



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA



**Síntese de nanopartículas de Nb_2O_5 para aplicação em materiais endurecidos por
dispersão de óxidos**

Thaís Marcial Luiz

Itabira, junho de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Thaís Marcial Luiz

**Síntese de nanopartículas de Nb₂O₅ para aplicação em materiais endurecidos por
dispersão de óxidos**

Dissertação submetida ao Programa de Pós
Graduação em Materiais para Engenharia como
parte dos requisitos para obtenção de Título de
Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de concentração: Metais

Orientadora: Prof. Dra. Reny Angela Renzetti

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Oliveira Siqueira

Junho de 2019

Itabira

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Thaís Marcial Luiz

**Síntese de nanopartículas de Nb₂O₅ para aplicação em materiais endurecidos por
dispersão de óxidos**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 06 de junho de 2019, conferindo ao autor o título de *Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia*.

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Reny Angela Renzetti (Orientador)

Prof. Dr. Guilherme Oliveira Siqueira (Coorientador)

Prof. Dr. Roney Eduardo Lino

Prof. Dr. Fabrício Vieira de Andrade

Itabira

2019

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Maria Inês e José por todo incentivo e ajuda ao longo dessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus pela força e proteção todos dias, me permitindo mais esta conquista.

Aos meus pais José e Maria Inês meu muito obrigada pelo amor e apoio incondicional. Vocês são meu exemplo de força e dedicação. Ao meu irmão Leandro pelo carinho e apoio.

À professora Dra. Reny Angela Renzetti pela honra de sua orientação, pelos ensinamentos, apoio e confiança.

Ao professor Dr. Guilherme Oliveira Siqueira um agradecimento especial pela co-orientação, por todo apoio, conhecimento transmitido e paciência neste período.

À CAPES pela concessão da bolsa.

À UNIFEI pela oportunidade de realização do mestrado e disponibilização de recursos que garantiram a execução do trabalho.

Aos professores Dr. Fabricio Andrade (UNIFEI) e Dr. Geraldo Magela (UFMG) pela colaboração com relação às medidas de difração de raios X.

Ao professor Dr. Marcio Lage (UNIFEI) pela colaboração com relação às medidas de espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier.

Aos técnicos Jordânio Siqueira, Jasson e Nilson pela ajuda e colaboração durante a realização da pesquisa nos laboratórios da UNIFEI.

A todos os amigos de faculdade que dividiram comigo os momentos de angústias e vitórias, em especial a amiga Ana Carolina Moreira pelo apoio e também pelas caronas diárias.

À amiga Dayane Marques pela ajuda nas traduções.

Ao Gabriel pelo apoio emocional, me proporcionando calma para a conclusão do trabalho.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o êxito deste trabalho.

*“Todo obstáculo contém uma oportunidade
para melhorarmos nossa condição...”*

(Autor desconhecido)

RESUMO

LUIZ, Thaís Marcial. **Síntese de nanopartículas de Nb₂O₅ para aplicação em materiais endurecidos por dispersão de óxidos**. 2019. 85 p. Dissertação (Mestre em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itabira, 2019.

Metais endurecidos por dispersão de óxidos (ODS) foram desenvolvidos com o intuito de melhorar o endurecimento de ligas e sua resistência à fluência em temperaturas elevadas a partir da distribuição uniforme de nanopartículas de óxido na matriz metálica. O presente trabalho teve como objetivo a produção de um metal ODS com adição de nanopartículas de pentóxido de nióbio e foi desenvolvido em duas partes. A primeira parte consistiu de forma inovadora na síntese do pentóxido de nióbio por reação de combustão assistida por micro-ondas, utilizando oxalato amoniacal de nióbio (precursor), ureia (combustível) e nitrato de amônio (comburente). Quatro sínteses foram realizadas variando a quantidade de combustível e comburente. Em todas as sínteses obteve-se, majoritariamente, partículas de pentóxido de nióbio na fase ortorrômbica com tamanho nanométrico, conforme demonstrado pelas análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Contudo, notou-se que a maior quantidade de comburente influenciou no crescimento das partículas, produzindo partículas menores. Esta afirmação foi confirmada pelos valores de energia da banda proibida, obtidos por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis, e pelos valores de largura à meia altura do pico de difração (001) obtidos por refinamento de Rietveld. A síntese com os melhores resultados foi reproduzida para a incorporação do óxido de nióbio no ferro, dando início a segunda parte do trabalho que correspondente a produção do metal ODS por metalurgia do pó. Amostras com diferentes concentrações de pentóxido de nióbio (0,25, 0,5, 1,0, 5,0 e 10,0 %p) foram produzidas e, posteriormente, laminadas a frio. Os resultados mostraram que a adição das nanopartículas de pentóxido de nióbio não influenciou na formação de inclusões e poros na microestrutura, assim como na nucleação de trincas durante a laminação. Contudo, às condições de síntese e a concentração do pentóxido de nióbio levou a formação de óxidos de nióbio e ferro. Apesar dessa reação ocorrer, amostras representativas foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão e os resultados confirmaram que ambos os óxidos coexistem na matriz e o tamanho nanométrico é mantido após a sinterização. Por fim, os ensaios de dureza mostraram resultados positivos para a incorporação do pentóxido de nióbio em concentrações entre 0,25 e 1,0 %p na matriz de ferro, promovendo um endurecimento efetivo nessas amostras.

PALAVRAS-CHAVE: Pentóxido de nióbio; Síntese por combustão assistida por micro-ondas; Nanopartículas; Metal ODS; Metalurgia do pó, Dureza.

ABSTRACT

LUIZ, Thaís Marcial. **Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles for application in oxide dispersion strengthened materials**. 2019. 85 p. Dissertation (Master of Science in Materials for Engineering) – Federal University of Itajuba, Itabira, 2019.

Oxide dispersion strengthened metals (ODS) were developed to improve the hardness and creep resistance of alloys at elevated temperatures through the uniform distribution of oxide nanoparticles in the metal matrix. The present work aims at the production of ODS metal with addition of niobium pentoxide nanoparticles, and it was developed in two parts. The first part consisted in an innovative way of synthesizing the niobium pentoxide by microwave assisted combustion reaction using ammonia oxalate of niobium (precursor), urea (fuel) and ammonium nitrate (oxidizer). Four syntheses were made with variable amount of fuel and oxidizer. In all syntheses, it was obtained mainly particles of niobium pentoxide in the orthorhombic phase with nanometric size, as demonstrated by X-rays diffraction and transmission electron microscopy. However, it was noted that the high amount of oxidizer influenced the size of the particles, producing smaller particles. This result was confirmed by the band energy values obtained by diffuse reflectance spectroscopy in the UV-Vis region and the full width half maximum of the peak (001) values obtained by Rietveld refinement. The synthesis with the best results was reproduced for incorporation of the niobium oxide in the iron, starting then the second part of the work corresponding to the production of the ODS metal by powder metallurgy. Samples with different concentrations of niobium pentoxide (0,25, 0,5, 1,0, 5,0 and 10,0 wt%) were produced and then cold rolled. The results showed that the addition of nanoparticles of niobium pentoxide did not influence the formation of inclusions and pores in the microstructure as well as the nucleation of cracks during rolling. However, the synthesis conditions and the concentration of niobium pentoxide led to the formation of niobium and iron oxides. Despite this reaction, representative samples were analyzed by transmission electron microscopy and the results confirmed that both oxides coexist in the matrix and the nanometric size is maintained after sintering. Finally, the Vickers hardness tests showed positive results for the incorporation of niobium pentoxide in concentrations between 0.25 and 1.0 wt% in the iron matrix, promoting effective hardening in these samples.

KEYWORDS: Niobium pentoxide; Microwave assisted combustion synthesis; Nanoparticles; ODS metal; Powder metallurgy, Hardness.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação do mecanismo de Orowan com formação de um anel de discordância ao redor das partículas.	17
Figura 2: Mecanismo de aquecimento (a) convencional e (b) por micro-ondas.	27
Figura 3: Representação esquemática da microestrutura após moagem de uma combinação de pós dúctil-frágil, típica de um metal ODS.	30
Figura 4: Esquema do processo de prensagem uniaxial.	32
Figura 5: Esquema da prensagem isostática a frio.	32
Figura 6: Mecanismos de sinterização.	36
Figura 7: Estágios (a) inicial, (b) intermediário e (c) final da sinterização.	36
Figura 8: Fluxograma da síntese e caracterização das nanopartículas sintetizadas.	40
Figura 9: Imagem de MEV das partículas de ferro metálico como recebido.	44
Figura 10: Esquema do processo de fabricação e caracterização do metal ODS.	45
Figura 11: (a) Corte das peças para laminação a frio e (b) corpo de prova antes e após o processo. A seta em (b) indica a direção de laminação (DL).	46
Figura 12: Região do corte para análise das amostras por microscopia eletrônica de varredura e dureza Vickers (a) antes e (b) após a laminação a frio.	47
Figura 13: Sequência de preparação do disco para a análise por microscopia eletrônica de transmissão: (a) diâmetro inicial de 7,5 mm, (b) redução do diâmetro e (c) furo após eletropolimento.	48
Figura 14: Padrões de DRX experimental e calculado das amostras sintetizadas C1, C2, C3 e C4.	49
Figura 15: Micrografias de MET da amostra C1. As imagens no canto superior da imagem de alta resolução à direita foram obtidas a partir de tratamento por FFT.	51
Figura 16: Micrografias de MET da amostra C2 e C3. À direita estão as imagens de alta resolução com suas respectivas imagens tratadas por FFT.	52
Figura 17: Micrografias de MET da amostra C4. As imagens de alta resolução à direita foram tratadas por FFT conforme apresentado.	54
Figura 18: Espectro de refletância difusa no UV-Vis das amostras (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4.	55
Figura 19: Determinação da Energia da banda proibida das amostras (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4.	56
Figura 20: Gráfico proposto por Wood e Tauc (1972) para representar as transições eletrônicas de materiais semicondutores.	56
Figura 21: Gráfico das componentes da borda de absorção das amostras (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4, com destaque para a parte B referente a cauda de Urbach.	57
Figura 22: Espectros de DRIFT das amostras C1, C2, C3 e C4.	60
Figura 23: Curvas TG/DTG e DTA das amostras (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4.	61

Figura 24: Micrografia da amostra de ferro puro antes da laminação: (a) aumento de 1000x e (b) aumento de 2000x.	65
Figura 25: Micrografia da amostra de ferro com 5% de Nb ₂ O ₅ antes da laminação: (a) aumento de 1000x e (b) aumento de 2000x.	65
Figura 26: Micrografia com aumento de 2000x após a laminação das amostras de (a) ferro puro e (b) ferro com 5% de Nb ₂ O ₅ . As setas indicam a direção de laminação (DL).....	66
Figura 27: Difratoograma das amostras com incorporação de nióbio após a moagem. O difratograma do ferro puro antes da moagem foi adicionado para comparação do alargamento dos picos.	67
Figura 28: Difratoogramas das amostras de ferro puro (A0) e com incorporação de nióbio (A1 à A5) após o processo de sinterização.....	69
Figura 29: Micrografias obtidas por MET de alta resolução das nanopartículas, indicadas por setas e quadrados, na matriz de ferro nas amostras (a) A2 e (b) A3. As partículas dos quadrados foram utilizadas para calcular a distância interplanar.	71
Figura 30: Micrografia obtidas por MET de alta resolução das nanopartículas na matriz de ferro na amostra A3. As regiões dos quadrados foram utilizadas para determinar as distâncias interplanares e as respectivas fases.....	72
Figura 31: (a) Difração de elétrons da amostra A3 e as respectivas imagens MET de (b) campo claro e (c) campo escuro da região analisada. As setas vermelhas indicam os aglomerados de Nb ₂ O ₅	73
Figura 32: Medidas de dureza das amostras antes e após laminação a frio.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de Nb ₂ O ₅	38
Tabela 2: Composições (molar e mássica) das sínteses para obtenção do Nb ₂ O ₅	39
Tabela 3: Composição das misturas de ferro metálico com pentóxido de nióbio em %.....	44
Tabela 4: Parâmetros de Rietveld da fase ortorrômbica de Nb ₂ O ₅ : quantidade relativa da fase ortorrômbica (QR), volume da célula unitária (V) e seu erro (σ_V) e a largura à meia altura (FWHM) do pico (001).	50
Tabela 5: Valores da energia da banda proibida de um semiconductor direto determinados pelo espectro de refletância difusa.	58
Tabela 6: Parâmetros obtidos das curvas termogravimétricas dos materiais sintetizados com seu respectivo grau de hidratação.	63
Tabela 7: Identificação dos anéis nos padrões de difração de elétrons da Figura 31 a partir das distâncias interplanares (d).	74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1. Objetivo geral	15
2.2. Objetivos específicos	15
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
3.1. Materiais endurecidos por dispersão de óxidos	16
3.1.1. Metais ODS com dispersão de óxido de ítrio	19
3.2. Nióbio e seus óxidos	20
3.3. Síntese por reação de combustão assistido por micro-ondas	23
3.4. Metalurgia do pó.....	26
3.4.1. Moagem de alta energia.....	28
3.4.2. Compactação	31
3.4.3. Sinterização	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1. Síntese e caracterização do pentóxido de nióbio	38
4.1.1. Materiais	38
4.1.2. Método.....	38
4.1.2.1. Difração de raios X	40
4.1.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão	41
4.1.2.3. Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis.....	41
4.1.2.4. Espectroscopia de refletância difusa no infravermelho por transformada de Fourier.....	43
4.1.2.5. Análise térmica.....	43
4.2. Produção e caracterização do metal ODS	43
4.2.1. Materiais	43
4.2.2. Métodos	44
4.2.2.1. Difração de raios X	46
4.2.2.2. Microscopia eletrônica de varredura	47
4.2.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão	48
4.2.2.4. Dureza Vickers	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1. Síntese do pentóxido de nióbio	49
5.1.1. Difração de raios X.....	49
5.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão.....	51
5.1.3. Espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis.....	54
5.1.4. Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier.....	59
5.1.5. Análise Térmica.....	61
5.2. Metal ODS	64
5.2.1. Microscopia eletrônica de varredura	64
5.2.2. Difração de raios X.....	67
5.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão.....	69
5.2.4. Dureza Vickers	74

6. CONCLUSÃO.....	77
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
ANEXO A.....	85

1. INTRODUÇÃO

Constantemente, engenheiros e projetistas buscam o desenvolvimento de novos materiais ou aprimoramento de materiais já existentes para atender demandas bastante particulares e rigorosas do mercado. Neste sentido, os metais endurecidos por dispersão de óxidos (ODS, do inglês *oxide dispersion strengthened*) foram desenvolvidos com o intuito de melhorar o endurecimento e a resistência à fluência em temperaturas elevadas de ligas para aplicação em áreas específicas, como indústrias aeroespaciais, bélica e nuclear. Estes materiais são constituídos basicamente por duas fases: a matriz, normalmente uma liga metálica, e uma fase dispersa que são os óxidos. Os óxidos causam um reforço adicional na matriz, criando barreiras que dificultam a movimentação das discordâncias, restringem o deslizamento dos contornos de grão e, conseqüentemente, reduzem a formação das cavidades na microestrutura. Isto explica a elevada resistência à fluência dos materiais endurecidos por dispersão de óxidos, assim como o endurecimento apresentado por eles.

Deste modo, as principais propriedades dos metais ODS são governadas pelas características da fase dispersa, como o tamanho, a concentração e a distribuição. O uso de partículas nanométricas, e uma distribuição homogênea dos óxidos na matriz, garantem um endurecimento mais efetivo. Uma forma de obter uma melhor distribuição das partículas na matriz é a produção dos metais ODS por metalurgia do pó. Este processo se faz mais vantajoso em relação aos métodos convencionais, como fundição, devido à baixa temperatura utilizada. Isto evita reações indesejáveis entre a matriz e a fase dispersa e reduz a aglomeração das partículas. A metalurgia do pó consiste, basicamente, na mistura e homogeneização dos pós, seguida de compactação e sinterização em temperaturas abaixo do ponto de fusão do material-base, conferindo ao produto as características estruturais e propriedades mecânicas desejadas.

O principal óxido utilizado para endurecimento de ligas metálicas reportados na literatura é o óxido de ítrio (Y_2O_3). Este óxido é muito utilizado devido as suas propriedades, tais como baixo coeficiente de expansão térmica, alta temperatura de fusão, alta condutividade térmica, boa resistência à erosão e choque térmico. Tais propriedades garantem uma melhora nas propriedades mecânicas do material, principalmente na temperatura de serviço, evitando grandes deformações durante a fluência. Um outro óxido que vem ganhando espaço é o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) devido as suas propriedades físicas, químicas e ópticas. Apesar de não ter relatos na literatura para sua aplicação em materiais ODS, ele possui características que podem fazer seu uso interessante nesta área, tais como: resistência à corrosão e excelente estabilidade, sendo o óxido mais estável termodinamicamente do nióbio.

Atualmente, nanopartículas de pentóxido de nióbio vêm sendo sintetizadas por diversas rotas já consolidadas, tais como: precursores poliméricos, sol-gel, hidro- e solvothermal. Contudo, a busca por métodos que obtenham partículas nanométricas de forma rápida, simples e econômica, conduziu à aplicação de uma nova rota de síntese, denominada reação de combustão assistida por micro-ondas. Esta síntese tem como principais vantagens a produção de pós secos, cristalinos, nanométricos, puros e homogêneos em curto período de tempo. Apesar de já ser utilizada com sucesso para síntese de outros óxidos, ferritas e compostos, ainda não há relatos do seu uso para a produção de pentóxido de nióbio, o que torna este estudo vantajoso para a comunidade científica. Além disso, devido ao fato do Brasil ser o maior produtor e exportador de Nióbio do mundo, a geração de novas tecnologias e produtos para agregar valor ao nióbio torna-se interessante, sendo tais estudos incentivados pelo Ministério de Minas e Energia.

Logo, o desenvolvimento de um metal endurecido com óxido de nióbio em substituição ao uso do óxido de ítrio, assim como a síntese de pentóxido de nióbio por uma nova rota, se mostra bastante promissor.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Sintetizar um nanocompósito de Fe/Nb₂O₅ com o intuito de criar uma nova liga ODS com óxido de nióbio.

2.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar as nanopartículas de óxido de nióbio (Nb₂O₅) por reação de combustão em forno de micro-ondas;
2. Caracterizar as nanopartículas por meio de difração de raios X, imagens de microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de refletância difusa na região UV-Visível, espectroscopia de refletância difusa no infravermelho por transformada de Fourier e análises térmicas;
3. Confeccionar os nanocompósitos de Fe/Nb₂O₅ por meio da técnica de metalurgia do pó;
4. Caracterizar os nanocompósitos por meio de difração de raios X, imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão e ensaios de dureza;
5. Realizar o processo de laminação a frio;
6. Caracterizar os nanocompósitos após a laminação a frio por ensaios de dureza e imagens microscopia eletrônica de varredura.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Materiais endurecidos por dispersão de óxidos

A busca por materiais que possuam uma alta resistência mecânica em elevadas temperaturas levou a inúmeras pesquisas e, conseqüentemente, ao desenvolvimento de uma classe de materiais denominada materiais endurecidos por dispersão de óxidos ou materiais ODS.

Os materiais ODS são constituídos basicamente por duas fases: a matriz, normalmente uma liga metálica, e uma fase dispersa que são os óxidos. O processamento mais comum para produção desses materiais é a metalurgia do pó, e a consolidação por extrusão a quente ou prensagem isostática a quente, uma vez que tais métodos garantem uma fina dispersão das partículas do óxido na matriz (RENZETTI, 2011). Atualmente, há também um estudo que realiza a consolidação por forjamento a quente, obtendo uma ótima dispersão das nanopartículas e uma baixa densidade de poros no material final (KUMAR *et al.*, 2017).

As principais aplicações das ligas ODS ocorrem em pás de turbinas de aeronaves, tubos de trocadores de calor e revestimentos de reatores de fusão nuclear devido as suas excelentes propriedades quando submetidas em temperaturas elevadas, tais como resistência à fluência, fadiga, corrosão e danos por radiação (BHADAURIA *et al.*, 2016). Dentre essas propriedades, uma contribuição significativa obtida pela adição de óxidos, é a melhoria na resistência à fluência. Tal melhoria, é uma consequência da dispersão das partículas que dá origem a um reforço adicional, criando barreiras que dificultam a movimentação das discordâncias e restringem o deslizamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo e, conseqüentemente, reduzem a formação das cavidades. Isto explica a elevada resistência à fluência dos materiais endurecidos por dispersão de óxidos, assim como o endurecimento apresentado por eles. Desta forma, o endurecimento dos materiais é governado fundamentalmente pela presença de grãos finos e pela alta densidade de discordâncias, tendo grande influência das características da fase dispersa, tais como: tamanho, concentração, distribuição e coerência (BHADAURIA *et al.*, 2016).

Nos contornos de grão, as partículas exercem uma força de fixação que impedem sua movimentação, denominado efeito Zener, colaborando para um aumento de dureza. Neste caso, a forma e a distribuição das partículas têm grande influência na força de frenagem imposta, assim como o tamanho da partícula. Sendo que, quanto menor a partícula, mais próximas elas tendem a estar, e maior é a resistência ao crescimento do grão induzida por elas. Geralmente, em ligas ODS devido à fixação imposta pelas partículas, o crescimento do grão ocorrerá de

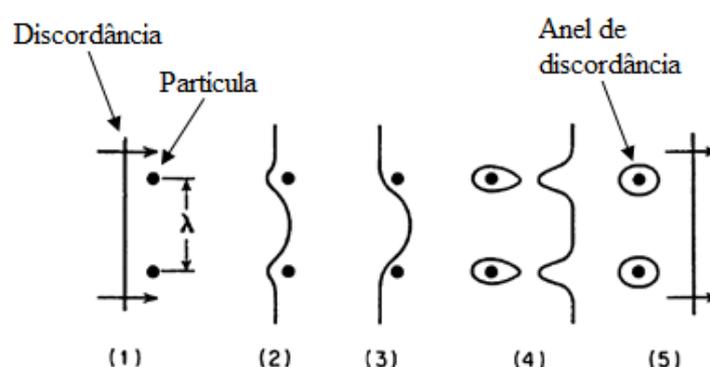
forma anormal e não homogênea, levando normalmente a uma estrutura bimodal (grãos micrométricos juntamente com grãos nanométricos) após a sinterização dessas ligas (DAI *et al.*, 2012; ZIMMERMANN, 2009).

No caso da movimentação das discordâncias, estudos do comportamento de fluência de ligas ODS feitos por Malaplate *et al.* (2011), sugerem que o endurecimento do material é regido, principalmente, por essa interação discordância/precipitado. Essa interação é relevante em deformações à temperatura ambiente e também em temperaturas mais elevadas.

Em temperaturas mais altas, sabe-se que as partículas tendem a ser superadas facilmente por mecanismos de escalada. Esse mecanismo diminui a eficiência dessas partículas no endurecimento da liga, uma vez que a discordância apenas iria aumentar o comprimento da linha para contornar a partícula. Contudo, segundo o modelo de Röster e Arzt (1990), ao escalar partículas incoerentes, as discordâncias tendem a ficar presas devido à uma força atrativa associada a relaxação do campo de deformação da discordância na interface partícula-matriz. Ou seja, o desprendimento da discordância exige maiores tensões, o que explica o maior endurecimento e a melhor resistência à fluência do material, até mesmo em altas temperaturas.

Portanto, neste caso, a tensão de fluência e o endurecimento do material são determinados pelas propriedades interfaciais da combinação matriz-partícula, além dos parâmetros de distribuição das partículas (diâmetro da partícula e fração de volume) que ditam o mecanismo de Orowan (Figura 1). O mecanismo de Orowan, normalmente, ocorre em materiais com partículas incoerentes, com espaçamento entre as mesmas maior que 100 nm, no qual as discordâncias envolvem as partículas, formando anéis. Com o aumento da quantidade de anéis ao redor da partícula, há um aumento do encruamento do material (RENZETTI, 2011; RÖSTER e ARZT, 1990).

Figura 1: Representação do mecanismo de Orowan com formação de um anel de discordância ao redor das partículas.



Fonte: PADILHA (1997) modificado

A presença de partículas coerentes com a matriz em materiais ODS também é relatado na literatura. De acordo com Saber *et al.* (2014), partículas com tamanho menor que 5 nm tendem a ter uma coerência com a matriz, apresentando uma estrutura cristalina tipo-NaCl defeituosa, como relatado por Hirata *et al.* (2011). Porém, nestes casos não se sabe ao certo quais os mecanismos que contribuem para o endurecimento do material. Conforme Hirata *et al.* (2011), a instabilidade incomum dos nanoaglomerados em alta temperatura e sob intensa irradiação de nêutrons pode estar associada a estrutura defeituosa da parte interna dessas partículas e a forte afinidade estrutural na interface matriz-partícula devido à coerência nesse local. Esta coerência entre os óxidos e a matriz dá origem a uma energia de interface muito baixa que impede o coalescimento dos óxidos precipitados durante a sinterização, o que pode provocar um maior endurecimento do material. Contudo, segundo estudos de Morris e Muñoz-Morris (2014), quando a partícula apresenta uma coerência, mesmo que seja parcial, com a matriz, as discordâncias são capazes de cortar as partículas de maneira relativamente fácil. Deste modo, partículas muito pequenas, juntamente com sua coerência parcial ou total com a matriz, ocasionaria valores pequenos de resistência à fluência e encruamento.

Assim, para ter um aumento da resistência à fluência e encruamento efetivo é necessário que as partículas apresentem algumas características importantes. Primeiramente, é ideal que as partículas possuam tamanhos nanométricos (<100 nm) e uma distribuição homogênea, apresentando pequenos espaçamentos entre as partículas na matriz para produzir um maior endurecimento da liga. Vale ressaltar que, apesar da necessidade do tamanho nanométrico das partículas, estas precisam ser suficientemente grandes para impedir que sejam facilmente cortadas pelas discordâncias. Em relação à coerência das partículas, um maior encruamento e resistência à fluência é obtido quando as partículas são incoerentes com a matriz, dificultando seu corte fácil pela discordância. Além disso, deve ser levada em consideração a concentração das partículas na matriz metálica. Altos teores de partículas podem dificultar o processo de consolidação dos pós e provocar a degradação das propriedades físicas do material (BHADAURIA *et al.*, 2016; MORRIS e MUÑOZ-MORRIS, 2014; SABER *et al.*, 2014).

Dentre os principais óxidos utilizados para endurecimento de ligas metálicas reportados na literatura podemos citar o óxido de ítrio, óxido de espinélio ($MgAl_2O_4$), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de titânio (TiO_2), sendo o óxido de ítrio o mais utilizado para a produção dessas ligas (ZIMMERMANN, SANDIM e PADILHA; 2010). A seguir será um pouco mais detalhado o uso de óxido de ítrio em materiais ODS.

3.1.1. Metais ODS com dispersão de óxido de ítrio

O Y_2O_3 é o principal óxido utilizado como fase dispersa para promover o endurecimento em metais. A dispersão deste óxido em ligas, é uma maneira de melhorar as propriedades mecânicas de um material, principalmente quando os mesmos são submetidos a uma elevada temperatura de serviço (MALAPLATE *et al.*, 2011). De acordo com a literatura (RENZETTI, 2011; ZIMMERMANN, SANDIM e PADILHA; 2010), a presença de partículas de óxido de ítrio no aço permite um aumento substancial na temperatura de trabalho de aproximadamente 550°C para 650°C. Há também um aumento em torno de 35% no limite de resistência à tração até 700°C e um aumento na tensão de fluência para esses aços.

Segundo Jayasankar *et al.* (2015), o Y_2O_3 é muito utilizado por ser termodinamicamente mais estável que nitretos, carbonetos e outros óxidos metálicos. Ele também apresenta propriedades interessantes como baixo coeficiente de expansão térmica, alta temperatura de fusão, boa resistência à erosão e choque térmico, baixa absorção de nêutrons e boa estabilidade de fase em altas temperaturas. A adição de outros elementos associado ao Y_2O_3 tem sido comum nos aços ODS, como o Al e o Ti, formando óxidos complexos do tipo Y–Al–O e Y–Ti–O, no qual o endurecimento do material é resultado de modificações do óxido de ítrio (ZHAO *et al.*, 2015).

Estudos de Sakasegawa *et al.* (2009) mostraram que a composição química das nanopartículas após o processamento das ligas ODS tem grande relação com o seu tamanho. Os autores comprovaram que as nanopartículas de ítria dispersas na matriz possuem pelo menos dois tipos de fase, não-estequiométrica ($Y_xTi_yO_z$) para aglomerados entre 2 e 15 nm e estequiométricas ($Y_2Ti_2O_7$) para aglomerados de 15 a 35 nm. No caso de partículas maiores que 35 nm, os precipitados são formados por compostos envolvendo os elementos presentes na matriz, por exemplo precipitados de cromo, alumínio e titânio. Resultados semelhantes foram obtidos por Saber *et al.* (2014) ao incorporar óxido de ítrio em uma matriz de Fe-14Cr-0.4Ti. Neste trabalho, observou-se que os óxidos, dissolvidos durante a moagem mecânica, precipitaram na forma de compostos de Y-Ti-O durante o tratamento térmico.

Desde modo, conforme mostrado por Sakasegawa *et al.* (2009) e Saber *et al.* (2014), a presença de titânio na liga favorece a formação das fases $Y_xTi_yO_z$ e $Y_2Ti_2O_7$, ou seja, de partículas menores, colaborando para uma maior resistência em temperaturas elevadas. Sendo assim, a incorporação de pequenas quantidades de óxido de ítrio e titânio em ligas ODS de FeCr tem recebido muito interesse para aplicações estruturais em altas temperaturas. Um exemplo de aplicação é em reatores de fusão nuclear, devido à resistência à fluência, resistência sob

irradiação e estabilidade térmica apresentada pelos óxidos formados (MORRIS e MUÑOZ-MORRIS; 2014).

No trabalho feito por Bhadauria *et al.* (2016) foi descrito a influência das nanopartículas na resistência à fluência do material. De acordo com os resultados, uma adição de 0,35% de óxido de ítrio em uma matriz de ferro, aumenta consideravelmente a vida útil do material. Neste caso, a fratura do material é atrasada devido à presença das nanopartículas nos contornos de grão. Neste trabalho, os autores também concluíram que as partículas de ítria dificultam a movimentação das discordâncias, gerando um maior endurecimento e resistência à fluência do material. Outros trabalhos (EISELT *et al.*, 2009; HOELZER *et al.*, 2007; MALAPLATE *et al.*, 2011) que estudam a influência da adição de Y_2O_3 nas propriedades mecânicas da liga também são encontrados na literatura, inclusive estudos que analisam o comportamento dessas partículas sob irradiação, como o de Ribis *et al.* (2011).

Uma classe bem conhecida de materiais ODS com dispersão de óxido de ítrio são os aços ferrítico-martensítico de atividade reduzida (ODS-RAFM), na qual sua composição é controlada para minimizar a transmutação da estrutura por irradiação de nêutrons. A introdução de partículas de óxido de ítrio uniformemente dispersas juntamente com os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ presentes na matriz conferem a estes materiais a resistência adequada, inclusive em altas temperaturas. Um exemplo bastante promissor dessa classe é o aço ODS-EUROFER, desenvolvido na União Europeia no século XX para aplicações nucleares, tais como uso em reatores de fusão nuclear (KUMAR *et al.*, 2017; ZIMMERMANN, SANDIM e PADILHA; 2010).

De forma geral, a adição de pequenas quantidades de óxidos estáveis, como o óxido de ítrio, em uma matriz metálica pode trazer inúmeras vantagens para aplicações dessas ligas na indústria nuclear e aeroespacial, uma vez que tais aplicações requerem materiais estáveis em temperaturas elevadas. Além do óxido de ítrio e dos citados anteriormente, outros óxidos possuem características, tais como estabilidade térmica, que podem fazer seu uso promissor em áreas com temperaturas de serviço elevadas. Um exemplo é o óxido de nióbio que será apresentado a seguir.

3.2. Nióbio e seus óxidos

A ocorrência do nióbio na natureza é muito baixa, sendo um dos elementos de menor concentração na crosta terrestre. Geralmente, é encontrado ligado ao Tântalo, material com propriedades similares ao nióbio, e outros elementos (ferro, manganês e oxigênio, por exemplo)

de duas formas principais: columbita-tantalita e pirocloro. O maior detentor de reservas exploráveis de nióbio do mundo é o Brasil, o que lhe garante os postos de maior produtor e exportador, conseqüentemente. Deste modo, o uso do nióbio se torna economicamente viável para o Brasil, sendo recomendado pelo Ministério de Minas e Energia a ampliação e disseminação do uso do nióbio, a fim de agregar valor ao mesmo (LOPES *et al.*; 2015).

O nióbio é um metal de transição pertencente à família 5B da tabela periódica, sendo o elemento menos eletropositivo dessa família. Ele é um sólido branco prateado, macio e dúctil, com um alto ponto de fusão e ebulição devido ao elétron extra na camada d que influencia fortemente na ligação metal-metal (LOPES *et al.*; 2015). É um material resistente à corrosão, e, quando adicionado em pequenas quantidades, melhora consideravelmente as propriedades mecânicas do aço e das superligas que operam em temperaturas elevadas. Em temperatura ambiente, é um metal que não reage com hidrogênio, ar, água ou ácidos, com exceção do ácido fluorídrico e sua mistura com o ácido nítrico (DELHEUSY, 2008; SOUSA, FERNANDES e GUERRA, 2013).

Assim como outros elementos de transição, o nióbio possui múltiplos estados de oxidação estáveis, variando do +5 ao -1, devido à facilidade de perder elétrons da camada d. Isto lhe garante a formação de vários compostos, fosfatos, carbetos, sulfetos, nitretos e óxidos, podendo ser empregado em diversas áreas dependendo do elemento ao qual está ligado. Atualmente, as principais aplicações se dão na obtenção de ligas metálicas. Ao adicionar uma pequena quantidade de nióbio metálico no aço, é obtida uma melhora na resistência mecânica e tenacidade, garantindo seu uso na indústria automobilística, naval, aeroespacial, construção civil e outras aplicações que requerem uma alta resistência, inclusive quando aplicado em elevadas temperaturas (LOPES *et al.*, 2015; SOUSA, FERNANDES e GUERRA; 2013).

No caso dos óxidos, o nióbio existe em diferentes estequiometrias, tais como: monóxido de nióbio, dióxido de nióbio, pentóxido de nióbio e subóxidos. Além disso, ele pode se apresentar como ânions em óxidos ternários. Dentre todos os óxidos, o mais importante e utilizado é o pentóxido de nióbio que é a forma mais estável dessa classe (LOPES *et al.*, 2015).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), também conhecido como nióbia, é um sólido branco, estável ao ar, insolúvel em água e inerte, exceto em ácido fluorídrico e álcalis fundidos. É um semiconductor tipo “n” com *band gap* variando entre 3,1 e 4,0 eV. Ele possui uma boa estabilidade química, resistência à corrosão e alta atividade catalítica, propriedades que lhe garantem inúmeras aplicações, por exemplo em cerâmicas eletrônicas (SOUSA, FERNANDES e GUERRA; 2013), em aplicações catalíticas, como fase ativa ou suporte, em fotocatalisadores (RABA, BAUTISTA-RUIZ, JOYA; 2016) e em componentes eletrocromáticos, como janelas

inteligentes e espelhos retrovisores, no qual é aplicado na forma de filmes finos (AVELLANEDA, AEGERTER e PAWLICKA; 1998). Além disso, é o mais estável termodinamicamente dentre os óxidos de nióbio, característica que torna sua aplicação interessante em materiais ODS (HUANG *et al.*, 2011). Pois, como mencionado anteriormente, esses materiais são muito utilizados em peças sujeitas a elevadas temperaturas, por exemplo em pás de turbinas de aeronaves e tubos trocadores de calor. Sendo assim, a adição de Nb₂O₅ em ligas metálicas pode promover uma melhora na resistência à fluência destes materiais, além de um maior endurecimento, principalmente quando é adicionado partículas em tamanhos nanométricos o que promove uma melhor dispersão desses óxidos ao longo de toda a matriz.

O pentóxido de nióbio pode se apresentar de diferentes formas polimórficas de acordo com a pressão e a temperatura que é submetido. Dentre as principais fases, destacam-se as fases pseudohexagonal (TT-Nb₂O₅), ortorrômbica (T-Nb₂O₅) e monoclinicas (M-Nb₂O₅ e H-Nb₂O₅). A fase cristalina menos estável das três listadas é a fase TT, sendo estabilizada pela presença de impurezas. A fase T-Nb₂O₅ é uma fase intermediária formada em temperaturas superiores a 600 °C. Por fim, a formação das fases monoclinicas inicia-se em temperaturas próximas de 900°C, sendo a fase H a mais estável termodinamicamente. Além dessas fases, o pentóxido de nióbio pode se apresentar na forma amorfa, também conhecida como nióbia hidratada ou nióbia ácida (Nb₂O₅.nH₂O) (JACOB *et al.*, 2010; LOPES *et al.*, 2015; VALENCIA-BALVÍN *et al.*, 2014). No geral, as estruturas polimórficas do Nb₂O₅ também são dependes do método escolhido para a obtenção do óxido, assim como das variáveis da síntese como: precursor, tempo e temperatura do tratamento térmico (RABA, BAUTISTA-RUIZ, JOYA; 2016). Dentre os precursores utilizados, os mais comuns são o oxalato amoniacal de nióbio – NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂].nH₂O, o pentacloreto de nióbio – NbCl₅ e o etóxido de nióbio V – Nb(OC₂H₅)₅.

Em relação ao tamanho das partículas do óxido, a obtenção de nanopartículas tem gerado um grande interesse, uma vez que podem ser adquiridas novas propriedades ao trabalhar nesta escala. Para a obtenção de nanopartículas de Nb₂O₅ podem ser utilizados diferentes métodos, dentre eles destacam-se a síntese hidrotérmica e suas derivações (oxidação por peróxido e solvotérmico), sol-gel, precursores poliméricos e co-precipitação. Dentre estes, o mais utilizado é a síntese hidrotérmica que permite a obtenção de nanopartículas de nióbia com uma elevada área superficial e alto número de sítios ácidos por ser uma síntese realizada em condições menos severas, garantindo uma alta atividade catalítica (LOPES *et al.*, 2015; LEITE *et al.*, 2006). No caso da aplicação em materiais ODS, o tamanho nanométrico se torna importante para uma distribuição mais homogênea do óxido na matriz metálica, colaborando

para o endurecimento do material e melhora na resistência à fluência (MORRIS e MUÑOZ-MORRIS; 2014).

Apesar das sínteses anteriormente citadas já terem um mercado consolidado para a obtenção de partículas de nióbia nanométricas, o estudo de novos métodos que ofereçam um tempo de síntese menor e uma economia de energia para a obtenção dessas nanopartículas é relevante. Sendo assim, foi proposta uma nova forma para obtenção do pentóxido de nióbio em tamanho nanométrico neste trabalho, já utilizada para síntese de outros óxidos, que é a síntese por combustão por micro-ondas.

3.3. Síntese por reação de combustão assistido por micro-ondas

A síntese por reação de combustão tem demonstrado ser um método muito lucrativo para produção de pós cerâmicos em nanoescala, uma vez que é um método simples (não necessita de muitas etapas), rápido e energeticamente econômico (FREITAS *et al.*, 2006). A técnica pode ser realizada por meio de uma solução, pó solto ou compacto, géis, etc. Atualmente, a reação de combustão em solução tem ganhado destaque tanto na indústria quanto em centros de pesquisas para síntese de diversos materiais, tais como: ferritas (COSTA *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2012), óxidos (FREITAS *et al.*, 2006) e outros. Sua vantagem em relação aos diversos meios reacionais, se dá pela elevada homogeneidade química dos pós devido à solubilidade dos reagentes em água e, conseqüentemente, sua mistura à nível molecular (MUKASYAN e DINKA; 2007).

De uma forma geral, a síntese por combustão em solução consiste no aquecimento de uma mistura de reagentes oxidantes e combustíveis dissolvidos em água por uma fonte externa (mufla, bico de busen, forno, placa aquecedora ou micro-ondas) que dá início a uma reação exotérmica auto-sustentada. Uma vez iniciada, a reação atinge temperaturas elevadas, gerando um produto final em um curto período de tempo. Sendo, na maioria dos casos, um produto seco, fino e cristalino na forma de aglomerados altamente friáveis e com uma elevada homogeneidade química e pureza (FREITAS *et al.*, 2006; MEDEIROS, 2013; SILVA, 2007).

A preparação da solução, ou seja, a estequiometria da reação é baseada no conceito termodinâmico dos propelentes e explosivos. No cálculo proposto por Jain *et al.* (1981), a composição estequiométrica é determinada pelas valências totais de redução e oxidação, sendo consideradas as valências dos elementos do produto da combustão. Neste caso, é determinado que o nitrogênio terá valência igual a zero, o oxigênio será um agente oxidante com valência igual a -2 e o carbono e o hidrogênio, agentes redutores, com valência de +4 e +1,

respectivamente. Extrapolando este conceito, os íons metálicos também são considerados agentes redutores e, portanto, possuem valência positiva de acordo com a valência apresentada no produto final. As magnitudes das valências de redutores e oxidantes totais servem como coeficientes numéricos para o oxidante e o combustível para equilíbrio estequiométrico. Sendo assim, a mistura será estequiométrica quando a soma das valências oxidante e redutora for igual a zero ou quando o coeficiente estequiométrico dos elementos (Φ_e) for igual a 1 (Equação 1).

$$\Phi_e = \frac{\sum \text{coeficiente dos elementos oxidantes} \cdot \text{valência}}{n(-1) \sum \text{coeficiente dos elementos redutores} \cdot \text{valência}} \quad (1)$$

De acordo com Jain *et al.* (1981), este cálculo pode ser usado para misturas que envolvam três componentes ou mais, pois envolve a energia elementar dos elementos oxidantes e redutores simultaneamente. Além disso, ele também sugere que tal método pode ser utilizado para dois combustíveis em diferentes proporções molares, sendo necessário apenas multiplicar a valência de redução pela molaridade dos combustíveis e, assim, obter as valências de redução total apropriadas.

Para o processamento de materiais via síntese de combustão alguns parâmetros, tais como: a escolha do agente oxidante e redutor (combustível), uso de oxidante em excesso, teor de combustível, quantidade de água contida na mistura, razão oxidante/combustível e fonte de aquecimento, devem ser considerados. Uma vez que, eles influenciam importantes fatores (saída de gases, temperatura e tempo de chama) desse processo, alterando, conseqüentemente, as características finais do produto, como tamanho do cristalito, área superficial e natureza rígida ou mole dos aglomerados (SILVA *et al.*, 2012).

Os agentes oxidantes mais utilizados são os nitratos, normalmente, nitratos metálicos com os cátions desejados. Esta escolha é baseada principalmente na sua boa solubilidade em água que confere uma melhor homogeneização da solução. O excesso de oxidante na reação acarretará em um excesso de gás que poderá diminuir o tamanho das partículas, porém também irá diminuir a sinterização e cristalização das mesmas devido à dissipação de energia (FUMO *et al.*, 1997). A escolha do combustível, assim como a quantidade utilizada na reação, afetará na temperatura e tempo da chama, pois a temperatura depende da força redutora disponível. Alguns dos combustíveis utilizados são a ureia, glicina, ácido cítrico, hidrozina maleica, anilina e tetraformol, sendo a ureia o mais utilizado por ser um combustível disponível comercialmente, barato e que gera temperaturas mais elevadas. O excesso de combustível ocasiona um aumento da temperatura e tempo de chama de combustão, resultando em pós com maior cristalinidade.

Porém, este excesso também gera uma menor área superficial e um aumento do tamanho do cristalito devido à alta energia cinética envolvida na reação. Soluções com escassez de combustível não terão calor suficiente para a reação, isto implicará na formação de partículas menores como baixa cristalinidade e, possivelmente, com resíduos de reagentes não decompostos totalmente (FREITAS *et al.*, 2006; FUMO *et al.*, 1997; SILVA, 2007). Vale destacar que, a formação de partículas menores favorece a um maior estado de aglomeração devido a maior energia superficial destas partículas. Sendo formado, normalmente, aglomerados constituídos por ligações fracas (forças de Van der Waals) (SILVA *et al.*, 2012).

Em relação à fonte de aquecimento, o uso da energia de micro-ondas para ignição da reação apresenta algumas vantagens em relação a outras formas de aquecimento externo, tais como: pequeno tempo necessário para alcançar a temperatura de ignição, uniformidade na distribuição de temperatura na solução e altas taxas de aquecimento, todos devido à alta eficiência de transferência de energia. Contudo, a profundidade de penetração das micro-ondas na solução e sua eficiência no aquecimento dependem do campo eletromagnético aplicado e da eficiência de absorção das micro-ondas pelo material que, por sua vez, depende das propriedades dielétricas, elétricas e magnéticas dos reagentes. Materiais com elevadas perdas dielétricas (condutores e/ou magnéticos) interagem e absorvem as micro-ondas, gerando um rápido aquecimento. No caso de materiais transparentes as micro-ondas, a incorporação de materiais que apresentam perdas dielétricas, favorece o aquecimento de toda a solução devido à transferência de energia (KIMINAMI *et al.*, 2001; MEDEIROS, 2013; MENEZES, SOUTO, KIMINAMI, 2007; ROSA *et al.*, 2013). De forma simples, segundo Menezes, Souto e Kiminami (2007), o aquecimento da solução pode ser explicado pela resistência causada pela inércia elástica e forças de atrito aos movimentos translacionais (íons e/ou elétrons) e rotacionais (dipolos) gerados com a penetração e propagação das micro-ondas dentro do material.

O mecanismo de aquecimento é a grande diferença deste método em relação aos métodos convencionais. Devido às suas características, o aquecimento por micro-ondas é gerado uniformemente em todo o volume da amostra pela interação das micro-ondas com a solução em nível molecular, causando múltiplas ignições em toda a solução. Ou seja, o calor é gerado dentro da própria solução de forma instantânea e volumétrica, resultando em um produto homogêneo e uniforme. Além disso, o aquecimento por micro-ondas propicia uma redução de custos com energia e tempo e evita um maior crescimento das partículas como consequência da diminuição do tempo de síntese. No caso dos aquecimentos convencionais (forno, mufla, etc.), o calor é gerado em um único ponto pelos meios de aquecimento e depois é transferido

progressivamente para a superfície da amostra, gerando um gradiente de temperatura abrupto que pode conduzir a diferentes microestruturas (Figura 2) (BARROS *et al.*, 2010; COSTA *et al.*, 2009; FREITAS *et al.*, 2006).

Sendo assim, a síntese de combustão assistida por micro-ondas é um método vantajoso frente a outras sínteses e outros métodos de aquecimento. Uma vez que, é um método simples e rápido que permite a obtenção de partículas de óxidos em nanoescala, cristalinos, com elevada pureza e homogeneidade química. Tais características permitem que as partículas sintetizadas possam ser utilizadas em diversas áreas sem a necessidade de etapas intermediárias de purificação ou calcinação. Uma das aplicações possíveis para esses óxidos, é no endurecimento de ligas metálicas, ou seja, produção de ligas ODS. Neste caso, a incorporação desses pós na matriz metálica é realizada por meio da metalurgia do pó, técnica que será detalhada no Item 3.4.

3.4. Metalurgia do pó

A metalurgia do pó (MP), atualmente, tem sido empregada em diversas áreas, tais como indústria automobilística, aeroespacial, odontológica, médica, eletrônica, dentre outros setores que necessitam da produção de grandes quantidades de peças com formas complexas e tolerâncias estreitas, sem a necessidade de usinagem em muitos casos. Isto gera uma economia de matéria prima devido à baixa produção de sobras (cavacos, carepas, rebarbas etc.), resultando em menores custos quando comparado aos processos de metalurgia convencional. O uso da MP tem destaque na fabricação de materiais com elevada temperatura de fusão e de difícil conformação por outro processo. Além disso, ela é utilizada quando se deseja obter propriedades únicas e características estruturais especiais, por exemplo, na fabricação de ferramentas de corte, filtros porosos, e ligas endurecidas por dispersão de óxidos. Neste último, a fabricação por metalurgia do pó é vantajosa devido à baixa temperatura utilizada, que evita reações indesejáveis entre a matriz e a fase dispersa e melhora a distribuição da fase dispersa (GUPTA *et al.*, 2013; JAMES, 2015; SOARES *et al.*, 2016).

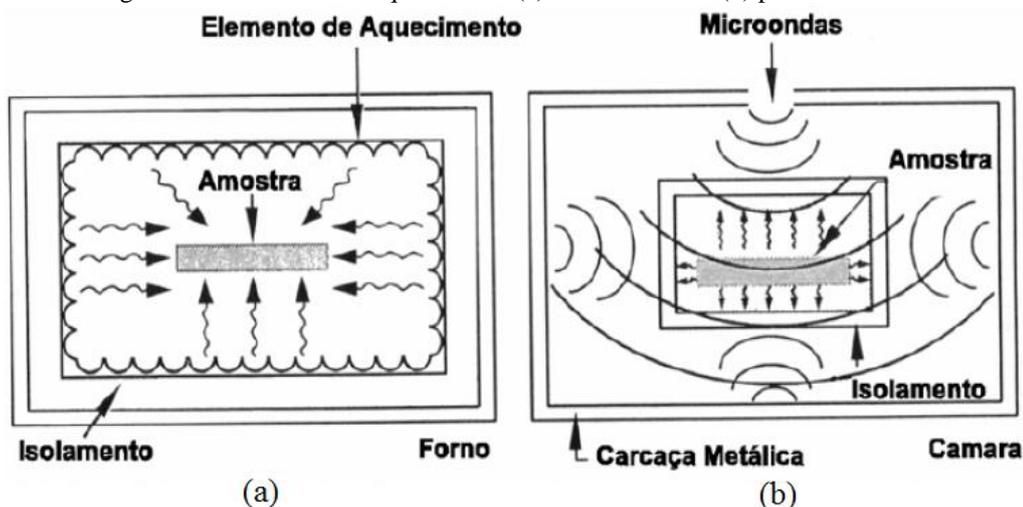
De forma geral, conforme descrito por Lins *et al.* (2015), a metalurgia do pó consiste no ramo da indústria metalúrgica direcionado à obtenção de peças a partir de constituintes em pó obtidos através de diversos processos (atomização, trituração, usinagem), seguido da etapa de mistura e homogeneização. Posteriormente as peças passam por tratamento mecânico (compactação) e térmico (sinterização) em temperaturas abaixo da temperatura de fusão do

material-base, conferindo ao produto as características estruturais e propriedades mecânicas desejadas.

Alguns parâmetros ao longo do processamento devem ser considerados, uma vez que influenciam nas características finais requeridas. O primeiro critério que deve ser analisado são as características dos pós utilizados. Pois, estas irão influenciar tanto na compactação, quanto na sinterização da peça, e são determinadas pelo método de obtenção do pó (mecânico, físico ou químico). Entre as características dos pós, destaca-se a forma e o tamanho das partículas. As partículas podem ter diversas formas geométricas, tais como: acicular, dentrítica, angular, granular, porosa, nodular, esférica, fibrosa e irregular. Para a obtenção de materiais com melhores propriedades mecânicas, o formato irregular torna-se mais vantajoso, pois a área superficial da partícula é maior e, conseqüentemente, a interação entre elas é maior, formando uma peça com maior resistência a verde. Em relação ao tamanho médio das partículas, o uso de partículas menores facilita a compactação do material. Além disso, ela também gera uma melhor sinterização devido à maior área interfacial entre a partícula e os poros, o que proporciona uma maior força motriz para a sinterização. Sendo assim, partículas menores com formato irregular tendem a estar mais próximas, o que permite o transporte de massa e gera uma maior compactação e, posteriormente, maior densificação no processo de sinterização (JAMES, 2015; KAINER, 2003; UPADHYAYA, UPADHYAYA e TAKAGI, 2011).

Após a obtenção e caracterização dos pós, o processamento por metalurgia do pó segue as etapas de mistura, compactação e sinterização que serão mais detalhados a seguir. Dentre as técnicas de mistura, a moagem de alta energia é a mais utilizada para a obtenção dos metais ODS, assim apenas ela será abordada.

Figura 2: Mecanismo de aquecimento (a) convencional e (b) por micro-ondas.



3.4.1. Moagem de alta energia

A moagem de alta energia (MAE) em moinho de bolas é o processamento de pós de diferentes metais ou ligas, visando a redução das partículas e a uniformidade da mistura, e assegurando uma composição idêntica em todas as partes do pó. A técnica consiste basicamente na inserção de pós junto com esferas de aço ou outro material de elevada dureza dentro de um jarro de moagem. Ao aplicar vibração ou rotação a esse conjunto, as esferas chocam-se umas com as outras ou com as paredes do jarro, resultando em prensagem do pó a cada impacto. Durante a moagem, as partículas são continuamente deformadas, soldadas a frio, quebradas e re-soldadas, num intenso processo cíclico de transferência de energia que, possibilita a nanoestruturação do material moído, assim como a dispersão dos componentes, a homogeneização das fases e a microestrutura final do pó (SURYANARAYANA, 2008).

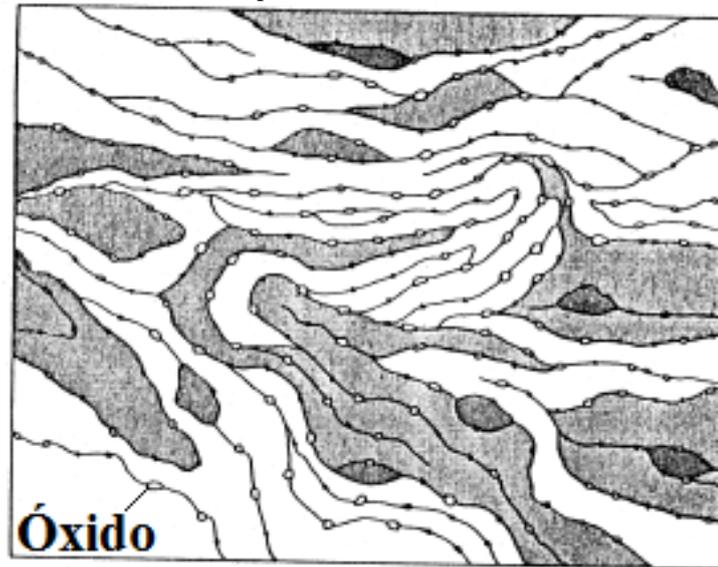
O equilíbrio entre a taxa de soldagem e a taxa de fratura é alcançado após um certo tempo de moagem. Neste estágio, cada partícula contém substancialmente todos os componentes iniciais na proporção em que foram misturados, e a distribuição de tamanho das partículas é estreita, porque as partículas maiores foram fragmentadas e as partículas menores cresceram através da aglomeração, obtendo um tamanho médio de partículas. Este processo pode variar de acordo com as características mecânicas dos pós envolvidos, sendo dividido em três mecanismos principais, dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil. Quando envolve a presença de pós dúcteis e frágeis, como o caso das ligas endurecidas por dispersão de óxidos, inicialmente ocorre o processo de achatamento das partículas dúcteis e fragmentação das partículas frágeis causada pelas colisões entre as bolas, pó e parede. Com o avanço da moagem, as partículas frágeis vão sendo incorporadas às partículas dúcteis que irão se tornando mais encruadas, conduzindo a um refino adicional das lamelas. Durante esse processo, ocorre a dispersão uniforme das partículas frágeis na matriz dúctil (SURYANARAYANA, 2001). Neste mecanismo, a incorporação das nanopartículas no pó da matriz pode ocorrer na forma de fragmentos de óxidos severamente refinados (Figura 3).

Para partículas frágeis de tamanho nanométrico, estudos recentes (LOYER-PROST *et al.*, 2016; SABER *et al.*, 2014; TOUALBI *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2016) apresentaram outros mecanismos que buscam explicar mais detalhadamente o comportamento das mesmas durante a moagem, tais como a fragmentação das nanopartículas com amorfização, a dissolução das nanopartículas na matriz ou a dissolução das nanopartículas seguido da sua nucleação durante a moagem. Saber *et al.* (2014) comprovaram que as partículas incorporadas na liga-base são dissolvidas pela matriz durante a moagem, sendo esta dissolução limitada pela quantidade de óxido adicionada. Quando a quantidade de óxido é superior ao limite de solubilidade da liga,

uma parte das partículas é dissolvida e o restante é transformada em compostos amorfos. Loyer-Prost *et al.* (2016) também observaram a dissolução das nanopartículas na matriz durante a moagem. Contudo, eles comprovaram que dependendo das condições do processamento (temperatura, tempo e intensidade de moagem) as nanopartículas totalmente dissolvidas podem ser nucleadas durante a moagem se forem utilizados tempos de moagem muito superiores ao do estado estacionário. No estado estacionário a microestrutura se mantém igual com o tempo de moagem. Logo, é possível concluir que o mecanismo atuante irá depender da quantidade de óxido e dos parâmetros de moagem, sendo o mecanismo de dissolução o que melhor descreve o comportamento das nanopartículas e seus elementos durante a moagem. Deste modo, é esperado que durante o processo de moagem as nanopartículas sejam incorporadas nos pós da liga-base por meio da dissolução dos seus elementos à medida que estes pós vão sendo fragmentados e refinados. Com o tratamento térmico realizado posteriormente, as nanopartículas são re-precipitadas, levando a uma distribuição homogênea dos óxidos na matriz da liga-base.

Como pode-se observar, a moagem de alta energia em moinho de bolas é um processo muito complexo que envolve uma variedade de parâmetros interdependentes, dentre eles a velocidade (intensidade) e tempo de moagem. Conforme citados anteriormente, estes são os parâmetros de maior influência na constituição final do pó e na temperatura de moagem. Tempos de moagem longos e altas velocidades de moagem resultam em elevada transferência de energia para as partículas de pó devido aos impactos contínuos. Isso gera um aumento na temperatura de moagem que acarreta em dissolução mais rápida das nanopartículas e também uma maior contaminação dos pós, sendo o segundo fator indesejável na maioria dos casos. A fonte de contaminação pode ser o meio de moagem, o recipiente de moagem e/ou a atmosfera de moagem. Para evitar ou minimizar este problema durante o processamento, é necessário a aplicação de algumas soluções, como o uso de câmaras evacuadas e/ou preenchidas com gás inerte (argônio ou hélio, por exemplo) ou uso de atmosfera gasosa de alta pureza. Além disso, deve-se escolher o tempo de forma a atingir um estado estacionário entre fratura e soldagem a frio das partículas de pó, sem que haja a nucleação de fases indesejáveis e a contaminação do pó. Assim como, velocidades que permitam a mistura dos pós sem aumento excessivo da temperatura (LOYER-PROST *et al.*, 2016; PANDEY *et al.*, 2014; SURYANARAYANA, 2001).

Figura 3: Representação esquemática da microestrutura após moagem de uma combinação de pós dúctil-frágil, típica de um metal ODS.



Fonte: SURYANARAYANA (2001) modificado

Outros parâmetros também precisam ser considerados para o processo de moagem, tais como: material do recipiente (jarro), material e tamanho das esferas, relação em peso de bolas e pó (BPR) e agente de controle de processo, o que leva a uma difícil modelagem. O material do recipiente e das esferas se torna importante devido aos inúmeros impactos e colisões que o pó sofre com esses meios, podendo ser desalojado materiais dos mesmos que serão incorporados ao pó, causando mudança na sua composição final. A relação em peso de bolas e pó também influencia o processamento. Uma alta BPR, devido ao aumento na proporção de bolas, leva a um maior número de colisões por unidade de tempo, transferindo mais energia para as partículas e, assim, a ocorrência mais rápida da mistura. Contudo, esta maior proporção também pode levar a contaminação do pó. Normalmente, é utilizada uma razão 10:1 (bola:pó) ao moer o pó em um moinho de pequena capacidade. Outro parâmetro que deve ser considerado durante a moagem é o uso de agente de controle de processos, lubrificantes ou surfactantes. Estes são adsorvidos pela superfície das partículas de pó, minimizando a soldagem a frio entre as partículas e, conseqüentemente, diminuindo a aglomeração das mesmas. A presença de elementos como o hidrogênio, carbono e oxigênio nesses compostos podem gerar carbonetos e óxidos no material final. Sendo assim, a escolha de um agente de controle de processo vai depender da natureza do pó a ser moído e da pureza do produto final desejado (SURYANARAYANA, 2001).

No geral, a moagem de alta energia gera uma alta deformação nos pós durante o processamento, que é manifestada pela presença de vários defeitos cristalinos, tais como

discordâncias, vazios, falhas de empilhamento e aumento do número de contornos de grão. A presença desses defeitos e o refinamento da microestrutura tendem a aumentar a difusividade dos elementos. Este aumento da difusividade com a geração de defeitos durante a moagem, apesar de aumentar a contaminação dos pós, também pode aumentar a dissolução dos óxidos nos pós da liga-base e auxiliar nas etapas posteriores. A redução dos defeitos é a força motriz da sinterização, juntamente com a diminuição dos poros e a redução da área superficial das partículas após a compactação (FEDORCHENKO, IVANOVA e FUSHCHICH, 1970; RASIB e ZUHAILAWATI, 2013; SURYANARAYANA, 2008).

3.4.2. Compactação

A etapa de compactação consiste na aplicação de uma carga nos pós para a produção do compactado verde na geometria requerida, dando a resistência necessária para facilitar o manuseio da peça antes da sinterização. As técnicas mais empregadas são prensagem uni- ou biaxial, prensagem isostática, forjamento, extrusão, laminação e moldagem por injeção, podendo ser realizadas a quente ou em temperatura ambiente (UPADHYAYA, UPADHYAYA e TAKAGI, 2011). As técnicas realizadas a quente foram desenvolvidas para superar restrições de compressibilidade da compactação a frio, mas também são utilizadas em materiais altamente compressíveis, gerando peças com elevada densidade. Nestes casos, o processo de sinterização pode ser dispensável (JAMES, 2015).

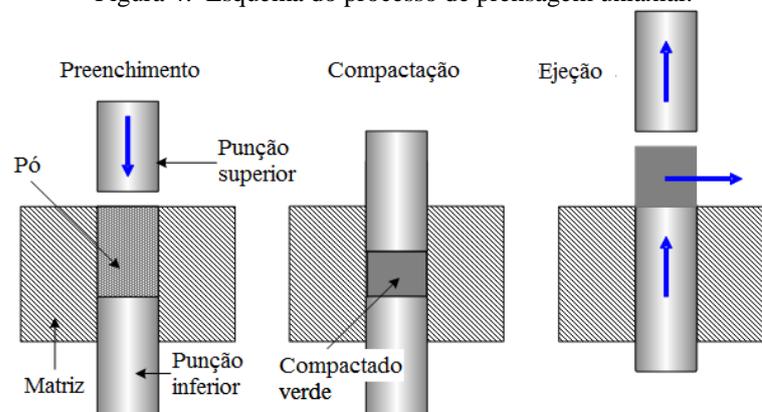
A direção da aplicação da pressão, as características do pó, o tamanho e a complexidade da peça terão grande influência na escolha da técnica a ser utilizada e no resultado final obtido. A forma mais comum na indústria, principalmente automobilística, é a compactação uniaxial a frio devido ao baixo custo, a alta reprodutibilidade, a baixa ou nenhuma necessidade de acabamento e a possibilidade de automatização. Tal processo consiste no preenchimento da cavidade da matriz com o pó, aplicação da carga, descarregamento e extração do compactado. Nestes casos são utilizadas matrizes rígidas, e o formato da peça é limitado às formas que podem ser ejetadas da cavidade do molde (Figura 4). Um outro fator limitante é a altura da peça. Com o aumento da distância da face da punção, o efeito da carga aplicada sobre o pó diminui, gerando uma região com menor densidade, denominada zona neutra. Além disso, o atrito entre o pó e a parede da matriz também dificulta a transmissão de carga de forma uniforme, influenciando na variação de densidade (JAMES, 2015; UPADHYAYA, UPADHYAYA e TAKAGI, 2011).

Uma forma de evitar esta variação de densidade ao longo da peça é a compactação por prensagem isostática a frio. Nesta técnica um molde flexível é preenchido com o pó e

pressurizado isostaticamente usando um fluido, como água, óleo ou álcool (Figura 5). A prensagem isostática a frio, segundo Upadhyaya, Upadhyaya e Takagi (2011), permite a obtenção de geometrias complexas e com grandes comprimentos, alta resistência a verde e densidade uniforme, sendo cerca de 5-15% maior em relação à compactação uniaxial utilizando a mesma pressão.

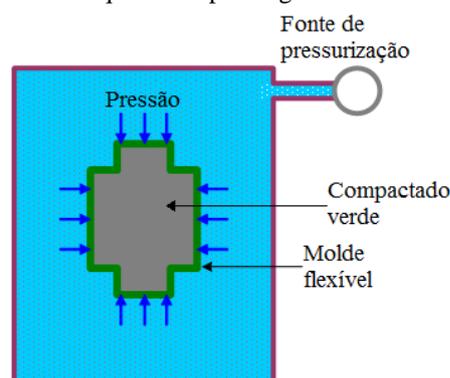
Durante a aplicação da pressão nos processos de compactação, ocorre inicialmente o deslizamento e rearranjo das partículas, simultaneamente às deformações plásticas das partículas originalmente em contato. Com o contínuo aumento da pressão, as partículas vão endurecendo e mais contatos entre elas irão ocorrer através de deformações plásticas das partículas dúcteis e fragmentação das partículas frágeis, gerando uma maior coesão entre as mesmas (UPADHYAYA, UPADHYAYA e TAKAGI, 2011). Como demonstrado por estudos de Soares *et al.* (2016), quanto maior for a carga de compactação, mais coeso será o material e menor será a quantidade e tamanho dos poros, resultando em uma maior densidade a verde do compactado.

Figura 4: Esquema do processo de prensagem uniaxial.



Fonte: KOPELIOVICH (2013) modificado

Figura 5: Esquema da prensagem isostática a frio.



Fonte: KOPELIOVICH (2013) modificado

Após o descarregamento, o material é ejetado do molde, sendo este o momento considerado mais crítico, principalmente na compactação com matriz rígida, pois durante este processo ocorre uma expansão elástica do compactado. Além de não ser vantajosa na fabricação de peças com alto grau de precisão, valores elevados de recuperação elástica geram perda de coesão entre as partículas, podendo provocar trincas, vazios e diminuição da resistência à verde do compactado (UPADHYAYA, UPADHYAYA e TAKAGI, 2011). A extração do material do molde, assim como o momento de aplicação da carga são influenciados pelas características dos pós, citadas anteriormente, e o uso de lubrificantes nas paredes do molde e/ou na mistura. No geral, o uso de lubrificantes diminui o atrito entre as partículas e o molde, facilitando estes processos, principalmente quando a compactação é realizada em matrizes rígidas. Contudo, deve se tomar cuidado ao tipo e a concentração utilizada, pois uma parte pode permanecer dentro dos poros fechados durante a compactação, limitando o aumento da densificação do material na compactação e sua remoção nas etapas posteriores (JAMES, 2015; YE *et al.*, 2005).

Outro fator que diminui a densificação do material durante o processo de compactação é a mistura de pós com diferentes durezas, uma vez que partículas duras presentes podem formar barreiras que impedem a distribuição homogênea da carga. Isto diminui a densidade a verde e favorece o aumento de poros. De uma maneira geral, a presença de poros na microestrutura do material funciona como um concentrador de tensão, diminuindo as propriedades mecânicas do material e afetando as propriedades magnéticas, térmicas, de desgaste e corrosão das peças. Para alcançar altas densidades e baixa porosidade, pode ser necessário o uso de algumas técnicas secundárias, tais como: dupla-compactação, compactação a morno, entre outras, além do desenvolvimento de novos lubrificantes (JAMES, 2015; LEON, RODRIGUEZ-ORTIZ e AGUILAR-REYES, 2009; PELEGRINI *et al.*, 2011).

Por fim, após a ejeção do molde, com exceção de alguns casos de compactação a quente, o compactado deve ser tratado termicamente em dois processos denominados pré-sinterização, se necessário, e sinterização. A pré-sinterização é uma operação de aquecimento, em temperaturas inferiores a usada na sinterização, realizada exclusivamente para remover os materiais auxiliares, podendo ocorrer em uma atmosfera controlada ou não (UPADHYAYA, UPADHYAYA e TAKAGI, 2011). Em seguida, para aumentar a resistência e densidade do compactado é realizada o processo de sinterização.

3.4.3. Sinterização

A sinterização é responsável pelo fornecimento de resistência mecânica ao compactado verde através de um tratamento térmico que consolida as partículas do pó em uma estrutura coerente, via o transporte de massa em escala atômica. Ela, normalmente, acontece por um certo período de tempo em uma temperatura de aproximadamente 75% da temperatura absoluta de fusão do material principal e utilizando uma atmosfera protetora (argônio, hélio, entre outros) ou sob vácuo. A razão mais importante para o uso de gases especiais ou vácuo é fornecer uma proteção contra oxidação dos pós metálicos sinterizados, uma vez que tais materiais reagem com os gases atmosféricos, principalmente em elevadas temperaturas. Juntamente com a atmosfera de sinterização, a temperatura e o tempo são fatores muito importantes desta etapa. A temperatura tem grande influência nas propriedades e o uso de maiores temperaturas, leva a uma maior densidade sinterizada. Contudo, temperaturas de sinterização muito altas podem diminuir a resistência do material, pois leva à formação de grãos grosseiros. No caso do tempo, é esperado que tempos maiores aumentem o grau de sinterização. No entanto, tempos muito longos com temperaturas menores são mais difíceis de remover toda a porosidade, pois ocorre a perda da força motriz com o seu aumento (UPADHYAYA, UPADHYAYA e TAKAGI, 2011).

A força motriz para ocorrência de qualquer tipo de sinterização é a diminuição da energia total do sistema, associada à redução de defeitos e da área superficial do conjunto de partículas através de vários processos de difusão, gerando uma mudança no contorno original da partícula com diminuição no número de poros e crescimento dos grãos. A difusão é favorecida pelo uso de pós irregulares e finos, pois eles apresentam uma maior energia total e menor distância de difusão que os pós esféricos e de maior granulometria. Além disso, como já dito anteriormente, o processo difusional é impulsionado pelo alto grau de defeitos na rede, gerados durante as etapas de moagem e compactação. Tais defeitos aumentam a contração volumétrica do material na etapa de sinterização, pois a sua presença acelera a movimentação atômica, facilitando o transporte de massa. Isto leva a diminuição ou desaparecimento dos poros e aumento da área de contato entre as partículas em temperaturas elevadas (FEDORCHENKO, IVANOVA e FUSHCHICH, 1970; JAMES, 2015; UPADHYAYA, UPADHYAYA e TAKAGI, 2011).

No caso do ferro, por exemplo, a movimentação atômica em temperatura ambiente é pequena, mas aumenta significativamente com a elevação da temperatura, sendo eficiente entre 1000 e 1150°C. Dependendo da temperatura e dos materiais envolvidos, a sinterização pode ser dividida em dois tipos: sinterização por fase líquida ou sinterização por fase sólida. A

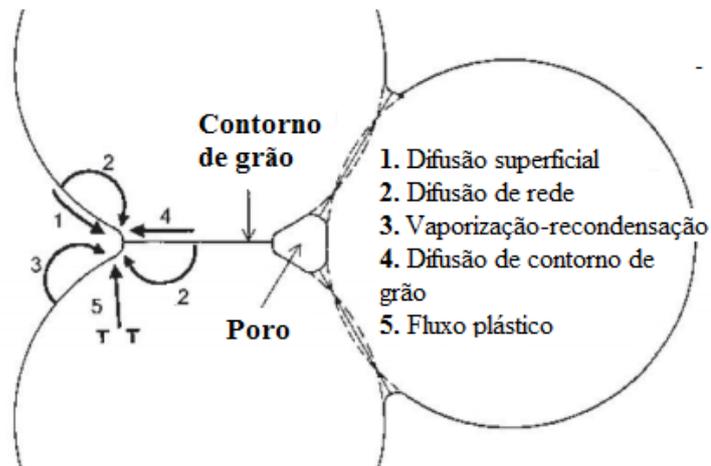
sinterização por fase líquida ocorre quando há a formação de líquido na estrutura, causado pela fusão de um ou mais componentes do sistema, presentes em quantidade minoritária. A sinterização por fase líquida é um modo bastante atraente na consolidação de materiais compósitos e de difícil sinterização. Por outro lado, a sinterização por fase sólida ocorre sem que haja nenhum tipo de líquido na estrutura, estando associada à troca de posição de átomos com lacunas. Neste caso, existem diversas formas de transporte de material por movimento atômico que resultam na formação do pescoço de sinterização entre duas partículas em contato, tais como (1) difusão superficial, (2) difusão de rede ou volume, (3) vaporização-recondensação, (4) difusão no contorno de grão e (5) fluxo plástico (Figura 6) (LOBO, 2014; UPADHYAYA, UPADHYAYA e TAKAGI, 2011).

No caso da sinterização de materiais ferrosos policristalinos sem a presença de fase líquida, a sinterização pode ser dividida em três estágios: inicial, intermediário e final, Figura 7 (UPADHYAYA, UPADHYAYA e TAKAGI, 2011). No estágio inicial, ocorre a formação de pescoços entre as partículas em contato, por difusão superficial. Esse mecanismo de transporte ocorre devido à diferença de potencial químico de uma região da superfície para outra, causada pela sua curvatura. É esperado a movimentação dos átomos de uma região convexa (partícula) para uma região côncava (pescoço), sendo este o fluxo oposto ao das vacâncias. Por ser um movimento exclusivamente superficial, não ocorre a diminuição de poros e a contração do material, gerando apenas o rearranjo dos átomos e crescimento do pescoço de sinterização. Um outro mecanismo que se inicia em baixas temperaturas e prossegue ao longo do aquecimento é o escoamento plástico. Tal mecanismo é muito importante em pós que foram deformados plasticamente durante a compactação. Ele envolve o transporte de massa através da movimentação de discordâncias com interação e eliminação das vacâncias, sendo um dos mecanismos responsável pela contração do material. No estágio intermediário, o mecanismo de densificação levará em conta, principalmente, a difusão no contorno de grão. Este mecanismo é um efetivo local de transporte de massa e de absorção de lacunas, no qual o fluxo de átomos dos contornos para o pescoço de sinterização gera o crescimento do grão e, conseqüentemente, a diminuição da porosidade. Por fim, no estágio final ocorre o fechamento e isolamento dos poros abertos por difusão de rede ou difusão em volume, podendo acontecer o crescimento de poros maiores em detrimento de poros menores e menos estáveis. A ordem dos mecanismos tem relação com a energia de ativação para a difusão, regiões de maior desordem como a superfície tendem a ter uma energia de ativação menor, por isso ocorrem em temperaturas mais baixas. O contrário é verdadeiro, por isso a difusão de contorno de grão e em volume ocorrem em temperaturas maiores, nesta ordem. Vale ressaltar que, em materiais policristalinos não

existe uma transição brusca entre os estágios, podendo os mesmos ocorrer simultaneamente em função das características das partículas do compactado.

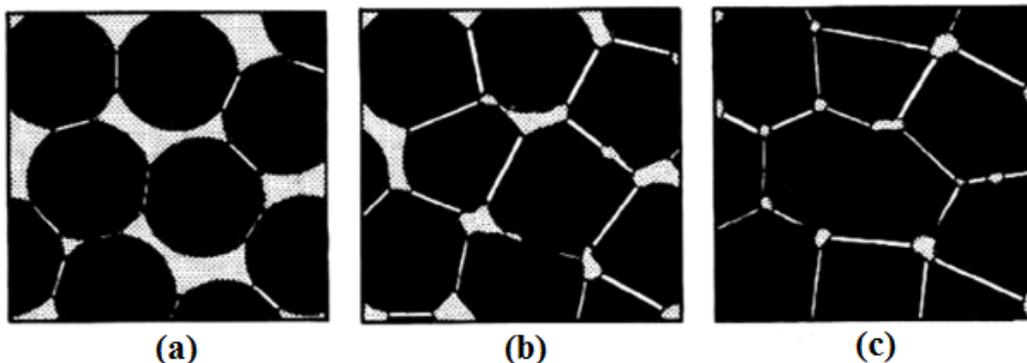
O principal objetivo buscado durante o processo de sinterização é a redução da porosidade, pois possibilita melhores propriedades mecânicas, principalmente em peças de pós de ferro. Segundo Ye et al. (2005), a dureza, tenacidade, resistência à tração e à fadiga de peças à base de ferro possuem influência da densidade do material, sendo obtido elevadas propriedades mecânicas para valores de densidade superior a $7,2 \text{ g/cm}^3$. O uso de lubrificantes durante a moagem e compactação pode gerar vazios na estrutura e a presença de resíduos devido aos gases gerados e a queima incompleta durante o processo de sinterização. Isso interfere na difusão dos elementos, levando a densidades inferiores e contaminação do material, como já dito anteriormente. A contaminação da superfície das partículas por processos de oxidação também não é benéfica, sendo necessário certo cuidado durante esta etapa e, principalmente, nas anteriores (UPADHYAYA, UPADHYAYA e TAKAGI, 2011).

Figura 6: Mecanismos de sinterização.



Fonte: THAKUR (2012) modificada

Figura 7: Estágios (a) inicial, (b) intermediário e (c) final da sinterização.



Fonte: RIVERA (2011) modificado

Um problema da redução de porosidade que deve ser considerado durante a sinterização é a mudança dimensional que isso pode acarretar na peça, sendo uma desvantagem da metalurgia do pó, especialmente na produção em larga escala de peças com pequena tolerância dimensional. Além da redução e/ou eliminação de poros durante a sinterização, as mudanças dimensionais têm influência de outros processos durante a sinterização. Os processos podem ser: reações químicas, como perda de algum elemento da massa para atmosfera ou pela formação de vapor d'água no interior do compactado, expansão de gases presos dentro de poros, formação de ligas e soluções sólidas e por variações de densidade a verde ao longo da peça. No caso da densidade a verde, a compactação uniforme ao longo de toda a peça, como relatado no Item 3.4.2., impede que ocorra uma retração desigual durante a sinterização e, conseqüentemente, impede a perda das tolerâncias desejadas, segundo Upadhyaya, Upadhyaya e Takagi (2011).

A microestrutura típica das peças fabricadas por metalurgia do pó é dada pela porosidade e pela mistura dos pós elementares. O compacto verde após sinterização não apresenta mais os contornos originais das partículas, tendo uma estrutura semelhante a peças forjadas e recozidas, exceto pela presença dos poros (UPADHYAYA, UPADHYAYA e TAKAGI, 2011). Ao final do processo, segundo Kainer (2006), é possível obter um valor máximo de densidade de 97%. Tal valor pode variar conforme as propriedades finais requeridas, para valores maiores, utilizando etapas de compressão adicionais, compactação a quente, entre outros, ou para valores menores quando o objetivo é a produção de materiais porosos. No caso dos metais ODS, espera-se ao final do processo uma matriz com baixa porosidade e com uma distribuição mais homogênea do óxido pela mesma, culminando em boas propriedades mecânicas, como dureza, resistência à fadiga, desgaste e fluência.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para melhor entendimento da metodologia utilizada nesta dissertação, a mesma foi desenvolvida em duas etapas. A primeira etapa consistiu na síntese por reação de combustão assistida por micro-ondas e caracterização das nanopartículas de pentóxido de nióbio. A segunda parte consistiu na incorporação dessas nanopartículas no pó de Fe puro formando um nanocompósito de matriz metálica via metalurgia do pó e sua, conseguinte, caracterização.

4.1. Síntese e caracterização do pentóxido de nióbio

4.1.1. Materiais

A Tabela 1 mostra os reagentes utilizados para a síntese dos pós de pentóxido de nióbio.

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de Nb₂O₅.

Reagentes	Fórmula química	Pureza	Fornecedor
Oxalato amoniacal de nióbio	NH ₄ (NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂)	-	CBMM
Nitrato de amônia	NH ₄ NO ₃	98%	Sigma-Aldrich
Ureia	CH ₄ N ₂ O	99%	Synth
Água destilada	H ₂ O	-	-

Além destes materiais, foi necessário o uso de um cadinho de sílica vítrea, uma placa aquecedora e um forno micro-ondas caseiro modificado (FOTO? Roney).

4.1.2. Método

O processo de síntese das nanopartículas de Nb₂O₅ por reação de combustão assistida por micro-ondas envolveu uma mistura contendo oxalato amoniacal de nióbio como precursor do Nb, ureia, ambos como combustível (agente redutor), e nitrato de amônio como comburente (agente oxidante). Estes reagentes foram misturados em 4 proporções diferentes, dando origem às amostras de composição C1, C2, C3 e C4. Em uma das amostras, a C4, não foi utilizada a ureia, uma vez que o oxalato também se comporta como agente redutor. As composições foram determinadas com base na composição estequiométrica (amostra C1), calculada segundo o conceito termodinâmico proposto por Jain *et al.* (1981), no qual é realizado o cálculo do coeficiente estequiométrico dos elementos (Φ_e), Equação 1. Este método baseia-se no cálculo da valência total do combustível e do oxidante. A mistura estará estequiométrica quando os índices totais do oxidante e do redutor forem iguais, ou seja, $\Phi_e = 1$, para tal são utilizadas as

valências dos elementos no produto da reação, sendo as valências de Nb, C, H, N e O igual a +5, +4, +1, 0 e -2, respectivamente. Logo, a quantidade molar dos reagentes calculada segundo o método proposto por Jain *et al.* (1981) é:



A partir dessa composição (amostra C1) foram determinadas as outras composições molares, como mostrado na Tabela 2 com suas respectivas quantidades mássicas.

Tabela 2: Composições (molar e mássica) das sínteses para obtenção do Nb₂O₅.

Amostras	Quantidade	Oxalato	Ureia	Nitrato	Comentários
C1	Molar (mol)	1	1	7,5	Referência
	Mássica (g)	3,0052	0,5340	4,6317	
C2	Molar (mol)	1	1	13	Excesso de nitrato
	Mássica (g)	3,0062	0,5341	9,2120	
C3	Molar (mol)	1	4	15,5	Alto combustível
	Mássica (g)	3,0094	2,1294	10,9806	
C4	Molar (mol)	1	-	3,5	Baixo combustível
	Mássica (g)	3,0006	-	2,7586	

Na Figura 8, é apresentado o fluxograma do procedimento experimental utilizado para a preparação das amostras.

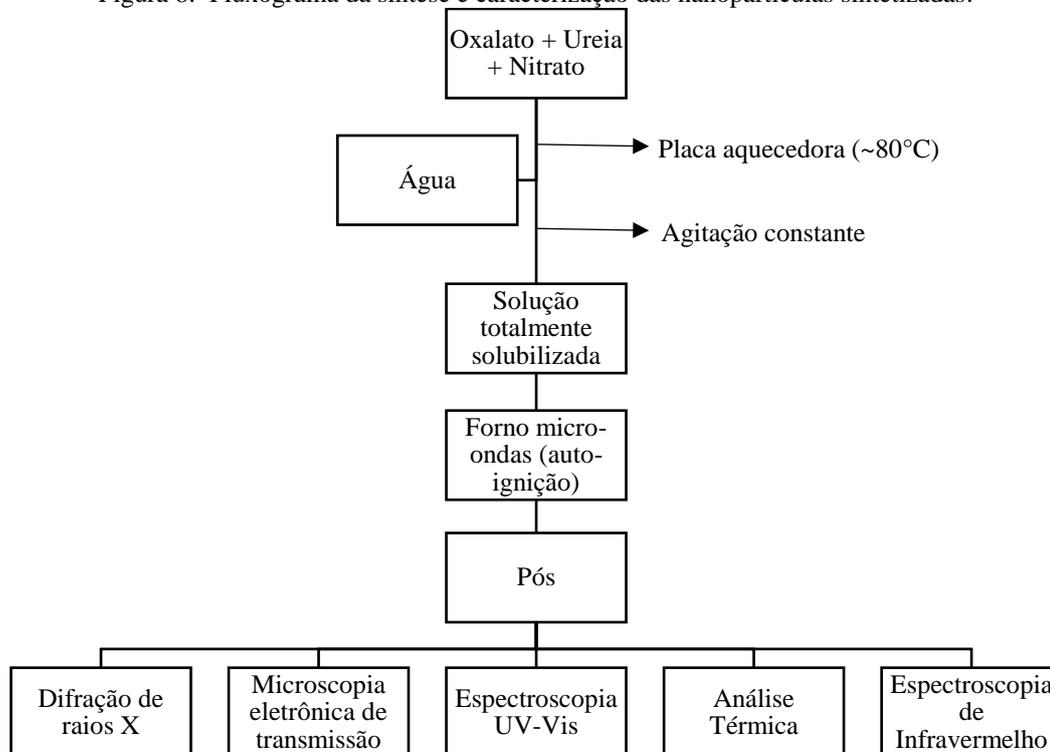
Inicialmente, foram misturados em temperatura ambiente os três reagentes (oxalato, nitrato e ureia) e adicionou-se água para dissolução dos mesmos. Todos sistemas foram preparados em aproximadamente 20 mL de água. Em seguida, a mistura foi colocada em uma placa aquecedora com temperatura próxima de 80°C e sob agitação constante para acelerar o processo de solubilização dos reagentes. Após completa solubilização, a mistura foi colocada em um cadinho de sílica vítrea e o conjunto levado a um forno micro-ondas Electrolux, potência 1140 W e frequência de 2,45 GHz, para dar início ao processo de combustão (auto-ignição).

Primeiramente, a mistura foi fervida e desidrata. Em seguida, o material restante atingiu o ponto de combustão espontânea e começou a queimar com liberação de uma grande quantidade de gases, transformando-se instantaneamente no óxido desejado.

As reações de combustão foram realizadas dentro de uma capela devido á saída de gases durante o procedimento. No geral, as sínteses foram finalizadas com um tempo de

aproximadamente 4 min. Os produtos gerados apresentavam um aspecto aglomerado poroso, porém de fácil desaglomeração com o auxílio de um pistilo e almofariz.

Figura 8: Fluxograma da síntese e caracterização das nanopartículas sintetizadas.



Após a síntese foi realizada a caracterização das nanopartículas por meio de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de refletância difusa UV-Visível, espectroscopia de refletância difusa no infravermelho por transformada de Fourier (DRIFT) e análise térmica.

4.1.2.1. Difração de raios X

As análises por difração de raios X foram realizadas no difratômetro da marca Siemens, modelo D5000, no departamento de química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), corrente 30 mA e tensão 30 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de $4^\circ/\text{min}$ com passo de $0,05^\circ$, sendo o ângulo inicial de 30° e ângulo final de 70° . A partir dos difratogramas foram identificadas as fases presentes para cada amostra, utilizando como referência as fichas cristalográficas JCPDS.

Os padrões de difração foram refinados pelo método de Rietveld, utilizando o software GSAS (*General Structure Analysis System*) (LARSON e VON DREELE, 1994). O refinamento do padrão de DRX experimental forneceu a quantidade relativa das fases identificadas, os parâmetros de rede, o volume da célula unitária e a largura a meia altura do pico (001) da fase majoritária. A partir dos valores da largura à meia altura ($FWHM$ – *Full Width Half Maximum*) foi possível obter um indicativo do tamanho do cristalito (L), pois essas medidas são inversamente proporcionais com base na fórmula de Scherrer (Equação 2) (RABA, BAUTISTA-RUÍZ e JOYA; 2016).

$$L = \frac{K\lambda}{FWHM_{exp} \cos \theta} \quad (2)$$

onde, K é uma constante relacionada à forma do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação, $FWHM_{exp}$ é a largura à meia altura experimental e Θ é o ângulo de difração de Bragg, em radianos.

4.1.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no centro de microscopia da UFMG em um microscópio Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin com tensão de 200 kV. Para a realização das imagens, as amostras foram dispersas em acetona com o auxílio de banho de ultrassom e depositadas em grades de cobre recobertas com filme de carbono.

A partir das imagens obtidas, avaliou-se o formato e o tamanho das partículas sintetizadas, além da determinação do espaçamento atômico através de imagens de alta resolução que fornecem informações da rede cristalina. A medição do tamanho das partículas e a manipulação das imagens por transformada de Fourier para melhorar o contraste das franjas foram feitas com auxílio do programa ImageJ.

4.1.2.3. Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis

A análise de espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta-vísivel, UV-Vis, foi realizada para determinar a energia da banda proibida (ou, *band gap*) das partículas. Os valores de energia da banda proibida de semicondutores, como o pentóxido de nióbio, podem sofrer variações devido ao tamanho das partículas e a presença de impurezas na rede, sendo um dado que poderá elucidar melhor as propriedades e características das amostras.

Os óxidos sintetizados foram analisados em temperatura ambiente na região entre 200 e 800 nm em um espectrofotômetro modelo UV-2600, fabricado por SHIMADZU, localizado na UNIFEI, *campus* Itabira. Para as análises foi utilizado uma referência não absorvedora de sulfeto de bário (BaSO_4) como padrão. As amostras foram colocadas no porta-amostra para materiais em pó, não sendo necessário a dispersão do mesmo em solução e, conseqüentemente, evitou-se sua contaminação. A medida foi realizada por espalhamento difuso em uma esfera integradora.

A partir dos espectros, foi calculada a absorção do material (α) por meio da Equação 3, na qual R é a refletância no comprimento de onda que se deseja conhecer a absorção e R_{\max} e R_{\min} são os valores máximo e mínimo de refletância medidos no espectro (KUMAR *et al.*, 1999). O valor da espessura do material (l) torna-se irrelevante neste caso, pois a profundidade do feixe luminoso não varia significativamente com o comprimento de onda.

$$2\alpha l = \ln \left(\frac{R_{\max} - R_{\min}}{R - R_{\min}} \right) \quad (3)$$

Posteriormente, foi determinado o valor da energia da banda proibida (E_{bp}) dos óxidos sintetizados baseado no método proposto por Wood e Tauc (1972) (Equação 4),

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{bp})^n \quad (4)$$

onde, h é a constante de Plank, ν é a frequência da onda eletromagnética, A é uma constante cujo valor está relacionado com o tipo de transição do material e n é uma constante que pode assumir os valores de $1/2$, 2 , $3/2$ e 3 dependendo do tipo de transição. Neste trabalho, assumiu-se um semiconductor direto ($n=1/2$) e, a partir do gráfico $(\alpha h\nu)^{1/n}$ em função de $h\nu$, determinou-se o valor de E_{bp} pela extrapolação linear da borda de absorção para $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$.

Também foi plotado o gráfico de $\ln \alpha$ em função de $h\nu$, como proposto por Wood e Tauc (1972), para determinar a influência da energia de Urbach (E_U) que é diretamente relacionada com a concentração e nível de defeitos na estrutura das bandas eletrônicas e definida pela Equação 5.

$$\alpha \approx e^{\frac{h\nu}{E_U}} \quad (5)$$

4.1.2.4. Espectroscopia de refletância difusa no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi realizada utilizando um espectrômetro BRUKER, modelo Vertex 70, no modo de refletância difusa (DRIFT), localizado na UNIFEI/Itabira. As análises foram realizadas com resolução de 2 cm^{-1} e 128 varreduras, no intervalo entre 300 e 4000 cm^{-1} , sendo o sinal de referência (linha base) obtido por meio de um espelho. Para as análises, as amostras foram misturadas a uma matriz não absorvente, pó de KBr, na proporção de 2:100 (amostra:KBr). Os dados foram obtidos em função da transmitância, tendo como finalidade a determinação de grupos vibracionais correspondentes a resíduos orgânicos e água na estrutura do pentóxido de nióbio sintetizado, assim como a visualização de modos vibracionais do Nb_2O_5 .

4.1.2.5. Análise térmica

Por fim, análises térmicas foram realizadas nas partículas de pentóxido de nióbio sintetizadas com o intuito de avaliar a composição, grau de hidratação e a estabilidade térmica das amostras. A análise termogravimétrica e sua derivada (TG/DTG), assim como a análise térmica diferencial (DTA), foram obtidas a partir de um equipamento PERKINELMER, modelo STA 8000, com taxa de aquecimento de 10 °C/min entre 35 e 1200 °C e fluxo de ar sintético de 20 mL/min . O equipamento pertence ao laboratório de Materiais da UNIFEI/Itabira.

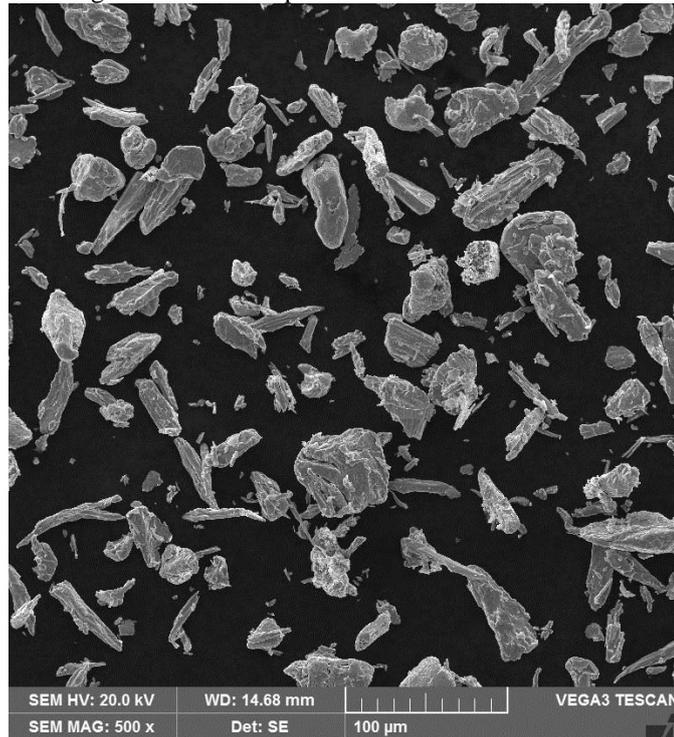
4.2. Produção e caracterização do metal ODS

Após a caracterização das amostras de Nb_2O_5 sintetizadas, foi escolhida a amostra com menor tamanho de partícula e maior fração de fases cristalinas para reprodução em maior quantidade e, posterior, incorporação na matriz de ferro puro via metalurgia do pó.

4.2.1. Materiais

Os materiais utilizados para a produção do metal ODS foram as nanopartículas de pentóxido de nióbio produzidas segundo o procedimento experimental descrito no Item 4.1 para a amostra C3 e o pó de ferro metálico da empresa NEON com pureza de 99,6%, segundo informações da empresa. O pó de ferro metálico possui tamanho e formato variados conforme Figura 9.

Figura 9: Imagem de MEV das partículas de ferro metálico como recebido.



Fonte: Autor

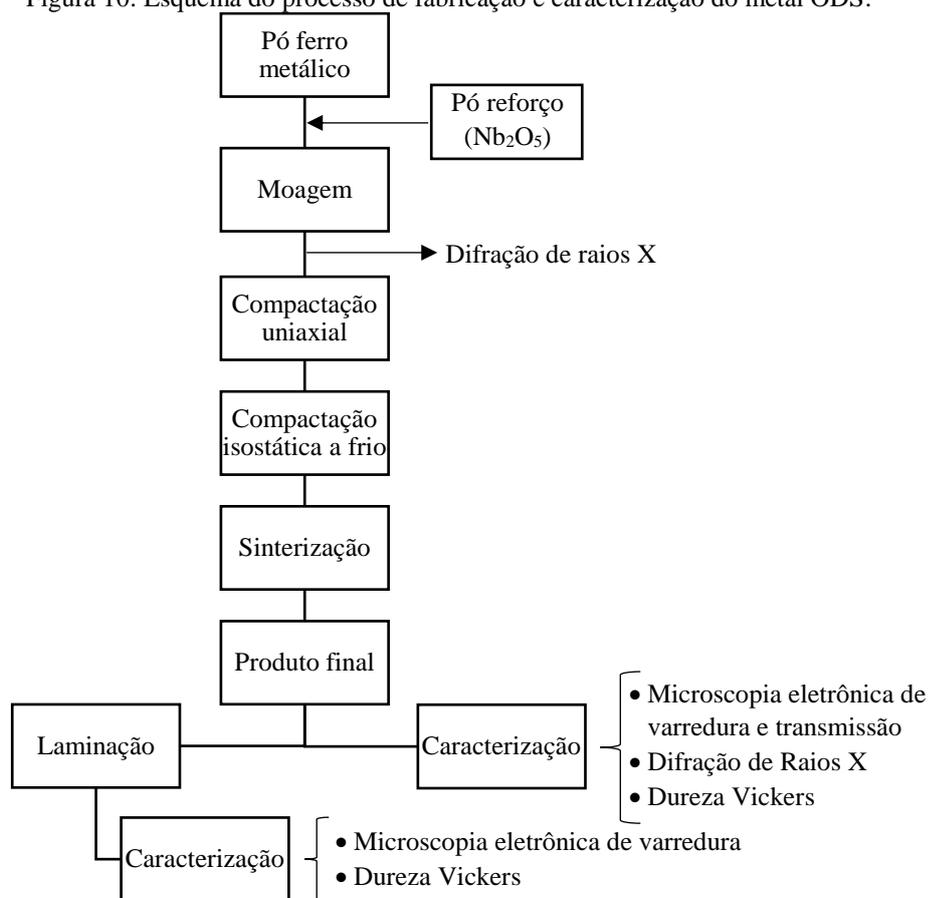
4.2.2. Métodos

Os pós foram processados utilizando a técnica de metalurgia do pó (moagem, compactação e sinterização), sendo todas as etapas realizadas no campus de Itabira da Universidade Federal de Itajubá. As misturas de pó de ferro metálico foram preparadas com adição de 0, 0,25, 0,5, 1,0, 5,0 e 10,0 %p de reforço de Nb_2O_5 , conforme apresentado na Tabela 3. A massa total das amostras variou entre 25 g (ferro puro) e 27,5 g (amostra A5). Em seguida, foi realizada a laminação a frio das peças, sendo realizada a caracterização antes e depois da laminação (Figura 10).

Tabela 3: Composição das misturas de ferro metálico com pentóxido de nióbio em %.

Amostras	Nomenclatura	Composição
A0	Fe puro	100% Fe
A1	$\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_5$	99,75% Fe + 0,25% Nb_2O_5
A2	$\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_5$	99,5% Fe + 0,5% Nb_2O_5
A3	$\text{Fe}_1\text{Nb}_2\text{O}_5$	99% Fe + 1% Nb_2O_5
A4	$\text{Fe}_5\text{Nb}_2\text{O}_5$	95% Fe + 5% Nb_2O_5
A5	$\text{Fe}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_5$	90% Fe + 10% Nb_2O_5

Figura 10: Esquema do processo de fabricação e caracterização do metal ODS.



Inicialmente, os pós nas proporções desejadas (Tabela 3) foram misturados em um moinho de bolas de alta energia da marca RETSCH modelo PM100 com jarro e bolas de aço inoxidável, sendo utilizadas esferas de 10 mm de diâmetro na proporção de 1:10 (pó:esfera) em peso. Uma atmosfera inerte de argônio foi adicionada no jarro sob vácuo para evitar a oxidação do material durante o processo. A programação do moinho consistia em ciclos de 4 min de moagem com velocidade de 350 rpm e 1 min parado para evitar o superaquecimento do jarro e diminuir a contaminação da amostra, totalizando 40 horas de moagem.

Uma pequena porção (2 g) do pó foi retirado ao final da moagem para a realização de análises de difração de raios X e o restante foi compactado em dois processos: prensagem uniaxial e prensagem isostática a frio. O primeiro processo foi realizado para dar a forma desejada ao produto, utilizando uma matriz rígida de aço inoxidável com 7,5 mm de diâmetro da cavidade de compactação e aplicação de uma carga referente a 50 kg por 2 min, sem o uso de quaisquer lubrificantes. Em seguida, os pós foram ejetados e colocados em uma matriz flexível que foi evacuada para o processo de prensagem isostática a frio. Como fluido de pressurização foi utilizado o álcool etílico e para aplicação da carga uma prensa hidráulica da marca Marcon – modelo MPM-30, empregando uma carga de 20 t. por 3 min. Foram

compactadas para cada mistura o total de 6 corpos de prova, com aproximadamente 7,5 mm de diâmetro e 10 mm de altura.

Em seguida, as amostras foram colocadas em cadinhos de sílica para o processo de sinterização. Este processo ocorreu em um forno tubular da marca Fornos Inti, modelo FT-1200, em uma temperatura de 1100 °C por 2 horas, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento no forno até a temperatura ambiente. Uma atmosfera inerte de argônio foi utilizada para evitar e/ou minimizar a oxidação do material.

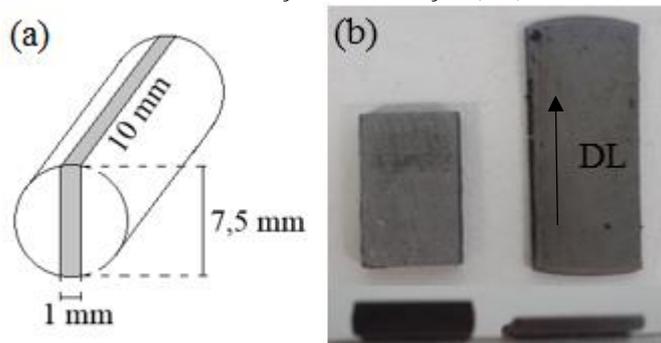
Um corpo de prova de cada amostra sinterizada foi submetido ao processo de laminação a frio, utilizando um laminador da marca Máquinas Coelho – modelo LE200. As peças foram cortadas no formato de placas (Figura 11a) e reduzidas em pequenos passos de 0,1 mm com velocidade de 0,034 m/s até obtenção de 50% da sua espessura inicial (Figura 11b).

A caracterização dos materiais obtidos foi realizada antes e após o processamento mecânico. Antes da laminação o material foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, dureza Vickers e difração de raios X. Após a laminação foi realizada microscopia eletrônica de varredura e dureza.

4.2.2.1. Difração de raios X

As análises por difração de raios X foram realizadas no mesmo equipamento e seguindo os mesmos parâmetros dos ensaios descritos no Item 4.1.2.1. Apenas o ângulo inicial sofreu alteração, sendo este 25°. A partir dos difratogramas foram identificados os compostos presentes em cada amostra após as etapas de moagem e sinterização, utilizando como referência as fichas cristalográficas JCPDS.

Figura 11: (a) Corte das peças para laminação a frio e (b) corpo de prova antes e após o processo. A seta em (b) indica a direção de laminação (DL).



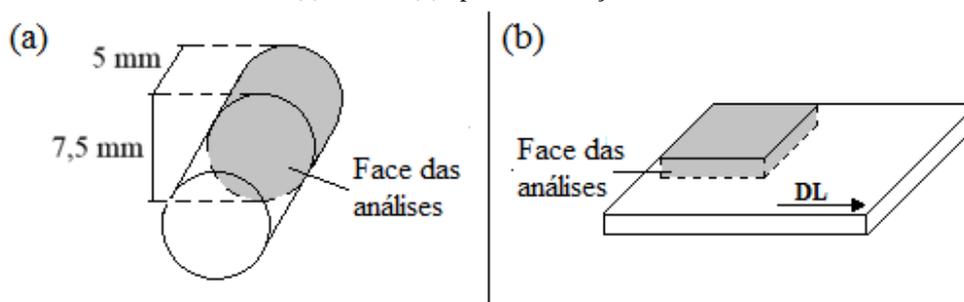
Fonte: Autor

Para a análise das amostras após a sinterização, as mesmas foram cortadas nas dimensões especificadas na Figura 11a e a superfície foi preparada por eletropolimento em uma solução (em % volumétrica) de 65% de ácido fosfórico, 20% ácido sulfúrico e 15% de água, em temperatura ambiente. Uma tensão de 0,8 V por aproximadamente 2 min foi utilizada com auxílio de uma fonte DC Power Supply FA-3003 da marca Instrutherm. Anteriormente ao polimento eletrolítico, as amostras foram lixadas até a lixa de granulometria 600 para a remoção de óxidos superficiais e lavadas em álcool etílico com auxílio de um ultrassom por 20 min.

4.2.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

Antes e após a laminação foram obtidas micrografias das amostras em um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo Vega3, com aumentos de 1000 e 2000x, pertencente a UNIFEI/Itabira. Para a realização das imagens antes da laminação, as amostras foram cortadas conforme a Figura 12a. Para as amostras laminadas, as micrografias foram obtidas na longitudinal da chapa (face paralela à DL), Figura 12b. Todas as amostras foram embutidas a quente com resina fenólica (baquelite) em uma prensa de embutimento da marca Panambra – modelo Panpress 30. A preparação metalográfica consistiu no lixamento até a lixa de granulometria 2000, polimento com alumina de 1 μm e, em sequência, polimento com solução de sílica coloidal de 0,03 μm e nital 3% (97% vol. de álcool etílico e 3% vol. de ácido nítrico) na proporção volumétrica de 1:1. Para o lixamento e polimento, foi utilizada a lixadeira e politriz da marca Fortel, modelo PLF. Após cada lixa e polimento, as amostras, dentro de um béquer com álcool etílico, foram colocadas em um ultrassom (Elma S100 - Elmasonic) por 20 minutos para a retirada de resíduos da lixa e das soluções para polimento.

Figura 12: Região do corte para análise das amostras por microscopia eletrônica de varredura e dureza Vickers (a) antes e (b) após a laminação a frio.



Fonte: Autor

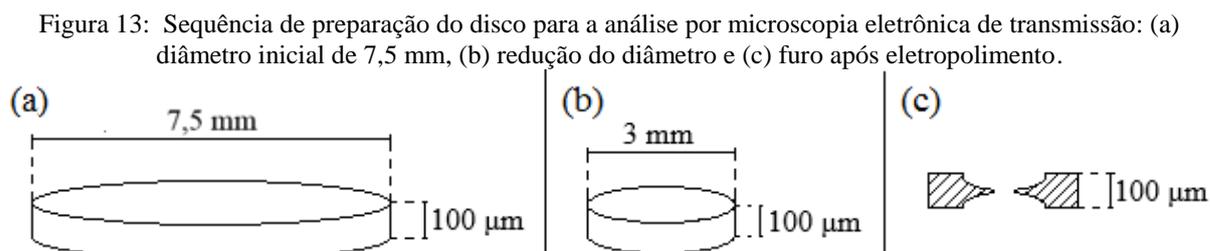
4.2.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão

As amostras também foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão para visualizar as nanopartículas adicionadas na matriz de ferro. As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no centro de microscopia da UFMG em um microscópio Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin com tensão de 200 kV. Para a realização das micrografias, as amostras foram cortadas e mecanicamente lixadas até uma espessura de 100 μm (Figura 13a). Destes discos foram cortadas discos menores com diâmetro de 3 mm (Figura 13b), utilizando um furador adaptado. As amostras foram lavadas com álcool etílico em ultrassom durante 20 min, secas e armazenadas em sílica para evitar a oxidação. Na sequência, os discos foram enviados para o centro de microscopia da UFMG para dar continuidade na preparação, estes foram perfurados e eletropolidos (Figura 13c) no equipamento Struers TenuPol-5 usando uma solução de 25% de ácido nítrico e 75% de metanol como eletrólito. O procedimento foi realizado em uma temperatura de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob uma tensão de 12 V, corrente estabilizada entre 75 e 90 mA e taxa de fluxo igual a 45.

Além das imagens obtidas pelo modo de transmissão convencional, também foram feitas análises por difração de elétrons de área selecionada (SAED) para obtenção dos padrões de difração referente ao feixe de elétrons espalhados pela rede cristalina da amostra.

4.2.2.4. Dureza Vickers

Por fim, foram realizadas medidas de dureza Vickers antes e após a laminação na UNIFEI/Itabira, utilizando o microdurômetro da marca Wilson Instruments, modelo 402MVD. A mesma preparação realizada para a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para esta análise, com exceção do polimento utilizando a solução de sílica coloidal e nital 3%. Em cada amostra foram analisadas vinte endentações na mesma região onde foram obtidas as micrografias, utilizando uma carga de 0,2 kgf e tempo de carga principal de 10s.



Fonte: Autor

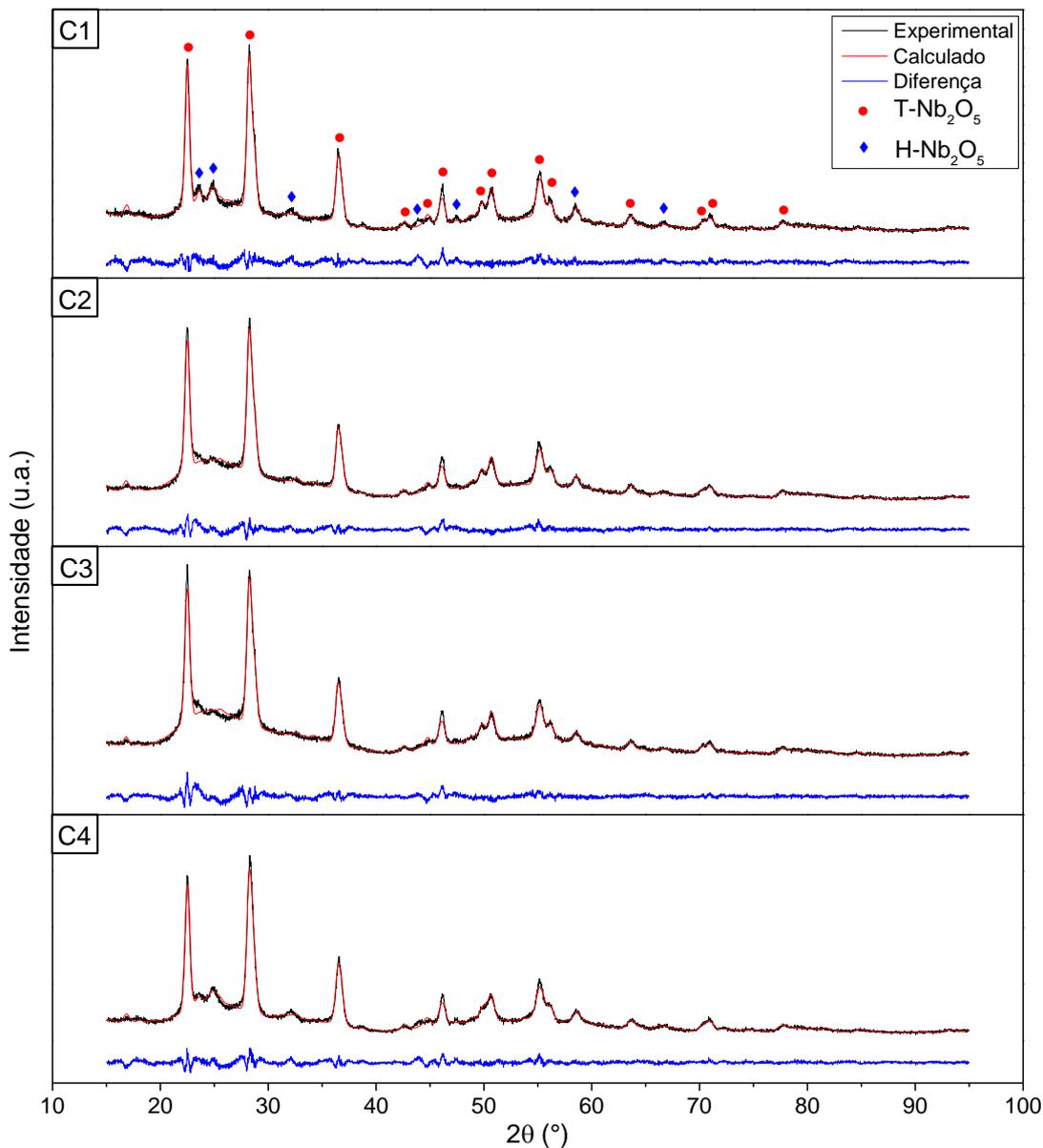
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese do pentóxido de nióbio

5.1.1. Difração de raios X

Os padrões de difração de raios X experimental e calculado das quatro amostras sintetizadas (Tabela 2) são apresentados na Figura 14. Todas as amostras apresentaram apenas fases cristalinas de pentóxido de nióbio. A presença de fase amorfa acarretaria em uma flutuação da linha base nos difratogramas. No entanto, em nenhum dos difratogramas apresentados na Figura 14 é possível identificar tal efeito característico. Sendo assim, pode-se concluir que há ausência de fase amorfa ou que esta ocorre em uma quantidade muito reduzida.

Figura 14: Padrões de DRX experimental e calculado das amostras sintetizadas C1, C2, C3 e C4.



O pentóxido de nióbio, como já dito anteriormente, se apresenta principalmente nas fases cristalinas: pseudo-hexagonal (TT-Nb₂O₅), ortorrômbica (T-Nb₂O₅) e monoclinica (H-Nb₂O₅), característico do seu polimorfismo. Como pode ser visto nos difratogramas da Figura 14, todas as amostras sintetizadas possuem a presença de duas fases, ortorrômbica (JCPDS 30-873) e monoclinica (JCPDS 15-166). Os parâmetros obtidos por refinamento de Rietveld dos padrões de DRX experimentais são apresentados na Tabela 4 e mostraram que todas as amostras possuem predominantemente a fase ortorrômbica, com uma quantidade relativa superior a 90%.

A formação de ambas as fases pode ser explicada por uma distribuição de temperatura heterogênea no volume da solução, gerando regiões com temperaturas mais altas. Segundo Graça *et al.* (2013), a fase monoclinica se forma como uma fase adicional em temperaturas de síntese superiores a 900 °C. Desse modo, a menor quantidade de fase ortorrômbica e a maior proporção de fase monoclinica apresentada pelas amostras C1 e C4 (Tabela 4) indicam uma maior temperatura média de síntese (acima de 900 °C). Por outro lado, as amostras C2 e C3 apresentaram grande quantidade de fase ortorrômbica, o que indica uma baixa temperatura média de síntese. Isto pode ser explicado pela dissipação de energia devido à maior liberação de gases, acarretando em uma temperatura de síntese menor (FUMO *et al.*, 1997). Uma outra hipótese é que os gases liberados (CO₂, principalmente) deixam a atmosfera pobre em O₂ ajudando a controlar a temperatura dos sistemas. Essa maior liberação de gases pode ter sido influenciada pela maior quantidade de oxidante nessas amostras (FUMO *et al.*, 1997).

Tabela 4: Parâmetros de Rietveld da fase ortorrômbica de Nb₂O₅: quantidade relativa da fase ortorrômbica (QR), volume da célula unitária (V) e seu erro (σ_v) e a largura à meia altura (FWHM) do pico (001).

Amostra	QR (%)	Parâmetros de rede (Å)			V(Å ³)	σ_v	FWHM (°) Pico (001)
		a	B	c			
C1	92(1)	6,1872(7)	29,185(4)	3,9213(5)	708,34	0,1	0.5077
C2	96(1)	6,1829(5)	29,192(2)	3,9226(3)	707,99	0,1	0.5439
C3	97(1)	6,1822(6)	29,188(2)	3,9227(3)	707,82	0,1	0.5588
C4	90(6)	6,1938(6)	29,152 (2)	3,9197(3)	707,78	0,1	0.5439

A partir dos valores de largura à meia altura (FWHM) apresentados na Tabela 4 é possível obter um indicativo do tamanho do cristalito das amostras. Segundo a equação de Scherrer (Equação 2), o tamanho do cristalito é inversamente proporcional à largura à meia altura. Desta forma, as amostras C2, C3 e C4 apresentam os menores tamanhos de cristalito. A presença desses pequenos cristais produz uma relaxação superficial significativa, reduzindo o

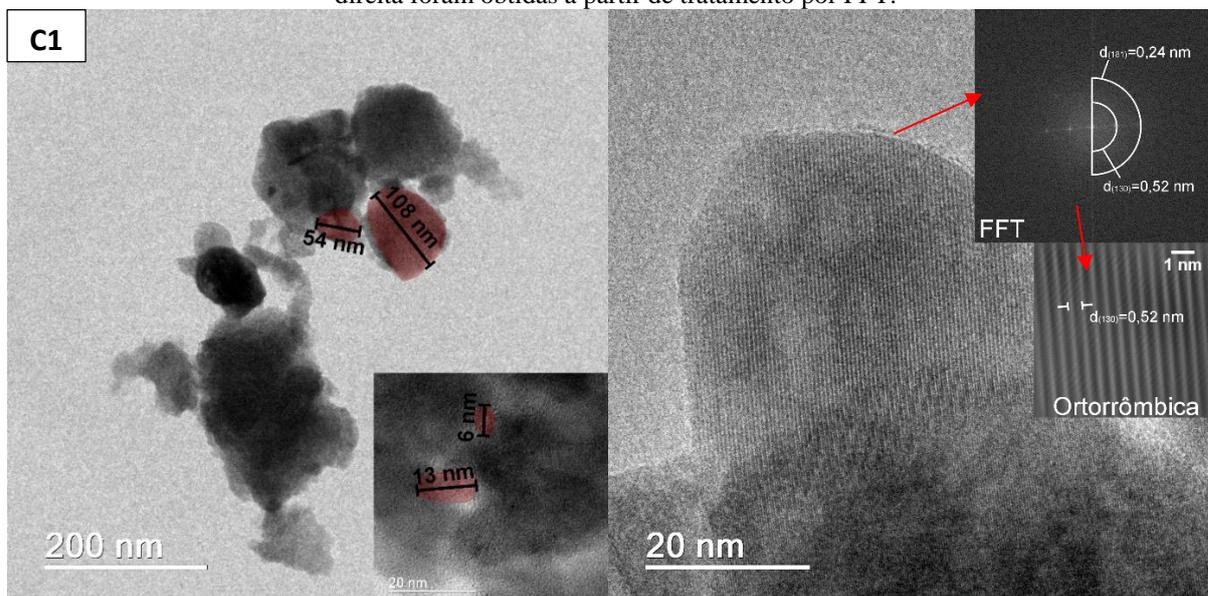
volume da célula unitária como apresentado pelas amostras C2, C3 e C4 em comparação a amostra C1 (SIQUEIRA *et al.*, 2013). No caso das amostras C2 e C3, os menores tamanhos de cristalito são explicados pela maior liberação de gases que diminui a temperatura da síntese, além de impedir fisicamente o crescimento das partículas. Para a amostra C4, os menores tamanhos de partícula podem indicar que, apesar de apresentar uma temperatura média de síntese alta, o tempo de chama não foi suficiente para o crescimento das partículas.

5.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão

A partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada uma análise qualitativa do tamanho das partículas e seu formato. Além disso, através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) das amostras foi possível obter informações da rede cristalina e compará-las com os resultados obtidos por DRX.

As imagens de MET da amostra C1 (Figura 15) mostra um aglomerado constituído por partículas de formato irregular, mas com dimensões comparáveis nas três dimensões, sendo possível identificar uma grande dispersão de tamanho. Conforme a Figura 15, as partículas possuem tamanhos entre 110 e 5 nm. No caso desta síntese, a formação de partículas maiores era esperada, uma vez que tal síntese apresentou picos da fase secundária $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ mais definidos, indicando uma temperatura de síntese superior que favorece o crescimento das partículas.

Figura 15: Micrografias de MET da amostra C1. As imagens no canto superior da imagem de alta resolução à direita foram obtidas a partir de tratamento por FFT.

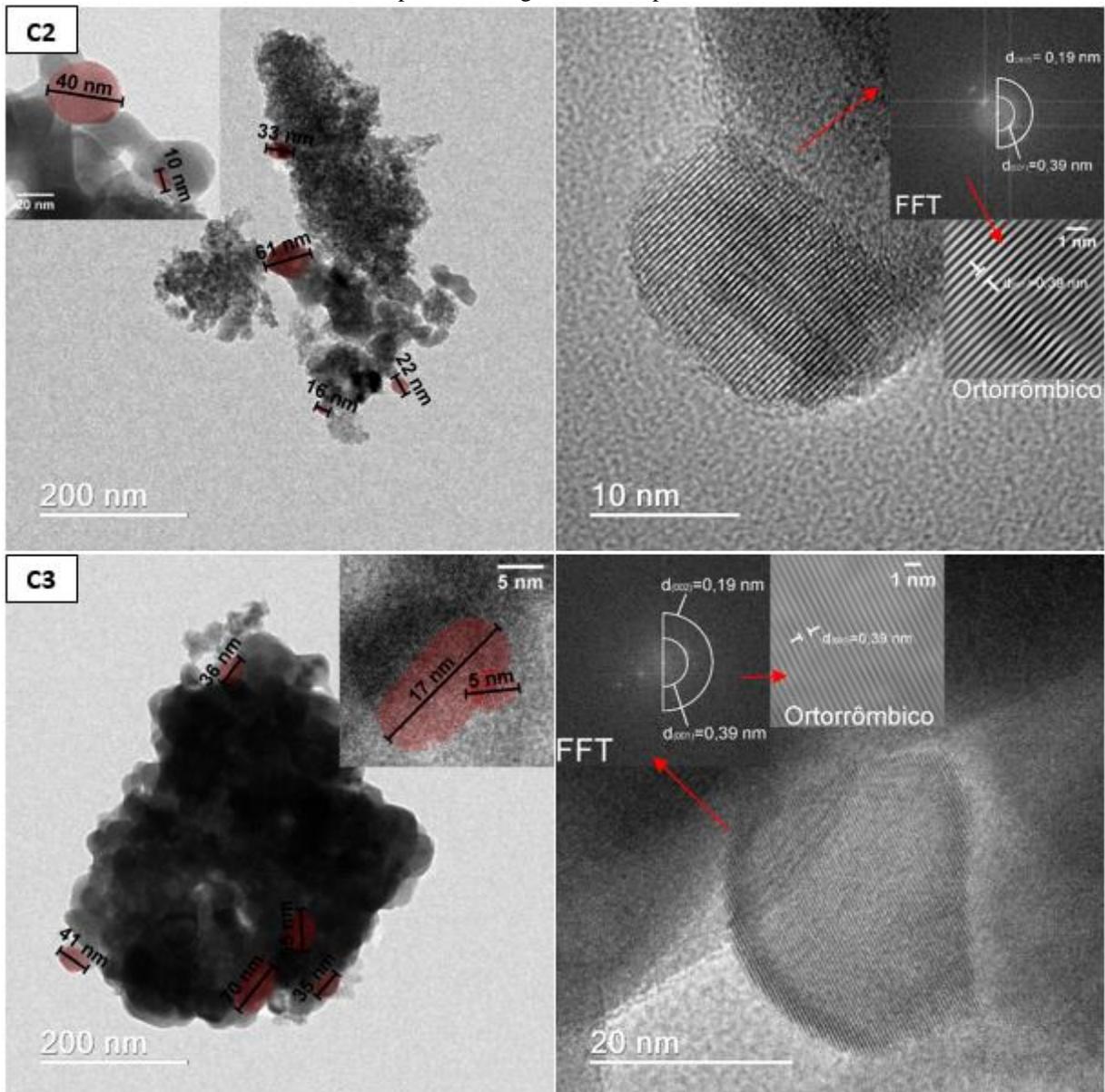


Fonte: Autor

Com base nas imagens de alta resolução, apresentadas na Figura 15 à direita, é possível visualizar os planos atômicos de uma das partículas. A partir do tratamento por transformada de Fourier (FFT), podemos observar que a partícula apresentou um espaçamento igual a 0,52 nm que pode ser atribuído ao plano cristalográfico (130) da fase T-Nb₂O₅, segundo ficha cristalográfica JPCDS 30-873. Além disso, na imagem do FFT é identificado o plano (181) com espaçamento de 0,24 nm, também pertencente a fase ortorrômbica.

Na Figura 16 são mostradas as micrografias das amostras C2 e C3 com suas respectivas imagens de alta resolução à direita.

Figura 16: Micrografias de MET da amostra C2 e C3. À direita estão as imagens de alta resolução com suas respectivas imagens tratadas por FFT.



Fonte: Autor

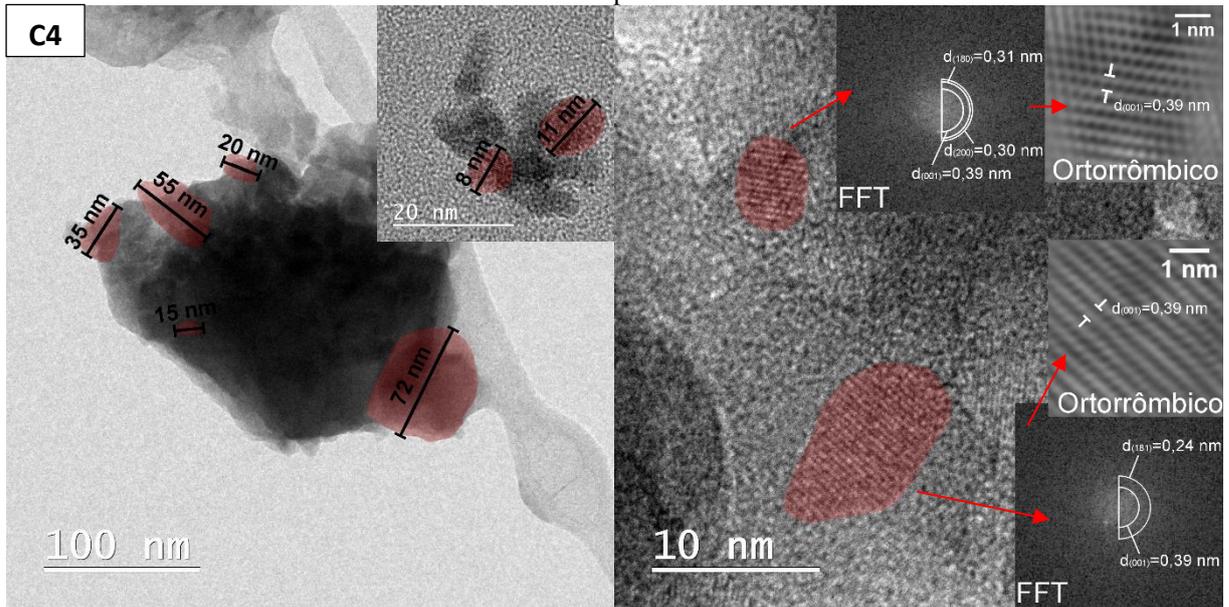
Analisando as imagens da Figura 16 também é notada a presença de aglomerados de partículas com formato irregular e dimensões semelhantes nas três direções, assim como na amostra C1. Contudo, as partículas das amostras C2 e C3 apresentaram tamanhos menores que a síntese de referência, provavelmente devido às menores temperaturas de síntese. No caso da amostra C2, as partículas apresentaram tamanhos na faixa de 60 nm e 10 nm. Nas imagens da amostra C3 foram observadas partículas com tamanho entre 70 e 5 nm.

Pelas imagens de alta resolução tratadas por transformada de Fourier das sínteses C2 e C3, notou-se a presença de duas distâncias interplanares de 0,19 nm e 0,39 nm, correspondentes aos planos (002) e (001) da fase T-Nb₂O₅, respectivamente. Vale ressaltar que a fase monoclinica também possui planos com espaçamento de 0,19 nm referente ao plano ($\bar{3}19$). Contudo, os planos com 0,39 nm são exclusivos da fase ortorrômbica, o que comprova a presença de partículas de pentóxido de nióbio nesta fase cristalina em ambas as sínteses.

As imagens obtidas por MET da amostra C4 apresentaram resultados diferentes do esperado com base na análise de DRX. A maior proporção da fase monoclinica indicava uma maior temperatura média de síntese. Contudo, assim como apresentado pelos valores de FWHM obtidos por refinamento de Rietveld, as imagens apresentaram menores tamanhos de partículas, indicando novamente que o tempo de chama foi insuficiente para o crescimento das partículas. Sendo os tamanhos das partículas dentro da faixa de 70 e 5 nm, valores estes bem próximos das sínteses C2 e C3. Nas imagens de alta resolução dessa amostra observa-se as distâncias interplanares de duas partículas, conforme destacado na imagem à direita da Figura 17. A partícula superior apresentou na imagem de FFT três espaçamentos atômicos de 0,30 nm, 0,31 nm e 0,39 nm dos planos (200), (180) e (001), respectivamente, sendo todos correspondentes a fase ortorrômbica. A mesma fase é identificada na partícula inferior, apesar da distância interplanar de 0,24 nm poder ser da fase monoclinica ou da fase ortorrômbica, a distância de 0,39 nm é característico apenas da fase ortorrômbica, comprovando sua formação.

Em nenhuma das imagens de alta resolução analisadas foi possível identificar a presença de partículas na fase monoclinica (H-Nb₂O₅) de maneira unívoca, uma vez que não houve a identificação de uma distância interplanar correspondente apenas a esta fase, por exemplo a distância interplanar de 0,37 nm referente ao plano ($\bar{1}11$). Isto pode ter ocorrido por ser uma fase que está presente em menor quantidade quando comparada a fase ortorrômbica, principalmente nas amostras C2 e C3. Mas, de um modo geral, com base nas imagens de MET, foi possível comprovar a obtenção de partículas nanométricas, assim como a formação de partículas com fase cristalina ortorrômbica em todas as sínteses.

Figura 17: Micrografias de MET da amostra C4. As imagens de alta resolução à direita foram tratadas por FFT conforme apresentado.



Fonte: Autor

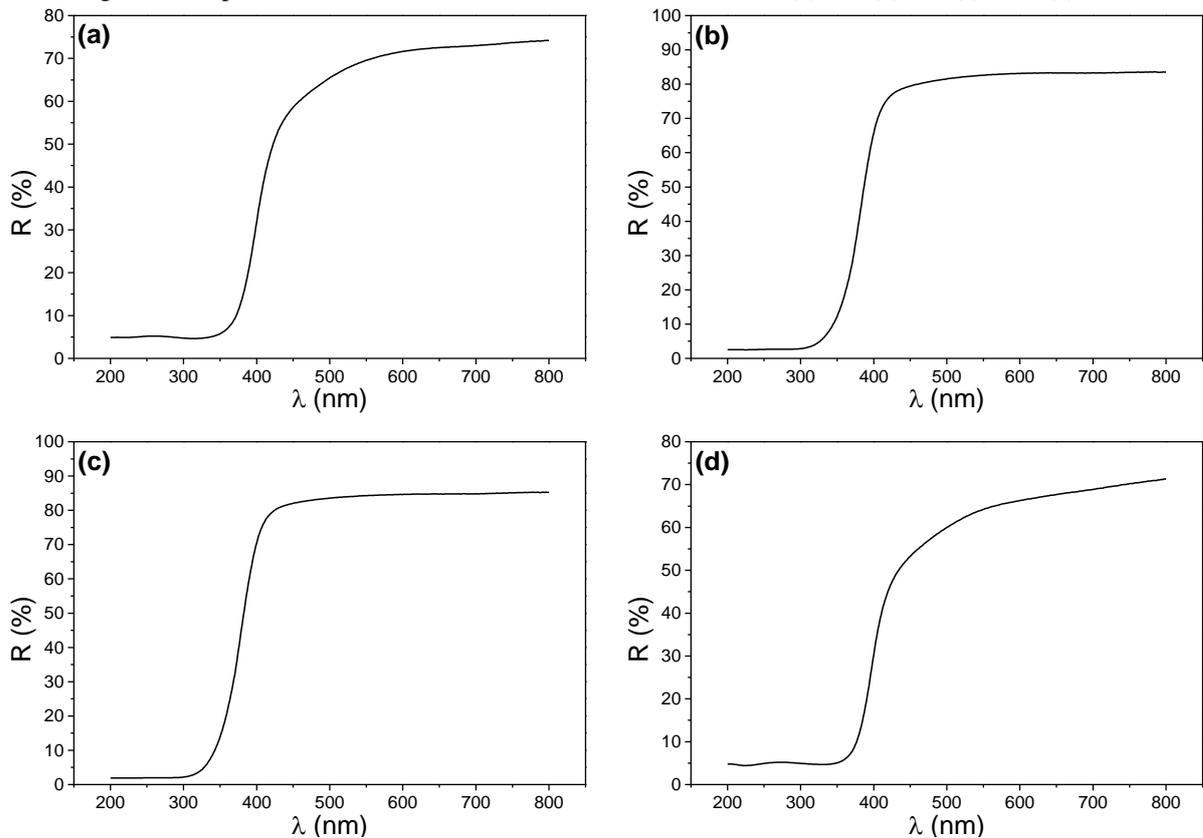
Na obtenção de pentóxido de nióbio em nanoescala, a fase formada e a presença de defeitos na sua estrutura podem provocar mudanças em propriedades eletrônicas destes semicondutores. Sendo assim, foi realizado análises de espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis para adquirir maiores informações sobre os óxidos sintetizados.

5.1.3. Espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis

Todas as amostras sintetizadas foram analisadas por espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis e os espectros obtidos são mostrados na Figura 18.

Como pode-se observar na Figura 18, todas as amostras apresentaram a borda de absorção entre 300 e 400 nm. No entanto, nas amostras C1 (Figura 18a) e C4 (Figura 18d) a redução da refletância acontece de forma suave, não sendo claro o comprimento de onda que tal redução inicia. Segundo Morales *et al.* (2007), quando essa redução não acontece em um comprimento de onda específico, ou seja, de forma abrupta e não clara, é indício de formação de banda de cauda (estados localizados) devido à incorporação de impurezas, vacâncias e/ou distorções na rede.

Figura 18: Espectro de refletância difusa no UV-Vis das amostras (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4.



A partir desses espectros e utilizando as equações 3 e 4 foi plotado o gráfico $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ para determinação da energia da banda proibida de todas as amostras (Figura 19), considerando um semiconductor direto ($n=1/2$). Os valores de E_g calculados pelo intercepto da extrapolação da reta linear do gráfico $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ são apresentados na Tabela 5.

Com base na literatura, o pentóxido de nóbio volumétrico (*bulk*) apresenta largura da banda proibida de aproximadamente 3,4 eV para todas as fases, com exceção da fase H-Nb₂O₅ que apresenta valores mais baixos, próximos de 3,2 eV (FALK *et al.* 2016). Além da mudança da fase, os valores da largura da banda proibida variam por influência da estequiometria, cristalinidade, tamanho de partícula e defeitos de diversas naturezas. Uma forma de quantificar o nível de defeitos foi proposto por Wood e Tauc (1972). Segundo os autores, ao traçar o gráfico $\ln \alpha$ versus $h\nu$ observa-se que a borda de absorção é dividida em três componentes que estão associados à transição em estados estendidos (Parte A) e a transição em estados localizados (Parte B e C), conforme Figura 20.

Figura 19: Determinação da Energia da banda proibida das amostras (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4.

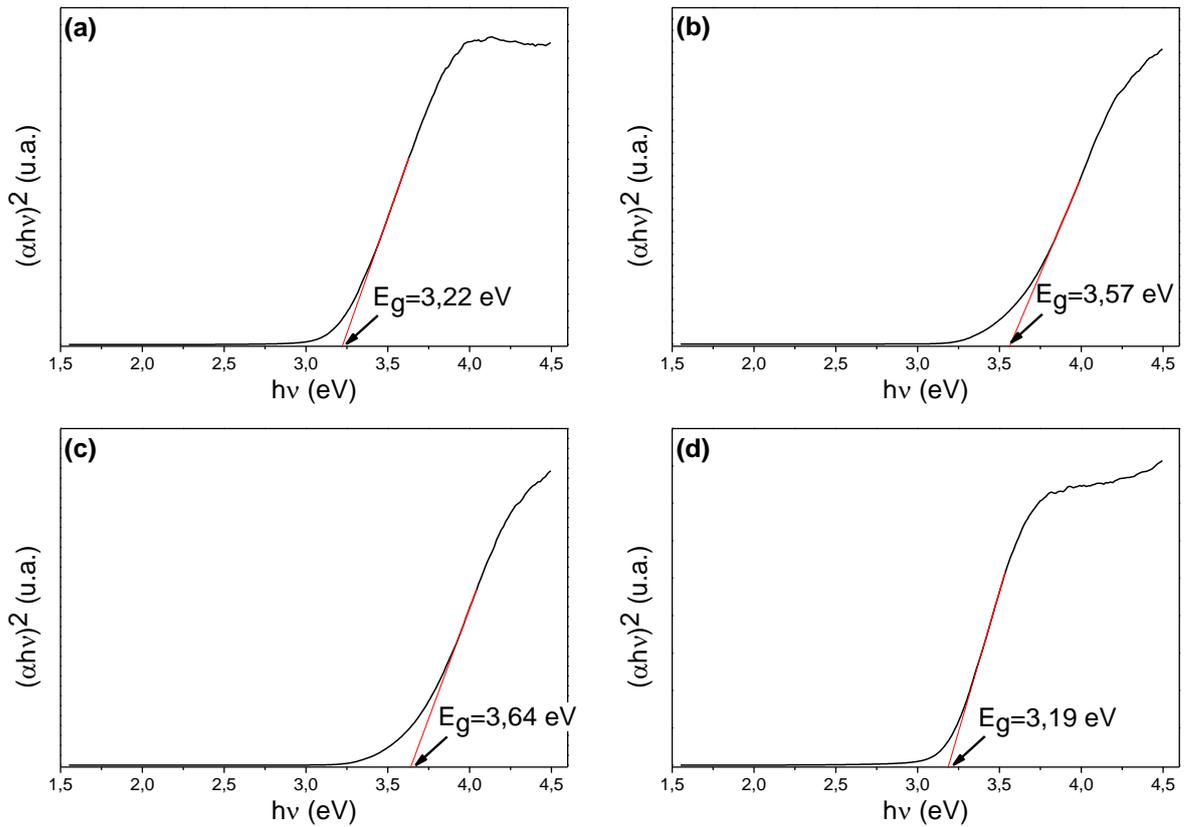
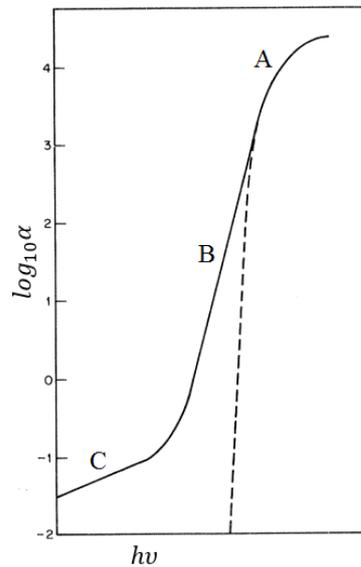


Figura 20: Gráfico proposto por Wood e Tauc (1972) para representar as transições eletrônicas de materiais semicondutores.



Fonte: Wood e Tauc (1972) modificado

As partes B e C são influenciadas por flutuações eletrostáticas na rede provocadas por defeitos, tais como: vacâncias, impurezas e deformações, que geram estados localizados dentro

da região de banda proibida. Materiais com muitos defeitos tendem a apresentar maiores valores para essas componentes.

Na Figura 21 é apresentado os gráficos das componentes de borda de absorção de todas as amostras, com destaque para a componente B. A parte B é conhecida como cauda de Urbach e definida pela Equação 5 no Item 4.1.2.3. Os valores de E_u calculados estão na Tabela 5.

Conforme pode ser observado na Tabela 5, as amostras C1 (Figura 19a) e C4 (Figura 19d) apresentaram energia da banda proibida de aproximadamente 3,2 eV. Apesar dos valores coincidirem com os valores da fase H-Nb₂O₅, tal deslocamento é mais provável de ter ocorrido devido à presença de defeitos na rede (vacâncias, impurezas e/ou distorções), tendo pouca influência da fase H-Nb₂O₅, uma vez que ela está em menor quantidade quando comparado à fase T-Nb₂O₅. A influência dos defeitos no valor de E_g pode ser comprovado de forma quantitativa pelos valores elevados de energia de cauda de Urbach (E_u) para as amostras C1 e C4. Além disso, a coloração amarelada apresentada por essas amostras, conforme estudos de Brayner e Bozon-Verduraz (2003), também é um indício da formação de defeitos, como vacâncias de oxigênio ou espécies Nb⁴⁺, o que justifica os menores valores da banda proibida.

Figura 21: Gráfico das componentes da borda de absorção das amostras (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4, com destaque para a parte B referente a cauda de Urbach.

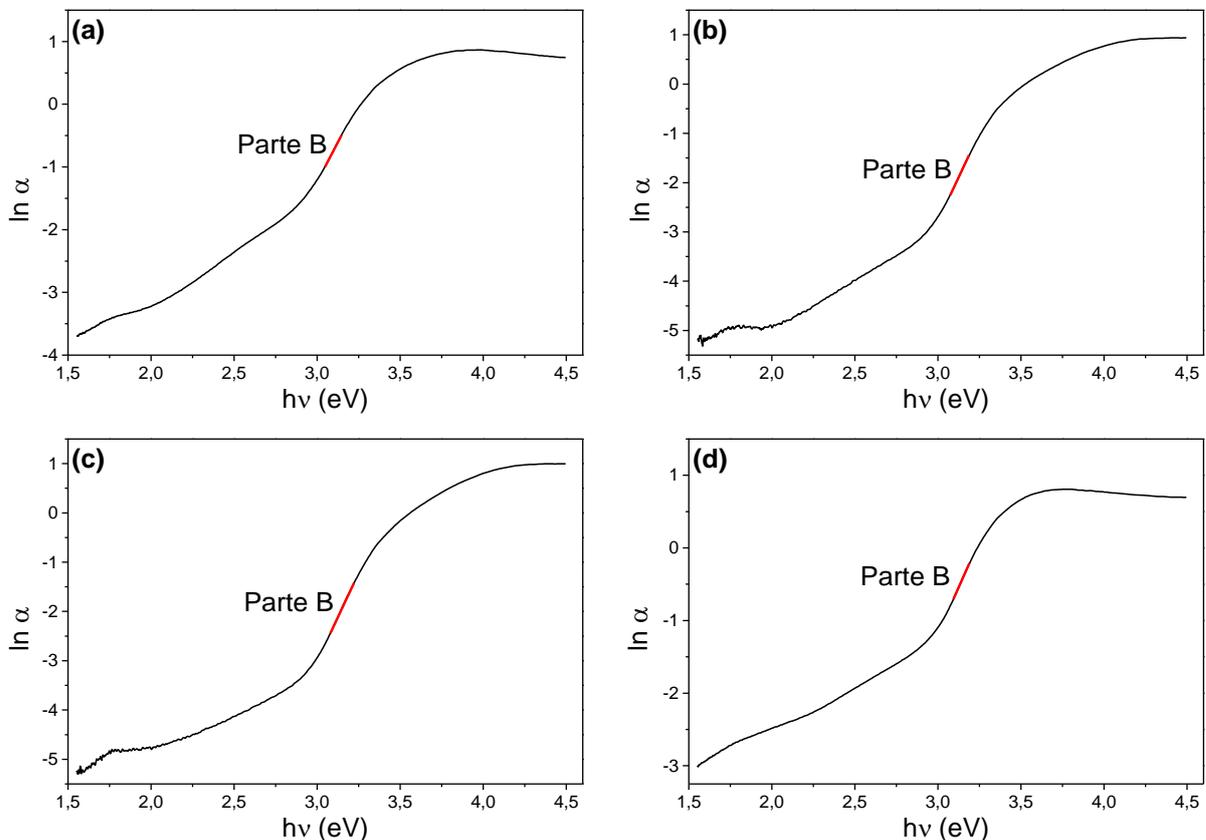


Tabela 5: Valores da energia da banda proibida de um semiconductor direto determinados pelo espectro de refletância difusa.

Amostra	E_g (eV)	$\sigma(E_g)$	E_u	$\sigma(E_u)$
C1	3,225	0,007	0,1964	0,0006
C2	3,57	0,01	0,1407	0,0005
C3	3,64	0,03	0,1387	0,0005
C4	3,190	0,005	0,1934	0,0005

No caso das amostras C2 (Figura 19b) e C3 (Figura 19c), valores de E_g maiores que o valor de referência da fase ortorrômbica podem ser explicados pelo tamanho das partículas. Quanto menor o tamanho das partículas, maior será a energia de banda proibida devido ao efeito de confinamento quântico dos elétrons, sendo comum em materiais nanométricos (DHAWAN *et al.*, 2014; RABA, BAUTISTA-RUÍZ e JOYA, 2016). Os efeitos do confinamento quântico tornam-se mais atuantes quando a dimensão da partícula do semiconductor está próxima ou é menor do que o raio de Bohr do éxciton para o material, tornando as propriedades eletrônicas dependentes do tamanho (SMITH e NIE, 2010). Em geral, o raio de Bohr do éxciton (a_B) é definido pela Equação 7.

$$a_B = \varepsilon \frac{m}{\mu^*} a_0 = \frac{\varepsilon a_0}{\mu} \quad (7)$$

onde, ε é a constante dielétrica do material, μ^* é a massa reduzida do par elétron-buraco, m é a massa do elétron e a_0 é o raios de Bohr do átomo de hidrogênio. Considerando que o Nb_2O_5 possui massa reduzida (μ) igual a 0,532 (DHAWAN *et al.*, 2014) e constante dielétrica igual a 41 (NICO, MONTEIRO e GRAÇA; 2016), espera-se que o seu raio de Bohr do éxciton seja próximo de 4,1 nm, ou seja, com diâmetro aproximado de 8,2 nm. Sendo assim, a presença de partículas com tamanho próximo a este valor explica o aumento da energia de banda proibida para estas amostras, principalmente para a amostra C3 que apresentou partículas menores com tamanho médio de 8 nm.

Os menores tamanhos de partículas, como mencionado anteriormente, são devido às menores temperaturas de síntese. A redução na temperatura da síntese devido ao excesso de nitrato ou maior quantidade de reagentes, pode gerar partículas com resíduos orgânicos e água. Para identificar estes compostos indesejáveis foi realizada análises de espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT).

5.1.4. Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier

Na Figura 22 é apresentado os espectros de DRIFT de todas as amostras. De acordo com as curvas é notório uma banda larga entre 3100 e 3600 cm^{-1} correspondente ao estiramento dos grupos $-\text{OH}$, mostrando a presença de água adsorvida no material. As bandas 3440 e 3140 cm^{-1} destacadas refere-se ao grupo $-\text{OH}$ presente em moléculas de água e na superfície do pentóxido de nióbio, respectivamente (CARDOSO *et al.*, 2012; RISTIC, POPOVIC e MUSIC, 2004). Segundo Kitano *et al.* (2012), o grupo $-\text{OH}$ na superfície da nióbia funciona como sítios ácidos de Brønsted, o que justifica a presença das bandas mais largas desse grupo. Em 1717 cm^{-1} todas as amostras apresentaram uma banda referente a ligação $\text{C}=\text{O}$ e em 1383 cm^{-1} uma banda característica de $\text{N}-\text{H}$. Além disso, a banda em 3028 cm^{-1} também se refere a $\text{N}-\text{H}$, sendo todas estas bandas decorrentes de resíduos da decomposição do oxalato amoniacal de nióbio durante a síntese (SU *et al.*, 2009).

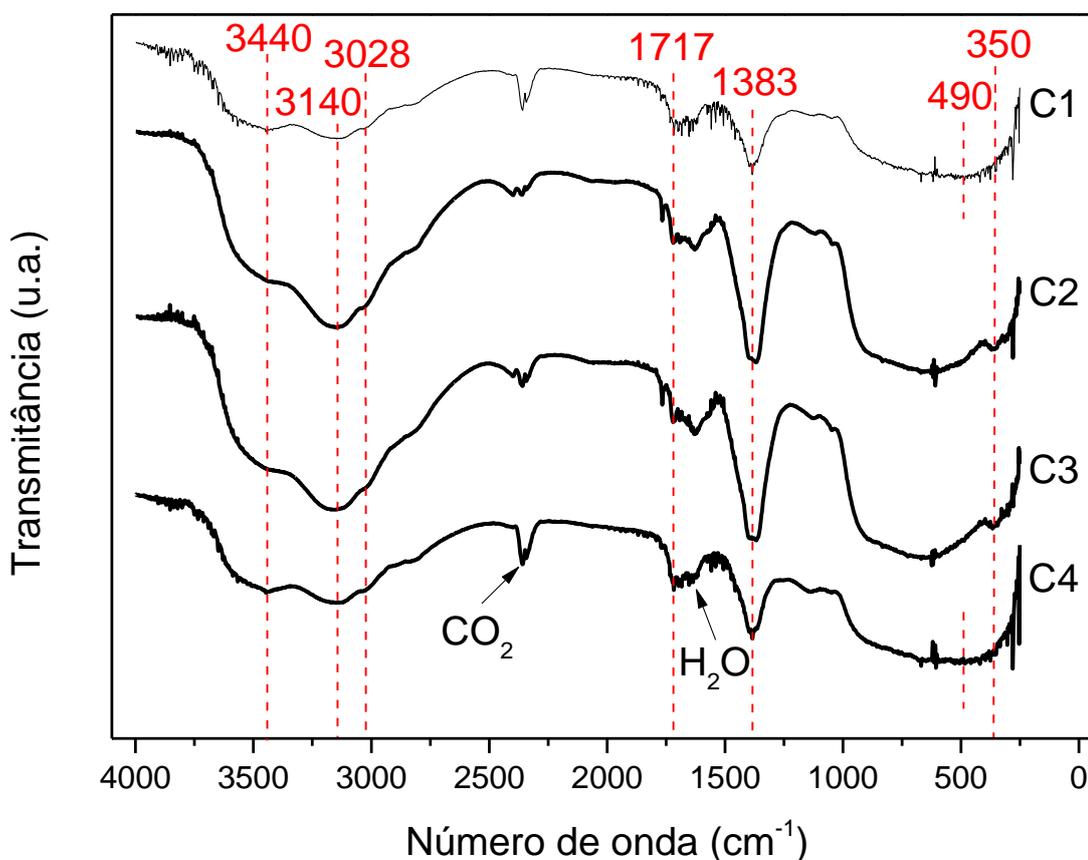
Características estruturais das fases de óxido de nióbio implicam em modos vibracionais específicos que são característicos de cada estrutura. De uma forma geral, as várias formas polimórficas do Nb_2O_5 possuem poliedros de coordenação do tipo NbO_6 que podem ser distorcidos pela formação de poliedros de canto ou de borda compartilhada e pela ligação de alguns oxigênios a mais de um átomo de nióbio. As múltiplas bandas pertencentes a cada um dos modos específicos são influenciadas pela simetria do polimorfo e o tipo de interação que depende da maneira que seus poliedros estão interligados. Além disso, no caso de pós, a forma e tamanho das partículas também podem deslocar as frequências do espectro de infravermelho (Pilarek, Pelczarska e Szczygieł, 2017; Orel *et al.*, 1998). Nos espectros das partículas sintetizadas nota-se uma banda larga entre 950 e 300 cm^{-1} corresponde às ligações $\text{Nb}-\text{O}$, $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$, Nb_3-O (para fase T) e $\text{Nb}=\text{O}$ (para fases formadas em temperaturas mais altas) do pentóxido de nióbio. Assim como demonstrado nos estudos de Pilarek, Pelczarska e Szczygieł (2017), a mistura de várias fases pode dificultar a análise do espectro. Contudo, é possível observar nos espectros das amostras C2 e C3, bandas bem nítidas em 355 cm^{-1} que se referem à fase ortorrômbica, com base nos estudos de Graça *et al.* (2013). Nas amostras C1 e C4 também é possível notar uma banda próxima de 490 cm^{-1} que não é observado nas outras sínteses e que, segundo Graça *et al.* (2013), corresponde à fase monoclinica ($\text{H}-\text{Nb}_2\text{O}_5$). Tais resultados concordam com os resultados do DRX, uma vez que as sínteses C1 e C4 possuem picos da fase monoclinica mais intensos em relação as outras sínteses.

Os resultados do DRIFT mostraram a formação do pentóxido de nióbio, conforme comparação com dados da literatura (CARDOSO *et al.*, 2012; CANTÃO *et al.*, 2010; RISTIC,

POPOVIC e MUSIC, 2004). Porém, foram observadas bandas características de C=O e N-H, que podem ser referentes ao oxalato amoniacal de nióbio, reagente que não se decompôs completamente. Assim como, a presença de bandas expressivas referentes ao grupo –OH, que podem ser devidos a hidratação do Nb₂O₅ ou sua presença na fase amorfa, principalmente nas amostras C2 e C3 na qual a temperatura de síntese foi inferior. É importante dizer que a técnica de infravermelho é mais sensível que de DRX, o que permite a visualização dos grupos orgânicos decorrentes da síntese e/ou reagentes não consumidos. Contudo, pode-se concluir que a quantidade de resíduos remanescentes é pouco, visto que o oxalato é cristalino e nenhum pico foi identificado nos difratogramas das partículas sintetizadas.

Segundo estudos de Su *et al.* (2009), as bandas referentes aos resíduos da decomposição do oxalato desaparecem em temperaturas acima de 250 °C, sendo tais resíduos liberados pouco a pouco entre 170 e 300 °C. Tal afirmação pode ser comprovada a partir de curvas de análise térmica.

Figura 22: Espectros de DRIFT das amostras C1, C2, C3 e C4.



5.1.5. Análise Térmica

A partir das curvas obtidas por análise térmica (Figura 23) foi possível analisar composição, grau de hidratação e estabilidade térmica das amostras sintetizadas.

Analisando as curvas TG/DTG nota-se que existem duas perdas de massa até temperaturas inferiores a 300 °C em todas as amostras. A primeira perda, entre 40 e 130 °C, aproximadamente, é devido a eliminação de água de umidade que, pela interação mais fraca com as partículas de Nb₂O₅, necessitam de menor energia para serem liberadas. A segunda perda, entre 130 e 300°C, aproximadamente, ocorre devido à eliminação de compostos orgânicos e/ou água de hidratação.

Figura 23: Curvas TG/DTG e DTA das amostras (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4.

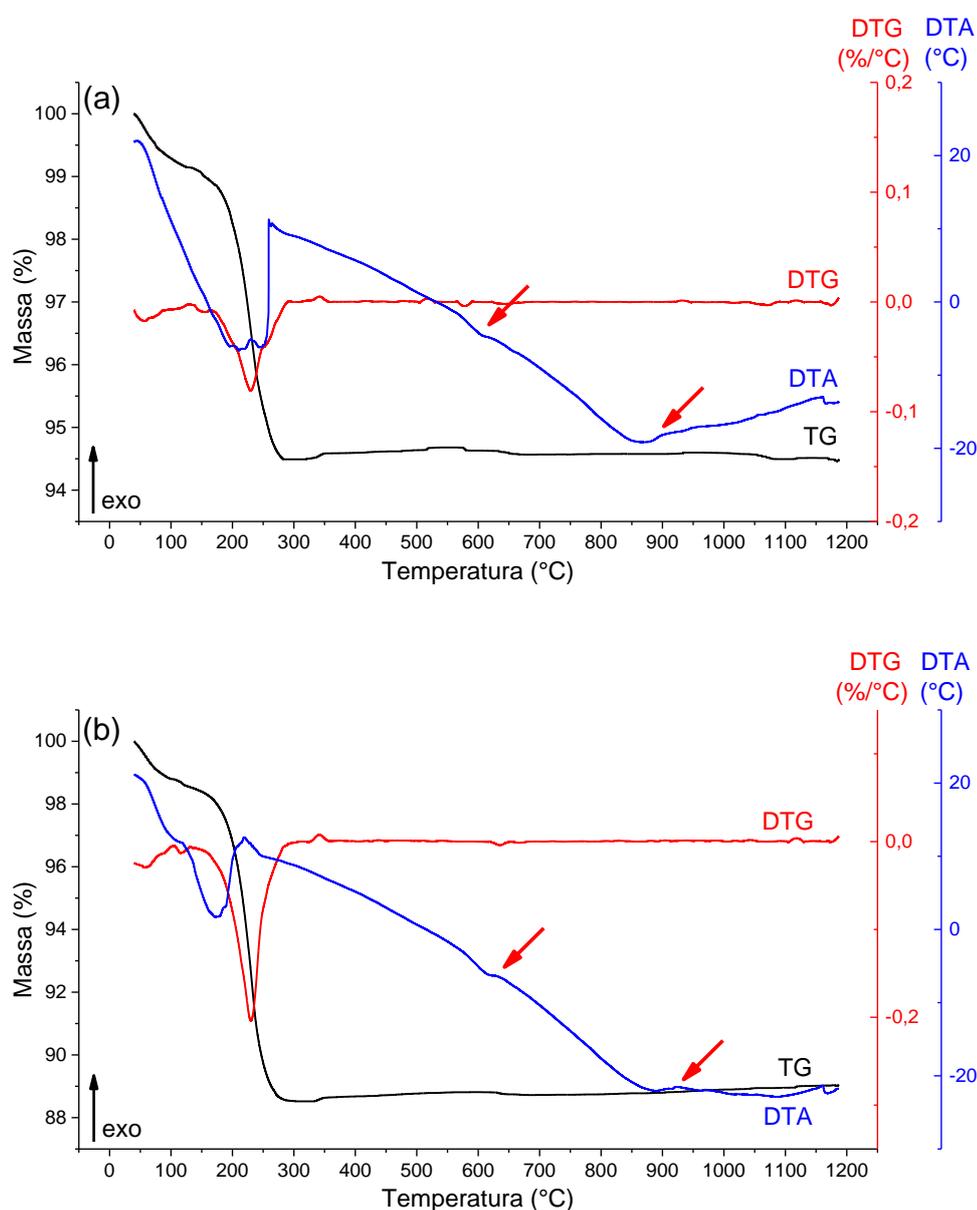
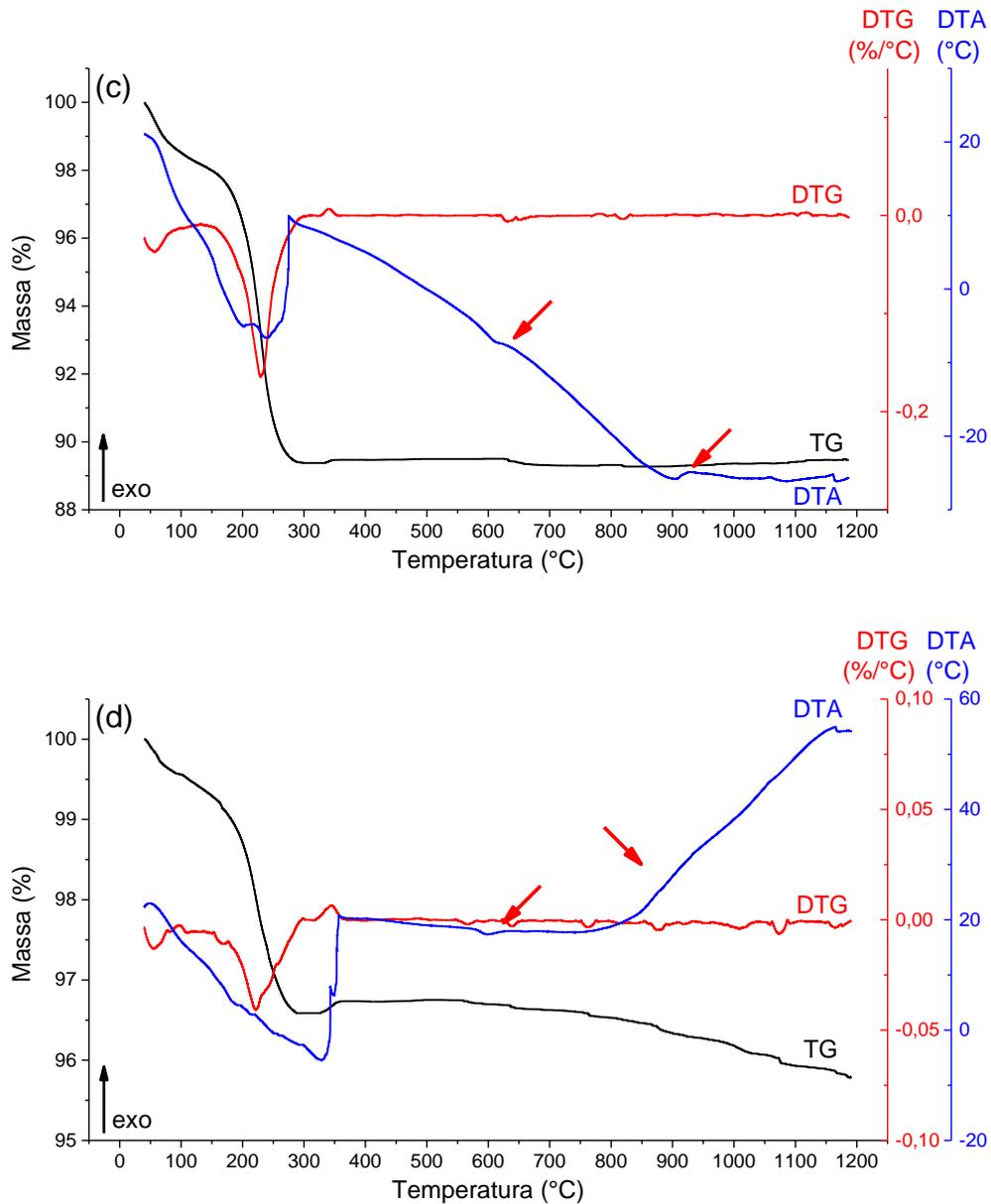


Figura 24 (continuação): Curvas TG/DTG e DTA das amostras (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4.



A eliminação da água de hidratação necessita de maior energia para sair, uma vez que tais moléculas fazem parte da estrutura do composto. De acordo com Kitano *et al.* (2012), o óxido de nióbio amorfo é composto por poliedros NbO_6 e NbO_4 distorcidos que apresentam ligações Nb-O altamente polarizadas, no qual se ligam grupos $-\text{OH}$. A presença de alguns grupos $-\text{OH}$ na superfície funcionam como sítios ácidos de Brønsted, gerando a chamada niobia ácida ou óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Contudo, o autor relata que com o aquecimento e, conseqüente, desidratação dos óxidos, este composto se torna neutro em temperaturas superiores à 400 °C. Ou seja, a água de hidratação presente na forma de grupos

hidroxilas (-OH) ao longo da superfície das partículas são eliminadas, provocando a perda do caráter ácido do material (KITANO *et al.*, 2012), como observado na Figura 23.

Com base na segunda perda de massa apresentada pelas amostras é possível determinar o grau de hidratação das partículas sintetizadas a partir da Equação 8, desconsiderando a perda de massa proveniente de compostos orgânicos.

$$PM(\%) = \frac{100 * nM_{H_2O}}{M_{Nb_2O_5} + nM_{H_2O}} \quad (8)$$

onde, PM é a perda de massa em porcentagem, M é a massa molar e n é o grau de hidratação. Tanto os valores de n calculados, quanto os valores de perda de massa (PM), temperatura do pico da DTG onde a velocidade de reação é máxima (dM) e o intervalo de temperatura (ΔT) obtidos das curvas termogravimétricas (TG/DTG) são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros obtidos das curvas termogravimétricas dos materiais sintetizados com seu respectivo grau de hidratação.

Amostra	ΔT (°C)	dM (°C)	PM (%)	N	Fórmula química
C1	40-130	55	0,9	-	Nb ₂ O ₅ .0,69H ₂ O
	130-286	229	4,5	0,69	
C2	40-135	60	1,5	-	Nb ₂ O ₅ .1,62H ₂ O
	135-291	229	11,4	1,62	
C3	40-127	56	1,8	-	Nb ₂ O ₅ .1,40H ₂ O
	127-293	231	8,7	1,40	
C4	40-95	50	0,4	-	Nb ₂ O ₅ .0,39H ₂ O
	95-273	223	2,6	0,39	

O maior grau de hidratação foi apresentado pela amostra C2 e C3, corroborando com os resultados de DRX e energia da banda proibida que dão indícios que as sínteses dessas amostras ocorreram em temperaturas menores. No caso das amostras C1 e C4, foi determinado um menor grau de hidratação, indicando que houve maior eliminação da água durante a síntese. Tal fato era esperado devido à presença de picos mais intensos da fase secundária monoclinica (H-Nb₂O₅) em relação às sínteses C2 e C3, sugerindo maiores temperaturas de síntese que favorece a formação de Nb₂O₅ em fases mais cristalinas que a nióbia hidratada (Nb₂O₅.nH₂O).

Ao analisar a curva DTA nota-se que todas as amostras apresentaram picos endotérmicos referentes à liberação de água e/ou grupos orgânicos obtidos durante a síntese.

Além desses, em todas as amostras foram observados dois picos exotérmicos não muito claros em 600°C e 900°C (indicado pela seta vermelha na Figura 23) que sugerem, segundo estudos de Graça *et al.* (2013), a formação da fase T-Nb₂O₅ a partir da nióbia amorfa e o início de formação da fase H-Nb₂O₅, respectivamente.

A partir desses dados pode-se estimar o comportamento do óxido durante o tratamento térmico, que foi realizado na etapa após conformação do pó de ferro com o Nb₂O₅. De modo geral, pode-se concluir que acima de 400 °C os óxidos sintetizados apresentam uma certa estabilidade térmica, não originando perdas de massa durante as transformações de fase. Além disso, todas as sínteses apresentaram a formação de partículas nanométricas cristalinas, com baixa quantidade de resíduos orgânicos e água na sua estrutura, podendo estes serem eliminados por um tratamento térmico posterior.

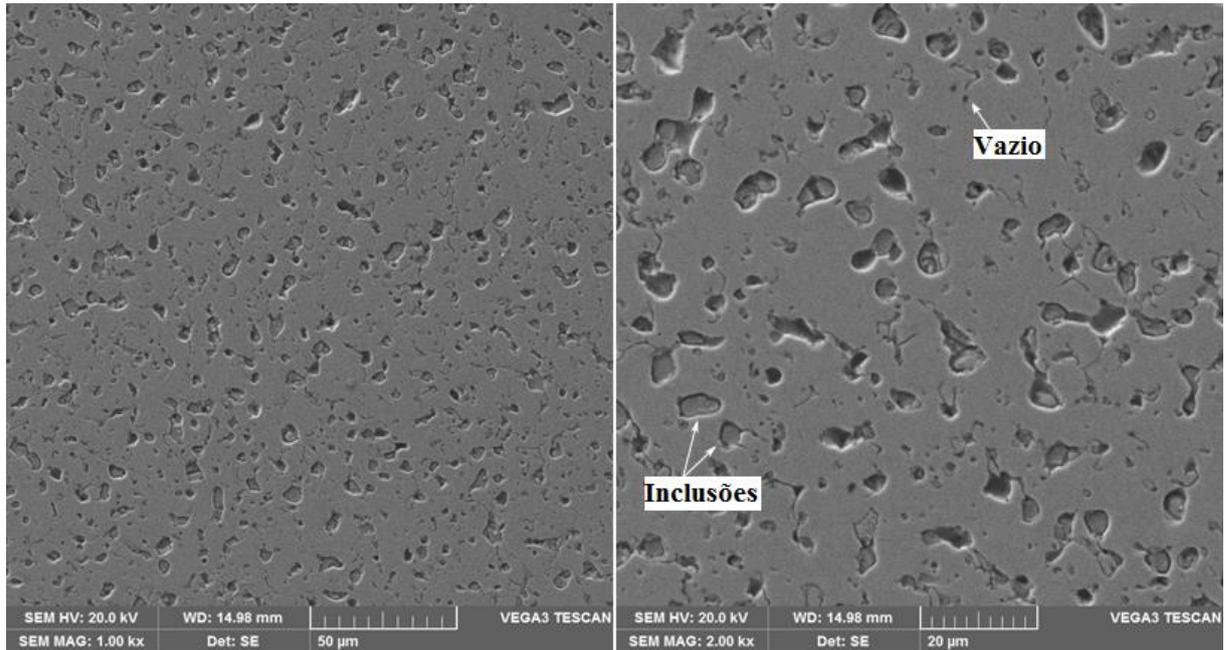
Com o intuito de aplicar essas partículas em metais ODS, buscou-se obter partículas cristalinas, puras, homogêneas quimicamente e, de preferência, com tamanhos inferiores a 50 nm. Sendo assim, apesar das imagens do MET não terem sido conclusivas, notou-se que a síntese C1 apresentou partículas muito maiores que as outras sínteses, não sendo a mais adequada para a aplicação. Em relação às amostras restantes, com base na energia da banda proibida, pode-se concluir que as amostras C2 e C3 apresentaram uma maior quantidade de partículas com tamanhos menores, uma vez que tais amostras apresentaram maiores valores de E_g. Por fim, comparando as amostras C2 e C3 a partir dos resultados de TG, percebe-se que a amostra C3 apresentou um menor grau de hidratação, dando indício de uma menor quantidade de fase amorfa. Cabe destacar que, a presença de fase amorfa não foi significativa em nenhuma das amostras, já que não foi observada nenhuma alteração na linha base dos difratogramas. Logo, com base principalmente nas análises de DRX, espectroscopia de refletância difusa por UV-Vis e TG, a amostra C3 apresentou resultados que viabilizam a sua reprodução para aplicação nos metais ODS.

5.2. Metal ODS

5.2.1. Microscopia eletrônica de varredura

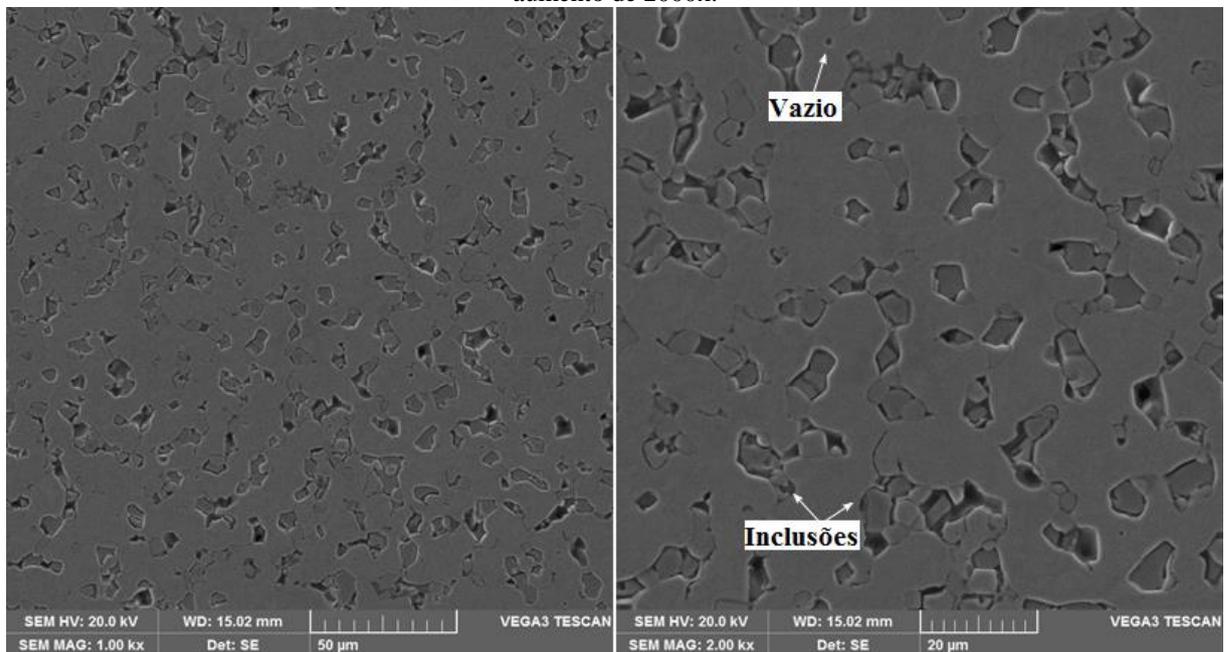
As Figuras 24 e 25 mostram as microestruturas das amostras de ferro puro e ferro com 5% de Nb₂O₅. As imagens das outras amostras são apresentadas no anexo A.

Figura 25: Micrografia da amostra de ferro puro antes da laminação: (a) aumento de 1000x e (b) aumento de 2000x.



Fonte: Autor

Figura 26: Micrografia da amostra de ferro com 5% de Nb_2O_5 antes da laminação: (a) aumento de 1000x e (b) aumento de 2000x.



Fonte: Autor

Apesar da adição do pentóxido de nióbio somente na amostra A4 (Figura 25), as duas amostras apresentam microestruturas semelhantes. Em ambas é possível observar a presença de vazios (poros) decorrentes do processo de produção da peça via metalurgia do pó e inclusões não-metálicas distribuídas em toda a matriz. Essas inclusões provavelmente são compostas por

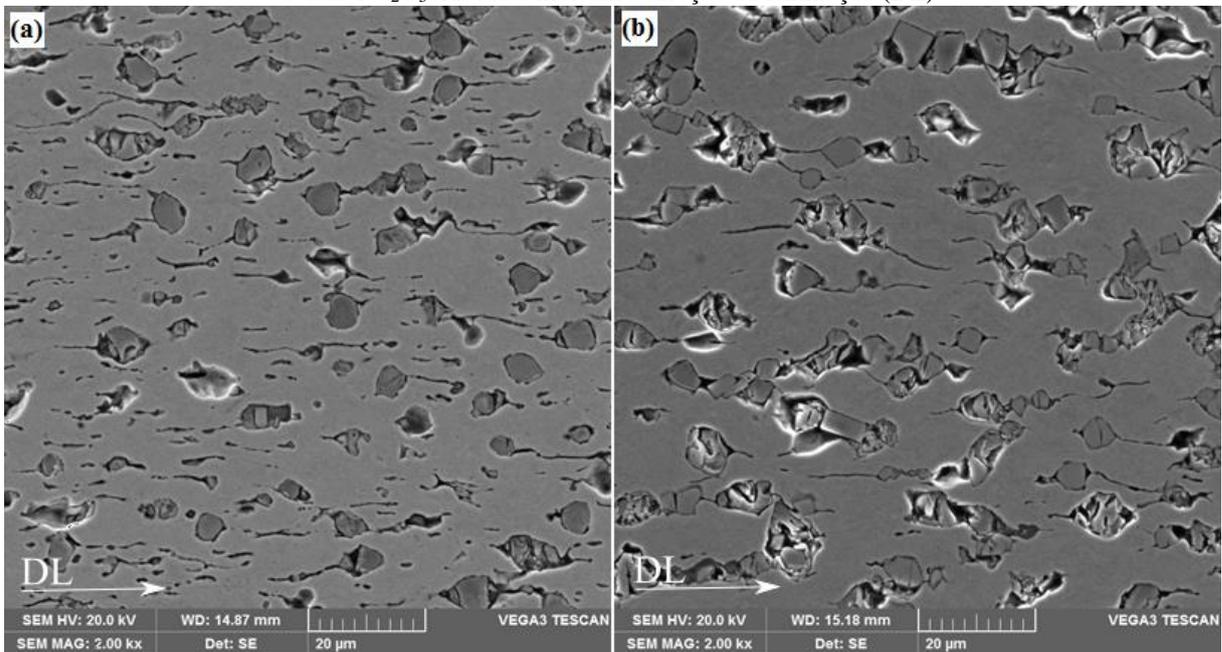
impurezas provenientes dos pós utilizados ou do processamento que se aglomeraram durante a sinterização.

A presença de poros e inclusões na matriz pode influenciar a microestrutura do material durante o processo de laminação. A Figura 26 refere-se às amostras de ferro puro e ferro com 5% de nióbio após a laminação. Como pode ser observado, as amostras novamente apresentaram microestruturas semelhantes com a formação de fissuras devido à deformação plástica. Esses defeitos tendem a se nuclear em regiões de descontinuidade internas, como os poros e inclusões presentes na matriz, podendo coalescer e se propagar no sentido de laminação.

A partir dessas micrografias podemos notar que a presença do pentóxido de nióbio, mesmo em concentrações maiores que as utilizadas em metais ODS, não influenciou a presença dessas inclusões na matriz. Assim como, não influenciou na formação das fissuras e sua propagação por deformação plástica.

Sendo assim, para estudar o comportamento das nanopartículas de pentóxido de nióbio na matriz de ferro foram realizadas outras análises que permitiram sua identificação, como difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão, e sua influência na resistência mecânica do material através de ensaios de dureza.

Figura 27: Micrografia com aumento de 2000x após a laminação das amostras de (a) ferro puro e (b) ferro com 5% de Nb_2O_5 . As setas indicam a direção de laminação (DL).



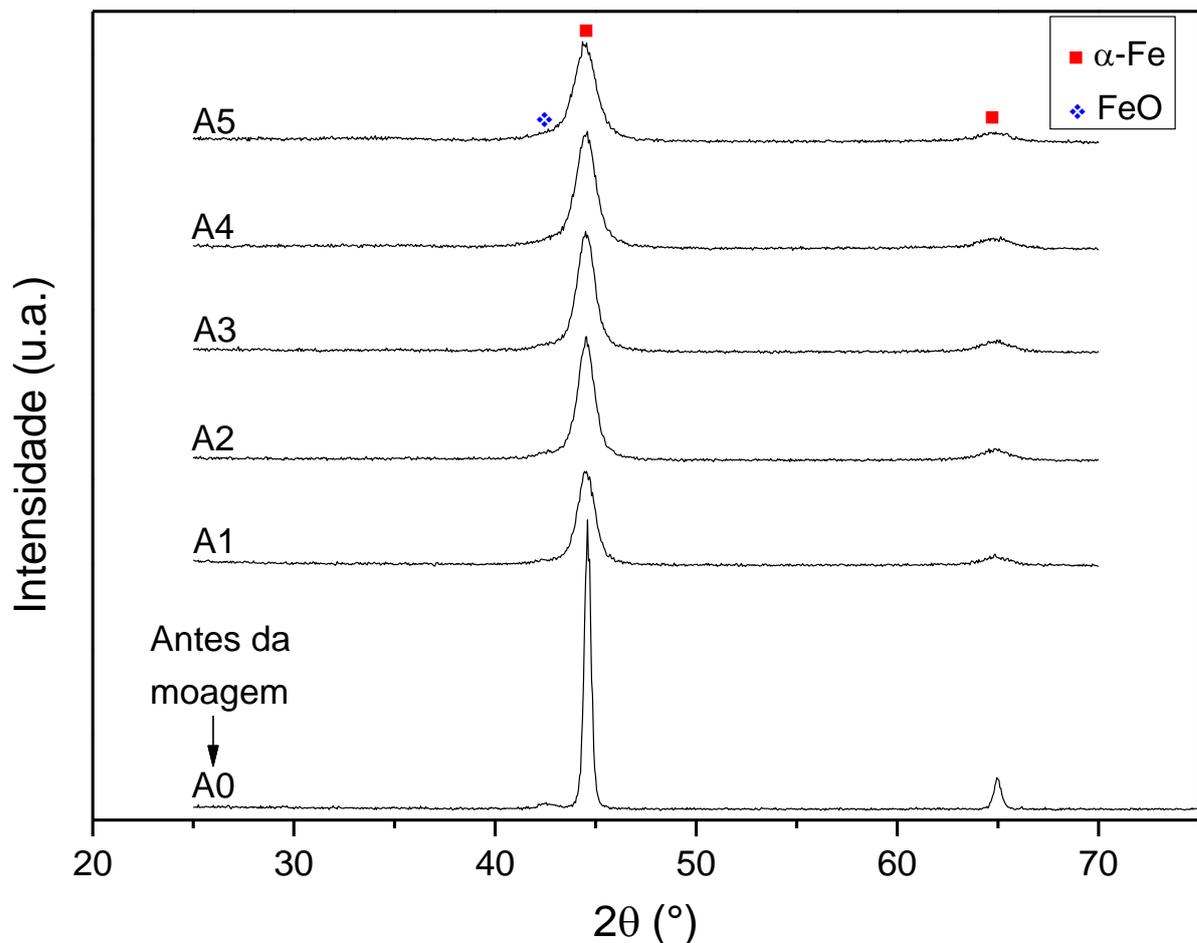
Fonte: Autor

5.2.2. Difração de raios X

A partir da análise de difração de raios X foi possível determinar alterações, após a moagem mecânica e depois do processo de sinterização, no pó metálico com a adição das nanopartículas de pentóxido de nióbio. Assim como estimar a composição final do metal.

O metal ODS industrial consiste na incorporação de óxidos em quantidade entre 0,2 e 0,5 %p (TOUALBI *et al.*, 2011). Contudo, devido à limitação de detecção do DRX e de outras análises, foram produzidas três amostras com quantidades superiores de pentóxido de nióbio (1, 5 e 10 %p) para facilitar o estudo do comportamento das nanopartículas e sua identificação. A Figura 27 mostra os resultados de difração de raios X para as cinco amostras com diferentes teores de pentóxido de nióbio após o processo de moagem de alta energia.

Figura 28: Difratograma das amostras com incorporação de nióbio após a moagem. O difratograma do ferro puro antes da moagem foi adicionado para comparação do alargamento dos picos.

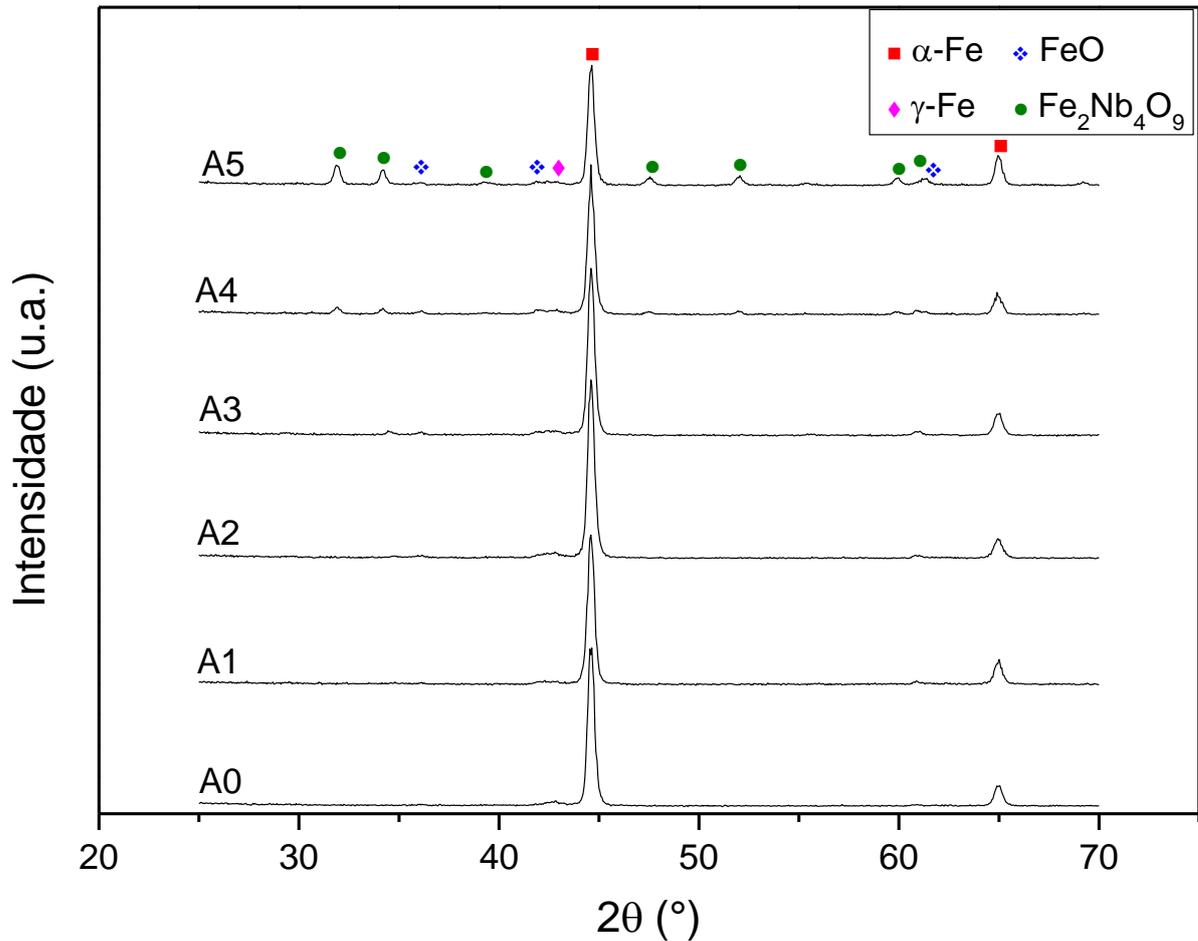


Conforme pode-se observar na Figura 27, nenhum pico referente ao pentóxido de nióbio foi identificado nas amostras, inclusive nas amostras A4 e A5. Isso pode ser explicado pela dissolução das partículas do Nb_2O_5 na matriz de ferro ou pela redução dos cristalitos e aumento de deformações cristalinas das nanopartículas durante o processo de moagem (XU *et al.*, 2016). Tanto a redução do cristalito quanto as deformações, alargam os picos de difração e diminuem a intensidade dos picos dessa fase. Apenas picos referentes à fase α -Fe (JCPDS 65-4899) da matriz e picos de menor intensidade referentes à presença de óxidos de ferro (JCPDS 01-1223) provenientes do pó de ferro original e/ou do processamento foram observados. Na Figura 27 também foi adicionado o difratograma do ferro puro antes do processo de moagem para verificar o alargamento dos picos de difração ocasionado pelo processo. Este alargamento dos picos de α -Fe em todas as amostras ocorre devido à redução no tamanho dos cristalitos e/ou tensões na rede causadas pela intensa colisão das partículas com o jarro e as esferas (XU *et al.*, 2016).

Após a sinterização, os padrões de difração de todas as amostras apresentaram os mesmos picos da fase α -Fe, Figura 28, porém com menores larguras devido ao crescimento dos grãos. Um pico menos intenso referente ao γ -Fe (JCPDS 65-4150) também foi observado, assim como picos referentes à presença de óxido de ferro (JCPDS 01-1223). Nenhum pico de Nb_2O_5 foi observado, sendo identificada apenas a formação de óxido de ferro e nióbio ($\text{Fe}_2\text{Nb}_4\text{O}_9$) nas amostras de maiores concentrações (A4 e A5), conforme confirmado pela ficha cristalográfica JCPDS 34-0433. Fases de baixa concentração, tipicamente menores que 3%, dificilmente são identificadas nos difratogramas, por isso só aparecem picos de ferro e óxido de ferro nos difratogramas das amostras A1, A2 e A3.

Alguns estudos (KITAYAMA, 1987; TURNOCK, 1966; SANCHEZ *et al.*, 1986) relatam a formação de $\text{Fe}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ em sistemas contendo Fe-Nb-O. Maignan e Martin (2018) sintetizaram este composto por reação de estado sólido entre ferro, pentóxido de nióbio e óxido de ferro (Fe_2O_3) em uma razão de 4:9:2, respectivamente, e em uma temperatura de 1100 °C por 6 horas. Assim sendo, a presença do óxido de ferro e nióbio pode ter sido favorecida pelas condições do processamento das amostras. O tratamento térmico diminui as microdeformações, além de provocar crescimento dos cristalitos da fase nanométrica. Isso diminui o alargamento com consequente aumento da intensidade dos picos, tornando a fase dos nanocristais identificável no difratograma após o tratamento térmico para as amostras de maiores concentrações (A4 e A5).

Figura 29: Difratogramas das amostras de ferro puro (A0) e com incorporação de nióbio (A1 à A5) após o processo de sinterização.



Uma fase similar é obtida com incorporação de nanopartículas de ítria (Y_2O_3) em ligas, na qual após moagem de alta energia e tratamento térmico são obtidas partículas estáveis do sistema Y-Ti-O, como observado por Saber *et al.* (2014) e Sakasegawa *et al.* (2009). Apesar da formação dos compostos ($\text{Y}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ e/ou $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), isso não gera perdas das propriedades requeridas para essas ligas. Contudo, é necessário garantir que não ocorra o coalescimento das nanopartículas durante o tratamento térmico, sendo mantido os tamanhos nanométricos para garantir um aumento da resistência à fluência e um encruamento mais efetivo. Para visualização das nanopartículas foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

5.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão

As amostras A2 e A3 com adição de 0,5 e 1,0 %p de Nb_2O_5 , respectivamente, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão. As Figuras 29a e 29b mostram

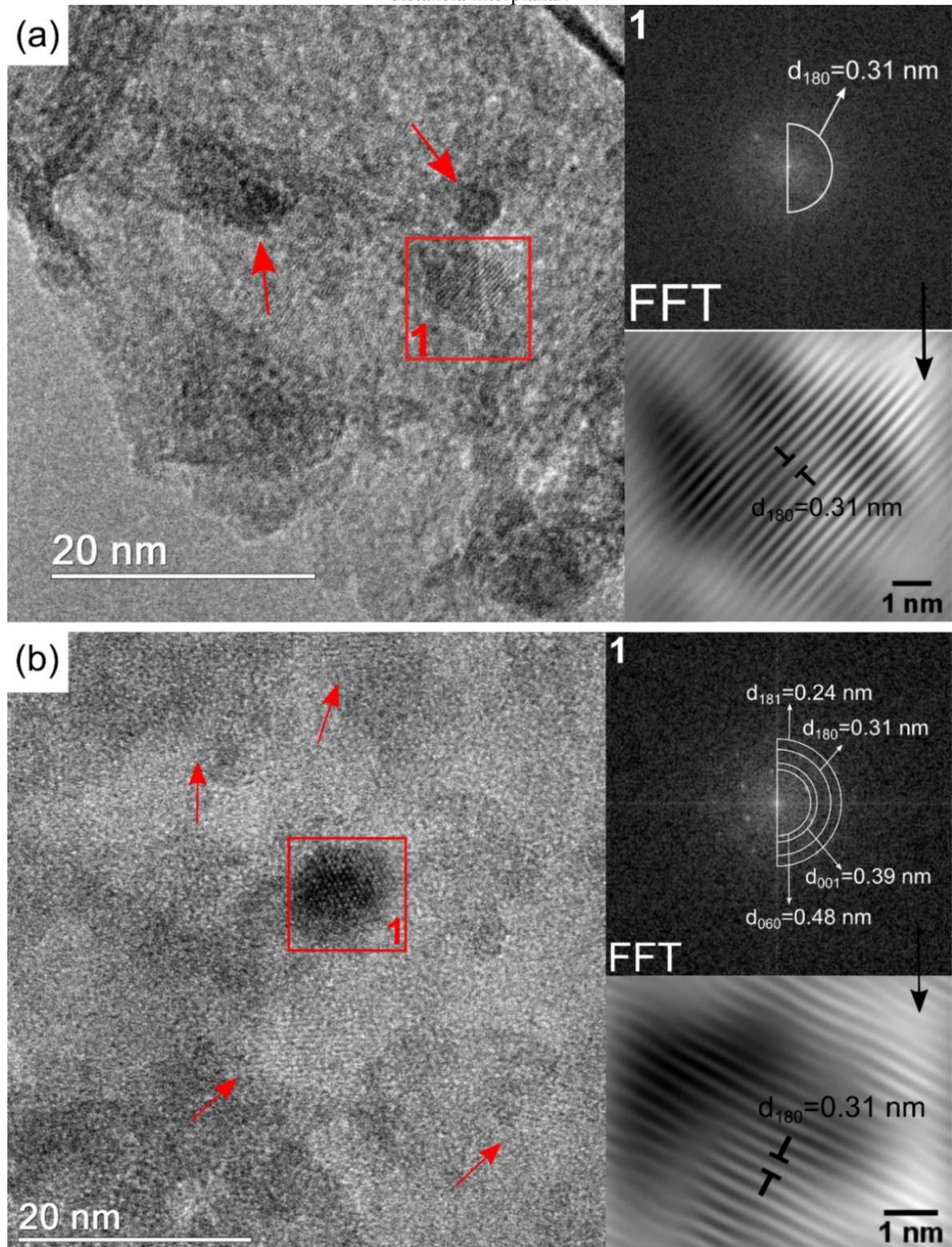
algumas nanopartículas dispersas na matriz de ferro, conforme indicado pelo quadrado e setas vermelhas, com tamanho variando entre 5 e 12 nm. Tais resultados se assemelham ao reportado por Alamo *et al.* (2004) ao estudar a liga comercial MA957 com adição de ítrio. A partir das imagens é observado que o tratamento térmico realizado a 1100 °C provocou a re-precipitação dos óxidos na matriz, mas não gerou um crescimento excessivo das partículas durante a sinterização.

Com base nos planos atômicos obtidos pelas imagens de alta resolução e com auxílio do programa ImageJ foi obtida a transformada de Fourier das partes destacadas pelo quadrado vermelho na Figura 29. Com base na distância interplanar de 0,31 nm obtida, foi possível comprovar a presença das nanopartículas de Nb₂O₅ em ambas as amostras. Esta distância corresponde apenas ao plano (180) da fase ortorrômbica do pentóxido de nióbio, não pertencendo a nenhuma outra fase (óxido de ferro, ferro metálico ou óxido de ferro e nióbio) que possa estar presente na estrutura. As outras partículas também possuem distâncias interplanares que indicam a presença de pentóxido de nióbio.

A presença do pentóxido de nióbio não foi identificada nos difratogramas das amostras A2 e A3, isso é explicado pela baixa quantidade do óxido adicionada que limita a detecção do equipamento. Contudo, nas imagens obtidas por MET a maioria das partículas identificadas correspondia ao pentóxido de nióbio. Apenas uma nanopartícula do composto Fe₄Nb₂O₉ de diâmetro de aproximadamente 9 nm foi identificada na amostra A3 (Figura 30) pela distância interplanar de 0,71 nm correspondente ao plano (002) que é unicamente dessa fase (Partícula 1). Possivelmente, a baixa concentração do Nb₂O₅ em conjunto com o tempo de sinterização inferior ao utilizado por Maignan e Martin (2018) em seu estudo, 6 h, pode ter dificultado a formação do óxido de ferro e nióbio (Fe₄Nb₂O₉) nessas amostras. Sendo que, maiores concentrações de Nb₂O₅ podem aumentar a cinética da reação, favorecendo a formação do óxido de ferro e nióbio, como demonstrado pelos picos mais intensos dessa fase no difratograma da amostra A5 (Figura 28).

Vale ressaltar que, apesar de não terem sido identificadas partículas de óxido de ferro e nióbio nas imagens coletadas da amostra A2 (0,5 %p de Nb₂O₅), não se pode afirmar que não existam partículas dessa fase na amostra, pois a área de análise por microscopia eletrônica de transmissão é muito pequena.

Figura 30: Micrografias obtidas por MET de alta resolução das nanopartículas, indicadas por setas e quadrados, na matriz de ferro nas amostras (a) A2 e (b) A3. As partículas dos quadrados foram utilizadas para calcular a distância interplanar.



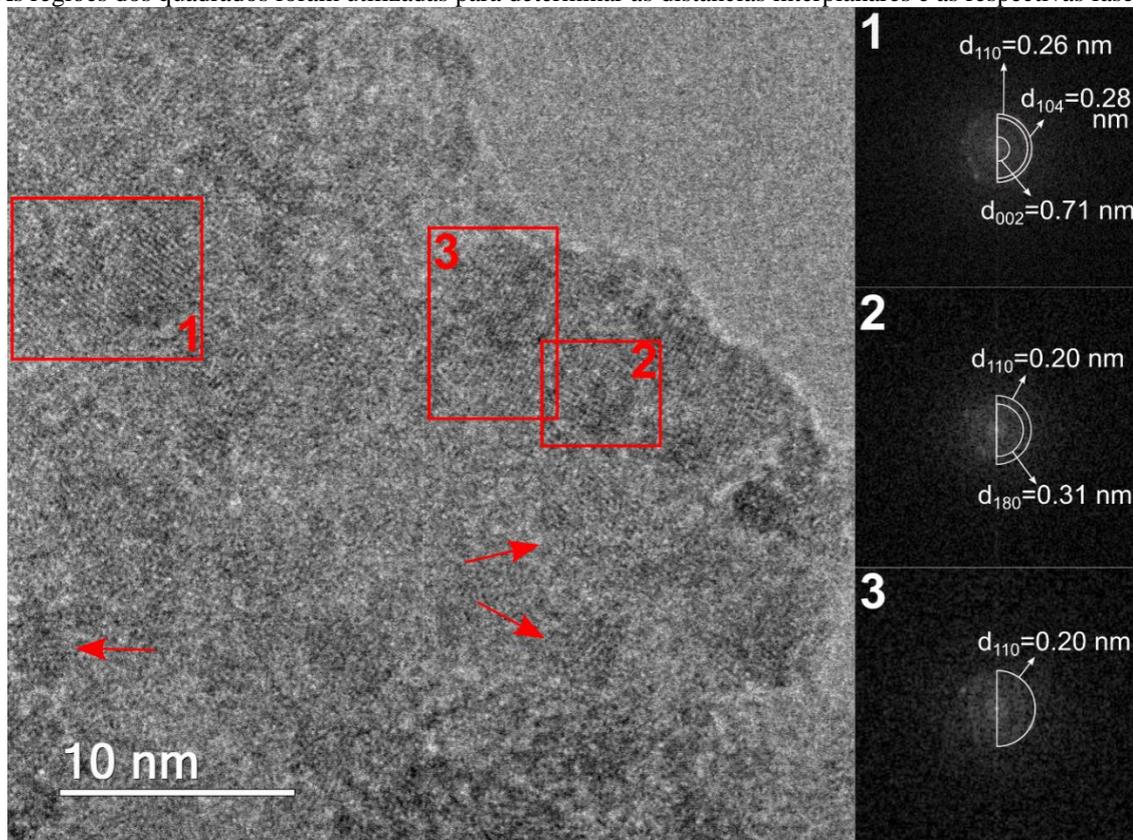
Fonte: Autor

Analisando o quadrado 2 da Figura 30 por transformada de Fourier observa-se a presença de uma outra nanopartícula de pentóxido de nióbio devido à distância interplanar igual

a 0,31 nm que correspondente unicamente ao plano (180) dessa fase. Também foi identificado uma distância interplanar de 0,20 nm nessa região. Essa mesma distância foi observada na área do quadrado 3, sendo possivelmente um plano pertencente a matriz de ferro. A partir da direção dos planos nessas duas regiões, tem-se um indício da incoerência das nanopartículas com a matriz. Isso gera um maior endurecimento da liga durante a deformação a frio, pois a movimentação das discordâncias é dificultada ou impedida, diferente das partículas coerentes que são facilmente cortadas pelas mesmas.

Análises de difração de elétrons também foram realizadas nas amostras de 1,0 %p (Figura 31). Cada anel de Debye no padrão de difração de elétrons corresponde a cristallitos com uma distância interplanar específica que está associada a um plano de uma ou mais fases. Os anéis de Debye foram analisados utilizando a análise do perfil radial do programa ImageJ. As distâncias interplanares obtidas são apresentadas na Tabela 7, com os seus respectivos planos e fases correspondentes que foram atribuídas com base no banco de dados JCPDS com auxílio do programa Search-Match.

Figura 31: Micrografia obtidas por MET de alta resolução das nanopartículas na matriz de ferro na amostra A3. As regiões dos quadrados foram utilizadas para determinar as distâncias interplanares e as respectivas fases.

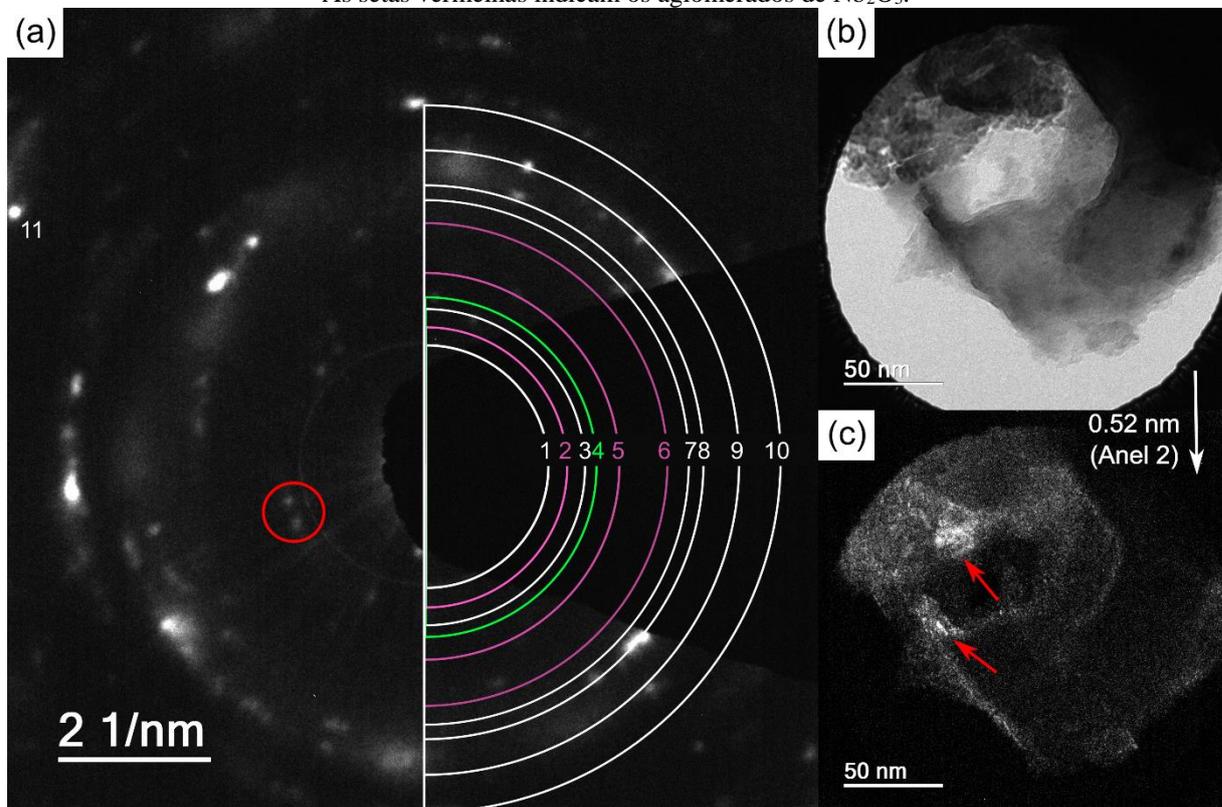


Fonte: Autor

Conforme apresentado na Tabela 7, os anéis 2,5 e 6 apresentam distâncias interplanares correspondentes apenas a fase ortorrômbica do pentóxido de nióbio, demonstrando a existência dessa fase na matriz de ferro. A presença da fase de óxido de nióbio e ferro também é confirmada pela distância interplanar de 0,45 nm (Anel 4) que equivale apenas ao plano (110) dessa fase.

Uma imagem de campo escuro foi realizada destacando a região próxima ao anel 2 na Figura 31 (círculo vermelho). Como pode ser observado, há regiões claras por toda a matriz e algumas regiões com brilho mais intenso, indicando a presença de Nb_2O_5 na matriz. A partir dessa imagem é possível inferir que as partículas permaneceram com tamanhos nanométricos, não ocorrendo um coalescimento significativo durante a sinterização. Apenas há um indício de aglomeração das nanopartículas nas regiões indicadas pela seta vermelha, sugerindo que o tempo de moagem foi insuficiente para gerar uma distribuição homogênea das nanopartículas na matriz. Contudo, é importante ressaltar que estes resultados podem ter sofrido interferências do sinal de difração fraco e do anel de aberração da abertura de lente (Anel 1), sendo difícil afirmar a partir dessas imagens a formação desses aglomerados na matriz.

Figura 32: (a) Difração de elétrons da amostra A3 e as respectivas imagens MET de (b) campo claro e (c) campo escuro da região analisada. Os anéis rosas são referentes a fase Nb_2O_5 e o anel verde é referente a fase $\text{Fe}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. As setas vermelhas indicam os aglomerados de Nb_2O_5 .



Fonte: Autor

Tabela 7: Identificação dos anéis nos padrões de difração de elétrons da Figura 31 a partir das distâncias interplanares (d).

Anel	d (nm)	Plano (hkl)	Fases
1	-	-	Aberração
2	0,52	130	T- Nb₂O₅
3	0,48	060 220	T- Nb ₂ O ₅ Fe ₂ O ₃
4	0,45	110	Fe₄Nb₂O₉
5	0,39	001	T- Nb₂O₅
6	0,31	180	T- Nb₂O₅
7	0,29	113 220	H-Nb ₂ O ₅ Fe ₂ O ₃
8	0,27	250 543 104	T- Nb ₂ O ₅ H-Nb ₂ O ₅ Fe ₄ Nb ₂ O ₉
9	0,24	181 214 222 111	T- Nb ₂ O ₅ H-Nb ₂ O ₅ Fe ₂ O ₃ FeO
10	0,20	110 330 618 106	α-Fe T- Nb ₂ O ₅ H-Nb ₂ O ₅ Fe ₄ Nb ₂ O ₉
11	0,18	200 321	γ-Fe T- Nb ₂ O ₅

A partir dos resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons, comprova-se a presença de partículas de Nb₂O₅ em escala nanométrica nas amostras A2 e A3. Apesar de não ter sido identificado nos difratogramas, as nanopartículas de Nb₂O₅ coexistem com o óxido de nióbio e ferro na matriz de ferro. Provavelmente, nessas amostras a baixa concentração de Nb₂O₅ pode ter dificultado a formação do composto Fe₄Nb₂O₉, contribuindo para a permanência dessa fase.

No geral, assim como ocorre com metais ODS com incorporação de óxido de ítrio, a formação de compostos ternários não afeta negativamente as propriedades da liga, podendo gerar inclusive melhorias. Com esse intuito, ensaios de dureza foram realizados nas amostras para estimar a contribuição do Nb₂O₅ e Fe₄Nb₂O₉ no endurecimento do metal antes e após a laminação a frio.

5.2.4. Dureza Vickers

Os resultados do ensaio de dureza antes e após a laminação a frio estão expostos na Figura 32. Como todas as amostras foram obtidas pelo mesmo processamento e todas possuem

inclusões e densidade de poros semelhantes na sua microestrutura, a diferença de dureza é atribuída à concentração de pentóxido de nióbio adicionada em cada amostra.

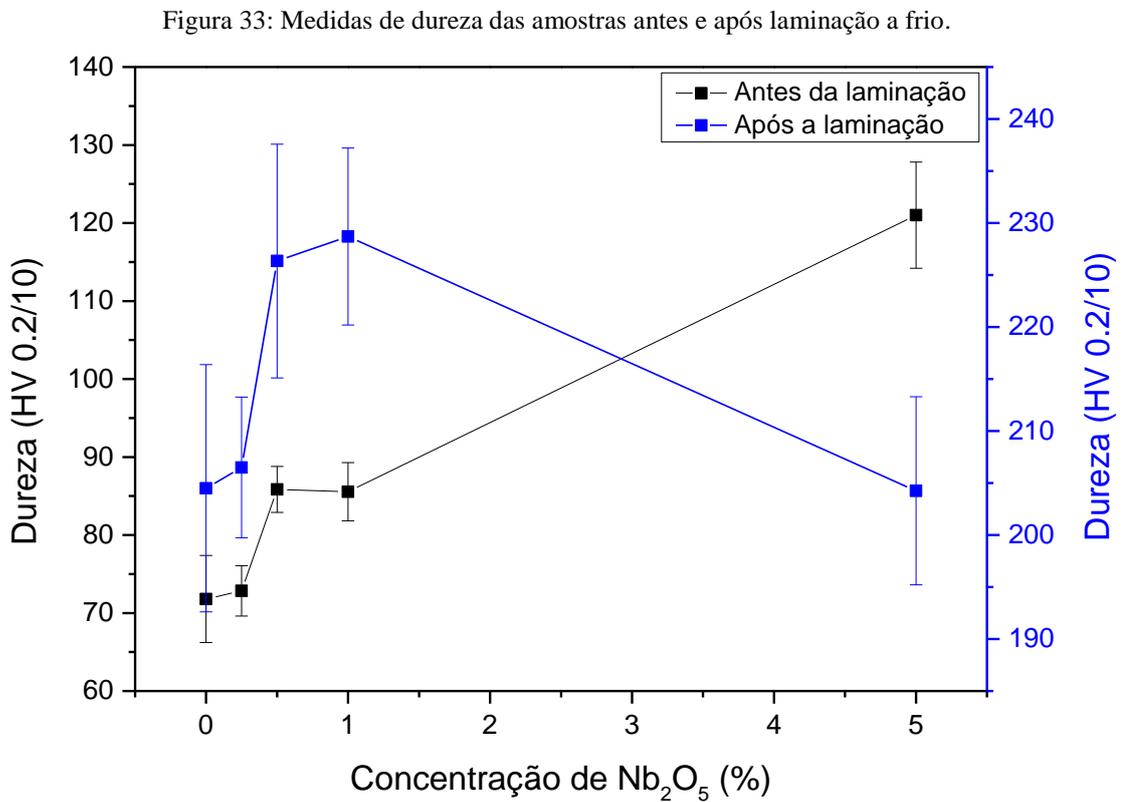
Conforme apresentado no gráfico (Figura 32), a incorporação do pentóxido de nióbio na matriz de ferro favoreceu o aumento nos valores de dureza antes da laminação, como era esperado. Com o processo de laminação, as amostras foram deformadas plasticamente. Essa deformação plástica causada por um trabalho a frio, como a laminação, está associada predominantemente com a movimentação de discordâncias. Quando as discordâncias são impedidas de avançar durante a deformação, o material tem um aumento de sua resistência mecânica (PADILHA, 1997). A presença de inclusões e poros na matriz, contornos de grão e interações entre as próprias discordâncias podem ser fatores que impedem essa movimentação, justificando o aumento nos valores de dureza de todas as amostras após a laminação.

Contudo, a adição de partículas finas dispersas na matriz produz um aumento mais efetivo de dureza, como pode ser observado nas amostras com incorporação de 0,25, 0,5 e 1,0 %p de Nb_2O_5 . Esse maior aumento na dureza em relação ao ferro puro pode ser explicado pela criação de novas barreiras na microestrutura que dificultam ou impedem a movimentação das discordâncias, aumentando o endurecimento dessas amostras. Neste caso, o endurecimento do material é regido principalmente pelo mecanismo de Orowan, em que as nanopartículas incoerentes dispersas na matriz são envolvidas pelas discordâncias ao tentar atravessá-las. Quanto mais anéis de discordâncias são formados ao redor das partículas, maior é o encruamento do material (DIETER, 1981; SMALLMAN e NGAN, 2014).

Resultado contrário foi obtido na amostra com 5,0 %p de Nb_2O_5 que apresentou um aumento do valor de dureza inferior aos das outras amostras após a laminação, sendo bem próximo do ferro puro laminado. Tal resultado pode ser consequência da aglomeração das nanopartículas adicionadas em determinadas regiões da matriz. Um indicativo dessa aglomeração foi visualizado na imagem de campo escuro da amostra de 1,0 %p de Nb_2O_5 (Figura 31). Neste caso, a aglomeração não implica em grandes tamanhos, gerando o mesmo efeito das nanopartículas. Porém, com a maior incorporação de óxido, a aglomeração pode ter sido intensificada, fazendo com que os aglomerados atuem como macropartículas na estrutura. Segundo Dieter (1981), o grau de endurecimento resultante da presença de partículas depende da distribuição dessas partículas na matriz dúctil. Para grandes aglomerados, a dureza fica retida ao redor dessas macropartículas, gerando um aumento de dureza heterogêneo ao longo da peça. Já a presença de nanopartículas bem distribuídas produz aumento de dureza mais homogêneo no material. Sendo assim, uma condição ótima de resistência e ductilidade é obtida quando a

fase frágil está presente como uma dispersão de partículas finas uniformemente distribuídas através da matriz dúctil.

As análises de dureza não permitiram determinar a influência do Nb_2O_5 e do $\text{Fe}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ separadamente. Contudo, resultados satisfatórios foram obtidos para as amostras com adição de 0,5 e 1,0 %p de Nb_2O_5 . Essas amostras apresentaram os maiores valores de dureza, ou seja, o endurecimento mais efetivo pela adição das nanopartículas, o que permitiu definir uma concentração ideal do óxido na matriz. Vale ressaltar que para garantir a aplicação desse material em sistemas com temperaturas elevadas, nos quais são aplicados os metais ODS, ainda são necessárias outras análises que garantam a estabilidade térmica dos óxidos, como por exemplo ensaios de fluência.



6. CONCLUSÃO

O presente trabalho foi desenvolvido em duas partes que consistia na síntese de partículas de Nb_2O_5 e sua incorporação em uma matriz de ferro. Para síntese das partículas de Nb_2O_5 foi escolhida a reação de combustão assistida por micro-ondas devido às vantagens em relação a outras sínteses já utilizadas, como processamento rápido, equipamento simples e baixa consumo de energia. Apesar de não ter estudos na literatura, os resultados demonstraram ser uma síntese vantajosa para a produção de Nb_2O_5 .

As análises de difração de raios X comprovaram a formação de partículas cristalinas de pentóxido de nióbio em duas fases: ortorrômbica (formadas em temperaturas entre 600 e 900 °C) e monoclinica (formada em temperatura superior a 900 °C). Sendo demonstrada, a partir dos resultados obtidos por refinamento de Rietveld, a presença majoritária da fase ortorrômbica com porcentagem superior a 90%. Estes resultados foram reafirmados por imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução que comprovaram a formação de partículas cristalinas de Nb_2O_5 em escala nanométrica, com tamanhos entre 5 e 100 nm, para todas as amostras.

O uso de maiores quantidades de oxidante gerou uma maior liberação de gases durante a síntese, causando menores temperaturas de síntese devido à dissipação de energia do sistema e/ou o empobrecimento da atmosfera em O_2 . Isso levou a uma maior proporção da fase ortorrômbica e à presença de partículas com menores tamanhos de cristalito nas amostras C2 e C3, conforme resultados do refinamento de Rietveld. Estes resultados são reafirmados ao analisar as medidas de espectroscopia de refletância difusa na região UV-Vis. Os menores tamanhos de partículas geraram os maiores valores de energia da banda proibida nessas amostras devido ao confinamento quântico.

Análises térmicas permitiram estimar o comportamento do óxido durante o tratamento térmico quando este for incorporado no pó de ferro. Os resultados apresentaram duas perdas de massa referentes a eliminação de água. Essas perdas foram mais intensas nas amostras C2 e C3 provavelmente devido à menor temperatura de síntese que acarreta na permanência de uma maior quantidade de nióbia hidratada ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) na estrutura. Em temperaturas superiores a 400 °C notou-se uma certa estabilidade térmica, não originando perdas de massa durante o aquecimento. Essa característica se torna importante na aplicação de metais ODS, já que são utilizadas temperaturas superiores a 1100 °C para a sinterização das amostras.

Dessa forma, ao comparar os resultados, a amostra C3 apresentou menores partículas em relação às amostras C1 e C4 e menor quantidade de nióbia hidratada em relação à amostra C2, se mostrando mais vantajosa para aplicação no metal ODS.

As amostras de metal ODS com incorporação de pentóxido de nióbio foram produzidas por metalurgia do pó. A incorporação do pentóxido de nióbio na matriz de ferro, mesmo em quantidades superiores as utilizadas em metais ODS comerciais, não gerou nenhuma mudança significativa na microestrutura. Tanto a amostra de ferro puro quanto as amostras com pentóxido de nióbio apresentaram inclusões e poros originados do processamento. Além disso, a presença do óxido também não influenciou na nucleação de fissuras após a laminação a frio.

As análises de difração de raios X mostraram a formação de um óxido de ferro e nióbio para as amostras com incorporação de 5 e 10 %p de Nb_2O_5 que provavelmente foi favorecida pelas condições de processamento. No entanto, conforme as análises de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons das amostras de 1,0 e 0,5 %p de Nb_2O_5 , os óxidos de ferro e nióbio coexistem com o pentóxido de nióbio na matriz de ferro, permanecendo ambos em escala nanométrica após a sinterização.

A incorporação de concentrações maiores que 1,0 %p de Nb_2O_5 pode favorecer a formação de pequenos aglomerados na matriz, como sugerido pela imagem de campo escuro. Contudo, no caso da amostra de 1,0 %p os aglomerados mantiveram dimensões nanométricas e, assim, como obtido pela amostra de 0,5 %p de Nb_2O_5 , a incorporação do óxido produziu um endurecimento efetivo em comparação a amostra de ferro puro antes e após a laminação. Dessa forma, apesar de ainda ser necessário o estudo desses materiais em temperaturas elevadas, os resultados obtidos até o momento indicam que a incorporação de Nb_2O_5 pode ser promissora em metais ODS.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar outras técnicas de produção do metal ODS que diminua a quantidade de impurezas incorporadas no processo e, conseqüentemente, diminua as inclusões na matriz metálica;
- Utilizar outra técnica para melhorar a dispersão das nanopartículas na matriz durante a etapa de moagem;
- Testar se uma menor dispersão de tamanho do pentóxido de nióbio influencia nas propriedades mecânicas finais do metal ODS;
- Estudar a estabilidade do composto de $\text{Fe}_2\text{Nb}_4\text{O}_9$ em temperaturas elevadas e a porcentagem final dessa fase no compósito;
- Realizar testes de fluência no metal ODS produzido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALAMO, A. *et al.* Assessment of ODS-14% Cr ferritic alloy for high temperature applications. **Journal of Nuclear Materials**, v. 329, p. 333-337, 2004.
- AVELLANEDA, C. O.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A. Characterization of Nb₂O₅ thin films with electrochromic properties. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 365-367, 1998.
- BARROS, B. S. *et al.* CO₂ reforming of methane over La₂NiO₄/α-Al₂O₃ prepared by microwave assisted self-combustion method. **Applied Catalysis A: General**, v. 378, n. 1, p. 69-75, 2010.
- BHADAURIA, A. *et al.* Effect of ittria dispersion on creep properties of pure iron. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, India, v. 69, n. 2, p. 253-259, 2016.
- BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 7, p. 1457-1466, 2003.
- CANTÃO, F. O. *et al.* Utilization of Sn/Nb₂O₅ composite for the removal of methylene blue. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 528-531, 2010.
- CARDOSO, F. P. *et al.* Effect of tungsten doping on catalytic properties of niobium oxide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 4, p. 702-709, 2012.
- COSTA, A. C. F. M. *et al.* Síntese, por reação de combustão em forno de microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 78-83, 2009.
- DAI, L. *et al.* Size and structure evolution of yttria in ODS ferritic alloy powder during mechanical milling and subsequent annealing. **Powder Technology**, v. 217, p. 281-287, 2012.
- DHAWAN, S. *et al.* Growth of Nb₂O₅ quantum dots by physical vapor deposition. **Materials letters**, v. 126, p. 32-35, 2014.
- DELHEUSY, M. **X-ray investigation of Nb/O interfaces**. 2008. 183 f. Thèse (Docteur en Sciences) - L'Université Paris XI, Orsay.
- DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. 2 ed. Guanabara, 1981.
- EISELT, C. C. *et al.* Characteristic results and prospects of the 13Cr-1W-0.3Ti-0.3Y₂O₃ ODS steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 386, p. 525-528, 2009.
- FALK, G. *et al.* Colloidal sol-gel synthesis and photocatalytic activity of nanoparticulate Nb₂O₅ sols. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 6, p. 1968-1973, 2016.
- FEDORCHENKO, I. M.; IVANOVA, I. I.; FUSHCHICH, O. I. Investigation of the effect of diffusion processes on the sintering of metal powders. Report 2. **Poroshk. Metall**, n. 1, p. 30-36, 1970.
- FREITAS, N. L. *et al.* Combustion synthesis of α-Al₂O₃ powders. **Materials science forum**, v. 530, p. 631-636, 2006.
- FUMO, D. A. *et al.* Combustion synthesis of iron-substituted strontium titanate perovskites. **Materials Research Bulletin**, v. 32, n. 10, p. 1459-1470, 1997.
- GRAÇA, M. P. F. *et al.* Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol-gel-Structure, morphology and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 177-182, 2013.
- GUPTA, P. *et al.* Structural and mechanical behaviour of 5% Al₂O₃-reinforced Fe metal matrix composites (MMCs) produced by powder metallurgy (P/M) route. **Bulletin of Materials Science**, v. 36, n. 5, p. 859-868, 2013.

- HIRATA, A. *et al.* Atomic structure of nanoclusters in oxide-dispersion-strengthened steels. **Nature Materials**, v. 10, p. 922-926, 2011.
- HOELZER, D. T. *et al.* Influence of particle dispersions on the high-temperature strength of ferritic alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 367, p. 166-172, 2007.
- HUANG, Yue *et al.* Thermal stability of atomic-layer-deposited ultra-thin niobium oxide film on Si (100). **Applied Surface Science**, v. 257, p. 7305-7309, 2011.
- JACOB, K. T. *et al.* Thermodynamic properties of niobium oxides. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 11, p. 4854-4863, 2010.
- JAIN, S. R. *et al.* A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.
- JAMES, W. B. Powder metallurgy methods and applications. **ASM Handbook**, v. 7, p. 9-19, 2015.
- JAYASANKAR *et al.* Mixed fuel synthesis of Y₂O₃ nanopowder and their applications as dispersoid in ODS steel. **Advanced Powder Technology**, India, v. 26, p. 1306-1313, 2015.
- KAINER, K. U. (Ed.). **Metal matrix composites: custom-made materials for automotive and aerospace engineering**. John Wiley & Sons, 2006.
- KIMINAMI, R. H. G. A. *et al.* Synthesis of Al₂O₃/SiC powders using microwave-induced combustion reaction. **Materials Transactions**, v. 42, n. 8, p. 1661-1666, 2001.
- KITANO, T. *et al.* Brønsted acid property of alumina-supported niobium oxide calcined at high temperatures: characterization by acid-catalyzed reactions and spectroscopic methods. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 21, p. 11615-11625, 2012.
- KITAYAMA, K. Phase equilibria in the Fe-Nb-O system at 1200° C. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 69, n. 1, p. 101-108, 1987.
- KOPELIOVICH, D. **Graphite manufacturing process**. 2013. Disponível em: <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite_manufacturing_process>. Data de acesso: 10 Jun 2018.
- KUMAR, D. *et al.* Development of Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Ferritic Steel Through Powder Forging. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 4, p. 1817-1824, 2017.
- KUMAR, V. *et al.* Band gap determination in thick films from reflectance measurements. **Optical materials**, v. 12, n. 1, p. 115-119, 1999.
- LEITE, E. R. *et al.* Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. **The journal of physical chemistry B**, v. 110, n. 37, p. 18088-18090, 2006.
- LEON, C. A.; RODRIGUEZ-ORTIZ, G.; AGUILAR-REYES, E. A. Cold compaction of metal-ceramic powders in the preparation of copper base hybrid materials. **Materials Science and Engineering: A**, v. 526, n. 1-2, p. 106-112, 2009.
- LINS, A. E. P. *et al.* Fabricação de compósitos de matriz metálica da liga de alumínio AA1100 com reforço cerâmico de óxido de zinco através de técnicas de metalurgia do pó. In: Congresso Anual ABM-Internacional, 70., 2015, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABM Week, 2015. p. 1763-1771.
- LOBO, C. J. S. **Estudo das propriedades mecânicas de ligas Fe-Ni e Fe-Ni-Mo processadas por metalurgia do pó**. 159 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

- LOPES, O. F. *et al.* Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.
- LOYER-PROST, M. *et al.* High resolution Transmission Electron Microscopy characterization of a milled oxide dispersion strengthened steel powder. **Journal of Nuclear Materials**, v. 479, p. 76-84, 2016.
- MAIGNAN, A.; MARTIN, C. Fe₄Nb₂O₉: A magnetoelectric antiferromagnet. **Physical Review B**, v. 97, n. 16, p. 161106, 2018.
- MALAPLATE, J. *et al.* Creep behavior of ODS materials: A study of dislocations/precipitates interactions. **Journal of Nuclear Materials**, v. 417, p. 205–208, 2011.
- MEDEIROS, A. L. **Influência do método de síntese e caracterização microestrutural de pós compósitos de NiO-Ce_{1-x}Eu_xO_{2-δ} para anodos catalíticos de células a combustível**. 85 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
- MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais (Microwave sintering of ceramics. Part I: Fundamental aspects). **Cerâmica**, v. 53, p. 1-10, 2007.
- MORALES, A. E. *et al.* Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Revista Mexicana de Física**, v. 53, n. 5, p. 18-22, 2007.
- MORRIS, D. G.; MUÑOZ-MORRIS, M. A. Creep behavior of iron–aluminium–chromium intermetallics strengthened by nano-sized oxide particles. **Materials Science & Engineering A**, Spain, v. 607, p. 376-382, 2014.
- MUKASYAN, A. S.; DINKA, P. Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials. **International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis**, v. 16, n. 1, p. 23-35, 2007.
- NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1-37, 2016.
- OREL, B. *et al.* In situ UV-Vis and ex situ IR spectroelectrochemical investigations of amorphous and crystalline electrochromic Nb₂O₅ films in charged/discharged states. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 2, n. 4, p. 221-236, 1998.
- PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**. Hemus, 1997.
- PANDEY, A. *et al.* Optimization of milling parameters, processing and characterization of nano-crystalline oxide dispersion strengthened ferritic steel. **Powder technology**, v. 262, p. 162-169, 2014.
- PELEGRINI, L. *et al.* Caracterização da liga magnética Fe-2%Si obtida por metalurgia do pó aplicada em núcleo de rotores e estatores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, 2011.
- PILAREK, B.; PELCZARSKA, A. J.; SZCZYGIEL, I. Characterization of niobium (v) oxide received from different sources. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 1, p. 77-83, 2017.
- RABA, A. M.; BAUTISTA-RUIZ, J.; JOYA, M. R. Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: a comparative study of the growth process. **Materials Research**, Colombia, v. 19, n. 6, p. 1381-1387, 2016.

RASIB, S. Z. M.; ZUHAILAWATI, H. Fabrication of in situ Fe-NbC composite by mechanical alloying. **Sains Malaysiana**, v. 42, n. 12, p. 1751-1754, 2013.

RENZETTI, R. A. **Estudo comparativo da recristalização de dois aços de atividade reduzida endurecidos por dispersão de óxidos (9%Cr e 13%Cr)**. 2011. 129 f. Tese (Doutor em Ciência na área de concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Polímeros) – Escola de Engenharia de Lorena/USP, Lorena.

RIBIS, J. *et al.* Stability of nano-oxides upon heavy ion irradiation of an ODS material. **Journal of Nuclear Materials**, France, v. 417, p. 262-265, 2011.

RISTIC, M.; POPOVIC, S.; MUSIC, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letters**, Croatia, v. 58, p. 2658-2663, 2004.

RIVERA, T. Synthesis and thermoluminescent characterization of ceramics materials. In: **Advances in Ceramics-Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications**. InTech, 2011.

ROSA, R. *et al.* A review on combustion synthesis intensification by means of microwave energy. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 71, p. 2-18, 2013.

RÖSTER, J.; ARZT, E. A New model-based creep equation for dispersion strengthened materials. **Acta metallurgica et Materialia**, v. 38, n. 4, p. 671-683, 1990.

SABER, M. *et al.* Size effect of primary Y₂O₃ additions on the characteristics of the nanostructured ferritic ODS alloys: Comparing as-milled and as-milled/annealed alloys using S/TEM. **Journal of Nuclear Materials**, USA, v. 452, p. 223-229, 2014.

SAKASEGAWA, H. *et al.* Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy. **Journal of Nuclear Materials**, v. 384, n. 2, p. 115-118, 2009.

SANCHEZ, C. *et al.* Synthesis, bulk, and surface characterization of niobium-doped Fe₂O₃ single crystals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 61, n. 1, p. 47-55, 1986.

SILVA, D. C. S. **Síntese e caracterização de heteroestruturas de Ag₂MoO₄ e ZnO e investigação da sinergia nas propriedades fotocatalíticas e fotoluminescentes**. 89 f. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2017.

SILVA, M. C. *et al.* Síntese por reação de combustão e caracterização de nanoferritas Ni-Zn: Estudo dos combustíveis anilina, ácido cítrico e sua mistura. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 56, 2012, Curitiba. **Anais...** Associação Brasileira de Cerâmica, 2012, p. 599-610.

SILVA, R. R. N. M. **Preparação de óxidos mistos de níquel e zinco nanoparticulados a partir de combustíveis alternativos**. 86 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

SILVA, V. J. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo**. 94 f. Dissertação (Mestre em Engenharia química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

SIQUEIRA, Guilherme Oliveira et al. Temperature and time dependence on ZnS microstructure and phases obtained through hydrothermal decomposition of diethyldithiocarbamate complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 18, p. 6796-6803, 2013.

SMALLMAN, R. E; NGAN, A. H. W. **Modern physical metallurgy**. 8 ed. Elsevier, 2014

SMITH, A. M.; NIE, S. Semiconductor nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 2, p. 190-200, 2010.

- SOARES, J. P. C. *et al.* Efeito da variação de pressão na etapa de compactação da liga Fe-Ni-Mo no processo da metalurgia do pó. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais, 22., 2016, Natal. **Anais...** Natal: Metallum, 2016. p. 5869-5877.
- SOUSA, R. M. F.; FERNANDES, L. E.; GUERRA, W. Nióbio. **Química Nova na Escola**, v. 35, n. 1, p. 68-69, 2013.
- SU, T. T. *et al.* Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 98, n. 2, p. 449, 2009.
- SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in materials science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.
- SURYANARAYANA, C. Recent developments in mechanical alloying. **Rev. Adv. Mater. Sci**, v. 18, n. 3, p. 203-211, 2008.
- THAKUR, U. **Effect of M_xO_y (M= Si, Ti, Ca, Mg) Dopants on Solid-State Sintering of Yttrium Aluminium Garnet**. 44 p. Thesis (Bachelor of Technology) – National Institute of Technology Rourkela, Odisha, 2012.
- TOUALBI, L. *et al.* Use of neutron and X-ray diffraction to study the precipitation mechanisms of oxides in ODS materials. **Journal of Nuclear Materials**, v. 417, n. 1-3, p. 225-228, 2011.
- TURNOCK, A. C. Fe-Nb Oxides: Phase Relations at 1180° C. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 49, n. 4, p. 177-180, 1966.
- UPADHYAYA, A.; UPADHYAYA, G. S.; TAKAGI, K. **Powder Metallurgy: Science, Technology and Materials**. Hyderabad, India: Universities Press, 2011.
- VALENCIA-BALVÍN, C. *et al.* First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. **Computational Materials Science**, v. 81, p. 133-140, 2014.
- XU, H. *et al.* Microstructural evolution in a new Fe based ODS alloy processed by mechanical alloying. **Nuclear Materials and Energy**, v. 7, p. 1-4, 2016.
- ZHAO, Q. *et al.* Morphology and structure evolution of Y_2O_3 nanoparticles in ODS steel powders during mechanical alloying and annealing. **Advanced Powder Technology**, v. 26, p. 1578–1582, 2015.
- ZIMMERMANN, A. J. O. **Encruamento e recristalização dos aços inoxidáveis EUROFER e ODS-EUROFER para aplicação em reatores de fusão nuclear**. 2009. 99 f. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- ZIMMERMANN, A. J. O.; SANDIM, H. R. Z.; PADILHA, A. F. Os novos aços inoxidáveis EUROFER utilizados em fusão nuclear. **Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 2, p. 287-292, 2010.
- YE, T. *et al.* Die wall lubricated warm compaction behavior of non-lubricant admixed iron powders. **Journal of Central South University of Technology**, v. 12, n. 6, p. 653-656, 2005.
- WOOD, D. L.; TAUC, J. S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.

ANEXO A – Micrografias com aumento de 1000 e 2000x das amostras com adição de (a) 0,25, (b) 0,50 e (c) 1,0 %p de Nb₂O₅ antes da laminação.

