

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS



Trabalho de Conclusão de Curso

**Síntese e caracterização de niobato de alumínio utilizando a moagem de alta
energia**

Igor José da Silva Cherubin

Pelotas, 2016.

Igor José da Silva Cherubin

Síntese e caracterização de niobato de alumínio utilizando a moagem de alta energia

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Neftali Lenin Villareal Carreño

Pelotas, 2016.

Igor José da Silva Cherubin

Síntese e caracterização de niobato de alumínio utilizando a moagem de alta energia

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 24 de junho de 2016

Banca examinadora:

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villareal Carreño (Orientador)
Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. José Henrique Alano
Doutor Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

Profª. Drª. Fabiula D. B. de Sousa
Doutora em Nanociências e Materiais Avançados pela Universidade Federal do ABC

Dedico esse trabalho à minha mãe, Rose, meu pai, Nelci e meu irmão, Caio, pelo apoio total em todas minhas decisões; e para minha namorada, Cecile, pelo companheirismo durante toda essa jornada.

Agradecimentos

À minha família, Caio, Nelci e Rose, por sempre estarem ao meu lado, desde meus primeiros passos na escola até esse meu último trabalho de graduação. Sem vocês e sem o encorajamento que me deram para seguir estudando, eu sem dúvida não estaria escrevendo esse agradecimento;

À minha namorada, Cecile, por me mostrar que a vida muitas vezes nos oferece caminhos nunca antes pensados, porém são tão mais belos quanto qualquer outro. Obrigado por me fazer feliz e me guiar nos momentos de incertezas;

Ao meu orientador, Neftali Carreño, por todo apoio e parceria durante todo meu período de faculdade, me orientando e me auxiliando a ser um profissional melhor;

Aos professores do curso de Engenharia de Materiais, que de forma direta ou indireta contribuíram para que esse trabalho fosse realizado. Obrigado pelo paciência durante esses cinco anos;

Aos meus amigos que fizeram esse caminho ser menos árduo;

Obrigado a todos que de alguma forma estiveram presentes nesse período da minha vida.

“Religião é a cultura da fé, ciência é a cultura da dúvida”
(Richard Feynman)

Resumo

CHERUBIN, Igor J. S. Síntese e caracterização de niobato de alumínio utilizando a moagem de alta energia. 2016 54f. Trabalho de conclusão de curso – Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de niobato de alumínio utilizando a moagem de alta energia, e sua posterior caracterização utilizando os devidos métodos. O sistema cerâmico escolhido para que sua obtenção fosse possível foi o de óxido de alumínio e pentóxido de nióbio, realizando a interação mecânica desses dois precursores, utilizando a moagem de alta energia em um moinho do tipo atritor, afim de facilitar a formação do niobato de alumínio. O foco do trabalho foi determinar em quais condições de moagem e tratamento térmico ocorria a obtenção desse material, prevendo uma possível aplicação como revestimento utilizando a aspersão térmica. Para tal, o material foi submetido a diferentes tempos de moagem, seguindo para tratamento térmico e posterior caracterização para apurar se as características desejadas foram alcançadas. Caracterizações como análise granulométrica por difração de laser, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e análises tribológicas foram feitas para determinar as características do material. O parâmetro crítico pré definido que seria ótimo para a aspersão térmica foi a granulometria. Outros parâmetros foram utilizados para o embasamento teórico da pesquisa, como uma elevada dureza e baixa susceptibilidade à corrosão. Após a definição do escopo do projeto, foram preparadas amostras e sua posterior aplicação foi realizada com sucesso.

Palavras-chave: material cerâmico; sistema cerâmico; moagem de alta energia; aspersão térmica.

Abstract

Cherubin, Igor J. S. **Synthesis and characterization of aluminum niobate using high energy milling.** 2016 54f. Undergraduate thesis - Materials Engineering, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2016.

This study aims to obtain aluminum niobate using mechanical alloying and subsequent characterization using the appropriate methods. The ceramic system chosen to make the obtention plausible was aluminum oxide and niobium pentoxide, performing the mechanical interaction of these two precursors using high energy milling in an attritor type mill, in order to facilitate the formation of aluminum niobate. The focus of the study was to determine in which conditions of grinding and heat treatment happened the obtainment of such material, providing a possible application as a coating using thermal spray. Therefore, the material was subjected to various grinding times, following with heat-treatment and further characterization to determine whether the desired characteristics have been achieved. Characterizations as particle size analysis by laser diffraction, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and tribological analyzes were performed to determine the characteristics of the material. The critical parameter preset that would be great for thermal spraying was the grain size. Other parameters were used for the theoretical basis for the search, such as a high hardness and low corrosion susceptibility. After defining the project scope, samples were prepared and its subsequent application was successfully made.

Keywords: ceramic materials; ceramic system; high energy milling; thermal spraying.

Sumário

1.	Introdução.....	12
2.	Revisão da literatura	14
2.1.	Materiais Cerâmicos.....	15
2.1.1.	Óxido de alumínio	16
2.1.2.	Pentóxido de nióbio	18
2.1.3.	Diagrama de fases óxido de alumínio/pentóxido de nióbio	19
2.2.	Moagem de alta energia.....	20
2.2.1.	Tipos de moinho.....	21
2.2.1.1.	Moinhos vibratórios	22
2.2.1.2.	Moinho planetário.....	22
2.2.1.3.	Moinho atritor	23
2.2.2.	Compartimento de moagem	24
2.2.3.	Velocidade e tempo de moagem	25
2.2.4.	Razão CM para pó e distribuição de tamanho dos CMs	26
3.	Metodologia	27
3.1.	Materiais.....	27
3.2.	Procedimento experimental	27
3.3.	Moagem.....	28
3.4.	Tratamento térmico	29
3.5.	Caracterizações	29
4.	Resultados e discussão.....	32
4.1.	Moagem de alta energia.....	32
4.2.	Analise granulométrica.....	33
4.3.	Difração de raios-X.....	38
4.5.	Análise termogravimétrica.....	46
4.6.	Aspersão térmica	49
4.	Conclusões.....	51
5.	Referências.....	52

Lista de figuras

Figura 1: diferentes opacidades para a óxido de alumínio. Da esquerda para a direita: monocristalina, policristalina densa e policristalina porosa. Fonte: Callister, 2008, pag. 04	12
Figura 2: produção da indústria cerâmica. (retirado de: http://cerameunie.eu/ceramic-industry/statistics/).....	16
Figura 3: célula unitária representativa da estrutura coríndon. Em “a” tem-se uma visão superior da estrutura e “b” uma visão lateral. (retirado de http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st4.html).....	17
Figura 4: polimorfismo do pentóxido de nióbio. Fonte: Nascimento, 2005, pag. 33 ..	19
Figura 5: diagrama de fases binário do sistema óxido de alumínio/pentóxido de nióbio. Fonte: Reimanis, 2006.	20
Figura 6: moinho do tipo SPEX. Retirado de: http://ats-scientific.com/uploads/products/images/Spex-8000M-Mixer-Mill.jpg	22
Figura 7: forças atuantes e movimentação do jarro do moinho planetário representada na seção horizontal. Fonte: Suryanarayana, 2001.	23
Figura 8: comportamento de moagem do moinho tipo atritor. Fonte: SURYANARAYANA, 2001, pag. 18, adaptado.	24
Figura 9: tamanho de grão em função do tempo. Fonte: MILHEIRO, 2006, pag. 14	25
Figura 10: diagrama de fase binário. Fonte: Reimanis, 2006, pag. 5.	Error! Bookmark not defined.
Figura 11: fluxograma representando as etapas do trabalho.	28
Figura 12: em A tem-se a imagem do moinho utilizado e em B tem-se uma imagem mostrando os CMs	29
Figura 13: modelo de tribometro utilizado. Fonte: ASTM G99 – 05, pág. 03.....	31
Figura 14: sistema de interação do material na MAE. Fonte: Takimi, 2004, pág. 36.	32
Figura 15: granulometria óxido de alumínio.	34
Figura 16: distribuição granulométrica do pentóxido de niobio.	35
Figura 17: gráfico mostrando o tamanho médio em função do tempo	36
Figura 18: histogramas das analises realizadas durante as 3 horas de moagem.	37
Figura 19: distribuição bimodal encontrada no material após três horas de moagem.	38

Figura 20: difratogramas das amostra retiras em 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 3 horas.	39
Figura 21: região em destaque do pico mais intenso do difratograma.	40
Figura 22: possível arranjo cristalino formado . Fonte: WANG, 2016, pág. 02	41
Figura 23: difratograma da amostraapós tratamento térmico de três horas.	42
Figura 24: micrografia com magnificação de 2000 vezes.	43
Figura 25: micrografia com magnificação de 500 vezes.	44
Figura 26: EDS da amostra analisada no MEV, região caracterizada pela morfologia esféricas.	45
Figura 27: : EDS da amostra analisada no MEV, na região caracterizada pelos bastonetes.	45
Figura 28: análise termogravimétricas realizadas.	46
Figura 29: coeficiente de atrito em função do tempo de análise.	48
Figura 30: gráfico fazendo uma comparação das escalas de dureza. Retirado de: http://www.cibo.be/en/mohs-knoop-hardness-scale	49
Figura 31: micrografia mostrando a peça de aço com o recobrimento de niobato de alumínio.	50

1. Introdução

As divergências existentes nas diferentes técnicas de obtenção de materiais levam a diferentes propriedades nos materiais, consequentemente, a uma diferente aplicação de um mesmo material. Um exemplo material que pode apresentar diferentes níveis de opacidade é o óxido de alumínio. Se este material for monocrystalino, será transparente; se for policristalino e denso, será translúcido; e se o material for poroso, será opaco (CALLISTER, 2008), como se pode ver na figura 1.

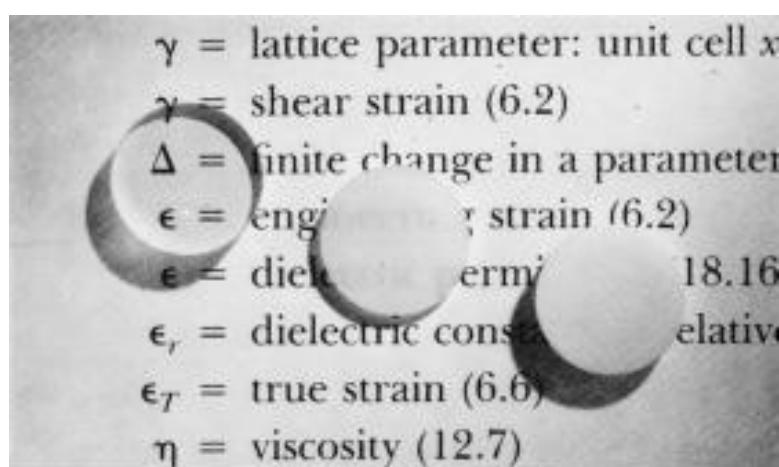


Figura 1: Diferentes opacidades para a óxido de alumínio. Da esquerda para a direita: monocrystalina, policristalina densa e policristalina porosa.

Fonte: Callister, 2008, pag. 04.

No caso citado, possivelmente uma diferente rota de síntese e/ou rota de sinterização levou a essa diferença na estrutura do mesmo material. Porém, não somente esses fatores podem influenciar. Tem-se também as rotas químicas (precursores poliméricos, sol-gel) e as rotas físicas (moagem). A moagem ainda subdivide-se em alguns grupos, abrindo ainda mais a gama de possibilidades.

Este trabalho visa aplicar a rota de moagem de alta energia para obtenção de um sistema cerâmico plausível de aplicação como material para aspersão térmica. Este sistema é composto de óxido de alumínio e pentóxido de nióbio. Para ser convicto na aplicação do material, foi feito um estudo sobre, entre outros assuntos, o tempo de moagem necessário para que o sistema alcance as propriedades desejadas.

O estudo da estrutura e morfologia do material foi feito utilizando técnicas analíticas de modo que se possa entender como a moagem de alta energia influência nos parâmetros finais do material. As etapas de moagem foram sucedidas por uma

sinterização, onde também foram realizados estudos para determinar qual a melhor temperatura e tempo para que ocorresse a obtenção do material desejado.

Além de haver o conceito acadêmico do estudo feito sobre o material, há também um interesse local (nacional) sobre possíveis novas aplicações a do pentóxido de nióbio, devido à grande quantidade de reservas de nióbio no Brasil, porém ainda pouco utilizado em aplicações onde há um custo/benefício alto.

2. Revisão da literatura

Segundo a literatura, os materiais podem se dividir em três grandes grupos: metais, polímeros e cerâmicos. Essa classificação dá-se, principalmente, pelo caráter físico/químico que os constituintes dos grupos apresentam, como exemplo pode-se citar que os materiais cerâmicos, em sua maioria, apresentam ligações predominantemente iônicas, sendo essa uma forte característica desse grupo de materiais. Essa divisão, já há muito tempo conhecida, pode ser utilizada para definir e/ou escolher um material para uma determinada aplicação, seguindo a seleção dos materiais, utilizando a correlação entre a estrutura e propriedade (CALLISTER, 2008).

Além da seleção do material adequado para a aplicação desejada, há também a escolha da metodologia que será aplicada para que o material alcance as propriedades desejadas, obviamente mantendo o escopo já definido no ínicio do projeto. Existem diversas maneiras de obter-se as propriedades e estruturas desejadas em um composto, como sínteses químicas (Sol-Gel, precursores poliméricos), mecânicas (usinagem), mecano-química (moagem), etc. Esses processos, de acordo com Suryanarayana (1999), conseguem com sucesso obter as uma grande gama de propriedades.

Processos mecano-químicos consistem em fazer com que o material a ser processado tenha a ação de alguma força externa. Essa força tem como função levar o material a um estado menos estável (meta estado), podendo ser utilizada a fusão, evaporação, irradiação, entre outros (TURNBULL, 1998). Um dos métodos para obter-se esse estado é a moagem de alta energia, que tem como força externa a deformação plástica causada pela atuação da energia mecânica.

Por ser uma técnica simples, porém eficiente, a moagem de alta energia (MAE), vem sendo aplicada em diversos campos da engenharia, como:

- refinamento do tamanho do grão;
- sínteses de novas fases cristalinas; e
- indução de reações químicas de baixas temperaturas.

2.1. Materiais Cerâmicos

A definição de materiais cerâmicos, segundo Callister (2008), é que materiais cerâmicos são compostos elementos metálicos e não-metálicos, tendo um caráter covalente e inorgânico. Normalmente são compostos que atingem suas propriedades desejadas após o processo de queima do material, disso vem a derivação do nome: *keramikos*, que significa “objeto queimado”.

Materiais cerâmicos são geralmente compostos por pelo menos dois componentes. Essa característica impõe uma das propriedades mais marcantes dessa classe de material: a complexidade estrutural encontrada. Essa composição multi-elementar dá ao material cerâmico uma estrutura cristalina mais elaborada, se comparada a estrutura de materiais metálicos. Para esse trabalho, a composição multi-elementar foi um fator de grande influência nas propriedades do material final, pois foi pressuposto que, utilizando um sistema cerâmico, seria obtido um material com uma característica mais complexa, se comparado aos precursores.

Segundo a etimologia da palavra, materiais cerâmicos passam por um processamento típico dessa classe de material: a queima. Isso deve-se ao fato que os materiais cerâmicos, por possuírem uma elevada fragilidade e se fraturarem com uma deformação baixa ou nula (KINGERY, 2006), precisam desse tratamento térmico para que o material resultante seja coeso. Por isso, tem-se dois grupos principais de processamento de materiais cerâmicos: a mistura das partículas sólidas com um ligante, permitindo que possa ser dado forma ao material, sendo posteriormente calcinado para a retirada de todo material não desejado e formação da estrutura cristalina; e um segundo processamento básico é a fundição do material.

Devido à longevidade do conhecimento nos materiais cerâmicos, existe uma gama de produtos que esse tipo de material pode ser utilizado. Há um entendimento popular de que o material cerâmico é utilizado somente, ou majoritariamente, em cerâmicas para pisos, vasos, pratos e etc. Porém, isso seria somente a parte mais usual, conhecida como cerâmica tradicional (KINGERY, 2006). Ou seja, ainda há uma obliteração por parte da população quanto à aplicabilidade do material cerâmico.

Os materiais cerâmicos são também subdivididos em cerâmicas avançadas, que inclui materiais magnéticos e combustível nuclear. Como se pode ver na figura 2, a distribuição da produção da indústria cerâmica é muito concentrada na parte de

azulejos, porém há mercado para cerâmicas técnicas, abrasivas e refratárias, que são consideradas cerâmicas avançadas.

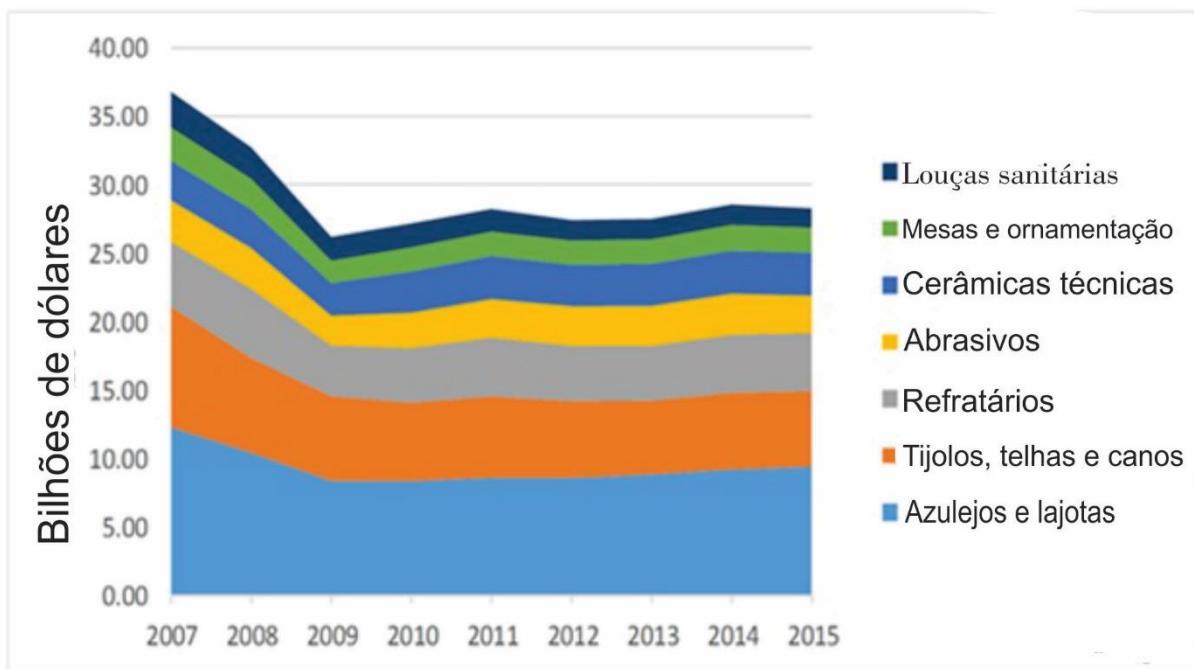


Figura 2: Produção da indústria cerâmica.

Fonte: <http://cerameunie.eu/ceramic-industry/statistics/>

Nesse contexto, pode-se prever que diferentes aplicações para materiais já conhecidos possam vir a contribuir para uma melhora na indústria e/ou pesquisa de novos materiais. Cerâmicas refratárias, como o óxido de alumínio, podem vir a ser aplicados em outros setores já mencionados. O foco desse trabalho é a utilização de um sistema cerâmico possuindo um sistema binário, contendo óxido de alumínio e pentóxido de nióbio.

2.1.1. Óxido de alumínio

Óxido de alumínio ou óxido de alumínio, é um óxido proveniente dos minerais coríndon, diáspora ou gipsita (a diferença entre esses minerais é somente seu nível de hidratação), contudo, a forma mais comum de minério onde encontra-se a óxido de alumínio é a bauxita, que consiste em uma forma com impurezas da gipsita (DAVIS, 2010).

A primeira manufatura de óxido de alumínio foi realizada com sucesso em 1754, por Andreas Sigismund Marggraf, extraíndo de argila natural utilizando ácido sulfúrico.

Depois disso, várias descobertas envolvendo o material ocorreram, até que em 1860 iniciou-se a manufatura do produto, no sul da França.

As principais características da óxido de alumínio são sua dureza, que, em materiais naturais, é menor somente que a do diamante; outra propriedade é a elevada temperatura de fusão (acima de 2000°C), que o torna um excelente material refratário. Essas propriedades são resultantes, em partes, pela estrutura cristalina da óxido de alumínio, do tipo coríndon. Essa estrutura consiste em alumínios com número de valência 3, levando a uma força de ligação de um e meio, requerendo quatro Al⁺³ adjacentes a cada O⁻². Esse arranjo leva a um empacotamento hexagonal dos íons de oxigênio, com os íons de alumínio ocupando os outros sítios octaédricos (KINGERY, 2006).

Na figura 3 pode-se ver uma célula unitária representativa da estrutura tipo coríndon. O óxido de alumínio hexagonal é a forma termodinamicamente estável; porém, graças ao polimorfismo, existem também outros tipos que não são termodinamicamente estáveis, como o óxido de alumínio cúbico, ou também conhecido como γ-alumina.

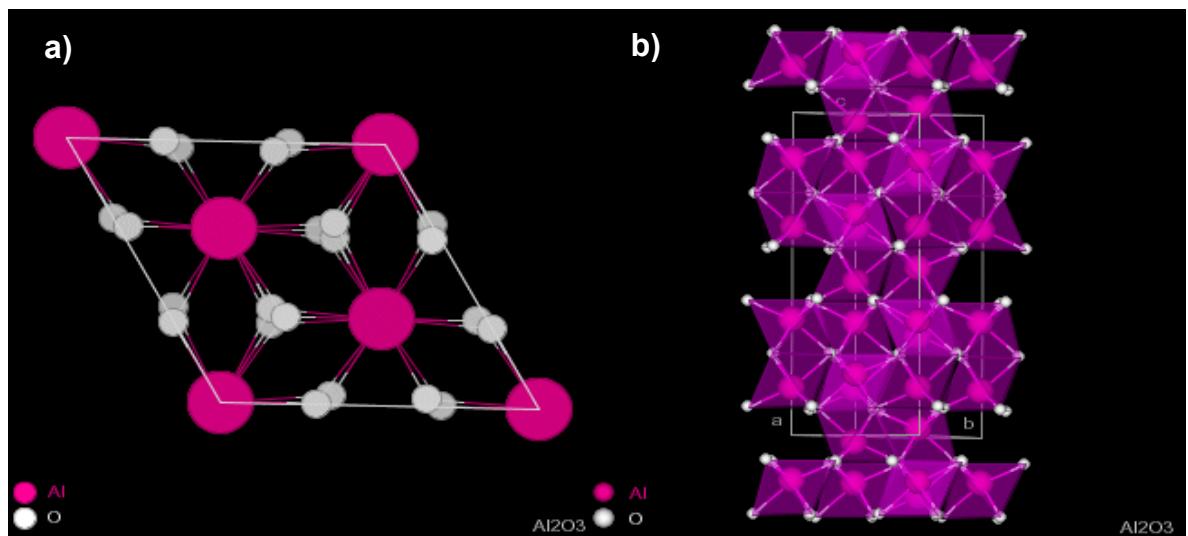


Figura 3: Célula unitária representativa da estrutura coríndon. Em “a” tem-se uma visão superior da estrutura e “b” uma visão lateral.

Fonte: <http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st4.html>)

Dentre as aplicações mais comuns, destaca-se a utilização do óxido de alumínio como material refratário e como material abrasivo. As propriedades dielétricas e propriedades térmicas, como a condutividade e choque térmico, o fazem um excelente material isolante. Já como material abrasivo, o óxido de alumínio

destaca-se pela sua elevada dureza, como pode-se ver na tabela a seguir (CALLISTER, 2008).

Tabela 1: Dureza Knoop de alguns materiais cerâmicos. Fonte: Materials Science and Engineering an Introduction, Callister, Fourth Edition, pag. 405

Material	Dureza Knoop aproximada
Diamante	7000
Carbeto de boro	2800
Carbeto de silicio	2500
Carbeto de tungstenio	2100
Óxido de alumínio	2100
Quartzo	800
Vidro	550

Não obstante, o óxido de alumínio é um material que já é amplamente aplicado na indústria, tendo suas funções já bem estabelecidas, assim como um domínio da técnica de manufatura para obtê-lo em diferentes condições (porosidade, estrutura cristalina). Porém, há investigações que podem ser feitas explorando as características do óxido de alumínio juntamente com outros materiais cerâmicos, formando um sistema binário ou ternário.

2.1.2. Pentóxido de nióbio

Pentóxido de nióbio ou nióbia, é um material cerâmico proveniente do mineral columbita tantalita. O Brasil é o país onde encontra-se a maior reserva desse mineral no mundo, cerca de 98% das reservas mundiais, de acordo com a CPRM (Serviço Geológico do Brasil) e o USGS (U. S. Geological Survey). Apesar de possuir a grande maioria das reservas mundiais, o material é exportado como produto de baixo valor agregado. Há um movimento atual em pesquisa científica focada em produzir produtos para indústrias de tecnologias avançadas, com isso, espera-se que o pentóxido de nióbio passe a ser transformado em produtos de alto valor agregado.

A estrutura cristalina do pentóxido de nióbio possui inúmeros polimorfos,

grande parte baseada em octaedros. Pode-se citar alguns deles, sendo que cada estrutura cristalina fornece propriedades diferentes: T (ortorrômbico); B, H, R (monoclínico com diferentes parâmetros de rede); e M, P (tetragonal) (NICO *et al.*, 2011). Na figura 4 tem-se uma melhor representação das fases do material em relação à temperatura, em Kelvin.

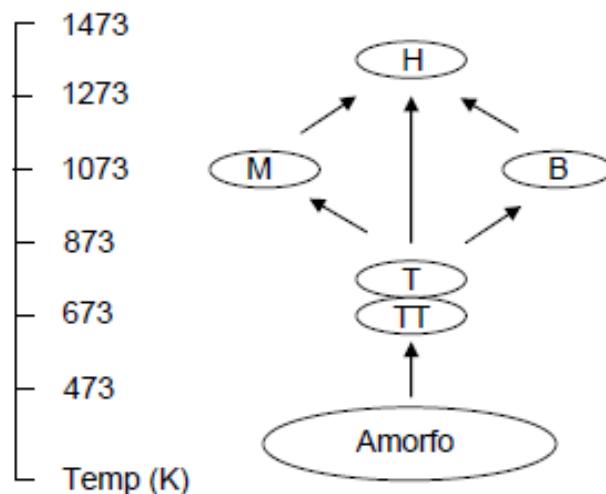


Figura 4: Polimorfismo do pentóxido de nióbio.

Fonte: Nascimento, 2005, pag. 33

Uma das aplicações mais comuns do pentóxido de nióbio é a de catalisador de diversas reações químicas. A variedade de reações que pode ser catalisada pelo material é, em grande parte, graças à sua variedade de estruturas, porém, há também outros fatores, como a mistura de outros óxidos (TANABE, 1993). Essa aplicação como catalisador desencadeou uma linha de pesquisa muito interessante para os óxidos de nióbio: semicondutor em processos catalíticos, um possível substituto para o dióxido de titânio, o semicondutor mais utilizado (LOPES *et al.*, 2015). Outras possíveis aplicações para o pentóxido de nióbio são como revestimentos, ânodo para baterias e capacitores.

2.1.3. Diagrama de fases óxido de alumínio/pentóxido de nióbio

Neste trabalho, com o intuito de obter as propriedades desejadas, utilizou-se um sistema cerâmico binário contendo óxido de alumínio e pentóxido de nióbio. Para tal, foi utilizado como guia desse sistema o diagrama, como pode ser observado na figura 5. Nota-se que existe uma região onde obtém-se uma fase líquida em uma menor temperatura (em torno de 1440°C). Nesse ponto, as concentrações molares de

óxido de alumínio e pentóxido de nióbio são 80 e 20, respectivamente.

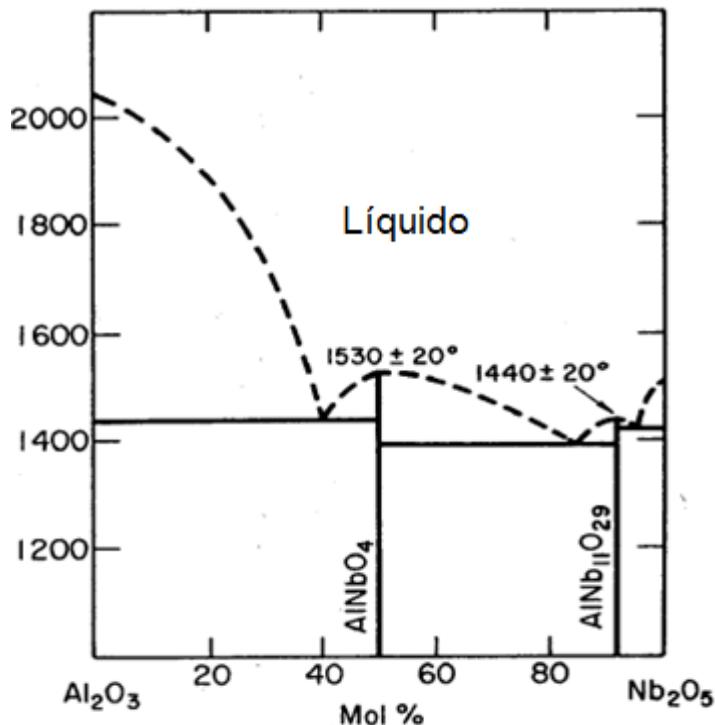


Figura 5: Diagrama de fases binário do sistema óxido de alumínio/pentóxido de nióbio.
Fonte: Reimanis, 2006.

2.2. Moagem de alta energia

Para que haja uma homogeneidade no processo de preparo de sistemas cerâmicos, ou qualquer outro sistema, existe uma grande preocupação em selecionar o processo adequado para que não ocorra variações na mistura. Para tal, em 1966, John Benjamin desenvolveu um processo que detinha os pré-requisitos para promover essa mistura. O processo foi nomeado de *milling*, mas foi patenteado posteriormente com a nomenclatura de *Mechanical Alloying* (SURYANARAYANA, 2001).

Esse processo consistia em utilizar um moinho de alta energia para acarretar as interações entre as matérias primas, não havendo necessidade de utilizar tensoativos, materiais que comumente levam a contaminação do material final. Esse processo levava a uma constante interação das partículas, gerando soldagem e fratura, refinando a estrutura interna do material (TAKIMI, 2004). Atualmente, esse processo é denominado moagem de alta energia (MAE).

Para realizar o procedimento utilizando MAE, é mais comum a utilização de materiais na forma de pó, para facilitar a interação, juntamente com os corpos moedores (CM) e agente de controle de processo (ACP). Esses parâmetros fazem

parte das variáveis do processo, que ainda incluem:

- Tipo de moinho,
- Compartimento de moagem,
- Velocidade e tempo de moagem,
- Razão de cm para pó,
- Tipo, tamanho e distribuição do tamanho dos cm,
- Atmosfera de moagem,
- Temperatura.

Essas variáveis não são completamente independentes, podendo haver uma variação em uma delas caso outra seja mudada. Pode-se exemplificar uma moagem ótima tendo como parâmetros principais a temperatura, o tipo de moinho e CM, porém a razão de CM para pó e a atmosfera de moagem ainda podem interferir (SURYANARAYANA, 2001).

2.2.1. Tipos de moinho

Existe uma grande variedade de moinhos utilizados na MAE. Dependendo do tipo de aplicação, há um tipo específico de moinho a ser utilizado. Um dos parâmetros que pode-se levar em consideração é a quantidade de material a ser preparado. Como vê-se na tabela 2, há uma pré-definição da quantidade que cada moinho pode suportar.

Tabela 2: Capacidade típica dos moinhos.

Tipo de moinho	Quantidade de amostra
Moinho de bolas	Até 2x20g
Moinho planetário	Até 4x250g
Moinho atritor	0,5 – 100kg

Fonte: Suryanarayana, 2001, adaptado.

2.2.1.1. Moinhos vibratórios

Também conhecidos como SPEX, são moinhos comumente empregados em laboratórios, utilizados para fazer a cominuição de pequenas quantidades de matéria (10 a 20g). Nesse tipo de moinho, o material é colocado no jarro de moagem juntamente com os CMs. O movimento que o jarro moedor faz assemelha-se ao número oito, envolvendo um ciclo nas três dimensões. Graças a uma amplitude e velocidade alta, há uma elevada energia de impacto envolvendo os CMs, o material e o jarro (TAKIMI, 2004). Na figura 6 pode-se ver um exemplo do moinho.

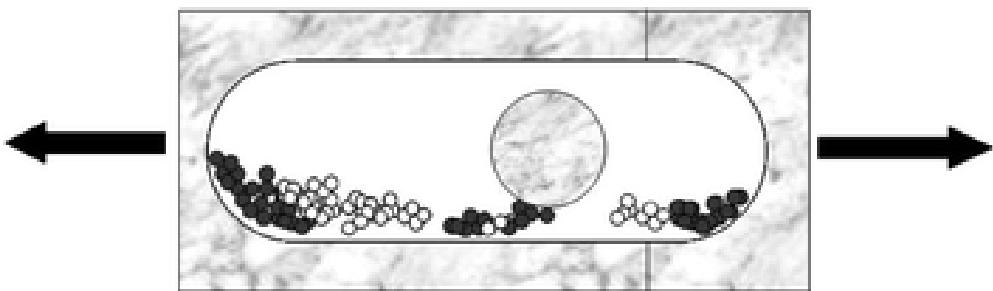


Figura 6: Moinho do tipo SPEX.

Fonte: Garay, 2006

2.2.1.2. Moinho planetário

Possui essa nomenclatura devido ao movimento realizado pelo jarro do moinho: translação e rotação, similar aos planetas. A translação, feita por um disco suporte, e rotação, feita pelo jarro, fazem com que ocorra uma interação entre o próprio material e entre o material e as paredes do jarro, como se pode ver na figura 7. As movimentações do jarro e do disco suporte, por serem em direção opostas, fazem com que o material escorra pelas paredes do jarro, sendo cominuidas pela ação do atrito e também pelos CMs que estão em movimentos livres no jarro. Essa mecânica, apesar de complexa, é considerada de baixa energia se comparada ao moinho vibratório.

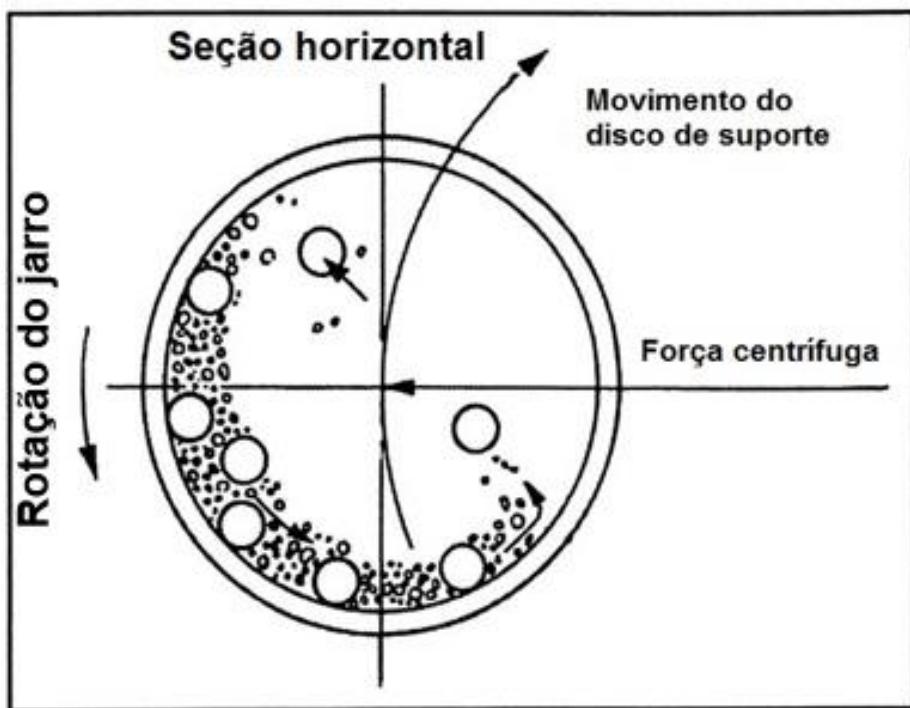


Figura 7: Forças atuantes e movimentação do jarro do moinho planetário representada na seção horizontal.

Fonte: Suryanarayana, 2001. Pag. 16.

2.2.1.3. Moinho atritor

Desenvolvido inicialmente por Andrew Szegvari, o moinho atritor era utilizado para moagem de enxofre, o qual era posteriormente adicionado a uma fase líquida de borracha para o processo de vulcanização (TAKIMI, 2004). Ele possui um compartimento vertical ou horizontal, com um eixo central com hastes ao longo do mesmo. Seu acionamento ocorre fazendo com que o eixo central movimente-se, movendo os CMs e gerando a interação do material a ser moído.

A movimentação dos CMs dentro do compartimento de moagem é que promove a redução do tamanho de partícula, através do choque e atrito que ocorre com a parede do compartimento. Há também a redução do tamanho do cristalito em sínteses de materiais nanoestruturados.

Podendo ser comparado ao moinho de bolas pelas suas características, a grande diferenciação é quanto ao poder de moagem: no moinho de bolas, após certas velocidades, a força centrífuga é maior que a força da gravidade, fazendo os CMs ficarem grudados na parede do compartimento de moagem. No moinho atritor, uma

forma de contornar esse problema é um controle preciso sobre a posição das hastes no eixo principal. Esse posicionamento é relativado para que cada uma das hastes, individualmente, energize o material, causando sua cominuição (SURYANARAYANA, 2001). Na figura 7 tem-se um compartimento de moagem típico utilizado no moinho atritor.

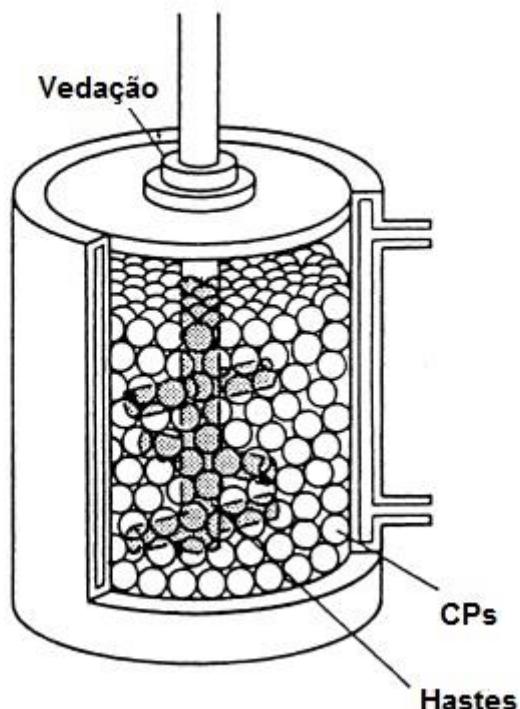


Figura 8: Compartimento de moagem do moinho tipo atritor.
Fonte: SURYANARAYANA, 2001, pag. 18, adaptado.

2.2.2. Compartimento de moagem

Sua importância está diretamente relacionada com a moagem e a interação que ocorre durante a mesma. Como há um contato direto, e muitas vezes um impacto com grandes forças envolvidas, o material do compartimento pode se deteriorar pelo poder abrasivo do material ou pela energia envolvida no processo. Se houver uma diferença entre o material do recipiente e o material a ser moído, poderá ocorrer a contaminação. Contudo, mesmo que ambos os materiais sejam o mesmo, ainda existe a possibilidade de ocorrer um desequilíbrio químico (SURYANARAYANA, 2001). Alguns materiais são mais comuns para a composição do compartimento, como o WC-Co, aço temperado, aço inoxidável.

2.2.3. Velocidade e tempo de moagem

Muitas vezes há um engano em achar que quanto maior a velocidade de moagem, mais eficiente a mesma será. Contudo, há alguns pontos a serem discorridos antes de haver um aumento na velocidade. Como citado acima, a partir de uma velocidade, o moinho de bolas começa a perder eficiência devido ao aumento da força centrífuga, sendo maior que a força gravitacional.

Outro problema que pode ser gerado é o aumento da temperatura. Em alguns casos é benéfico, ajudando na difusão. Mas em alguns casos pode levar a contaminação ou modificar a forma como a reação deveria ocorrer no moinho.

O tempo é um dos parâmetros mais importantes no processo de moagem: é ele que define quando há um processo adequado e eficiente de moagem. Como pode-se ver na figura 9, há um ponto ótimo onde já se obtém grande parte da diminuição do tamanho de grão, onde a partir desse ponto perde-se muita eficiência.

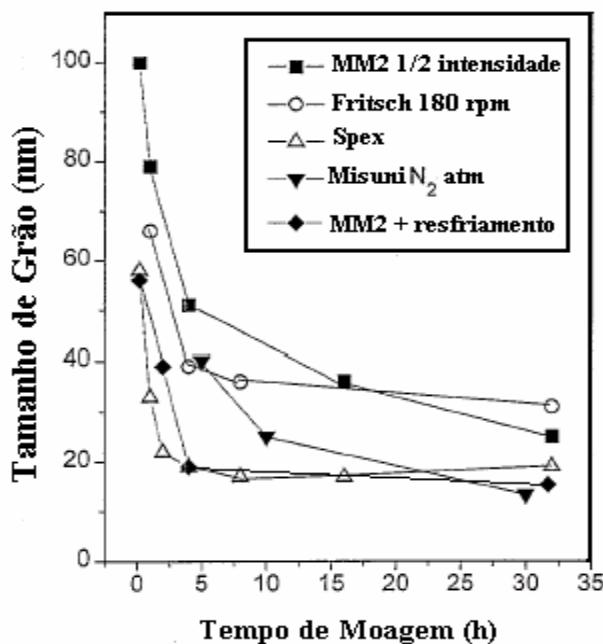


Figura 9: Tamanho de grão em função do tempo.

Fonte: MILHEIRO, 2006, pag. 14

2.2.4. Razão CM para pó e distribuição de tamanho dos CMs

Razão CM/pó, algumas vezes citada (BPR, *ball to powder ratio*, em inglês), é uma variável de bastante importância no processo. Há pesquisas utilizando diversas BPR, desde variações pequenas (1:1) ou um elevado índice de CM (220:1). Em termos gerais, é utilizado a proporção de 10:1 para moinhos de baixa capacidade, como o vibratório, e para moinhos de alta capacidade pode-se utilizar um BPR de até 100:1.

O valor do BPR influencia diretamente no tempo necessário para que haja a formação da fase desejada e também para a redução do tamanho de partícula. Isso se deve ao fato que quanto maior o valor, existe uma maior concentração de CMs no compartimento de moagem, aumentando a quantidade de colisões que ocorrem, consequentemente aumentando a energia geral do sistema.

Na distribuição de tamanho dos CMs, havendo uma distribuição de tamanhos haverá uma maior probabilidade de ocorrerem colisões entre os CMs e o material a ser moído e também com a parede do compartimento de moagem.

3. Metodologia

3.1. Materiais

Para o sistema cerâmico escolhido, partiu-se de duas matérias primas: o pentóxido de nióbio (concedido pela CBMM) e o óxido de alumínio (concedido pela Alcoa). A escolha dos materiais deu-se pelas características apresentadas usualmente por ambos os óxidos: o óxido de alumínio por possuir uma elevada dureza (DAVIS, 2010) e o pentóxido de nióbio por apresentar características de proteção contra a corrosão em ambientes agressivos (MARIANO, 2008; JIANG et al, 2010).

Esperou-se que, utilizando esse sistema, pudesse ocorrer a interação entre ambos os óxidos formando uma terceira fase: o niobato de alumínio. Para definirmos as concentrações de cada material e também a qual temperatura seria realizada a sínterização, seguimos o diagrama de fase binário Al_2O_3 e Nb_2O_5 , como mostra a figura 5.

De acordo com o diagrama, utilizou-se uma proporção molar de 80/20 de óxido de alumínio para pentóxido de nióbio. Foi escolhida essa proporção por ter um ponto onde, na temperatura em torno de 1440°C, tem-se a formação de uma fase líquida, o que ajudaria para a posterior sinterização. Houve também uma preocupação em tentar acarretar uma formação de AlNbO_4 , o que ocorria nesse intervalo supracitado.

3.2. Procedimento experimental

O procedimento para a preparação do material consiste em algumas etapas: moagem de alta energia, tratamento térmico, moagem por moinho de bolas, classificação granulométrica e sinterização. O fluxograma na imagem a seguir resume as etapas seguidas para a realização do trabalho.

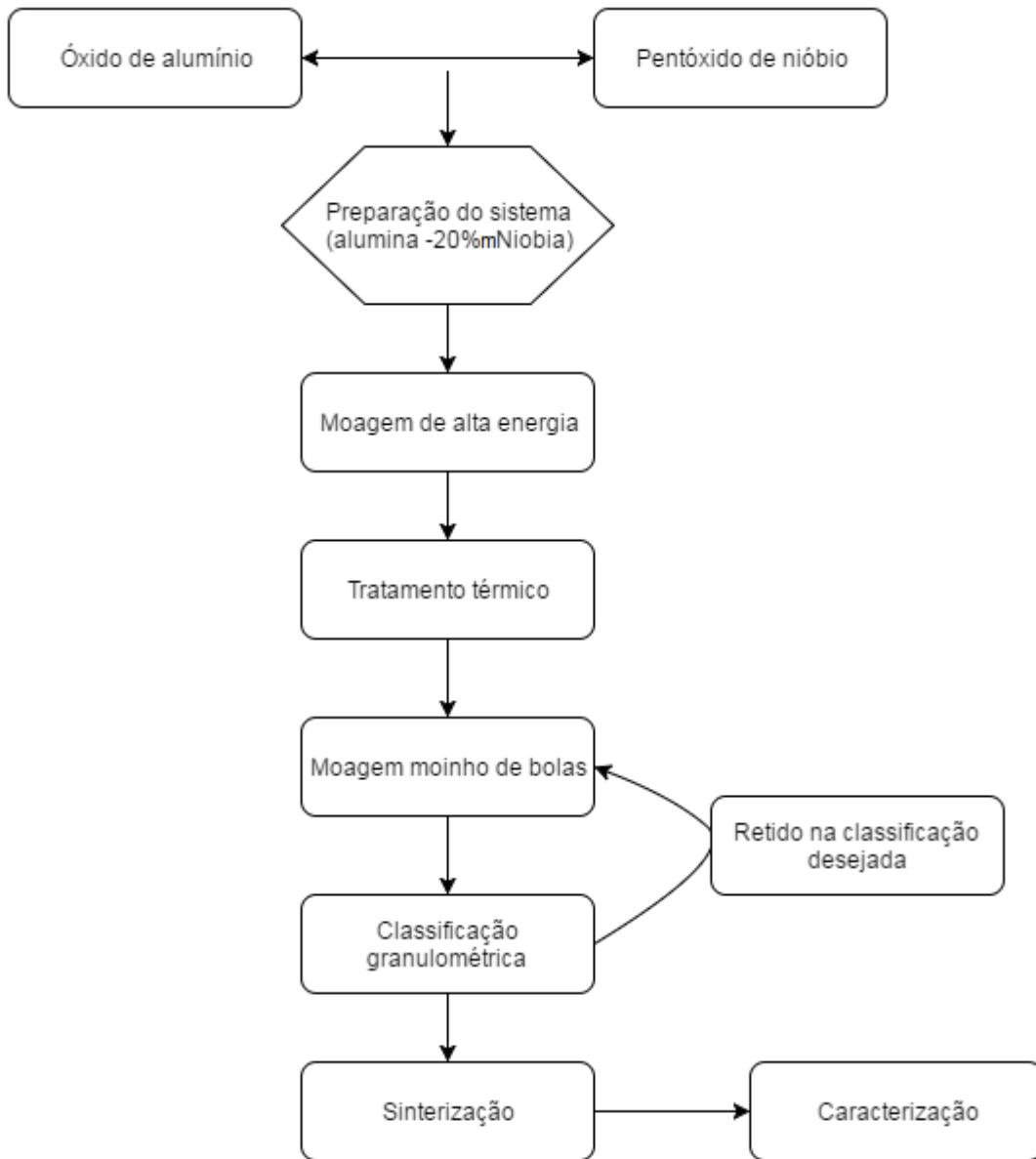


Figura 10: Fluxograma representando as etapas do trabalho.

3.3. Moagem

Para que a interação entre os precursores ocorresse, utilizou-se um moinho de alta energia do tipo atritor (Netzsch, PE075) (figura 11a). Como CMs utilizou-se esferas de zirconia com diâmetro de 1 mm (figura 11b). O agente controlador de processo (ACP) utilizado foi o álcool etílico. A BPR foi de 10:1, seguindo as pré-definições para moinhos do tipo atritor. O tempo de moagem foi definido após alguns testes realizados.

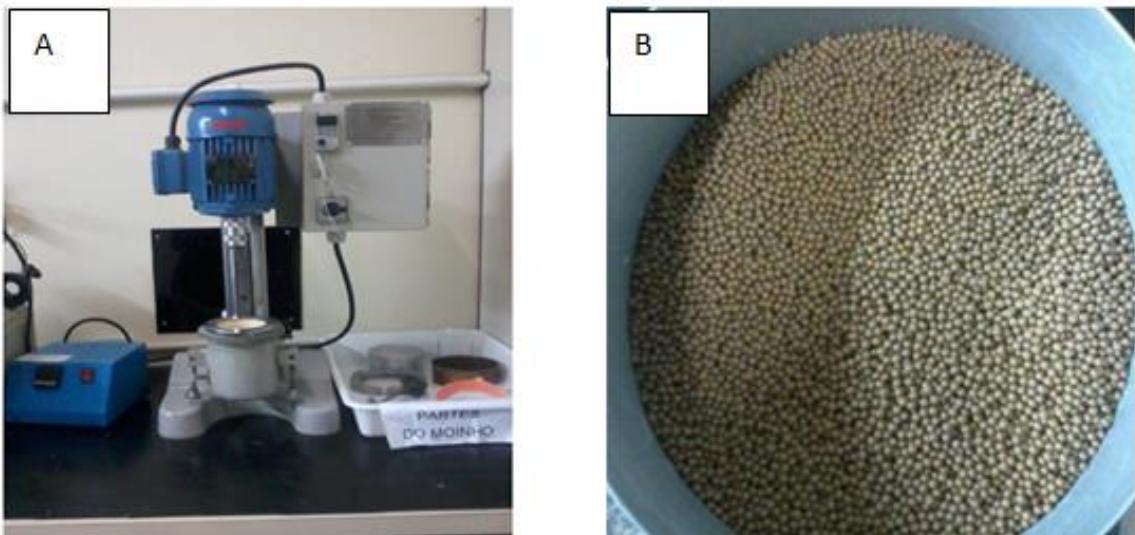


Figura11: Em A tem-se a imagem do moinho utilizado e em B tem-se uma imagem mostrando os CMs

3.4. Tratamento térmico

O material após moído e devidamente separado de acordo com sua granulometria, foi submetido a um processo de queima para promover a mudança de fase. Para esse procedimento, utilizou-se um forno tipo micro-ondas (FE-1700 Inti), em temperaturas de 1440°C, por três horas, utilizando duas rampas de aquecimento: a primeira, até 1000°C, de 15°C/min e uma segunda de 5°C/min até 1440°C.

3.5. Caracterizações

Para a caracterização do material final, como indicado no fluxograma, utilizou-se análise termogravimétrica (TG-DTA), difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise granulométrica através da difração de laser (CILAS), microdureza Knoop e análise tribológica (*ball-on-disk*). As análises foram realizadas em parte (DRX, MEV, CILAS) na Universidade Federal de Pelotas, no curso de engenharia de materiais, e na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no LACER e LATRIB.

Na análise termogravimétrica, obteve-se o comportamento do material em elevadas temperaturas, condição que confere uma garantia de sua estabilidade térmica. Foi realizada a análise em um equipamento da marca Q600, da TA Instruments. A importância das análises térmicas encontra-se na possibilidade de medição nas mudanças das propriedades do material em função de uma variação de

temperatura. (NASCIMENTO, 2005)

Na análise de difração de raios-X, realizada em um equipamento XRD-6000 Shimadzu, utilizando um passo de análise de 2° por minuto, com radiação de Cu-ka. Para essa análise os pós estavam peneirados e uniforme, condição ideal para uma análise confiável. Através dela, foi possível determinar a fase presente no material, realizando um comparativo com as fichas cristalográficas presentes na base de dados do programa.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um equipamento Shimadzu, modelo SSX-550, afim de determinar a morfologia em que o sistema cerâmico encontra-se. Também utilizou-se o EDS (espectroscopia de raios-X por dispersão em energia) acoplado ao equipamento.

A análise granulométrica foi empregada durante todo o processamento do material, pois após cada intervalo de moagem a granulometria era analisada para determinar se já estava no tamanho adequado para a possível aplicação encontrada. O equipamento utilizado foi um CILAS modelo 1064.

Finalmente, as análises de microdureza Knoop e tribológicas foram feitas tendo em vista uma possível aplicação do material: revestimento utilizando aspersão térmica. O tribômetro utilizado foi um do modelo *ball-on-disk*, projetado para coletar dados simultâneos, como força, torque e atrito. Esse modelo consiste em uma base rotacional (disco do material a ser estudado) e uma esfera estática sob uma força N. A figura 12 apresenta um modelo básico os componentes do equipamento, onde R é o raio de movimentação, d é o diâmetro da bola, F é a força aplicada, D é o diâmetro do disco e W é a velocidade angular.

Após todas as análises realizadas, o material foi aspergido utilizando a metodologia HVOF, tipo de aspersão própria para materiais onde não há uma tenacidade elevada.

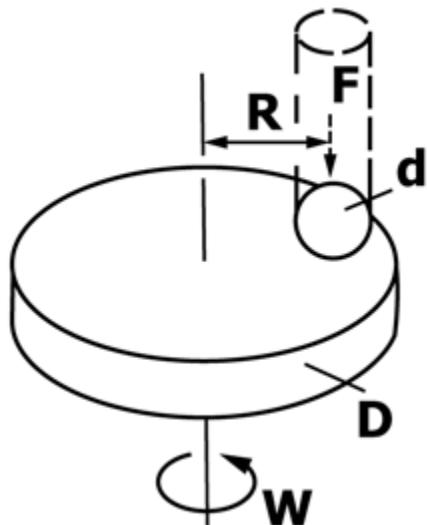


Figura 12: Modelo de tribometro utilizado.

Fonte: ASTM G99 – 05, pág. 03

Para os cálculos tribológicos que foram realizados, as amostras foram pesadas antes e depois da análise, podendo assim realizar o cálculo de volume total desgastado, seguindo a ASTM G99-05. Já para os coeficientes de desgaste foram utilizadas as seguintes fórmulas: $k_e = \frac{Q_e}{S*F}$, $k_d = \frac{Q_d}{S*F}$ e $k_t = \frac{Q_t}{S*F}$, onde os k_b , k_d e k_t são os coeficientes de desgaste para a esfera, disco e total, respectivamente, Q é o volume total de material perdido, S é a distância total do ensaio e F é a força aplicada. Na tabela a seguir vê-se os valores utilizados para o ensaio. Os valores dos coeficientes foram calculados segundo Jones et al (2001).

Tabela 3: Condições utilizadas no teste tribológico.

Parâmetros	Valor
Velocidade	0,05 m/s
Carga	5N
Raio	3mm
Esfera	Óxido de alumínio
Distância total	1000m

4. Resultados e discussão

Conforme a metodologia citada, os seguintes dados foram obtidos e então foi possível determinar as melhores condições para a moagem do sistema cerâmico proposto. Todo o procedimento foi realizado para que a amostra final pudesse ser caracterizada de forma adequada. A única análise realizada no durante o processamento foi a granulométrica, afim de determinar em quais situações seriam as ideais para o material.

4.1. Moagem de alta energia

A etapa de MAE foi extremamente importante para o trabalho, pois foi nela que ocorreu a interação entre as duas matérias primas para que pudesse gerar uma terceira fase no sistema cerâmico, e também possibilitou o processamento do material em uma granulometria adequada. Essa interação ocorre de acordo com o sistema mostrado na figura 13.

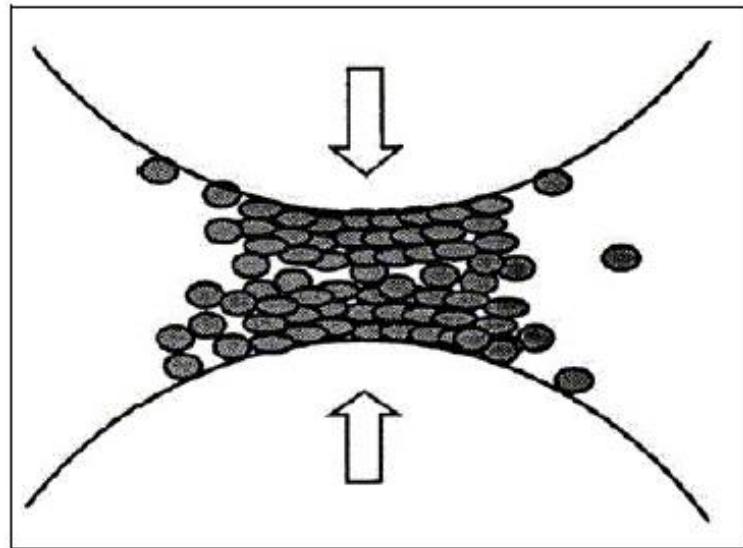


Figura 13: Sistema de interação do material na MAE.
Fonte: Takimi, 2004, pág. 36.

No sistema utilizado, como tem-se duas fases frágeis, ambas são fragmentadas e seus tamanho de partícula reduzidos, devido ao movimento contínuo do moinho e dos CMs. A utilização e um ACP auxilia na cominuição das partículas, pois não há formação das chamadas “zonas mortas”, regiões onde os CMs e o material não estão

sendo devidamente moídos. Segundo Wang (1994), há também uma velocidade mínima onde não ocorre a formação dessas zonas.

Outro parâmetro a ser considerado na moagem é a quantidade de material a ser moída. Sabendo que a quantidade mínima e máxima para moagem era de 0,5 L e 3 L, respectivamente, utilizou-se 100g de material e 1 L de ACP. Nessas quantidades não obteve-se restrição de movimento, permitindo que todo material adquirisse energia necessária para que ocorresse a diminuição do seu tamanho e partícula.

4.2. Analise granulométrica

Para o processamento do material, foram definidos limites de moagem para que se pudesse controlar o tamanho de partícula com o decorrer do tempo. Essa metodologia foi aplicada para definir-se qual seria o tempo ótimo de moagem, para que as etapas seguintes pudessem ser realizadas sem maiores problemas.

Inicialmente, verificou-se a distribuição granulométrica das matérias primas precursoras. Isso foi feito para que pudesse ocorrer uma avaliação mais precisa quanto a eficiência da moagem, estimar um tempo de moagem e poder avaliar a relação da distribuição granulométrica após o tempo de moagem definido. As figuras 14 e 15 mostram essa distribuição do óxido de alumínio e pentóxido de nióbio em seus

estados sem tratamento.

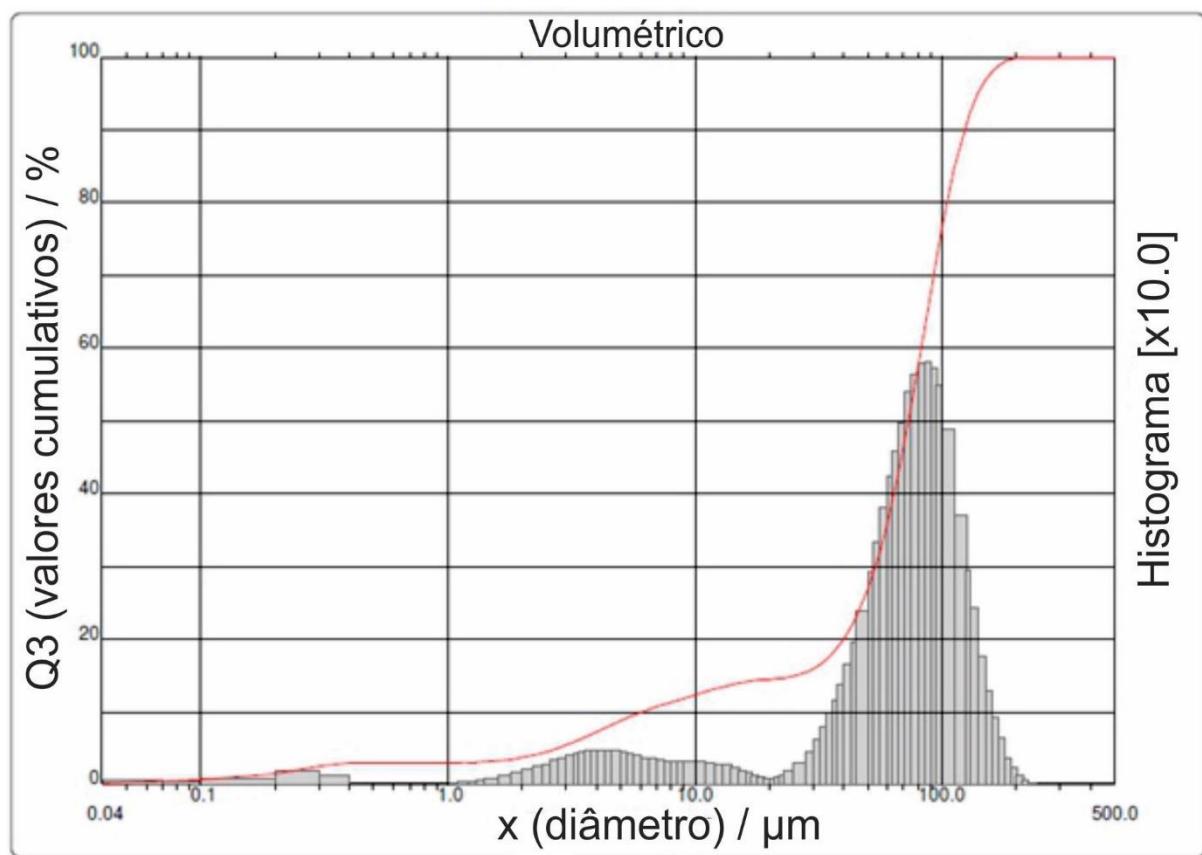


Figura 14: Granulometria do óxido de alumínio.

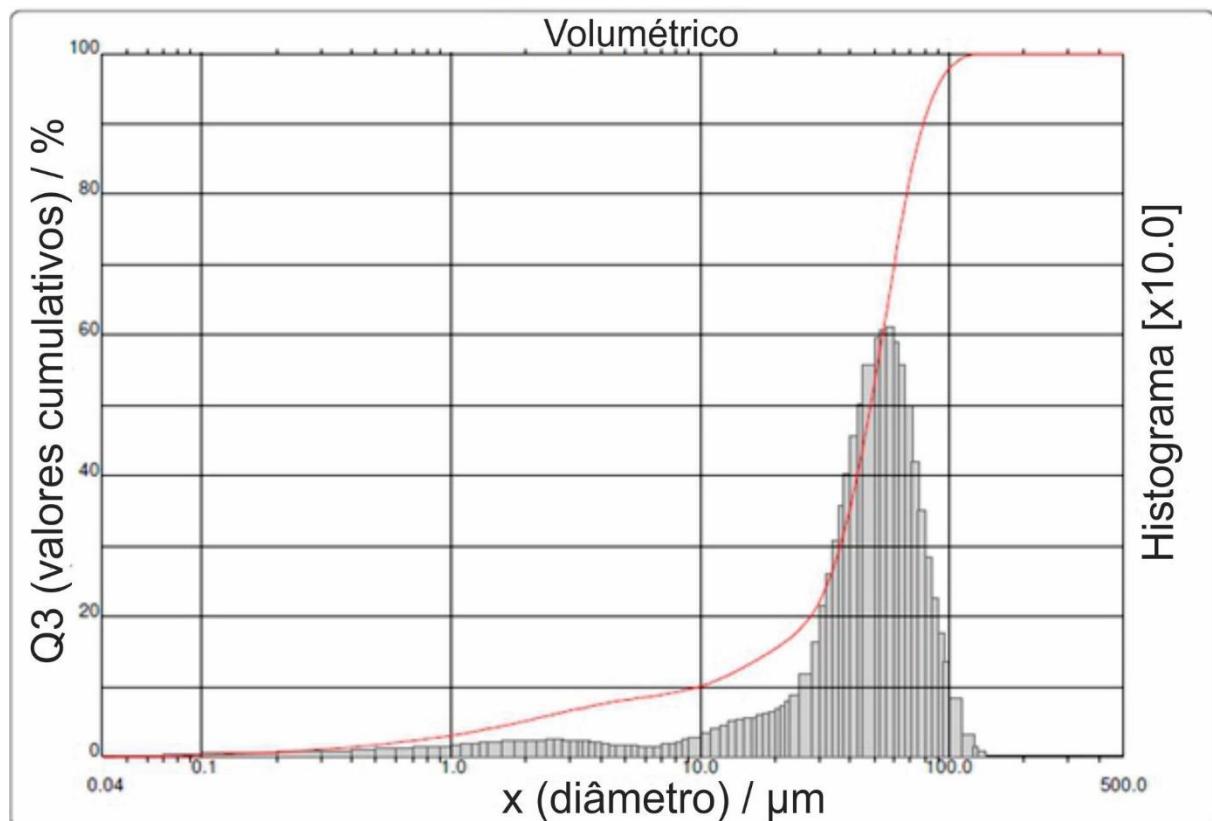


Figura 15: Distribuição granulométrica do pentóxido de niobio.

Primeiramente o material foi preparado e colocado no moinho atritor em uma taxa de velocidade pré definida e foram retiradas alíquotas do material a cada trinta minutos para análise granulométrica. Essas análises permitiram quantificar a taxa de diminuição do tamanho médio de partícula. Como pode-se ver na figura 16, a distribuição granulométrica estabilizou-se depois de aproximadamente 80 minutos de moagem, sendo baixo ou baixíssimo a eficiência após esse tempo.

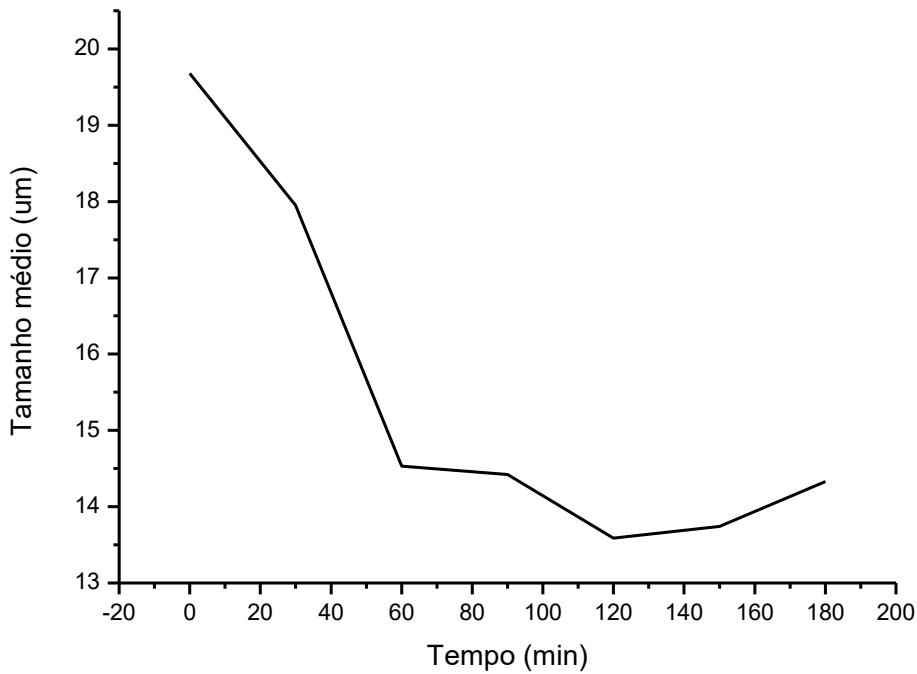


Figura 16: Gráfico mostrando o tamanho médio em função do tempo

Tem-se como fator agravante que, para a possível aplicação como revestimento, o tamanho de partícula médio do material deve-se encontrar nesse patamar. Devido a isso, e também à formação de uma nova fase que era desejada, utilizou-se o tempo de 3 horas de moagem. Na tabela 4 pode-se ver a evolução dos tamanhos médios assim como as frações encontradas no intervalo estatístico. Na figura 17 também fica evidenciado a falta de eficiência de moagem após as duas horas.

Tabela 4: Variação dos tamanhos de partícula com o tempo de moagem.

Tempo (min)	Tamanho médio (μm)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
0	19,68	1,36	17,07	43,1
30	17,95	1,14	14,61	40,6
60	14,53	1,06	12,24	31,9
90	14,42	1,01	11,64	32,5
120	13,59	0,91	10,57	31,5
150	13,74	0,99	11,35	30,6
180	14,33	0,96	10,84	34,2

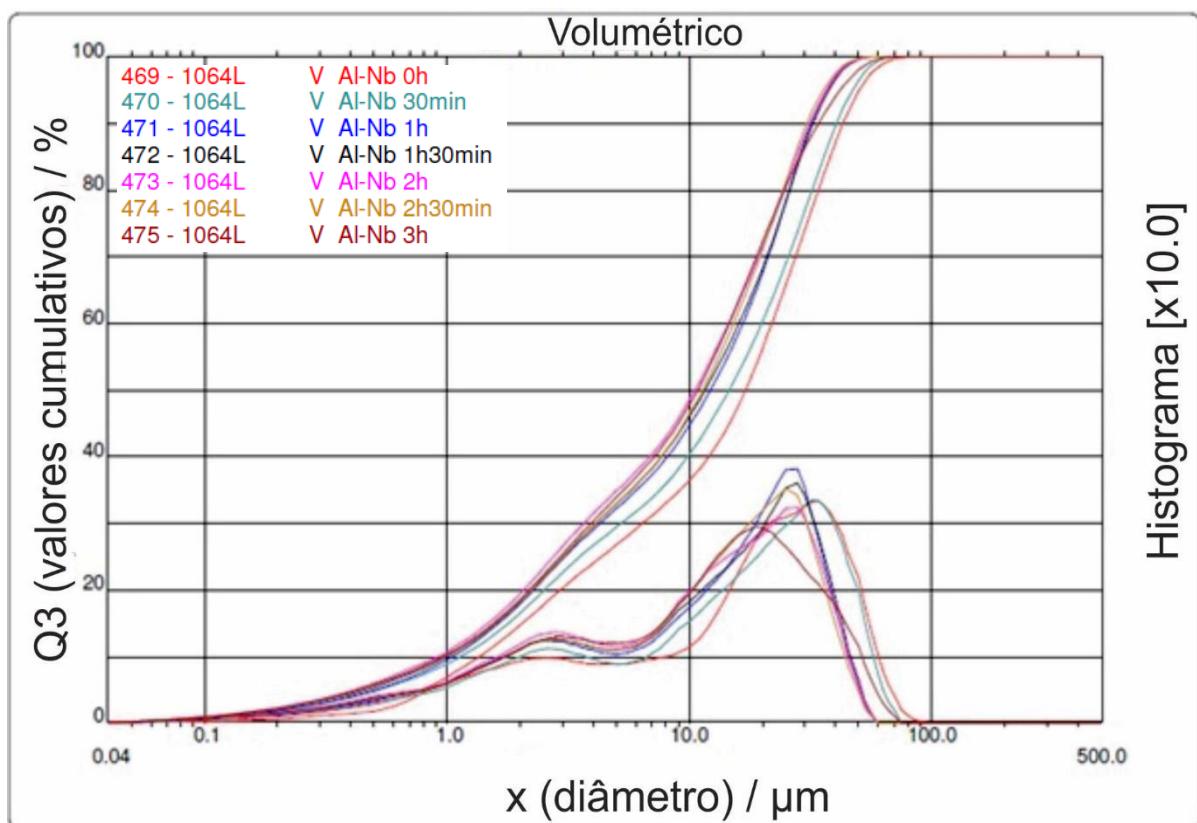


Figura 17: Histogramas das análises realizadas durante as 3 horas de moagem.

Uma característica que pode ser observada no material é que, devido a diferença de granulometria das matérias primas, nota-se uma diferença na morfologia das partículas nas micrografias utilizando MEV. Na figura 18 vê-se essa diferença, pois a distribuição no histograma não é unimodal, e sim bimodal.

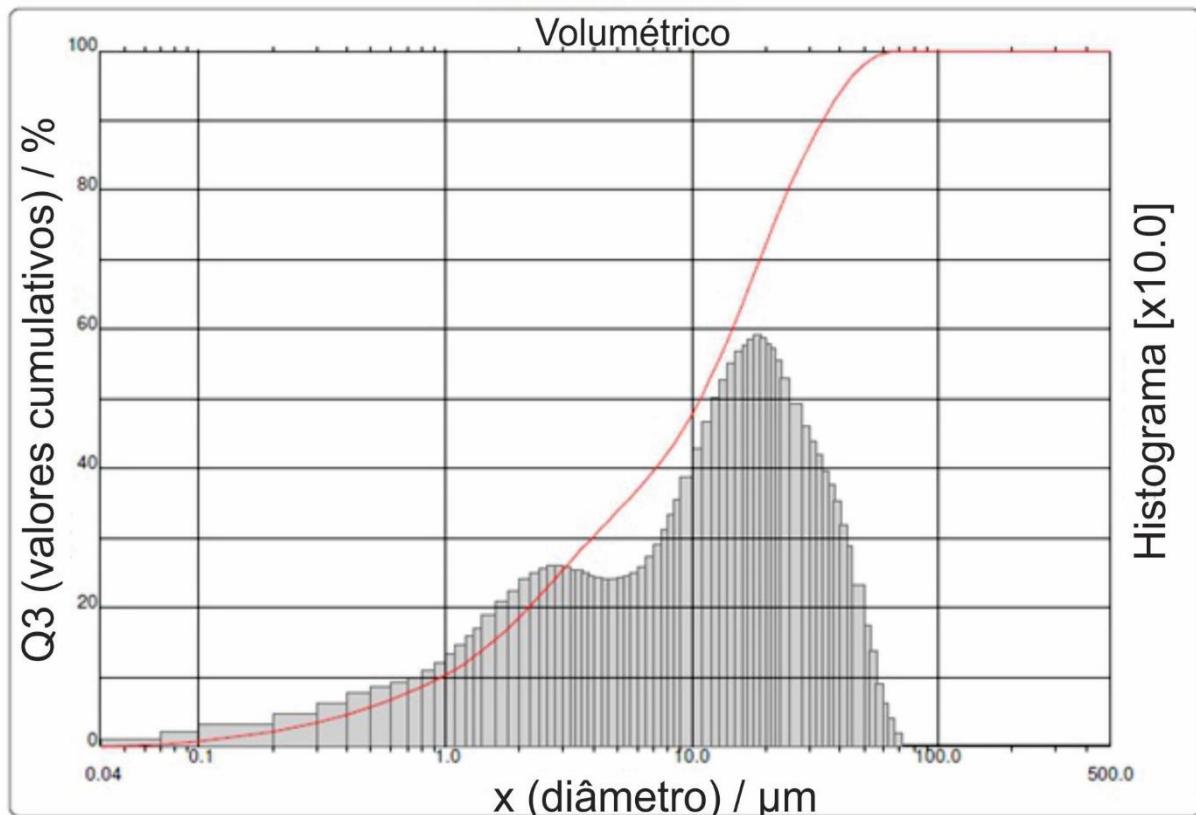


Figura 18: Distribuição bimodal encontrada no material após três horas de moagem.

4.3. Difração de raios-X

Após a determinação do tempo de moagem, o material foi submetido ao processo de sinterização. Para a determinação do tempo necessário em forno, foram feitas quatro análises distintas, sendo a variável o tempo total. Utilizou-se então os tempos de 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 3 horas. Na figura 19 pode-se ver os difratogramas das quatro variações feitas.

Os diferentes tempos utilizados mostram que o material tornou-se mais cristalino, como já esperado que ocorresse. Esse fenômeno é caracterizado pelo estreitamento dos picos e com o aumento de sua intensidade. Porém, um fator importante foi o tempo total de sinterização necessário para que o material atingisse um grau mais elevado de cristalinidade.

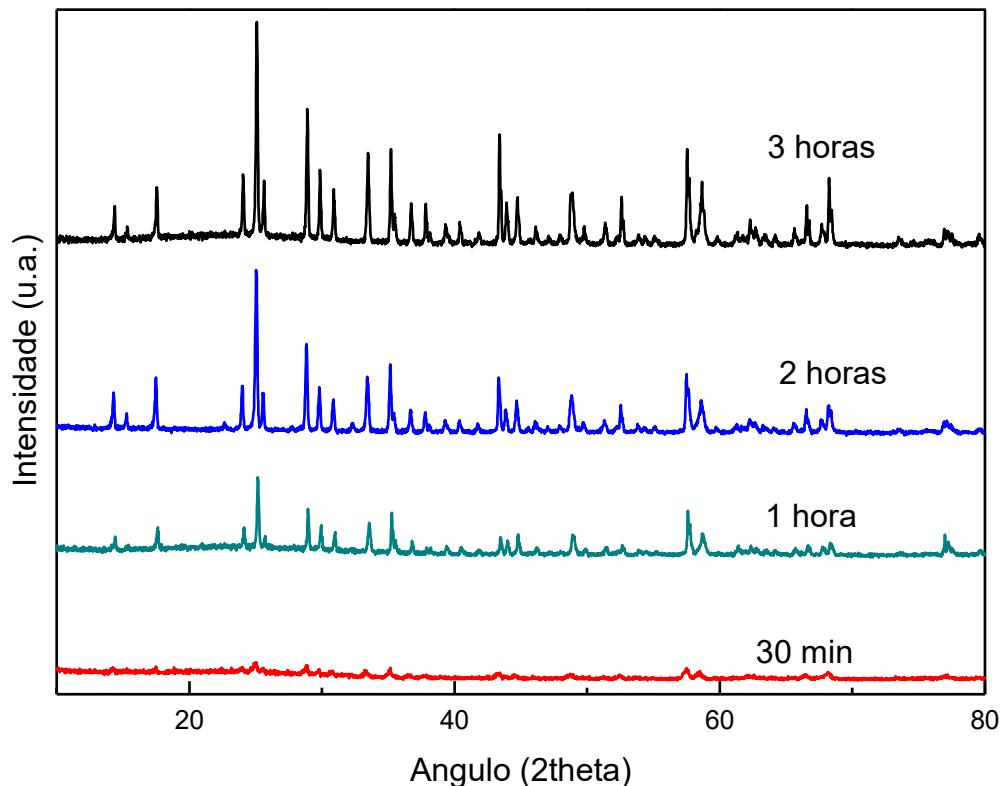


Figura 19: Difratogramas das amostra retiradas em 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 3 horas.

Na figura 20 se tem uma visão ampliada da evolução da cristalinidade do material. A região demonstrada em destaque, próximo a região do pico de maior intensidade, mostra que após três horas há uma elevada cristalinidade. Não obstante, de acordo com a Equação de Schereer (TAKIMI, 2004), tem-se também um cristalito de tamanho maior. Isso pode ser explicado pela correlação da largura a meia altura e a espessura do cristal. Com isso, quanto mais estreito for o pico, maior o tamanho do cristalito.

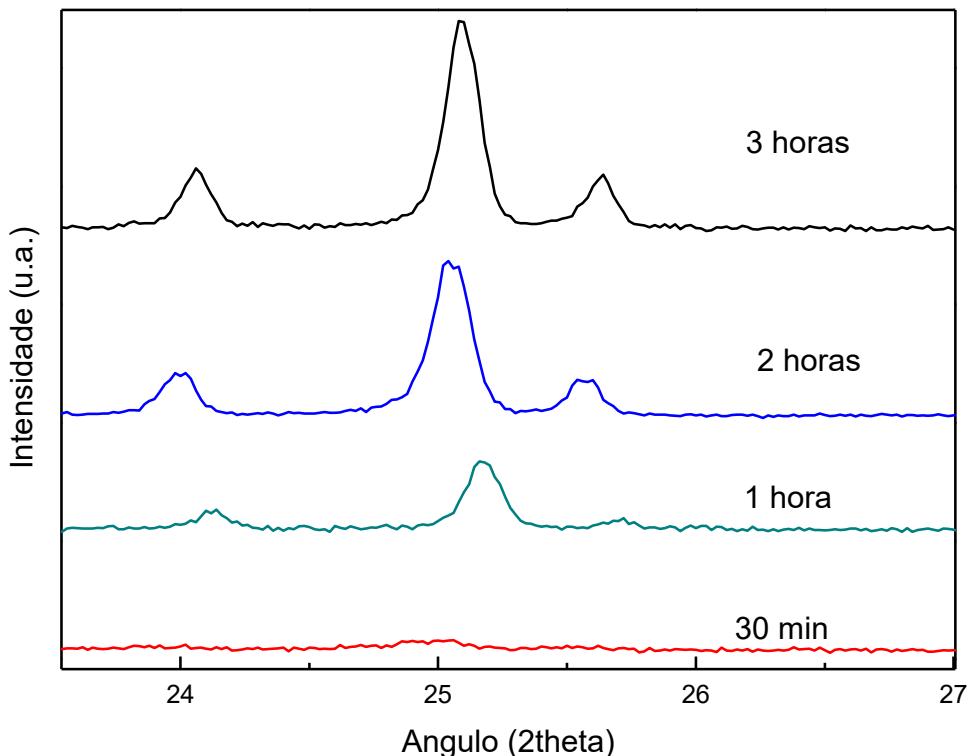


Figura 20: Região em destaque do pico mais intenso do difratograma.

Após o tratamento térmico realizado por três horas no material, foi feita uma análise no difratograma para correlacionar as fases encontradas com as fichas cristalográficas de a base de dados JCPDS-ICDD 2002 para ter-se uma definição da estrutura que estava sendo formada durante o processamento do material. Foi esperado que, após a moagem, ocorresse a interação entre o óxido de alumínio e o pentóxido de nióbio. Na figura 21 podemos ver o possível arranjo cristalino formado após o processamento final do material. Uma das explicações para a formação dessa estrutura é que a temperatura utilizada (1140°C) é bem acima da temperatura de Tamman para a fase do óxido de nióbio (620°C), por isso pode ter ocorrido a difusão dos átomos de nióbio na matriz de óxido de alumínio, formando pequenos cristalininos (NASCIMENTO, 2005).

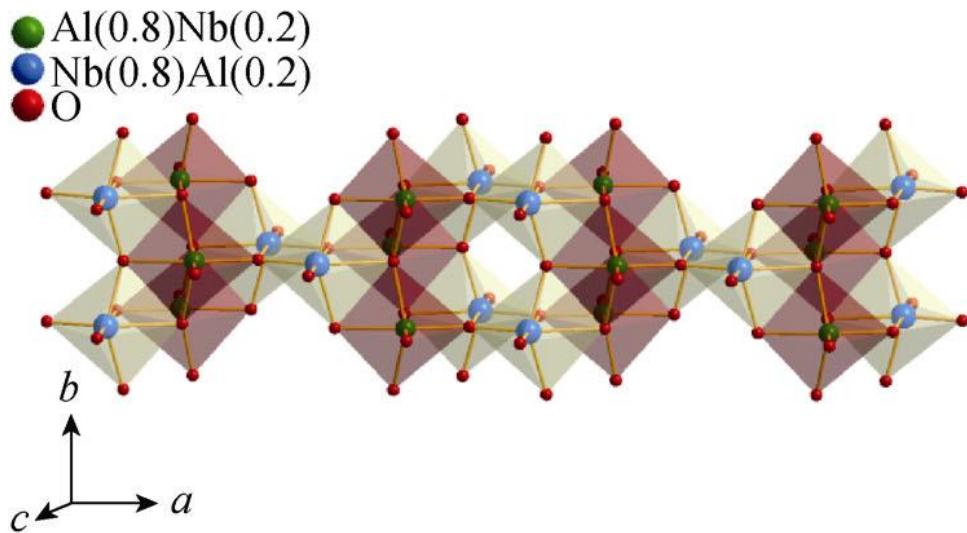


Figura 21: Possível arranjo cristalino formado .
Fonte: WANG, 2016, pág. 02

Com a análise através do banco de dados obteve-se uma possível ficha cristalográfica que fosse compatível com o difratograma apresentado, sendo localizada como a JCPDS 41-0347. Os principais parâmetros de célula sendo $a=11,922$, $b=3,734$, $c=6,498$ e $\beta=103,63$. O difratograma característico dessa ficha apresenta o pico mais intenso em $25,029^\circ$, já o material obtido tem o seu maior pico em $25,05^\circ$. Na figura 23 podemos ver o difratograma da amostra após o tratamento térmico, apresentando os picos típicos da ficha supracitada.

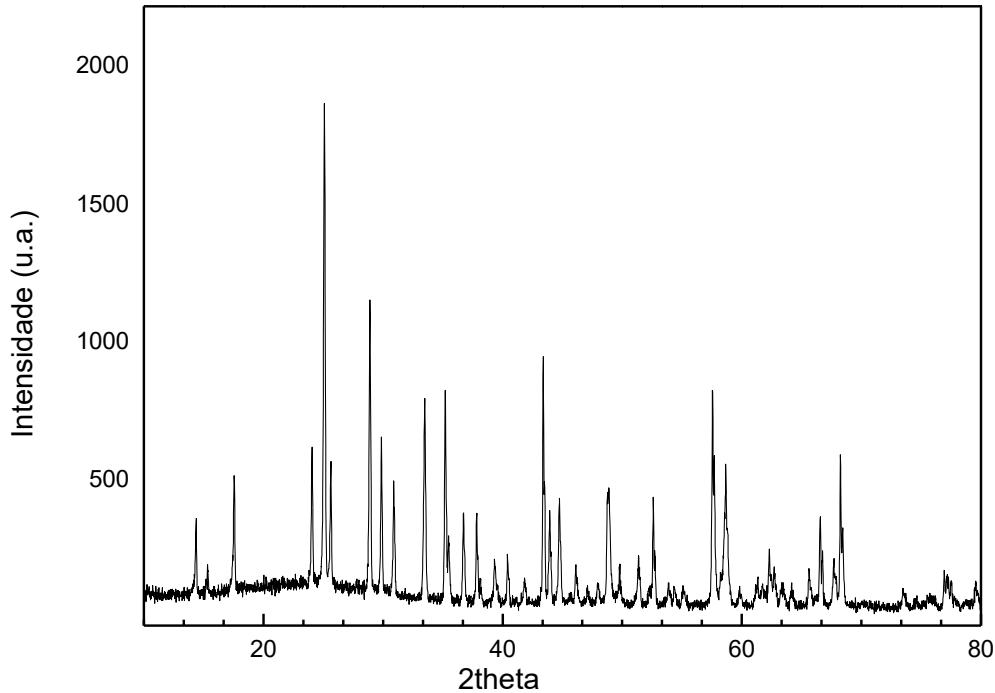


Figura 22: Difratograma da amostra após tratamento térmico de três horas.

4.4. Microscopia eletrônica de varredura e EDS

Como já citado, a análise morfológica do material após o tratamento térmico foi feita utilizando a microscopia eletrônica de varredura. Nas micrografias a seguir, vê-se uma distribuição de dois tipos geométricos no material: bastonetes e esferas. Essa distribuição deve-se ao fato de que as matérias primas utilizadas para esse trabalho possuíam diferentes morfologias iniciais. Com a MAE, reduziu-se o tamanho de partículas, porém manteve-se a forma, como podemos ver na figura 23.

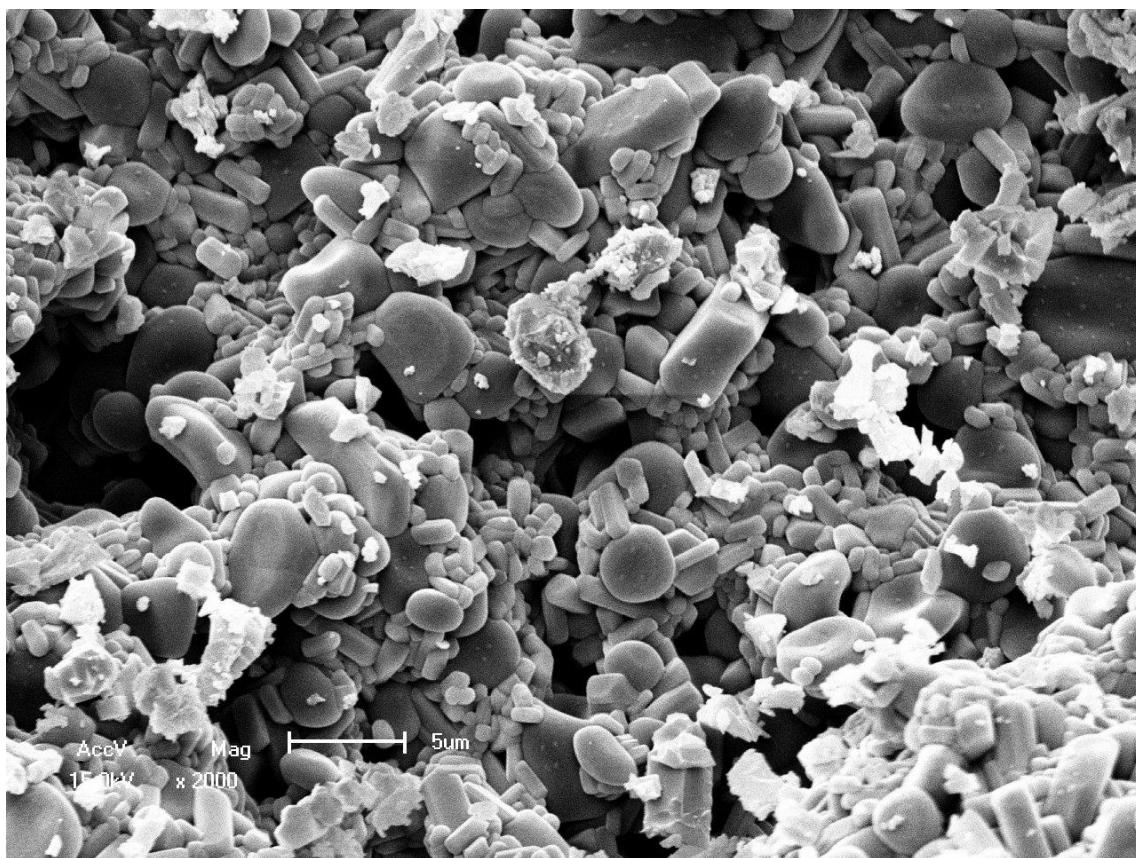


Figura 23: micrografia com magnificação de 2000 vezes.

Há também a existência de alguns aglomerados, que provavelmente são oriundos da sinterização, pois como existe a formação de uma fase líquida isso facilita na difusão e no crescimento do grão.

Outro fator importante é que, apesar de possuir duas morfologias, existe uma homogeneidade entre essas formas. Isso deve-se ao fato que o material, durante a MAE, estava em condições ideais de processamento, não havendo formação das “zonas mortas”. A utilização de um ACP e a rotação adequada do motor são fatores de grande influência nesse fato.

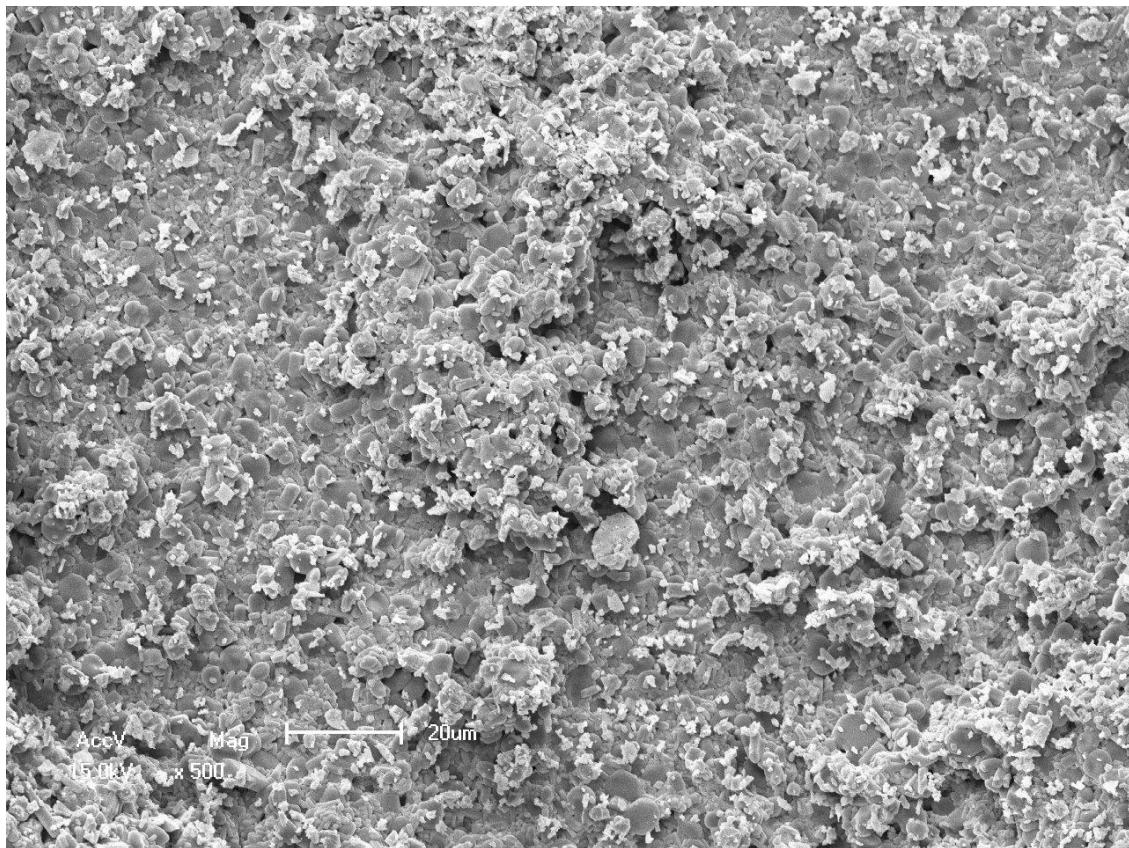


Figura 24: micrografia com magnificação de 500 vezes.

Utilizando o equipamento de EDS, constatou-se a composição química das amostra que foram analisadas através da MEV. Nas figuras 25 e 26 tem-se o resultado obtido. As análises foram feitas nas duas regiões características: esférica e bastonetes.

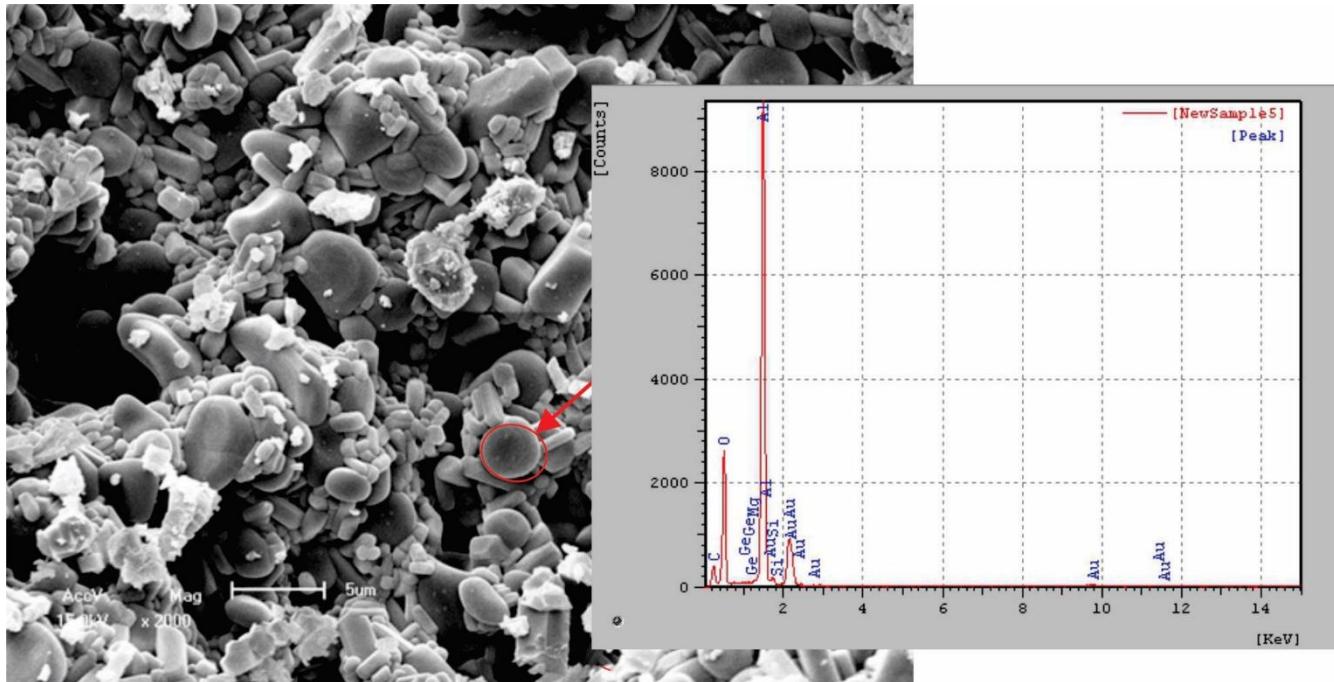


Figura 25: EDS da amostra analisada no MEV, região caracterizada pela morfologia esféricas.

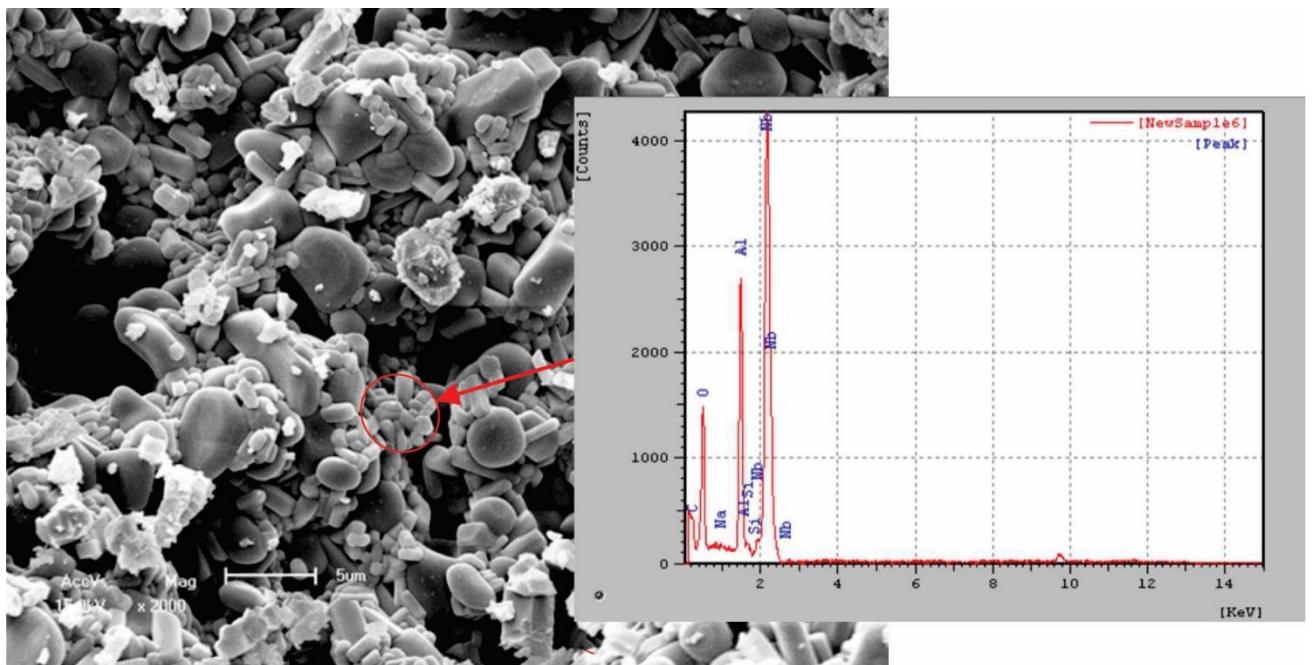


Figura 26 : EDS da amostra analisada no MEV, na região caracterizada pelos bastonetes.

4.5. Análise termogravimétrica

A realização de análises termogravimétricas, como o análise térmica diferencial (DTA, acrônimo para *differential thermal analysis*) e termogravimetria (TG), permitiu fazer um estudo do comportamento do material em situação de elevada temperatura. Após a análise, concluiu-se que o material apresentou pouca variação de massa, em torno de 1,5%, isso pode estar relacionado com a presença de impurezas ou de umidade.

Outro fator importante foi a estabilidade química do material, que pode ser observada através da análise de DTA. Pode ser observado na figura 27 que somente na região após 800°C se tem uma mudança no material, sendo um processo exotérmico que pode caracterizar uma mudança de fase no material. Para o niobato de alumínio, ocorre a mudança da fase monoclinica para a fase ortorrômbica, isso geraria essa região exotérmica (BALAMURUGAN, 2012).

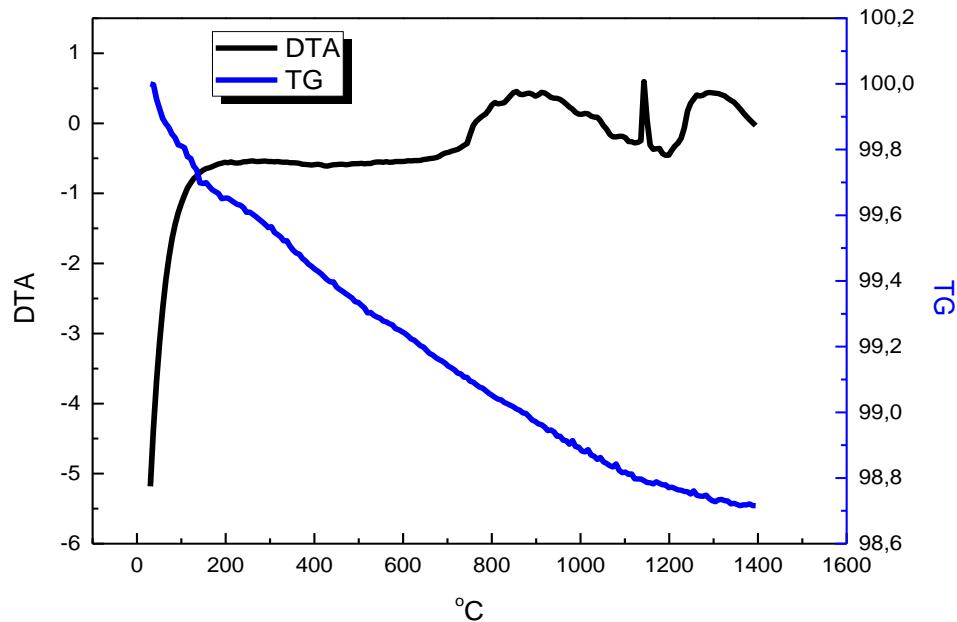


Figura 27: Análise termogravimétricas realizadas.

4.5. Análise tribológica e dureza

Seguindo os parâmetros utilizados para o ensaio, foram obtidos os seguintes dados quanto a perda mássica das amostras: para a esfera o total, em gramas, perdido foi de 0,00004 e para o disco de 0,0026. Com isso, utilizando a densidade de ambos os materiais, pode-se obter os valores volumétricos perdidos. Para o disco de niobato de alumínio, foi utilizada a densidade de 0,00251 g/mm³, valor obtido utilizando o princípio de Arquimedes, e para a esfera de óxido de alumínio foi utilizada a densidade fornecida de 0,00392 g/mm³.

Com os valores volumétricos obtidos, foi possível realizar o cálculo dos valores dos coeficientes do tribopar utilizado no tribômetro. Esses valores seguiram de acordo com as fórmulas apresentadas anteriormente. Os valores obtidos foram consistentes, mostrando que o tribopar niobato de alumínio – óxido de alumínio sofrem um desgaste mediano. A tabela a seguir indica todos os valores calculados.

Tabela 5: Perdas obtidas após o término do ensaio.

Material	Perda em massa (g)	Perda em volume (mm³)	Coeficiente de desgaste (mm³/Nm)
Disco	0,00026	0,0662	2,04*10 ⁻⁶
Esfera	0,00004	0,0159	2,07*10 ⁻⁵
Total	0,0003	0,0821	2,25*10 ⁻⁵

Os valores apresentados também contribuem para que o niobato de alumínio possa ser utilizado como material de revestimento com uma boa resistência ao desgaste. Isso deve-se ao fato que, mesmo utilizando a óxido de alumínio, material altamente abrasivo, o valor do coeficiente de desgaste ficou em um nível aceitável (JONES *et al*, 2001).

Já os valores de coeficiente de atrito podem ser vistos na figura 28, onde há uma variação de 0,67±0,5. Os valores obtidos mostram-se coesos, já que valores consolidados na academia estão nesse intervalo para o tribopar utilizado. O coeficiente também encontra-se estável em um intervalo de valores por ser utilizado dois materiais frágeis, isso leva a uma análise mais limpa, com pouca ou quase

nenhuma influência de detritos que possam ser gerados, como por exemplo quando o ensaio é realizado com materiais dúcteis (YILDIZ, 2008).

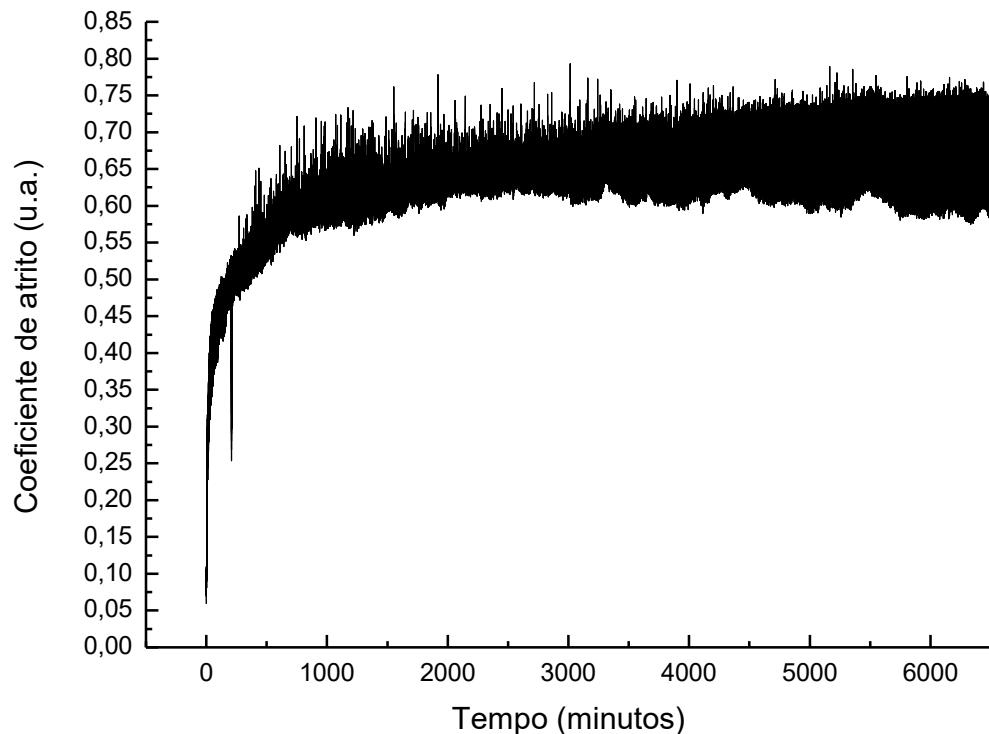


Figura 28: Coeficiente de atrito em função do tempo de análise.

Os ensaios de microdureza mostram que o material possui uma dureza mediana, comparada a alguns minerais como o topázio ou óxido de zirconia/alumínio. A figura 29 mostra uma relação da escala Mohs com a escala Knoop, onde pode-se comparar a dureza encontrada com algumas já estudadas. O valor absoluto obtido foi após dez análises, obtendo uma média de 1402KHN, com desvio padrão de $\pm 95,027$.

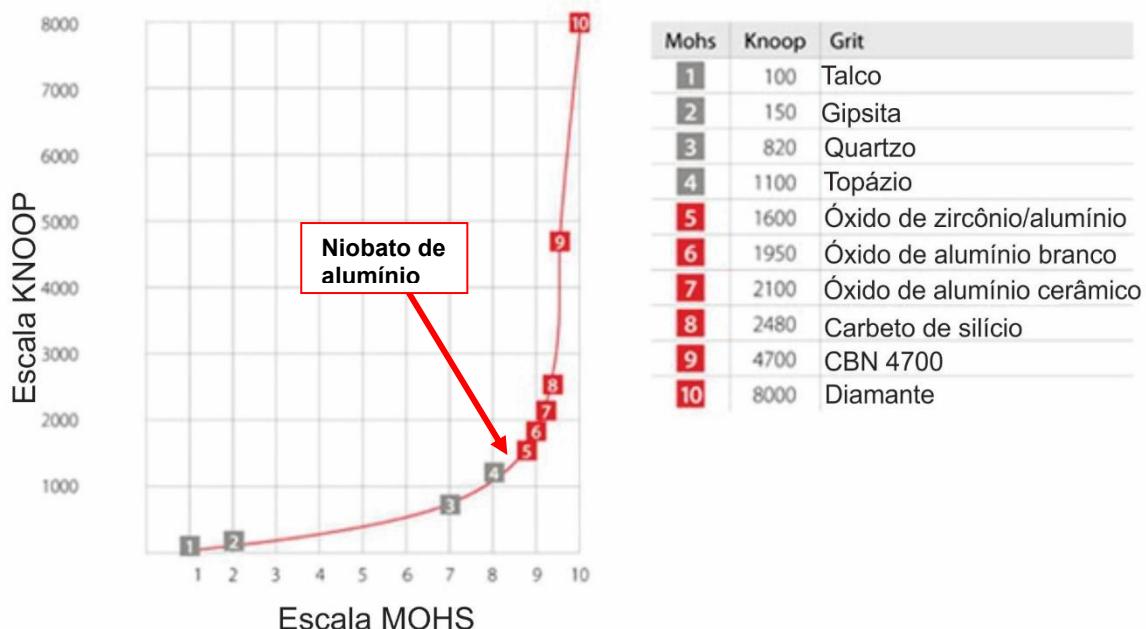


Figura 10: Gráfico fazendo uma comparação das escalas de dureza.
Fonte: <http://www.cibo.be/en/mohs-knoop-hardness-scale>

A redução da dureza relacionada a matéria prima utilizada (óxido de alumínio), está relacionada com a mudança na estrutura cristalina do material. O óxido de alumínio possui uma estrutura altamente complexa, apresentando camadas intercaladas, formando uma rede extremamente compacta e coesa (KINGERY, 2006). Já com a adição do íon nióbio na rede, pode ocorrer uma distorção na rede, gerando ligações mais fracas, consequentemente uma dureza menor. Pode haver a influência do método de sinterização, onde possa haver porosidade no material testado, fator que impacta diretamente na dureza do material.

4.6. Aspersão térmica

Após as análises realizadas, constatou-se que a síntese de niobato de alumínio é viável através da moagem de alta energia, pois utilizando os métodos necessários, foi possível obter um material com alta cristalinidade, possuindo as propriedades desejadas para uma possível aplicação final.

Utilizando as caracterizações realizadas, o material final registrou uma granulometria adequada para que uma utilização em recobrimento utilizando a técnica de aspersão térmica fosse utilizada com sucesso. Os parâmetros necessários foram

atingidos aliando a moagem de alta energia e posteriormente o tratamento térmico, para o ajuste do tamanho de partícula. A partir dessas variáveis, o material foi aplicado utilizando a aspersão através do Plasma Spray. O recobrimento foi feito em uma peça de aço. A figura 30 mostra a micrografia utilizando um microscópio óptico para obtenção da imagem.

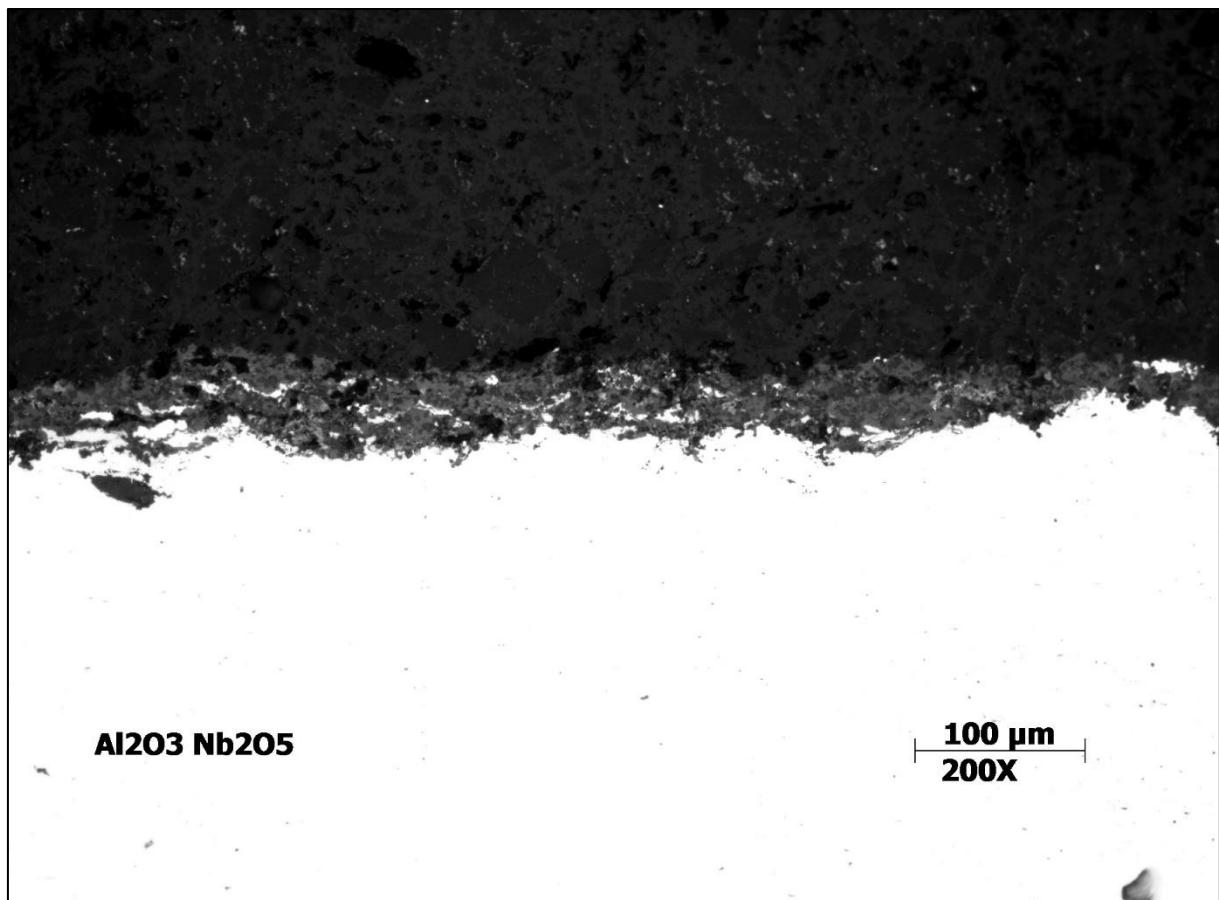


Figura 30: Micrografia mostrando a peça de aço com o recobrimento de niobato de alumínio.

Na figura 30 é possível ver que, apesar de possuir alguns poros, o recobrimento poderia ser realizado em uma maior escala. De acordo com Mariano (2008), o pentóxido de nióbio pode ser um bom inibidor de corrosão para ambientes salinos, apresentando deterioração razoável após 500 horas de ensaio. Outra característica favorável do pentóxido de nióbio é a formação de uma fase líquida em temperaturas próximas a 1400°C, isso contribui para que a adesão do revestimento possa ser feito com sucesso.

4. Conclusões

Tendo em vista o sistema cerâmico utilizado, alia-se o fato que utilizando uma matriz de óxido de alumínio e um percentual de pentóxido de nióbio, pode-se obter a elevada dureza do óxido de alumínio com a susceptibilidade do pentóxido de nióbio a ser resistente em ambientes salinos, levando a um material que pode ser aplicado em zonas onde existe a exigência mecânica, assim como um meio agressivo para corrosão. Podemos citar peças utilizadas em máquinas para a extração de petróleo.

Já para a metodologia utilizada, viu-se que a utilização da moagem de alta energia para sistemas cerâmicos pode ser benéfica, pois acarreta a interação entre as matérias primas utilizadas e também na cominuição destas. Isso facilita a formação de uma nova fase cristalina, pois como os grãos da fase em menor quantidade estão em menor tamanho, a probabilidade de uma difusão desse material na matriz é maior.

Adicionalmente existe o fator da utilização do pentóxido de nióbio para uma aplicação pouco usual, podendo gerar novas linhas de pesquisa para um material que é extremamente abundante no Brasil.

5. Referências

ASTM. American Society For Testing And Materials. ASTM G099 - 05. West Conshohocken Pa., 2002.

AURELIO, F.; MILHEIRO, C. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DO METAL DURO WC-10C O POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA.** 2006. 91p. Dissertação (Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2006. Disponível em: <http://uenf.br/Uenf/Downloads/PosMateriais_4042_1184348143.pdf>. Acessado em 04 de março de 2016.

BALAMURUGAN, C. et al. **Development of wide band gap sensor based on AlNbO₄ nanopowder for ethanol.** Journal of Alloys and Compounds, v. 526, p. 110–115, 2012.

BULL, S. J. et al. **The origins of chemomechanical effects in the low-load indentation hardness and tribology of ceramic materials.** Journal of Materials Science, v. 51, n. 1, p. 107–125, 2016.

CALLISTER, William D. Junior. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.

DAVIS, Karen. **Material Review: Óxido de alumínio (Al₂O₃).** School of Doctoral Studies (European Union) Journal, 2010. p. 109-114

GARAY, A. L.; PICHON, A.; JAMES, S. L. **Solvent-free synthesis of metal complexes.** V. 36, 2007, P846–855

JONES, A. H.; DOBEDOE, R. S.; LEWIS, M. H. **Mechanical properties and tribology of Si₃N₄ ± TiB₂ ceramic composites produced by hot pressing and hot isostatic pressing.** v. 21, 2001. P. 969 – 980.

KINGERY, W. David; BOWEN, H.K.; UHLMANN, Donald R. **Introduction to ceramics.** 2 ed. 2006. 1032 p.

LOPES, Osmando F. et al . **ÓXIDOS DE NIÓBIO: UMA VISÃO SOBRE A SÍNTESE DO Nb₂O₅ E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.** Quím. Nova, São Paulo , v. 38, n. 1, p. 106-117, Jan. 2015.

MANUEL, J. B. MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO COMPÓSITO WC-10 % p . Co MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO COMPÓSITO WC-10 % p . Co. 2008. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Disponível em:
<ftp://ftp.ufrn.br/pub/biblioteca/ext/bdtd/JoaobM.pdf> Acessado em 04 de março de 2016.

Nascimento, Solange Francisco. Novo processo de síntese de nanopartículas de óxidos mistos Nb₂O₅ – Al₂O₃. Dissertação (Pós-graduação em Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2005. Disponível em:
www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/cm/TESE_SOLANGE_mest.pdf Acessado em 10 de março de 2016.

NIOBIUM (COLUMBIUM), 2016. Disponível em:
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/niobium/mcs-2016-niobi.pdf>
Acessado em: 20 abril, 2016.

MARIANO, Carolina. Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por aspersão térmica para proteção à corrosão marinha. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais). Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008. Disponível em:
<http://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/22536/3430?sequence=1>
Acessado em 06 de abril de 2016.

REIMANIS, Ivar. Niobium Oxide-Metal Based Seals for High Temperature Applications. Final Report. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines. Illinois, 2006. Disponível em:
<http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/914532> Acessado em 03 de abril de 2016.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. v. 46, 2001.

TAKIMI, A. S. OBTENÇÃO DE SUPERLIGAS NiCrAlY NANOESTRUTURADAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SUA APLICAÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA HIPERSÔNICA (HVOF) ENERGIA E SUA APLICAÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2004. Disponível em:
<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/6532/000486560.pdf?sequence=1>
Acessado em 29 de março de 2016.

TANABE, K. Catalysis Today, 16 (1993) 289-29.

TRAPP, J.; KIEBACK, B. Solid-state reactions during high-energy milling of mixed powders. Acta Materialia, v. 61, n. 1, p. 310–320, 2013.

WANG, N. et al. **Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials.** Acta Metallurgica et Materialia, v. 43, n. 2, p. 519–528, 1995.

WANG, Q.; WANG, F.; CHENG, X. **Electrochemical performance of aluminum niobium oxide as anode for lithium-ion batteries.** Rare Metals, v. 35, n. 3, p. 256–261, 2016.

YU, M. et al. **Electrochemistry Communications ZnO / graphene nanocomposite fabricated by high energy ball milling with greatly enhanced lithium storage capability.** Electrochemistry Communications, v. 34, p. 312–315, 2013.