Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de Lorena

Hélio Rubens Simoni Siqueira

Influência da adição de CeO_2 nas propriedades mecânicas do
nióbio obtido via metalurgia do pó

Lorena – SP – Brasil

2011

HÉLIO RUBENS SIMONI SIQUEIRA

Influência da adição de CeO_2 nas propriedades mecânicas do nióbio
obtido via metalurgia do pó

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais na Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Vernilli Junior

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP

Abril 2011

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA
FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.**

Catálogo na Publicação
Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Siqueira, Hélio Rubens Simoni

Influência da adição de CeO_2 nas propriedades mecânicas do
nióbio obtido via metalurgia do pó / Hélio Rubens Simoni
Siqueira.—ed. reimpr., corr.—2011.

78p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração:
Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2011.

Orientador: Fernando Vernilli Júnior

1. Níóbio 2. Céria 3. Metalurgia do pó 4. Endurecimento
por dispersão de partículas I. Título.

666.3 - CDU

Dedico este trabalho a minha mãe Teresa que sempre me ajudou e buscou dar o que sempre ela podia. A minha noiva Elisangela que teve paciência e foi carinhosa nos momentos que eu mais precisava buscando me compreender sempre. A minha avó Benedita (in memoriam) que durante minha infância me ajudava sempre. E a todos que me ajudaram durante todos este projeto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sempre me dar forças e fazer com que eu acreditasse que este projeto seria possível.

Ao Prof. Dr. Fernando Vernilli Junior que durante este tempo sempre me ajudou e orientou durante este trabalho e praticamente como um pai me ensinou coisas valiosas para buscar cada vez mais ser um profissional melhor.

Ao Prof. Dr. Gilbert Silva que sempre acreditou e me deu forças para buscar o crescimento na vida, conseguindo sempre um tempo em sua vida para me ajudar.

A Escola de Engenharia de Lorena – USP pela oportunidade da realização do curso de mestrado.

Ao José Milton Gabriel Lopes pela ajuda dada durante o trabalho e amizade.

A Universidade do Vale do Paraíba por permitir a utilização de alguns equipamentos de seus laboratórios.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos os técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP que sempre me ajudaram.

A toda minha família e amigos por estarem sempre acreditando e me dando forças.

RESUMO

SIQUEIRA, H. R. S., **Influência da adição de CeO_2 nas propriedades mecânicas do nióbio obtido via metalurgia do pó**. 2010. 78 f. Dissertação (Mestrado em ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011

Vários materiais têm sido estudados visando a aplicação na engenharia biomédica, tais como: titânio, nióbio, aços inoxidáveis, cerâmicas e materiais poliméricos. Quanto ao nióbio, há grande dificuldade para realizar sua conformação mecânica, pois devido a sua elevada ductilidade e baixa resistência mecânica, durante a conformação ocorre a geração de grande quantidade de defeitos podendo ocorrer a fratura do metal em alguns casos. O presente projeto visa o aumento da dureza do nióbio, buscando melhorar suas propriedades mecânicas para facilitar a conformação mecânica. O material utilizado para auxiliar no endurecimento do nióbio neste projeto foi o óxido de cério (céria), que também é um material biocompatível. Foi utilizada a técnica convencional de metalurgia do pó para conformação de corpos de prova, utilizando o pó de nióbio obtido através da moagem dos cavacos provenientes da usinagem do metal. O processo de incorporação da céria na matriz metálica do nióbio foi por impregnação dos poros dos corpos de prova com uma solução precursora de CeO_2 . As caracterizações realizadas nos corpos de prova foram o teste de porosidade pelo método de Arquimedes, microdureza, dureza e microscopia eletrônica de varredura (MEV), que compararam os resultados dos corpos de prova de nióbio puro e do nióbio com a céria presente em sua matriz. Os ensaios mecânicos mostraram que a resistência mecânica do metal aumentou em torno de 40% para a microdureza e em torno de 100% para a dureza. A análise de porosidade mostrou que a variação das cargas de prensagem e tipos de prensagens utilizadas aumentou a resistência do metal e através da análise microestrutural pôde ser localizada a região em que a céria estava presente em maior concentração no metal e também o tamanho das partículas do óxido presentes no nióbio.

Palavras-chave: Nióbio, Céria, Dispersão de Óxidos e Metalurgia do pó

ABSTRACT

SIQUEIRA, H. R. S., **Influence of addition of CeO₂ on the mechanical properties of niobium via powder metallurgy**. 2010. 78 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011

Several materials have been studied to the application in biomedical engineering, such as: titanium, niobium, stainless steel, ceramic and polymeric materials. To niobium there is a great difficulty in their shaping, because due of its ductility and low strength, the metal resigned large number of defects may occur at fracture metal in some cases. This project aims to improve the niobium's hardness, seeking to improve mechanical properties of metal in order to facilitate the mechanical shaping. The material used for hardening of niobium in this project was cerium oxide (ceria), which also is a biocompatible material. In this project it was used conventional powder metallurgy technique to the conformation of the specimens, using niobium powder obtained by milling of the chips from the machining of metal. The incorporation process of ceria in the metal matrix was by impregnation of the pores of the specimens with a ceria precursor solution. The characterization made in the specimens were tested for porosity, microhardness, hardness and scanning electron microscopy (SEM), which compared the results of the specimens of pure niobium and niobium with ceria present in the matrix. Mechanical tests showed that mechanical strength of metal increased by about 40% for microhardness and around 100% for hardness. The porosity analysis showed that the variation of pressing charges and types of pressing increased the mechanical resistance of the metal and the microstructural analysis could be localized the region in which the ceria was present in higher concentration in the metal and also the size of oxide particles present in niobium.

Key-words: Niobium, ceria, oxide dispersion and powder metallurgy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Interstícios presentes na estrutura cristalina do nióbio.....	27
Figura 2: Estrutura cristalina da céria.....	28
Figura 3: Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento.....	32
Figura 4: Fluxograma do processo de obtenção dos corpos de prova.....	35
Figura 5: Aparatos para realização do processo HDH.....	37
Figura 6: Desenho esquemático do reator e Forno	37
Figura 7: Microdureza Vickers na amostra impregnada com solução com concentração de 2,5 g/L de Ce^{3+}	41
Figura 8: Microdureza Vickers na amostra impregnada com solução com concentração de 25 g/L de Ce^{3+}	42
Figura 9: Microdureza Vickers na amostra impregnada com solução com concentração de 250 g/L de Ce^{3+}	42
Figura 10: Curva TG/DTA do Nitrato de cério	44
Figura 11: Forno bipolar.....	45
Figura 12: Curvas de ajuste do fator de empacotamento utilizando o modelo de Alfred.....	48
Figura 13: Distribuição real x Distribuição teórica.....	48

Figura 14: Morfologia do pó de Nb após moagem.....	49
Figura 15: Determinação da pressão de compactação das amostras.....	50
Figura 16: Amostra a verde prensada com 250 MPa, ampliação 85x.....	52
Figura 17: Amostra a verde prensada com 250 MPa, ampliação 365x.....	52
Figura 18: Amostra a verde prensada com 250 MPa, ampliação 3005x.....	53
Figura 19: Amostra a verde prensada com 190 MPa, ampliação 115x.....	53
Figura 20: Amostra a verde prensada com 190 MPa, ampliação 394x.....	54
Figura 21: Amostra a verde prensada com 190 MPa, ampliação 3020x.....	54
Figura 22: Porosidade aparente x densidade das amostras sinterizadas.....	55
Figura 23: Amostra de nióbio e céria sinterizadas em forma de sanduiche.....	56
Figura 24: Análise micrográfica da região de contato entre o nióbio e céria.....	57
Figura 25: Análise micrográfica e elemental da região de contato entre o nióbio e céria, referente a região demarcada na Figura 24b.....	58
Figura 26: Micrografia da região onde existia céria.....	59
Figura 27: Média obtida pela análise de microdureza das amostras sinterizadas. Região das bordas.....	61
Figura 28: Identação da análise de microdureza no nióbio.....	62
Figura 29: Análise de microdureza das amostras, do centro para a borda.....	63
Figura 30: Ensaio de dureza das amostras de nióbio puro e Nb/CeO ₂	64

Figura 31: Análise de dureza das amostras sinterizadas.....	65
Figura 32: Micrografia de uma região contendo céria e poro.....	66
Figura 33: Análise EDS da região destacada da Figura 31.....	67
Figura 34: Presença da céria nanométrica na matriz de nióbio.....	67
Figura 35: EDS da região destacada na Figura 34.....	68
Figura 36: Análise da borda da amostra prensada a 250 MPa.....	68
Figura 37: Análise da região central da amostra Nb/CeO ₂ prensada com 250 MPa.....	69
Figura 38: Análise da borda da amostra de Nb/CeO ₂ prensada com 190 MPa.....	70
Figura 39: Análise da região central da amostra de Nb/CeO ₂ prensada com 190 MPa.....	70
Figura 40: Céria formada a partir de uma gota de solução em uma chapa de nióbio.....	71

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1 Biomateriais, Biocompatibilidade e Fios de Sutura.....	22
2.2 Propriedades do nióbio.....	24
2.3 Fragilização do nióbio e processo hidrogenação – desidrogenação (HDH).....	26
2.4 Óxido de cério (céria).....	28
2.5 Mecanismos de endurecimento e endurecimento por dispersão de óxidos.....	29
2.6 Fator de empacotamento de partículas.....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 Obtenção do pó de nióbio.....	36
3.2 Estudo do empacotamento de partículas e distribuição granulométrica.....	39
3.3 Prensagem uniaxial das amostras.....	39
3.4 Processo de impregnação.....	40
3.5 Tratamento térmico para a incorporação da ceria nos corpos de prova.....	43

3.6 Prensagem Isostática das amostras.....	44
3.7 Sinterização.....	45
3.8 Caracterização física das amostras.....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1 Estudo do empacotamento de partículas.....	47
4.2 Estudo da compactação dos corpos de prova.....	49
4.3 Porosidade.....	55
4.4 Microdureza.....	60
4.5 Dureza.....	63
4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	66
5. CONCLUSÕES.....	71
REFERÊNCIAS	74

1. INTRODUÇÃO

A técnica de metalurgia do pó está em amplo crescimento no mundo, onde encontramos aplicações na indústria automobilística, de eletrodomésticos, filtros metálicos, materiais magnéticos, cerâmicos, elétricos e materiais auto-lubrificantes.^[1] Metais e ligas metálicas produzidas por esta técnica têm resistências mecânicas elevadas e são leves por conterem poros homogeneamente distribuídos no produto.

Comparando o processo de fundição com a metalurgia do pó (MP), a (MP) apresenta a vantagem do controle da porosidade. Neste processo, a porosidade pode ser controlada através do fator de empacotamento de partículas, extremamente necessária para alguns produtos, como por exemplo, buchas auto-lubrificantes, filtros metálicos.^[1]

Produtos feitos com metais refratários (Nb, W, Ta), também podem ser produzidos por metalurgia do pó, apresentando redução no consumo de energia para a sua produção. O exemplo mais claro do uso da técnica de MP é justamente na soldagem das bases dos filamentos de tungstênio (W) para lâmpadas incandescentes. Estas bases são soldadas com pó de nióbio.^[2]

O nióbio tem grande aplicabilidade como elemento de liga, e é usado em vários campos da ciência e tecnologia, incluindo a engenharia biomédica para produção de implantes, fios de sutura para nervos e costuras. Este metal tem alta resistência a fluídos biológicos e biocompatibilidade com o organismo, classificam-no como material biomédico.

O nióbio era um subproduto do tântalo, descoberto na década de 1950 e seu uso era limitado. Com a produção primária de nióbio, o metal tornou-se abundante e

ganhou importância no desenvolvimento de materiais para engenharia. A maior concentração mundial deste metal se encontra no Brasil, principalmente na região de Araxá – MG.

O grande problema do nióbio são suas restrições em relação a resistência mecânica e a resistência à oxidação.

Devido a sua baixa resistência a tração (200 MPa), sua utilização como material principal em várias aplicações são limitadas, contudo, vários métodos vêm sendo desenvolvidos para amenizar este problema, buscando melhorar sua resistência e com isso, aumentar os setores que o material poderá ser aplicado. A literatura reporta diversas técnicas para aumentar a resistência mecânica de metais dúcteis, tais como: endurecimento por solução sólida, endurecimento por dispersão de partículas incoerentes, endurecimento por precipitação coerente, endurecimento por refino do tamanho de grão e endurecimento por dispersão de óxidos^[3].

Com relação a sua resistência química, uma das grandes limitações do nióbio é a oxidação, que ocorre em temperaturas superiores a 400°C.^[4] Sua utilização a partir desta temperatura, requer uma pequena concentração de oxigênio no meio que o metal se encontra, cerca de 1.10^{-5} atmosfera (atm), que inibe a formação do Nb₂O₅ (nióbia). Zmii et al reportam que uma maneira de utilizar o nióbio a altas temperaturas em atmosfera oxidante, é aplicando um revestimento. Em seu trabalho Zmii revestiu a superfície do nióbio com um revestimento composto por 40% de Mo, 10% de Al, 40% de Si, 8% de Cr e 2% de B. Com este revestimento o nióbio resistiu durante 100 horas à oxidação em temperaturas de 1500°C.^[5]

Neste projeto de dissertação será realizado um estudo visando a melhorar a resistência mecânica do nióbio, por meio do endurecimento por dispersão de óxidos

incoerentes, céria (CeO_2), na matriz metálica. A presença da céria nanoparticulada na matriz promove a redução dos deslocamentos das discordâncias, dificultando também, o cisalhamento dos planos de escorregamento do metal, durante processos de solicitação mecânica. Reduz ainda a ductilidade do nióbio e aumenta a sua resistência mecânica.

A incorporação de céria com uma solução portadora de íons Ce^{3+} na microestrutura do nióbio foi realizada por impregnação da porosidade aberta dos corpos de prova de nióbio, obtidos pelas técnicas convencionais de metalurgia do pó antes do processo de sinterização.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biomateriais, Biocompatibilidade e Fios de Sutura

Muitos estudos têm sido desenvolvidos por vários pesquisadores do mundo visando melhorar a resistência mecânica e química de fios de sutura e de materiais para implantes e determinar que reação estes materiais terão no organismo.^[6 e 7]

Desde a época dos povos do Egito Antigo, em torno de 2000 anos A.C., alguns materiais têm sido estudados. Nos primórdios estes estudos eram realizados com materiais orgânicos, provenientes de animais.

Com o passar dos séculos novos materiais surgiram para substituir ou melhorar a aplicabilidade e durabilidade dos implantes.

Alguns exemplos de materiais biocompatíveis são:^[8]

- Alumina: Muito utilizada para implantes de articulações, pois tem alta resistência ao desgaste.
- Zircônia: É utilizada na produção de implantes como cabeça femoral e copo acetabular. A zircônia estabilizada com ítrio apresenta porosidade residual baixa e maior resistência a fratura e com isso, possui potencial para utilização em implantes dentários.
- Fosfatos de Cálcio: Tem sido utilizados para produção de ossos artificiais.
- Biovidros: Amplamente utilizados para provocar uma resposta biológica específica. É um dos materiais bioativos mais eficientes.

- Metálicos: Utilizados para reconstrução de tecidos danificados ou perdidos, particularmente o osso. Os metais mais utilizados são titânio, nióbio, tântalo, alumínio e vanádio.

Os fios de sutura são amplamente empregados na medicina para costurar, sutura de nervos e também para nós cirúrgicos. Os materiais utilizados para produzir fios de suturas são os naturais ou sintéticos. ^[9]

Os naturais são provenientes de seres vivos, como intestinos de herbívoros, tendões dos animais, filamento de seda, dentre outros.

Os sintéticos são provenientes de materiais metálicos ou alguns polímeros.

As propriedades que os fios devem ter são de extrema importância, pois estes materiais têm que ter alta resistência mecânica, alta resistência a corrosão pelos fluidos biológicos e de fácil manuseio. Fios que possuem muita memória (capacidade de voltar ao seu estado original quando dobrado ou enrolado) ou fios que possuem alta pliability (dificuldade de se dar nós) podem impor dificuldades em suturas delicadas. ^[10]

Para produzir fios de sutura a partir de metais, deve-se conformar o material até o diâmetro estipulado de 0,350 mm a 0,399 mm, de acordo com a norma NBR 13904-2003 ^[11]

O processo de conformação normalmente utilizado para produzir fios de sutura é a trefilação. Este processo ocorre quando o fio, barra ou tubo é tracionado através de uma matriz para conseguir atingir o diâmetro estipulado pela norma NBR 13904-2003, com precisão dimensional, propriedades mecânicas e rugosidade controladas. ^[12]

Alguns metais são difíceis de serem trefilados, como acontece com o Tântalo e o Nióbio. Devido a esses metais serem dúcteis, no momento em que se aplica a força para trefilar, o material empasta na fieira acarretando riscos profundos na superfície do metal e/ou o rompimento do fio.

Silva mostrou que protegendo a superfície do tântalo com cobre é possível melhorar a trefilação, porém alguns defeitos ainda existem no tântalo como o formato irregular ocasionados pelos campos de tensões não hidrostáticos que ocorrem durante a trefilação do tântalo em tubos de cobre. Estes defeitos fazem com que no momento em que se retira o cobre e trefila-se apenas o tântalo, ocorra a formação de vales contaminando o material. ^[13]

Spitzig et al mostrou que durante o trefilamento do nióbio, o metal vai adquirindo resistência, mas também diminui sua taxa de deformação, ocasionando sua ruptura. Spitzig reportou também que quanto menor o diâmetro da fieira ocorre mudanças significativas nos grãos de nióbio, o que faz com que a resistência do metal reduza sensivelmente. ^[14]

2.2 Propriedades do Nióbio

O nióbio é um metal refratário com estrutura cristalina CCC e densidade de $8,57 \text{ g/cm}^3$. O que classifica um metal como refratário é sua temperatura de fusão, no caso do nióbio a fusão ocorre a 2.468°C ^[15]. Os materiais refratários são aqueles que fundem com temperatura acima de 2.000°C , e dentro destas classes estão presentes, além do nióbio, o tântalo, o tungstênio, o molibdênio e o rênio ^[15].

Apenas 3% do consumo mundial de nióbio ocorre na forma de metal puro ou ligas.

O nióbio é um metal biocompatível e que tem alta resistência a corrosão em fluídos biológicos.

A estrutura cristalina CCC presente no nióbio, faz com que o metal tenha um número grande de planos de escorregamento. O sistema de escorregamento mais comum para o nióbio é o plano (110) e direção [111] e apenas para esta família de planos e família de direções, o metal pode ter 12 sistemas de escorregamentos.^[16] Existem também outros sistemas de escorregamentos presentes no nióbio, plano (211) direção [111] e plano (321) também na direção [111], totalizando 36 sistemas de escorregamento.^[17] Essa estrutura cristalina faz também com que o nióbio tenha elevada densidade de discordâncias (10^8 cm^{-2}) no estado recozido. E os defeitos fazem com que o nióbio tenha baixa resistência mecânica e alta ductilidade.

Por ser um material dúctil, a cominuição direta em moinhos é praticamente inviável tendo em vista que o nióbio se deformará até ocorrer a sua aderência nas paredes do próprio moinho. Este inconveniente pode ser evitado fragilizando-se o metal.

2.3 Fragilização do nióbio e processo Hidrogenação – Desidratação (HDH)

Nowick et al, Zener et al e Fast et al mostraram que quando moléculas de gases penetram os interstícios dos metais fazem com que esses metais sejam fragilizados. Este fenômeno ocorre através da difusão das moléculas de gases no metal. Quando o metal é aquecido, os gases presentes no meio difundem-se para os interstícios do metal, fazendo com que aumentem as tensões internas das estruturas cristalinas fragilizando o metal. Este é um processo utilizado para realizar a moagem do nióbio.^[18,19 e 20]

Segundo Souza et al a presença de nitrogênio nos interstícios do nióbio fragiliza o material, corroborando com a teoria proposta por Nowick, Zener e Fast.^[21]

A absorção de hidrogênio nos metais é elevada, principalmente devido a molécula de hidrogênio ser menor em relação aos outros gases, o que favorece o processo de difusão das moléculas na estrutura do metal.

O processo de hidrogenação ocorre quando o hidrogênio é difundido para o interior dos metais. Este fenômeno faz com que o metal seja fragilizado sendo possível sua moagem. A desidrogenação ocorre quando o hidrogênio se difunde para fora do metal, fazendo com que o mesmo volte a ser dúctil. Estes dois processos juntos são conhecidos como hidrogenação-desidrogenação (HDH).

A produção de pós pelo processo HDH, é preferencialmente aplicável em titânio, zircônio, nióbio e tântalo, em razão destes metais serem capazes de absorverem grandes quantidades de hidrogênio em altas temperaturas, e a solubilidade do hidrogênio nestes materiais a temperatura ambiente é muito baixa, precipitando o hidreto, que é extremamente frágil.^[22]

O processo HDH realizado no nióbio ocorre em um intervalo de concentração entre 50% a 90% atômico de hidrogênio no metal, envolvendo principalmente a fase β -NbH, que por sua fragilidade permite a moagem de hidreto de nióbio com extrema facilidade.

Em sistemas onde a concentração de hidrogênio está abaixo do limite de solubilidade, a dissolução exotérmica de hidrogênio provoca o endurecimento do metal através de dois mecanismos: ^[3]

1. A presença de átomos intersticiais promove uma distorção no reticulado cristalino, aumentando a interação entre os campos elásticos criados e as discordâncias em movimento.
2. Difusão dos átomos de hidrogênio para os defeitos de empilhamento.

Os interstícios existentes no nióbio como de todos os metais com estrutura cristalina CCC são os 6 octaédricos e 12 tetraédricos. Os interstícios do nióbio são apresentados na Figura 1.

Figura 1: Interstícios presentes na estrutura cristalina do nióbio

2.4 Óxido de cério (céria)

O óxido de cério (céria) é um material com crescentes aplicações, como sensores de gás, materiais para eletrodos para células combustíveis ^[23] e, além disto, a cérria é uma material biocompatível.

O método hidrometalúrgico mais comum de síntese da cérria é pela decomposição térmica de um sal precursor, que pode estar na forma de um carbonato, hidróxido ou óxidos hidratado e que geralmente é obtido por técnicas como sol-gel ou precipitação, a partir de seus minérios. ^[24]

A cérria tem uma estrutura cristalina similar a fluorita, cúbica simples (CS), sendo estável até temperatura de fusão (2600°C); densidade 7,132g/cm³; fórmula química CeO₂ e número de coordenação 8 para o cátion e número de coordenação 4 para o ânion. A estrutura cristalina da cérria é apresentado na Figura 2.

Figura 2: Estrutura Cristalina da cérria

Pode ser observado que esta rede é uma cúbica simples com 8 íons de oxigênio que são ligados a 4 íons de cério, ou seja, o oxigênio ocupa os pontos da rede de uma rede cúbica simples (CS). ^[25]

2.5 Mecanismos de endurecimento e endurecimento por dispersão de óxidos

Existem vários métodos de endurecimento de metais, e os principais são:

- Endurecimento pela redução do tamanho de grão;
- Endurecimento pela formação de solução sólida;
- Endurecimento por encruamento;
- Endurecimento por dispersão de partículas, podendo ser coerentes ou incoerentes.

O endurecimento pela redução do tamanho de grão ocorre devido ao contorno de grão ser barreira de movimentos de discordâncias. Em um metal com grãos maiores, as discordâncias terão mais facilidades de se deslocarem pelo interior do material, pois neste caso, os contornos de grão estarão em menor número no material. E no caso de grãos menores, a presença de contornos de grãos será maior, servindo como barreira para as discordâncias no momento em que se deslocam pelo metal.^[26,27 e 28]

O endurecimento pela formação de solução sólida ocorre quando se adiciona elementos de liga em um metal, podendo formar soluções sólidas substitucionais ou intersticiais. Uma característica que define a ocorrência de uma ou outra é a razão entre os átomos do soluto e solvente. As ligas metálicas têm resistência mecânica maior do que os metais, pois ao se adicionar o átomo de soluto na matriz metálica (solvente), o material sofre uma distorção em seu reticulado cristalino. Esta distorção forma campos de tensão, o que restringe a movimentação das discordâncias.

O endurecimento por encruamento ocorre com metais dúcteis, pois a medida que o material se deforma plasticamente, as discordâncias presentes se encontram formando um emaranhado de discordâncias, reduzindo suas movimentações.

Compósitos reforçados por partículas podem ser classificados como compósitos reforçados por dispersão.^[29] Para a maioria destes compósitos, a fase particulada é mais dura que a matriz, gerando o endurecimento. Essas partículas têm como objetivo dificultar a movimentação dos defeitos da matriz. Este impedimento faz com que limite de escoamento, limite de resistência a fratura e resistência a dureza são aumentadas.

Para transpor uma partícula, a energia necessária para a discordância se locomover e desviar da partícula deverá aumentar, pois a discordância tende a se locomover em linha reta em materiais puros. Ao passar pela partícula, a discordância forma em volta da partícula, um emaranhado de discordâncias que também atuam como barreiras de deslocamentos das discordâncias.^[30]

As interações partícula-matriz que aumentam a resistência, ocorrem em nível atômico ou molecular.

Os metais e as ligas metálicas podem ser endurecidas através da dispersão uniforme de uma porcentagem volumétrica de partículas finas de um material inerte e muito duro, sendo que a fase dispersa pode ser metálica ou não metálica.

O que classifica como endurecimento por dispersão de óxidos é justamente a solubilidade da partícula no material matriz, ou seja, se a partícula for muito pouco solúvel na matriz mesmo em temperaturas elevadas.

A dispersão de partículas também pode ser utilizada para inibir crescimento de grãos durante a sinterização. ^[31]

O endurecimento por dispersão de partículas ocorre de duas maneiras, coerente ou incoerente. No caso de partículas coerentes, os precipitados apresentam a mesma estrutura cristalina que a matriz e as diferenças entre os parâmetros de rede do reticulado da matriz e da fase são de no máximo 15%. E no caso de partículas incoerentes, os precipitados não apresentam a mesma estrutura cristalina que a da matriz, que é o caso deste trabalho, pois a matriz metálica do nióbio é CCC e as partículas incoerentes de óxido de cério são CS.

2.6 Fator de empacotamento de partículas

Na metalurgia do pó, alguns fatores influenciam na densificação final do produto, tais como: distribuição de tamanho de partículas, fator de empacotamento das partículas, método de conformação e ciclo de sinterização.

A distribuição de tamanho de partículas está diretamente correlacionada com o fator de empacotamento de partículas, conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3: Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórica; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas.^[32]

No sistema monodisperso Figura 3 (a), não é possível ocorrer o empacotamento ideal, devido a falta de partículas menores para fechar os poros localizados entre as partículas maiores.

Nos sistemas polidispersos Figura 3 (c) e Figura 3 (d), há deficiência de algumas partículas, fazendo com que a falta das partículas comprometa o empacotamento ideal. No caso da Figura 3 (e), a distribuição inadequada de tamanho de partículas faz com que o sistema tenha partículas muito grandes e outras muito menores, deixando grandes poros no momento da conformação.

O sistema polidisperso ideal é a Figura 3 (b) que através da correta distribuição de partículas é possível se aproximar da densificação total dos corpos de prova.

Alguns modelos de empacotamento de partículas foram propostos por Furnas, Andreasen e Alfred, sendo que o que mais se aproxima do empacotamento ideal é o de Alfred.^[32]

Furnas desenvolveu a abordagem discreta através de procedimentos para o cálculo do volume aparente de misturas binárias e de outras mais complexas (multicomponentes), e através das proporções dos vários tamanhos de partículas envolvidas na elaboração da distribuição de máxima densidade de empacotamento, forma uma progressão geométrica. A Equação 1 apresenta a abordagem discreta desenvolvida por Furnas.

$$CPFT = \frac{D_p^{\log r} - D_s^{\log r}}{D_L^{\log r} - D_s^{\log r}} \cdot 100 \quad (1)$$

onde D_p é o diâmetro da partícula; D_s é o diâmetro da menor partícula; D_L é o diâmetro da maior partícula; CPFT é a porcentagem acumulada de partículas menores que D_p e r é o quociente entre o volume das partículas retidas em uma malha de peneira e o volume na malha imediatamente inferior.

Andreasen propôs que em uma distribuição real de partículas todos os tamanhos podem estar presentes, considerando as distribuições como contínuas. A Equação 2 apresenta o modelo de Andreasen.

$$CPFT = \left[\frac{D_p}{D_L} \right]^q \cdot 100 \quad (2)$$

onde q varia entre 0,33 a 0,50.

A distribuição de Andreasen, com o coeficiente $q = 37$ é o de máximo empacotamento teoricamente possível. No entanto isto ocorre quando $D_s = 0$, o que na prática não ocorre.

Os modelos de Furnas e Andreasen podem ser visualizados como duas formas distintas de se expressar um mesmo fenômeno^[32].

O modelo de Alfred usado neste trabalho é um aperfeiçoamento dos modelos de Andreasen e Furnas, pois analisando os dois modelos anteriores, percebeu-se que ambos indicavam o caminho correto, a fórmula dada por este modelo está na Equação 3:

$$CPFT = \frac{D_p^q - D_s^q}{D_L^q - D_s^q} \cdot 100 \quad (3)$$

onde D_p é o diâmetro da partícula; D_s é o diâmetro da menor partícula; D_L é o diâmetro da maior partícula; CPFT é a porcentagem acumulada de partículas menores que D_p e q é igual a 0,37. O valor de q foi primeiramente determinado por Andreassen com valores entre 0,33 e 0,50, mas através dos estudos computacionais promovidos por Alfred, mostraram que para se ter a máxima densidade de empacotamento de partículas, o valor de q tem que ser 0,37.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4 apresenta o fluxograma de todas as etapas realizadas neste projeto e a descrição de cada etapa estão nos respectivos subtópicos.

Figura 4: Fluxograma do processo de obtenção dos corpos de prova

3.1 Obtenção do pó de nióbio

O pó de nióbio foi obtido pelo processo HDH a partir de cavacos com pureza de 99,9%, e espessuras variando de 1 a 2 mm. A espessura é um fator importante,

pois quanto mais grosso for o cavaco, mais dificultoso será para o hidrogênio penetrar o metal.

Para evitar contaminação no processo, estes cavacos foram enrolados manualmente na forma de ninhos e fervidos em uma cuba com sabão industrial para uma pré-remoção do óleo proveniente da usinagem. Esta operação é realizada duas vezes consecutivas com o tempo de 30 minutos.

Para garantir a total remoção do óleo, na segunda lavagem dos cavacos usa-se alternadamente o metil-isobutilcetona (MIBK) e água.

Depois de o óleo ser retirado, os cavacos são submetidos a uma decapagem química por uma solução ácida composta por $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ na proporção 1:1:2,5. O controle da solução deve ser rigoroso para evitar a formação de uma camada de óxido espessa e impedir o bom rendimento da hidrogenação.

Para retirar toda a solução ácida do cavaco, o material foi lavado em água corrente por alguns minutos, sendo em seguida seco em estufa durante 2 horas a temperatura de 120°C. Os cavacos secos foram prensa dos uniaxialmente na forma de briquetes com dimensões de 35 mm de comprimento, 35 mm de largura e 30 mm de altura. Os briquetes foram colocados no forno de hidrogenação, a Figura 5 apresenta a documentação fotográfica do sistema de HDH utilizado no processo. Na Figura 6 apresenta-se esquematicamente o reator do forno do processo de HDH.

Figura 5: Aparatos para a realização do processo HDH.

Figura 6: Desenho esquemático do reator e forno

O reator, onde se encontra os briquetes, foi evacuado até uma pressão de 1×10^{-5} atm, utilizando uma bomba mecânica modelo D-60 da marca Leybold.

O forno foi aquecido até uma temperatura de 380°C, mantendo esta temperatura por 1 hora para garantir a remoção de toda umidade no interior do forno e do cavaco. Após a etapa de secagem, na mesma temperatura, o hidrogênio foi introduzido no forno até atingir uma pressão de 1,5 kg/cm². Esta temperatura foi mantida por mais 10 minutos até a estabilização da pressão.

Durante o resfriamento do forno, o hidrogênio que é difundido para o interior do nióbio, forma o hidreto de nióbio, pois para haver a formação deste hidreto a temperatura deve estar abaixo de 400°C.^[33] A hidrogenação chega ao fim quando a pressão do manômetro não se altera, indicando que o hidrogênio não está mais se difundindo no nióbio. O hidrogênio utilizado foi do tipo N-45 com 99,995% de pureza.

A moagem dos cavacos foi realizada em um moinho planetário da marca Fritsch, modelo “Pulverisett” com tempo de 60 minutos. O moinho de bolas bem como o meio de moagem utilizado foi de nióbio 99,9%, para evitar qualquer tipo de contaminação, estes dispositivos foram usinados na oficina mecânica do DEMAR.

O volume útil do jarro é 380 mL e como especificado no manual do moinho, para se obter uma moagem com bom rendimento é necessário utilizar 1/3 do volume do jarro com bolas de moagem, 1/3 com o material a ser moído e 1/3 de espaço vazio, sendo as bolas de moagem distribuídas em diâmetros de 32, 24 e 16 mm e a velocidade de giro do moinho utilizada foi de 360 rpm.

Para desidrogenar o metal após moagem, o pó formado foi colocado no mesmo forno em que ocorre a hidrogenação a uma isoterma de 900°C e vácuo menor que 1×10^{-5} atm por 60 minutos.

3.2 Estudo do empacotamento de partículas e distribuição granulométrica

A fim de se obter a melhor densificação possível dos corpos de prova realizou-se estudo do fator de empacotamento de partículas, visando o melhor fator de empacotamento possível com a distribuição de partículas obtidas na moagem do nióbio. Este estudo foi realizado utilizando-se o software freeware LISA[®], que utiliza como referência o maior e o menor diâmetro de partículas. Este programa analisa dois modelos, o de Andreassen e o de Alfred. Como foi visto no tópico 2.6, o modelo de Alfred é o aperfeiçoamento dos modelos de Furnas e Andreassen, e que mais se aproxima do máximo empacotamento possível.

Foram peneirados 500 gramas de pó de nióbio seguindo a sequência de peneiras determinadas no software LISA. Todas as porcentagens retidas em cada peneira foram comparadas com os gráficos determinados pelo software e sendo ajustados até atingirem o valor ideal.

3.3 Prensagem Uniaxial das amostras

Para se obter a relação entre pressão e MEA, realizou-se o estudo da compressibilidade de partículas de nióbio num processo de prensagem uniaxial em máquina universal de ensaios da MTS no laboratório de ensaios mecânicos do DEMAR.

Prensou-se uniaxialmente corpos de prova com 10 mm de diâmetro e 10 mm de altura em uma prensa hidráulica da marca PHS 15 T Schulz, sendo que com base na curva de compressibilidade do pó e nas limitações de escala de leitura do manômetro da prensa hidráulica, as cargas utilizadas nas prensagens dos corpos de

prova foram de 1.500 kgf e 2.000 kgf, as quais resultaram em tensões de 190 MPa e 250 MPa, respectivamente. As curvas de compressibilidade também auxiliaram na determinação da massa do pó necessária para que a razão de aspectos dos CPs fosse igual a 1 após prensagem, cuja massa foi de 4,5 g.

3.4 Processo de impregnação

Foram realizados testes preliminares com diferentes concentrações de nitrato de cério em soluções aquosas. Estes testes foram realizados a fim de correlacionar a variação na dureza em função da concentração de íons de Ce^{3+} na solução precursora.

Foram preparadas soluções aquosas com nitrato de cério com concentrações de 250 g/L, 25 g/L e 2,5 g/L e corpos de prova prensados uniaxialmente a 380 MPa foram imersos nas soluções permanecendo por 12 horas. As amostras após secagem foram sinterizadas a 1900°C em atmosfera de argônio com isoterma de 120 min, em seguida as amostras sinterizadas foram preparadas metalograficamente para avaliação da dureza Vickers. Os resultados dos testes de dureza estão apresentados nas Figuras 7, 8 e 9 para as amostras impregnadas com soluções portadoras de íons Ce^{3+} nas concentrações de 2,5 g/L, 25 g/L e 250 g/L, respectivamente. Pode-se observar que somente para as concentrações acima de 25 g/L houve endurecimento significativo nas amostras. Considerando que o endurecimento ocorrido foi semelhantes tanto para as amostras impregnadas com 25 g/L como para as amostras impregnadas com 250 g/L, optou-se em utilizar a solução portadora de íons de Ce^{3+} com 25 g/L na continuação do projeto de dissertação.

Figura 7: Distribuição da dureza Vickers na amostra impregnada com solução com concentração de 2,5 g/L de Ce^{3+} .

Figura 8: Distribuição da dureza Vickers na amostra impregnada com solução com concentração de 25 g/L de Ce^{3+} .

Figura 9: Distribuição da dureza Vickers na amostra impregnada com solução com concentração de 250 g/L de Ce^{3+} .

Durante o estudo com as diferentes concentrações de nitrato de cério em solução, observou-se o tempo necessário para que a solução atravessasse os CPs. Os CPs prensados uniaxialmente foram posicionados em um vidro de relógio e em seguida adicionou-se a solução de nitrato de cério até atingir mais ou menos a metade do diâmetro da face dos CPs. Utilizando um papel de tornassol encostado na borda superior das amostras, pôde-se determinar o tempo em que a solução levaria para atravessar as amostras por completo. O tempo total de impregnação foi de 4 horas.

3.5 Tratamento térmico para a incorporação da céria nos corpos de prova.

A literatura reporta análises de TG/DTA no nitrato de cério estabelecendo as temperaturas de sua decomposição. A Figura 10 apresenta as curvas das análises,

nas quais evidencia-se que acima de 250 °C todo o nitrato se decompõe. As reações de formação da céria pela decomposição do nitrato são apresentadas nas Equações 4, 5 e 6. [34]

Para evitar a oxidação do nióbio os tratamentos térmicos de decomposição do nitrato de cério foram realizados em vácuo de 1×10^{-5} atm na isoterma de 250 °C no mesmo forno utilizado para a obtenção do pó por HDH.

Figura 10: Curva TG/DTA do nitrato de cério

A equação 4 enfatiza que na temperatura de 80°C toda a água da solução e água constitucional presente no nitrato de cério evaporou.

A equação 5 enfatiza que na temperatura de 180°C o nitrogênio presente no nitrato de cério saio da reação em forma de gás (NO_2).

A equação 6 enfatiza que na temperatura de 250°C todo o nitrogênio presente no nitrato de cério sai da reação, deixando apenas o óxido de cério formado (CeO_2).

3.6 Prensagem Isostática das amostras

Após tratamento térmico, apenas 50% das amostras foram prensadas isostaticamente. Esta prensagem tem por finalidade compactar mais as amostras, visando a redução da porosidade e homogeneizar a densificação ao longo do volume das amostras. Esta etapa foi realizada na Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo da Univap em São José dos Campos – SP.

Durante a prensagem isostática, as amostras foram acondicionadas em recipientes de látex para evitar contaminação com o fluido da prensa isostática. Estes recipientes de látex foram despressurizados para remoção de gases prejudiciais para as amostras, que comprometem a prensagem isostática. As amostras foram prensadas a 400 MPa.

3.7 Sinterização

A sinterização das amostras foi realizada em um forno bipolar construído e localizado no DEMAR – EEL – USP para uso metalúrgico com atmosfera controlada. As amostras foram colocadas dentro de um recipiente de tântalo “barquinha”, que atua como resistência deste forno.

Para se avaliar a difusividade da interface Nb/CeO_2 , prensou-se uniaxialmente amostras na forma de sanduiche com o pó de nióbio e a céria.

A Figura 11 apresenta o forno bipolar utilizado na sinterização.

Figura 11: Forno bipolar

A taxa de aquecimento foi de 30 °C/min e a temperatura de sinterização foi de 1900°C, com isoterma de 300 minutos e vácuo de $1 \cdot 10^{-9}$ atm. Variações de temperatura da ordem de 5% são previstos devido a utilização de um pirômetro óptico para controle de temperatura.

3.8 Caracterização física das amostras

Os seguintes ensaios físicos foram realizados para a caracterização das amostras: Massa Específica Aparente (MEA) e porosidade aparente pelo princípio de Arquimedes, de acordo com a norma ASTM C 20-00, análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise elementar por EDS e dureza para determinar o comportamento da resistência mecânica do metal.

Para as análises microestruturais, utilizou-se um MEV da marca LEO 1450 VP com EDS acoplado da marca OXFORD. Todas as amostras foram previamente preparadas metalograficamente e atacadas quimicamente para revelar os contornos de grãos.

No processo de preparação metalográfica as amostras foram cortadas na cortadeira da marca Isomet 1000 da Buehler, lixadas com lixas de 500, 800, 1000, 1200 e 2400, polidas com pano de polimento da marca Struers e solução de OPS com 0,1 mL de HF. Para o ataque químico preparou-se uma solução de ácido nítrico e ácido hidrofúorídrico na razão 1:3 volumétrico. O tempo de reação foi de aproximadamente 10 segundos.^[35]

Para análise de dureza Vickers utilizou-se um microdurômetro da marca Micromet 2004 Buehler, com carga de 200 gf e tempo de aplicação da carga de 30 segundos na indentação e utilizou-se um durômetro da marca Panambra.

4 . RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Estudo do empacotamento de Partículas

Após moagem o pó de nióbio foi peneirado na sequência de peneiras ABNT e as massas retidas foram separadas. Posteriormente foram preparadas misturas destes pós, afim de ajustar à curva de distribuição granulométrica determinada pelo estudo de empacotamento de partículas.

A Tabela 1 apresenta os três últimos testes de misturas realizados no ajuste da curva de distribuição granulométrica, sendo que o melhor ajuste para o modelo de Alfred foi obtido no teste 3.

Tabela 1: Sequência de peneiras e porcentagem de pó passante.

Tamanho Máximo das Partículas [μm]	Porcentagem Mássica [%]		
	Teste 1	Teste 2	Teste 3
75	100	100	100
63	90	75	80
53	75	65	63,5
45	60	45	47
38	40	30	32,5
32	20	20	19
25	10	5	6
20	0	0	0

Utilizando o software Lisa[®], o melhor empacotamento foi obtido ajustando a porcentagem em massa para o conjunto de peneiras padrão. Na Figura 12 são apresentadas a evolução nas curvas de distribuição granulométricas realizadas, a

fim de ajustá-las ao modelo de Alfred. A distribuição granulométrica com o melhor ajuste, teste 3 da Tabela 1, foi utilizada neste projeto. O gráfico que mostra a curva de distribuição granulométrica obtida com a distribuição ideal está apresentado na Figura 13.

Figura 12: Curvas de ajuste do fator de empacotamento utilizando o modelo de Alfred. Sendo as linhas tracejadas referente aos dados experimentais e a de linha contínua o modelo proposto por Alfred.

Figura 13: Distribuição real x distribuição teórica com $q=0,37$ (curva de Alfred)

A Figura 13 mostra o empacotamento ideal para este trabalho, porém há alguns fatores que dificultam o empacotamento ideal. Um dos fatores é que o Lisa® considera as partículas no formato esférico, contudo as partículas após moagem apresentaram morfologia irregular, conforme apresentado na Figura 14. Outro fator reside no processo de peneiramento, pois como as partículas não são esféricas, a passagem pela abertura da peneira é uma questão probabilística, como também a possibilidade das partículas mais finas aglomerarem, podendo desta forma permanecer em pequenas quantidades em peneiras de aberturas maiores.

Figura 14: Morfologia do pó de Nb após moagem

4.2 Estudo da compactação dos corpos de prova

Durante a compactação do pó metálico, a carga aplicada influencia no teor de poros presentes nas amostras a verde e também no limite de escoamento das partículas metálicas. No caso do nióbio, por ser um material bastante dúctil, este estudo foi útil para determinar onde iniciaria a compactação dos corpos de prova e

qual a MEA teria com determinadas tensões. Quanto maior o número de poros nos CPs, melhor seria a impregnação, porém mais frágeis seriam os CPs, destruindo-os no momento em que fosse realizar a impregnação. O gráfico obtido é apresentado na Figura 15.

Figura 15: Determinação da pressão de compactação das amostras de nióbio.

Analisando o gráfico mostrado na Figura 15, pode-se observar que existem 3 regiões distintas que determinam como será a compactação das amostras, representadas pelas linhas tangentes a curva experimental.

A região I está entre 0 MPa e aproximadamente 10 MPa é a região em que as partículas se acomodam. Se as amostras forem extraídas da matriz com estas

cargas, ela não estará compactada o suficiente para ser manuseada, podendo ser danificada durante a própria extração da matriz.

A região II está entre 10 MPa e aproximadamente 100 MPa é a região de compactação do pó de nióbio. Nesta região a amostra já tem resistência suficiente para ser manuseada, porém testes preliminares mostraram que quando as amostras foram colocadas na solução portadora de íons de cério, os CPs foram desaglomerados com a penetração da solução. Esta região do gráfico mostra que a densidade relativa do corpo a verde está entre 0,60 a 0,70 da densidade real do nióbio.

Portanto para realizar a compactação das amostras, a região escolhida deve ser acima de 100 MPa (região III), pois é a região em que a amostra a verde fica mais fácil de ser manuseada e ainda existem poros suficientes para facilitar a impregnação pela céria.

Na análise microestrutural foram analisadas as amostras a verde para comparação com as amostras sinterizadas. Nas Figuras 16, 17 e 18 são mostrados amostras a verde prensadas com 250 MPa e nas Figuras 19, 20 e 21 são mostrados as amostras a verde prensadas com 190 MPa, o qual apresenta a quantidade de poros e as deformações plásticas ocorridas durante a prensagem.

Figura 16: Amostra a verde prensada com 250 MPa, ampliação de 85x.

Figura 17: Amostra a verde prensada com 250 MPa, ampliação de 365x.

Figura 18: Amostra a verde prensada com 250 MPa, ampliação de 3005x.

Figura 19: Amostra a verde prensada com 190 MPa, ampliação de 115x.

Figura 20: Amostra a verde prensada com 190 MPa, ampliação de 394x.

Figura 21: Amostra a verde prensada com 190 MPa, ampliação de 3020x.

A ampliação de 3000x mostrou que na prensagem, as partículas foram deformadas, formando uma região plana que é a região de contato entre o pó e a matriz. Este fato corrobora com as informações obtidas no estudo de empacotamento de partículas na Figura 15, mostrando que as partículas prensadas com cargas acima de 100 MPa tendem a se deformar. O aço da matriz de

prensagem é um material mais resistente do que o nióbio, fazendo com que ocorra deformação nas partículas do pó de nióbio.

4.3 Porosidade

O teste realizado para determinar a porosidade e/ou a densificação das amostras foi o princípio de Arquimedes (ASTM C 20-00), que mostrou a diferença entre os 8 tipos de amostras analisadas neste trabalho. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 22:

Figura 22: Porosidade aparente x Densificação das amostras sinterizadas (U = prensagem uniaxial e I = Prensagem isostática)

Pode-se observar que as amostras prensadas uniaxialmente, densificaram 80%. Entretanto as amostras prensadas uniaxialmente e em seguida

isostaticamente densificaram acima de 85%. As amostras contendo céria e prensadas isostaticamente obtiveram um valor menor na densificação.

Os fatores que podem ter dificultado a densificação do nióbio com a céria é a baixa difusividade que a céria tem no nióbio, como mostrado nas Figuras 23, 24 e 25.

Figura 23: Amostra de nióbio e céria sinterizadas em forma de sanduiche

Figura 24: Análise micrográfica da região de contato entre o nióbio e céria

Analizando a amostra da Figura 23, pode ser observado que a céria não difundiu no nióbio, pois a amostra prensada em forma de “sanduiche” com a céria localizada no centro foi separada após a sinterização. Na micrografia da Figura 24 foi analisada a região de contato entre o nióbio e a céria da amostra mostrada na Figura 23, e pode-se observar que não houve aderência significativa entre o nióbio e a céria, fato este evidenciado na Figura 25, a qual é uma ampliação da região demarcada na Figura 24b.

Figura 25: Análise micrográfica e elemental da região de contato entre o nióbio e céria, referente a região demarcada na Figura 24b.

Outro fator que evidenciou a baixa difusividade da céria no nióbio ocorreu durante preparação metalográfica dos CPs, a qual gerou regiões com poros oriundos da remoção das partículas de céria, conforme pode ser observado na Figura 26.

Figura 26: Micrografia da região onde a céria foi inicialmente depositada

A baixa difusividade da céria no nióbio está relacionada com o coeficiente de interdifusão dos dois materiais, dado pela equação de Darken^[36], Equação 7

$$\tilde{D} = [D_{Nb}^T X_{Ce} + D_{Ce}^T X_{Nb}] \left(1 + \frac{d \ln y_{Nb}}{d \ln X_{Nb}} \right) \quad (7)$$

onde $\tilde{D}$ é o coeficiente de interdifusão, D_{Nb} e D_{Ce} é o coeficiente de difusão das espécies, X_{Nb} e X_{Ce} é a fração molar das espécies difusivas e y_{Nb} é o coeficiente de atividade do nióbio.

O coeficiente de difusão do nióbio e da céria estão relacionados com a energia de ativação que cada material possui, dado pela equação 8

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (8)$$

onde D é o coeficiente de difusão, D_0 constante pré-exponencial independente da temperatura, $(-Q_d/RT)$ energia de ativação para ocorrer a difusão, R constante dos

gases e T temperatura absoluta^[37]. Enquanto os metais CCC (nióbio) estão com energia de ativação entre 15 a 20 J/mol, os óxidos estão entre 22 a 25 J/mol. Esta diferença faz com que não ocorra uma boa difusividade entre o nióbio e a céria.

O baixo coeficiente de difusão entre o nióbio e a céria também, pode ser evidenciado pelos resultados de densificação do nióbio após sinterização, Figura 22, sendo que para as amostras com céria houve um menor valor de densidade aparente após sinterização, corroborando com os baixos coeficientes de difusão entre os dois materiais estudados, pois as partículas de céria dispersas na matriz de nióbio comportaram-se como barreiras para o processo de sinterização por difusão de massa.

4.4 Microdureza

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados com 10 pontos por amostra na região da borda, e os resultados obtidos estão mostrados no gráfico da Figura 27:

Figura 27: Média obtida pela análise de microdureza das amostras sinterizadas. Região das bordas

Observando os valores médios de dureza, pode-se observar que as amostras contendo céria não houve diferença considerável entre as amostras prensadas com 190 MPa PI e com 250 MPa PI. A amostra de nióbio puro prensada uniaxialmente com 190 MPa e a amostra de nióbio puro prensada uniaxialmente com 250 MPa e também prensada isostaticamente com 400 MPa apresentou diferença, o que indica que a densificação do material prensado isostaticamente foi muito mais eficaz, como mostrado nas análises de porosidade.

A presença da céria aumentou em torno de 40% a microdureza do nióbio e a grande vantagem foi que o metal não fragilizou, mantendo uma ductilidade para possíveis aplicações de conformações mecânicas, evidenciado que na indentação não houve o surgimento de trincas como mostrado na Figura 28.

Figura 28: Indentação da análise de microdureza no nióbio

Foi realizada também análise de microdureza que teve como objetivo comparar o aumento de resistência mecânica das bordas para o centro das amostras contendo céria.

Os testes mostraram que o metal prensado uniaxialmente com 250 MPa endureceu por completo, não havendo uma queda significativa da resistência mecânica da borda para o centro. Essas informações mostraram que durante o tratamento térmico para obtenção da céria, as partículas do óxido tiveram dificuldades em retornar a superfície durante a secagem da umidade presente na amostra, aumentando a concentração da céria no centro da amostra. Estas informações estão no gráfico da Figura 29.

A amostra prensada uniaxialmente com 190 MPa teve um comportamento diferente. A região que endureceu foi apenas as bordas, e o centro continuou com a mesma resistência do nióbio puro. Essas informações mostraram que, devido a amostra de 190 MPa ser mais porosa, o óxido tem grande facilidade em retornar a superfície junto com a umidade durante a secagem. Isso fez com que a

concentração de céria na borda fosse muito maior do que no centro. Estas informações também são apresentados na Figura 29.

Figura 29: Análise de microdureza das amostras do centro para a borda

4.5 Dureza

Aumentou-se a carga no teste de dureza e foi possível analisar uma região maior de deformação no metal, buscando corroborar as informações obtidas no teste de microdureza. As amostras analisadas foram às mesmas analisadas no teste de microdureza, contudo devido as amostras terem 10 mm de diâmetro, não foi possível fazer muitos pontos sobre elas.

A Figura 30 mostra os valores obtidos na análise de durômetro, na região da borda.

Figura 30: Ensaio de dureza das amostras de nióbio puro e Nb/CeO₂

Analisando a média pôde-se concluir que a amostra de nióbio puro prensada apenas uniaxialmente e a amostra prensada uniaxialmente e isostaticamente praticamente tiveram a mesma resistência mecânica. Nas amostras com céria houve um aumento na resistência mecânica em torno de 100%. Essas informações mostraram que aumentando a área de indentação da amostra, a deformação será maior, porém a céria estando na matriz do nióbio, durante a aplicação da carga, a deformação encontrou mais partículas de céria na matriz, dificultando a deformação e aumentando a resistência mecânica.

No ensaio de dureza foi analisada também a resistência mecânica das bordas comparadas com a do centro. Esta análise teve o mesmo objetivo da análise de microdureza, porém com deformações maiores no material. A Figura 31 mostra que no corpo de prova de Nb/CeO₂ prensado com 250 MPa, a amostra teve o centro

endurecido com a presença da céria, corroborando com os resultados obtidos no teste de microdureza.

A amostra prensada com 190 MPa obteve o mesmo comportamento, tendo as bordas mais endurecidas do que o centro. Devido a deformação ser maior, a amostra de 190 MPa teve o seu centro mais endurecido do que o nióbio puro, o que deduz que partículas de céria estavam presentes em menor quantidade no centro da amostra.

Figura 31: Análise de dureza das amostras sinterizadas. Amostra 1 (250 MPa), amostra 2 (190 MPa) e amostra 3 (nióbio puro 250 MPa e PI)

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras contendo a céria foram analisadas tanto por análise microestrutural quanto por análise elementar (EDS). Através das imagens obtidas, pôde-se observar em que região a céria formou no nióbio, podendo analisar desde contornos de grão, poros e tamanho dos óxidos. Os resultados são mostrados nas Figuras 32 a 35.

Figura 32: micrografia de uma região contendo céria e poro

A micrografia mostrada na Figura 32 destaca a céria presente perto de um poro, nas regiões dos contornos de grão. As cérias destacadas na micrografia foram confirmadas com a análise de EDS realizada, mostrada na Figura 33:

Figura 33: Análise EDS da região destacada da Figura 31

O gráfico da Figura 33 mostra a formação da céria na matriz metálica do nióbio.

O tamanho das cérias analisadas na Figura 32, estão em torno de 1 μm , porém, dentro desta mesma micrografia há região de céria nanométrica, como mostrado na Figura 34, a qual é uma ampliação da Figura 32.

Figura 34: Presença da céria nanométrica na matriz de nióbio

Figura 35: EDS da região destacada na Figura 34.

Com a presença da céria na matriz do nióbio, outras análises foram realizadas, a fim de comprovar a concentração de céria ao longo da amostra. Nesta análise foi observada duas regiões distintas do metal, entre a borda e o centro. A amostra prensada uniaxialmente a 250 MPa não apresentou uma diferença de concentração, como apresentado na Figuras 36 e 37.

Figura 36: Análise da borda da amostra prensada a 250 MPa.

Figura 37: Análise da região central da amostra Nb/CeO₂ prensada com 250 MPa

Na amostra prensada uniaxialmente com 190 MPa, a concentração de céria nas bordas é maior do que no centro. Na análise realizada foi identificada uma pequena quantidade de céria no centro, como mostrado nas Figuras 38 e 39.

Figura 38: Análise da borda da amostra de Nb/CeO₂ prensada com 190 MPa

Figura 39: Análise da região central da amostra de Nb/CeO₂ prensada com 190 MPa.

A micrografia da Figura 40 mostra a formação dos cristais de céria partindo de uma gota de solução portadoras de íons de Ce^{3+} em uma chapa de nióbio e as partículas tendem a serem polimórficas com formações variando de nanopartículas a partículas micrométricas. A formação corrobora com todas as formações que ocorreram no interior do metal.

Figura 40: Céria formada a partir de uma gota de solução em uma chapa de nióbio.

5. CONCLUSÕES

As análises de microdureza mostraram que a resistência mecânica do metal aumentou em torno de 40%, ou seja, concluindo que a céria presente no material fez com que dificultasse a movimentação dos defeitos cristalinos do nióbio, servindo como barreira para o movimento das discordâncias. Não houve uma diferença entre a amostra de 190 MPa e 250 MPa, as duas tiveram praticamente o mesmo valor de

microdureza, coincidindo os valores do desvio padrão, mostrando que a quantidade maior de poros presentes na amostra não alterou a absorção da solução pelo metal.

A análise de densificação mostra que os corpos de prova, que foram apenas prensados uniaxialmente, tiveram uma grande diferença na densificação final, deixando obviamente, a amostra com 190 MPa ser mais porosa do que a de 250 MPa. No caso as amostras prensadas duas vezes (uniaxial e isostática) tiveram um grande ganho na densificação em relação as que foram prensadas apenas uniaxialmente, corroborando a tendência de que os poros, depois da prensagem isostática, ficaram menores e as partículas mais encostadas entre si para ter uma melhor densificação no momento da sinterização. As amostras contendo céria tiveram uma densificação menor em relação ao nióbio puro, pois devido a baixa difusividade do óxido no metal, no momento da preparação metalográfica, regiões contendo céria foram desprendidas do metal, deixando um buraco que fez com que durante o teste de Arquimedes, estes buracos tivessem o mesmo comportamento que os poros.

O teste de dureza confirmou os resultados que foram obtidos no teste de microdureza, porém devido a indentação penetrar uma área maior, a região de deformação do metal também foi maior, e isso fez com que o aumento de dureza do metal contendo a céria ultrapassasse os 100% em relação ao metal puro.

A microscopia realizada mostra que a céria foi formada nos poros e contornos de grão do nióbio. As micrografias mostram que há regiões em que a céria está maior que $1\mu\text{m}$, como há também regiões em que a céria é nanométrica. A amostra de 250 MPa teve uma concentração similar da borda para o centro, o que justamente mostra no teste de microdureza que a resistência ficou próxima por toda

a amostra. Na amostra de 190 MPa, as análises mostraram que a concentração de céria nas bordas do material estava maior do que no centro, corroborando as informações obtidas no teste de microdureza, que mostrou a borda mais resistente que o centro.

No teste de difusividade da céria no nióbio, o resultado mostrou que o óxido se difunde pouco para o interior do nióbio, não formando uma região intermetálica. O cristal da céria tende a ter uma formação polimorfica tendendo a ser nanométrica, que é importante para melhorar a resistência do nióbio, impedindo o movimento de discordâncias. A céria está presente em baixíssima concentração no nióbio, mas o suficiente para endurecê-lo.

REFERÊNCIAS

- [1] CHIAVERINI, V., **Metalurgia do pó**, 4ª Ed. São Paulo: ABM, 2001
- [2] Alberto Gaspar disponível em <<http://www.novafisica.net/conteudo/cont-2-1.htm>> Acesso em 12/04/10
- [3] SANDIM, H. R. Z., **Preparação de ligas Nb-TiO₂ por metalurgia do pó e sua caracterização microestrutural**, Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 1996
- [4]] SOKOLOVA, G. V., Changes in the gas content and properties of niobium and its alloys during heat treatment in vacuo; **Phip. Met. Metall**, v. 47, n. 11, p. 96-102, 1980.
- [5] ZMII, V. I.; RUDENKII, S. G.; BREDIKHIN, M. Y.; KUNCHENKO, V. V., High-temperature oxidation resistant coatings on niobium and its alloys; **Powder metallurgy and metal ceramics**, v. 47, 2008.
- [6] DA SILVA, L. S., **Aplicabilidade e reação tecidual dos fios de sutura**, Seminário (Doutorado), Universidade Federal de Goiás, Goiania, 2009
- [7] CASTRO, H. L.; OKAMOTO, T.; CASTRO, A. L., Reação tecidual a alguns tipos de fios de sutura. Avaliação histológica em ratos, **Revista Faculdade de Odontologia; Araçatuba**; V.3, n. 1, p. 101-111, 1974
- [8] HERING, F. L. O.; GARBOR, S., Propriedades dos fios de sutura. Bases técnicas e teóricas dos fio de sutura; **Roca**, p. 9-18, 1993.
- [9] <<http://biomateriais.com.br>> Acesso em 08/09/10
- [10] GERDS, A. F.; BOULGER, F. W.; Rod, wire and tube drawing, **Metal Deformation Processing**, V. 2, Columbus, (DMIC Report 226), 1966, p. 78-124.
- [11] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 13904**, Fios para sutura cirúrgica, Rio de Janeiro, 2003, p.15.
- [12] MARTINEZ, G. A. S., **Comportamento da Lubrificação no Tribo, Sistema de Trefilação a Altas Velocidades**, Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade de Campinas, Campinas, 1998.

[13] SILVA, G., **Estudo da Obtenção de Fios de Tântalo Comercialmente Puro**, Dissertação (mestrado em Engenharia de Materiais), Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 2001

[14] SPITZIG, W. A.; TRYBUS, C. L.; LAABS, F. C., Structure Properties of Heavily Cold-drawn Niobium, **Materials Science and Engineering A145**, p 179-187, 1991.

[15] ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE, **ASM Handbook**, 10th ed, vol. 2-4, 1990.

[16] HONEYCOMBE, R. W. K.; **The plastic deformation of metals**; 2nd ed., London: Edward Arnold; 1984, cap. 7.

[17] HAYDEN, H. W.; MOFFATT, W. G.; WULFF, J., **The structure and properties of materials**, New York: John Wiley & Sons, v. 3, 1965.

[18] NOWICK A.S.; BERRY B. S., **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**, New York: Academic Press, 1972.

[19] ZENER, C., **Elasticity and anelasticity of metals**, Chicago Univesity Press, Chicago, 1942.

[20] FAST, J. D., **Gases in metals**, Philips Technical Library, 1976.

[21] SOUZA, A. C.; GRANDINI, C. R.; FLORÊNCIO O., Efeito anelástico devido ao nitrogênio em nióbio, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, V. 25, nº 3, p. 155 – 159, 2006.

[22] TADDEI, E. B.; HENRIQUES, V. A. R.; SILVA, C. R. M.; CAIRO, C. A. A.; Sinterização a Vácuo da Liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, V. 23, n. 2, p. 68 – 72, 2004.

[23] XIA, C.; LIU, M., **Solid State Ionics**, v. 144, p. 249-255, 2001.

[24] QUEIROZ, C. A. S., **Terras raras – fracionamento, purificação e controle analítico**, Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1988

- [25] REY, J. F. Q., **Parâmetros de rede e resistividade elétrica em soluções sólidas de céria-itria**, Dissertação (Mestrado) – IPEN, Universidade de São Paulo, 2002
- [26] SHACKELFORD, J. F., **Materials Science for Engineers**, New Jersey: Prentice Hall, 2000
- [27] SMITH, W. F., **Principio da ciência e engenharia de materiais**; Lisboa: McGraw-Hiel., 1998
- [28] VAN VLACK, L. H., **Principios de ciencia dos materiais**, 10^a ed., São Paulo: Blucher, 1992.
- [29] OLIVEIRA, L. A., **Estudo da sinterização do aço inox 316L reforçado com 3% de carbeto de tântalo**, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- [30] SOUZA, S. A., **Ensaaios Mecânicos de Materiais Metálicos**, São Paulo: Ed. Edgar Blucher, 1974.
- [31] PIERRI, J. J.; MAESTRELLI, S. C.; PALLONES, E. M. J. A.; TOMASI, R., Dispersão de nanopartículas de ZrO₂ visando produção de nanocompósitos de ZrO₂ em matriz de alumina, **Cerâmica**, v. 51, p 8-12, 2005
- [32] DE OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C., **Dispersão e Empacotamento de Partículas, princípios e aplicações em processamento cerâmico**, Ed. Fazendo Arte Editorial, p.119-136, 2000.
- [33] SILVA, G., **Aplicação do Método de Tagushi no Estudo da Influência das Variáveis do Processo de Moagem e Classificação Granulométrica de Hidreto de Nióbio**, Monografia no curso de Especialização em Engenharia da Qualidade, FAENQUIL, Lorena, 2001.
- [34] VERNILLI, F., **Deposição Química de Cério e Zircônio em Refratários de Carbono para Prevenção contra Corrosão em Cadinhos de Alto Forno**, Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- [35] PETZOW, G., **Metallographic Etching**, Ohio: American Society for Metals, 1978.
- [36] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R.; **Introduction to Ceramics**, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1960.

[37] CALLISTER, W. D., **Ciências e Engenharia de Materiais, Uma Introdução**, 5ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 2002.