de Microscopia Eletrônica por disponibilizar as instalações para a análise de microscópica e EDS nas amostras;
- ✓ Ao Lamir em especial ao Prof Dr José Manoel dos Reis Neto e ao Prof Ms Joaniel Munhoz Martins pelo auxílio nas análises de difração de Raios-X e DTP;
- ✓ Aos meus amigos que sempre me ajudam, encorajam e participam da minha jornada, dos meus projetos e da minha vida;
- ✓ E por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.
- ✓ A CBMM, Companhia Brasileira de Mineração e Minério pelo fornecimento da matéria prima para a realização deste presente trabalho.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	01
2 - O NIÓBIO E SEUS RESPECTIVOS NITRETOS.....	05
2.1 - O NIÓBIO.....	05
2.1.1- ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO NIÓBIO.....	08
2.1.2 – RESERVAS.....	10
2.1.3 – PRODUÇÃO.....	10
2.2 - NITRETOS DE NIÓBIO.....	11
2.2.1 - O SISTEMA NB-N: FASES DE EQUILÍBRIO.....	12
2.2.1.1 - A FASE β NbN.....	14
2.2.1.2 - A FASE γ Nb ₄ N ₃	15
2.2.1.3 - A Fase δ -NbN.....	17
2.1.1.4 - A Fase ϵ -NbN.....	17
2.2.2- O SISTEMA NB-N: FASES METAESTÁVEIS.....	18
2.3 - ASPECTOS TERMODINÂMICOS.....	18
3 - A MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	23
3.1 - ASPECTOS GERAIS.....	23
3.2 - MECANISMOS DE MOAGEM	23
3.3 - O PROCESSO DE MAE.....	25
3.4 - A MOAGEM REATIVA.....	27
3.5 - VARIÁVEIS DE PROCESSO.....	28
3.5.1 - MATERIAL DO VASO E DOS COMPONENTES DE MOAGEM.....	29
3.5.2 - VELOCIDADE DE MOAGEM.....	29
3.5.3 - TEMPO DE MOAGEM.....	30

3.5.4 - TIPO, TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DO MEIO DE MOAGEM.....	30
3.5.5 - RAZÃO EM PESO BOLA-PÓ.....	31
3.5.6 - VOLUME DE PREENCHIMENTO DO VASO.....	32
3.5.7 - ATMOSFERA DE MOAGEM.....	32
3.5.8 - AGENTES DE CONTROLE DE PROCESSO.....	33
3.5.9 - TEMPERATURA DE MOAGEM.....	34
3.6 - OBTENÇÃO DE NITRETOS DE NIÓBIO POR MR.....	34
4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
4.1 - A MATÉRIA PRIMA E O EQUIPAMENTO DA MR.....	37
4.2 - PROCESSAMENTO DO PÓ DE NIÓBIO PELA TÉCNICA DE MR.....	39
4.2.1 - ESTUDO DA VELOCIDADE DE MOAGEM.....	39
4.2.2 - ESTUDO DA RELAÇÃO EM PESO DE BOLA / PÓ..	40
4.2.3 - ESTUDO DO TEMPO DE MOAGEM.....	41
4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS-OBTIDOS.....	42
4.3.1 - CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICRSONDA.....	42
4.3.2 - CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	42
4.3.2.1 – O MÉTODO DE RIETVELD.....	43
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 - OBTENÇÃO DAS FASES Nb_xN_y POR MOAGEM RELATIVA.....	44

5.1.1 - ESTUDO DA VELOCIDADE DE MOAGEM.....	44
5.1.2 - ESTUDO DA RELAÇÃO EM PESO DE BOLA / PÓ EM FUNÇÃO DO DIAMETRO DE BOLAS.....	46
5.1.3 - ESTUDO DO TEMPO DE MOAGEM.....	49
5.2 - ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS PÓS.....	54
6 - CONCLUSÕES.....	59
7 - PROPOSIÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
8 - BIBLIOGRAFIA.....	62

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO ENTRE O SISTEMA Nb – N.....	13
FIGURA 2 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO PARA O SISTEMA NB-N, APRESENTADO POR HOLLEK, REFERENCIADO EM ZHITOMIRSKY....	14
FIGURA 3 – ENERGIA LIVRE DE GIBBS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS COMPOSTOS: (2-a): NbC, Nb₂C, NbN, Nb₂N e NbFe₂; E (2-b): NbO, NbO₂ E O Nb₂O₅.....	21
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE MAE.....	24
FIGURA 5 – DESEMPENHO ESQUEMÁTICO DE UM MOINHO PLANETÁRIO DE BOLAS.....	26
FIGURA 6 – FOTO DO PULVERISETTE 5 UTILIZADO PARA O PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS.....	38
FIGURA 7 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X OBTIDO APÓS 5 h DE MOAGEM E VELOCIDADE DE 150 RPM, JUNTAMENTE COM SUA SIMULAÇÃO PELO MÉTODO DE RIETVELD (PRETO) Nb 20 h	

COM 250 rpm (AZUL), Nb 5h COM 250 rpm NbN (VERMELHO) Nb 5
h COM 150 rpm44

FIGURA 8 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X OBTIDO APÓS 5 h DE
MOAGEM, E VELOCIDADE DE 250 rpm, JUNTAMENTE COM
SUA SIMULAÇÃO PELO MÉTODO DE RIETVELD (VERMELHO)
FORMADA PELAS FASES Nb (AZUL), NbN (VERDE) E Fe
(CINZA).....46

FIGURA 9 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA AMOSTRA ESTUDADA
USANDO BOLAS DE 10 mm DE DIÂMETRO; LINHA PRETA =
FASE Nb; LINHA CINZA = FASE NbN; LINHA VERMELHA = 60:1
RPB; LINHA VERDE = 120:1 RPB; E A LINHA AZUL = 180:1
RPB.....47

FIGURA 10 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA AMOSTRA ESTUDADA
USANDO BOLAS DE 20 mm DE DIÂMETRO; LINHA PRETA =
FASE Nb; LINHA CINZA = FASE NbN; LINHA VERMELHA = 60:1
RPB; LINHA VERDE = 120:1 RPB; E A LINHA AZUL = 180:1
RPB.....48

FIGURA 11 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X OBTIDO APÓS 5 h DE
MOAGEM, JUNTAMENTE COM SUA SIMULAÇÃO PELO

MÉTODO DE RIETVELD (VERMELHO) FORMADA PELAS FASES Nb (AZUL), NbN (VERDE) E Fe (CINZA).....49

FIGURA 12 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X OBTIDO APÓS 20 hs DE MOAGEM, JUNTAMENTE COM SUA SIMULAÇÃO PELO MÉTODO DE RIETVELD (VERMELHO) FORMADA PELAS FASES NbN (AZUL), Nb₂N (VERDE) E Fe (CINZA).....51

FIGURA 13 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X OBTIDO APÓS 40 hs DE MOAGEM, JUNTAMENTE COM SUA SIMULAÇÃO PELO MÉTODO DE RIETVELD (VERMELHO) FORMADA PELAS FASES NbN (AZUL), Nb₂N (VERDE) E Fe (CINZA).....52

FIGURA 14 – ANÁLISE MORFOLÓGICA DE PÓ DE Nb PURO E AUMENTO DE: a) 500X; b) 1000X c) 5000X; E d) 10000X, RESPECTIVAMENTE.....54

FIGURA 15 – ANÁLISE MORFOLÓGICA DE PÓ DE NbN COM 5h DE MOAGEM E AUMENTO DE: a) 500X; b) 2000X c) 5000X; E d) 20000X.....55

FIGURA 16 – ANÁLISE MORFOLÓGICA DE PÓ DE NbN COM 20h DE MOAGEM E AUMENTO DE: a) 500X; b) 2000X c) 5000X; E d) 20000X, RESPECTIVAMENTE.....56

FIGURA 17 – ANÁLISE MORFOLÓGICA DE PÓ DE NBN COM 40H DE MOAGEM E AUMENTO DE: A) 500X; B) 1000X C) 5000X; E D) 20000X, RESPECTIVAMENTE.....57

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – FASES METAESTÁVEIS DO SISTEMA Nb-N.....	18
TABELA 2 – VALORES DE ΔG (kJ/mol) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (K).....	22
TABELA 3 – PARÂMETROS DE PROCESSO PARA A REALIZAÇÃO DO ESTUDO DA RPB UTILIZANDO-SE BOLAS DE 10 mm DE DIÂMETRO.....	40
TABELA 4 – PARÂMETROS DE PROCESSO PARA A REALIZAÇÃO DO ESTUDO DA RPB UTILIZANDO-SE BOLAS DE 20 mm DE DIÂMETRO.....	41
TABELA 5 – PARÂMETROS DE PROCESSO PARA A REALIZAÇÃO DO ESTUDO DO TEMPO DE MOAGEM.....	41
TABELA 6 – DADOS ESTRUTURAIS OBTIDOS A PARTIR DOS PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA AS AMOSTRAS DE Nb MOÍDO COM TEMPOS DE MOAGEM DIFERENTES.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- **MAE - Moagem de Alta Energia;**
- **MA - Mechanical Alloying;**
- **MR - Moagem Reativa;**
- **MP - Metalurgia do Pó;**
- **MM - Moagem Convencional;**
- **VM - Velocidade de moagem;**
- **TM - Tempo de moagem;**
- **RPB - Relação em peso bola-pó;**
- **ACP - Agente de controle de processo;**
- **XRD -Espectroscopia de Raios-X;**
- **MEV -Microscopia Eletrônica de Varredura;**
- **EDS - Microsonda de Energia Dispersiva;**
- **DTP - Distribuição do Tamanho de Partícula;**
- **Nb - Nióbio Puro;**
- **Nb₂O₅ - Pentóxido de Nióbio;**
- **NbO₂ - Dióxido de Nióbio;**
- **NbO - Oxido de Nióbio;**
- **NbN - Nitreto de Nióbio;**
- **NbC - Carbeto de Nióbio;**
- **Fe - Ferro Puro;**
- **Al - Alumínio;**
- **Mo - Molibdênio;**
- **Mo₂C - Carbeto de Molibdênio;**
- **NaCl – Cloreto de Sódio ;**
- **°C - graus Celsius ;**
- **K - graus kelvin;**
- **mm - milímetro;**
- **nm - nanômetro;**

- μm - micrometro;
- MPa - Mega pascal;
- GPa - Giga pascal;
- kJ - quilijoule;
- rpm - Rotação por minuto
- g - gramas
- N - newton;
- V - volt;
- eV - Elétron Volt;
- t - Tonelada;
- h - Horas;
- CBMM - Companhia Brasileira de Mineração e Minério;
- Ti - Titânio;
- Zr - Zircônio;
- Ta - Tântalo;
- N - Nitrogênio;
- P_{N_2} - Pressão Parcial de Nitrogênio;
- CCC - Cúbico de Corpo Centrado;
- CFC - Cúbico de Faces Centradas;
- TFC - Tetragonal de Faces Centradas;
- Me - Metal;
- ΔG - Variação a Energia Livre de Gibbs;
- ΔH - Variação da Entalpia;
- T - Temperatura;
- ΔS - Variação da Entropia;

RESUMO

O estudo da obtenção de nitretos de nióbio por Moagem Reativa em atmosfera de nitrogênio foi realizado procurando-se determinar a formação de fases Nb_xN_y , variando os parâmetros de processo como a velocidade de moagem (VM), a relação entre a massa dos pós e a massa das esferas (RPB), o diâmetro das esferas, e o tempo de moagem (TM). As fases NbN e Nb_2N , são caracterizadas por possuírem elevada resistência em altas temperaturas, com aplicações potenciais na indústria aeroespacial e nuclear, entre outras. O estudo da obtenção das fases Nb_xN_y foi dividido em três etapas: a) moagens usando velocidades de 150 e 250 rpm, relação em peso de bola pó de 60:1 com bolas de diâmetro de 20 mm e 5h; b) moagens usando velocidade de 250 rpm e relação em peso de bola pó de 60:1, 120:1 e 180:1 para dois diâmetros da esfera de 10 e 20 mm, respectivamente e tempos de moagem de 20h; e c) o estudo da influência do tempo de moagem na evolução das fases Nb_xN_y , usando velocidade de moagem de 250 rpm, esferas de 20mm, relação em peso de bola pó de 60:1 para tempos de moagens de 5, 20 e 40 h. As amostras produzidas foram caracterizadas pela técnica do Difração de Raios-X usando um refinamentos de picos pelo método de Rietveld, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda de Energia Dispersiva. Os resultados indicaram a obtenção de duas fases distintas, NbN e Nb_2N , em função da velocidade de moagem, relação em peso de bola pó e tempo de moagem respectivamente.

ABSTRACT

The study about the obtaining of niobium nitrides by Reactive Milling (RM) under nitrogen atmosphere was focused on the formation of Nb_xN_y phases as a function of some process parameters, like Milling Speed (MS), ball to powder relation (BPR), diameter of the balls, and Milling Time (TM). The NbN and Nb_2N phases have high mechanical resistance at high temperatures, with potential applications in the aerospace and nuclear industries, for instance. The study was made as follows: a) millings with variable Milling Speed, using 150 rpm and 250 rpm, ball to powder relation 60:1 and Milling Time of 5h; b) millings at 250 rpm and ball to powder relation of 60:1, 120:1 and 180:1 using balls of two diameters (10 and 20 mm) at 20h; and c) millings at 250 rpm with ball to powder relation 60:1 and balls of 20 mm, at Milling Time of 5 h, 20 h and 40 h. The samples were studied by x-ray diffraction technique and the measured diffraction patterns were refined by the Rietveld method for determination of structural data. Morphology and composition were studied by SEM (scanning electron microscopy) and EDS (energy dispersive spectroscopy) techniques. The results obtained showed the formation of NbN and Nb_2N phases as a function of process variable using is technique the Reactive Milling.

1 – INTRODUÇÃO

A “Moagem de Alta Energia” (MAE) ou “Mechanical Alloying” (MA) é uma técnica simples e útil para sintetizar fases previstas no equilíbrio ou fora do equilíbrio, a partir de pós-elementares, sendo um processo econômico e com importantes vantagens técnicas. Uma das grandes vantagens da MAE é na síntese de ligas inviáveis de se obter por outras técnicas, como no caso de ligas com elementos imiscíveis, isso porque a MAE é uma técnica de processamento no estado sólido na qual as limitações impostas no processamento de pseudoligas não se aplicam [1-3].

Essa técnica foi desenvolvida no final dos anos 60 por John S. Benjamin e seus colegas no Paul D. América Research Laboratory da empresa International Níquel Company – INCO, essencialmente para combinar as vantagens do endurecimento por precipitação e por dispersão de óxidos em diversas superligas de níquel e ferro [3, 4].

A formação de uma fase amorfa por moagem mecânica de um composto intermetálico de Ítrio – cobalto em 1981 [5] e misturas de pós-elementares de nióbio – níquel por moagem por bolas [6] tornou a MAE reconhecida como uma técnica com potencial para processar materiais fora do equilíbrio. Desde o meio dos anos 80, diversas pesquisas foram feitas para sintetizar uma variedade de fases estáveis ou meta-estáveis incluindo soluções sólidas supersaturadas, fases intermediárias cristalinas, quase-cristalinas e fases amorfas. Desde o começo dos anos 90, as pesquisas estavam focadas em atender os fundamentos da MAE. Além disso foi descoberto que MAE poderia ainda ser usada para induzir reações químicas (Moagem Reativa - MR), a temperatura ambiente ou a temperaturas bem menores do que as necessárias [5]. Esta técnica simples mas eficiente,

vem sendo aplicada em metais, cerâmicos, polímeros e materiais compósitos. Os primeiros trabalhos científicos envolvendo a MR na fabricação de componentes mecânicos apareceram para fins de uso na indústria aeroespacial, aeronaval e petroquímica [2-7].

A obtenção facilitada de pós cerâmicos através do uso de moinhos planetários, via MR, aliada ao baixo custo associado ao processamento do material, tem-se refletido no incremento da utilização desses pós na fabricação de componentes pela Metalurgia do Pó (MP) [1, 4, 5, 8].

A técnica de MR tem como principal característica a obtenção de materiais visando à melhoria das propriedades superficiais relacionadas à corrosão e ao desgaste dos componentes, e vem sendo utilizada em escala industrial em todo o mundo [2, 3, 5]. Estudos recentes têm sido direcionados buscando elucidar os mecanismos responsáveis pela reação do pó com o meio de moagem, recorrendo-se a técnicas modernas de análise como a Difração de raios-X e a Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão [4, 5].

Por outro lado o nióbio é um material muito promissor por ser muito dúctil e de fácil conformabilidade a temperatura ambiente por práticas convencionais de conformação [9,10]. Suas ligas normalmente apresentam combinações com zircônio, háfnio, tungstênio, tântalo e molibdênio, o que é realizado para melhorar suas propriedades mecânicas em alta temperatura [10 ,11, 12].

O nióbio, no seu estado puro, oxida-se facilmente em contato com o ar. Porém, quando ligado com o nitrogênio, há uma grande melhora nas suas propriedades mecânicas, principalmente na resistência à oxidação a altas temperaturas [1, 9].

Aplicações em corrosão / abrasão estão sendo descobertas para ligas de nióbio com elementos de transição do Grupo IV (titânio, zircônio, e háfnio) e do Grupo VI (molibdênio e tungstênio), os quais ,associados a carbono, oxigênio e nitrogênio tendem a

formar fases muito duras. Além disso, ligas de nióbio-titânio e nióbio-estanho são usados também como materiais supercondutores [11, 12].

Por sua vez, é grande o interesse na fabricação de pó de nitreto de nióbio usando a técnica de MR, pelos aspectos acima citados e pelos aspectos econômicos. [13-15].

Hoje, o Nitreto de Nióbio, devido ao grande potencial de apresentar propriedades de supercondutividade, tem sido utilizado na indústria da micro-eletrônica, principalmente voltada à fabricação de componentes para informática, hardware, dentre outros [16].

Em função destas características, vislumbrou-se a possibilidade de estudar o processo de fabricação de nitretos de nióbio através da técnica de MR, em atmosfera de nitrogênio a partir de pós de nióbio com pureza de 99,8% e gás nitrogênio de alta pureza, em um moinho do tipo planetário, procurando-se enfatizar a influência das condições e variáveis de processo, utilizadas na fabricação desses pós pela referida técnica, que consiste no objetivo do presente trabalho.

Experimentalmente procurou-se caracterizar os produtos da reação formada pela MR, utilizando técnicas de Difração de raios X (XRD), Caracterização da Morfologia usando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e Microsonda de Energia Dispersiva (EDS).

De forma resumida foram realizados os seguintes estudos:

- Influência da Velocidade de Moagem (VM);
- Influência da Relação em peso de Bola / Pó (RBP) do processo;
- Influência do Tempo de Moagem (TM);
- Caracterização das Fases Obtidas e;
- Caracterização da Morfologia dos pós;

Por fim, foram revisados nos primeiros capítulos deste trabalho os principais aspectos relacionados à obtenção e à formação do nitreto de nióbio e, em seguida, um breve fundamento teórico da MR, objetivando a melhor compreensão do processo e do trabalho como um todo.

2 – O NIÓBIO E SEUS RESPECTIVOS NITRETOS

2.1 – O NIÓBIO

O nióbio (Nb) é um elemento metálico de número atômico 41 na Tabela Periódica dos Elementos Químicos. A descoberta desse metal deu-se no início do século passado, por Charles Hatchett, na Inglaterra. A origem do seu nome foi uma homenagem à América, de onde proveio o mineral, do qual o metal foi separado e denominado por ele como *columbium* [17-19].

A ocorrência de nióbio na natureza está associada aos pegmatitos, sob a forma de colombita-tantalita, ou associada a carbonatitos maciços e alcalinos, constituindo-se o mineral denominado pirocloro [17, 19, 24].

Desde 1932, o ferro-nióbio vem sendo utilizado para melhorar a qualidade dos aços e, como carboneto, é utilizado para a fabricação de ferramentas de corte rápido. No final da última guerra mundial o nióbio começou a ter emprego em propulsores a jato [9]. O Governo dos Estados Unidos, reconhecendo a sua importância, fez grandes compras de minerais de nióbio e tântalo, para garantir o suprimento de demandas eventuais [9, 20].

O nióbio e o tântalo apresentam-se sempre juntos e têm propriedades análogas, o nióbio tem densidade igual a 8,57 e o tântalo igual a 16,60 g/cm³. Seus minerais principais são as colombita-tantalita, formando uma série isomorfa de colombita-tantalatos de ferro e manganês, com teores variados de óxido de columbium (Nb₂O₅) e de óxido de tântalo (Ta₂O₅). São chamados de colombita os minerais com predominância de nióbio, e tantalitas aqueles em que predomina o tântalo, não havendo, entretanto, limites precisos para esta definição. As colombita e tantalitas são minerais de ambientes pegmatíticos,

confundindo-se com magnetita, ilmenita e cassiterita pela cor negra e o brilho semelhante [12, 19, 20].

Até o final da década de 50, o nióbio era obtido como um subproduto do tratamento das colômbita e tantalitas, minerais pouco abundantes, o que implicava em um elevado preço e uso restrito na produção de um tipo especial de aço inoxidável e de algumas superligas [9, 12]. Com as descobertas de significativas reservas de pirocloro, com destaque para aquelas de Araxá (MG), e diante da viabilidade técnica do seu aproveitamento no início da década de 60, ocorreu uma transformação radical no cenário de oferta, preços e da disponibilidade nos mercados [9, 12].

Nos aços micro-ligados, mesmo com um reduzido consumo específico (cerca de 400g de Fe-Nb por tonelada de aço), o nióbio confere ao produto características de alta resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade [9]. Nos inoxidáveis a sua importância consiste em neutralizar o efeito do carbono e do nitrogênio, afastando assim o risco de corrosão intergranular [25].

O perfil do consumo de nióbio distribui-se em: 75% na fabricação de aços micro-ligados (sob a forma de ferro-nióbio); 12% são utilizados na fabricação de aços inoxidáveis resistentes ao calor, também sob a forma de ferro-nióbio; 10% (na produção de superligas na forma de óxido de nióbio); e 3% para outros usos (também na forma de óxido de nióbio) [12].

O óxido de nióbio, que representa 13% do mercado mundial da substância, contém 99% de Nb_2O_5 e é a matéria-prima utilizada para obtenção de produtos de terceira geração: níquel-nióbio, ferro-nióbio de alta pureza, óxidos especiais de nióbio (grau ótico e grau cristal) e nióbio metálico. A maior parte da produção de óxido de nióbio é destinada à indústria de superligas, na produção de supercondutores de energia, indústria

aeronáutica, dispositivos eletrônicos, capacitores cerâmicos, indústria aeroespacial e indústria ótica [25].

A distribuição, segundo os mercados consumidores de Fe-Nb em aços, é de 29% em tubos, 28% em estruturais, 25% em automotivas, 10% em autopeças e 8% em outros, sendo a demanda influenciada pela concorrência tecnológica dos metais alternativos como titânio e o vanádio [10, 11].

O nióbio se oxida muito rápido se contaminado por absorção de oxigênio em temperaturas acima de 400°C. Em atmosferas normalmente consideradas neutras ou redutoras, ele absorve hidrogênio em temperaturas entre 250°C e 950°C. A combinação com elementos intersticiais resulta em uma perda de ductilidade em temperatura ambiente [9].

Os altos níveis de impurezas geram conseqüências no material, prejudicando a fabricação, aumentando a temperatura de transição dúctil-frágil e intensificando o efeito de envelhecimento após a deformação ou encruamento a frio em temperaturas elevadas [19, 20].

O estudo dos metais refratários é almejado porque eles apresentam normalmente um ponto de fusão superior a 2000 °C. Enquadram-se neste caso o nióbio, o tântalo, o molibdênio, o tungstênio e o rênio. Por serem facilmente degradados em meios oxidantes e em temperaturas moderadamente baixas, a aplicabilidade desses metais neste tipo de meio tem sido restringida a baixas temperaturas. Seu uso a altas temperaturas fica limitado apenas a meios não-oxidantes [9, 26].

2.1.1 – Estrutura e propriedades do Nióbio

A estrutura cristalina do nióbio é cúbica de corpo centrado, apresenta parâmetro de rede $a = 0,3294$ nm, diâmetro atômico de $0,294$ nm e plano de escorregamento [110]. Possui massa atômica de $92,9064$ g e densidade a 20°C de $8,57$ g/cm³ [9-11, 27].

À temperatura ambiente resiste bem à ação de ácidos clorídrico (até 35%), sulfúrico (até 95%), nítricos concentrados, fosfóricos, crômicos, acéticos, fórmicos e cítricos. Possui baixa resistência à oxidação a temperaturas inferiores a 200°C e tem a propriedade da supercondutividade em temperaturas inferiores à -264°C [10, 11, 24].

Suas propriedades físicas, como ponto de fusão em 2468°C , ponto de ebulição em 4927°C , calor latente de fusão 290 kJ/kg e calor latente de vaporização 7490 kJ/kg classificam o nióbio como um metal refratário [9-11, 19, 27].

A condutividade térmica do nióbio está diretamente relacionada à temperatura, quanto menor a temperatura, mais alta é a condutividade térmica. Sua condutividade elétrica em 18°C é de $7,66 \cdot 10^6$ S/m, relativamente baixa se comparada à condutividade do cobre de $5,98 \cdot 10^7$ S/m [9, 27].

O nióbio possui de moderada a alta resistência à corrosão na maioria dos meios aquosos, os quais são, em geral, considerados como sendo altamente corrosivos. Exemplos incluem como ácidos minerais diluídos, ácidos orgânicos e líquidos orgânicos. Exceção é feita pela solubilização em meio alcalino à base de flúor, os quais atacam o metal rapidamente. Gases atmosféricos em altas temperaturas também atacam o nióbio rapidamente, primeiramente por oxidação, mesmo com baixo teor de oxigênio do meio. Nióbio e suas ligas são pouco resistentes à corrosão por certos metais líquidos,

particularmente o metal lítio e liga de sódio-potássio, em altas temperaturas (900 a 1010°C) [10, 11, 19].

As propriedades mecânicas do nióbio são altamente dependentes da sua pureza, particularmente do teor de elementos intersticiais. Sua resistência à tração varia também em função da temperatura. Para temperatura de 250°C o nióbio apresenta resistência à tração de aproximadamente 280 MPa e em temperatura de 1000°C a sua resistência diminui para aproximadamente 60 MPa, considerando-se uma elevada pureza comercial de 99,999% (somente 100 a 200 ppm de contaminantes intersticiais) [9-11].

O nióbio apresenta dureza de 80 HV no estado recozido. A coeficiente de Poisson na temperatura de 25°C é de 0,38. Seu expoente de encruamento é de 0,24, sendo similar a do aço de baixo carbono. O módulo de elasticidade na temperatura de 25°C é de 103 GPa (tensão), e em 870°C o módulo de elasticidade diminui para 90 GPa (tensão). A temperatura de transição dúctil-frágil é de 147 K (-126°C), sendo que essa pode aumentar com a diminuição da pureza do nióbio [9-11].

Existem vários métodos de fabricação de ligas de nióbio. Na prática de formação de liga, a técnica de sinterização em fornos de alto vácuo, na metalurgia do pó, pode ser utilizada eficazmente. A técnica de fusão a arco de elétrodos consumíveis no vácuo e a técnica de fusão em forno de feixe de elétrons são também comumente usadas para as ligas propostas. As técnicas de alto vácuo purificam o nióbio em temperaturas acima de 1980°C através da vaporização do óxido NbO₂ [1, 9-11]

Para fins de recristalização, recomendam-se temperaturas que podem variar entre 900 °C e 1200 °C. O nióbio apresentando redução a frio de 70 a 80% é completamente recristalizado em 1 hora na temperatura de 1090°C. A faixa de temperatura recomendada para trabalho a quente fica em torno de 800 e 1100°C [1, 9, 28].

Por fim, devido à alta probabilidade de empenar e de ter escoriação quando da aplicação de métodos de pressão extrema, como o forjamento, a seleção correta de lubrificante e do material da matriz é de alta relevância. Tetracloreto de carbono (para usinagem) ou ceras (para repuxamento e estampagem profunda) são lubrificantes preferíveis. Bronze ao alumínio polido tem sido recomendado como material de matriz para processos de pressão extrema [1, 9, 11].

2.1.2 – Reservas

As jazidas de nióbio descobertas no Brasil encontram-se associada aos complexos alcalinos carbonatíticos. Eles têm, como principal característica, o alto grau de intemperismo, com raros afloramentos de rochas frescas [25]. As reservas medidas de nióbio (Nb_2O_5) aprovadas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) totalizam 212.487.575 t de minério, com teor médio de 2,02%, ou 4.302.248 t de nióbio contido. Elas estão concentradas nos Estados de Minas Gerais (73,11%), Amazonas (25,42%) e Goiás (1,47%) [21, 25].

2.1.3 – Produção

O Brasil mantém a liderança na oferta de nióbio no cenário mundial, atingindo uma participação de 92,4% da produção mundial de Nb_2O_5 contido no minério, que totalizou 33.998 t, em 2000 [25]. Apenas duas empresas respondem pela produção nacional do minério, do concentrado e dos produtos finais de nióbio: a Cia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) em Araxá, Minas Gerais, e a Mineração Catalã de Goiás Ltda., em

Goiás [20, 23, 25]. A jazida de Araxá constitui a maior reserva mundial de nióbio. É explorada pela CBMM Companhia Brasileira de Mineralogia e Mineração, com capital distribuído entre o grupo Metropolitano de Comércio e Participação – Moreira Sales, e Molybdenum Corporation - Molycorp. A CBMM teve uma participação de 84,95% do total da produção nacional de Nb_2O_5 contido no concentrado que, no ano 2000, totalizou 31.190 t. Os restantes 15,05% são provenientes da Mineração Catalão de Goiás, empresa com participação acionária dos grupos Anglo American e Bozzano Simonsen, localizada no município de Ouvidor, no Estado de Goiás [1, 20].

2.2 – NITRETOS DE NIÓBIO

Carbetos, nitretos, e carbonitretos de metais de transição como os de Ti, Zr, Nb e Ta têm recebido considerável atenção nos últimos anos devido ao conjunto de propriedades, o qual normalmente inclui elevado ponto de fusão e elevadas dureza, estabilidade térmica e resistência à corrosão [29].

Em particular, tanto os nitretos como os carbetos de Nióbio têm sido estudados devido às propriedades elétricas, principalmente porque ambos os compostos possuem elevada supercondutividade a temperaturas baixas, da ordem de 20 K [30]. Além da alta supercondutividade, esses materiais possuem também elevada resistência à corrosão quando comparados com o Nióbio puro [31-33].

Do ponto de vista elétrico e eletrônico os nitretos de nióbio possuem grande potencial de aplicação [34-37, 39]. Estudos recentes têm relatado propriedades supercondutoras de revestimentos feitos à base desses materiais [37-41]. Por sua vez, um crescente interesse tem sido verificado nos estudos de obtenção dessas fases pelas técnicas

de deposição de filmes finos, em função das elevadas durezas que podem ser verificadas para as mesmas [31-33, 46, 48].

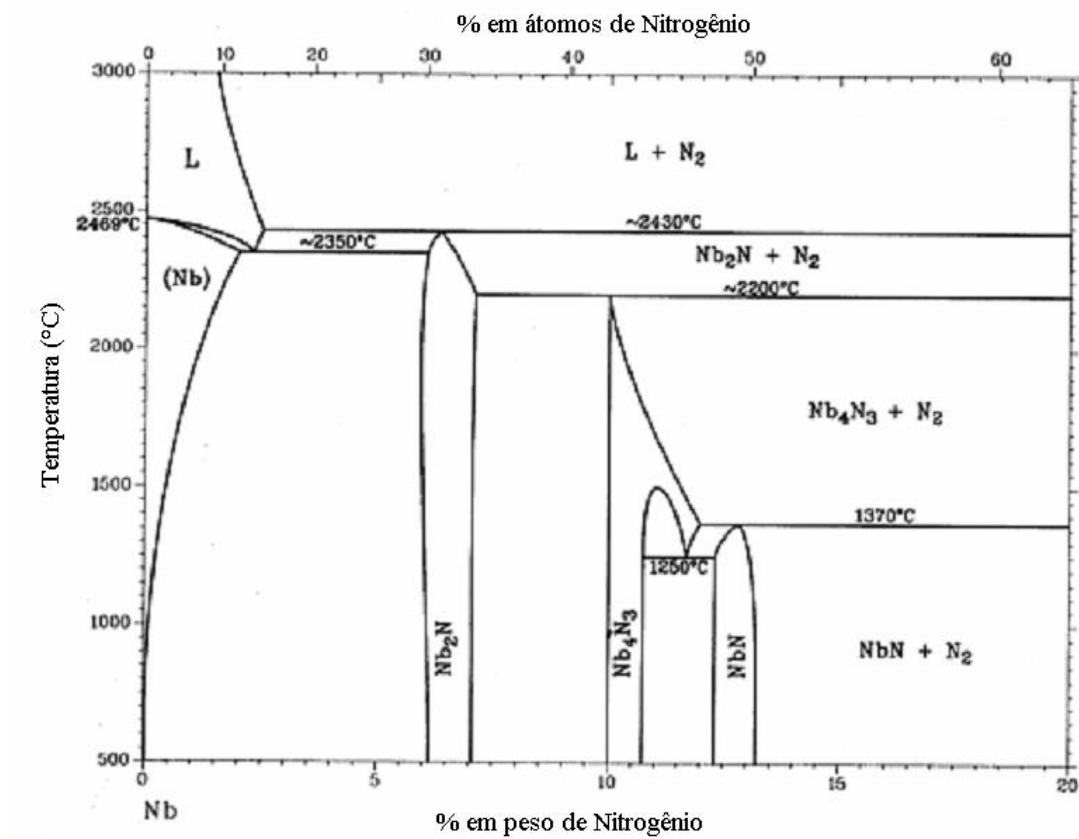
Além das técnicas de deposição de filmes finos, a fabricação de nitretos de nióbio pode ser realizada também a partir de processos de síntese por combustão [29, 34, 36], bem como por meio da técnica de moagem reativa (MR) [28, 33, 34]. Esta última possibilita a obtenção de materiais cerâmicos com estruturas e características diversas, podendo-se obter fases amorfas, cristalinas, metastáveis, estáveis, ou até mesmo nanocristalinas.

2.2.1 – O sistema Nb-N: Fases de equilíbrio

A Figura 1 apresenta o diagrama de equilíbrio entre o sistema Nb – N.

Este diagrama permite identificar as diversas fases de equilíbrio, do sistema nióbio-nitrogênio, bem como as respectivas temperaturas de dissociação / decomposição e/ou fusão, com destaque para as seguintes fases nitretos [13, 35, 48]: a) β -Nb₂N (hexagonal simples); b) γ -Nb₄N₃ (tetragonal); e c) ϵ -NbN (hexagonal simples).

De acordo com o diagrama de equilíbrio da Figura 2, apresentado por Hollek, referenciado em Zhitomirsky [48], a fase δ -NbN (cúbica) pura e homogênea, não pode existir em temperaturas baixas, no equilíbrio, uma vez que ela sofre uma transição eutetóide para ϵ -NbN na temperatura aproximada de 1530 K, para teores de N iguais ou inferiores a 50 % em átomos, ou na temperatura aproximada de 1640 K para teores de N iguais ou superiores a 50 % em átomos. Assim, a fase ϵ -NbN ou uma mistura das fases ϵ -NbN + δ -NbN poderia ser esperada para teores aproximados de 50 % N em átomos, nas condições de equilíbrio.



Fase	Composição (%N, em peso)	Estrutura Cristalina
(Nb)	0 até < 3,0	cI2 (cúbica de corpo centrado)
Nb ₂ N	~ 5,9 até 7,0	hP9 (hexagonal simples)
Nb ₄ N ₃	~ 10,2	tI14 (tetragonal de corpo centrado)
NbN	~ 13,1	hP8 (hexagonal simples)

Figura 1 – Diagrama de equilíbrio para o sistema Nb-N [35].

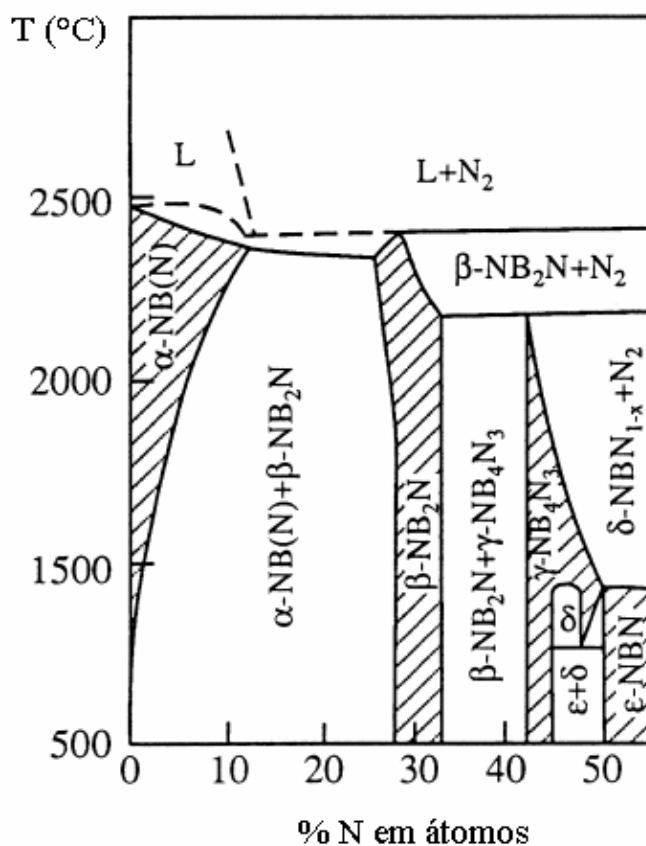


Figura 2 - Diagrama de equilíbrio para o sistema Nb-N, apresentado por Hollek, referenciado em Zhitomirsky [48].

2.2.1.1 – A Fase β -Nb₂N

A fase β -Nb₂N apresenta estrutura hexagonal simples, tipo Nb₂C [13]. De acordo com a referência [9], esta fase com 98,8% de pureza, apresenta cor e cristais característicos cinzentos ou negro-acinzentos e densidade de 8,31 g/cm³. A fase β -Nb₂N possui uma relação estequiométrica da ordem de 33,33% N e 66,66% Nb, em átomos, sendo que esta, uma fase, de acordo com a Fig.1, ocorre para composições variando entre 5,9 a 7,0 % N, em peso. Ainda segundo a referência [13], apresenta uma faixa de

composição, $x = \text{N/Nb}$ (em átomos), variando de 0,4 a 0,52. É a fase nitreto mais estável do sistema, apresentando uma estabilidade térmica de 2430 °C [35].

Zhitomirsky e demais co-autores [48], em seu estudo procurou detalhar as propriedades mecânicas e estruturais de revestimentos de NbN obtidos pela técnica de deposição a arco sob vácuo, com ênfase no estudo da influência da pressão parcial de nitrogênio na evolução das fases presentes no revestimento. Os resultados indicam a obtenção de filmes polifásicos formados pela mistura das fases β -Nb₂N (hexagonal) e d-NbN (cúbica), obtidos para pressões variando entre 0,13 e 0,4 Pa. Por outro lado, quando do uso de pressões superiores a 0,4 Pa indo até 2,0 Pa, foi verificada a obtenção de um revestimento monofásico, composto da fase d-NbN (cúbica), a qual segundo a referência [13] apresenta estrutura típica do NaCl. Este resultado apresenta relevante importância no presente estudo, uma vez que indica que para menor oferta de nitrogênio, ao se utilizar uma menor pressão parcial de nitrogênio, no referido processo [48], há uma tendência de formação da fase β -Nb₂N, a qual apresenta cerca de 33,33% N, em átomos, em detrimento da formação da fase d-NbN, a qual apresenta 50% N, em átomos.

2.2.1.2 – A FASE γ -Nb₄N₃

A fase γ -Nb₄N₃ apresenta estrutura tetragonal do tipo NaCl distorcida [13]. De acordo com a referência [9], esta fase com 98,9% de pureza, apresenta cor dos cristais acinzentados e densidade de 8,43 g/cm³. A fase γ -Nb₄N₃, possui uma relação estequiométrica da ordem de 42,86% N e 57,14% Nb, em átomos, sendo que esta fase, de acordo com a Fig.1, ocorre para composições variando entre 10,2 a 11,1 % N, em peso. Segundo a referência [13], apresenta uma faixa de composição, $x = \text{N/Nb}$ (em átomos),

variando de 0,75 a 0,80. Das fases nitretos, a fase γ -Nb₄N₃ é mais estável do que as fases δ -NbN (cúbica) e ε -NbN (hexagonal), apresentando uma estabilidade térmica ou ponto de dissociação de 2200° C [27, 36].

Berger e co-autores [44], em seu estudo, utilizaram a técnica de caracterização conhecida por Difractometria de Raios-X de Alta Temperatura, em uma câmara com pressão controlada de nitrogênio de alta pureza, para realizar um estudo da evolução da fase γ -Nb₄N_{3±x} para a fase δ -NbN_{1-x}. Esta transição, para uma amostra da fase γ -Nb₄N_{3±x} apresentando uma composição $x = N/Nb$ de 0,80, ocorre na temperatura de 1135 ± 5 °C e é completamente reversível. Neste estudo, os resultados da aplicação de ciclos de nitretação / desnitretação em temperaturas mais altas que a temperatura de transição indicam que a reação β -Nb₂N + N₂ → δ -NbN_{1-x} tende a ocorrer sem a fase γ -Nb₄N_{3±x}, como uma fase intermediária, sendo representativo da ausência de uma região bifásica γ -Nb₄N_{3±x} + δ -NbN_{1-x}. Estudos complementares procurando detalhar as reações de fase do sistema Nb-N abaixo de 1400 °C, com ênfase à transição γ -Nb₄N_{3±x} para a fase δ -NbN_{1-x} pode ser encontrado em [45].

Angelkort [36] realizou estudos de nitretação de filmes de nióbio, usando temperaturas entre 500 e 1100 °C, sob fluxo laminar de nitrogênio molecular ou amônia gasosa. Os resultados indicaram a obtenção da seqüência de formação clássica das fases nitretos, com o aumento do teor de nitrogênio, respeitando-se a seguinte ordem: solução sólida α -Nb(N) → β -Nb₂N → γ -Nb₄N₃ → δ' -NbN → Nb₅N₆. Interessante destacar que neste caso, a formação da fase γ -Nb₄N₃ foi evidenciada conforme esperado, tendo sido evidenciado neste estudo, a formação de duas fases de não-equilíbrio, a saber: δ' -NbN e Nb₅N₆.

2.2.1.3 – A Fase δ -NbN

A fase δ -NbN apresenta uma estrutura cúbica do tipo NaCl [13]. Ainda segundo a referência [13], apresenta uma faixa de composição, $x = N/Nb$ (em átomos), variando de 0,88 a 0,91. Conforme visto anteriormente, a fase δ -NbN (cúbica) pura e homogênea, não pode existir em temperaturas baixas, no equilíbrio, uma vez que ela sofre decomposição eutetóide para a fase ε -NbN para temperaturas da ordem de 1260 °C e 1370 °C, em função do teor de nitrogênio [48].

Benkahoul e demais co-autores [41], procuraram estudar detalhadamente as propriedades estruturais e mecânicas de filmes finos a base de nitretos de nióbio do tipo NbN_x , cúbico (δ -NbN) e hexagonal (δ' -NbN), obtidos pela técnica de “sputtering”. Os resultados obtidos indicam que os filmes apresentando alta concentração da fase hexagonal (δ' -NbN) tendem a exibir elevadas durezas e módulos de elasticidade, sendo que os filmes da fase hexagonal (δ' -NbN) possuem durezas de 40 GPa e os filmes da fase cúbica (δ -NbN) durezas de 25 GPa. Informações complementares abrangendo a obtenção de fases nitretos por técnicas de deposição podem ser encontradas em [16, 40, 42, 50].

2.2.1.4 – A Fase ε -NbN

A fase ε -NbN apresenta uma estrutura hexagonal simples do tipo TiP [13]. De acordo com a referência [9], esta fase com 99,0% de pureza, apresenta cor e cristais característicos cinzentos ou negro-acinzentos e densidade de 8,47 g/cm³. A fase ε -NbN possui uma relação estequiométrica de 50 % de N e 50 % de Nb, em átomos. Segundo a

referência [13], apresenta uma faixa de composição, $x = N/Nb$ (em átomos) igual a 1,00. É a fase nitreto menos estável do sistema Nb-N, apresentando uma estabilidade térmica da ordem de 1370° C [35].

2.2.2 - O sistema Nb-N: Fases metaestáveis

Além das fases de equilíbrio indicadas na Fig. 1, estudos diversos têm indicado a existência de fases meta-estáveis, tais como a fase δ' -NbN (hexagonal), Nb₁₀N₉ (hexagonal), Nb₃N (tetragonal), Nb₄N₅ (tetragonal de corpo centrado) e a Nb₅N₆ (hexagonal), de acordo com o apresentado na Tabela 1 [13, 35].

Tabela 1 – Fases metaestáveis do sistema Nb-N [13, 35].

Fase	Composição (%N, em peso)	Estrutura Cristalina
Nb ₃ N	5,0	tP58 (tetragonal simples)
Nb ₁₀ N ₉	12,0	hP2 (hexagonal simples)
Nb ₅ N ₆	15,3	hP22 (hexagonal simples)
Nb ₄ N ₅	15,9	tI18 (tetragonal de corpo centrado)
δ' -NbN	$x = N/Nb$ (em átomos) = 0,95	Hexagonal simples(tipo Anti-NiAs)

2.3 – ASPECTOS TERMODINÂMICOS

A termodinâmica é amplamente utilizada como base dos cálculos racionais, os quais permitem prever as condições de ocorrência e eficiência de vários processos e reações, além de prever as condições de obtenção de fases distintas com algumas propriedades pré-determinadas.

Uma reação química é sempre acompanhada de uma transformação termodinâmica e variação do estado dos elétrons nos átomos e/ou nas moléculas das substâncias que reagem [49]. As ligações químicas velhas são quebradas e surgem novas ligações, portanto a energia interna do sistema sempre é alterada [49, 51].

Para processos irreversíveis, a equação da Variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) pode ser escrita de acordo com a equação (1) [49, 51]:

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S = G_2 - G_1 \quad (1)$$

Sendo:

ΔG = Variação da Energia Livre de Gibbs;

ΔH = Variação da Entalpia;

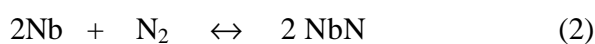
T = Temperatura absoluta;

ΔS = Variação da Entropia;

G_2 = Energia Livre de Gibbs final;

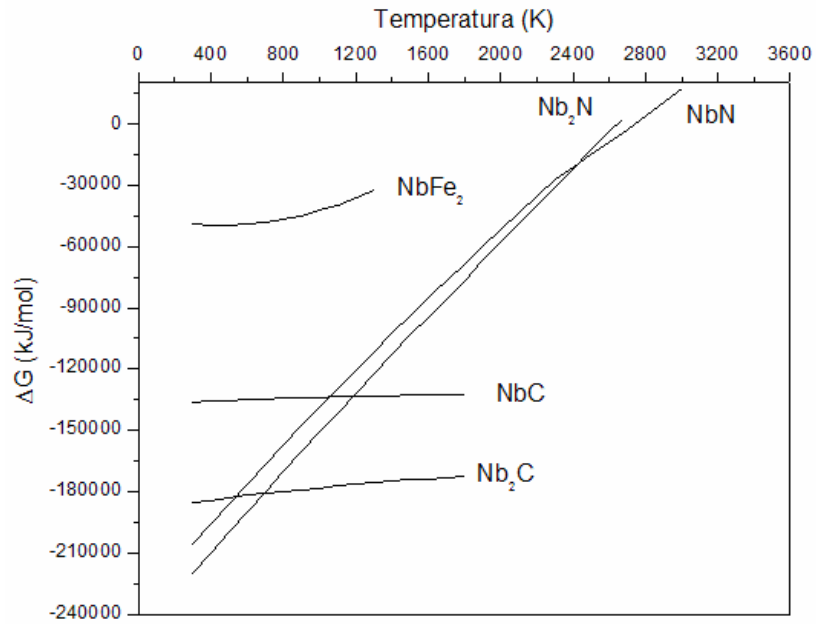
G_1 = Energia Livre de Gibbs inicial.

Para processos como no caso da formação de nitretos de nióbio pela técnica de MR, o valor de ΔG deve apresentar variação negativa, ou seja, o valor de G_2 deve diminuir em relação a G_1 . Neste caso, quanto maior for a referida variação, mais o processo se torna irreversível e mais o composto formado se torna estável, não permitindo que a reação volte para a sua origem [49, 51]. No caso da reação de formação do NbN, conforme a equação (2):

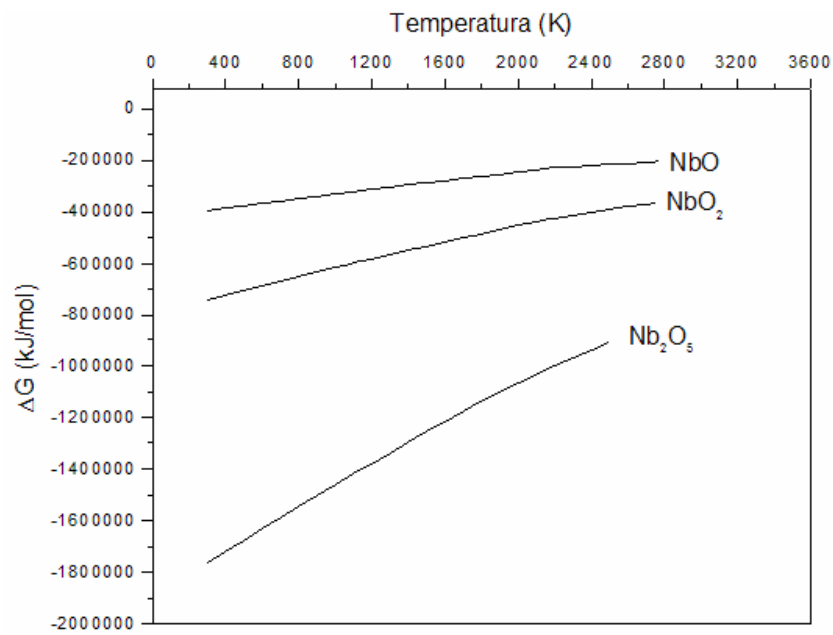


se o valor de ΔG para esta reação for negativo, a Energia de Gibbs da mistura diminuirá à medida que a reação prosseguir no sentido da formação da fase nitreto, ou seja, $G_2 < G_1$, implicando numa reação espontânea. Se o valor for positivo, o processo da reação direta levará a um aumento na Energia de Gibbs do sistema, ou seja, $G_2 > G_1$, e como isto não é possível, a reação reversa ocorrerá espontaneamente não havendo assim a formação da fase nitreto. Se o valor de ΔG for igual a zero, indicará que a reação está em equilíbrio [49, 51].

Agora, ao se considerar que no processo utilizado para a fabricação do NbN tem-se também a participação de outros componentes além do Nitrogênio, como por exemplo, Oxigênio proveniente do ar, Carbono proveniente do lubrificante sólido e até mesmo Ferro proveniente do eventual desgaste das bolas utilizadas no processo de moagem, uma análise muito mais detalhada deverá ser levada a termo. Nesse caso, a análise comparativa da Variação da Energia Livre de Gibbs para a série dos possíveis compostos a serem formados no sistema, torna-se efetivamente numa importante ferramenta no sentido de vislumbrar qual fase tenderia a se formar preferencialmente em relação a outra. A título de exemplo, no presente estudo, considerando o sistema formado pelos componentes Nb, Fe, C, O e N, as seguintes fases poderiam ser formadas: NbC, Nb₂C, NbN, Nb₂N, NbO, NbO₂, e o Nb₂O₅, e intermetálico entre Fe-Nb. A Figura 3 e a Tabela 2 apresentam os valores de ΔG em função da temperatura, para as respectivas fases nitretos e carbonetos (Fig. 2a) e fases óxidas (Fig. 2b).



(a)



(b)

Figura 3 – Energia livre de Gibbs em função da Temperatura para os compostos: a) NbC , Nb_2C , NbN , Nb_2N e NbFe_2 ; e b) NbO , NbO_2 e o Nb_2O_5 [52].

Tabela 2 – Valores de ΔG (kJ/mol) em função da Temperatura (K).

	NbFe₂	NbC	Nb₂C	NbN	Nb₂N	NbO	NbO₂	Nb₂O₅
300K	-49113	-136878	-185637	- 205793	- 220102	- 391770	- 738581	-1765031
400 K	-49683	-136269	-184276	-196027	-209992	-382513	-720229	-1720394
800 K	-46716	-134718	-180048	-157582	-170438	-346330	-647837	-1546491
1200 K	-35974	-133717	-176743	-120768	-132117	-311268	-579530	-1378882
1600 K	-	-132918	-173937	-85208	-94715	-277111	-515186	-1215608
2000 K	-	-	-	-51698	-57940	-243768	-452447	-1068585
2400 K	-	-	-	-20839	-21639	-218525	-400418	-938520
2800 K	-	-	-	3482	-	-201453	-356592	-
3200 K	-	-	-	-	-	-	-	-
3600 K	-	-	-	-	-	-	-	-

Como esperado, para a temperatura ambiente, as variações negativas de ΔG para os óxidos de nióbio NbO (- 391770 kJ/mol), NbO₂ (- 738581 kJ/mol) e Nb₂O₅ (- 1765031 kJ/mol) são mais intensas do que a dos nitretos, carbetos e do intermetálico Fe-Nb. Este resultado indica que a formação de fases óxidas tende a prevalecer em relação à formação dos demais compostos. No presente estudo, durante a realização do processo de MR, a formação de NbO, NbO₂ e o Nb₂O₅ será restringida pelo fato da atmosfera ser rica em nitrogênio. Isto explica o porque da necessidade de se executar o processo de moagem na presença de uma atmosfera com uma pressão parcial de oxigênio muito baixa.

Por outro lado, a Figura 3(a) mostra que ambas as fases nitretos Nb₂N ($\Delta G = - 220102$ kJ/mol e NbN ($\Delta G = -205793$ kJ/mol) são mais estáveis do que os respectivos carbetos Nb₂C ($\Delta G = -185637$ kJ/mol) e NbC ($\Delta G = -136878$ kJ/mol) e intermetálico NbFe₂ ($\Delta G = -49113$ kJ/mol), para temperaturas variando entre a ambiente e aproximadamente 650 K. A comparação destes valores indica claramente que a formação de fases nitretos é termodinamicamente favorável quando se deseja moer em temperatura ambiente e na presença de uma atmosfera de N, mesmo quando do uso de um lubrificante rico em carbono, no caso, estearato de zinco.

3 – A MOAGEM DE ALTA ENERGIA

3.1 – ASPECTOS GERAIS

De acordo com Rodriguez [54], a designação inglesa “mechanical alloying” foi originalmente generalizada para englobar todos os processos que podem ser resultantes de moagem de alta energia (“high energy milling”) ou seja, os processos de elaboração mecânica de ligas (“mechanical alloying”) moagem convencional (“mechanical milling”) cominuição/amorfização mecânica e moagem com reação (“mechanical chemistry”), cominuição/amorfização mecânico químico. Segundo o referido autor [54], apesar das diferentes características de cada processo, as quais resultam tanto dos materiais como das variáveis utilizadas, todos os processos são ativados mecanicamente, em contraste com as técnicas convencionais de obtenção de ligas, as quais são termicamente ativados. No presente trabalho será adotada a mesma nomenclatura previamente adotada em [54], ou seja:

- MAE, para Moagem de Alta Energia;
- MR para moagem reativa.

3.2 – MECANISMOS DE MOAGEM

O processo de MAE é realizado em um moinho de esferas pela moagem do material no estado sólido (pós-elementares ou ligas), e dele resulta a fragmentação e deformação das partículas, obtendo-se uma estrutura extremamente fina de escala

nanométrica. A Figura 4 representa a colisão das esferas, com deformação das partículas de pó retirado entre as superfícies das mesmas [54].

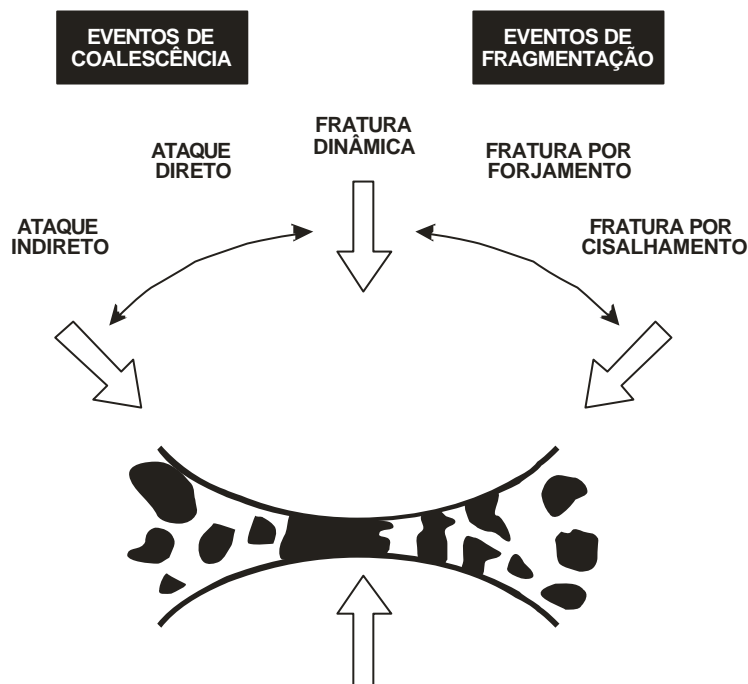


Figura 4 – Representação esquemática do processo de MAE [após Rodriguez, 54].

Rodriguez [54] apresenta nessa ilustração os possíveis eventos durante a moagem: eventos de coalescência e eventos de fragmentação bem como variação do ângulo de impacto. Segundo o referido autor, a alta taxa de deformação envolve a chamada fratura dinâmica que favorece um impacto normal. Com a variação do ângulo de impacto, outras formas de fraturas ocorrem, como por exemplo: fratura por forjamento ou fratura por cisalhamento. No processo de MAE um ataque direto favorece o evento de coalescência por um impacto normal, enquanto um ataque indireto favorece a deformação por cisalhamento.

3.3 – O PROCESSO DE MAE

O processamento de materiais pela técnica de MAE tem importantes funções tais como:

- Produção de uma fina dispersão de partículas de uma segunda fase em matriz metálica;
- Aumento do limite de solubilidade sólida;
- Refinamento do tamanho de grão;
- Síntese de novas fases cristalinas ou quase-cristalinas;
- Desenvolvimento de fases amorfas (vítreos);
- Desordenamento de fases de intermetálicas ordenadas;
- Possibilidade de obtenção de ligas entre componentes que apresentam solubilidade nula;
- Indução a reações químicas.

O pó, o tipo de moinho utilizado, o meio de moagem, o processo de consolidação e os detalhes do tratamento térmico diferem dependendo do tipo de produto desejado, entretanto o processo é essencialmente o mesmo. É possível que alguns passos sejam adicionados e retirados dependendo das circunstâncias [4, 5].

O processo de MAE começa pela mistura de pós na proporção certa e o carregamento do pó em um moedor com um meio de moagem, geralmente bolas de aço, podendo ser ainda de outros materiais. A mistura é então moída por um dado tempo, até que se atinja o estado desejado. Um estado estável ocorre quando a composição de todas as partículas de pó é a mesma, respeitando-se a proporção dos elementos na mistura

inicial. Algumas vezes os pós são moídos até um estado intermediário para formar uma fase meta-estável ou atingir certas propriedades desejadas, na forma de um componente mecânico, o qual pode ser processado por metalurgia do pó [4, 5, 6, 7].

Existem basicamente três tipos de moinhos: moinhos vibratórios, moinhos planetários e os atritores. O primeiro é de baixa capacidade e muito usado em laboratórios. O segundo é o mais utilizado em experiências com MAE, nome planetário é em virtude dos vasos descreverem um movimento semelhante ao movimento dos planetas. Os vasos estão arranjados em um disco de suporte rotativo, o qual possui um mecanismo especial que permite que cada vaso rotacione em seu próprio eixo. A força centrípeta produzida pela rotação do vaso em seu próprio eixo e pela rotação do disco de suporte age sobre o conteúdo do vaso, fazendo que o pó seja moído pelas bolas [4, 5]. O terceiro é bastante utilizado quando se deseja processar grandes quantidades de pós de uma só vez, sendo que a maior energia de moagem evidenciada em relação aos outros dois tipos, decorre devido às altas velocidades de moagem que são atingidas por este moinho [5].

A Figura 5 representa o movimento das bolas dentro do moinho planetário de bolas, indicando também os sentidos de rotação e da força centrípeta.

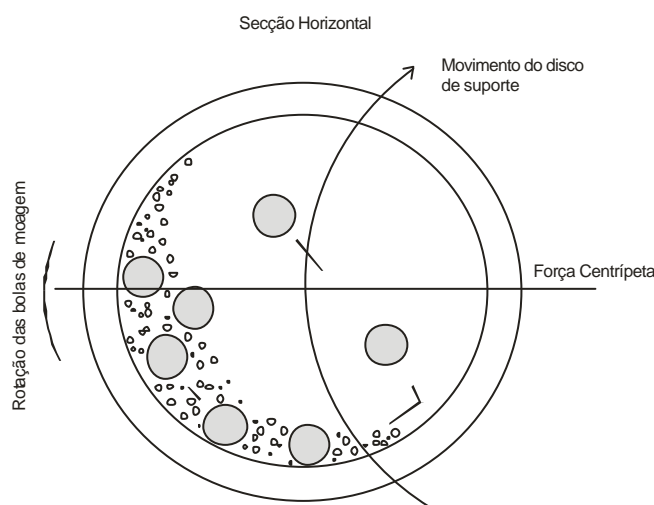


Figura 5 - Desempenho esquemático de um moinho planetário de bolas [5]

3.4 – A MOAGEM REATIVA

Moagem Reativa (MR) é o termo genérico usado em um processo em que as reações químicas e as transformações de fase ocorrem devido à aplicação de energia mecânica. A primeira publicação foi realizada em 1894. As aplicações da MR incluem reações de simples troca, reações de oxidação / redução, decomposição de compostos e transformação de fase. Das reações citadas acima a de simples troca recebeu uma atenção especial nos últimos anos, em estudos recentes tais como os realizados por Paul McCormick na Austrália que estudou o fenômeno de ativação mecânica dos sólidos [4].

Quando há uma transformação de fase no estado sólido, decorrente de reação química entre um metal e um gás reativo, a reação pode ser descrita de acordo com a equação (3):



onde um metal (Me) reage com um gás (G) reativo formando fases MeG. Estas reações são caracterizadas por uma variação da Energia Livre de Gibbs ΔG , e que quanto mais negativo é o valor do ΔG mais estável a fase se torna, o que está de acordo com o apresentado no item 2.3 deste trabalho. Por sua vez, as reações sólido-gás, que envolvem a formação de fases, são produzidas respeitando-se as respectivas relações estequiométricas [4].

Para se produzir tais fases, é necessário que haja uma difusão entre os átomos dos componentes presentes. Para que a difusão aconteça, é necessário que a superfície do metal esteja livre de óxidos e de outros compostos indesejáveis. Neste caso, altas temperaturas são requeridas para que a reação possa ocorrer em velocidades razoáveis. Por

outro lado, a MR pode fornecer meios para que a reação possa ocorrer rapidamente, intensificando a quebra das partículas pela moagem mecânica e gerando novas superfícies, as quais tendem a ser livres de qualquer tipo de contaminação [4, 5, 6].

O processo de MR é utilizado na formação de ligas e compostos puros, os quais podem ser produzidos à temperatura ambiente, tanto em laboratório, quanto em escala industrial [4, 7].

3.5 – VARIÁVEIS DE PROCESSO

O processo de MAE é complexo e envolve a otimização de diversas variáveis para se atingir a fase ou microestrutura desejada do produto [4, 5]. Os principais parâmetros que afetam a constituição final do produto são:

- Tipo do moinho;
- Material do vaso e dos componentes de moagem;
- Velocidade de moagem (VM);
- Tempo de moagem (TM);
- Tipo, tamanho, distribuição do tamanho do meio de moagem;
- Relação em massa bola-pó (RPB);
- Volume preenchido do vaso;
- Atmosfera de moagem;
- Agente de controle de processo ou lubrificante (ACP);
- Temperatura de moagem.

3.5.1 – Material do Vaso e dos Componentes de Moagem

O material do vaso e dos componentes de moagem (bolas) é importante, pois, durante a operação, devido às colisões entre as bolas, paredes do vaso e materiais particulados, pode ocorrer intenso desgaste dos componentes de moagem, resultando na contaminação da carga de pó, caso os referidos materiais não sejam adequadamente especificados. Existem diversos materiais que podem ser usados na construção dos vasos e bolas de moagem, destacando-se aços temperados e revenidos, aços inoxidáveis, WC - Co (metal duro), ágata, cerâmicas e, inclusive, polímeros [4, 5].

3.5.2 – Velocidade de Moagem (VM)

Quanto à velocidade de moagem (VM), a percepção do efeito é mais simples, pois quanto mais rápido o vaso gira, maior será a energia sobre a carga de pó. Por outro lado, dependendo do tipo de moinho existem certas limitações quanto à velocidade máxima empregada. Por exemplo, em um moinho de bolas convencional aumentando-se excessivamente a velocidade das bolas, a moagem pode ser prejudicada. Acima de uma velocidade crítica, as bolas, por ação da força centrípeta tendem a colar nas paredes, formando as chamadas “pistas de rolamento” não havendo conseqüentemente, impacto das bolas, o que prejudica moagem. [4, 55] Logo, a VM máxima deve ser selecionada imediatamente abaixo da velocidade crítica, fazendo com que a força de impacto seja máxima, sem, contudo, formar pistas de rolamento [4].

Outra limitação da VM é que em altas velocidades a temperatura dentro do vaso de moagem pode atingir temperaturas elevadas. Isso pode ser vantajoso em alguns casos,

onde a difusão atômica é desejável para promover homogeneização e/ ou liga de pós. Entretanto, em alguns casos, esse aumento de temperatura pode ser prejudicial, pois pode acelerar transformações e decomposições de soluções sólidas supersaturadas ou outra fase metaestável formada durante a moagem [56]. Foi verificado também que durante a formação de nanocristais, a medida que um tamanho médio de um cristal aumenta sua dureza decresce em VM intensas, devido á ativação da recristalização dinâmica [55].

3.5.3 – Tempo de Moagem (TM)

O tempo de moagem (TM) é um dos mais importantes parâmetros de moagem [5]. Normalmente o tempo é escolhido para se atingir um estado estável entre a fratura e a solda a frio das partículas do pó, os quais estão relacionados com os mecanismos de moagem. O tempo necessário depende do tipo de moinho usado, da intensidade de moagem, da relação em massa bola-pó e da velocidade de moagem. Entretanto, deve-se compreender que o nível de contaminação aumenta em tempos elevados e formam compostos indesejados, como por exemplo a contaminação do pó com o ferro proveniente das bolas de moagem.[4, 5, 56].

3.5.4 – Tipo, tamanho e distribuição do meio de Moagem

As bolas podem ser de diferentes materiais, tais como de metal-duro (WC-Co) dentre outros, porem, o material mais comum utilizado nos dias de hoje é o aço. A densidade do meio de moagem deve ser alta o suficiente para que as bolas gerem a força de impacto necessária no pó. Existem outros materiais que podem ser usados como meio

de moagem como, o titânio, e o vanádio e outros materiais cerâmicos. Por outro lado, deve-se, preferencialmente, utilizar o mesmo material do meio de moagem e do vaso de moagem, a fim de evitar a contaminação entre ambos durante a moagem [4, 5, 56].

O tamanho e a distribuição do tamanho das bolas de moagem também apresentam influência na eficiência de moagem. Basicamente, um tamanho maior das bolas de moagem é importante, pois a maior massa das bolas irá transmitir maior energia de impacto às partículas de pó [5]. Aparentemente, condições de moagem não severas (bolas pequenas, baixas energias e pequena relação bola-pó) favorecem a amorfização e formação de fases não-estáveis. Por outro lado, foi verificado que maior energia de colisão pode ser obtida com bolas de diferentes diâmetros [4].

No início da moagem, as partículas de pó tendem a soldar-se a frio com as bolas de moagem, revestindo-as. A vantagem disso é que o desgaste excessivo das bolas tende a ser reduzido. Em contra-partida, uma desvantagem do revestimento das bolas pelo material do pó é a sua difícil remoção. Foi verificado que a combinação de bolas grandes e pequenas durante a moagem minimiza a solda a frio e a quantidade de pó revestindo a superfície das bolas [54, 56].

3.5.5 – Razão em peso bola-pó (RBP)

A relação em peso bola-pó (RBP) ou razão de carga (RC) é outra importante variável no processo de moagem. Essa variável pode variar desde valores tão baixos como 1:1 [4] a tão altos como 220:1, não podendo ser maiores de que esta relação [13]. Normalmente utiliza-se razão de 10:1 a 20:1, dependendo do tipo de moinho [4, 13].

A RBP tem efeito significativo no tempo necessário para se atingir uma determinada fase do pó que está sendo moído. Quanto maior a RBP, maior é o tempo necessário para se atingir a fase desejada. Para uma alta RBP, por causa do aumento da proporção do peso das bolas, o número de colisões por unidade de tempo aumenta e, conseqüentemente, mais energia é transferida às partículas de pó, fazendo que o processo de ligação seja mais rápido [5].

Como já comentado anteriormente, em baixas condições de moagem, isto é RPB e, TM e VM produzem-se fases metaestáveis, enquanto em condições severas de moagem produzem-se fases fora do equilíbrio [5, 55].

3.5.6 – Volume de preenchimento do vaso

O volume de preenchimento do vaso também é uma variável relevante, pois é necessário espaço para que as bolas possam se movimentar, caso o vaso esteja muito preenchido o movimento será menor, conseqüentemente a energia de impacto também será menor. Por outro lado, se o vaso estiver muito pouco preenchido a produção ficará comprometida tornando assim a moagem ineficaz [4].

3.5.7 – Atmosfera de Moagem

A atmosfera de moagem tem grande efeito na pureza do pó processado durante a moagem. Neste caso, utiliza-se geralmente gás inerte, como argônio ou hélio, podendo o processo ser realizado ainda sob vácuo. Nitrogênio pode ser usado, entretanto ao se tratar

de um pó reativo, poderá ocorrer a reação química, sendo assim usado na formação de nitretos [5].

3.5.8 – Agentes de controle de processo (ACP)

O agente de controle de processo (ACP), também chamado de lubrificante é adicionado ao processo de moagem para evitar o processo de soldagem a frio. O processo de ligação ocorre somente quando se mantém uma proporção entre soldagem a frio e fratura das partículas [5]. O ACP pode ser sólido, líquido ou gasoso; geralmente são compostos orgânicos aos quais agem ativamente na superfície. Absorvido pela superfície de partícula de pó, minimiza a soldagem a frio entre as partículas e inibe a aglomeração. Na prática utiliza-se de 1 a 5% em massa de ACP em relação à carga total de pó [4, 5]. Os ACPs mais utilizados são: ácido esteárico, estearato de zinco, hexano, metanol e etanol. A maioria destes compostos se decompõe durante a moagem interagindo com o pó e formando compostos e estes vão sendo incorporados na forma de inclusões e /ou dispersões nas partículas de pó [56]. Como os ACP, são, geralmente, constituídos de carbono, hidrogênio e oxigênio estes tendem a resultar na formação de carbonetos e óxidos uniformemente dispersos na matriz, o que não é, necessariamente, nocivo à liga, pois podem contribuir no endurecimento por dispersão, aumentando a resistência corrosão e a dureza [4, 5, 56].

3.5.9 – Temperatura de Moagem

A temperatura de moagem é outro importante parâmetro de controle que influencia a constituição do pó moído, uma vez que a difusão está presente na formação das fases da liga não importando se a fase final é uma solução sólida, intermetálica, nanoestrutura ou fase amorfa. Existem poucas pesquisas onde a temperatura de moagem foi variada intencionalmente. Estas foram feitas adicionando nitrogênio líquido no vaso para baixar a temperatura ou aquecendo-se eletricamente para aumentá-la [5].

3.6 – OBTENÇÃO DE NITRETOS DE NIÓBIO POR MR

Masamichi [13] estudou a MR, visando a obtenção do NbN a partir do uso de pós-elementares de Nb e Al, em atmosfera de nitrogênio, utilizando um moinho de bolas vibracional Spex 8000. A RPB usada pelo autor foi de 13:2. A capacidade de armazenamento de gás nitrogênio na câmara era de $6,6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. Para o procedimento de moagem foram usadas esferas de aço inoxidável de aproximadamente 13 mm. Os resultados obtidos indicam que, com 2h de moagem, nenhum nitreto havia sido formado, ocorrendo, entretanto, a absorção pelo metal de cerca de 3,5% em átomos de nitrogênio. Com 5h de moagem foi verificada a absorção pelo nióbio de cerca de 27% de nitrogênio, com início de formação da fase $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$. Com 10h de moagem houve o desaparecimento da fase metálica com uma absorção de cerca de 40% do gás, tendo sido verificada a obtenção de uma mistura de fases constituída principalmente da fase $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$ e em menor quantidade a fase $\delta\text{-NbN}$. Com 20 e 30 horas de moagem, 50 % de nitrogênio havia sido absorvido pelo metal, evidenciando-se a formação de duas fases distintas $\delta\text{-NbN}$ e δ'

NbN. O autor constata também que o pó obtido após 30 h de moagem apresenta estrutura de nitretos nanocristalinos com tamanho de grão de aproximadamente 5 nm, sendo que após sinterização na temperatura de 1773 K, microdurezas da ordem de HV1300 são verificadas.

Em um outro estudo, Liu [14] estudou a formação de NbN pela técnica de MR, usando um moinho planetário de alta energia. Na moagem foi usado como matéria prima 15 g de Nb com diâmetro médio de partícula de 100 μm , e bolas de aço ao cromo temperado com diâmetro de 17 mm, constituindo assim em uma RPB de 20:1. O volume do vaso de moagem era de 10^{-2} m^3 . Antes da moagem, os vasos eram evacuados para 10^{-2} Torr e então preenchidos com nitrogênio puro. Após repetição deste processo por três vezes, os vasos eram finalmente preenchidos com 2,5 atm de nitrogênio. A cada 8 horas de moagem o gás era repostado no vaso, de modo a manter uma pressão positiva durante o processo. Os resultados indicam que com 8 h de moagem foi verificado apenas um refinamento do tamanho de grão das partículas de nióbio e incremento da microdeformação interna nos cristais. Com 16 h de moagem a reação entre o metal e o gás já pôde ser evidenciada indicando a formação da fase Nb_2N . Após 30 h de processamento houve um aumento considerável na formação da fase Nb_2N bem como formação de uma pequena quantidade da fase Nb_4N_3 . Após 60 h de moagem, a fase Nb_2N desapareceu, dando lugar a uma grande quantidade da fase NbN, verificando-se também um pequeno aumento na quantidade da fase Nb_4N_3 , indicando claramente que a fase Nb_2N evoluiu durante a moagem para as duas fases ricas em nitrogênio. Depois de 80 h de moagem observou-se que a fase Nb_4N_3 foi completamente transformada na fase NbN, evidenciando-se ainda uma contaminação de ferro proveniente do desgaste das bolas e do vaso de moagem [14]. O autor constata por fim que a fase NbN apresenta uma

nanoestrutura com tamanho de grão entre 10 e 30 nm, sendo que amostras deste pó submetidas a análise em DTA não apresentaram nenhuma mudança exotérmica até a temperatura de 860° C. Liu conclui que a formação das fases nitretos obedece à seguinte seqüência estequiométrica: $\text{Nb}_2\text{N} \rightarrow \text{Nb}_4\text{N}_3 \rightarrow \text{NbN}$, indicando assim um aumento na quantidade de nitrogênio à medida que se aumenta o tempo de moagem [14].

O estudo de Chattopadhyay [28] relata a transformação alotrópica do Nb induzida por um moinho planetário de bolas. Foram moídas amostras de Nb puro por aproximadamente 20 h de moagem e houve uma redução significativa no tamanho de cristalito para aproximadamente 10 nm. Observou-se também que este processo teria sido acompanhado de uma grande expansão volumétrica. O produto final foi obtido com 40 h de moagem apresenta a estrutura CFC, sendo confirmada a partir da caracterização estrutural a constatação de que esta fase, antes de formada, passa por uma transformação alotrópica irreversível de CCC para CFC.

4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a realização dos objetivos propostos procurou-se dividir o procedimento experimental nas seguintes etapas:

- Estudo da velocidade de moagem na formação de nitretos de nióbio pela técnica de Moagem de Alta Energia Reativa;
- Estudo da relação bola-pó na formação de nitretos de nióbio pela técnica de Moagem de Alta Energia Reativa;
- Estudo do tempo de moagem na formação de nitretos de nióbio pela técnica de Moagem de Alta Energia Reativa;
- Caracterização das amostras de nióbio processadas por Moagem de Alta Energia Reativa.

4.1 – A MATÉRIA-PRIMA E O EQUIPAMENTO DE MR

A matéria-prima usada para a realização do presente estudo foi o pó de nióbio comercial fornecido pela CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. A distribuição de tamanho de partícula do pó é inferior a 44 μm (325 MESH), apresentando grau de pureza de 99,8%.

Para reduzir o risco de soldagem a frio das partículas de pós, junto às paredes do vaso e à superfície das bolas, foi usado como lubrificante sólido, na razão de 0,2% em peso da massa inicial de Nióbio, pó de Estearato de Zinco com grau de pureza de 98%, proveniente da Companhia Estearina Paranaense.

O Nitrogênio gasoso usado foi o fornecido pela Air-Liquid com grau de pureza de 99,999%.

O equipamento usado foi um moinho planetário de bolas modelo Pulverisette 5, marca Fritsch, apresentado na Figura 6, indicado para uso laboratorial e disponível no LTPP (Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma), do departamento de Engenharia Mecânica da UFPR. Foram usados simultaneamente 2 vasos de aço ao cromo com volume de $2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ cada. Em cada vaso foram usadas bolas de aço ao cromo temperado e revenido. Bolas com dois diâmetros distintos foram utilizadas neste estudo, a saber: 10 e 20 mm.



Figura 6 – Foto do Pulverisette 5 utilizado para o processamento das amostras

4.2 – PROCESSAMENTO DO PÓ DE NIÓBIO PELA TÉCNICA DE MR

Antes do início da moagem, após o carregamento de cada vaso com o pó de nióbio e os componentes de moagem (bolas), procedia-se inicialmente uma etapa de lavagem, a qual consistia em fazer circular nitrogênio em cada vaso, a uma pressão superior a da atmosfera (regulando-se o manômetro para uma pressão parcial de nitrogênio de 1,5 atm) de modo a eliminar o ar remanescente de dentro do vaso, trocando-o por nitrogênio. Este procedimento era repetido três vezes. Em todos os experimentos procurou-se garantir a reposição do gás nitrogênio a cada 5 h de moagem. Todos os experimentos foram realizados intercalando-se períodos efetivos de moagem e de resfriamento de 20 min, de modo a evitar o aquecimento do meio de moagem (vasos, esferas e massa de pó). Foram estudados os seguintes parâmetros de processo: VM, RBP e TM, conforme apresentado na seqüência.

4.2.1 – Estudo da Velocidade de Moagem

Para o estudo da VM foram adotadas duas velocidades distintas, a saber: 150 e 250 rpm. As outras variáveis para este estudo foram: RBP de 60:1, com esferas de diâmetro de 20 mm e TM de 5h. A definição do valor da velocidade de moagem para a seqüência dos experimentos foi baseada a partir da caracterização das amostras de pós processadas pela técnica de Difração de raios-X, verificando-se as fases obtidas.

4.2.2 – Estudo da Relação Bola-Pó

Conforme será visto à frente, adotou-se para a seqüência dos estudos a velocidade de moagem de 250 rpm. Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados os parâmetros de processo para a realização do estudo da RPB, utilizando-se bolas de diâmetro de 10 mm e 20 mm, respectivamente. A definição do valor da RBP e do diâmetro de bola para a seqüência dos experimentos foi baseada a partir da caracterização das amostras de pós processadas pela técnica de Difração de Raios-X, verificando-se as fases obtidas.

Tabela 3 – Parâmetros de processo para a realização do estudo da RPB utilizando-se bolas de 10 mm de diâmetro.

Estudo da relação em peso bola-pó para bolas de 10 mm				
Pó de Nb (g)	RPB	Nº de Bolas	Velocidade (rpm)	Tempo (h)
2,5	60:1	37	250	20
2,5	120:1	74	250	20
2,5	180:1	111	250	20

As RBP utilizadas de 60:1, 120:1 e 180:1 foram definidas considerando-se que cada bola de 10 mm pesa aproximadamente 4 g e cada bola de 20 mm pesa aproximadamente 30 g.

Tabela 4 – Parâmetros de processo para a realização do estudo da RPB utilizando-se bolas de 20 mm de diâmetro.

Estudo da relação em peso bola-pó para bolas de 20 mm				
Pó de Nb (g)	RPB	Nº de Bolas de (20 mm)	Velocidade (rpm)	Tempo (h)
2,5	60:1	5	250	20
2,5	120:1	10	250	20
2,5	180:1	15	250	20

4.2.3 - Estudo do Tempo de Moagem

A evolução do processo de MR do pó de nióbio na obtenção das fases nitretos foi determinada variando-se o tempo de moagem. A Tabela 5 apresenta os parâmetros de processo para a realização do estudo do TM. Foi utilizada uma RBP de 60:1, bolas de diâmetro de 20 mm, tendo sido adotados os seguintes tempos: 5, 20 e 40 horas.

Tabela 5 – Parâmetros de processo para a realização do estudo do Tempo de Moagem

Estudo do Tempo de Moagem				
Pó de Nb (g)	RPB	Nº de Bolas de (20 mm)	Velocidade (rpm)	Tempo (h)
2,5	60:1	5	250	5
2,5	60:1	5	250	20
2,5	60:1	5	250	40

4.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS OBTIDOS

4.3.1 – CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROSSONDA

A caracterização da morfologia das amostras de pós foi feita através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise de Microsonda de Energia dispersiva de Raio-X (EDS), sem uso de padrões químicos específicos. Foram usados aumentos de 200, 500, 1000, 5000, 10000 e 20000x. O Microscópio utilizado foi um Jeol JSM – 6360 LV, com microsonda de energia dispersiva de raio-x da marca Termonoran, acoplada ao microscópio.

Além disso, foi usado também um metalizador da marca Union FI 9496 Belzeres para facilitar a determinação da morfologia das amostras de pó com grandes aumentos.

4.3.2 – CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Objetivando a caracterização estrutural das fases presentes, foi utilizada a técnica de difratometria de raios-X. As medidas foram feitas num difratômetro Shimadzu d7000, disponível no LORXI (Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação) do departamento de Física da UPFR.

A caracterização estrutural dos pós processados foi feita por meio da técnica de difração de raios-x seguida de um refinamento dos padrões de difração medidos por meio do método de Rietveld [57].

As medidas de difração de raios-x foram executadas utilizando-se a radiação Cu-K_a ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), na geometria θ - 2θ com varredura em 2θ na faixa de 20° a 110° .

4.3.2.1 – O MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld [57] é reconhecido como um método analítico muito valioso, e relativamente novo, usado para extrair informações estruturais detalhadas do cristal, e de quase todas as classes dos materiais cristalinos, a partir dos dados de difração de raios-X. Seu objetivo principal é refinar as estruturas cristalinas não perfeitas, usando para isso padrões de difração. Os espectros que são refinados são os parâmetros das estruturas, que são analisadas por difração de raios-X. O método de Rietveld é um dos grandes avanços atuais, e tem como importante parâmetro de trabalho, extrair o máximo de informações adicionais dos espectros, tais como informações estruturais e detalhando do cristal, e também dados de difração do pó como, por exemplo, fazer um refinamento sistemático da estrutura [57].

A partir dos difratogramas obtidos, ficou evidente a necessidade de extrair um grande número de informações adicionais, que poderia ser aplicada também como análise padrão do método de Rietveld. Para se reconhecer um teste padrão é necessário fazer uma varredura do espectro, sendo que, por exemplo, há uma única informação de cada intensidade em cada etapa do teste padrão para uma determinada substância. Se essa informação for negativa, o que pode acontecer, não haverá então a intensidade de reflexão de Bragg, para a referida substância. O método de Rietveld tornou-se muito importante nos dias de hoje e é usado extensamente nos arredores da ciência que tratam de materiais de nível atômico [57].

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – OBTENÇÃO DAS FASES Nb_xN_y POR MOAGEM REATIVA

5.1.1 – ESTUDO DA VELOCIDADE DE MOAGEM

Na Figura 7 é apresentado o espectro de difração para o pó processado por 5 h de moagem na velocidade de 150 rpm. Os resultados indicam apenas a presença da fase Nb metálico cristalina, não tendo ocorrido a formação de qualquer fase nitreto.

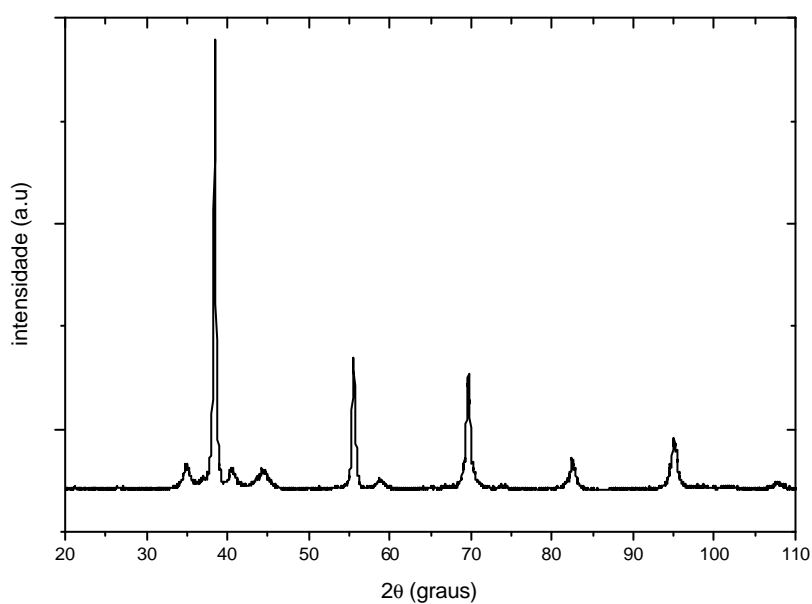


Figura 7 – Difração de raios-X obtido para pó processado por 5 h de moagem na velocidade de 150 rpm (Nb puro preto).

Na Figura 8 é apresentado o espectro de difração de raios-X obtido para pó processado por 5 h de moagem, na velocidade de 250 rpm. Os resultados indicam a presença de três fases distintas, constituídas por Nb metálico, nitreto NbN e Fe metálico. A constatação do início da formação da fase NbN, com a ausência de formação de fases oxidas é um bom indicativo do adequado procedimento de lavagem e de preenchimento do vaso com o gás nitrogênio.

A comparação dos resultados das Figuras 7 e 8 indica claramente que o melhor resultado é apresentado para a velocidade de 250 rpm. Pode-se afirmar que à medida que o nióbio puro é moído com velocidade maior, a fase NbN começa a se formar em quantidades maiores.

Uma possível explicação para esse fenômeno consiste em considerar que, para velocidades muito baixas de rotação, a energia disponibilizada pelas esferas para a quebra das partículas e a formação de novas superfícies livres de oxidação é muito baixa o que torna a interação entre o pó e o gás ineficaz. Com o aumento da frequência das colisões entre as bolas e o pó, a moagem torna-se mais efetiva devido à quebra das partículas e à formação de novas superfícies que podem reagir rapidamente.

Assim, definiu-se a velocidade de 250 rpm para a seqüência dos estudos.

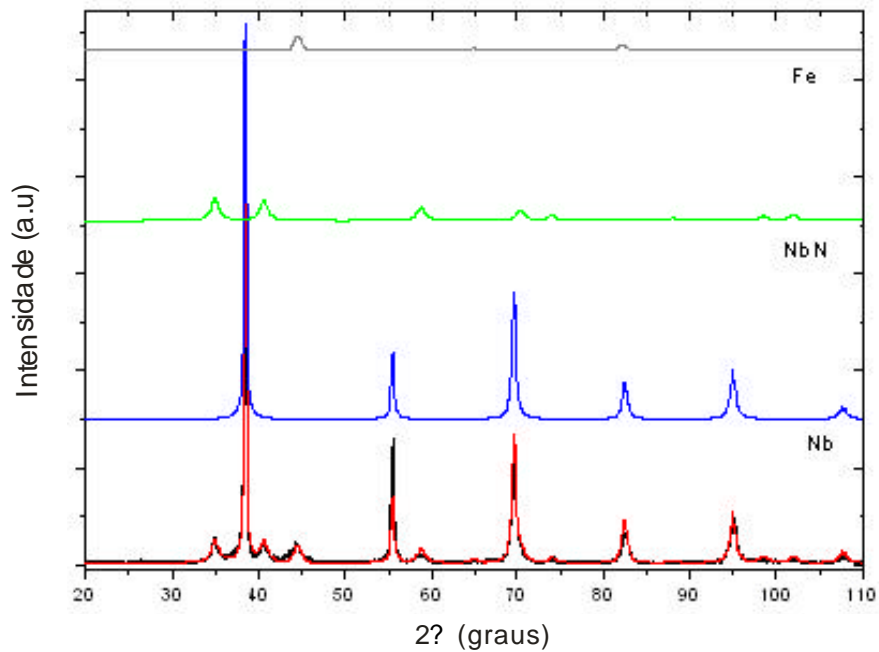


Figura 8 – Difração de raios-X obtido para pó processado por 5 h de moagem, na velocidade de 250 rpm (preto), juntamente com sua simulação pelo método de Rietveld (vermelho), formada pelas fases Nb (azul), NbN (verde) e Fe (cinza).

5.1.2 – ESTUDO DA RELAÇÃO EM PESO BOLA-PÓ EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO DE BOLAS

Uma vez tendo fixado o uso da VM de 250 rpm, o próximo passo consistiu em estudar a RBP. Nas Figuras 9 e 10 são apresentados os espectros de difração dos pós obtidos para moagens realizadas com esferas de 10 e 20 mm de diâmetro, respectivamente.

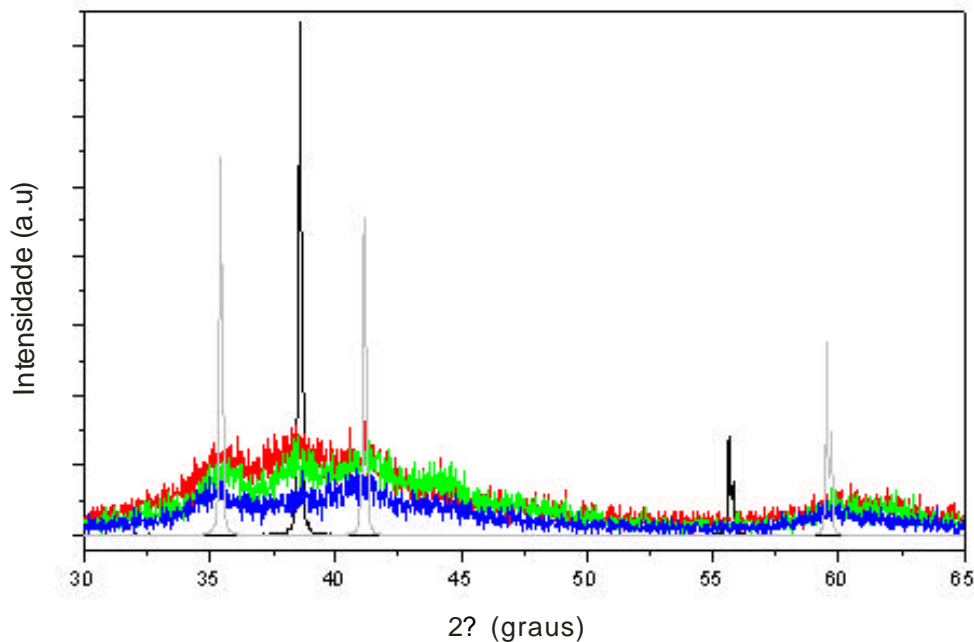


Figura 9 – Difração de Raio X da amostra processada usando bolas de 10 mm de diâmetro: linha preta = fase Nb; linha cinza = fase NbN; linha vermelha RPB = 60:1; linha verde RPB = 120:1; e a linha azul RPB = 180:1.

Os resultados indicados nas Figuras 9 e 10 mostram que os melhores resultados foram obtidos para RPB de 60:1 e de 120:1 usando esferas de 20 mm de diâmetro. Pode-se constatar também que à medida que se diminui o número de esferas e diminui-se a RPB, verifica-se o aumento da formação da fase nitreto.

Este resultado está relacionado com o fato da energia transferida pelos componentes de moagem ser maior, usando esferas de diâmetro maior, refletindo-se nos eventos de colisão (esferas + pó), ao longo do processo.

Para moagens usando esferas de 10 mm de diâmetro, com as mesmas RPB, foi observado somente o começo da formação da fase nitreto ao longo do processo, o que é explicado pela menor energia de impacto (esferas + pó) associado ao fato do livre

caminho médio entre as bolas dentro do vaso de moagem ser menor devido a maior quantidade de bolas.

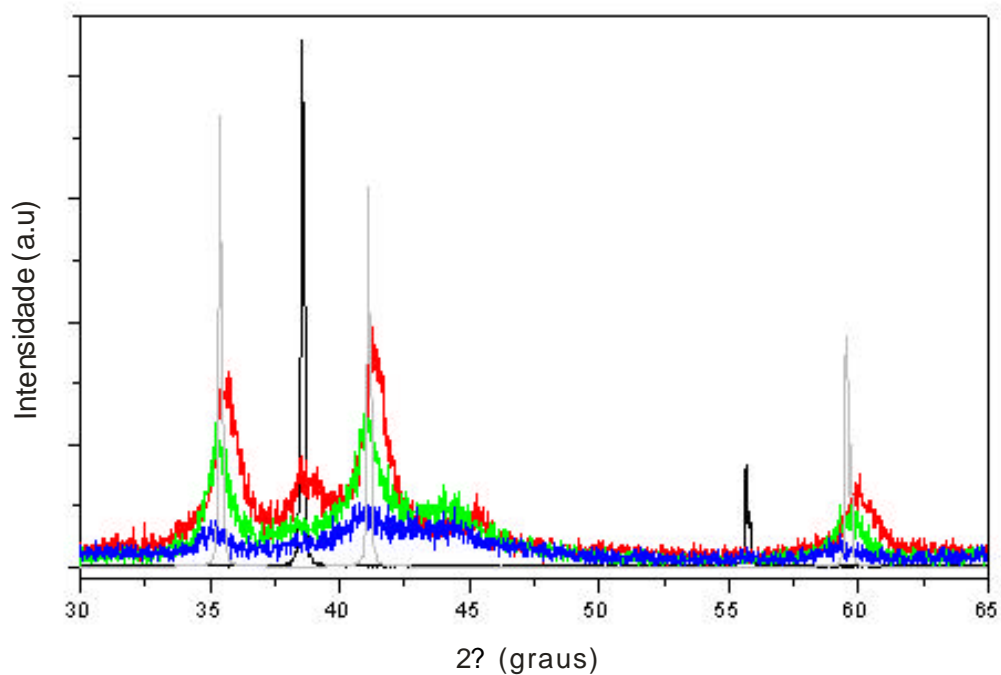


Figura 10 – Difração de Raio X da amostra processada usando bolas de 20 mm de diâmetro: linha preta = fase Nb; linha cinza = fase NbN; linha vermelha RPB = 60:1 ; linha verde RPB = 120:1 ; e a linha azul RPB = 180:1 .

Em função destes resultados adotou-se o uso de bolas com diâmetro de 20 mm para a seqüência dos estudos.

5.2.3 – ESTUDO DO TEMPO DE MOAGEM

Tendo fixado o uso da VM de 250 rpm e esferas de 20 mm com RPB de 60:1, o próximo passo consistiu em estudar a evolução da formação das fases nitretos em função do TM.

Para isso, foram realizadas as moagem para tempos de 5, 20 e 40 h. Mediante um refinamento dos padrões obtidos utilizando o método de Rietveld [57], procurou-se determinar os parâmetros de rede, percentuais relativos de fases cristalinas presentes e também o tamanho médio de cristalito estimados para as fases nitretos presentes nas amostras.

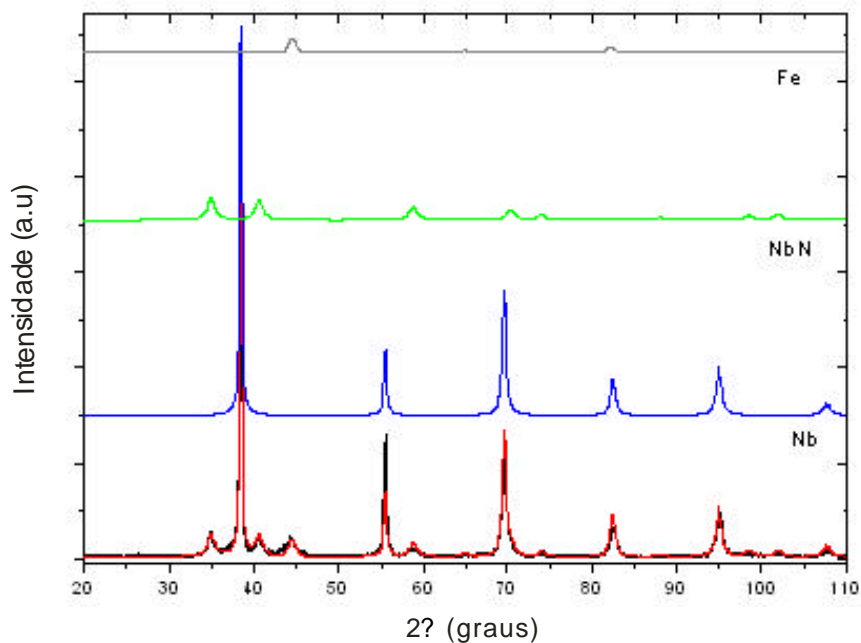


Figura 11 – Difração de raios-X obtido após 5 h de moagem, juntamente com sua simulação pelo método de Rietveld (vermelho), formada pelas fases Nb (azul), NbN (verde) e Fe (cinza).

Na Figura 11 é apresentado o espectro de difração de raios-x para a amostra de pó processada por 5 h, juntamente com sua simulação e com as fases identificadas para esse tempo de moagem.

A análise do padrão apresentado na Figura 11 indica que existem três fases cristalinas presentes no material. Há uma fase formada pelo Nb cristalino (JCPDS 350789), cujo aparecimento já era esperado pelo pequeno tempo de moagem a que a amostra foi submetida, mas existe também uma fase cristalina NbN (JCPDS 741222), que se forma com esse reduzido tempo de moagem. Esta fase, em termos de energia de ativação, tem uma energia menor que as outras fases de nitretos, o que também pode explicar sua formação. Além disso, surge uma contaminação por ferro vinda do meio de moagem, na forma de uma fase cristalina Fe (JCPDS 851410). Os dados estruturais obtidos podem ser vistos na Tabela 6 e eles indicam que as fases Nb, NbN e Fe são nanométricas, sendo que 25% do espectro cristalino está associado à fase NbN, indicando que a formação dessa fase ocorre bem no começo do processo de moagem.

Continuando com a moagem, chegamos à amostra obtida após 20 h de moagem, cujo padrão de difração de raios-x, juntamente com seu ajuste pelo método de Rietveld, é mostrado na Figura 12.

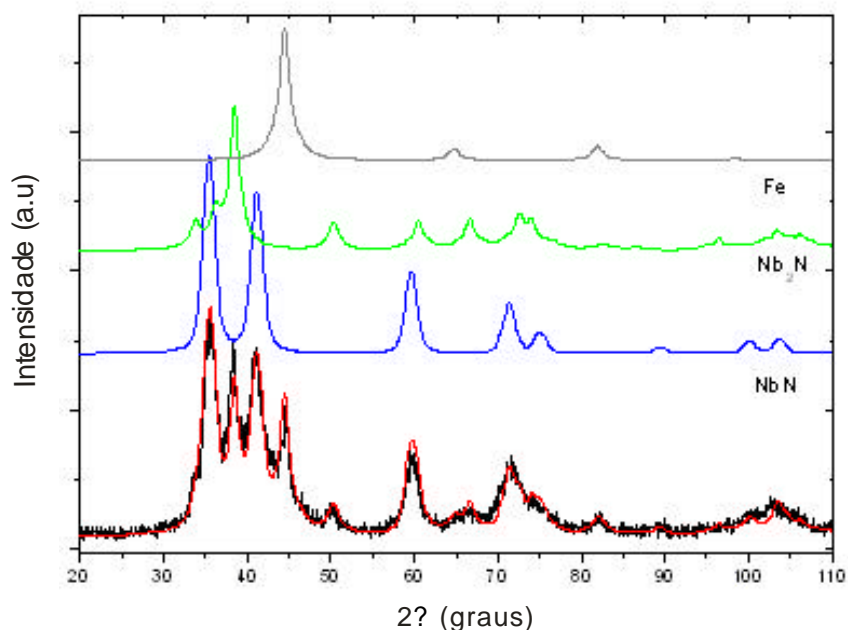


Figura 12 – Padrão de difração de raios-x obtido após 20 hs de moagem, juntamente com sua simulação pelo método de Rietveld (vermelho), formada pelas fases NbN (azul), Nb₂N (verde) e Fe (cinza).

Nesse caso, após 20 h de moagem a fase cristalina Nb já não aparece mais, e surge uma nova fase cristalina presente na amostra, dada pela fase Nb₂N (JCPDS 750952). Além disso, a contaminação por ferro aumentou sensivelmente. Os dados indicam que a fase Nb₂N passa a ser formada depois que a fase NbN é produzida. Uma possível explicação para este fato poderia recair numa eventual falta de nitrogênio no vaso, o que favoreceria a produção da primeira (fase mais pobre em nitrogênio) em relação à última (fase mais rica em nitrogênio). Além disso, não se pode esquecer que o processo de MR ocorre em condições totalmente fora do equilíbrio termodinâmico, o que poderia explicar a obtenção conjunta das duas fases citadas.

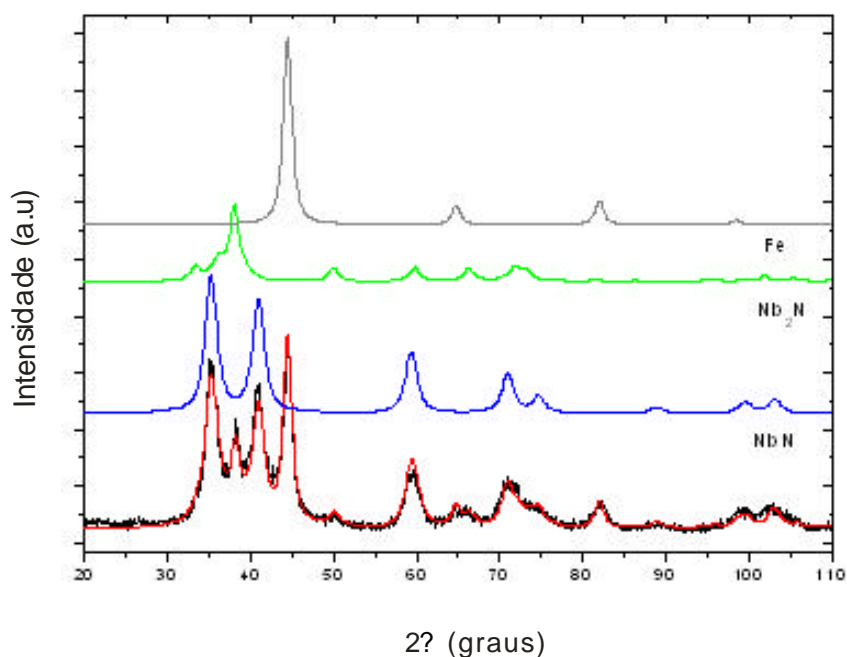


Figura 13 – Padrão de difração de raios-x obtido após 40 h de moagem, juntamente com sua simulação pelo método de Rietveld (vermelho), formada pelas fases NbN (azul), Nb₂N (verde) e Fe (cinza).

Com a continuação do processo de moagem, chega-se a 40 h, e a Figura 13 mostra os dados experimentais obtidos juntamente com o ajuste pelo método de Rietveld para esse tempo de moagem. Nessa figura, e nos dados apresentados na Tabela 8, pode-se observar que a contaminação por ferro aumenta um pouco mais, e seu tamanho médio de cristalito apresenta um crescimento importante, mas o sistema tende a uma estabilidade com relação às quantidades relativas de fases, dentro do erro experimental.

Com relação à fase Nb₂N, nota-se que, enquanto o parâmetro a diminui, c aumenta, de modo que a razão c/a passa de $c/a = 1,603439$ para $c/a = 1,621323$, mas mantendo o volume da célula unitária praticamente constante.

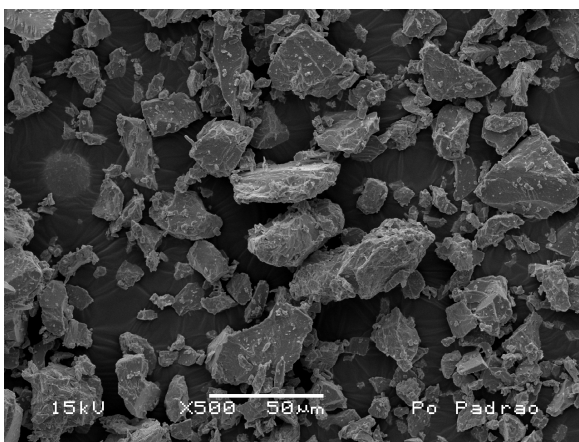
Por outro lado, com relação ao Fe, seu parâmetro de rede praticamente não muda durante a moagem, mas o tamanho médio de cristalito cresce de 20 h para 40 h de moagem, o que explica o aumento das intensidades dos picos relativos a essa fase quando se comparam as Figuras 12 e 13 respectivamente.

Tabela 6 – Dados estruturais obtidos a partir dos padrões de difração de raios-x para as amostras de Nb moído com Tempos de Moagem diferentes.

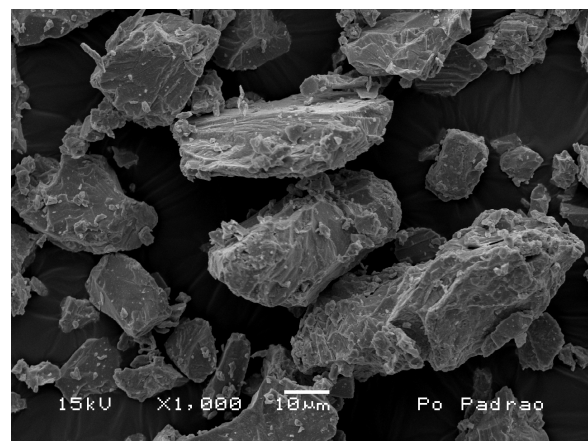
Tempo de Moagem (h)	Fase	Parâmetro de rede (Å)	Percentual de Espectro (%)	Tamanho de Cristalito (Å)
5 h	Nb (JCPDS 350789)	$a = 3,3083$	66	240
	δ -NbN (JCPDS 710162)	$a = 4,4383$	25	85
	α -Fe (JCPDS 870721)	$a = 2,8734$	9	84
20 h	δ -NbN	$a = 4,3846$	44	51
	β -Nb ₂ N (JCPDS 750952)	$a = 3,0609,$ $c = 4,9635$	18	61
	α -Fe	$a = 2,8810$	38	60
40 h	δ -NbN	$a = 4,4000$	42	52
	β -Nb ₂ N	$a = 3,0941,$ $c = 4,9695$	16	62
	α -Fe	$a = 2,8773$	42	75

5.3 – ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS PÓS

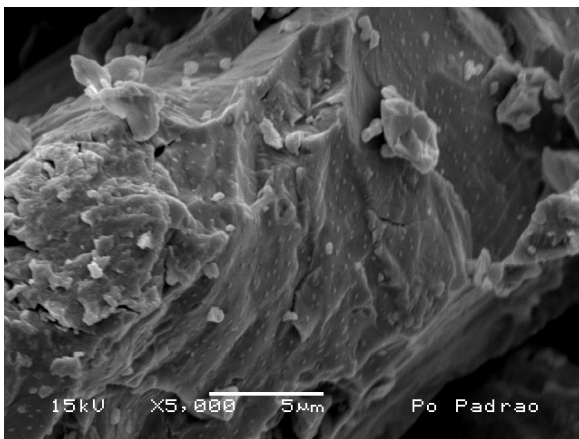
A figura 14 apresenta os resultados da análise morfológica das partículas de Nb puras para diferentes aumentos. Esta figura apresenta imagens com aumentos de a) 500, b) 1000, c) 5000 e d) 10000x, respectivamente.



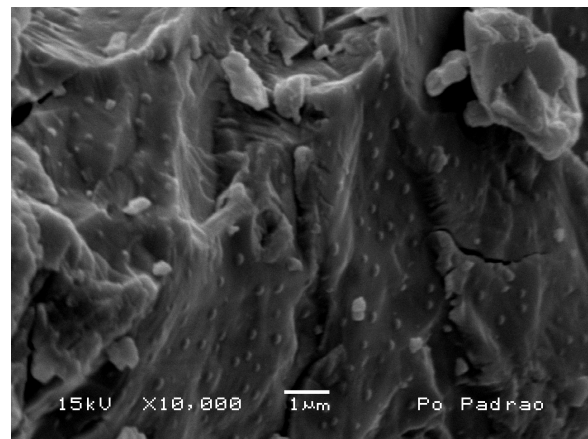
a)



b)



c)

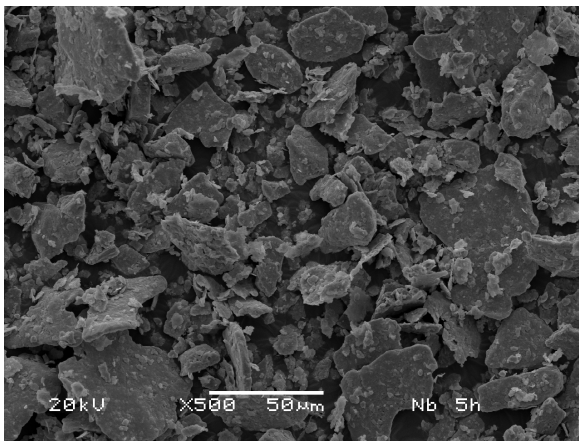


d)

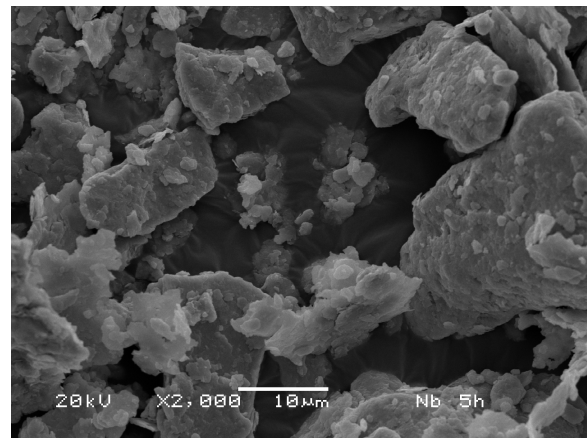
Figura 14 – Análise morfológica do pó de Nb puro utilizado, para aumentos de: a) 500; b) 1000; c) 5000; e d) 10000x, respectivamente.

Na figura 14 (a, b), com aumentos de 500 e 1000x, respectivamente, é possível identificar a existência de partículas de tamanho igual ou abaixo de 50 μm presente na matéria-prima. É possível visualizar também o formato irregular entre as partículas de pó.

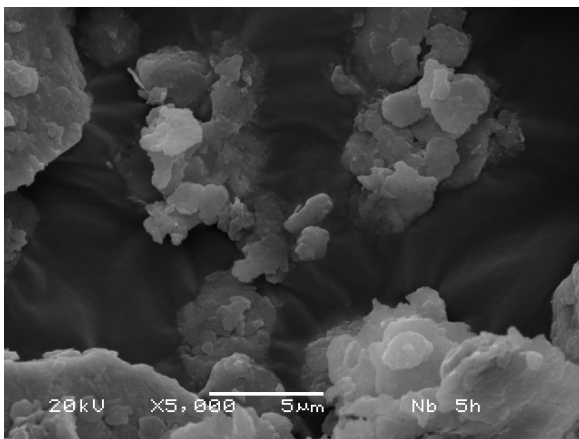
Porém, a figura 14 (c, d), com aumentos de 5000 e 10000x, respectivamente, evidencia a existência de partículas de pó menores aglomeradas em partículas de pó maiores, o que caracteriza a interação eletrostática entre as partículas de pó antes de moer.



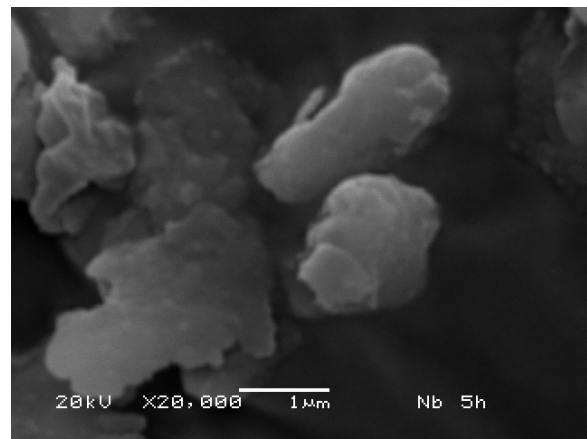
a)



b)



c)

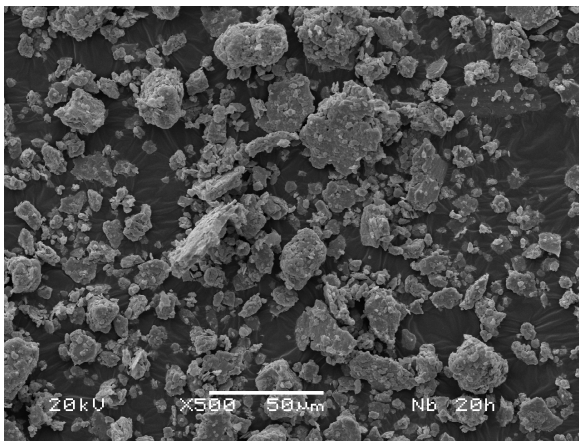


d)

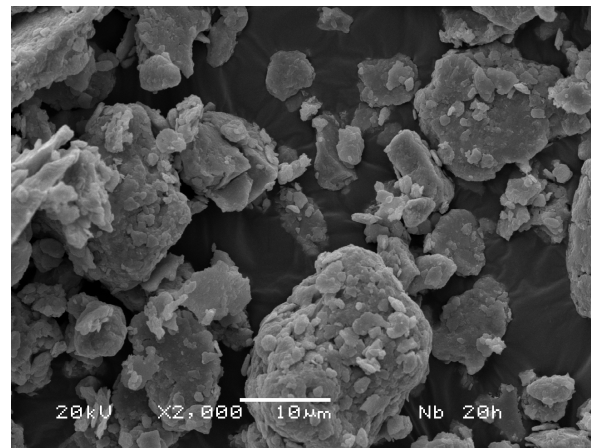
Figura 15 – Análise Morfológica de Pó de NbN com 5h de moagem e aumento de: a) 500; b) 2000; c) 5000; e d) 20000x.

A figura 15 apresenta a análise morfológica dos pós obtidos por MR durante 5h de moagem, para diferentes aumentos. Esta figura apresenta imagens com aumentos de a) 500; b) 2000; c) 5000; e d) 20000x, respectivamente.

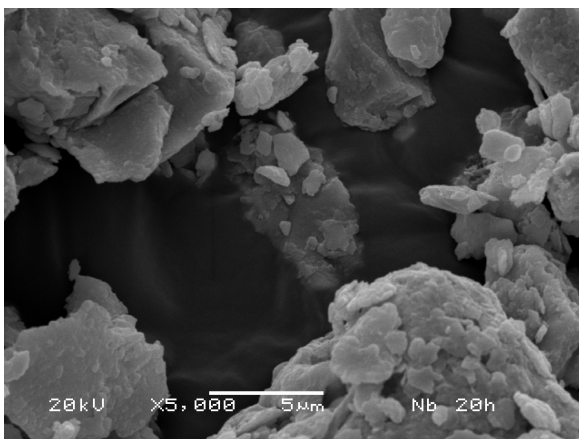
Pode-se observar o achatamento típico das partículas de Nb por deformação plástica indicando o avanço do grau de encruamento das partículas de Nb. Neste caso há uma tendência das partículas mudarem sua forma de irregular para “flakes”.



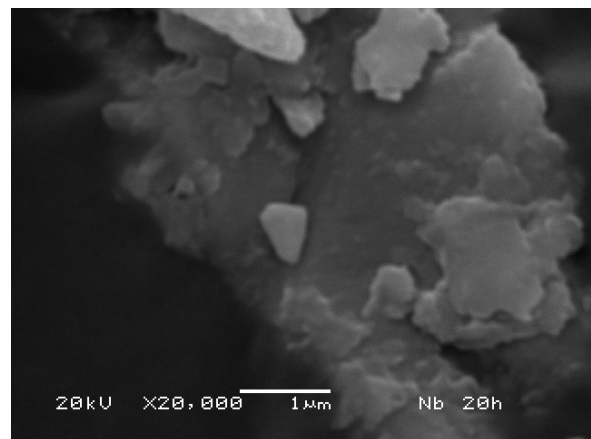
a)



b)



c)



d)

Figura 16 – Análise morfológica de pó de NbN com 20h de moagem e aumento de: a) 500; b) 2000; c) 5000; e d) 20000x, respectivamente.

A figura 16 apresenta a análise morfológica das partículas de NbN obtidas por Moagem Reativa durante 20h de moagem, para diferentes aumentos. Esta figura apresenta imagens com aumentos de a) 500; b) 2000; c) 5000; e d) 20000x, respectivamente.

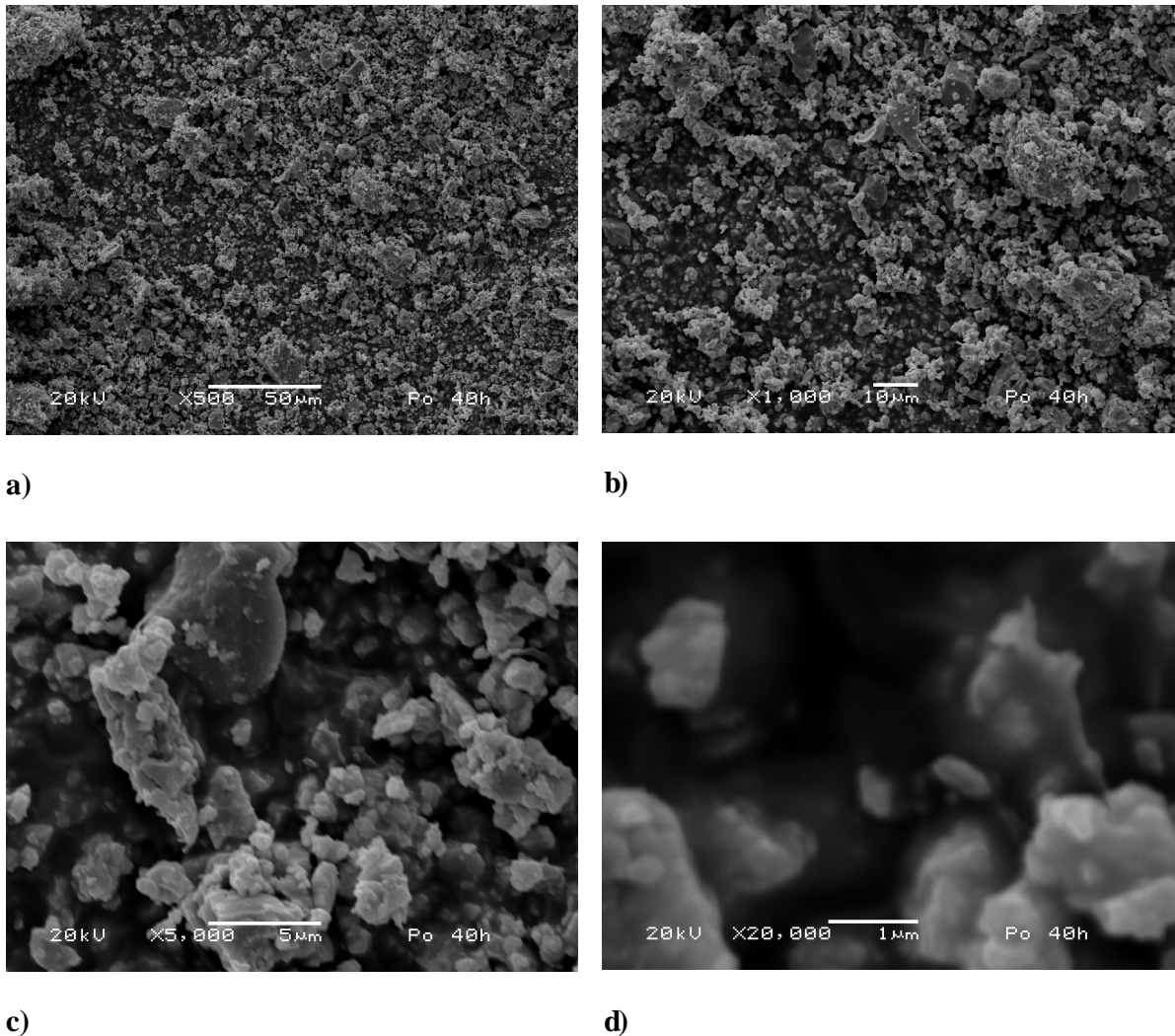


Figura 17 – Análise morfológica de pó de NbN com 40h de moagem e aumento de: a) 500; b) 1000; c) 5000; e d) 20000x, respectivamente.

Na figura 16 (a, b) com aumento de 500 e 2000x, respectivamente, é possível identificar uma grande redução do tamanho de partícula decorrente do estágio avançado de

encruamento e endurecimento das partículas de nióbio associado ainda a formação de fases cerâmicas nitretos, as quais são caracteristicamente frágeis.

Entretanto, na figura 16 (c, d), com aumentos de 5000 e 20000x, respectivamente é evidenciado a presença de partículas nanométricas, em grande quantidade provando assim a eficiência da MR.

A figura 17 apresenta a Análise morfológica das partículas de nitretos obtidas por Moagem Reativa e 40h de moagem, para diferentes aumentos. Esta figura apresenta imagens com aumentos de a) 500; b) 2000; c) 5000; e d) 20000x, respectivamente.

Na figura 17 (a, b), com aumento de 500 e 1000x, respectivamente, é possível identificar que houve grande homogeneização do tamanho de partícula de pó em relação aos tempos de 5 e 20 h de moagem.

Porém, já no caso das figuras 17 (c, d), com aumento de 5000 e 20000x, respectivamente pode-se evidenciar a existência de partículas apresentando tamanhos na faixa de 1 a 5 μm de diâmetro, com a presença de partículas nanométricas aderidas.

6 – CONCLUSÕES

O presente trabalho possibilitou a comprovação da viabilidade de se produzir nitreto de nióbio usando a técnica de MR em um moinho planetário. As conclusões aqui apresentadas têm por objetivo enfatizar os aspectos práticos e aplicativos da técnica em estudo.

O estudo da VM na MR permite concluir que 250 rpm é a melhor VM para a formação de nitretos de nióbio e isto decorre do fato de que a energia de impacto (entre as esferas e pó) é maior, fazendo com que haja uma quebra muito mais rápida das partículas, possibilitando assim superfícies livres de oxidação permitindo que o gás possa reagir mais rapidamente com o Nb.

O estudo da evolução do processo de Moagem Reativa de Alta Energia usando como variável de processo a RBP permite constatar que a melhor relação para a produção do composto estudado é a usada com bolas de 20 mm de diâmetro e com uma quantidade menor de bolas dentro do vaso, resultando em uma menor RBP (60:1), fato este relacionado com uma maior quantidade de espaços vazios dentro do vaso de moagem o que permite uma maior energia de impacto entre as bolas e o pó.

O estudo da evolução do processo de Moagem Reativa usando como variável de processo o tempo de moagem permite constatar a evolução das fases formadas pela reação entre o nitrogênio e o nióbio. Foram obtidas duas fases, a NbN e a Nb₂N. A partir do início de moagem, para o tempo de 5 horas, apenas a fase NbN foi formada. A obtenção da fase Nb₂N, pode estar associada a uma menor oferta de nitrogênio dentro da câmara de moagem, para tempos longos de processo.

Para que este estudo fosse válido foram pesquisadas diversas fases envolvendo o Nb e elementos como: O, C, e o Fe, não tendo sido constatada a formação de nenhum composto óxido, ou carbeto, ou intermetálico, pelo método do Rietveld.

O estudo da morfologia permite comprovar a obtenção de partículas nanométricas para longos tempos de moagem, e também uma maior homogeneização da distribuição do tamanho de partículas da massa de pós, sendo mais evidente em pós com 40 h de moagem.

Na prática a produção de Nitreto de Nióbio por Moagem de Alta Energia Reativa teve grande sucesso, tendo em vista que o objetivo principal deste trabalho foi realizado.

7 - PROPOSIÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo abrangendo uma maior varredura das VM;
- Estudo visando à obtenção do nitreto de nióbio usando outro meio de moagem como bolas a base de Ágata para minimizar contaminações;
- Estudo da RBP visando à produção de nitretos, variando a quantidade de pó de nióbio e não as esferas de moagem;
- Estudos mais refinados dos TM, objetivando uma melhor abrangência dos tempos em relação às fases obtidas;
- Estudo comparativo usando dois gases diferentes para obtenção das fases nitretos como o Nitrogênio e a Amônia;
- Estudo visando quantificar cada uma das fases obtidas pelo processo de MR;

8 – BIBLIOGRAFIA

- [1] Wilkinson, W. D.: **Fabrication of Refractory Metals**, New York - London – Paris, Gordon and Breach Science Publishers, Inc., p. 67, 1970.
- [2] *Metals and Handbook. Powder Metallurgy* V 7, p. 907-940, Tab.7 .1998.
- [3] Benjamin, J.S. **Met. Powders.**, V 45, p 122-127, 1990.
- [4] Suryanarayana, C Ivanov, E Boldyrev, V.V. *The Science and technology of mechanical alloying. Materials Science and Engineering* A 304-306, p 151-158, 2001.
- [5] Suryanarayana, C. *Mechanical Alloying. ASM* Vol 7, p 80- 90, 1990.
- [6] Sam F.H. Synthesis of intermetallics by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering.** A 192/193, p 715-726, 1995.
- [7] J.S.Benjamin; *New Materials by Mechanical Alloying techniques*, Ed. By Artz and L. Shultz, Deutsche Gessellschaft Für Metallkunde, p 3 – 12, 1989.
- [8] Muzart, J. L. R., Batista, V. J., Franco, C. V. and Klein, A. N.: **Proceedings of Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials**, MPIF, v. 3, p. 77-84, 1997.
- [9] *ASM International Handbook Committee, ASM Handbook*, 10th ed, v. 2-4, 1990.
- [10] Graham, R. A., Sutherlin, R. C., Chang, W: *Niobium and niobium alloys in corrosive applications*. In: Proceedings of the International Symposium Niobium 2001, **Niobium Science and Technology**, Orlando, Florida, USA, 2001, p. 337-355, 2002.

- [11] Menon, E. S. K., Mendiratta, M. G., Dimiduk, D. M.: *Oxidation behavior of complex niobium based alloys*. In: Proceedings of the International Symposium Niobium 2001, **Niobium Science and Technology**, Orlando, Florida, USA, 2001, p. 121-145, 2002.
- [12] Fountain, R. W., Mckinsey, C. R.: *Physical and Mechanical Properties of Columbium and Tantalum and Their Alloys*, **Columbium and Tantalum**, ed. Frank T. Sisco e Edward Epremian, Jonh Wiley & Sons, p. 247, 1963.
- [13] Masamichi, M Yamasaki, T. *Preparacion of Nanocrystallyne NbN and (Nb,Al)N Powders by Mechanical Alloyng under Nitrogen Atmosphere*. **Materials Transaction**, Jim V 33, p 839-844, 1992.
- [14] Liu, L. Lu, L. Chen, Y. Qin, Y. Zhang, D.L. *Solid-Gas Reactions Driven by Mechanical Alloying of Niobium and Tantalum in Nitrogen*. **Metallurgical and Materials Transitions**. V 30, p 1097-1100, 1999.
- [15] Kim, K.S. Kum, D. Hamada, S. *Structural evolution during mechanical alloying and annealing of a Nb-25at% Al alloy in nitrogen*. **Journal of Materials Science**. V 35, p 235-239, 2000.
- [16] Radparvar, M. *Superconducting niobium and niobium nitride process for medium-scale integration applications*. **Cryogenics**. v 35, p 535-540, 1995.
- [17]- Räuber, A., *Chemistry and physics of lithium niobate*, **Current topics in materials science**, V. 1, ed. E. Kaldis (Amsterdam: North-Holland, 481-601, 1978.
- [18] Bordui, P. F. R. G. Norwood, C. D. Bird, and G. D. Calvert, "Compositional uniformity in growth and poling of large-diameter lithium niobate crystals," **J. Crystal Growth**, v 113, p 61-68, 1991.
- [19] Nye, J. F. **Physical Properties of Crystals**, Oxford: Oxford, 1985.

- [20] Thirumavalavan, M. S. Sitharaman, S. Ravi, L. Durai, N. L. Jagota, R. C. Narula, and R. Thyagarajan, *Growth of large diameter lithium niobate single crystals by Czochralski method*, **Ferroelectrics** (UK), v 102 p 15-22, 1990.
- [21] Nassau, K. H. J. Levinstein, and G. M. Loiacono, "Ferroelectric lithium niobate I. Growth, domain structure, dislocations and etching," **J. Phys. Chem. Solids**, v 27, p 983-988, 1966,.
- [22] Cochet-Muchy, D. *Growth of piezoelectric crystals by Characterization method*, **Journal de Physique IV** (Colloque), v 4 (C2), p 33-45, 1994.
- [23] Tsukada, T. K. Kakinoki, M. Hozawa, N. Imaishi, K. Shimamura, and T. Fukuda, *Numerical and experimental studies on crack formation in LiNbO₃ single crystal*, **Journal of Crystal Growth**, v 180, p 543-550, 1997.
- [24] Fillit, R.Y. AJ. Perry, J.P. Dodelct, G. Perrier and R. Philippe, in C.O. Roud (ed.), *Characterzacion of Materiais IV*, **Journal of Crystal Growth**, New York, , pp. 1-8, 1991.
- [25] Yan, X.Y. Fray, D.J. *Production of Niobium Powder by Direct Electrochemical Reduction of solid Nb₂O₅ in a Eutectic CaCl₂-NaCl Melt*. **Metallurgical and Materials Transitions B**. v 33, B p 685-693, 2002.
- [26] Callister Jr., W. D.: **Materials Science and Engineering: An Introduction**, 5th ed, 2000.
- [27] Le Caer G. and J.M. Dubois, *Characterzacion of Materiais IV* **J. Phys. E**., 12, 1083, 1979.
- [28] Chattopadhyay, S.S. Pabi, S.K. Manna, I. *A Metastable allotropic transformation in NbN induced by planetary ball milling*. **Materials Science and Engineering**. v 304, p 424-428, 2001.

[29] Yeh, C.L. Chung, H.C. *Synthesis of niobium carbonitride by self-propagation combustion of Nb-C system in nitrogen.* **Ceramics International** v 31, p1031-1039, 2005.

[30] Amriou, T. Bouhafs, B. Aourang, H. khelifa, S. Bresson, S. Mathieu, C. *FP_LAPW investigations of electronic structure and bonding mechanism of NbC and NbN Compounds.* **Physica B.** v 325, p 43-56, 2003.

[31] Boffa, V. Gambardella, U. Marotta, V. Moreno, A. Murtas, F. Orlando, S. Parisi, G.P. *NbN Superconducting thin films grow by pulsed laser ablation.* **Applied Surface Science.** v 106, p 361-364, 1996.

[32] Hiroyuki, A. Yoshizawa, K. Oke, R. Fujimaki, A. e Hayakawa, H. *Overdamped NbN junctions with NbN_x barriers formed by plasma nitridation.* **Applied Superconductivity.** v 5, p 319-325, 1998.

[33] Randolph E. Horwitz, S.B. Earl, Q. Skelton, F. Donovan, E..P. Chrisey, D.B. *Metastable Nitride Synthesis by pulsed laser deposition: A New phase in the NbN_x System.* **Journal of Solid State Chemistry.** v 117, p 294-299, 1995.

[34] Christos C. Agrafiotis; Jan A. Puszynski; Vladimir Hlavacek. *Effect of Metal Particle Morphology on the Combustion of Refractory Metals in Nitrogen* **Ceramics International,** v 30, p. 733-743, 2004.

[35] *Metals and Handbooks. Alloy Phase Diagram* v 3, p 614-615, 1990.

[36] Angelkort, C; Lewalter, H; Warbichler, P; Hofer, F; Bock, W, Kolbersen, B.O. *Formation of niobium nitride by rapid thermal processing.* **Spectrochimica Acta Part.** v 57, p 2077-2089, 2001.

- [37] Andrievski, R.A. Anisimova, I.A. Anisimov, V.P. Makarov, V.P. Papova, V.P. *Grain size and recrystallization of TiN, ZrN, NbN, and CrN alloyed and multilayer films. Thin solid Films.* V 261, p 83-86, 1995.
- [38] Han, Z. Hu, X. Tian, J. Li, G. Mingyuan, G. *Magnetron sputtered NbN thin films and mechanical properties. Surface and Coatings Technology.* v 179, p 188-192, 2005.
- [39] Petra, A. Ritala, M Arstila, K Keinonen, J Leskelä, M. *The grow and diffusion barrier properties of atomic layer deposited NbN_x thin films. Thin solid Films.* v 491, p 235-241, 2005.
- [40] Havey, K.S. Zabinski, J.S. Walck, S.D. *The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered NbN thin films. Thin solid Films.* v 303, p 238-245, 1999.
- [41] Benkahoul, M Martines, E. Karimi, A. Sanjinés, R. Levy, F. *Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal NbN_x thin films. Surface and Coatings Technology.* v 180-181, p 178-183, 2004.
- [42] Junhua Xu, Masao Kamiko, Yaomin Zhou, and Ryoichi Yamamoto. *Superhardness effects of heterostructure NbN/TaN nanostructured multilayers Thin solid Films.* p 7-22, 2001.
- [43] Delaet, B. Villegier, J.C. Escoffier, W. Thomassin, J.L. Feautrier, P. Wang, I. Renaud-Gound, P. Poizat, J.P. *Fabrication and characterization of ultra-thin NbN hot electron bolometer for near infrared single photon detection. Nuclear Instruments & Methods in physics Research.* v 520, p 541-543, 2000.
- [44] Berger, R. Langauer, W. Etmayer, P. *The γ -Nb₄N_{3+x} \rightarrow δ -NbN_{1-x} phase transition. Journal of alloys and Compounds* v 259, p L9 – L13, 1997.

[45] Lengauer, W. Bohn, M. Wolleins, B. e Lisak, K. *Phase Reactions in the Nb-N Sistem Below 1400° C*, **Acta Metallurgica Inc Published by Elsevier Science Ltda.** v 48, p 2633-2638, 2000.

[46] Hübler, R. Cozza, A. Marcondes, T.L. Souza, R.B. Fiori, F.F. *Wear and corrosion protection of 316-L femoral implants by deposition of thin films.* **Surface and Coatings technology.** v 142 – 144, p 1078 – 1083, 2001.

[47] Pickett, W.E. Ethridge, E.C. Erwin, C. *Niobium Nitride: Satability and integrity of the “NbO phase”.* **Solid State Communication** v 100, p 691-693, 1996.

[48] Zhitomirsky V. *Weiss Structure and mechanical properties of vacuum arc-deposited NbN coatings.* **Thin Solid Films**, v 326, Issues 1-2, 4, August, p 134-142, 1998.

[49] Poliakov, V. P. “**Introdução á Termodinâmica dos Materiais**” Editora UFPR. p 13-115, 2005.

[50] D. D. Bacon, A. T. English, S. Nakahara, F. G. Peters, H. Schreiber, W. R. Sinclair, and R. B. van Dover. *Properties of NbN thin films deposited on ambient temperature substrates* **Solid State Communication**, v 3, p 112-115,1983.

[51] Castellann. G. “Fundamentos da Fisico Quimica” v 8, Ed Atica, p 120 – 186, 1985.

[52] Barin, I, **Thermochemical data of Pure Substances**, v 1, e 2 p 1010 a 1029, 1979.

[53] Murakimi, T. Komatsu, M Kitahara, A Kawahara, M Takahashi, Y Ono, Y. *Mechanical properties of spark plasma sintered Nb-Al compacts strengthened by dispersions of Nb₂N phase and additions of Mo and W.* **Intermetallics** v 7, p 731-739, 1999.

[54] Rodriguez, C.A.D. Ligas manocrystalinas a base de alumínio obtidas por Moagem de Alta Energia. **Dissertação de Mestrado UFSCAR**, p 11-15, 1998.

[55] Volski K, Caer L. *Influence of milling conditions on the Fe-Al intermetallic formation by mechanical alloying*. **Materials Science and Engineering V** 207, p 97-104, 1996.

[56] Froes F.H. Surynarayana, C. Russell.K, Li, C.G. *Synthesis of intermetallics by mechanical alloying*. **Materials Science and Engineering**. A 192/193, p 612-623, 1995.

[57] YOUNG, R. A.; SHAKTHIVEL, A.; MOSS, T. S.; PAIVA-SANTOS, C. O, **J. Appl. Cryst.** 28, 366-367, 1995.

[58] Hulfman G.P. and R.M. Fisher, **J. App. Phys.**, 38, 735, 1967.

[59] Sumiyama, K. Y. Hirose and Y. Nakamura, **J. Phys.** V., 59 2963 – 2966, 1990.

[60] Meyers, M. A., Chawla, K. K.: **Princípios de Metalurgia Física**, Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo – SP, Brasil, p. 290, 1982.

[61] Reed-Hill, R. E.: **Princípios de Metalurgia Física**, 2ª ed., Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1983.