

# ANÁLISE ESTRUTURAL DO CARBETO DE TANTALO NANOMÉTRICO POR DRX E REFINAMENTO RIETIVELD\*

*Maria José Santos Lima<sup>1</sup>  
Maria Veronilda Macedo Souto<sup>1</sup>  
Ariadne Souza e Silva<sup>2</sup>  
Fernando Erick Santos da Silva<sup>3</sup>  
Carlson Pereira de Souza<sup>4</sup>  
Uilame Umbelino Gomes<sup>4</sup>*

## Resumo

Neste trabalho a estrutura cristalina do carbeto de tântalo (TaC), que é um material extremamente duro, com elevado ponto de fusão e elevada estabilidade química, foi analisada por difração de raios-X e pelo método Rietveld. Para isto, o carbeto de tântalo foi obtido a partir do precursor tris(oxalato)oxitantalato de amônio hidratado, através de reação gás-sólido e sólido-sólido a baixa temperatura (1000°C) e curto tempo de reação, e foi caracterizado através de Difração de Raios-X (DRX), Refinamento Rietveld e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Através das análises de DRX e do refinamento Rietveld para o TaC com  $S = 1,1584$ , observou-se a formação do carbeto de tântalo puro com estrutura cúbica e tamanho médio de cristalitos na ordem de 12,9 nanômetros.

**Palavras-chave:** Carbeto de tântalo manométrico; Difração de raios-X; Método Rietveld.

## STRUCTURAL ANALYSIS OF TANTALUM CARBIDE NANOMETER BY XRD AND REFINING RIETIVELD

### Abstract

In this work, the crystal structure of tantalum carbide (TaC), which is an extremely hard material with a high melting point and high chemical stability was analyzed by X-ray diffraction and the Rietveld method. For this, tantalum carbide was obtained from the precursor tris(oxalato)oxitantalato hydrated ammonium through gas-solid and solid-solid reaction at low temperature (1000°C) and shorter reaction time, and was characterized by X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement and electron microscopy (SEM). Through the analysis of XRD and Rietveld refinement to the TaC with  $S = 1.1584$ , was observed the formation of pure tantalum carbide with cubic structure and average size of crystallites in the order of 12.9 nanometers.

**Keywords:** Tantalum carbide nanometer; X-ray diffraction; Method Rietveld.

<sup>1</sup> *Doutoranda, programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN, Brasil.*

<sup>2</sup> *Bolsita Pós-Doc Capes/Fapern do programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN,*

<sup>3</sup> *Graduando, departamento Engenharia Têxtil, UFRN, Natal, RN, Brasil.*

<sup>4</sup> *Professor, programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil.*

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a busca por materiais avançados com propriedades e desempenhos melhorados vem ganhando espaço no meio científico principalmente no campo de ciência dos materiais. Com base nesta busca, tem-se investido no desenvolvimento de novas tecnologias de processamento de materiais utilizando-se dos mesmos elementos, mas com novas composições, e novos processamentos, envolvendo principalmente as variáveis como tempo e energia. As sínteses de carbeto convencionais são a partir dos seus óxidos metálicos, o que exige temperaturas elevadas, longos tempos de reações e condições apropriadas que dificultam a obtenção desses carbeto com propriedades adequadas. No método convencional, o carbeto de tântalo pode ser obtido a temperaturas variando de 1300°C a 1500°C, no entanto, para que se tenha uma boa homogeneidade do produto final são necessárias elevadas temperaturas em torno de 2000°C por um tempo muito longo. Estudos desenvolvidos recentemente mostram que a redução do tamanho das partículas desse carbeto melhora significativamente as propriedades mecânicas do material. Aumento na tenacidade sem deterioração da dureza de cerâmicas industriais pode ser obtido [1]. Medeiros [2] apresentou um método inovador de produção de carbeto de metais refratários (W e Nb) em baixa temperatura, a partir de precursores mais reativos, através de reação gás-sólido.

O Carbeto de Tântalo (TaC) é um material extremamente duro, e é frequentemente adicionado ao carbeto de tungstênio/cobalto (WC/Co) para melhorar as propriedades físicas da estrutura sinterizada. Ele atua como um inibidor de crescimento de grãos prevenindo a formação de grandes grãos, e produzindo um material de excelente dureza. Além disso também é usado como revestimento para moldes de aço na moldagem por injeção de ligas de alumínio, na produção de instrumentos cortantes com extrema resistência mecânica e dureza, e utilizado em brocas para ferramentas de corte.

São muitas as técnicas utilizadas para a caracterização de materiais (DRX, DSC, DTA, DTG, IV, MET, MEV, Raman, RMN, UV, etc.), sendo que cada uma é mais indicada para determinado fim e muitas podem ser usadas para complementar ou ajudar as conclusões obtidas por outra técnica. Os métodos de caracterização que fazem uso da difração de raios-X ou de nêutrons, geralmente, são realizados quando se deseja quantificar as fases cristalinas, refinar a cela unitária, determinar o tamanho de cristalito e a microdeformação da rede, determinar as estruturas cristalinas, refinar as estruturas cristalinas e determinar a orientação preferencial. O método de Rietveld permite, simultaneamente, realizar refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases, e determinação de orientação preferencial com uma precisão maior do que com qualquer outro separadamente. Neste método, os parâmetros estruturais e instrumentais são refinados, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado, ou seja, quando o ajuste for “o melhor possível”. Diz-se que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento e/ou os valores atingidos no final do refinamento que representam a estrutura cristalina real [3]. O ajuste é feito até que seja obtida a menor diferença entre o difratograma obtido experimentalmente e o calculado, que pode ser inferido a partir dos índices de concordância fornecidos pelo programa. Em geral, para inferir a cerca da qualidade do refinamento, o programa é executado até

o valor da qualidade do ajuste (S) que estar compreendido entre 1 e 1,5 (Paiva-Santos, 2002) [4].

Desta forma, este trabalho teve como objetivo sintetizar o carbeto de tântalo nonoestruturado a partir do precursor oxálico de tântalo por meio de reação gás-sólido em reator tubular, a baixa temperatura e curto tempo de reação; e caracterizá-lo por meio de difratograma de Raios-X (DRX), MEV, e Refinamento Rietveld.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O carbeto de tântalo foi produzido em baixa temperatura (1000°C) a partir do precursor tris(oxalato)oxitalato de amônio hidratado. O hidrogênio (H<sub>2</sub>) e o metano (CH<sub>4</sub>) foram utilizados como gás redutor e fonte de carbono respectivamente. As reações foram realizadas em um forno resistivo, composto de um reator de leito fixo de alumina. Para acomodar a amostra de precursor no reator de leito fixo foi utilizada uma barquinha de alumina, utilizando para todos os ensaios uma massa de 2 gramas. Após o fechamento do tubo, o mesmo foi lavado por alguns minutos com argônio a fim de eliminar todo o oxigênio presente. Em seguida, foram ajustados os fluxos dos gases reagentes (metano e hidrogênio) e a mistura gasosa foi circulada através do reator.

As reações de decomposição-redução-carbonetação foram feitas na temperatura de 1000°C e no tempo de isoterma de 120 minutos. Foi utilizada uma vazão de fluxo de 1L/h de metano referente a 5% e 19L/h de hidrogênio, referente a 95% da mistura do fluxo gasoso [2]. Ao final da reação, o fluxo de gases reagentes foi trocado por um fluxo de argônio (10 L/h) e este fluxo foi mantido até a temperatura ambiente, quando as amostras foram retiradas. Em seguida os materiais foram caracterizados por meio de difratograma de Raios-X (DRX), MEV e Refinamento Rietveld através do software Maud.

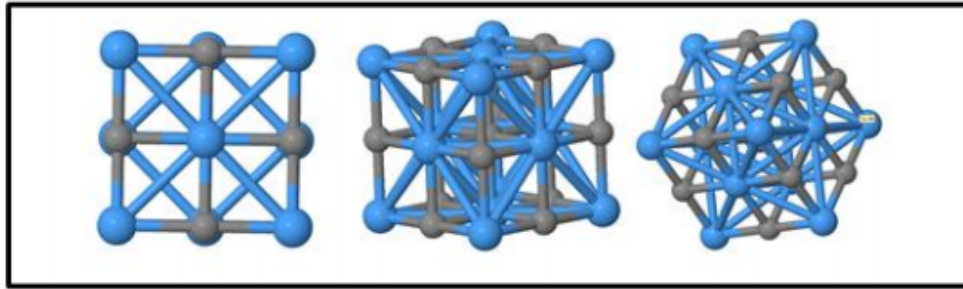
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 DRX e Método Rietveld do Carbeto

Os resultados obtidos por DRX após o processo de carbonetação indicou a formação do carbeto de tântalo, apresentando intensidades nos ângulos de difração, mostrando que os TaC produzidos experimentalmente são puros, como pode ser visto na tabela 1. O refinamento Rietveld, indicou a presença do carbeto de tântalo de estrutura cúbica de face centrada (CFC), com parametro de rede Fm-3m como mostrado na figura 1 e permitiu determinar os parâmetros cristalográficos das amostras e o desvio em relação a dados da literatura e o tamanho médio das partículas.

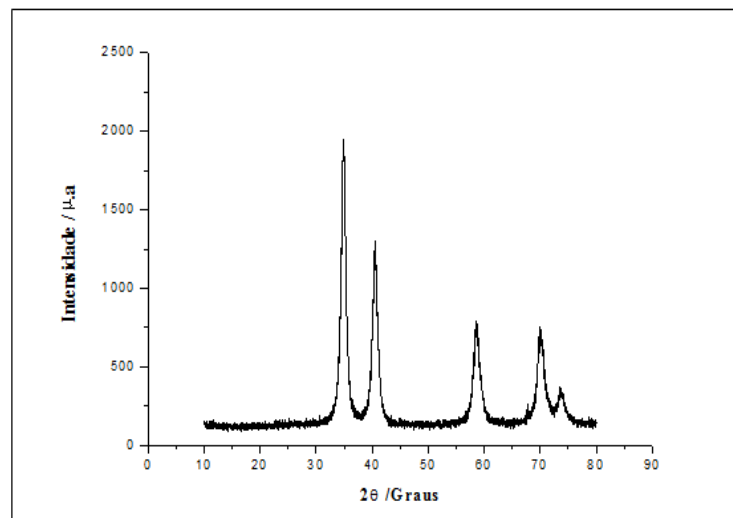
**Tabela 1** - Ângulos de difração e intensidades do TaC obtido

| Ângulo de difração (2 $\Theta$ ) | Intensidade (%) |
|----------------------------------|-----------------|
| 34,85                            | 100             |
| 40,48                            | 61,82           |
| 58,62                            | 36,31           |
| 70,07                            | 30,74           |
| 73,63                            | 11,85           |



**Figura 1** – Imagem da molécula de TaC (44497-ICSD) pelo Jmol.

Na figura 2, são apresentados os padrões experimentais de difração de raios X dos carbeto, identificando-se bem os picos característicos de TaC. Isso mostra que o processo de síntese via gás-sólido adotado nesse trabalho é eficaz. Como pode ser visto, o difratograma de Raios-X do TaC apresenta picos característicos. Além disso, observa-se também que apresentam picos bem largos. Fato que caracteriza a formação do carbeto de tântalo nanoestruturado.



**Figura 2-** Difratograma de Raios-X do TaC Sintetizado

A figura 3 apresenta os padrões de difração de raios-X do carbeto de tântalo refinado pelo método Rietveld. O refinamento para as amostras revelou um desvio igual a  $S=1,1584$  e a formação do cristal na forma cúbica, com os seguintes parâmetros cristalográficos:  $a$  (Å)= 4,4495564,  $b$  (Å)= 4,4495564,  $c$  (Å)= 4,4495564,  $\alpha$  (°) = 90,0000,  $\beta$  (°)=90,0000,  $\gamma$  (°)=90,0000, volume da célula=4,4495564, tamanho médio de cristalito igual 12,9 nm. Na tabela 2, são apresentados alguns dos principais dados referentes ao refinamento realizado para o carbeto de tântalo.

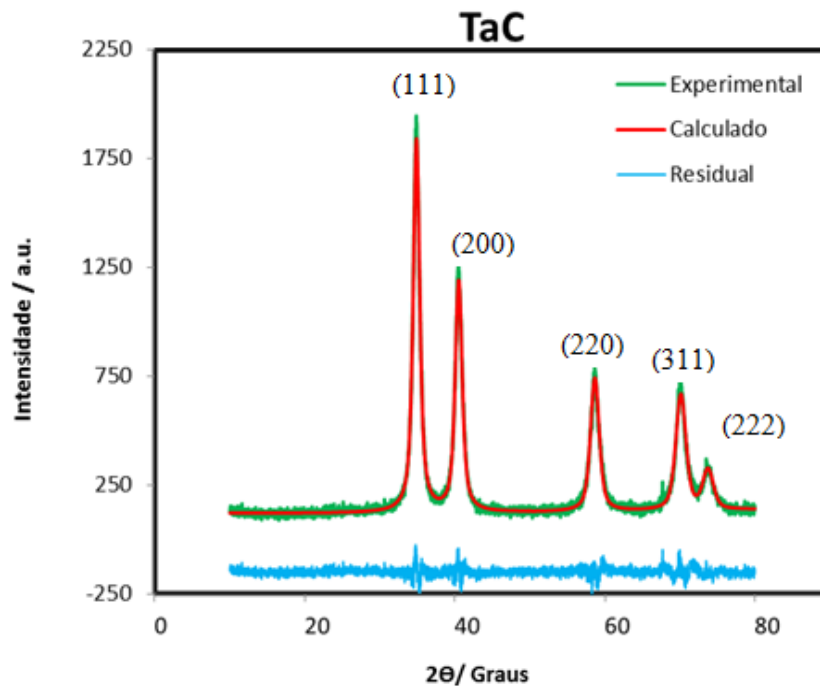


Figura 3 - Espectro de Difração de Raios-X refinado pelo Método Rietveld

Tabela 2 – Dados do refinamento do carbeto de tântalo pelo Software Maud.

| Densidade             | Volume de Célula | Tamanho de cristalito | Estrutura | Fase       |
|-----------------------|------------------|-----------------------|-----------|------------|
| 14,5g/cm <sup>3</sup> | 4,4496 Angstroms | 12,9nm                | CFC       | 44497-ICSD |

Através das micrografias do carbeto de tântalo experimental obtidas pelo MEV, figura 4 (a) e (b), pode-se observar que o produto resultante da carbonetação apresenta uma morfologia na sua maioria uniforme com partículas aglomeradas formadas por pequenas e finas partículas, algumas interligadas e outras não. Partículas finas, normalmente na escala nanométrica, possuem grandes áreas superficial e frequentemente, na tentativa de minimizar a superfície total ou a energia de interface do sistema, aglomeram-se formando partículas secundárias (Edelstein E Cammarata, 1996) [5].

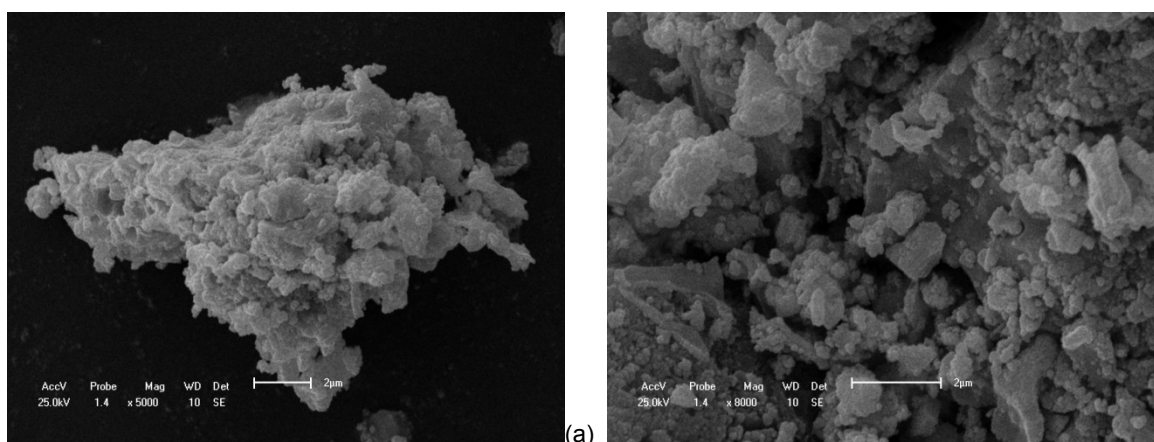
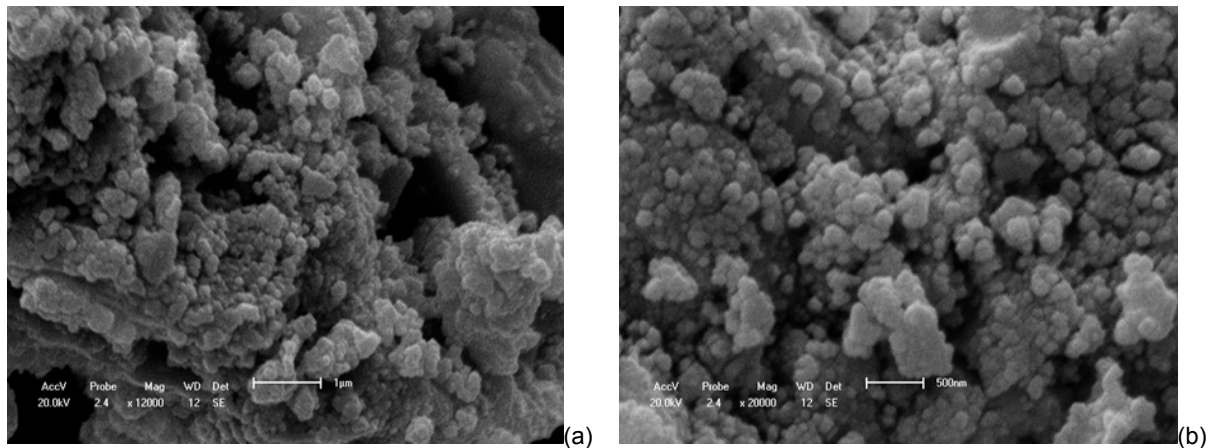


Figura 4 (a) e (b) - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carbeto de tântalo (5000x e 8000x). Nas figuras 5 (a) e (b) observa-se que as partículas são grandes e porosas formadas de aglomerados de pequenas partículas. Esta análise concorda com o resultado

obtido pelo refinamento de estrutura que apresenta o TaC com tamanho médio de cristalito de 12,9 nanômetros conforme resultados apresentados na Tabela 2.



**Figura 5 (a) e (b)** - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carbeto de tântalo (12000x e 20000x).

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados para TaC revelaram a formação de fase pura de carbeto de tântalo com características diferentes daqueles obtidos convencionalmente. Apresentou tamanho de partículas e tamanho médio de cristalitos na ordem de nanômetros, igual a 12,09nm. Estas características garantem a esse carbeto propriedades melhoradas para possíveis aplicações como reforço em metal duro e fabricação de ligas, como também possibilidades para futuras aplicações em catalise.

#### Agradecimentos

Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais- PPGCEM;  
 Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN;  
 Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais – LMCME;  
 Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos – LAMNRC;  
 Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Ban, Z. G.; Shaw, L. L.; Synthesis and Processing of Nanostructured WC-Co Materials. *Journal of Materials Science*, n 37, p. 3397- 3403. 2002.
- 2 Medeiros, F.F.P. Síntese de carbetos de tungstênio e nióbio a baixa temperatura, através de reação gás-sólido em reator de leito fixo. 2002. 145p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- 3 Oliveira, T. F. Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios-X. Rio de Janeiro, 2005. 161 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade.
- 4 Paiva-Santos, C. O. Caracterização de Materiais pelo Método de Rietveld com Dados de Difração por Policristais, 2002. (Manual).

- 5 Edelstein, A.S. E Cammarata, R. C., Nanomaterials: synthesis, properties and applications, Physics Publishing, London, 1996.