

Tema: Metalurgia do pó

## AValiação DO CARBETO DE NIÓBIO E COBRE ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E REFINAMENTO RIETVELD\*

Maria Veronilda Macedo Souto<sup>1</sup>  
 Maria José Santos Lima<sup>2</sup>  
 Uilame Umbelino Gomes<sup>3</sup>  
 Carlson Pereira de Souza<sup>4</sup>

### Resumo

Este trabalho teve como objetivo a síntese do carbeto de nióbio e cobre Cu-NbC nanoestruturados e análise por DRX e refinamento Rietveld. A síntese foi realizada através de reação heterogênea a baixa temperatura (1.000°C) e curto tempo de reação (2 horas). O carbeto de nióbio foi produzido com 5% de cobre. O material obtido foi caracterizados através dos ensaios de Difração de Raios- X (DRX) e Refinamento Rietveld. A partir das análises de DRX e do refinamento Rietveld, observou-se a formação do carbeto de nióbio e cobre puro com estrutura cúbica e tamanho de cristalito de 34,97 nm para o Cu-NbC, concluindo que o composto é nanométrico.

**Palavras-chave:** Carbeto de nióbio; Cobre; Reação heterogênea; Metalurgia do pó.

### EVALUATION OF NIOBIUM CARBIDE BY X-RAY DIFFRACTION AND RIETVELD REFINEMENT

#### Abstrat

This work aimed at the synthesis of nanostructured niobium and copper carbide Cu-NbC and XRD analysis and Rietveld refinement. The synthesis was performed by heterogeneous reaction at low temperature (1,000°C) and short reaction time (2 hours). The niobium carbide was produced with 5% copper. The material obtained was characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Rietveld refinement. From the XRD and refinement Rietveld, we observed the formation of pure niobium and copper carbide with cubic structure and crystallite size of 34.97 nm for Cu-NbC, concluding that the compound is nanometric.

**Keywords:** Niobium carbide; Copper; Heterogeneous reaction; Powder metalogy.

<sup>1</sup> Licenciatura, Química, doutoranda, estudante, Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, RN, Brasil.

<sup>2</sup> Licenciatura/Química, doutoranda, estudante, Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, RN, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro, Engenharia Química, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, RN, Brasil.

<sup>4</sup> Licenciatura/Físico, Doutor, Professor, Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, RN, Brasil.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



## 1 INTRODUÇÃO

O carbeto de nióbio (NbC) apresenta várias propriedades, tais como, elevada dureza, alto ponto de fusão (3610°C), elevada condutividade térmica, grande estabilidade química e até resistência à radiação. Por estes motivos vem se destacando na indústria mecânica, na área química e de microeletrônica [1].

Foi preparado pela primeira vez pela reação de  $K_2O_3Nb_2O_5$  com carbono.

Industrialmente o NbC é produzido aquecendo uma mistura do metal com carbono ou uma mistura do óxido de metal com carbono, em ambos os casos, a reação de carburização acontece pela difusão em estado sólido. Estes processos requerem altas temperaturas entre 1600°C e 1800°C e longos tempos de reação [2].

Por viabilidade econômica e industrial, busca-se a produção de carbetos em temperaturas mais baixas (1000°C) e tempos de reação mais curtos [1]. Os carbetos podem ser produzidos por processos homogêneos, porém a utilização de reações heterogêneas, apresenta-se bastante eficaz neste processo de síntese de carbetos, pois este tipo de reação acontece intra e/ou extrapartícula, favorecendo o fenômeno de transferência de massa e de difusão, o que não ocorre em reações homogêneas [3].

Atualmente o carbeto de nióbio tem recebido grande atenção devido a sua aplicação em vários setores da indústria, pois se apresenta como um material de reforço muito promissor em aplicações industriais, como por exemplo, em revestimento de reatores nucleares e catalisadores para a indústria química [4]. É usado frequentemente em aços microligados devido ao seu produto de solubilidade extremamente baixa na austenita, o menor de todos os carbonetos metálicos refratários [1].

Existem na literatura, alguns estudos sobre a adição de um ligante ao carbeto, como por exemplo, adição de cobalto como ligante em carbeto de tungstênio, esse processo modifica as propriedades desses materiais, podendo citar a dureza, a maleabilidade, dentre outras.

O cobre é elemento químico que pode ser usado como ligante do carbeto, pois apresenta excelentes propriedades químicas e físicas.

Além disso, a dopagem com Cu aumenta a atividade catalítica em processos de oxidação de hidrogênio, os íons de  $Cu^{2+}$  modificam as propriedades magnéticas exibidas pelos compostos, assim como o mecanismo de transporte elétrico, o efeito de magnetorresistência colossal e o efeito magnetocalórico [5].

Assim, este trabalho teve objetivo principal a sintetização de carbeto de nióbio e cobre e análise por DRX e Refinamento Rietveld.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O carbeto de nióbio foi sintetizado com 5% de cobre em baixa temperatura a partir do precursor tris(oxalato)oxiniobato de amônio hidratado macerado em almofariz. O hidrogênio ( $H_2$ ) e o metano ( $CH_4$ ) foram utilizados como gases redutores e fonte de carbono respectivamente. As reações entre o precursor e a mistura de metano e hidrogênio foram efetuadas 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, que foi introduzida no tubo de alumina até a parte central do forno. Após o fechamento do tubo, o mesmo foi lavado por alguns minutos com argônio a fim de

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

eliminar todo o oxigênio atmosférico presente. Em seguida foram ajustados os fluxos dos gases reagentes (metano e hidrogênio) e a mistura gasosa foi circulada através do reator. Para a determinação das etapas de reações envolvidas e propor um mecanismo reacional que represente todo o processo reacional da síntese do Cu-NbC, as reações de decomposição-redução-carbonetação foram feitas na temperatura de 1000°C e no tempo de isoterma de 120 minutos. Foi utilizado fluxo de hidrogênio e de metano, durante a reação. Ao final da reação de decomposição-redução-carbonetação, o fluxo de gases reagentes foi trocado por um fluxo de argônio o qual foi mantido até a temperatura ambiente, quando as amostras foram retiradas.

### 3 RESULTADO E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos por difratograma de Raios-X, após o processo de síntese, indicaram a formação do carbeto de nióbio com cobre. Os ângulos de difração apresentaram intensidades que indicam que o produto produzido experimentalmente, Cu-NbC, é puro. O refinamento Rietveld indicou a formação do carbeto de nióbio com cobre de estrutura cúbica de face centrada (CFC) e permitiu determinar os parâmetros cristalográficos das amostras, o desvio em relação aos dados da literatura e o tamanho médio das partículas.

A Figura 1 é referente ao difratograma de raios-x do carbeto de nióbio com 5% de cobre, o qual indica a formação de picos característicos do carbeto de nióbio(NbC), que estão identificados com (\*). Os padrões experimentais de difração de raios-X também mostram a presença dos picos característicos do cobre nos ângulos de 43,27 e 50,48, respectivamente, o que indica a presença do cobre e formação do composto de interesse (Cu-NbC). Esse resultado confirma que o processo de síntese via gás-sólido adotado para a realização desse trabalho é bastante eficaz para a produção do compósito de nióbio nanoestruturado.

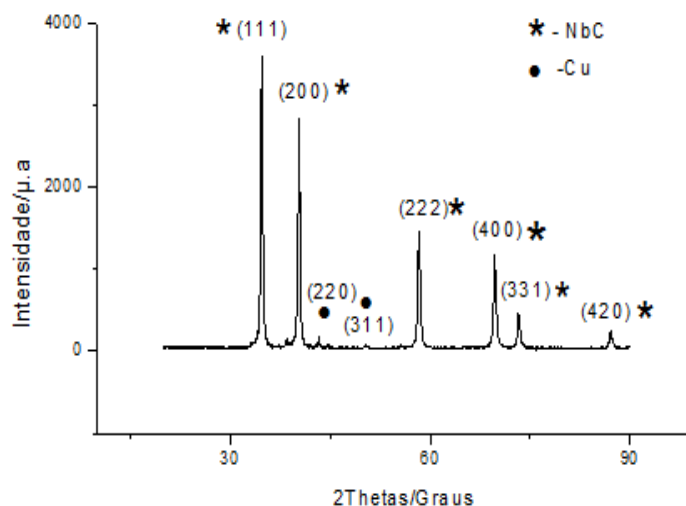


Figura 1. Difratograma de Raios-X 5%Cu-NbC sintetizado.

Na Figura 2 é apresentado os padrões de difração de Raios-X do carbeto de nióbio com 5% de cobre refinado pelo método Rietveld. O refinamento para as amostras revelaram a formação de fase cristalina na forma cúbica e com os seguintes parâmetros cristalográficos:  $a=4,4705663$  (Å),  $b = 4,4705663$  (Å) e  $c = 4,4705663$ (Å). O refinamento também relevou os valores de Alpha (°) = 90,0000,

\* Contribuição técnica ao 69<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14<sup>o</sup> ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Beta ( $^{\circ}$ ) = 90,0000, Gama ( $^{\circ}$ ) = 90,0000, o volume da célula = 4,4470566, obteve um desvio igual a  $S = 1,298$  e tamanho médio de cristalito igual 35,9 nm.

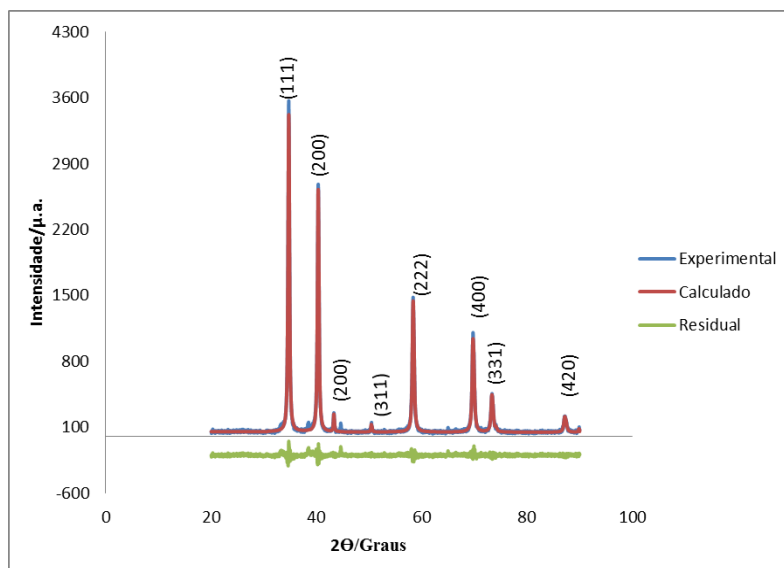


Figura 2. Espectro de Difração de Raios-X refinado pelo Método Rietveld.

A Tabela 1 abaixo estão apresentados alguns dos principais resultados referentes ao refinamento realizado para o carbeta de nióbio com 5% de cobre.

Tabela 1. Dados do refinamento do 5%Cu-NbC pelo Software Maud

Fases	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Volume de Célula (Å)	Tamanho de cristalito (nm)	% em massa	Estrutura
NbC-43493-ICSD	8,91	4,4470566	35,9	95,61	CFC
Cu-94449-ICSD	7,81	3,61	98,07	4,39	

Para confirmar o tamanho do cristalito e a microdeformação do Cu-NbC, também, foram realizadas outras duas medidas, uma utilizando o Método de Scherrer e a outra o Método de Williamson-Hall. Os resultados obtidos dessas medidas são apresentados nas Tabelas 2 e 3. Esses resultados comprovaram que o Cu-NbC produzido apresenta um tamanho de cristalito na ordem de nanômetros e os valores de microdeformação são desprezíveis.

Tabela 2. Tamanho médio de cristalito obtido pelo Método de Scherrer

Material	5%Cu-NbC					
Posição(2 $\theta$ )	34,71	40,303	58,333	69,713	73,300	89,300
TC(nm)	30,33	30,397	27,428	27,649	27,108	28,355
Tm(nm)						28,546

Legenda:  $T_m$  = tamanho médio de cristalito,  $T_c$  = tamanho de cristalito

Tabela 3. Tamanho médio de cristalito obtido pelo Método de Williamson-Hall

Material	$T_m$ (nm)	Md (%)
CuNbC	34,97	0,000550

Legenda:  $T_m$  = Tamanho médio de Cristalito; Md = Microdeformação

\* Contribuição técnica ao 69<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14<sup>o</sup> ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



## 4 CONCLUSÕES

Os estudos realizados neste trabalho revelaram que o método de síntese, através da reação heterogênea, gás-sólido, é satisfatório para a produção de Cu-NbC, pois os resultados de DRX apresentados revelaram a formação de fase pura do carbeto e a incorporação do cobre no composto. E que de acordo com o refinamento rietveld o carbeto de nióbio com 5% de cobre apresentou o tamanho de cristalito de ordem nanométrica.

## 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 Medeiros FFP. Síntese de carbetos de tungstênio e nióbio a baixa temperatura, através de reação gás-sólido em reator de leito fixo [tese Doutorado em Engenharia Química]. Natal: Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2002.
- 2 Furukava F. Sinterização de aço inoxidável reforçado com partículas nanométricas dispersas de carbeto de nióbio [tese de doutorado]. Natal: Ciências e Engenharia de Materiais, UFRN; 2007.
- 3 Souto MVM. Síntese e caracterização de  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  e CuNbC através de reação sólido-sólido e gás-sólido a baixa temperatura [Dissertação de Mestrado]. Natal: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2013.
- 4 Roth RW, Lishner B. Fracture behavior of composites based on  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ . *Journal of materials Science*. 1980;15:875-885.
- 5 Vasconcelos BR, Morais AMV, Lopes FWB, Souza CP. Estudo da variação da concentração de Cu na/ $\text{no CuNb}_2\text{O}_6$  sintetizado a partir de reação sólido-sólido. In: *Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química COBEG; 2010; Paraná, Brasil. Paraná: COBEG; 2010.*

---

\* *Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*