

EVOLUÇÃO DA FRAÇÃO DE FERRO NA OBTENÇÃO DE PÓS DE CARBETO DE NIÓBIO VIA MOINHO DE BOLAS E VASO DE AÇO

Thalys Damian Menezes
Kleber Daum Machado
Silvio Francisco Brunatto

Grupo de Tecnologia de Fabricação Assistida por Plasma e Metalurgia do Pó (DEMEC), Universidade Federal do Paraná, 81531-990, Curitiba, PR, Brasil

Resumo. Neste trabalho procurou-se avaliar a evolução da fração de ferro na obtenção de pós de carbetos de nióbio e suas diferentes fases por moagem de alta energia, utilizando-se um moinho planetário com componentes de moagem de aço temperado. Para tanto utilizou-se como matéria-prima pós de nióbio e grafita comercial. Como parâmetros de moagem foram usados uma relação pó:bola de 1:51, velocidade de moagem de 250 rpm, diâmetro de bolas de 20 mm e uma quantidade de 5 bolas por vaso de moagem. A moagem sob atmosfera de argônio foi realizada para tempos de 5, 10, 20 e 40 horas. As amostras dos pós obtidos foram caracterizadas pela técnica de Difração de Raios X, sendo que a quantificação das fases obtidas foi realizada empregando-se o método de Rietveld. Os resultados indicaram que ao final das 40 h todo o nióbio foi consumido, comprovando que a reação foi bem sucedida. A contaminação por ferro foi crescente, nas porcentagens de 8%, 17%, 23% e 27%, para as amostras de 5, 10, 20 e 40 h, respectivamente. Essa contaminação foi devido ao ferro liberado pelas bolas de moagem, cujo desgaste é intensificado à medida que as fases carbetos de nióbio são formadas em maiores quantidades, ao longo dos tempos de moagem estudados. A formação da fase Nb_6C_5 evoluiu de maneira significativa ao longo do processo, tendo sido estimadas quantidades de 43, 61, 60 e 73% para tempos de 5, 10, 20 e 40 horas, respectivamente, finalizando a moagem. Ao menos para as condições aqui estudadas, pode-se concluir também que não é possível a produção de uma fase de carbetos de nióbio com baixa quantidade de impureza, pois sendo esta fase muito dura, acaba provocando forte desgaste dos componentes de moagem a base de ferro e, assim, a contaminação do pó produzido.

Palavras chave: Pó de carbetos de nióbio. Contaminação por ferro. Moinho de bolas planetário. Moagem reativa.

1. INTRODUÇÃO

A moagem de alta energia (MAE), ou técnica de obtenção de ligas por processo mecânico (*mechanical alloying*), é uma técnica simples e útil para sintetizar fases previstas no equilíbrio ou fora do equilíbrio, a partir da mistura de pós-elementares. A principal vantagem da MAE é ser um processo econômico e com importantes vantagens técnicas, como a síntese de ligas que não são usualmente obtidas por outras técnicas. Em especial, temos o caso de obtenção de pseudo-ligas, a partir de componentes imiscíveis, já que o processamento dos materiais ocorre no estado sólido e, devido ao mecanismo de moagem, não sofre as limitações impostas no processamento por fusão (Wilkinson, 1970).

Historicamente, a moagem de alta energia foi inventada como um método para a fabricação de ligas de níquel endurecidas por dispersão de fases óxidos ou, detalhadamente, para combinar as vantagens do endurecimento por precipitação e por dispersão de óxidos em diversas superligas de níquel e ferro (Benjamin, 1990). Estas primeiras pesquisas foram desenvolvidas no final dos anos 60, pela empresa *International Níquel Company – INCO*. A formação de uma fase amorfa por moagem mecânica de um composto intermetálico de ítrio e cobalto em 1981 (Suryanarayana et al., 2001) e misturas de pós-elementares de nióbio e níquel por moagem com bolas (Sam, 1995) tornou a MAE reconhecida como uma técnica com potencial para processar materiais fora do equilíbrio. Desde meados dos anos 80, diversas pesquisas foram feitas para sintetizar uma variedade de fases estáveis ou metaestáveis incluindo soluções sólidas supersaturadas, fases intermediárias cristalinas, quase cristalinas e fases amorfas.

Com o andamento das pesquisas, foi revelado que a MAE ainda poderia ser usada para induzir reações químicas à temperatura ambiente ou às temperaturas bem menores do que as usualmente necessárias (Suryanarayana et al., 2001). Este processo foi chamado de Moagem Reativa (MR), tendo como principal característica a obtenção de materiais com propriedades superficiais, relacionadas à corrosão e ao desgaste dos componentes, otimizadas.

Os primeiros trabalhos científicos envolvendo a MR na fabricação de componentes mecânicos apareceram para fins de uso na indústria aeroespacial, aeronaval e petroquímica (Benjamin, 1989). Estudos recentes têm sido direcionados buscando elucidar os mecanismos responsáveis pela reação do pó com o meio de moagem, recorrendo-se às técnicas modernas de análise como a difração de raios X (DRX) e a microscopia eletrônica de varredura (Suryanarayana et al., 2001).

Atualmente, a MR vem sendo utilizada em escala industrial em todo o mundo, seja em metais, cerâmicos, polímeros

ou materiais compósitos. A obtenção de pós cerâmicos através da MR, utilizando moinhos planetários, aliada ao baixo custo de processamento do material, tem-se refletido no aumento da utilização desses pós na fabricação de componentes pelo processo da metalurgia do pó (Benjamin, 1989).

Assim sendo, a obtenção de pós de elevada pureza tende a ser um importante diferencial no desenvolvimento e domínio da técnica de fabricação de pós por moagem de alta energia. Neste trabalho, os primeiros resultados visando avaliar a evolução da fração de ferro, na forma de partículas contaminantes, na obtenção de pós de carbetos de nióbio e suas diferentes fases por moagem de alta energia, utilizando-se um moinho planetário com componentes de moagem de aço temperado, são apresentados.

2. O NIÓBIO E SEUS CARBETOS

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 (Nye, 1985). A ocorrência de nióbio na natureza está associada aos pegmatitos, sob a forma de colômbita-tantalita, ou associada a carbonatitos maciços e alcalinos, constituindo-se no mineral pirocloro.

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. 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 (ASM Handbook, 1990).

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. Com as descobertas de significativas reservas de pirocloro, com destaque para aquelas de Araxá-MG, no Brasil 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 (ASM Handbook, 1990). O Brasil é, hoje, o país detentor das maiores reservas mundiais deste importante mineral e, conseqüentemente, deste metal.

Nos aços-microligados, mesmo com um reduzido consumo específico (cerca de 400 g de Fe-Nb por tonelada de aço), o nióbio confere ao produto características de alta resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade. Nos aços inoxidáveis a sua importância consiste em neutralizar o efeito do carbono e do nitrogênio, afastando assim o risco de corrosão intergranular e a conseqüente sensibilização do aço (Yan e Fray, 2002; ASM Handbook, 1990). O perfil do consumo de nióbio distribui-se em:

- 75%, fabricação de aços-microligados (sob a forma de ferro-nióbio);
- 12%, fabricação de aços inoxidáveis resistentes ao calor, também sob a forma de ferro-nióbio;
- 10%, produção de superligas na forma de óxido de nióbio;
- 3%, outros usos na forma de óxido de nióbio (Fountain e McKinsey, 1963).

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 (Yan e Fray, 2002). A distribuição, segundo os mercados consumidores de Fe-Nb em aços, é de 29% em tubos, 28% em estruturais, 25% em automotivos, 10% em autopeças e 8% em outros, sendo a demanda influenciada pela concorrência tecnológica dos metais alternativos como titânio e o vanádio (Menon, et al. 2002).

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. Sua combinação com elementos intersticiais resulta em perdas da ductilidade em temperatura ambiente (ASM Handbook, 1990). 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 encruamento a frio em temperaturas elevadas (Thirumavalavan et al., 1990).

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 (Callister, 2000; ASM Handbook, 1990).

2.1. 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 92,9064g e densidade a 20 °C de 8,57 g/cm³ (Le Caer e Dubois, 1979; ASM Handbook, 1990). 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 superiores a 200 °C e tem a propriedade da supercondutividade em temperaturas inferiores a -264° C. 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 conferem ao nióbio o *status* de metal refratário (Le Caer e Dubois, 1979; ASM Handbook, 1990). 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 $7,66 \times 10^6$ S/m, relativamente baixa se comparada à condutividade do cobre de $5,98 \times 10^7$ S/m (Le Caer e Dubois, 1979; ASM Handbook, 1990).

O nióbio possui de moderada à alta resistência à corrosão na maioria dos meios aquosos, os quais são, em geral, considerados como sendo altamente corrosivos. Como exemplos incluem-se os ácidos minerais diluídos, ácidos orgânicos e líquidos orgânicos. Exceção é feita quando presente em meios alcalinos 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 também à corrosão por certos metais líquidos, particularmente o metal lítio e liga de sódio - potássio, em altas temperaturas (900 a 1010 °C) (Nye, 1985).

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) (Menon, et al. 2002; ASM Handbook, 1990). O nióbio apresenta dureza de 80 HV no estado recozido. Seu coeficiente de Poisson na temperatura de 25 °C é de 0,38. Seu expoente de encruamento é de 0,24, sendo similar à de 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 (ASM Handbook, 1990).

Existem vários métodos de fabricação de ligas de nióbio. Na prática de formação de liga, a técnica de sinterização em fornos de alto vácuo, via metalurgia do pó, pode ser utilizada eficazmente. A técnica de fusão a arco de eletrodos 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) (Menon, et al. 2002). Para fins de recristalização, recomendam-se temperaturas que podem variar entre 900 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. 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 (Wilkinson, 1970; ASM Handbook, 1990).

2.2. Diagrama de equilíbrio de fases Nb-C: Carbetos de nióbio

A Figura 1, ilustra o diagrama de fases do sistema Nb-C, apresentado por Kimura e Sasaki (1961). Este diagrama permite identificar as diversas fases de equilíbrio do sistema carbono e nióbio. Diagrama semelhante foi obtido por Huang e Selleby (1997) e apresentado por Okamoto e Massalski (1998), como revisão. O diagrama é composto, praticamente, de 4 fases: a fase α , a fase β , a fase γ e grafite, sendo que as mesmas coexistem em para diversas faixas de temperaturas e composições.

A fase α (Nb) é uma solução sólida de nióbio e apresenta estrutura cúbica de corpo centrado. A curva de solubilidade de carbono nesta fase tem sua porcentagem máxima em átomos de carbono de, aproximadamente, 6% C a 2340°C. Para o Nb puro (0 at.% C), e elevando a temperatura, temos o ponto de fusão do nióbio puro, 2469 °C. Para uma grande faixa de composições e temperaturas, entre 6 e 35% e 700 e 2340 °C, tem-se a as β e α , já que os átomos de carbono começam a entrar na matriz de nióbio, mas não são completamente nela alocados.

A fase β - Nb₂C é uma solução sólida de Nb₂C e apresenta estrutura hexagonal. As fases α e β , quando coexistem em equilíbrio, no aquecimento, sofrem uma reação eutética ($\beta + \alpha \leftrightarrow L$), a aproximadamente 10% C em átomos e 2340 °C. A fase β ainda sofre uma transformação peritética ($\beta \leftrightarrow \gamma + L$), próximo a 32% C e 3007°C, originando a fase γ juntamente com a fase líquida. Esta transformação não é congruente, pois há alteração na composição química da nova fase.

A fase γ - NbC apresenta uma solução sólida de NbC, apresentando uma estrutura cristalina próxima a estrutura do sal cloreto de sódio, isto é, cúbica de corpo centrado. O ponto de fusão da fase se dá, aproximadamente, para 48% C e 3628°C. O diagrama aponta ainda que, para composições com mais de 50% C, o carbono atinge o limite de solubilidade na forma sólida para qualquer temperatura, e passa a não ser mais absorvido completamente pela matriz de nióbio. A partir deste ponto então, passamos a ter duas fases presentes, a fase γ e a fase grafite. Ambas as fases, ao coexistirem, sofrem transformação eutética ($\gamma + \text{grafite} \leftrightarrow L$), no aquecimento, entre 63 e 64% C a 3298°C.

Smith et al. (1987) apresentaram uma revisão do diagrama de fases do sistema Nb-C, cujo detalhe estratificado em

cortes para a faixa de composições entre 20 e 60 at.% C é igualmente apresentado na Figura 1. Segundo esses autores, a existência de dois carbeto de nióbio é bem definida e ambos apresentam homogeneidade em suas propriedades químicas e físicas, por isso são chamados de fases. A fase com menor quantidade em átomos de carbono, Nb_2C , existe em duas formas, com composição variando entre as faixas de temperatura de 2450°C, região rica em carbono, até 2530 °C, região rica em nióbio. A fase Nb_2C sofre transformação peritética próximo a 3080 °C. A fase NbC_{1-x} se funde próximo a 3600 °C e, ao ser resfriada abaixo de 1050 °C, sofre uma transformação congruente para uma estrutura ordenada e organizada com estequiometria Nb_6C_5 . Logo, a fase NbC_{1-x} não pode coexistir em equilíbrio abaixo de 1050 °C. Os autores ainda apontam para a existência da fase Nb_4C_{3-x} , porém esta fase não apresenta ainda estabilidade comprovada. Abaixo de 1500°C a solubilidade do carbono no nióbio é reduzida e atinge um máximo de 5,7 at.% C a 2340°C. O sistema apresentado por Smith et al. (1987) ainda inclui uma transformação eutética rica em nióbio, a 10,5 at.% C e 2340 °C (aqui não mostrada) e uma transformação eutética rica em carbono, a 60 at.% C e 3300 °C.

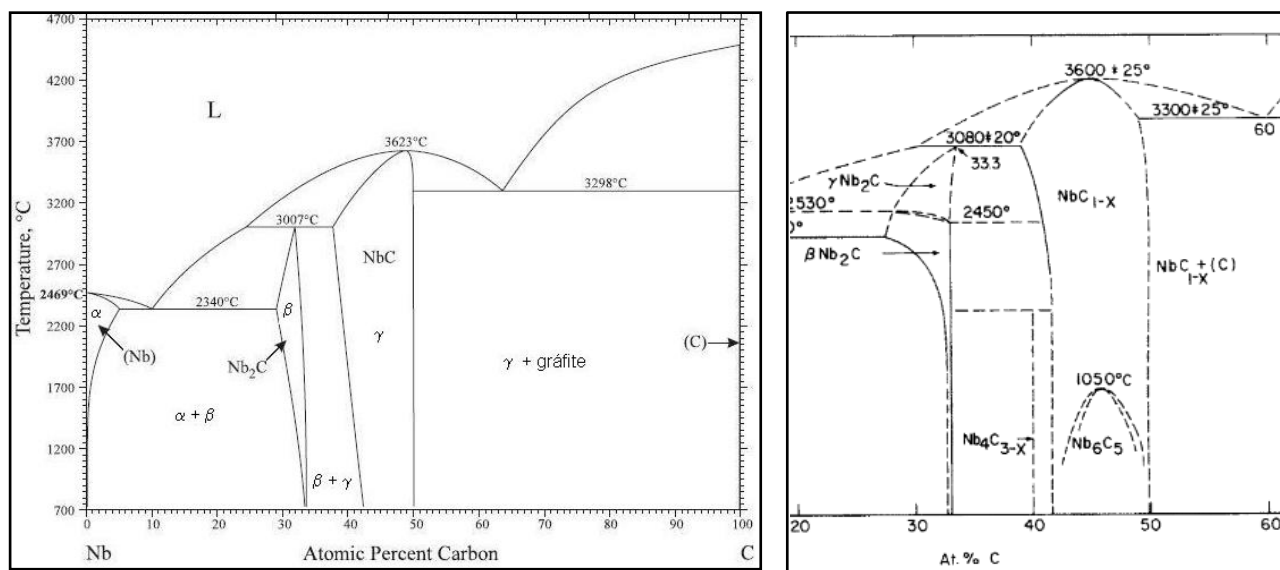


Figura 1. Diagrama de fases do sistema Nb + C (Kimura e Sasaki, 1961) e detalhe em corte para a faixa de composições entre 20 e 60 at.% C (Smith et al., 1987)

2.3. Obtenção de carbeto de nióbio por *mechanical alloying*

Ferreira (2001), em sua tese de mestrado, investigou o processamento e as propriedades mecânicas e tribológicas do composto cerâmico $Al_2O_3 - NbC$ com o objetivo de desenvolver um compósito cerâmico com melhores propriedades do que a alumina pura.

Acchar e Sedagães (2007) estudou a possibilidade de se aprimorar algumas propriedades mecânicas da alumina, como dureza e resistência a ruptura, ao reagir-la, por moagem de alta energia, com carbetos de nióbio. Realizou a moagem em um moinho planetário, com 30% wt. NbC, por 4 horas. Após a moagem, realizou a compactação e sinterização do pó obtido a 30 MPa e 1650 °C, em atmosfera de argônio. Os testes de dureza e resistência indicaram que a alumina reforçada com NbC resulta em um compósito com propriedades mecânicas comparáveis às da alumina reforçada com WC ou TiC.

Hussain et al. (2008) estudou a formação do carbetos de nióbio por moagem de alta energia, utilizando pós elementares e cobre, nióbio e carbono com elevada pureza, 1% em volume de n-heptano como lubrificante e um moinho planetário. Adotou ainda a velocidade de 400 rpm e relação pó bola de 1:10. A moagem foi realizada em atmosfera de argônio em dois passos. No primeiro, moeu-se cobre e grafite por 10 horas. Depois se adicionou o pó de nióbio e a moagem procedeu nos tempos de 15, 31, 42 e 54 horas. Analisou as amostras por DRX e verificou que não houve formação do NbC durante o processo de moagem a temperatura ambiente. O NbC se formou apenas após tratamento térmico a 900 °C. Este resultado respeitou o diagrama Nb-C, pois segundo Smith et al. (1987) a fase NbC não existe abaixo de 1050 °C, dando lugar ao Nb_6C_5 .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas usadas para a realização do presente estudo foram o pó de nióbio comercial fornecido pela CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração e grafita comercial. A distribuição de tamanho de partícula do pó de nióbio é inferior a 44 μ (325 MESH), apresentando grau de pureza de 99,8%. O equipamento usado foi um moinho planetário de bolas tendo sido usados simultaneamente 2 vasos de aço ao cromo com volume de $2,5 \times 10^{-4} m^3$. Em todos os experimentos, um dos vasos foi preparado com a carga de moagem e o outro foi mantido vazio durante todo

o processo, sendo este último usado apenas para fins de balanceamento do moinho. No vaso útil, foram usadas 5 esferas de diâmetro aproximado de 20 mm, fabricadas a partir de aço ao cromo temperado e revenido. As relações mássicas para definição das quantidades utilizadas na moagem foram obtidas de acordo com o peso atômico dos elementos em questão e foram baseadas no composto do sistema Nb-C que tem maior tendência a se formar na reação, isto é, o Nb_2C (ou fase β). Para este composto temos uma relação atômica de 66,6% Nb e 33,3% C, de acordo com a Eq. (1), abaixo:



As massas molares de carbono e nióbio são, respectivamente, 12,0 e 92,9 g mol⁻¹. Com uma simples relação entre massas molares obtêm-se as massas do carbono e do nióbio que devem ser usadas para satisfazer a Eq. (1), respectivamente, $m_C = 12,01g$ e $m_{Nb} = 185,82g$, neste caso. A porcentagem em peso de carbono e nióbio é dada pelas Eq. (2) e (3), respectivamente:

$$\%C = \frac{m_C}{(m_C + m_{Nb})} \times 100 \quad (2)$$

$$\%Nb = \frac{m_{Nb}}{(m_C + m_{Nb})} \times 100 \quad (3)$$

Os termos %C e %Nb designam, respectivamente, as porcentagens de carbono (grafita) e nióbio na massa total. Substituindo os valores das massas nas Eq. 2 e 3 encontra-se: %C = 6,07% e %Nb = 93,93%. Como se determinou utilizar-se uma massa total de 3,00 g, tem-se então as massas utilizadas para moagem, que são 0,1821g de carbono e 2,8178g de nióbio. Assim, o conteúdo dos vasos ficou resumido a 152,77 g relativo às bolas e 3,00 g de pós.

Como apresentado na Figura 2(a, b), a Variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) para os compostos de nióbio + carbono /+ nitrogênio /+ ferro (Fig. 2a) e nióbio + oxigênio (Fig. 2b) nos mostra uma tendência à formação preferencial de óxidos antes da formação do carbetos de nióbio. Isto quer dizer que, caso uma atmosfera protetora nos vasos de moagem durante processamento da mistura de pós inicial não seja garantida, o nióbio será consumido até que se acabe o oxigênio do pote, com a formação de, primeiramente, Nb_2O_5 e depois NbO_2 antes dos compostos de interesse, Nb_xC_y . De posse desse conhecimento, da Termodinâmica dos Sólidos, foi escolhido utilizar um gás nobre como atmosfera de moagem, no caso o Argônio, para todos os experimentos aqui planejados, o qual sendo um gás inerte, não reagirá como nenhum componente da reação e substituirá todo o oxigênio presente no vaso, possibilitando que a reação que desejamos ocorra.

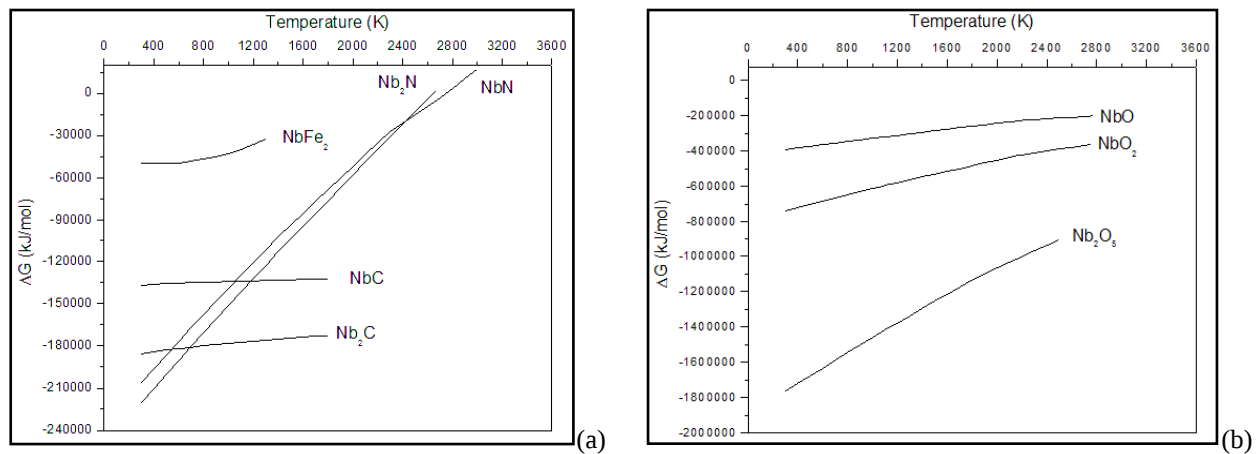


Figura 2. Gráfico ilustrando as curvas de ΔG em função da temperatura para diferentes compostos de nióbio com: a) C e N (fases carbeto e nitreto); e b) O (fases óxidos) (Barin, 1979)

Por fim, as amostras dos pós obtidos foram caracterizadas pela técnica de DRX, sendo que a quantificação das fases obtidas foi realizada empregando-se o método de Rietveld. Para a obtenção dos padrões de difração das amostras de pós produzidas foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu, modelo D7000, disponível no LORXI (Laboratório de Ótica de Raios X e Instrumentação) do Departamento de Física da UPFR. As medidas de DRX foram executadas utilizando-se a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), na geometria θ - 2θ com varredura em 2θ na faixa de 30 a 100°.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3(a-d) mostra os resultados da DRX das amostras das misturas de pós processadas para os tempos de 5, 10, 20 e 40 h de moagem, respectivamente, com as respectivas quantificações das fases obtidas via o método Rietveld. Os

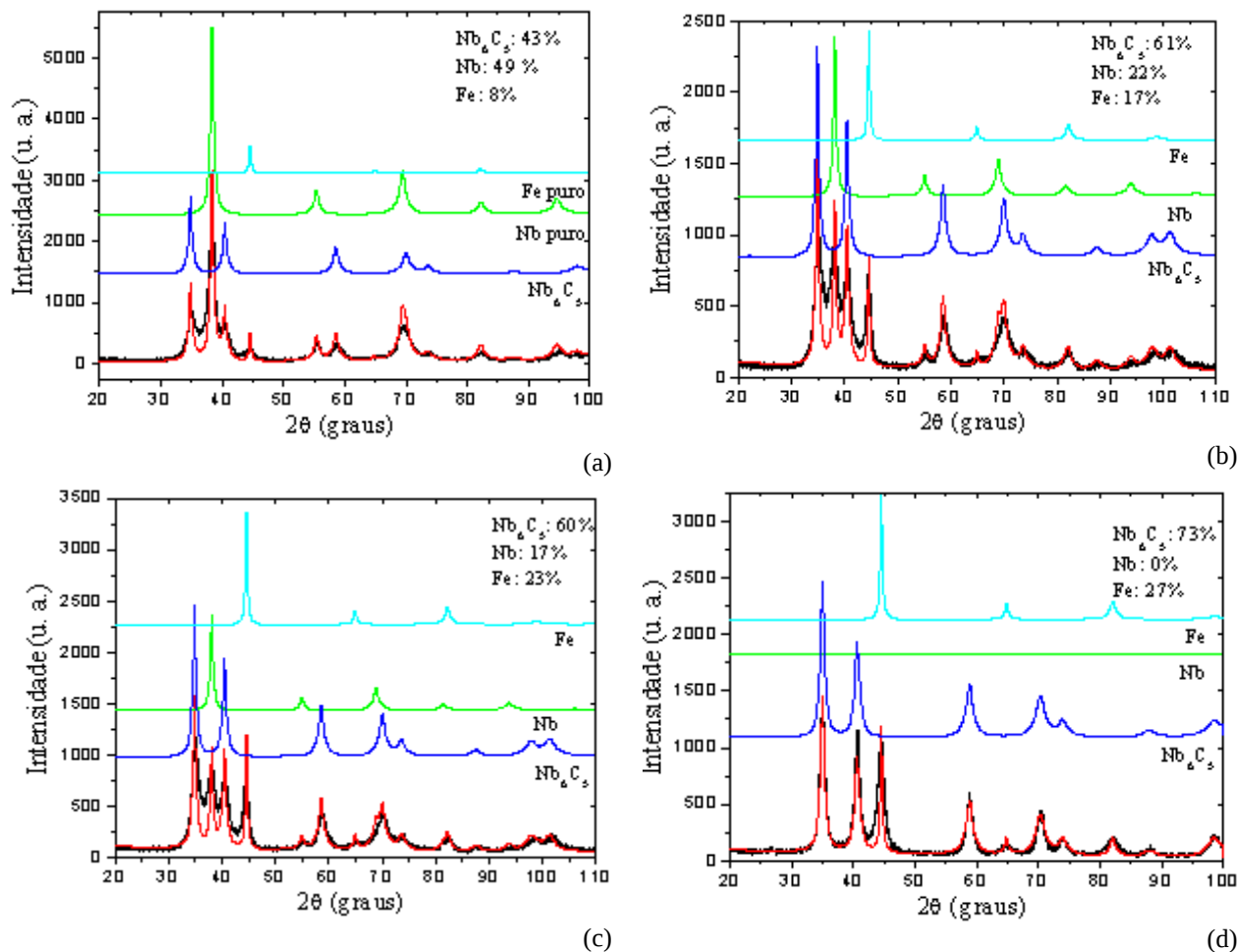


Figura 3. Padrões de DRX das amostras de pós obtidas para tempos de moagem de: a) 5; b) 10; c) 20; e d) 40 h (O Autor)

resultados mostram que a fase Nb_6C_5 foi a principal fase carбето aqui obtida. Apesar do diagrama de Kimura e Sasaki (1961) não prever a sua existência, o diagrama revisado por Smith et al. (1987) apresenta em detalhes a sua ocorrência (ver Fig. 1), a qual para condições de resfriamento em equilíbrio termodinâmico sofre uma transformação congruente para uma estrutura ordenada, conforme já visto. Notar que esta fase foi obtida aqui em condições totalmente fora do equilíbrio termodinâmico, sob condições de intensa deformação das partículas sob impacto mecânico dentro do vaso de moagem, as quais resultam na transferência de átomos de carbono das partículas de grafita para dentro da estrutura cristalina das partículas de nióbio, indicando, assim, a importância de se fazerem estudos adicionais visando detalhar melhor a formação da fase carбето. A partir da análise dos padrões obtidos, observa-se que a fase Nb_6C_5 formou-se em todos os tempos estudados, além da contaminação por ferro da mistura inicial de pós de nióbio e grafita ter aumentado também com o aumento do tempo de moagem. Pôde-se notar, ainda, que o ferro dificilmente entra na rede do nióbio para formar compostos intermetálicos do tipo Nb_xFe_y . Já a contaminação por ferro ocorre devido ao material das bolas e vaso de moagem serem feitos de aço temperado, os quais apresentando uma dureza significativamente menor do que as partículas de carбето de nióbio Nb_6C_5 produzidas, acabam apresentando desgaste significativo pelo atrito e choques constantes entre as bolas e as partículas da fase cerâmica aqui produzidas. Na Figura 3(a) pode-se notar a presença de fases de ferro e nióbio cristalinos e fase Nb_6C_5 . Os resultados da quantificação pelo método Rietveld desta amostra de pós processada para 5 h de moagem indicam 49% Nb, 43% Nb_6C_5 e 8% Fe. Fica evidenciado que já para este estágio de moagem relativamente inicial, de apenas 5 h, aproximadamente metade de todo o pó de nióbio da mistura inicial processada (precisamente 51%) foi consumido para a formação da fase cristalina carбето de nióbio Nb_6C_5 , esta fase se apresentando para um total de 43% formado. Adicionalmente, esta fração volumétrica de carбето formada foi suficiente e responsável para promover um desgaste dos componentes de moagem ferrosos (as bolas), o qual resultou na quantificação de 8% Fe gerado, nesta moagem. Apesar de parecer relativamente pequeno este valor, à nível de contaminação, o valor de 8% na carga considerada é muito grande, caso a produção de pós de elevada pureza seja desejada. Duas possíveis soluções para este problema seriam:

- substituir o material dos componentes de moagem (vasos e bolas) feitos de aço por materiais mais duros do que a fase objeto a ser obtida aqui (no caso, o carбето de nióbio), tais como Si_3N_4 , WC e/ou ZrO_2 ; ou

- a realização de uma etapa pós-moagem, ainda a ser testada, para a retirada de toda a fase ferro obtida, por exemplo, a partir de uso do princípio ferromagnético.

Na Figura 3(b) observa-se uma mudança na quantidade relativa das fases, sendo que a presença de Nb_6C_5 é dominante. Os resultados da quantificação pelo método Rietveld desta amostra de pós processada para 10 h de moagem indicam 22% Nb, 61% Nb_6C_5 e 17% Fe. Não há nenhuma nova fase, mas evidencia-se o aumento substancial da contaminação de Fe, a qual apresentou um pouco mais que o dobro da fração da etapa anterior, aumentando-se de 8% para 17% Fe. Os resultados indicam que a oferta de pó de nióbio, diminuiu significativamente, comparando-se à etapa anterior, tendo diminuído de 49% para 22%, para um valor relativo ligeiramente abaixo da sua metade, na presente comparação, o que ocorreu às custas de um aumento na fração produzida de carbeto de nióbio de 43 para 61%.

Na Figura 3(c), os resultados da quantificação pelo método Rietveld desta amostra de pós processada para 20 h de moagem indicam 17% Nb, 60% Nb_6C_5 e 23% Fe, mostrando que a quantidade produzida de Nb_6C_5 permaneceu praticamente inalterada em relação à etapa anterior, tendo-se mantida próxima ao patamar de 60%. Os resultados também indicam que a quantidade de nióbio puro diminuiu muito pouco, comparativamente à etapa anterior, tendo diminuído de 22 para 17% Nb, assim como, também, a contaminação por Fe que aumentou relativamente pouco, de 17 para 23% Fe.

Por fim, na Figura 3(d), vemos que toda a quantidade de nióbio inicialmente ofertada foi completamente consumida para a formação de Nb_6C_5 , não restando mais nióbio puro, sendo que a quantidade de Fe aumentou, relativamente ao tempo de moagem anterior, indicando de fato o fim da moagem. Os resultados para esta amostra de pós processada para 40 h de moagem indicaram 0% Nb, 73% Nb_6C_5 e 27% Fe. A Tabela 1 resume os resultados aqui obtidos e descritos acima.

Tabela 1. Resumo dos resultados obtidos em função do tempo de moagem (O Autor)

Tempo (h)	Características das amostras de pós obtidas
5	Produção iniciada para uma fração em massa de 43% Nb_6C_5 , usando-se cerca de metade da fração inicial de nióbio (51% Nb), com contaminação da mistura de pós na ordem de 8% Fe.
10	Produção aumentada para uma fração em massa de ~60% Nb_6C_5 , consumindo-se 78% Nb da quantidade inicial presente, com contaminação da mistura de pós aumentada para 17% Fe.
20	Fração produzida de Nb_6C_5 praticamente inalterada, aumentando-se a contaminação para ~23% Fe.
40	Fim da moagem com todo o nióbio consumido, obtendo-se 73% Nb_6C_5 e contaminação para 27% Fe.

4. CONCLUSÃO

- A moagem evoluiu de maneira significativa ao longo dos tempos estudados, sendo que ao final das 40 h de operação não havia mais nióbio puro nas amostras de pós analisadas. A amostra final de pó produzida continha uma fração em massa de 73% Nb_6C_5 , permitindo concluir que a moagem foi muito bem sucedida;
- Devido ao material dos componentes de moagem serem feitos de aço temperado, pôde-se constatar uma crescente contaminação com ferro, na mistura de pós em processamento, com o aumento da quantidade de carbeto de nióbio produzida, atingindo-se uma fração em massa de 27% Fe ao final da moagem de 40 h; e
- A técnica de moagem de alta energia possibilita de forma efetiva a obtenção da fase carbeto de nióbio a partir de uma mistura de pós elementares de nióbio e grafita, sob atmosfera controlada de argônio.

5. AGRADECIMENTOS

À CAPES, Fundação Araucária do Estado do Paraná, CNPq, FINEP (Projeto Repronaf - Prof. R.S.C. Paredes), à CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração pelo pó de nióbio comercial fornecido e ao LORXI (Laboratório de Ótica de Raios X e Instrumentação) da UPFR. Os resultados aqui apresentados são constantes do Trabalho de Conclusão de Curso do Engenheiro Mecânico T.D. Menezes junto ao Curso de Engenharia Mecânica da UFPR.

6. REFERÊNCIAS

- Acchar, W. e Sedagães, A.M., 2007. Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbides. *Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Vol. 427-430, p. 1-4.
- ASM International Handbook Committee. *ASM Handbook*, 10th ed., Vol. 2-4, 1990.
- Barin, I., 1979. *Thermochemical data of Pure Substances*. V. 1 e 2, p. 1010-1029.
- Benjamin, J.S., 1990. *Met. Powders*, Vol. 45, p. 122-127.
- Benjamin, J.S., 1989. *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, Ed. by Artz and L. Shultz, Deutsche Gesellschaft Für Metallkunde, p 3-12.
- Ferreira, V. 2001. *Processamento e caracterização mecânica e tribológica do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$* . Dissertação de Mestrado – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo. 151p.
- Fountain, R. W. e McKinsey, C. R., 1963. *Physical and Mechanical Properties of Columbium and Tantalum and Their*

- Alloys. Columbium and Tantalum. Eds. Frank T. Sisco e Edward Epreman, Jonh Wiley & Sons, p. 247.
- Huang, W. e Selleby, M. Z., 1997. Metallkde, Vol. 88, n. 1, p. 55-62.
- Hussain, Z., Othman, R., Long B.D. e Umemoto, M., 2008. Synthesis of copper niobium carbide composite powder by in situ processing. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 185-189, p. 1-5.
- Kimura, H. e Sasaki, Y., 1961. The phase diagram of the niobium carbon system. Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol. 2, n. 2, p. 98-104.
- Le Caer, G. e Dubois, J.M., 1979. Caracterization of Materiais IV. J. Phys. E, Vol. 12, p. 1083.
- Menon, E.S.K., Mendiratta, M.G. e Dimiduk, D.M., 2002. Oxidation behavior of complex niobium based alloys. In: Proceedings of the International Symposium Niobium 2001, Niobium Science and Technology. Orlando, Florida, USA, p. 121-145.
- Nye, J. F. 1985. Physical Properties of Crystals. Oxford.
- Okamoto, H. e Massalski, T.B., 1998. C-Nb (Carbon-Niobium) - Supplemental Literature Review. Journal of Phase Equilibria, Vol. 19, p. 500-521.
- Sam, F.H., 1995. *Synthesis of intermetallics by mechanical alloying*. Materials Science and Engineering. A, Vol. 192/193, p. 715-726.
- Smith, J.F., Carlson, O.N. e De Avillez, R.R., 1987. The niobium carbon system (Review article). Journal of Nuclear Materials, Vol. 148, p. 1-16.
- Suryanarayana, C., Ivanov, E. e Boldyrev, V.V., 2001. The Science and technology of mechanical alloying. Materials Science and Engineering. A, Vol. 304-306, p. 151-158.
- Thirumavalavan, M. S., Sitharaman, S., Ravi, L., Durai, N., Jagota, L. e Narula, R. C, 1990. *Growth of large diameter lithium niobate single crystals by Czochralski method*. Ferroelectrics (UK), Vol. 102, p. 15-22.
- Wilkinson, W. D., 1970. *Fabrication of Refractory Metals*. New York – London – Paris. Gordon and Breach Science Publishers, Inc., p. 67.
- Yan, X.Y. e Fray, D.J., 2002. *Production of Niobium Powder by Direct Electrochemical Reduction of solid Nb₂O₅ in a Eutectic CaCl₂-NaCl Melt*. Metallurgical and Materials Transitions B., Vol. 33, p. 685-693.

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

EVOLUTION OF THE IRON FRACTION IN THE NIOBIUM CARBIDE POWDER OBTAINMENT VIA BALL MILLING USING STEEL VESSEL

Thalys Damian Menezes

Kleber Daum Machado

Silvio Francisco Brunatto

Plasma Assisted Manufacturing Technology & Powder Metallurgy Group (DEMEC), Universidade Federal do Paraná, 81531-990, Curitiba-PR, Brasil

Abstract. *In this work a study of the iron fraction evolution in the niobium carbide powder obtainment and its different phases by high-energy milling, using a planetary mill with a hardened steel vessel was performed. For this purpose, elemental niobium and graphite powders were used. It was decided to use a milling rotation of 250 rpm, powder-to-ball mass ratio of 1:51, and 5 balls of hardened steel with a diameter of 20 mm, in a milling vessel. Milling was performed under argon atmosphere for 5, 10, 20 and 40 h times. Samples of the processed powders were analyzed by X-Ray Diffraction, being that the Rietveld method was used to determine the fractions of the different obtained phases. Results showed that milling was successfully carried out and all niobium powder was consumed for the highest milling time. An increasing iron contamination observed for the fractions of 8%, 17%, 23% e 27% was observed for the powder samples milled for 5, 10, 20 and 40 h time, respectively. Such contamination was due to the iron released from the wear of the balls, which was intensified as the niobium carbide phase is produced in higher fractions along the studied times. The Nb₆C₅ phase formation significantly evolved along the milling process, being that fractions of 43, 61, 60 and 73% Nb₆C₅ were obtained for times of 5, 10, 20 and 40 h, respectively, reaching the ending of the process. At least for the studied conditions, it may be concluded that it is not possible to obtain iron-free niobium carbide powder, with no contamination, since intense wear was verified for the iron-based milling components, leading the produced powder to be contaminated.*

Keywords: *Niobium carbide powder. Iron contamination. Planetary ball mill. Reactive milling.*

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.