

# MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE MISTURAS DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO E ALUMÍNIO EM PÓ<sup>1</sup>

Danielle Goya Simões<sup>2</sup>  
Claudio Parra De Lazzari<sup>3</sup>  
Oswaldo Mitsuyuki Cintho<sup>4</sup>  
José Deodoro Trani Capocchi<sup>5</sup>

## Resumo

Foram realizadas moagens de alta energia utilizando-se jarro e bolas de aço em um moinho vibratório do tipo SPEX. Utilizaram-se misturas de pentóxido de nióbio e alumínio metálico em pó, com um excesso de 10% de alumínio em relação ao estequiométrico. Foram realizadas moagens por tempos de 45, 75 e 120 minutos, com um poder de moagem (relação entre massa de bolas e massa de amostra) de 7:1. Os produtos resultantes foram analisados pelas técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. As análises das amostras indicaram que, nas condições experimentais utilizadas, o tempo para o início de ocorrência de redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio foi de cerca de 75 minutos.

**Palavras-chave:** Moagem de alta energia. Aluminotermia; Nióbio.

## HIGH ENERGY MILLING OF MIXTURES OF NIOBIUM PENTOXIDE AND ALUMINIUM

### Abstract

High energy millings were performed using steel jar and balls in a SPEX vibratory mill. Niobium pentoxide and metallic aluminium were used with 10% excess of aluminium on stoichiometric relation. The mixtures were milled for 45, 75 and 120 minutes. The ball-to-powder weight ratio was 7:1. Resulting products were analysed by X-Ray diffraction and scanning electron microscopy. The analysed samples showed that the critical time of niobium aluminothermic reaction is about 75 minutes of milling.

**Key words:** High energy milling; Aluminothermy; Niobium.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Aluna de Graduação e Bolsista PIBIC CNPq 2005/2006 – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (SP) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

<sup>3</sup> Pesquisador de Pós-Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (SP) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

<sup>4</sup> Professor – Universidade Estadual de Ponta Grossa (PR) – Departamento de Engenharia de Materiais.

<sup>5</sup> Professor Titular – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (SP) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – [jdtcapoc@usp.br](mailto:jdtcapoc@usp.br)

## 1 INTRODUÇÃO

O processamento de materiais por meio de moagens de alta energia tem sido extensivamente estudado nas últimas décadas, devido às peculiares características que os produtos nanoestruturados gerados neste tipo de processamento exibem.<sup>(1-3)</sup>

Os materiais nanométricos ou nanoestruturados são definidos como os materiais que apresentam, pelo menos, uma de suas dimensões compreendidas entre 1 e 100 nanômetros. Estas dimensões extremamente pequenas acarretam na concentração de uma grande fração de átomos na superfície dos grãos, proporcionando maior difusividade, reatividade, resistência mecânica, dureza, ductilidade, entre outras propriedades, em relação aos materiais de tamanho de grão convencionais. Estas características são atribuídas, principalmente, à diminuição do percurso para difusão, aumento da quantidade de defeitos internos e aumento da energia superficial gerados durante as moagens de alta energia, que levam ao aumento da energia interna. Estas peculiaridades nas propriedades dos materiais nanoestruturados manifestam-se de várias formas como, por exemplo, aumento da solubilidade de ligas metálicas, amorfização de materiais cristalinos, diminuição de temperaturas críticas de reação e indução de reações no estado sólido, sendo seus mecanismos extensivamente pesquisados para vários sistemas.<sup>(4)</sup>

No presente trabalho, é realizado um estudo para se verificar a possibilidade de ocorrência de redução aluminotérmica de pentóxido de nióbio, utilizando-se um moinho de alta energia do tipo vibratório (SPEX).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados como reagentes pentóxido de nióbio e alumínio metálico de alta pureza, os quais foram analisados quanto à composição química (fluorescência de raios-X), ao tamanho de partícula (espalhamento a laser de baixo ângulo) e à morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV). Foi preparada uma amostra desses componentes, de acordo com a relação estequiométrica da reação (1), mais um excesso de 10% de alumínio.



As moagens foram realizadas utilizando-se um moinho vibratório SPEX 8000 Mixer/Mill, com utilização de jarro e esferas de moagem de aço (SAE 52100), visando a avaliar a possibilidade de formação de produtos da reação (1) com o processamento. Com base em dados da literatura,<sup>(5)</sup> adotou-se o poder de moagem (relação entre massa de corpos moedores e massa de amostra) de 7:1 e tempos de moagem de 45, 75 e 120 minutos contínuos. Inseriu-se, no jarro, uma atmosfera inerte de moagem por meio de uma caixa de manipulação do tipo *glove box*, dotada de bomba de vácuo e conexão em rede de argônio.

Acompanhou-se a temperatura do recipiente de moagem em intervalos de 1 segundo, através de conexão com um termopar tipo K na parede externa do recipiente de moagem e de utilização de um coletor de dados do tipo *data logger*.

Os produtos de moagem foram caracterizados por difração de raios-X e por microscopia eletrônica de varredura.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização dos Reagentes

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises químicas obtidas para o pentóxido de nióbio e alumínio metálico.

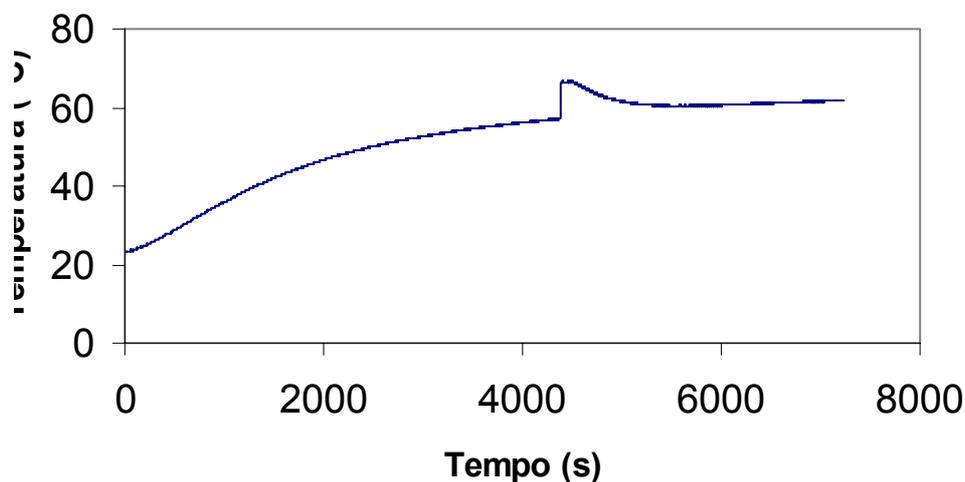
**Tabela 1.** Composição química dos reagentes

Pentóxido de nióbio		Alumínio Metálico	
Componente	Teor (%massa)	Componente	Teor (%massa)
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	99,3	<b>Al</b>	99,7
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,17	<b>Si</b>	0,14
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,19	<b>Fe</b>	0,07
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,1	<b>Zr</b>	0,02
<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,15	<b>Nb</b>	0,04
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,1		

O tamanho médio de partículas determinado para o pentóxido de nióbio foi de 24,75  $\mu\text{m}$  e para o alumínio metálico foi de 37,57  $\mu\text{m}$ .

#### 3.2 Caracterização da Moagem

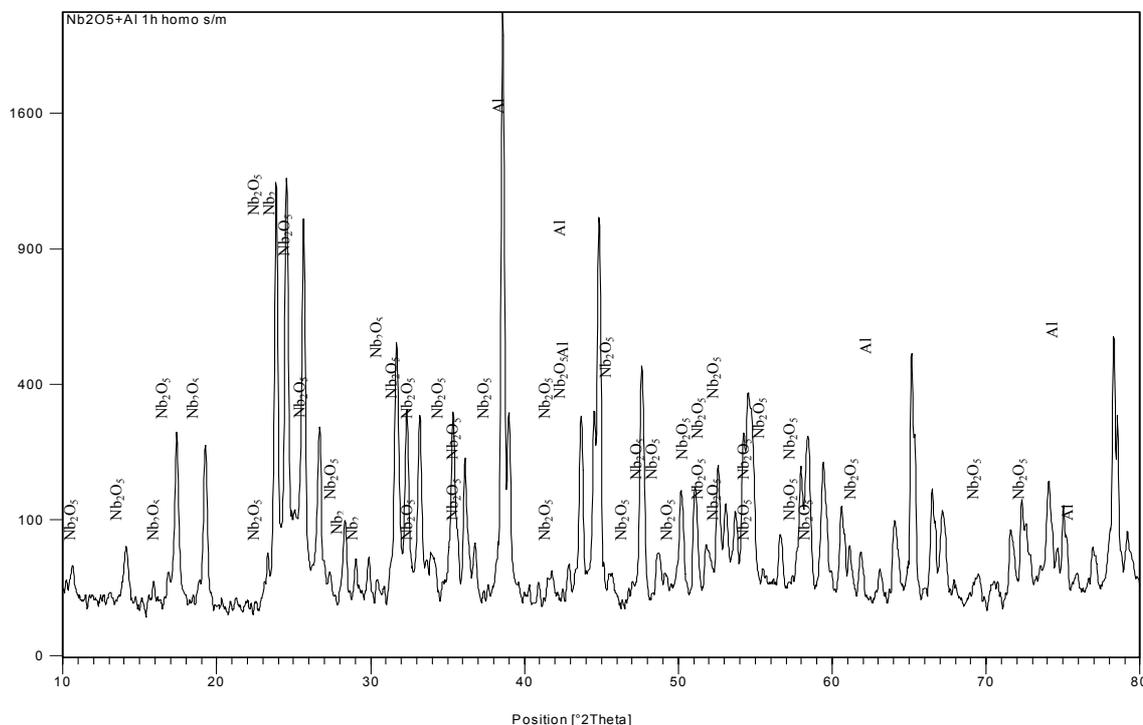
A Figura 1 apresenta a evolução da temperatura da parede do jarro durante a moagem, por um período de 120 minutos.



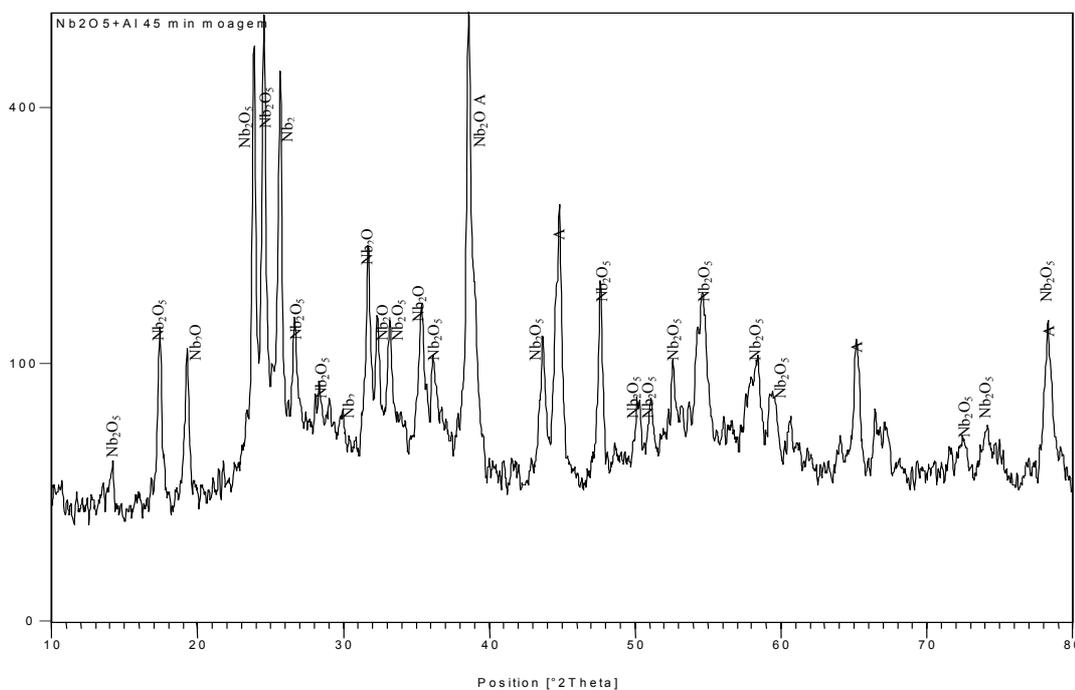
**Figura 1.** Evolução da temperatura do jarro durante a moagem, por um período de 120 min.

Observa-se uma elevação abrupta da temperatura e a existência de um tempo de moagem característico para o início da elevação (tal elevação caracteriza a presença de reação química), o que indica a ocorrência de uma reação auto-propagante e auto-sustentada.<sup>(4-10)</sup> O tempo característico para o início da elevação

foi de cerca de 75 minutos de moagem. A Figura 2 indica o difratograma da amostra somente homogeneizada por 1 hora (sem moagem). As Figuras 3, 4 e 5 indicam os difratogramas dos produtos de moagem dos experimentos realizados com os tempos de moagem de 45, 75 e 120 min, respectivamente.



**Figura 2.** Difratograma da amostra homogeneizada por 1 h (sem moagem).

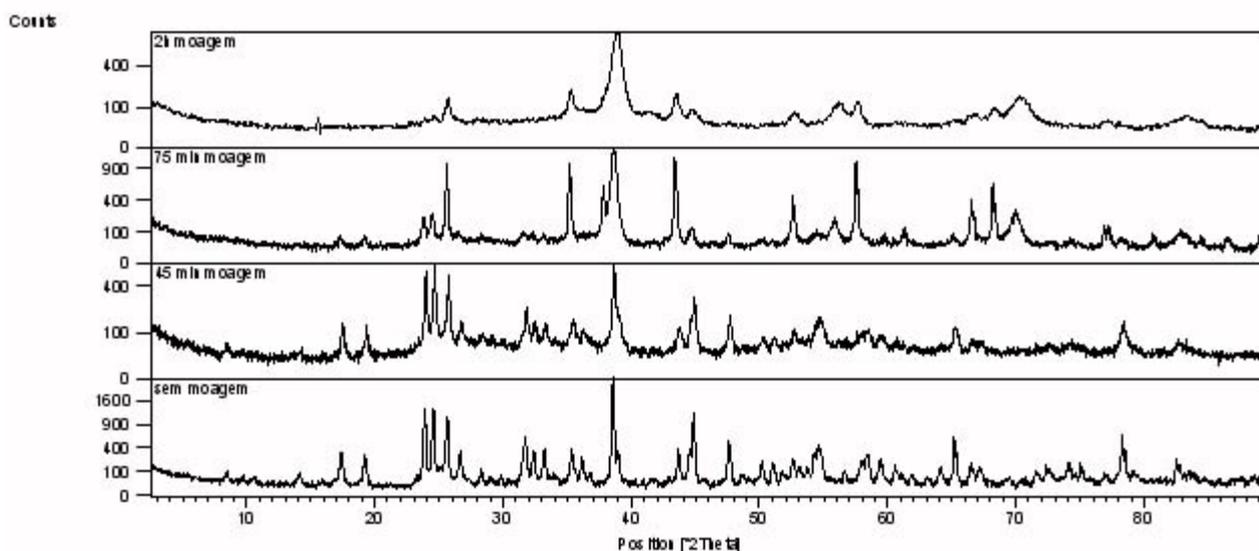


**Figura 3.** Difratograma dos produtos de moagem, com tempo de processamento de 45 min.



Observa-se, no difratograma da mistura somente homogeneizada (não moída), que existem apenas picos correspondentes aos reagentes  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e Al. O mesmo comportamento foi verificado para o difratograma da amostra moída por 45 min; não havendo diferenças significantes entre os seus espectros. Já para o difratograma da amostra moída por 75 min, nota-se uma diminuição da intensidade dos picos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o aparecimento de picos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Nb, indicando a ocorrência de redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio. E, finalmente, no difratograma da amostra moída por 120 min, puderam ser identificados picos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Al residual e do composto intermetálico  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , resultante da reação entre o Al residual e o Nb oriundo da reação de redução aluminotérmica.

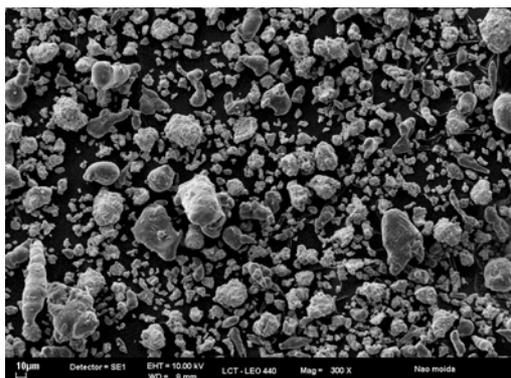
Na Figura 6, pode ser observada a diferença entre os espectros obtidos para cada amostra citada anteriormente.



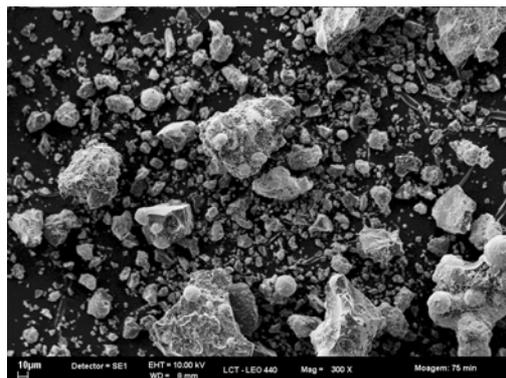
**Figura 6.** Comparação dos espectros de cada um dos produtos de moagem submetidos à difração de raios-X. De baixo para cima: sem moagem e homogeneizada por 1 h; 45 min; 75 min; e 2 h de moagem.

A Figura 7 indica a morfologia das partículas iniciais de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e Al, obtida por MEV da amostra somente homogeneizada por 1 h (sem moagem).

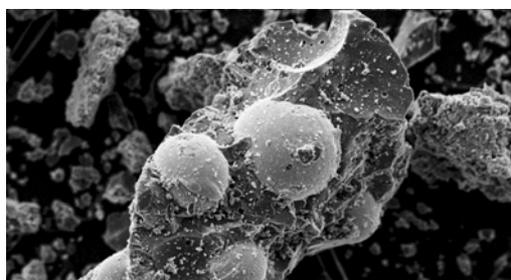
Na Figura 8, observa-se a imagem de MEV da amostra moída por 75 min, tempo em que se inicia a reação aluminotérmica. É possível notar alteração na morfologia das partículas, com relação à amostra não moída. Algumas já possuem tamanho bastante reduzido, devido à moagem. Nota-se, também, a presença de partículas maiores, com muitas esferas incrustadas. Na Figura 9, é possível observar-se essas esferas com maior clareza. Na Figura 10(a) apresenta-se uma imagem obtida com a utilização de elétrons retroespalhados, da mesma amostra apresentada na Figura 9. Já as Figuras 10(b) e 10(c) apresentam os resultados da análise de EDS dos pontos indicados na Figura da Figura 10(a).



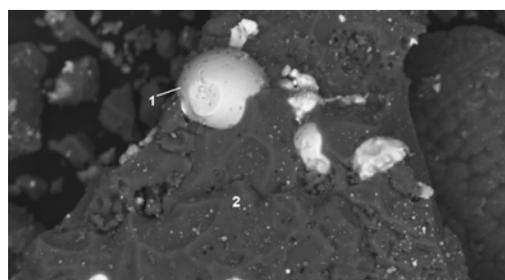
**Figura 7.** MEV de amostra somente homogeneizada por 1 h (não moída). Aumento de 300x.



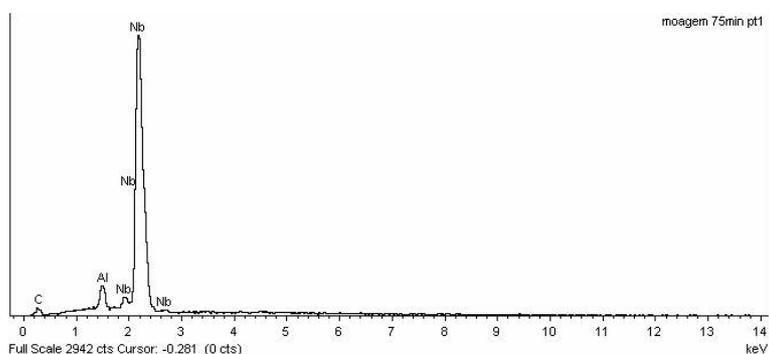
**Figura 8.** MEV da amostra moída por 75 min. Aumento de 300x.



**Figura 9.** Detalhe das esferas presentes na amostra moída por 75 min de moagem. Aumento de 1000x.



**Figura 10(a).** Imagem obtida por elétrons retroespalhados de amostra moída por 75 min. Aumento de 1500x.



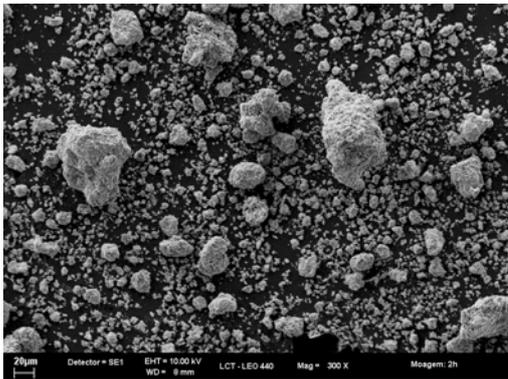
**Figura 10(b).** Difratoograma do ponto 1 da Figura 10(a). 75 min de moagem.



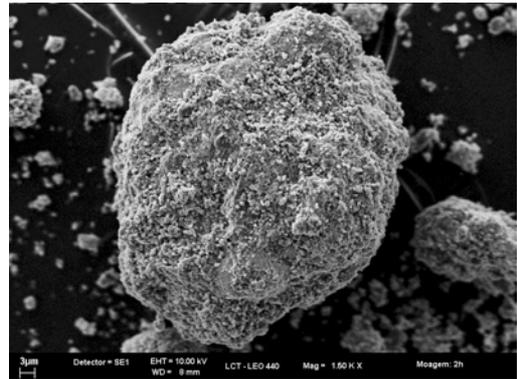
**Figura 10(c).** Difratoograma do ponto 2 da Figura 10(a). 75 min de moagem.

As Figuras 10 (a, b, c) indicam o fato de que, com a redução aluminotérmica, há a formação de esferas de nióbio, que se incrustam em um substrato de alumínio não reagido e de alumina.

Na Figura 11, observa-se a imagem de MEV da amostra moída por 120 min. As partículas estão, na média, mais refinadas do que as das outras amostras de menor tempo de moagem, entretanto existem algumas partículas maiores. Na Figura 12, tem-se o detalhe de uma dessas partículas maiores e pode-se notar que, na realidade, essa partícula é formada por um aglomerado de partículas menores.



**Figura 11.** Imagem de MEV da amostra moída por 120 min. Aumento de 300x.



**Figura 12.** Detalhe de aglomerado de partículas finas. 120 min de moagem. Aumento de 1500x.

#### 4 CONCLUSÕES

- O monitoramento da temperatura do jarro durante a moagem indicou que o tempo característico para início da reação aluminotérmica do pentóxido de nióbio foi de cerca de 75 min.

- As difrações de raios-X da amostra somente homogeneizada (sem moagem) e das amostras moídas por 45, 75 e 120 min evidenciaram a ocorrência de redução de pentóxido de nióbio a partir de 75 min de moagem; obtendo-se, como produtos ao final de 120 min de moagem, alumina ( $Al_2O_3$ ) e o intermetálico  $Nb_3Al$ .

- As análises por difração de raios-X e por microscopia eletrônica de varredura (com análise por EDS) confirmaram a ocorrência de redução aluminotérmica por moagem de alta energia e permitiram visualizar a alteração de morfologia ao longo dos tempos de moagem.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelos recursos e bolsas concedidos.

## REFERÊNCIAS

- 1 BENJAMIN, J.S. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying. **Metallurgical Transactions**, v.1, p.2943-2951, Oct., 1970.
- 2 FAVILLA, E.A.P. Redução de  $Cr_2O_3$  por Al e síntese de  $Cr_3C_2$  e  $Cr_7C_3$  por moagem de alta energia seguida de tratamento térmico. **Dissertação (Mestrado)**. São Paulo, 2004. 66p.
- 3 CINTHO, O.M. Obtenção de cromo e de carbetos de cromo utilizando moagem de alta energia. **Tese (Doutorado)**. São Paulo, 2003. 163p.
- 4 MURTY, B.S.; RANGANATHAN, S. Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying. **International Materials Reviews**, v.43, nº 3, p.101-141, 1998.
- 5 TAKACS, L. Metal-Metal Oxide Systems for Nanocomposite Formation by reaction Milling. **NanoStructured Materials**, vol. 2, p.241-249, 1993.
- 6 CINTHO, O.M.; CAPOCCHI, J.D.T. Utilização da Moagem de Alta Energia no Processamento de Materiais, **Boletim Técnico da Escola Politécnica**, BT/PMT/0305-SP-2003.
- 7 TAKACS, L. Combustion Phenomena Induced by Ball Milling. **Materials Science Forum**, Vols. 269-272, p. 513-522, 1998.
- 8 GRAS, C.; GAFFET, E.; BERNARD, F.; NIEPCE, J.C. Enhancement of Self-Sustaining Reaction by Mechanical Activation: Case of an Fe-Si System. **Materials Science Engineering**, v. A264, p. 94-107, 1999.
- 9 ORTHNER, H.R.; TOMASI, R.; BOTTA F°, W.J.; Reaction Sintering of Titanium Silicide Prepared by High-Energy Milling. **Materials Science and Engineering**, v.A336, P.202-208, 2002.
- 10 BOTTA F°, W.J.; TOMASI, R.; PALLONE, E.M.J.A.; TAVARI, A.R. Nanostructured Composites Obtained by Reactive Milling. **Scripta Materialia**, v.44, p.1735-1740, 2001.