

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

ALISSON KWIATKOWSKI DA SILVA

ESTUDO DA MOAGEM CRIOGÊNICA DE ALTA ENERGIA DO FERRO, CROMO E
NIÓBIO SEGUIDA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS

PONTA GROSSA

2015

ALISSON KWIATKOWSKI DA SILVA

ESTUDO DA MOAGEM CRIOGÊNICA DE ALTA ENERGIA DO FERRO, CROMO E
NÍÓBIO SEGUIDA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa como avaliação parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr Osvaldo Mitsuyuki Cintho.

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Silva, Alisson Kwiatkowski da
5586 Estudo da moagem criogênica de alta energia do ferro, cromo e nióbio seguida de tratamentos térmicos/ Alisson Kwiatkowski da Silva. Ponta Grossa, 2015. 105f.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

 Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho.

 1.Nitretos de ferro. 2.Cromo e nióbio. 3.Moagem de alta energia. I.Cintho, Osvaldo Mitsuyuki. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. III. T.

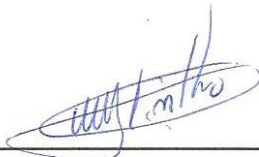
CDD: 620.11

ALISSON KWIATKOWSKI DA SILVA

ESTUDO DA MOAGEM CRIOGÊNICA DE ALTA ENERGIA DO FERRO, CROMO E NIÓBIO
SEGUIDA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e
Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de
Concentração: Processamento de Materiais

Ponta Grossa, 27 de fevereiro de 2015.



Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho – Orientador
Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR.



Prof. Dr. Denilson José Marcolino de Aguiar
Departamento de Engenharia Mecânica – UTFPR/PR



Prof. Dr. Márcio Ferreira Hupalo
Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR

AGRADECIMENTOS

A DEUS, porque “por Ele vivemos, e nos movemos, e existimos”.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho pela orientação, amizade, colaboração e confiança no meu trabalho. Sem o seu estímulo, paciência e bom humor não teria sido tão prazerosa a consecução deste trabalho.

Aos professores Dr. Márcio Ferreira Hupalo e MSc. Selauco Vurobi Junior pela sempre estimulante orientação, amizade, exemplo e colaboração nas dificuldades durante todo o período de consecução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Flávio Marcelino Borges pela ajuda na realização e interpretação das análises de espectroscopia Mössbauer.

À toda a equipe do Complexo de Laboratórios Multiusuário (C-LABMU), principalmente à Simone, Josiane, Vanessa, Raquel e ao Prof. Francisco Carlos Serbena, coordenador do C-LABMU, pela cooperação nas análises realizadas.

Ao Milton Domingos Michel pelo apoio nas análises de nanodureza e microscopia eletrônica de varredura.

Ao colegas do Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais pelo companheirismo durante o período de realização deste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos meus pais: Paulo (*in memoriam*) e Isolde

“Instrui o menino no caminho em que deve andar; e até quando envelhecer não se desviará dele” (Pv 22.6)

RESUMO

Nitretos de ferro, cromo e nióbio apresentam propriedades físicas, químicas, elétricas e/ou magnéticas altamente interessantes tanto do ponto de vista teórico quanto das aplicações em perspectiva. Entre as suas aplicações, estes nitretos tem encontrado significativo interesse como materiais para dispositivos de armazenamento magnético ou na indústria de revestimentos. Os sistemas Fe-N, Cr-N e Nb-N consistem de várias soluções sólidas intersticiais (α , γ , ϵ -Fe_xN), compostos químicos (γ' -Fe₄N, ζ -Fe₂N, Cr₂N, CrN, β -Nb₂N, γ -Nb₄N₃, δ -NbN, ϵ -NbN) e fases metaestáveis (martensita α' , α'' -Fe₁₆N₂, δ' -NbN). O presente trabalho investiga a viabilidade de nitretação de pós de ferro, cromo e nióbio por moagem criogênica de alta energia, i.e., a moagem de alta energia de pós metálicos em nitrogênio líquido, a qual acelera o processo de fratura, em relação à técnica convencional, possibilitando que as condições estacionárias de moagem sejam atingidas mais rapidamente. Em adição, alguns estudos sugerem a possibilidade de introdução de nitrogênio ao pó metálico durante a moagem. Assim, de modo a se avaliar a possibilidade de nitretação, pós de ferro, cromo e nióbio foram processados por moagem criogênica de alta energia durante diferentes tempos de moagem (0,5 h, 1,0 h, 2,0 h e 4,0 h). Os pós moídos foram subsequentemente caracterizados por DTGA, DSC, TMA, FEG-SEM e DRX. O pó de ferro foi compactado e sinterizado à 1200°C durante 1 h (atmosfera de N₂), e as amostras caracterizadas por microscopia óptica e eletrônica, WDS, Espectroscopia Mössbauer, DRX, MFM e nanodureza. Os pós de cromo e nióbio processados durante 2 h por moagem criogênica de alta energia foram compactados e sinterizados, respectivamente, à 1200°C e 1300°C durante 1h (atmosfera de N₂), e as amostras caracterizadas por DRX. Os resultados sugerem que o pó de ferro não pode ser nitretado pela técnica de moagem de alta energia criogênica (mesmo após tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio) e que, por outro lado, nitretos de cromo podem ser obtidos após tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio (nitrogenação em alta temperatura) e que nitretos de nióbio podem ser obtidos após tratamento térmico tanto em atmosfera de nitrogênio quanto em atmosfera de argônio.

Palavras chaves: nitretos de ferro, cromo e nióbio, moagem de alta energia

ABSTRACT

Iron, chromium and niobium nitrides exhibit very interesting physical, chemical, electrical and/or magnetic properties both from the theoretical point of view and from the applications perspectives. Among the applications, these nitrides have found significant interest as materials for magnetic storage devices or in coating industry. The Fe-N, Cr-N and Nb-N systems consist of several interstitial solutions (α , γ , ϵ - Fe_xN), chemical compounds (γ' - Fe_4N , ζ - Fe_2N , Cr_2N , CrN , β - Nb_2N , γ - Nb_4N_3 , δ - NbN , ϵ - NbN) and metastable phases (α' martensite, α'' - Fe_{16}N_2 , δ' - NbN). The present work investigates the viability of nitriding of iron, chromium and niobium powders by high energy cryogenic milling, i.e., the high energy milling of metal powders in liquid nitrogen, that accelerate the fracture process, as compared with the convention technic, and allows that the steady state of milling be reached quickly. In addition, some studies suggest the possibility of nitrogen introduction to the metallic powder during milling. In order to assess the nitriding possibility, iron, chromium and niobium powders were processed by high energy cryogenic milling during different milling times (0,5 h, 1,0 h, 2,0 h and 4,0 h). The milled powders were subsequently characterized by DTGA, DSC, TMA, FEG-SEM and DRX. The iron powder was compacted and sintered at 1200°C during 1 h (N_2 atmosphere), and the samples characterized by optical microscopy, SEM, WDS, Mossbauer spectroscopy, DRX, MFM and nanohardness. The chromium and niobium powders processed during 2 h by high energy cryogenic milling was compacted and sintered, respectively, at 1200°C and 1300°C during 1 h (N_2 atmosphere), and the sample characterized by DRX. The results suggests that the iron powder can't be nitrided by high energy cryogenic milling even after heat treatment in nitrogen atmosphere. By the other hand, chromium nitrides can be obtained after heat treatment in nitrogen atmosphere (high temperature nitration) and niobium nitrides can be obtained after heat treatment both in nitrogen and argon atmosphere.

Key-words: iron, chromium and niobium nitrides, mechanical alloying

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama de fases Fe-N elaborado por du Marchie (92) e ampliado pela inclusão das fases γ'' (FeN) e γ''' (FeN) por Borsa (91).	19
Figura 2.2 – Efeito do nitrogênio (círculos abertos) e carbono (triângulos abertos) na concentração de elétrons livres no aço austenítico Cr18Ni16Mn10. Dados para o aço Cr20Ni16Mn6 são apresentados por círculos fechados.	22
Figura 2.3 – Estrutura cristalina da fase α'' -Fe ₁₆ N ₈	23
Figura 2.4 - A estrutura da γ' -Fe ₄ N e sua relação com a austenita de nitrogênio.	24
Figura 2.5 - Comparação dos arranjos atômicos nas fases γ' -Fe ₄ N e ϵ -Fe ₃ N. (a) γ' -Fe ₄ N descrita por uma sequência cúbica (ABC) de empilhamento de planos compactos com o nitrogênio ocupando somente interstícios octaedrais. (b) ϵ -Fe ₃ N descrita de maneira análoga como uma sequência hexagonal compacta (AB) de empilhamento de planos compactos.	25
Figura 2.6 - Representações das duas possíveis estruturas da γ''' -FeN: estrutura tipo ZnS (a, c) e estrutura tipo NaCl (b, d); em c e d os poliedros representam os átomos de nitrogênio com coordenação tetraedral e octaedral, respectivamente em cada estrutura. Em (e) e (f) são apresentados os padrões de raios X simulados da estrutura γ''' -FeN respectivamente para as estruturas tipo ZnS e NaCl (a=0,450 nm, K _{α1Co}).	27
Figura 2.7 - Caracterização por MEV (elétrons secundários) de um revestimento de FeN obtido por <i>magnetron sputtering</i> : (a) vista superior e (b) vista lateral.	28
Figura 2.8 – (a) Micrografia (MEV) da perlita de nitrogênio circundada por ferrita pró-eutetóide. (b) Imagem (MET) em campo escuro da perlita de nitrogênio.	29
Figura 2.9 – Diagrama TTT de uma liga Fe-2,6%N.	31
Figura 2.10 –Imagens de MEV mostrando a microestrutura ($\alpha + \gamma'$) de transformação de uma liga Fe-2,6%N para várias temperaturas de transformação isotérmica. (a) 843K (570°C) - 4,2 ks, (b) 823K (550°C) - 3,6 ks, (c) 753K (480°C) - 1,8 ks, (d) 723 K (453°C) e (e) 673 K (400°C) - 300s.	31
Figura 2.11 - Imagens de microscopia óptica. (a) Martensita em ripas (0,6%p.N). (b) Martensita em placas ou maclada (1,4%p.N).	32
Figura 2.12 - Diagrama de fases binário cromo-nitrogênio (Cr-N).	33
Figura 2.13 – Estrutura cristalina dos nitretos de cromo: (a) CrN, estrutura do tipo NaCl (Fm-3m); (b) Cr ₂ N, estrutura do tipo Fe ₂ N (P-31m). Legenda: átomos de cromo em azul e átomos de nitrogênio em verde.	34
Figura 2.14 - Diagrama de fases binário nióbio-nitrogênio, 40-100%Nb.	36
Figura 2.15 - Células cristalinas elementares dos nitretos de nióbio hexagonais δ' -NbN e β -Nb ₂ N e do nitreto cúbico δ -NbN. (Os meio círculos no nitreto β -Nb ₂ N indicam que somente metade dos sítios de nitrogênio estão ocupados).	38
Figura 2.16 - Discordâncias em uma liga Al-Mg processada por moagem de alta energia.	41
Figura 2.17 - Representação esquemática do refino de grão durante a moagem de alta energia.	42

Figura 2.18 – Micrografia de MET mostrando a estrutura de discordâncias do pó de Ni com adição de 0,5% em peso de AlN após 8h de moagem criogênica a 180rpm.	43
Figura 3.1 - Imagens de microscopia eletrônica (FEG) do pó de ferro como recebido.	44
Figura 3.2 - Imagens de microscopia eletrônica (MEV) do pó de cromo como recebido.....	45
Figura 3.3 - Imagens de microscopia eletrônica (MEV) do pó de nióbio como recebido.....	45
Figura 3.4 – (a) Sistema de moagem criogênica de alta energia (moinho tipo Attritor, adaptado para receber nitrogênio líquido). (b) Detalhe do jarro de moagem.	46
Figura 3.5 – Fluxograma de processos e caracterizações para o ferro processado por moagem criogênica de alta energia.	52
Figura 3.6 – Fluxograma de processos e caracterizações para o cromo processado por moagem criogênica de alta energia.	52
Figura 3.7 – Fluxograma de processos e caracterizações para o nióbio processado por moagem criogênica de alta energia.	53
Figura 4.1 – Difractogramas de raios X do pó de ferro processado durante diferentes tempos de moagem criogênica.	55
Figura 4.2 - Espectrograma Mössbauer do pó de ferro processado durante diferentes tempos de moagem criogênica.	56
Figura 4.3 – Estrutura da magnetita: a) modelo poliedral, no qual são apresentadas as camadas octaédricas e tetraédricas-octaédricas alternadamente; b) Modelo de bolas.	57
Figura 4.4 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (FEG), utilizando elétrons secundários, das amostras de pó de ferro processadas por moagem criogênica durante (a) 0,5h, (b) 1h, (c) 2h e (d) 4h.....	58
Figura 4.5 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (FEG) utilizando elétrons secundários, das amostras de pó de ferro processadas por moagem criogênica durante (a) 0,5h, (b) 1h, (c) 2h e (d) 4h.....	59
Figura 4.6 – Teor de nitrogênio adsorvido na superfície do pó metálico após processamento por moagem criogênica.	60
Figura 4.7 - Difractogramas de raios X do pó de ferro processado durante diferentes tempos de moagem criogênica, compactado e sinterizado a 1200°C durante 1h em atmosfera de N ₂	61
Figura 4.8 – Estrutura cristalina da Wüstita: a) arranjo de octaedros; b) modelo de bolas.....	61
Figura 4.9 – Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra de ferro processada durante 4h por moagem criogênica e sinterizada à 1200°C durante 1h. (Dados experimentais em vermelho, difratograma simulado em preto e erro em azul). X ² = 2,50.	62
Figura 4.10 - Espectrograma Mössbauer do pó de ferro processado durante quatro horas (Fe4h) de moagem criogênica e sinterizado durante 1h à 1200°C.....	63

Figura 4.11 - Micrografias obtidas por microscopia óptica do pó de ferro processado por moagem criogênica durante (a) 0h, (b) 0,5h, (c) 1h, (d) 2h e (e) 4h e sinterizado durante 1h em atmosfera de nitrogênio a 1200°C.....	64
Figura 4.12 - Micrografias obtidas por microscopia óptica do pó de ferro processado por moagem criogênica durante (a) 0h, (b) 0,5h, (c) 1h, (d) 2h e (e) 4h e sinterizado durante 1h em atmosfera de nitrogênio a 1200°C.....	65
Figura 4.13 - Amostra compactada e sinterizada à 1200°C do pó de ferro processado por quatro horas (Fe4h) por moagem criogênica de alta energia. Imagem obtida por microscopia de força magnética (Magnetic Force Microscopy, MFM), a ferrita ferromagnética é apresentada em tom mais claro e a wustita paramagnética em tom mais escuro.....	66
Figura 4.14 – Microestrutura (MEV) do ferro processado por moagem criogênica durante quatro horas (Fe4h), compactado e sinterizado à 1200°C durante 1h.....	67
Figura 4.15 – Curvas de carregamento de nanoindentação típicas para as fases cinza (FeO) e clara (ferrita) da amostra de pó de ferro processada durante quatro horas por moagem criogênica (Fe4h), compactada e sinterizada à 1200°C durante 1h.	68
Figura 4.16 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica (FEG) da superfície de fratura de uma amostra de ferro processada durante 8 horas (Fe4h) por moagem criogênica de alta energia, compactada e tratada termicamente à 1200°C.	68
Figura 4.17 - Análises térmica diferencial DTA (em azul) e análises termogravimétricas TG (em verde) em atmosfera de nitrogênio do ferro processado por moagem criogênica durante (a) 0h, (b) 0,5h, (c) 1h, (d) 2h e (e) 4h.	70
Figura 4.18 - Análises térmica diferencial DTA (em azul) e análises termogravimétricas TG (em verde) em atmosfera de argônio do ferro processado por moagem criogênica durante (a) 0h, (b) 0,5h, (c) 1h, (d) 2h e (e) 4h. A análise (f) refere-se a uma segunda análise da amostra (e).....	71
Figura 4.19 - Diagrama de fases ferro-oxigênio Fe-O.....	72
Figura 4.20 – Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o ferro processado durante quatro horas por moagem criogênica (Fe4h).....	73
Figura 4.21 – Primeiro ciclo de análise por dilatometria (TMA) para o ferro processado durante quatro horas por moagem criogênica (Fe4h).....	74
Figura 4.22 – Segundo ciclo de análise por dilatometria (TMA) para o ferro processado durante quatro horas por moagem criogênica (Fe4h).....	74
Figura 4.23 – Difratogramas de raios X do pó de cromo processado durante diferentes tempos de moagem criogênica.....	75
Figura 4.24 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando elétrons secundários, das amostras de pó de cromo processadas por moagem criogênica durante (a) 0h, (b) 0,5h, (c) 1h e (d) 2h.....	76
Figura 4.25 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando elétrons secundários, das amostras de pó de cromo processadas por moagem criogênica durante (a) 0h, (b) 0,5h, (c) 1h e (d) 2h.....	77

Figura 4.26 – Análise de raios X (superfície) do pó de cromo processado durante duas horas por moagem criogênica (Cr2h), compactado e sinterizado a 1200°C durante 1h em atmosfera de N ₂ .	78
Figura 4.27 – Análise por difração de raios X (superfície) do pó de cromo como recebido (Cr0h), compactado e sinterizado a 1200°C durante 1h em atmosfera de N ₂ .	78
Figura 4.28 - Análises térmica diferencial DTA (em preto) e análises termogravimétricas TG (em vermelho) em atmosfera de nitrogênio do cromo processado por moagem criogênica durante (a) 0h, (b) 0,5h, (c) 1h e (d) 2h.	80
Figura 4.29 - Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o cromo processado durante duas horas por moagem criogênica (Cr2h).	80
Figura 4.30 – Análise por difração de raios X da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o cromo processado durante duas horas por moagem criogênica (Cr2h).	81
Figura 4.31 – Análise por dilatométrica (TMA) em atmosfera de argônio para o cromo processado durante duas horas por moagem criogênica (Cr2h).	81
Figura 4.32 - Análise por difração de raios X da análise dilatométrica (TMA) para o cromo processado durante duas horas por moagem criogênica (Cr2h).	82
Figura 4.33 – Análise térmica diferencial DTA (em preto) e análise termogravimétrica TG (em vermelho) em atmosfera de nitrogênio do cromo processado durante duas horas (Cr2h) por moagem criogênica.	84
Figura 4.34 – Difractogramas de raios X do pó de nióbio processado durante diferentes tempos de moagem criogênica.	85
Figura 4.35 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando elétrons secundários, das amostras de pó de cromo processadas por moagem criogênica durante (a) 0,5h, (b) 1h, (c) 2h e (d) 4h.	86
Figura 4.36 – Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o nióbio processado durante duas horas por moagem criogênica (Nb2h).	87
Figura 4.37 – Análise por difração de raios X da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o nióbio processado durante duas horas por moagem criogênica (Nb2h).	87
Figura 4.38 – Em (a) e (b): imagens de microscopia eletrônica (FEG) da amostra Nb2h tratada termicamente em atmosfera de argônio. Em (c): espectro de EDS pontual da amostra.	88
Figura 4.39 - Análise por dilatométrica (TMA) em atmosfera de argônio para o nióbio processado durante duas horas por moagem criogênica (Nb2h).	89
Figura 4.40 – Análise por difração de raios X da análise dilatométrica (TMA) para o cromo processado durante duas horas por moagem criogênica (Cr2h).	89
Figura 4.41 – Difractograma de raios X da amostra de nióbio processada durante duas horas por moagem criogênica (Nb2h) e sinterizada a 1300°C durante 1h em atmosfera de N ₂ .	91
Figura 4.42 – Classificação dos elementos formadores de nitretos (elementos em negrito são formadores de nitretos refratários). (A) nitretos intersticiais, (B) nitretos	

covalentes, (C) nitretos intermediários, (D) nitretos tipo sal (ou salinicos) e (E) voláteis (ou formadores de moléculas).....92

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Estruturas e parâmetros de rede das fases do sistema Fe-N (15).	19
Tabela 2.2 - Pontos de transição no sistema Fe-N.	20
Tabela 2.3 – Dimensões atômicas dos elementos não metálicos no ferro.....	21
Tabela 2.4 – Solubilidades do carbono e nitrogênio no ferro α e γ	22
Tabela 2.5 - Resultados de medidas de difração de raios X para o composto FeN recozido em vácuo por 2h em várias temperaturas.....	28
Tabela 2.6- Dados cristalográficos para as fases que compõem o sistema Cr-N.	34
Tabela 2.7 – Variação da energia livre (ΔG) de formação do CrN, Cr ₂ N e Fe ₄ N para as temperaturas indicadas.	35
Tabela 2.8 – Dados cristalográficos para o sistema Nb-N.	37
Tabela 4.1 - Parâmetros Mössbauer na condição moída para as amostras de ferro processadas por moagem criogênica.....	57
Tabela 4.2 – Parâmetros Mössbauer na condição moída para as amostras de ferro processadas por moagem criogênica.....	63
Tabela 4.3 – Análise da composição química por WDS das regiões clara (ferrita) e cinza (óxido de ferro) do ferro processado por moagem criogênica durante quatro horas (Fe4h), compactado e sinterizado à 1200°C durante 1h.	67
Tabela 4.4 –Valores de nanodureza para a wustita (Fe _x O) e a ferrita (Fe- α) obtidas utilizando uma carga de 1gf e ponta do tipo Berkovich (amostra Fe4h compactada e sinterizada).....	68
Tabela 4.5 – Análise química semiquantitativa (EDS) para a amostra de nióbio processada durante duas horas por moagem criogênica (Nb2h) e tratada termicamente em atmosfera de argônio (DSC).	88
Tabela 4.6 – Diferenças de eletronegatividade e dimensões atômicas do nitrogênio, ferro, cromo e nióbio.	92
Tabela 4.7 – Quadro resumo das fases identificadas nas amostras de ferro, cromo e nióbio, processadas por moagem criogênica de alta energia e submetidas a diferentes ciclos de tratamento térmico.....	95

ABREVIações E Símbolos

CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de faces centradas
DSC	Differential scanning calorimetry (Calorimetria diferencial de varredura)
DTGA	<i>Differential thermal and gravimetric analysis</i> (Análise térmica diferencial e termogravimétrica)
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
HC	Hexagonal compacta
HV	Dureza Vickers
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
MA	Elaboração de ligas por moagem de alta energia
MC	Microscopia confocal
ME	<i>Mechanical Alloying</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
TCC	Tetragonal de corpo centrado
TMA	<i>Thermomechanical Analysis</i>
WIPO	<i>World Intellectual Property Organization</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1	Sistema Fe-N	18
2.1.1	Nitrogênio em solução sólida intersticial na ferrita (α) e austenita (γ)	20
2.1.2	Estrutura dos nitretos	23
2.1.3	Decomposição da austenita de alto nitrogênio	29
2.2	Sistema Cr-N	33
2.3	Sistema Nb-N	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1	Matéria prima	44
3.2	Moagem criogênica	46
3.3	Tratamentos térmicos de sinterização	47
3.4	Caracterização	47
3.4.1	Difratometria de raios X	47
3.4.2	Determinação do teor de nitrogênio adsorvido	48
3.4.3	Espectroscopia Mössbauer	48
3.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
3.4.5	Microscopia óptica	49
3.4.6	Análises térmicas diferencial e termogravimétrica (DTGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)	50
3.4.7	Dilatometria (TMA)	50
3.4.8	Nanodureza	51
3.5	Fluxogramas	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	Ferro processado por moagem criogênica de alta energia	54
4.1.1	Caracterização dos produtos de moagem	54
4.1.2	Caracterização dos produtos sinterizados a 1200°C	60
4.1.3	Análises térmicas	69
4.2	Cromo processado por moagem criogênica de alta energia	75
4.2.1	Caracterização dos produtos de moagem	75
4.2.2	Caracterização dos produtos de moagem tratados termicamente à 1200°C	77

4.2.3	Análises térmicas.....	79
4.2.4	Discussão	82
4.3	Nióbio processado por moagem criogênica de alta energia.....	85
4.3.1	Caracterização dos produtos de moagem	85
4.3.2	Análises térmicas.....	86
4.3.3	Produtos de moagem tratados termicamente à 1300°C em atmosfera de N ₂ 90	
4.4	Discussão geral dos resultados	92
5	CONCLUSÕES	96
	REFERÊNCIAS.....	97

1 INTRODUÇÃO

A moagem criogênica (*cryomilling*) é uma técnica de processamento no estado sólido em que pós metálicos são processados por moagem de alta energia, frequentemente em um moinho do tipo Attritor, em uma lama formada pelo material de moagem, as bolas de moagem e o líquido criogênico (nitrogênio líquido) (1, 2). A técnica foi desenvolvida visando o aumento de resistência de ligas metálicas através do refino do tamanho de grão e da dispersão de finas partículas nanométricas (1-11). Tais partículas podem ser adicionadas à carga de moagem ou formadas durante o processo de moagem ou ainda durante uma etapa posterior de sinterização.

Assim, a moagem criogênica não tem sido amplamente estudada como uma rota de síntese de nitretos metálicos, sendo principalmente investigada visando a obtenção de materiais nanocristalinos e de granulação ultrafina. Deveras, a única patente relacionada com a síntese de nitretos durante a moagem criogênica registrada na *World Intellectual Property Organization* (WIPO), intitulada “*Method for preparing nanostructured metal alloys having increased nitride content*” (*The Boeing Company*), apresenta a moagem criogênica somente como uma técnica para a obtenção de nitretos intrínsecos, os quais atuam como barreiras para a movimentação de discordâncias e para o ancoramento de contornos de grão, aumentando por conseguinte a tensão de escoamento do material (8). Assim, este trabalho, o qual faz parte de um esforço maior de pesquisa, procura avaliar a possibilidade da utilização da moagem criogênica de alta energia como uma técnica de síntese de nitretos de ferro, cromo e nióbio.

Os sistemas Fe-N, Cr-N e Nb-N, incluem diversas soluções sólidas intersticiais (α , γ , ϵ -Fe_xN), compostos químicos (γ' -Fe₄N, ζ -Fe₂N, Cr₂N, CrN, β -Nb₂N, γ -Nb₄N₃, δ -NbN, ϵ -NbN) e fases metaestáveis (martensita α' , α'' -Fe₁₆N₂, δ' -NbN), as quais possuem diversas aplicações, tanto atuais quanto potenciais, em virtude de suas propriedades tribológicas, magnéticas, eletrônicas, de resistência a corrosão e em campos no limite da ciência como a spintrônica. Tais compostos são obtidos normalmente na forma de finas camadas superficiais através de técnicas como nitretação gasosa no campo austenítico, técnicas de aspersão por plasma, *electron*

sputtering e *magnetron sputtering*. Ademais, por meio de diferentes tratamentos térmicos, uma ampla gama de microestruturas podem ser obtidas mediante a decomposição de uma fase em outras. Assim, a investigação de possíveis novas formas de nitrogenação, como a moagem de alta energia criogênica, a qual poderia possibilitar a formação de nitretos ao longo de todo o volume do material e não restrito a superfície, possui uma considerável importância tecnológica.

Os objetivos deste trabalho, de natureza prospectiva, são:

- 1 Utilizando-se diferentes tempos de moagem, avaliar a possibilidade de adição de nitrogênio aos pós de ferro, cromo e nióbio durante o processo de moagem criogênica e propor mecanismos pelos quais ocorre a nitrogenação durante o processamento.
- 2 Caracterização microestrutural dos produtos de moagem.
- 3 Sinterização e caracterização microestrutural dos produtos de moagem tratados termicamente.
- 4 Propor mecanismos de transformação de fase para as microestruturas obtidas por moagem e tratamento térmico.
- 5 Avaliar a possibilidade de estabelecimento da moagem criogênica como uma técnica de nitretação para o ferro, cromo e nióbio.

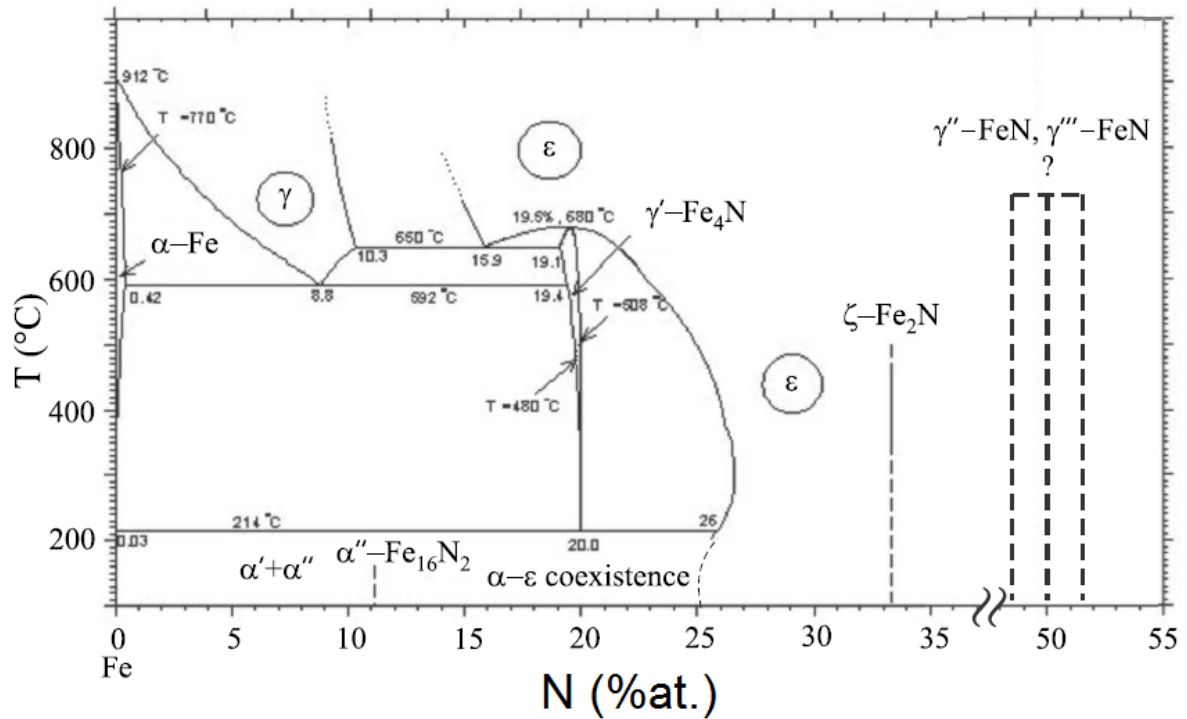
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Sistema Fe-N

O sistema ferro-nitrogênio tem sido objeto de intenso estudo tanto do ponto de vista teórico quanto tecnológico devido as atuais e potenciais aplicações dos nitretos de ferro em dispositivos de armazenamento de memória magnética e na indústria de revestimentos. A adição de nitrogênio ao ferro através de um fluxo gasoso de amônia foi observado pela primeira vez em 1828 por Savart. Na primeira metade do século XX, Hägg, Fry e Lehrer iniciaram os estudos de elucidação das estruturas dos nitretos do sistema Fe-N, bem como o tratamento termodinâmico do sistema Fe-N, tanto do ponto de vista teórico quanto empírico, culminando no chamado “diagrama de Lehrer” do sistema Fe-N. Subsequentemente, um diagrama de fases do sistema Fe-N foi elaborado por Paranjpe, Cohen, Bever & Floe (1950), sendo logo seguido pela publicação do diagrama elaborado por Jack (1951), o qual elaborou também a primeira análise detalhada do sistema Fe-N (12,13). Desde então, esforços têm sido realizados para a elucidação das estruturas dos nitretos de ferro e na obtenção de diagramas de fases abrangendo maiores composições de nitrogênio e temperaturas inferiores.

A Figura 2.1 apresenta o diagrama de fases do sistema Fe-N estendido até baixas temperaturas, o qual foi elaborado por du Marchie *et al* (99), e ampliado pela inclusão das fases γ' (FeN) e γ'' (FeN) por Borsa (98). O sistema Fe-N inclui diversas soluções sólidas intersticiais (α , γ , ϵ), compostos químicos (γ' -Fe₄N, ζ -Fe₂N) e fases metaestáveis (martensita α' , α'' -Fe₁₆N₂), as quais estão listadas na Tabela 2.1. A Tabela 2.2 lista os principais pontos de transição presentes no sistema Fe-N, os quais serão discutidos subsequentemente. Nas subseções seguintes, o diagrama de fases Fe-N é discutido em termos de (i) nitrogênio em solução sólida intersticial na ferrita (α) e austenita (γ); (ii) fases do sistema Fe-N e (iii) decomposição da austenita de alto teor de nitrogênio;.

Figura 2.1 – Diagrama de fases Fe-N elaborado por du Marchie (99) e ampliado pela inclusão das fases γ'' (FeN) e γ''' (FeN) por Borsa (98).



Fonte: Adaptado de BORSA, D.M. **Nitride-base insulating and magnetic thin films and multilayers**. Thesis. University of Groningen. University of Groningen, 2004.

Tabela 2.1 – Estruturas e parâmetros de rede das fases do sistema Fe-N (15).

Fase	Nome	Estrutura	Parâmetros de rede			C_N (at.%)
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	
α -Fe	Ferrita	ccc (Im3m)	2,8864			0,0
α' -Fe(N)	Martensita	tcc (Im3m)	2,861		2,936	2,8
			2,848		3,120	9,5
α'' -Fe ₁₆ N ₂	α''	tcc (I4/mmm)	5,72		6,29	11,1
γ -Fe(N)	Austenita	cfc (Fm3m)	3,572			0,0
γ' -Fe ₄ N	Fe ₄ N	cfc (CaTiO ₃)	3,798			20,0
ϵ -Fe _x N	ϵ	hc (P6 ₃ /mmc)	2,529		4,107	-
ζ -Fe ₂ N	Fe ₂ N	(Pbcn)	4,8429	5,5413	4,4373	33,3
γ'' -FeN	γ''	cfc (ZnS)	4,3			
γ''' -FeN	γ'''	cfc (NaCl)	4,5			

Fonte: Adaptado de SCHAFF, P. Laser nitriding of metals. Progress in Materials Science. v. 47, pp. 1-161, 2000.

Tabela 2.2 - Pontos de transição no sistema Fe-N.

Reação	Composições (at.%)		Temperatura (K)		Tipo de reação
$\alpha_{\text{para}} \leftrightarrow \alpha_{\text{ferro}}$		0		1043	Ponto de Curie
$\gamma \leftrightarrow \alpha$		0		1185	Alotrópica
$\gamma \leftrightarrow \delta$		0		1667	Alotrópica
$L \leftrightarrow \delta$		0		1811	Fusão
$\varepsilon \leftrightarrow \gamma'$		19,5		953	Congruente
$\varepsilon \leftrightarrow \zeta$		~33,3		≥ 753	Congruente
$(\gamma) \leftrightarrow (\alpha) + \gamma'$	8,8	0,4	19,3	865	Eutetóide
$\varepsilon \leftrightarrow (\gamma) + \gamma'$	15,9	10,3	19,3	923	Eutetóide
$(\gamma) \leftrightarrow (\alpha) + \alpha''$	Eutetóide
$L + (\delta) \leftrightarrow (\gamma)$	~11	~3,5	6	1768	Peritética
$L + (\gamma) \leftrightarrow \varepsilon$	Peritética ou eutética

Fonte: Adaptado de SCHAFF, P. Laser nitriding of metals. Progress in Materials Science. v. 47, pp. 1-161, 2000.

2.1.1 Nitrogênio em solução sólida intersticial na ferrita (α) e austenita (γ)

Os diâmetros atômicos do carbono, nitrogênio, boro, oxigênio e hidrogênio são suficientemente pequenos em relação ao ferro para possibilitar a sua entrada como átomos intersticiais nos retículos cristalinos α (CCC) e γ (CFC) do ferro, conforme apresentado na Tabela 2.3. Todavia, somente o hidrogênio possui um raio atômico inferior ao tamanho dos interstícios das redes CCC e CFC do ferro, apresentando por conseguinte elevada mobilidade e grande solubilidade, sendo que os demais intersticiais são maiores que os interstícios e geram grandes distorções na rede quando presentes em solução sólida. Deveras, no caso da ferrita, os átomos de C e N intersticiais não tendem a se alocar nos interstícios tetraedrais que são mais volumosos (~0,036 nm), mas nos interstícios octaedrais (~0,019 nm) que possibilita melhor acomodação da distorção gerada na rede, o que ocorre pelo deslocamento de dois vizinhos mais próximos de átomos de ferro (19-21).

Tabela 2.3 – Dimensões atômicas dos elementos não metálicos no ferro.

Elemento	Raio atômico, r (Å)	r/r _{Fe}
Ferro α	1,28	1,00
B	0,94	0,73
C	0,77	0,60
N	0,72	0,57
O	0,60	0,47
H	0,46	0,36

Fonte: Adaptado de BHADSHIA, H.K.D.H.; HONEYCOMBE, R.W.K. **Steels: microstructure and properties**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006. 3. ed.

A solubilidade tanto do carbono quanto do nitrogênio, conforme apresentado na Tabela 2.4, é maior na austenita em relação à ferrita devido aos maiores interstícios octaédricos disponíveis na estrutura CFC (19). Deve-se notar que o nitrogênio possui solubilidade significativamente superior em relação ao carbono tanto na austenita quanto na ferrita, a qual não é explicada satisfatoriamente com base exclusivamente em considerações de volume. Ademais, visto que o nitrogênio possui menor raio atômico que o carbono, considerações de volume não permitem explicar o maior efeito endurecedor do nitrogênio em relação ao carbono na austenita. Deveras, o nitrogênio intensifica a ligação interatômica pelo aumento da concentração de elétrons livres, i.e., fortalecendo o caráter metálico da ligação, enquanto os elétrons de valência do carbono são adicionados à banda 3d do ferro, comportando-se como um íon positivo (doador de elétrons), não contribuindo essencialmente com elétrons para a banda de condução, fortalecendo por conseguinte o caráter covalente da ligação. A ligação intermetálica mais forte induzida pelo nitrogênio na austenita facilita a criação de ordenamento de curto alcance na estrutura, o qual seria um precursor para a estrutura Fe₄N, enquanto o caráter mais covalente da ligação soluções Fe-C promove a formação de clusters (20-22). A concentração de elétrons livres nos aços austeníticos (CrNiMn) ao nitrogênio e ao carbono é apresentada na Figura 2.2 em função da quantia de átomos intersticiais. Nota-se que o aumento no teor de carbono não afeta consideravelmente a concentração de elétrons. Por outro lado, há um aumento do número de elétrons entre os teores de 0,7 e 2,0%at (aproximadamente 0,15 a 0,5% em massa) de nitrogênio, seguido pela queda na concentração de elétrons livres

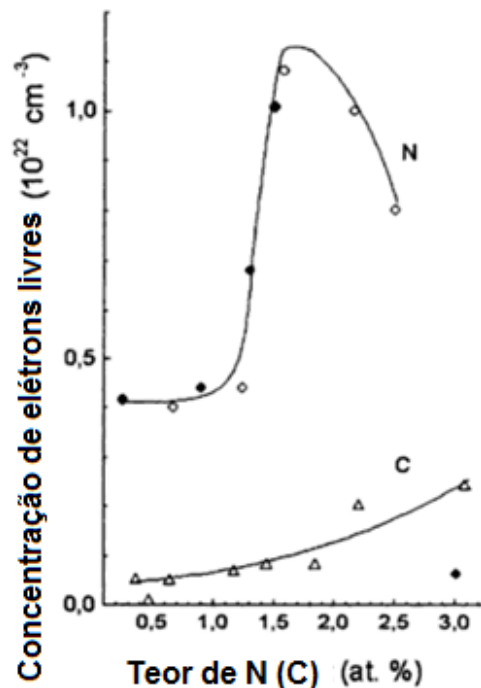
para maiores teores de nitrogênio (o que pode estar associado com a perda de tenacidade em aços CrNiMn com teores de nitrogênio superiores a 0,6% devido a redução do caráter metálico da ligação) (22-24).

Tabela 2.4 – Solubilidades do carbono e nitrogênio no ferro α e γ .

	Temperatura (°C)	Solubilidade	
		Massa %	At. %
C no ferro γ	1150	2,04	8,8
	723	0,80	3,6
C no ferro α	723	0,02	0,095
	20	<0,00005	<0,00012
N no ferro γ	650	2,8	10,3
	590	2,35	8,75
N no ferro α	590	0,10	0,40
	20	<0,0001	<0,0004

Fonte: Adaptado de BHADSHIA, H.K.D.H.; HONEYCOMBE, R.W.K. **Steels: microstructure and properties**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006. 3. ed.

Figura 2.2 – Efeito do nitrogênio (círculos abertos) e carbono (triângulos abertos) na concentração de elétrons livres no aço austenítico Cr18Ni16Mn10. Dados para o aço Cr20Ni16Mn6 são apresentados por círculos fechados.



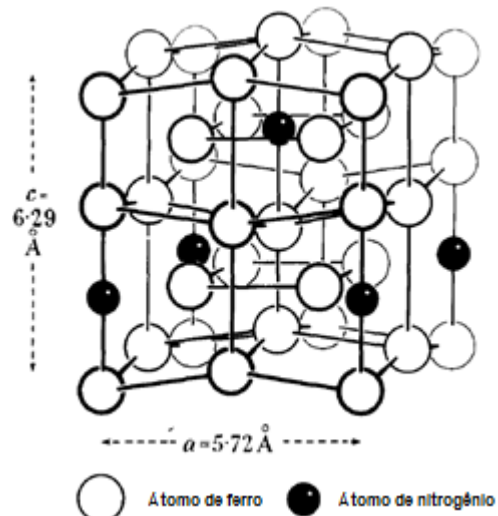
Fonte: GAVRILJUK, V.G.; BERNIS, H. **High nitrogen steels: structure, properties, manufacture, applications**. Berlin: Springer-Verlag, 1999.

2.1.2 Estrutura dos nitretos

2.1.2.1 Martensita de nitrogênio α' -Fe₈N e nitreto α'' -Fe₁₆N₂

Quando mais de 2,4% at. de nitrogênio é dissolvido no ferro puro, a rede CCC sofre uma distorção tetragonal. Na faixa de composições até 11% at. de nitrogênio, o nitreto de ferro é denominado martensita de nitrogênio α' . Esta fase possui uma estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) com parâmetros de rede dependendo do teor de nitrogênio, sendo que os átomos de nitrogênio ocupam randomicamente os interstícios octaédricos da subrede do ferro. Na saturação destes sítios, a martensita de nitrogênio possui a estequiometria Fe₈N, sendo que esta pode se transformar na fase α'' – Fe₁₆N₂, cuja estrutura cristalina é apresentada na Figura 2.3, na qual os átomos de nitrogênio estão na forma ordenada, podendo se formar sob condições especiais no ferro, porém não em sua forma pura. A fase α'' – Fe₁₆N₂ atrai considerável atenção devido a sua possível muito elevada magnetização de saturação, relatada variando entre 2,4 T e 3,2 T, o qual seria o valor mais elevado dentre todos os materiais conhecidos. Entretanto, este ponto permanece sendo controverso tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, a despeito da imensa pesquisa dedicada ao assunto. Sendo que um dos problemas cruciais para a dificuldade de determinação da magnetização de saturação da α'' – Fe₁₆N₈ é a falta de uma fase monocristalina pura (13, 25-27).

Figura 2.3 – Estrutura cristalina da fase α'' -Fe₁₆N₈.

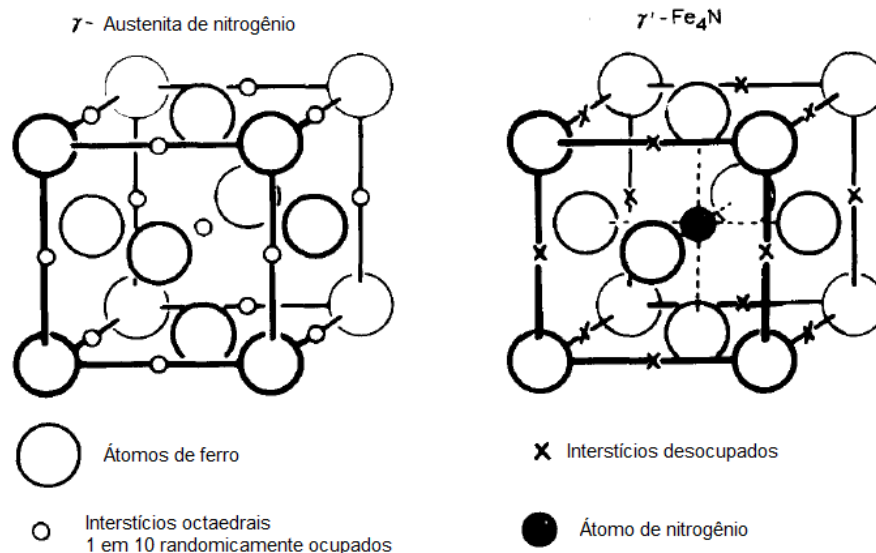


Fonte: JACK, D.H.; JACK, K.H. Carbides and nitrides in steels. **Materials Science and Engineering**. v. 11, pp. 1-27, 1973.

2.1.2.2 Nitreto de ferro Fe_4N (γ')

A próxima fase em teor de nitrogênio é a fase γ' - Fe_4N (roaldita), a qual possui uma estreita faixa de composição em torno de 20 at.% de nitrogênio, sendo estável somente abaixo de 680°C e com uma temperatura de Curie de 490°C . Nesta fase, os átomos de ferro estão organizados em uma subrede CFC com parâmetro de $3,795 \text{ \AA}$, conforme apresentado na Figura 2.4, semelhante a austenita de alto nitrogênio, porém com os átomos de nitrogênio ocupando um quarto dos interstícios octaedrais de uma maneira completamente ordenada de modo a minimizar a energia de deformação e a repulsão mútua dos átomos de nitrogênio (13, 25). Sua magnetização de saturação (entre 1,8 e 1,9 T) é ligeiramente inferior à magnetização de saturação do ferro puro (2,21 T), tornando-a menos atrativa que o ferro puro para aplicações magnéticas, exceto em sua forma monocristalina, a qual possui propriedades magnéticas bem definidas que a tornam atrativas para o crescimento de multicamadas e estruturas para dispositivos eletrônicos (13).

Figura 2.4 - A estrutura da γ' - Fe_4N e sua relação com a austenita de nitrogênio.



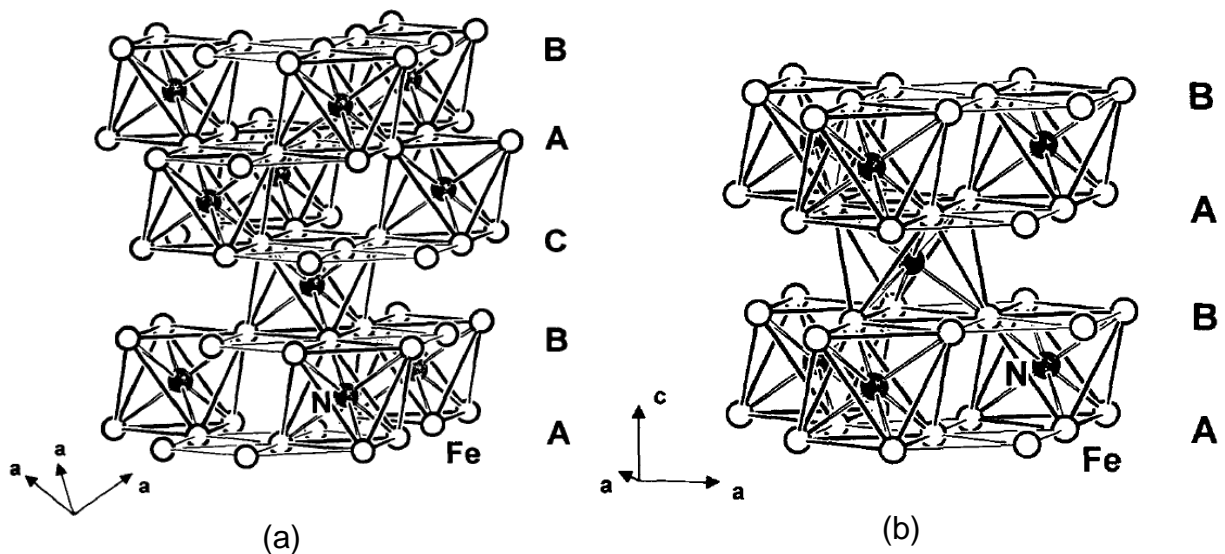
Fonte: Adaptado de JACK, D.H.; JACK, K.H. Carbides and nitrides in steels. **Materials Science and Engineering**. v. 11, pp. 1-27, 1973.

2.1.2.3 Nitretos de ferro $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ (γ') e $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$

Os átomos de ferro na faixa de composição de 25% at. a 33% at. de nitrogênio estão organizados em uma estrutura hexagonal compacta (grupo espacial

P312 ou P6₃22) levemente distorcida, constituindo a fase conhecida como nitreto de ferro ϵ -Fe_xN. Os interstícios octaédricos nesta estrutura estão organizados em camadas perpendiculares ao eixo c com um espaçamento c/2. Na composição Fe₃N, um terço dos interstícios em cada camada estão ocupados de modo que cada átomo de nitrogênio possui seis interstícios vizinhos vazios em seu próprio plano e dois outros nos planos respectivamente acima e abaixo dele (13, 25, 29). A estrutura ϵ -Fe₃N é ilustrada na Figura 2.5 em comparação com a estrutura γ' -Fe₄N em termos das suas seqüências de empilhamento de planos compactos (29). Na estequiometria Fe₂N, a fase possui uma estrutura do tipo ortorrômbica como resultado do ordenamento dos átomos de nitrogênio nos sítios octaédricos, sendo então denominado nitreto ζ -Fe₂N (13, 25).

Figura 2.5 - Comparação dos arranjos atômicos nas fases γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₃N. (a) γ' -Fe₄N descrita por uma seqüência cúbica (ABC) de empilhamento de planos compactos com o nitrogênio ocupando somente interstícios octaédricos. (b) ϵ -Fe₃N descrita de maneira análoga como uma seqüência hexagonal compacta (AB) de empilhamento de planos compactos.



Fonte: JACOBS, H.; RECHENBACH, D.; ZACHWIEJA, U. Structure determination of γ' -Fe₄N and ϵ -Fe₃N. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 227, pp. 10-17, 1995.

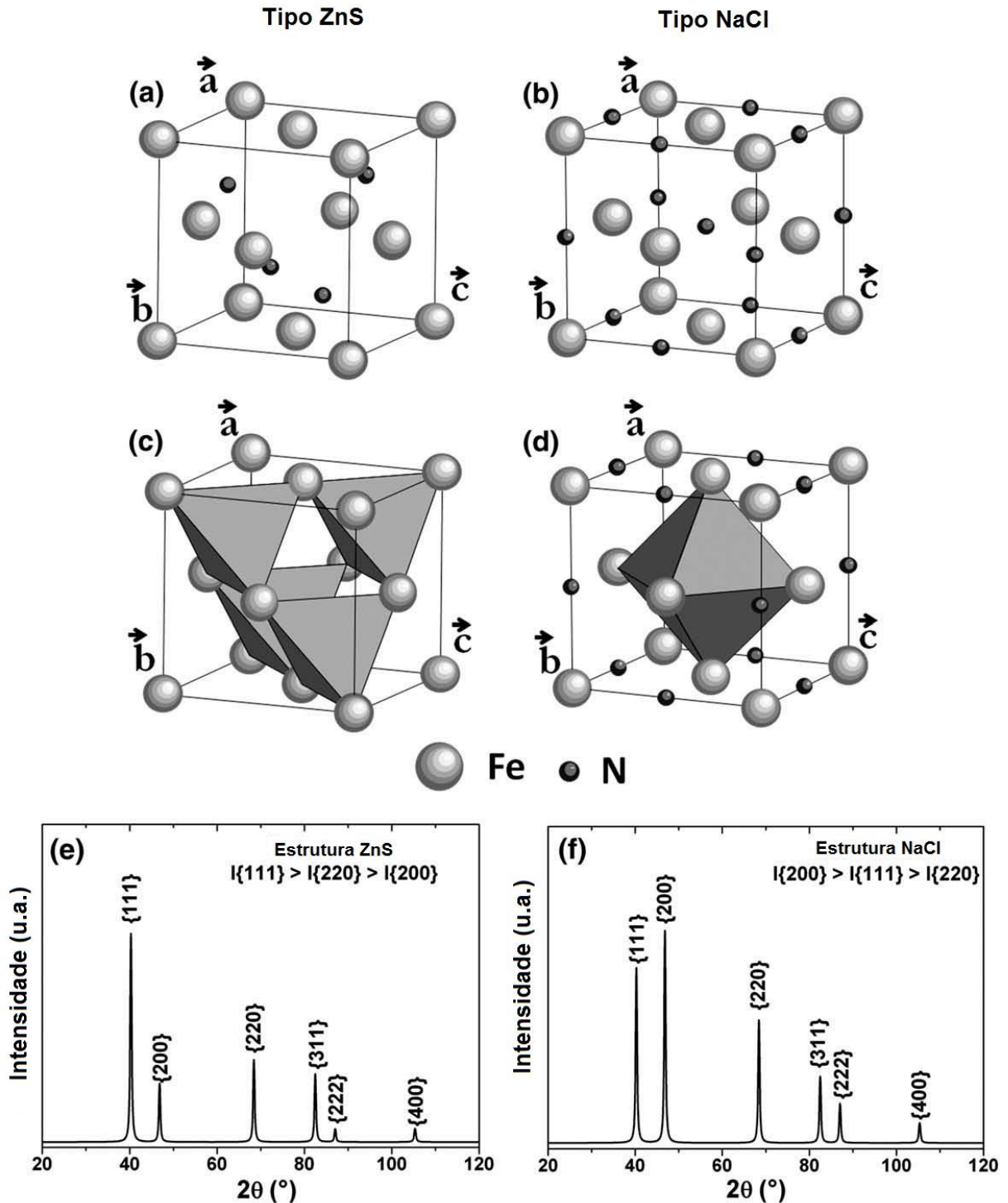
2.1.2.4 Nitretos de ferro γ'' -FeN e γ''' -FeN

Mais recentemente, foi proposto que o diagrama ferro-nitrogênio pode ser estendido para incluir compostos com teores ainda maiores de nitrogênio. Três fases (todas cúbicas de faces centradas (CFC)) com cerca de 50% de nitrogênio foram descobertas no sistema Fe-N, denominadas γ'' ($a = 0,433$ nm), γ''' ($a = 0,450$ nm) e

γ_4 ($a = 0,866$ nm), embora a coexistência destas fases esteja ainda sob discussão (30-33). Estes compostos foram obtidos por técnicas de deposição física do vapor, principalmente por *reactive sputtering* de um alvo metálico. Atualmente, considera-se como experimentalmente confirmado que o nitreto γ'' -FeN possui uma estrutura cristalina do tipo ZnS (blenda de zinco, grupo espacial F 43m; nº 216), muito embora os primeiros experimentos apontassem para uma estrutura do tipo NaCl (30-33). A estrutura γ_4 é derivada da estrutura γ'' , sendo que a sua formação foi induzida pela difusão de átomos de nitrogênio através da irradiação de um filme monofásico de γ'' em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) (30, 32). Por semelhança com a estrutura conhecida do nitreto de cromo (CrN), a fase γ''' foi primeiramente reconhecida como apresentando uma estrutura do tipo NaCl (sal de rocha, grupo espacial Fmm, nº 225), assumindo-se o caráter iônico das ligações Fe-N, muito embora o grande valor da razão experimental $I_{\{111\}}/I_{\{200\}}$ observada no padrão de raios X do filme monofásico de γ''' fosse em favor de uma estrutura do tipo ZnS. A Figura 2.6 apresenta as estruturas cristalinas do tipo ZnS e tipo NaCl do FeN, bem como o seu arranjo em termos de poliedros de coordenação e seus difratogramas simulados (13, 30). A Figura 2.7 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de FeN obtido por *magnetron sputtering*. Como todos os demais nitretos de ferro apresentados, os nitretos γ'' e γ''' também devem possuir caráter metálico. No que tange ao seu comportamento magnético, ambas as fases são experimentalmente relatadas como paramagnéticas, porém em baixas temperaturas o seu comportamento magnético ainda está sob discussão (13).

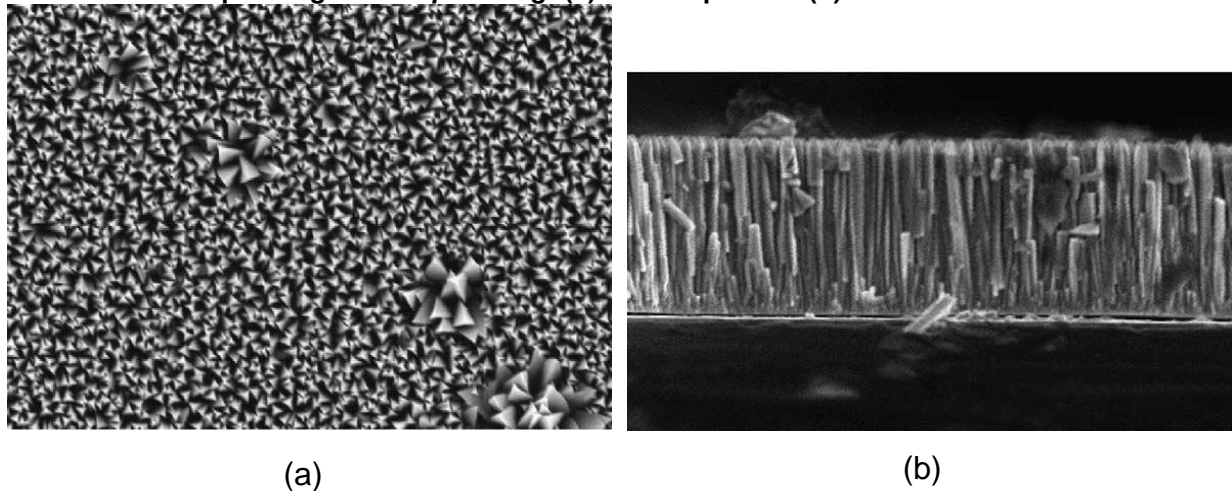
Recentemente, os mononitretos de ferro não magnéticos têm emergido como materiais promissores para aplicações em spintrônica. Através do recozimento controlado do FeN, há a decomposição desta na fase γ' -Fe₄N e assim provendo uma fonte de injeção de spins para semicondutores ou semicondutores magnéticos diluídos (34). A Tabela 2.5 apresenta os resultados de difração de raios X (fases presentes), conforme Suzuki *et al* (33), após recozimento em vácuo do composto FeN em diferentes temperaturas.

Figura 2.6 - Representações das duas possíveis estruturas da γ'' -FeN: estrutura tipo ZnS (a, c) e estrutura tipo NaCl (b, d); em c e d os poliedros representam os átomos de nitrogênio com coordenação tetraedral e octaedral, respectivamente em cada estrutura. Em (e) e (f) são apresentados os padrões de raios X simulados da estrutura γ'' -FeN respectivamente para as estruturas tipo ZnS e NaCl ($a=0,450$ nm, $K_{\alpha 1Co}$).



Fonte: Adaptado de JOUANNY, I. *et al.* Structural characterization of sputtered single-phase γ'' iron nitride coatings. *Thin Solid Films*. v. 518, pp. 1883-1891, 2010.

Figura 2.7 - Caracterização por MEV (elétrons secundários) de um revestimentos de FeN obtido por *magnetron sputtering*: (a) vista superior e (b) vista lateral.



Fonte: DEMANGE, V. *et al.* Characterization of a magnetron sputtered γ' -FeN coating by electron microscopies. **Thin Solid Films**. v. 494, pp. 184-189, 2006.

Tabela 2.5 - Resultados de medidas de difração de raios X para o composto FeN recozido em vácuo por 2h em várias temperaturas.

Temperatura de recozimento (K)	Análise de fases
290	FeN
488	FeN
575	FeN
593	FeN
615	FeN + ζ -Fe ₂ N
641	ϵ -Fe _x N (2 < x ≤ 3)
653	γ' -Fe ₄ N + ϵ -Fe _x N
685	γ' -Fe ₄ N + α -Fe + ϵ -Fe _x N
699	γ' -Fe ₄ N + α -Fe + ϵ -Fe _x N
719	γ' -Fe ₄ N + α -Fe
743	α -Fe + γ' -Fe ₄ N
761	α -Fe + γ' -Fe ₄ N
783	α -Fe
913	α -Fe

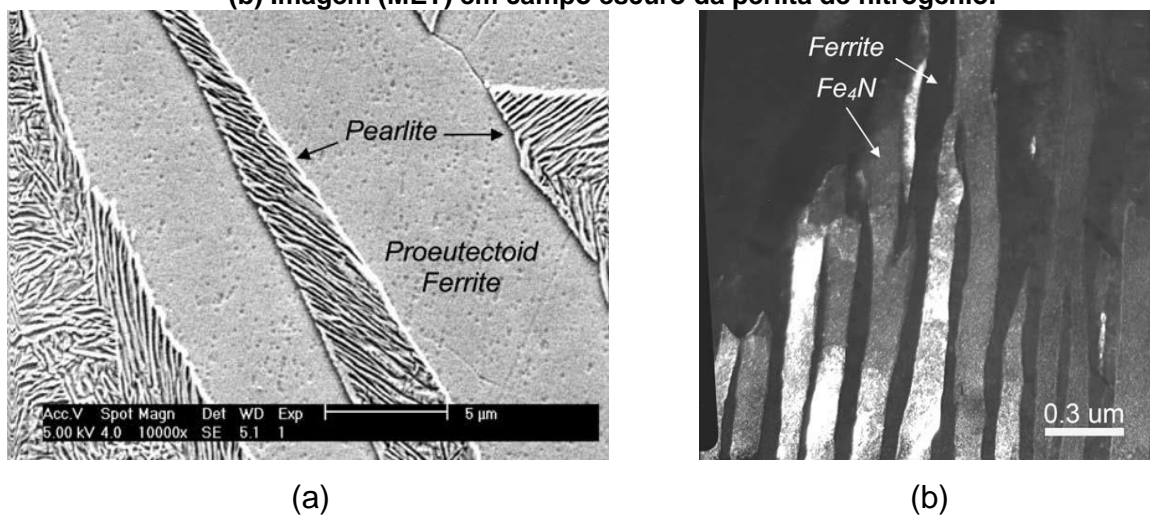
Fonte: Adaptado de SUZUKI, K. *et al.* Crystal structure and magnetic properties of the compound FeN. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 201, pp. 11-16, 1993.

Existem ainda a possibilidade de existência de outras fases de nitretos com teores de nitrogênio superiores aos compostos de estequiometria FeN. Por exemplo, Ching *et al* propuseram a existência de uma fase de estequiometria Fe₃N₄, estrutura do tipo espinélio e fraco caráter ferromagnético (13). Semelhantemente, Wessel e Dronskowski (35) predisseram através de simulação computacional a possibilidade de existência do pernitreto de estequiometria FeN₂. No entanto, não existe evidência experimental referente a existência de nenhum destes compostos.

2.1.3 Decomposição da austenita de alto teor de nitrogênio

O sistema ferro-nitrogênio, de maneira similar ao sistema ferro-carbono, apresenta uma transformação eutetóide que promove a decomposição da austenita no ponto eutetóide (592°C e 2,4% em peso). O produto desta decomposição eutetóide, composto de ferrita α e nitreto γ' – Fe_4N , é denominado perlita de nitrogênio (ou pseudo perlita) devido à sua similaridade com a perlita lamelar de carbono. Esta estrutura perlítica lamelar foi observada primeiramente por Braune em 1905 e denominada “braunita” em 1923 por Fry, em homenagem ao seu descobridor (36, 37). A Figura 2.8 apresenta imagens de microscopias eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) da perlita de nitrogênio referente a uma composição hipoeutética obtidas por Xiong *et al* (36).

Figura 2.8 – (a) Micrografia (MEV) da perlita de nitrogênio circundada por ferrita pró-eutetóide. (b) Imagem (MET) em campo escuro da perlita de nitrogênio.



Fonte: XIONG, X.C.; REDJAÏMIA, A.; GOUMÉ, M. Pearlite in hypoeutectoid iron-nitrogen binary alloys. **Journal of Materials Science**. v. 44, pp. 632-638, 2009.

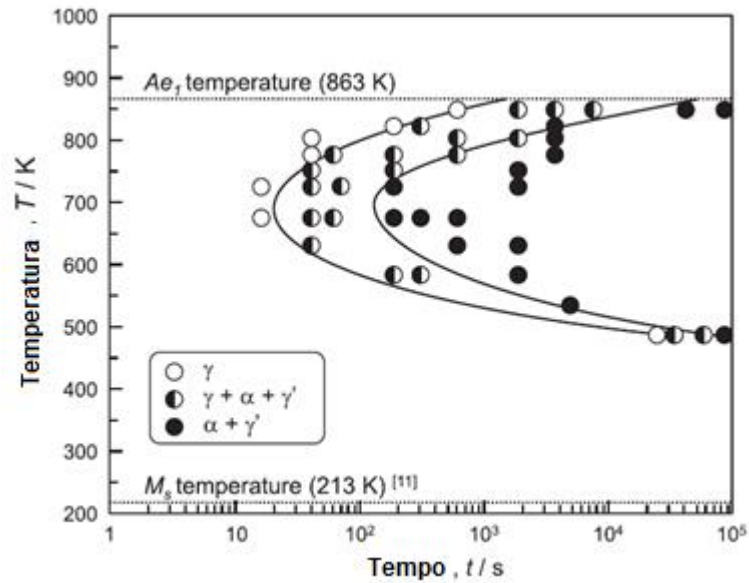
Como será discutido adiante, a ocorrência de transformação martensítica está bem estabelecida tanto para ligas do sistema Fe-C quanto para ligas do sistema Fe-N. Entretanto, conforme Bhadeshia (38) a transformação bainítica não goza do mesmo status de compreensão, muito embora o primeiro relato de ocorrência de transformação remonte ao trabalho de Bell e Farnell (1969). Neste trabalho, uma liga Fe-1,8%N foi tratada isotermicamente a 350°C e, quando observada por microscopia óptica, apresentou ferrita e Fe_4N com uma aparência similar àquela da bainita superior em ligas Fe-C. Ademais, o crescimento dos produtos de transformação era

barrado pelos contornos de macla austeníticos, de maneira consistente com uma transformação de fase por movimento coordenado de átomos (mecanismo displacista) (38).

Foxt (1988), ao estudar uma composição Fe-9N%at., mostrou que, algumas vezes, durante o tratamento isotérmico em baixas temperaturas, a transformação bainítica é algumas vezes precedida pela precipitação de Fe_4N . Assim, a microestrutura resultante poderia ser explicada em termos de um processo em duas etapas envolvendo a desestabilização da austenita retida por um processo difusivo levando à precipitação de γ' - Fe_4N e a formação de austenita depleta em soluto, sendo seguida pela transformação por cisalhamento desta austenita em ferrita bainítica acompanhada pela posterior precipitação de γ' (39).

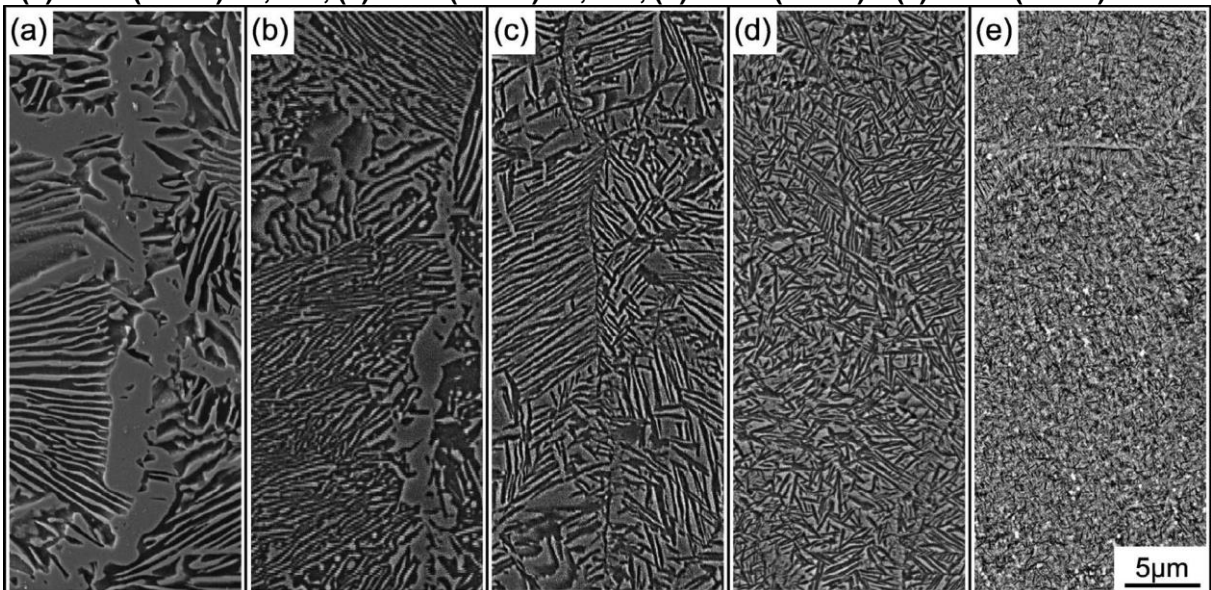
Alguns outros trabalhos referentes à decomposição isotérmica da austenita de alto nitrogênio foram publicados (37, 40, 41). Notadamente, Nakada *et al* (37) realizaram sistematicamente tratamentos isotérmicos em uma liga de composição Fe-2,6%N e, a partir de resultados de caracterização por difração de raios X, elaboraram o diagrama TTT apresentado na Figura 2.9. Na Figura 2.10 são apresentadas imagens de MEV das microestruturas obtidas após alguns dos tratamentos isotérmicos estudados. As duas fases, α e γ' , podem ser claramente distinguidas pela diferença de tonalidade. Nota-se que a microestrutura se torna progressivamente mais refinada com a redução da temperatura de transformação. Pode-se notar também que a morfologia da estrutura *dual-phase* muda de maneira descontínua ao redor de 800 K, o que corresponde ao limite de autodifusão dos átomos de ferro. A microestrutura formada a baixas temperaturas é uma estrutura lamelar de decomposição eutetóide consistindo de lamelas alternadas de ferrita e Fe_4N com uma baixa densidade de discordâncias. A microestrutura formada a menores temperaturas é uma bainita superior que é composta de finas ripas de ferrita bainítica com alta densidade de discordâncias e γ' - Fe_4N retida entre elas (37).

Figura 2.9 – Diagrama TTT de uma liga Fe-2,6%N.



Fonte: NAKADA, N. *et al.* Isothermal transformation in Fe-N hypereutectoid alloy. **ISIJ International**. v. 53, n. 1, pp. 139-144, 2013.

Figura 2.10 –Imagens de MEV mostrando a microestrutura ($\alpha + \gamma'$) de transformação de uma liga Fe-2,6%N para várias temperaturas de transformação isotérmica. (a) 843K (570°C) - 4,2 ks, (b) 823K (550°C) - 3,6 ks, (c) 753K (480°C) - 1,8 ks, (d) 723 K (453°C) e (e) 673 K (400°C) - 300s.

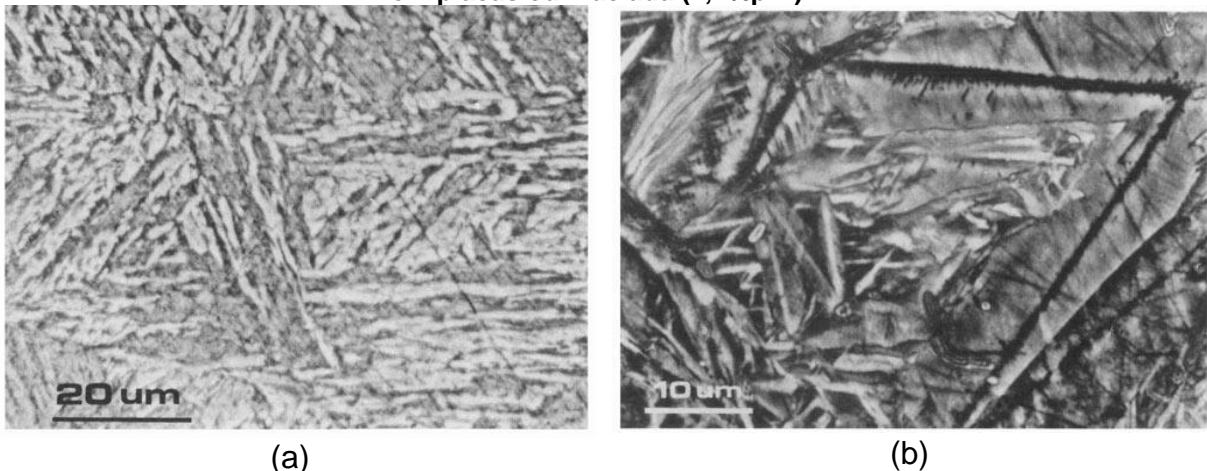


Fonte: NAKADA, N. *et al.* Isothermal transformation in Fe-N hypereutectoid alloy. **ISIJ International**. v. 53, n. 1, pp. 139-144, 2013.

A martensita de ferro-nitrogênio é tipicamente obtida pela nitrogação gasosa do ferro no campo austenítico, sendo seguida por têmpera. A Figura 2.10 apresenta imagens de microscopia óptica típicas para a (a) martensita em ripas (*lath martensite*), típica para composições de baixo teor de nitrogênio, e (b) martensita em placas (*plate martensite*) ou maclada, comum para composições com maior teor de nitrogênio. A martensita em ripas (dominante em composições com <0,7p.%N) é

composta de pacotes com maior ou menor número de ripas, sendo que, entre ripas adjacentes, são comuns somente pequenas diferenças de orientações, muito embora grandes diferenças de orientação também possam ocorrer. A martensita em placas (dominante em composições com teor de nitrogênio $>0,9\%p.$) consiste de placas lenticular com sua “nervura central” (“*midrib*”) característica após ataque químico, ademais, há a presença de muitas maclas de deformação na martensita em placas (43).

Figura 2.11 - Imagens de microscopia óptica. (a) Martensita em ripas (0,6%p.N). (b) Martensita em placas ou maclada (1,4%p.N).



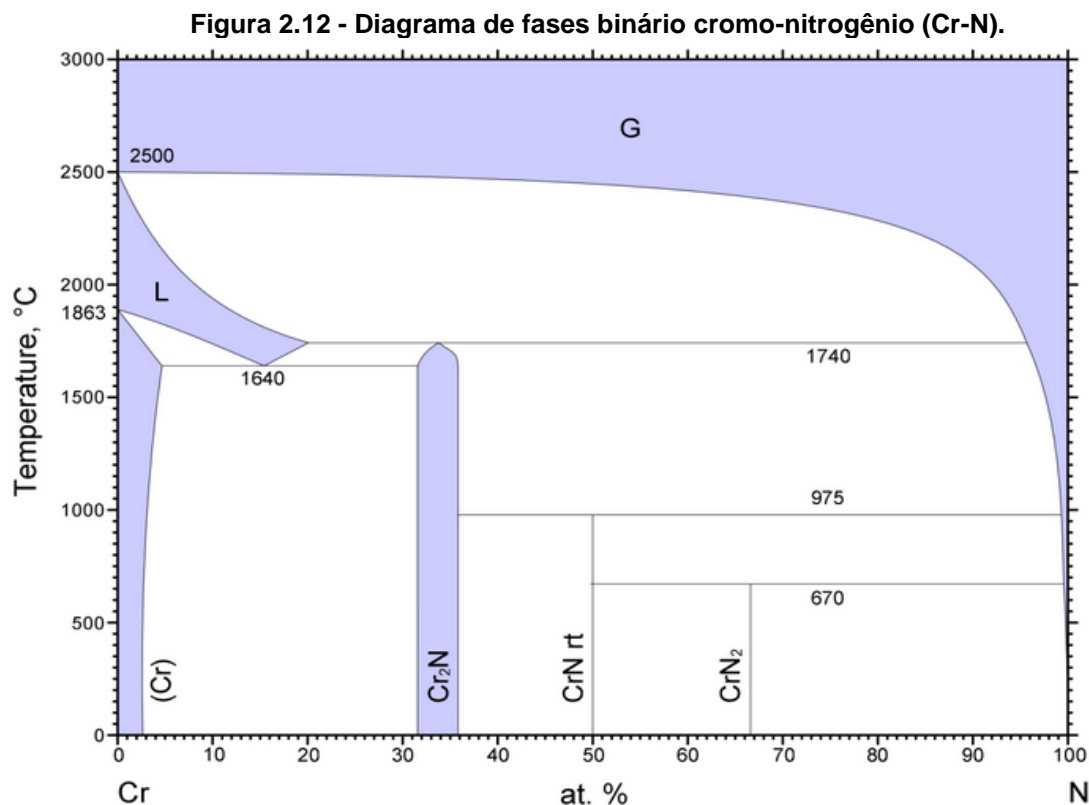
Fonte: VAN GENT, A.; VAN DOORN, F.C.; MITTEMEIJER, E.J. Crystallography and tempering behavior of iron-nitrogen martensite. **Metallurgical Transactions A**. v. 21, pp. 1371-1384, 1985.

De acordo com Cheng (1990), a evolução estrutural da martensita de nitrogênio durante o revenimento pode ser dividida na seguinte sequência de processos: (1) estágio de pré-precipitação, no qual ocorre o ordenamento ou *clustering* dos átomos de nitrogênio na martensita abaixo de 100°C ; (2) primeiro estágio de revenimento, no qual ocorre a precipitação do nitreto de transição α' - Fe_{16}N_2 , abaixo de 200°C , deixando possivelmente ainda na matriz de ferrita alguns átomos de nitrogênio segregados; (3) terceiro estágio de revenimento, no qual há a conversão do nitreto de transição para o nitreto γ' - Fe_4N acima de 200°C ; e (4) segundo estágio de revenimento, no qual há a decomposição da austenita retida em γ' - Fe_4N e ferrita abaixo de cerca de 350°C (42). Deve-se sublinhar ainda que, comparado ao sistema Fe-C, existem poucos estudos sobre o tratamento térmico em ligas Fe-N, muito embora a compreensão deste sistema seja de fundamental importância para a compreensão do sistema mais complexo Fe-C-N, de relativa

importância tecnológica, e mesmo para a elucidação dos mecanismos de revenimento no sistema Fe-C.

2.2 Sistema Cr-N

A Figura 2.12 apresenta o diagrama de equilíbrio para o sistema binário cromo-nitrogênio (Cr-N) elaborado por Svechnikov *et al* (45), o qual cobre todas as faixas de composição do sistema Cr-N. Outros diagramas, como os elaborados por Ivanchenko *et al* (1992), Frisk *et al* (1991), Venkatraman (1990), Jarl (1977), De Luca (1977) e Mills (1972) também podem ser encontrados na literatura, porém cobrem somente composições parciais (46-51).



Fonte: Svechnikov V.N. *et al*. **Cr-N phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=104080>. Acesso em: 22 de outubro de 2014.

A Tabela 2.6 apresenta os dados cristalográficos para as fases que compõem o sistema cromo-nitrogênio, i.e., o cromo metálico e os nitretos de cromo Cr₂N e CrN (não existem dados cristalográficos sobre a estrutura do nitreto CrN₂), cujas estruturas são apresentadas na Figura 2.13. O nitreto Cr₂N apresenta 11,85%N, em

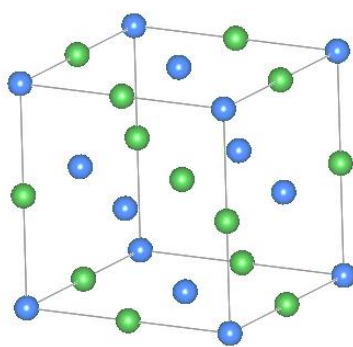
peso, com os átomos de nitrogênio ocupando os interstícios octaedrais de uma estrutura hexagonal compacta (HC) de cromo, enquanto o nitreto CrN apresenta 21,20%N, em peso, e uma estrutura cristalina do tipo NaCl, com os átomos de nitrogênio ocupando todos os interstícios octaedrais de uma rede CFC formada pelo cromo (52-54).

Tabela 2.6- Dados cristalográficos para as fases que compõem o sistema Cr-N.

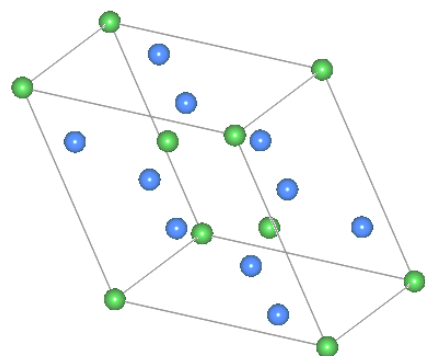
Fase	Estrutura cristalina	Grupo espacial	Densidade, Mg/m ³	Volume, nm ³	Parâmetros da célula	
					nm	°
Cr	W	Im-3m	7,19	0,024	a=0,2885 b=0,2885 c=0,2885 T = 293,15 K	α=90 β=90 γ=90
Cr ₂ N	Fe ₂ N	P-31m	6,71	0,08661	a=0,4752 b=0,4752 c=0,4429 T = 296 K	α=90 β=90 γ=120
CrN	NaCl	Fm-3m	6,14	0,07142	a=0,4149 b=0,4149 c=0,4149	α=90 β=90 γ=90
CrN ₂	?	?	?	?	?	?

Fonte: Svechnikov V.N. *et al.* **Cr-N phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=10408> 0. Acesso em: 22 de outubro de 2014.

Figura 2.13 – Estrutura cristalina dos nitretos de cromo: (a) CrN, estrutura do tipo NaCl (Fm-3m); (b) Cr₂N, estrutura do tipo Fe₂N (P-31m). Legenda: átomos de cromo em azul e átomos de nitrogênio em verde.



(a)



(b)

Fonte: o autor.

Desde a década de 1980, o sistema Cr-N tem sido investigado extensivamente visando a obtenção de revestimentos (especialmente por PVD) com excelente resistência à corrosão e ao desgaste. Revestimentos de CrN por PVD apresentam elevada dureza (comparável aos revestimentos de TiN) e tenacidade, o que permite a deposição de filmes da ordem de 20 μm caracterizados por sua granulação fina e baixa tensão residual. Embora revestimentos de TiN por PVD ainda sejam predominantes na proteção ao desgaste em ferramentas e partes de máquinas, o revestimento de CrN depositado por PVD possui muitas vantagens quando depositado sob substratos relativamente dúcteis, como aços inoxidáveis, duralumínio e suas ligas, aços não endurecidos e ligas leves em geral. Outra possível aplicação de destaque para revestimentos de CrN é na substituição dos revestimentos galvanizados de cromo duro por alternativas mais ecológicas (55-57). Atualmente, o nitreto de cromo hexagonal (Cr_2N) não tem sido tão extensivamente estudado quanto o nitreto cúbico (CrN), no entanto, este se destaca por apresentar dureza significativamente superior devido ao maior caráter covalente das suas ligações (a dureza do Cr_2N está em torno de 27 GPa, enquanto o CrN apresenta dureza em torno de 17 GPa) (58).

No caso dos aços inoxidáveis, a formação dos nitretos de cromo é indesejável, pois promovem o empobrecimento de cromo da matriz, tendo como consequência a redução ou perda da resistência à corrosão, dificultando também a formação da camada passivadora. A variação da energia livre (ΔG) para a formação dos nitretos de cromo e ferro é apresentada na Tabela 2.7. Nota-se que os nitretos de cromo apresentam formação espontânea ($\Delta G < 0$), enquanto que a formação do nitreto de ferro (Fe_4N) não é espontânea ($\Delta G > 0$) (17, 52).

Tabela 2.7 – Variação da energia livre (ΔG) de formação do CrN, Cr_2N e Fe_4N para as temperaturas indicadas.

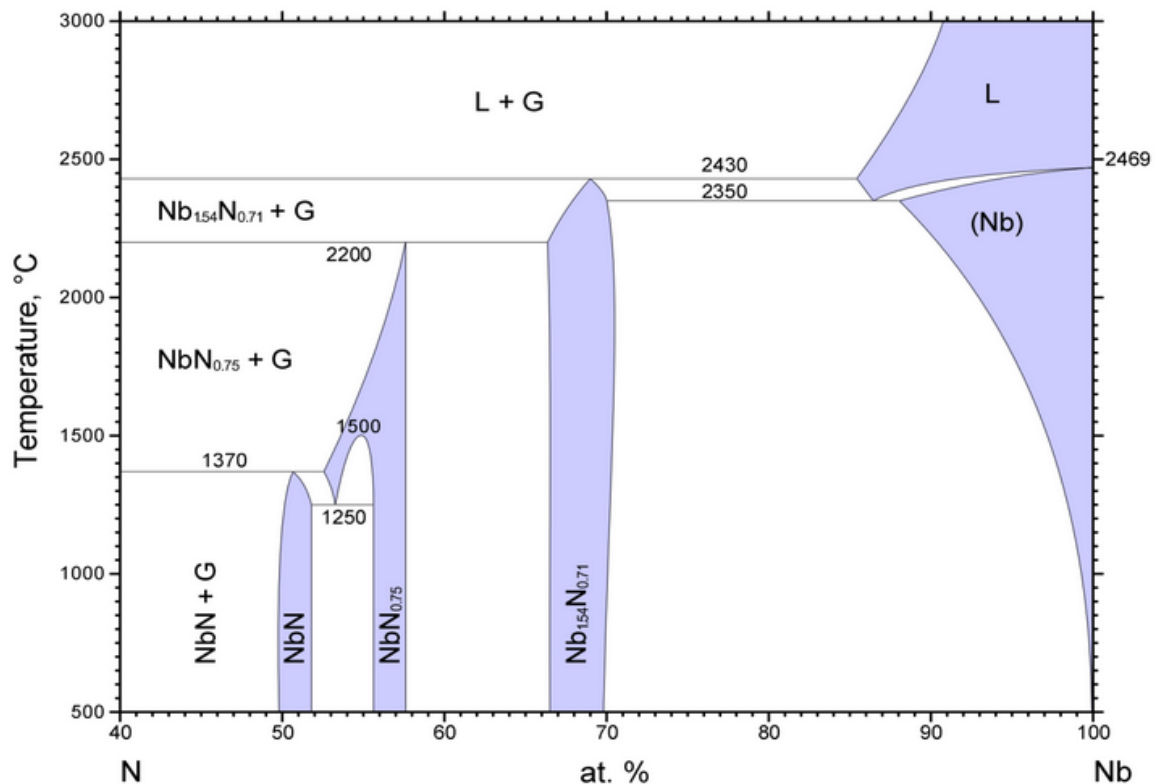
Temperatura (K)	Nitretos formados ΔG (kJ/mol)		
	CrN	Cr_2N	Fe_4N
500	-76,708	-86,811	13,510
600	-69,069	-79,459	18,410
700	-61,551	-72,244	23,481
753	-	-	26,266
800	-54,125	-65,148	28,283

Fonte: MENDES, A. F. **Nitretação a baixa temperatura assistida por plasma em aço inoxidável AISI 316L sinterizado obtido por moldagem por injeção**. 2012, 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Universidade Federal do Paraná, 2012.

2.3 Sistema Nb-N

A Figura 2.14 apresenta o diagrama de fases binário do sistema nióbio-nitrogênio na faixa de composições de 40-100%Nb, conforme Okamoto *et al* (1990). Outros diagramas, com diferentes faixas de composição e temperatura, foram elaborados por Brauer *et al* (1960), English *et al* (1963), Gerbhardt *et al* (1964), Guard *et al* (1967), Hörz *et al* (1971), Grünwald *et al* (1976), Brauer *et al* (1983), Kieda *et al* (1986), Balasubramanian *et al* (1989), Huang *et al* (1997), Joguet *et al* (1998) e Lengauer *et al* (2000) (59-71).

Figura 2.14 - Diagrama de fases binário nióbio-nitrogênio, 40-100%Nb.



Fonte: OKAMOTO, H. *et al*. **N-Nb phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=901678>. Acesso em: 23 de outubro de 2014.

Na Tabela 2.8 são apresentados os dados cristalográficos das fases estáveis presentes no sistema nióbio-nitrogênio (Nb-N). Na faixa rica em nióbio do diagrama de fases Nb-N, há a formação do nitreto β -Nb₂N, o qual apresenta uma estrutura cristalina do tipo hexagonal simples (grupo espacial P-31m) e relação estequiométrica da ordem de 33,33% de nitrogênio e de 66,66% de nióbio, sendo o

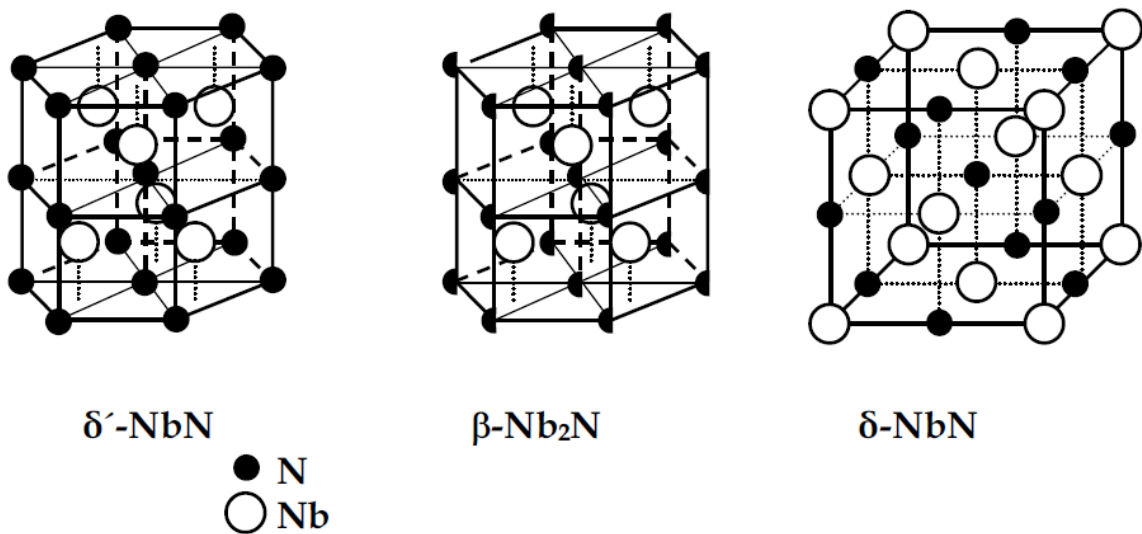
nitreto mais estável do sistema Nb-N, decompondo-se acima de 2430 °C. De acordo com Ivanshechenko, Turchi e Olifan (2010), as fases NbN_x ricas em nitrogênio do sistema nióbio-nitrogênio podem ser classificadas da seguinte forma: (i) δ - NbN_x , $0,72 < x < 1,06$, com rede cristalina do tipo NaCl (grupo espacial Fm-3m), na qual os átomos de nitrogênio e os interstícios estão arranjados randomicamente e possui temperatura crítica de existência $T_c = 1070 - 1225$ °C; (ii) γ - Nb_4N_{3x} ou γ - NbN_x , para $0,72 < x < 0,84$ (grupo espacial I4/mmm), com estrutura tetragonal de corpo centrado, sendo que a fase γ - NbN_x se transforma na fase δ - NbN_x acima da temperatura crítica T_c ; (iii) ϵ -NbN, a qual possui uma estrutura cristalina hexagonal do tipo anti-WC (CW, grupo espacial $P6_3/mmc$), sendo estável abaixo de 1330°C; (iv) δ' - NbN_x , $0,95 < x < 0,98$, a qual possui uma estrutura cristalina hexagonal do tipo anti-NiAs (AsNi, grupo espacial $P6_3/mmc$) e que se supõe existir somente como uma fase transiente durante a formação da fase ϵ -NbN a partir da fase δ - NbN_x . A Figura 2.15 apresenta as estruturas cristalinas dos nitratos hexagonais δ' -NbN e β - Nb_2N e do nitreto cúbico δ -NbN (73-77).

Tabela 2.8 – Dados cristalográficos para o sistema Nb-N.

Fase	Estrutura cristalina	Grupo espacial	Densidade, Mg/m ³	Volume, nm ³	Parâmetros da célula	
					nm	°
α -Nb (Nb)	W (cúbica)	Im-3m	8,56	0,0361	a=0,3305 b=0,3305 c=0,3305	$\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=90$
β - Nb_2N (Nb _{1,54} N _{0,71})	Fe ₂ N (hexagonal)	P-31m	6,36	0,11983	a=0,5267 b=0,5267 c=0,4988	$\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=120$
γ - Nb_4N_3 (NbN _{0,75})	NbN _{0,75} (tetragonal)	I4/mmm	8,28	0,167	a=0,4149 b=0,4149 c=0,8719	$\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=90$
δ -NbN (NbN _{0,9})	NaCl (cúbica)	Fm-3m	8,36	0,08386	a=0,4377 b=0,4377 c=0,4377	$\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=90$
ϵ -NbN (NbN _{0,95})	NiAs (hexagonal)	$P6_3/mmc$	8,33	0,04233	a=0,2968 b=0,2968 c=0,5549	$\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=120$

Fonte: OKAMOTO, H. *et al.* **N-Nb phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=901678>. Acesso em: 23 de outubro de 2014.

Figura 2.15 - Células cristalinas elementares dos nitretos de nióbio hexagonais δ' -NbN e β -Nb₂N e do nitreto cúbico δ -NbN. (Os meio círculos no nitreto β -Nb₂N indicam que somente metade dos sítios de nitrogênio estão ocupados).



Fonte: BENKAHOUL, M. **Niobium nitride based thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering: NbN, NbSiN and NbAlN**. 2005, 98f. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences.. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Faculté Sciences de Base. EPFL, 2005.

Os diferentes nitretos de nióbio são sintetizados somente com a finalidade de pesquisa experimental, sendo obtidos normalmente na forma de revestimentos depositados por *chemical vapours deposition* (CVD), evaporação reativa, *reactive sputtering*, e deposição assistida por feixe de íons (*ion-beam-assisted deposition*). O pó de NbN também pode ser obtido pela nitrificação do nióbio metálico em atmosfera de nitrogênio ou amônia à 1200°C. Atualmente, as aplicações para os nitretos de nióbio são limitadas, sendo que a obtenção de revestimentos supercondutores figura como a principal aplicação em potencial (72).

2.4 Moagem criogênica

Materiais nanocristalinos (i.e., apresentado tamanho de grão entre 1 e 200nm) e materiais de tamanho de grão ultra fino (i.e., apresentando tamanho de grão entre 200 e 500nm) têm sido objeto de extensiva pesquisa ao longo das três últimas décadas. Diferentes técnicas têm sido propostas para a obtenção de pós para a consolidação de materiais nanoestruturados, notadamente, pode-se citar, as técnicas de condensação a partir de um gás inerte, eletrodeposição e moagem de alta energia (*Mechanical Alloying*) (1-4).

A moagem de alta energia (MA) é uma técnica de processamento no estado sólido de pó metálico em moinhos de bolas de alta energia que possibilita a produção de materiais metálicos homogêneos através da repetitiva soldagem, fratura, e ressoldagem das partículas metálicas, sendo que o pó processado por MA é geralmente consolidado por extrusão a quente, laminação a quente e recozimento em elevadas temperaturas. O processo foi inicialmente desenvolvido em 1966 por John Benjamin e colaboradores no Paul D. Merica Research Laboratory da International Nickel Company (INCO) como parte de um programa para a produção de superligas de níquel de aplicação em turbinas a gás que combinassem endurecimento por precipitação de γ' com endurecimento por dispersão de óxidos (ODS – oxide dispersion strengthening) (78-85).

Durante o processo de moagem de alta energia, quando duas bolas colidem entre si, alguma quantia de pó fica aprisionada entre as bolas, a força de impacto deforma plasticamente as partículas metálicas levando ao encruamento (trabalho a frio) e fratura das mesmas. As novas superfícies criadas possibilitam às partículas se soldarem entre si, promovendo o aumento no tamanho de partícula nos estágios iniciais de moagem. Neste estágio inicial, as partículas formadas possuem estrutura tipo lamelar consistindo de várias combinações dos elementos da composição inicial (78-81). Com o progresso do processo de deformação há o refino das partículas laminares, com as partículas se fragmentando com uma morfologia equiaxial, pela repetitiva soldagem a frio e deformação plástica. Posteriormente, ocorrem eventos de soldagem aleatória, promovidos pela soldagem das partículas equiaxiais, promovendo o início da formação da liga metálica devido à diminuição dos caminhos de difusão, havendo intensiva amorfização devido ao elevado grau de introdução de defeitos microcristalinos. Após certo tempo de moagem, um estado estacionário de equilíbrio é obtido entre as taxas de soldagem a frio, que tende a crescer o tamanho médio de partícula, e a taxa de fratura, que tende a reduzir o tamanho médio de partícula (78-81).

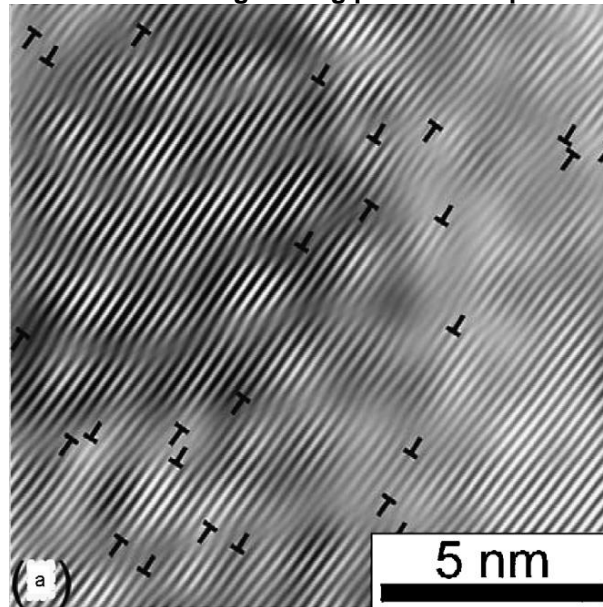
A moagem criogênica (*cryomilling*), uma variante da moagem de alta energia, é uma técnica de moagem na qual pós metálicos são moídos, frequentemente em moinho do tipo Attritor, em uma lama formada pelas bolas de moagem e pelo líquido criogênico (nitrogênio líquido). Deve-se notar a distinção deste processo, no qual a carga de pó está em contato íntimo com o meio criogênico, e o processo, igualmente denominado, em que a moagem ocorre em temperaturas criogênicas, porém sem

formação da lama de moagem com o nitrogênio líquido (o qual atua somente como líquido de refrigeração) (2, 1). A técnica de moagem criogênica foi originalmente desenvolvida pela *Exxon Research and Engineering* (6), sendo que a primeira descrição da técnica aparece na patente de uma liga a base de ferro com dispersão de partículas de ítria, indicando que a utilização do meio criogênico possibilitava a obtenção de menores tamanhos de partículas para menores tempos de moagem que o processo convencional de moagem em ar ou argônio (1).

2.2.1 Mecanismos de evolução microestrutural durante a moagem criogênica

Conforme Lavernia *et al* (2) para compreender os fatores que influenciam a formação de nanoestruturas durante a moagem, deve-se considerar duas escalas de deformação. Primeiramente, a deformação global do pó na presença do meio de moagem e, em segundo lugar, os mecanismos de deformação plástica que governam a formação de nanoestruturas. O mecanismo de deformação das partículas de pó durante a moagem criogênica é essencialmente o mesmo descrito acima para a moagem convencional, com diversas vantagens em relação ao processo convencional devido às baixas temperaturas de moagem, acelerando o processo de fratura e possibilitando que as condições estacionárias de moagem sejam atingidas mais rapidamente. Primeiramente, a aglomeração e soldagem do pó ao meio de moagem é suprimida, resultando em uma moagem mais eficiente. Segundo, as reações de oxidação são reduzidas durante a moagem sobre a proteção do meio de nitrogênio. Terceiro, o tempo de moagem é significativamente reduzido, pois a baixa temperatura suprime significativamente a aniquilação de discordâncias e a acumulação de uma maior densidade de discordâncias torna-se possível. Como um exemplo, uma alta densidade de discordâncias de $1,7 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ foi observada em uma liga de Al-Mg (em ligas Al-Mg laminadas a frio a densidade de discordância é tipicamente da ordem de 10^{15} m^{-2}), como mostrado na Figura 2.16. Como pode-se notar, muitas discordâncias aparecem como dipolos, os quais foram relatados para várias ligas altamente deformadas. (Os dipolos são de fato *loops* de discordâncias alongadas ao longo de uma direção de modo que elas aparecem como um par de discordâncias com vetores de Burgers contrários) (2).

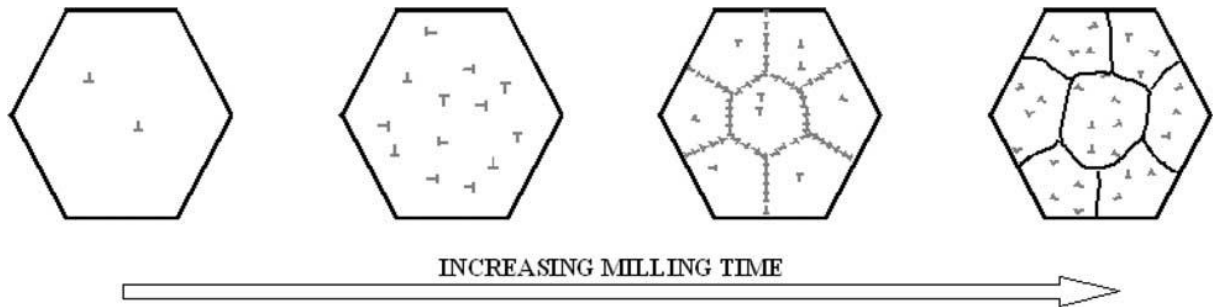
Figura 2.16 - Discordâncias em uma liga Al-Mg processada por moagem de alta energia.



Fonte: LAVERNIA, E.J.; HAN, B.Q.; SCHOENUNG, J.M. Cryomilled nanostructured materials: Processing and properties. **Materials Science & Engineering A**. v. 493, pp. 207-214, 2008.

Uma descrição empírica do desenvolvimento de nanoestruturas, em termos de mecanismo de deformação, originalmente proposta por Fecht (86), pode ser sintetizada em termos de três estágios básicos de refino de grão. O primeiro estágio inicia-se com a deformação localizada ao longo de bandas de cisalhamento, as quais possuem alta densidade de discordâncias. No segundo estágio, há a formação de estruturas de subgrão em escala nanométrica, devido as reações de aniquilação e recombinação de discordâncias. Esta subestrutura tende a se desenvolver ao longo de todo o material com o progresso da estrutura de moagem. O estágio final é a transformação da estrutura de contornos de subgrãos em uma estrutura randomicamente orientada de contornos de alto ângulo (1-86). Uma representação esquemática deste processo é apresentado na Figura 2.17. Deve-se notar, no entanto, que neste modelo, as partículas do pó são consideradas como homogêneas em termos da sua microestrutura. Na prática, entretanto, podem ser encontradas características microestruturais que evidenciam diferentes graus de deformação, e não simplesmente uma distribuição lognormal (estatística) associada a grãos equiaxiais randomicamente orientados (1).

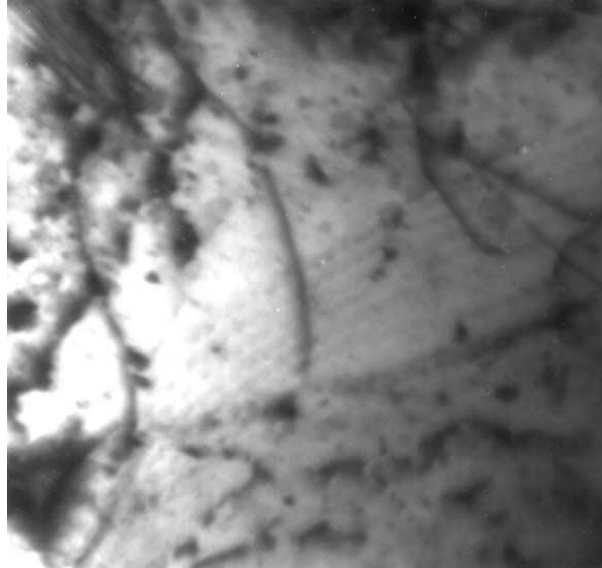
Figura 2.17 - Representação esquemática do refino de grão durante a moagem de alta energia.



Fonte: WITKIN, D.B.; LAVERNIA, E.J. Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling. **Progress in Materials Science**, v. 51, pp. 1-60, 2006.

Outro aspecto microestrutural que deve ser considerado durante a evolução microestrutural é a presença de dispersóides, como partículas de carbeto ou óxidos, adicionados intencionalmente ou não, ou nitretos formados através de reação com o meio de moagem. A presença de partículas duras pode facilitar o processo de fratura e assim o processo de refino de grão na matriz metálica, bem como, por consequência, reduzir o tempo necessário para se atingir o estado estacionário de moagem. Chung *et al* (87) relataram que a introdução de uma pequena quantidade de partículas de AlN (com tamanho inicial de 2 μ m) ao níquel facilitou o processo de refino de grão do níquel durante a moagem criogênica, reduzindo o tamanho de grão do níquel de 132nm para o níquel puro até 65 e 37nm para o Ni com adição de 0,5 e 2,0% em peso de AlN. Este aumento do processo de refino de grão da matriz de níquel foi interpretado com base na interação das discordâncias com as partículas de AlN fraturadas, e em termos da geração termicamente induzida de discordâncias devido a diferença dos coeficientes de expansão térmica das fases matriz e reforço (2,87). Na micrografia de microscopia eletrônica de transmissão da Figura 2.18 é apresentada a estrutura de discordâncias do pó de níquel com adição de 0,5% em peso de AlN após 8h de moagem criogênica a 180rpm: pode-se notar na figura precipitados de AlN interagindo com as discordâncias (87).

Figura 2.18 – Micrografia de MET mostrando a estrutura de discordâncias do pó de Ni com adição de 0,5% em peso de AlN após 8h de moagem criogênica a 180rpm.



Fonte: CHUNG, K.H.; HE, J.; SHIN, D.H.; SCHOENUNG, J.M. Mechanisms of microstructure evolution during cryomilling in the presence of hard particles. *Materials Science and Engineering A*. v. 356, pp. 23-31, 2003.

2.2.2 Síntese de nitretos por moagem criogênica

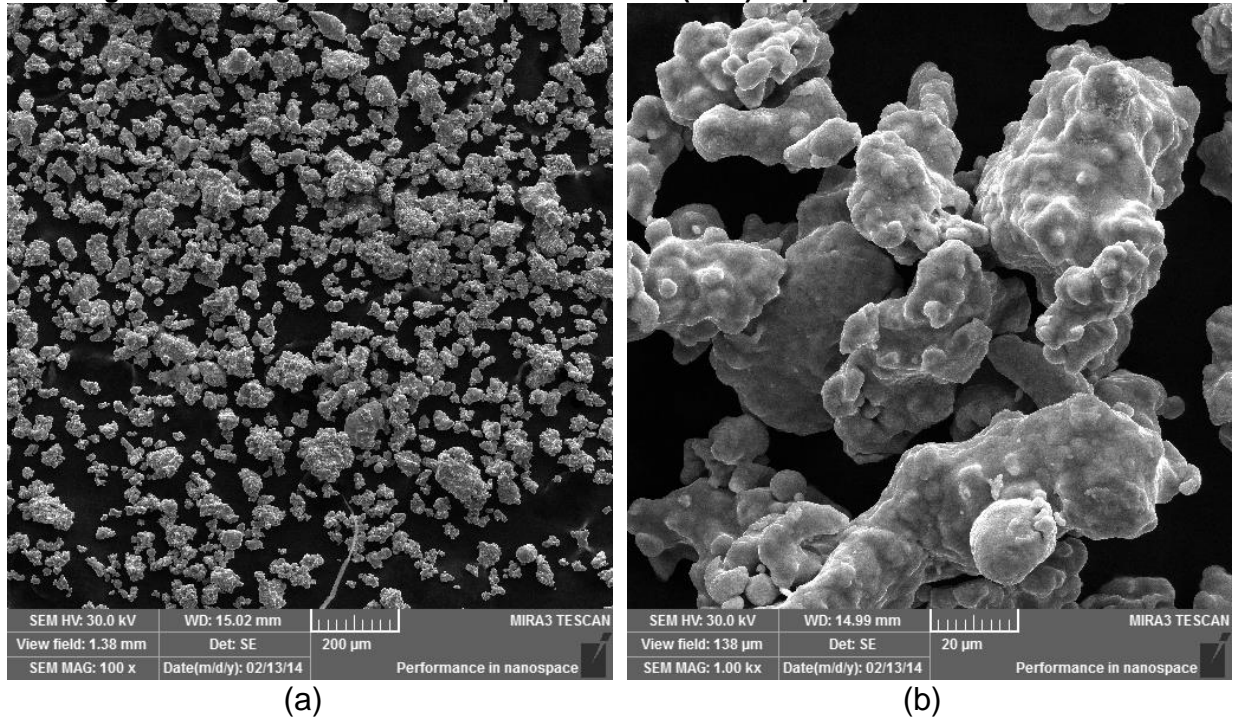
A moagem criogênica não tem sido amplamente estudada como uma rota de síntese de nitretos metálicos, sendo principalmente investigada visando a obtenção de materiais nanocristalinos e de granulação ultrafina. Deveras, a única patente relacionada com a síntese de nitretos durante a moagem criogênica registrada na *World Intellectual Property Organization* (WIPO), intitulada “*Method for preparing nanostructured metal alloys having increased nitride content*” (*The Boeing Company*), apresenta a moagem criogênica somente como uma técnica para a obtenção de nitretos intrínsecos, os quais atuariam como barreiras para a movimentação de discordâncias e para o ancoramento de contornos de grão, aumentando por conseguinte a tensão de escoamento do material (8). Assim, este trabalho, o qual faz parte de um esforço maior de pesquisa, procurar avaliar a possibilidade de utilização da moagem criogênica de alta energia como uma técnica de síntese de nitretos de ferro, cromo e nióbio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matéria prima

Foi utilizado como matéria prima para o processamento por moagem de alta energia criogênica o pó de ferro reduzido da marca LABSYNTH com teor máximo de impurezas de 0,1%, conforme a fabricante. Na Figura 3.1 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica (FEG) do pó de ferro como recebido. Nota-se que o mesmo apresenta a morfologia típica de pó metálico obtido por atomização a partir do estado fundido com aspecto irregular e soldagem entre as partículas.

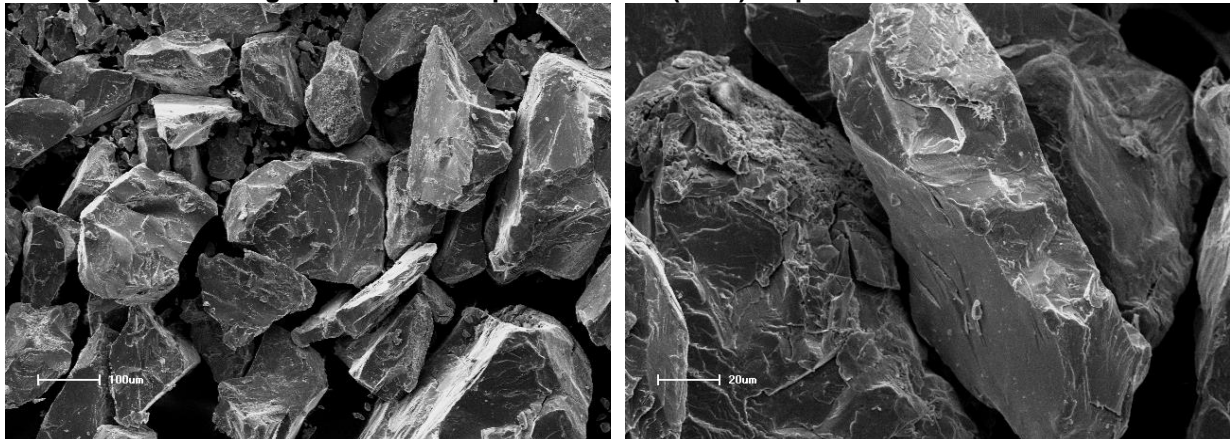
Figura 3.1 - Imagens de microscopia eletrônica (FEG) do pó de ferro como recebido.



Fonte: o autor.

Para o processamento do cromo por moagem de alta energia criogênica foi utilizado pó de cromo metálico da fabricante Vetec Química Fina Ltda, com pureza mínima de 98% de cromo metálico e teores máximos de silício, alumínio e ferro de, respectivamente, 0,1%, 0,2% e 0,3%, conforme a fabricante. Na Figura 3.2 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica (MEV) do pó de cromo como recebido. Nota-se que o mesmo apresenta partículas com tamanho tipicamente superior à 100µm e aspecto de fratura frágil (ou lisa).

Figura 3.2 - Imagens de microscopia eletrônica (MEV) do pó de cromo como recebido.



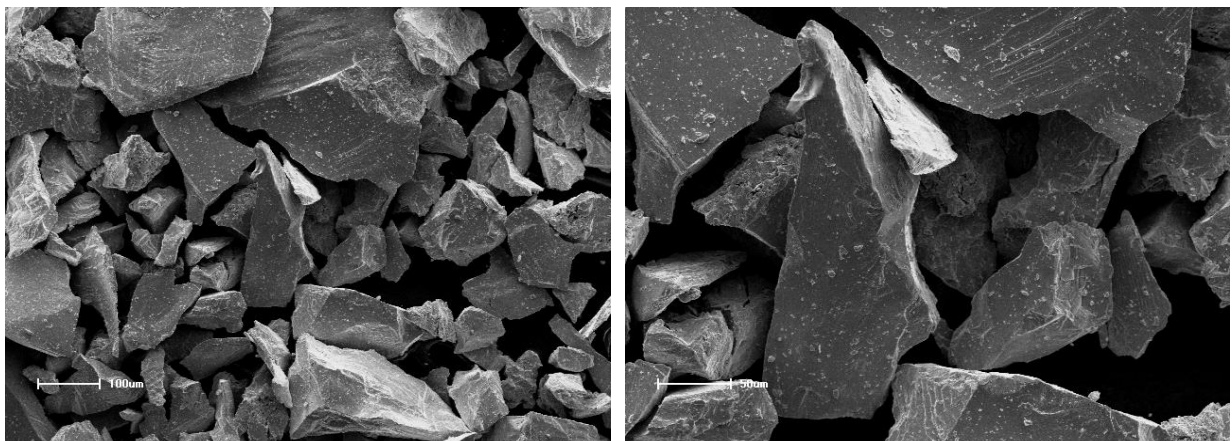
(a)

(b)

Fonte: o autor.

Para o processamento do nióbio por moagem de alta energia criogênica foi utilizado pó de nióbio metálico de alta pureza, cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), com granulometria inferior a 0,4 mm, sem laudo de composição química. Na Figura 3.2 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica (MEV) do pó de nióbio como recebido. Nota-se que o mesmo apresenta partículas com tamanho tipicamente superior à 100µm e inferior a 0,4 mm. Deve-se notar que, tanto para o cromo quanto para o nióbio, foi utilizado pó inicial com grande tamanho de partícula, o que consideravelmente o processo de moagem, no entanto tal variável não foi considerada para os propósitos do presente estudo.

Figura 3.3 - Imagens de microscopia eletrônica (MEV) do pó de nióbio como recebido.



(a)

(b)

Fonte: o autor.

3.2 Moagem criogênica

As moagens dos pós de ferro, cromo e nióbio foram realizadas em um moinho do tipo Attritor, adaptado para receber nitrogênio líquido tanto no jarro de moagem quanto na camisa de refrigeração. Para cada corrida, o pó devidamente pesado (em balança analítica) na quantia de 40g foi colocado no interior do jarro de moagem conjuntamente com uma massa de bolas de moagem em torno de 2 kg, para um poder de moagem de 50:1. As esferas utilizadas foram confeccionadas em aço SAE 52100 e todas possuem diâmetro de $\frac{1}{4}$ de polegada. As moagens foram realizadas em meio de nitrogênio líquido (formando uma lama juntamente com o material de moagem), utilizando-se uma velocidade de rotação de 600 rpm. Foram realizadas corridas de 30, 60, 120 e 240 min (ou 0,5, 1, 2 e 4 horas) para o pó de ferro e 30, 60 e 120 min (ou 0,5, 1 e 2 horas) para os pós de cromo e nióbio, todas com alimentação contínua de nitrogênio líquido, de modo que a moagem sempre ocorresse na presença de nitrogênio líquido, sendo que o nível de nitrogênio líquido foi monitorado através de um termopar do tipo T. A Figura 3.4 (a) e (b) apresenta o sistema de moagem utilizado neste trabalho.

Figura 3.4 – (a) Sistema de moagem criogênica de alta energia (moinho tipo Attritor, adaptado para receber nitrogênio líquido). (b) Detalhe do jarro de moagem.



(a)



(b)

Fonte: o autor.

3.3 Tratamentos térmicos de sinterização

Os pós de ferro processados durante diferentes tempos de moagem criogênica e compactados na forma de pastilhas foram sinterizados à 1200°C em atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂) durante 1 hora, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo então resfriada no próprio forno de sinterização. As pastilhas sinterizadas foram caracterizadas em sequência por microscopia óptica (MO), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise por WDS (*Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy*) e microscopia de força magnética (MFM).

O pó de cromo processado durante duas horas (Cr2h) por moagem criogênica e o material não processado por moagem criogênica (Cr0h), compactados na forma de pastilhas, foram sinterizados à 1200°C em atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂) durante 1 hora, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo então resfriada no próprio forno de sinterização. As pastilhas sinterizadas foram caracterizadas em sequência por difração de raios X (DRX).

O pó de nióbio processado durante duas horas (Nb2h) por moagem criogênica, compactado na forma de pastilha, foi sinterizado à 1300°C em atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂) durante 1 hora, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo então resfriada no próprio forno de sinterização. O material sinterizado foi caracterizado em sequência por difração de raios X (DRX).

3.4 Caracterização

Nesta seção são apresentadas as técnicas de caracterização que foram utilizadas para a caracterização microestrutural dos produtos de moagem e tratamento térmico.

3.4.1 Difratomia de raios X

As amostras de pó metálico moído e as pastilhas tratadas termicamente foram caracterizadas por difração de raios X para identificação das fases microconstituintes do material. Foi utilizado um difratômetro da marca RIGAKU, modelo ULTIMA IV, utilizando-se radiação CuK α , com comprimento de onda de

0,154 nm, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (Clabmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As análises dos materiais tratados termicamente foram realizadas no modo *step-scan*, utilizando-se um passo de $0,02^\circ$, variando-se o ângulo 2θ de 20 à 120° . O material moído e a amostra de nióbio sinterizada a 1300°C (Nb2h) foi analisado no modo varredura, utilizando-se uma varredura de $2^\circ/\text{min}$. A interpretação dos difratogramas e indexação das fases foram realizadas com auxílio dos softwares PCPFWIN, CRYSTALLOGRAPHICA e FULLPROF, utilizando-se o banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

3.4.2 Determinação do teor de nitrogênio adsorvido

O teor de gás nitrogênio adsorvido na superfície do pó de ferro processado por moagem criogênica foi determinado pela técnica de diferença de termocondutividade em um equipamento LECO TC-436 DR. As análises foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

3.4.3 Espectroscopia Mössbauer

As amostras tanto dos produtos de moagem do pó de ferro quanto dos produtos sinterizados (na forma de pó) foram caracterizados por Espectroscopia Mössbauer em parceria com o grupo de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). A espectroscopia Mössbauer foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), em geometria de transmissão, à temperatura ambiente, com fonte de radiação de ^{57}Co com energia típica de $14,4\text{ keV}$.

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras tanto dos produtos de moagem (pó) quanto dos produtos de tratamento térmico (pastilhas) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Será utilizado um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG) da marca TESCAN, modelo MIRA 3, pertencente ao Complexo de

Laboratórios Multiusuário (Clabmu), bem como, eventualmente, microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca SHIMADZU, modelo SSX-550, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

A pastilha de pó de ferro processado por 4 horas (Fe4h) e sinterizado à 1200°C foi caracterizada ainda por microanálise de raios X WDS acoplada ao MEV, utilizando-se um espectrômetro EDX-ATW2, acoplado a um microscópio eletrônico *Cambridge Stereoscan 240* operando com 20 kV, localizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Essa análise teve como objetivo determinar os teores de nitrogênio, ferro e oxigênio presentes na amostra, sendo para tanto utilizada a metodologia proposta por Toro e Tschiptschin para a caracterização da composição química de aços de alto nitrogênio (88).

3.4.5 Microscopia óptica

As amostras tratadas termicamente, embutidas em baquelite, devidamente lixadas e polidas, foram analisadas em um microscópio marca OLYMPUS, modelo BX51, utilizando-se o software de análise e aquisição de imagens IMAGE-PRO PLUS 7.0. A análise de imagens possibilita a descrição de diversas características de imagens planares que podem ser qualitativamente interpretadas em termos de microestruturas tridimensionais, as quais podem ser quantificadas com base em um corpo de métodos matemáticos, derivado da geometria integral e estatística, denominado de estereologia. Neste trabalho, a fração de volume (V_v) de nitretos foi aferida para a amostra Fe4h sinterizada mediante a fração de área (A_A) relativa aos poros em uma imagem planar, as quais são consideradas como equivalentes pela estereologia (89, 90). A fração de área (A_A) de nitretos das ligas estudadas foi medida, de acordo com a norma ASTM E 1245-03 (91), por estereologia automática (através do programa IMAGE PRO PLUS 5.1) pela segmentação das imagens em dois campos, um relativo à fase matriz e outro referente aos poros, sendo a porosidade obtida pela razão entre a área de poros (obtida por contagem de *pixels*) e a área total.

3.4.6 Análises térmicas diferencial e termogravimétrica (DTGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para uma melhor compreensão das reações de transformação de fases que ocorrem durante o tratamento térmico de sinterização dos pós de ferro, cromo e nióbio, processados por moagem criogênica de alta energia, foram realizadas análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para os pós de ferro (Fe4h), cromo (Cr2h) e nióbio (Nb2h), e análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTGA) em amostras dos pós de ferro e cromo, processados por moagem criogênica. Para a análise de DSC, foi utilizado um equipamento da marca SETARAN, modelo LABSYS, em uma atmosfera de fluxo dinâmico de argônio de 20 mL/min, utilizando-se pó de alumina como material de referência. A análise foi realizada até a temperatura de 900°C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para a análise de DTGA, foi utilizado um equipamento da marca TA INSTRUMENTS, modelo SDT 2960, também em atmosfera dinâmica de nitrogênio e argônio (com a finalidade de comparar o efeito da atmosfera de sinterização), a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1200°C. As amostras de cromo (Cr2h) e nióbio (Nb2h) submetidas ao ciclo térmico de DSC foram subsequentemente caracterizadas por difração de raios X. Ambos os equipamentos estão instalados no Complexo de Laboratórios Multiusuários (Clabmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

3.4.7 Dilatometria (TMA)

Os ensaios de dilatometria dos produtos de moagem de ferro (Fe4h), cromo (Cr2h) e nióbio (Nb2h) foram realizados em um equipamento de análise termomecânica (TMA) da marca SETARAM, modelo SETSYS EVOLUTION, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (Clabmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Para a realização das análises, o material foi compactado na forma de cilindros de 8,1 mm de diâmetro e submetido a uma rampa de aquecimento controlada até a temperatura de 1400 °C em atmosfera de argônio.

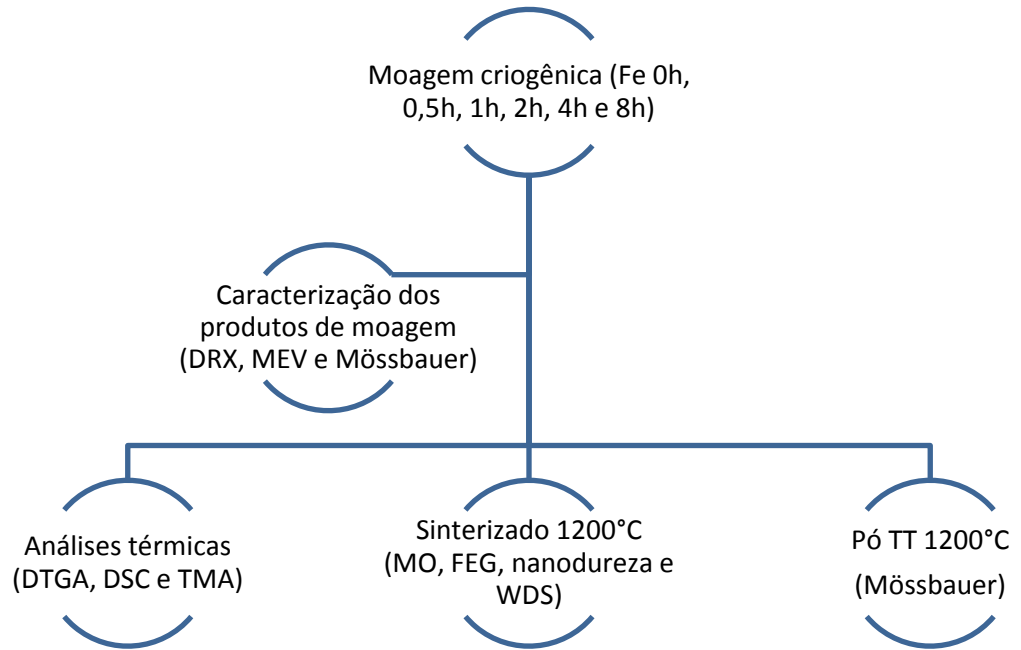
3.4.8 Nanodureza

Foram realizados ainda ensaios de nanoindentação para obtenção da dureza e módulo elástico das fases presentes na microestrutura da amostra Fe4h sinterizada. Os ensaios foram realizados utilizando-se um nanoindentador marca MTS, modelo INDENTER XP, localizado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

3.5 Fluxogramas

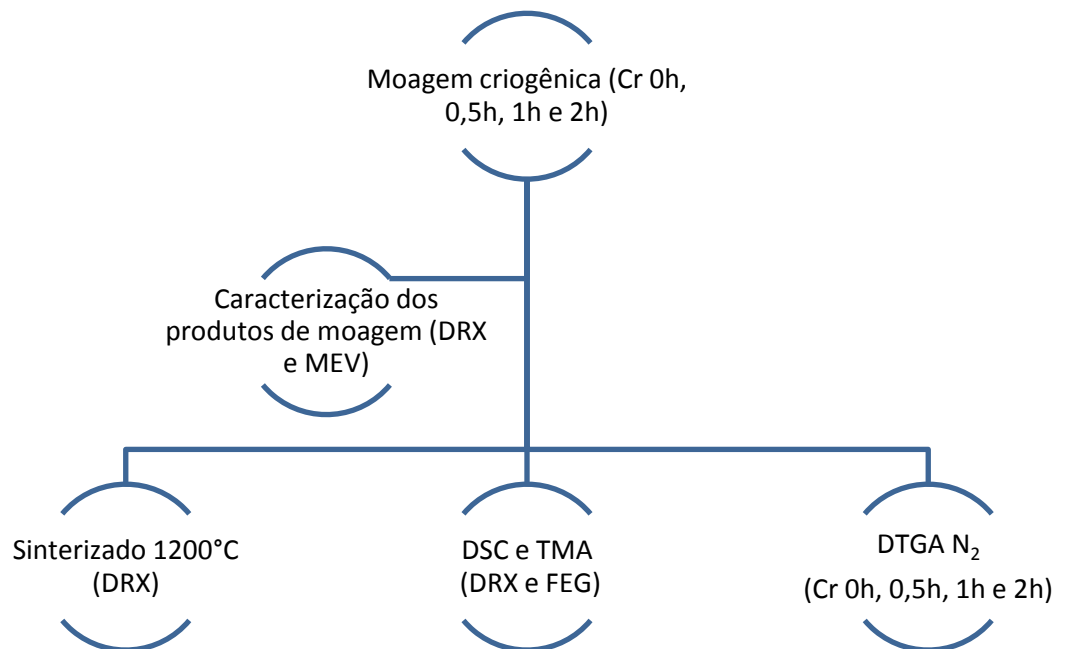
Na Figura 3.5 é apresentado o fluxograma de processos e caracterizações para o ferro processado por moagem criogênica de alta energia. Deve-se observar que a amostra de ferro processada por 4 horas (Fe4h) foi mais amplamente caracterizada que as demais, visto corresponder a um tempo superior de moagem e apresentar em quantia significativa as fases resultantes do processamento. Na Figura 3.6 é apresentado o fluxograma de processos e caracterizações para o cromo processado por moagem criogênica de alta energia. Deve-se notar também que a amostra de cromo processada por 2 horas (Cr2h) foi mais amplamente caracterizada que as demais, visto corresponder a um tempo superior de moagem, sendo comparada com a amostra não moída Cr0h. Na Figura 3.7 é apresentado o fluxograma de processos e caracterizações para o nióbio processado por moagem criogênica de alta energia. Deve-se notar também que a amostra de nióbio processada por 2 horas (Nb2h) foi mais amplamente caracterizada que as demais, visto corresponder a um tempo superior de moagem, possibilitando avaliar a nitrogenação através da moagem criogênica de alta energia.

Figura 3.5 – Fluxograma de processos e caracterizações para o ferro processado por moagem criogênica de alta energia.



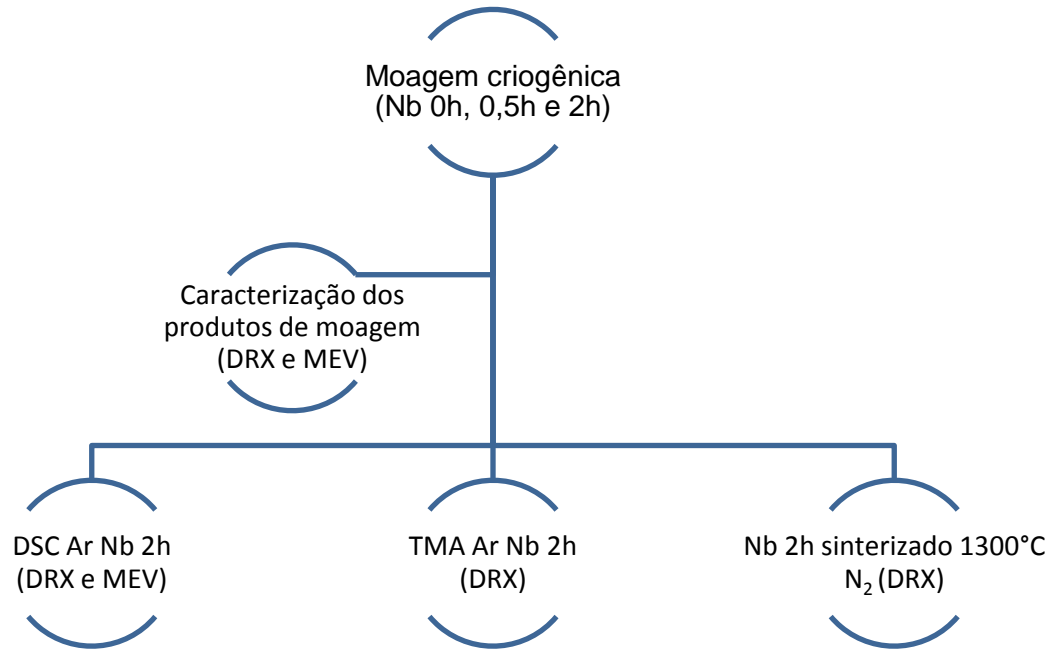
Fonte: o autor.

Figura 3.6 – Fluxograma de processos e caracterizações para o cromo processado por moagem criogênica de alta energia.



Fonte: o autor.

Figura 3.7 – Fluxograma de processos e caracterizações para o nióbio processado por moagem criogênica de alta energia.



Fonte: o autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

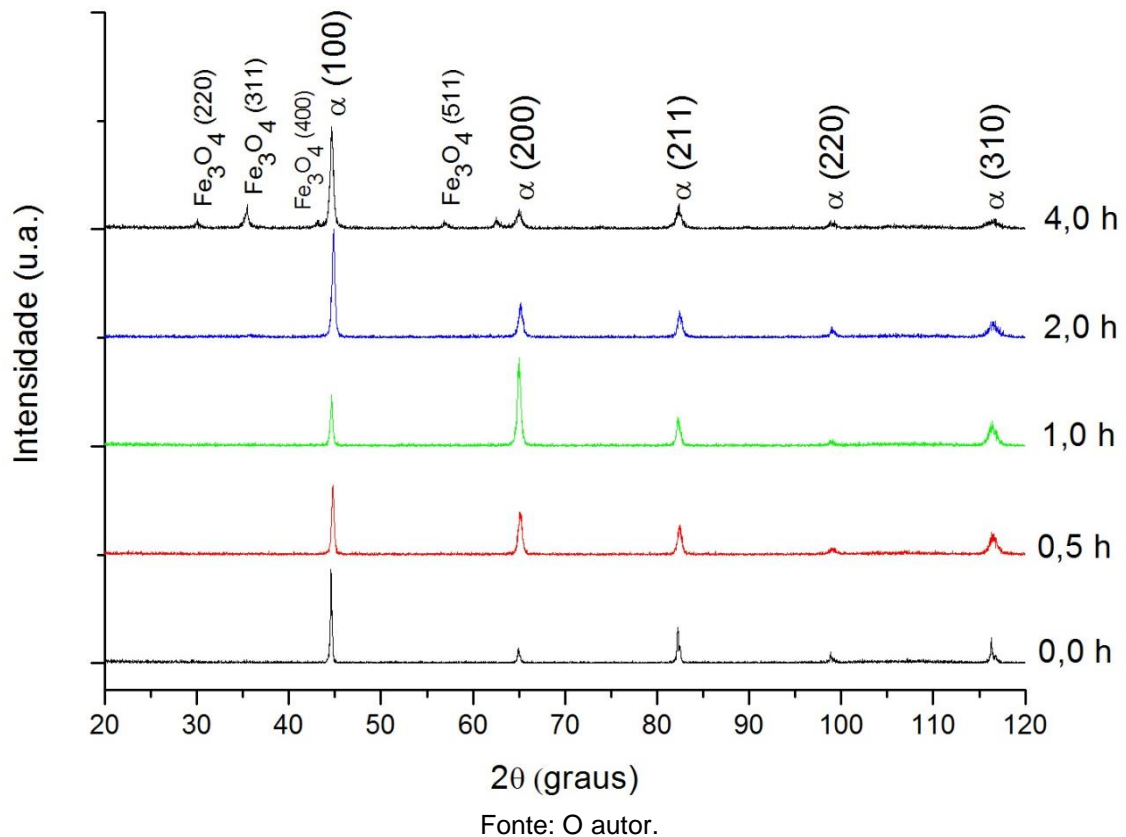
4.1 Ferro processado por moagem criogênica de alta energia

4.1.1 Caracterização dos produtos de moagem

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas do pó de ferro processado durante diferentes tempos de moagem criogênica. Nota-se que, para todas os tempos de moagem, foram identificados picos de difração referentes à ferrita α , os quais foram indexados conforme a ficha JCPDS 06-0696 (1955). Na amostra processada durante 4 horas de moagem criogênica, podem ser identificados ainda picos de baixa intensidade associados com a fase magnetita (Fe_3O_4), indexada conforme a ficha JCPDS 88-0315, produto da oxidação superficial do pó de ferro, a qual ocorre majoritariamente após a evaporação do nitrogênio líquido, o qual atua formando uma atmosfera protetora para o meio de moagem. A oxidação do pó tende a ser mais rápida e violenta que o normalmente observado, podendo ocorrer a combustão do pó quando em contato com a atmosfera rica em oxigênio devido às condições cinéticas favorecidas pelo reduzido tamanho de partícula. Nota-se ainda a redução da intensidade relativa do pico (100) e o aumento da intensidade relativa do pico (200) da ferrita para as amostras processadas durante 0,5 e 2 h, sendo que o desenvolvimento desta textura cristalográfica está associada com a formação de *flakes* para estes tempos de moagem e com a acomodação dos mesmos no porta amostra.

Conforme apresentado no difratograma, não ocorreu deslocamento da posição dos picos da ferrita para diferentes tempos de moagem, indicando que não houve expansão ou contração do parâmetro de rede da estrutura devido ao processo, sendo que o valor do parâmetro de rede da ferrita, calculado a partir da equação de Bragg, foi de 0,287 nm, enquanto o valor calculado para o parâmetro de rede da magnetita, determinado a partir do pico principal da amostra de 4 h, foi de 0,839 nm, sendo que ambos correspondem ao valor encontrado na literatura para 297 K (93). Cabe salientar ainda que nenhum pico que possa ser associado a um dos diferentes nitretos de ferro foi identificado.

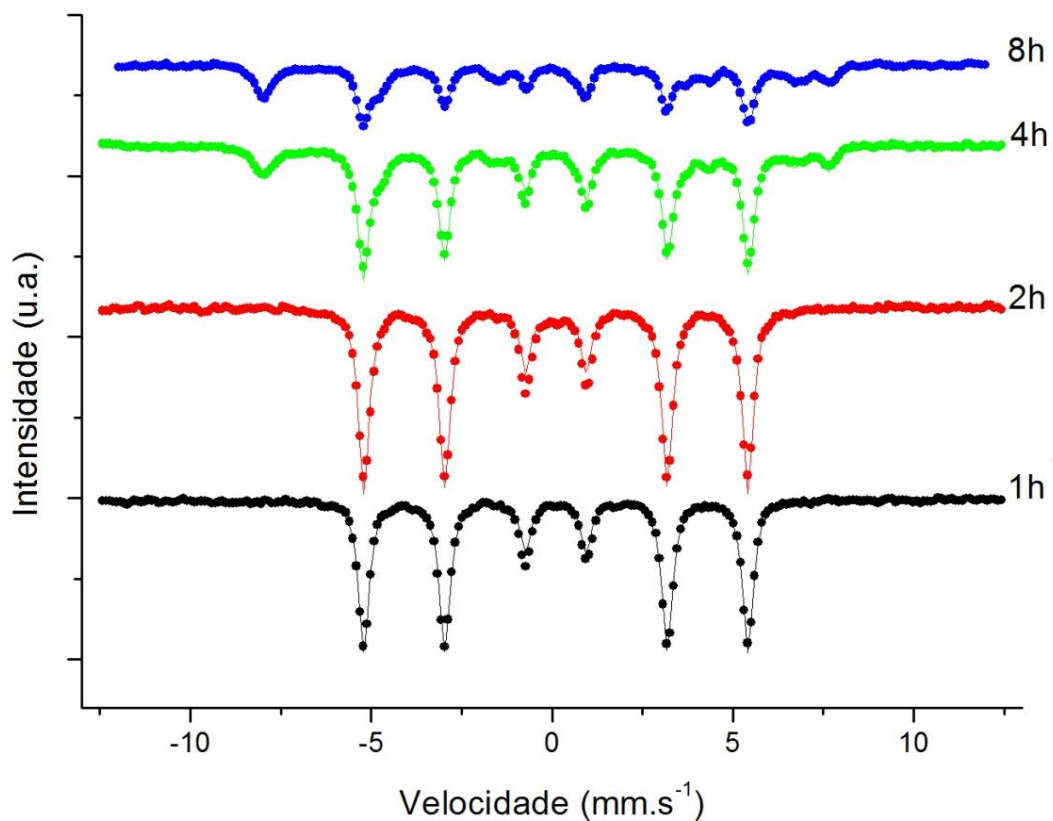
Figura 4.1 – Difratogramas de raios X do pó de ferro processado durante diferentes tempos de moagem criogênica.



Na Figura 4.2 são apresentados os espectros Mössbauer do pó de ferro processado por moagem criogênica de alta energia durante diferentes períodos. Assim como na análise por difração de raios x, a espectroscopia Mössbauer identificou somente a presença de sítios referentes à ferrita α para menores tempos de moagem e a presença de sítios referentes à ferrita α e à magnetita (Fe_3O_4) para maiores tempos de moagem. Não foram identificados a presença de sítios referentes a nitretos de ferro. Na Tabela 4.1 são apresentados os valores do campo hiperfino magnético (B_{Hf}), do desdobramento quadrupolar (ΔE_q), do deslocamento isomérico (IS), a largura de linha à meia-altura da lorentziana (Γ) e a fração de área correspondente a cada sítio. A estrutura da magnetita é uma espinélio invertido que pertence ao sistema cristalino cúbico, podendo ser descrita pela forma geral $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_4\text{O}_4$, sendo que os cátions de ferro sem colchetes ocupam interstícios tetraedrais (A) e os cátions entre colchetes ocupam interstícios octaedrais (B) na rede cristalina do espinélio invertido. A magnetita pode possuir uma gama de estados de oxidação dependendo da quantia de Fe^{2+} estrutural, a qual pode ser

discutida quantitativamente pela razão estequiométrica x dos cátions na magnetita ($x = \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$). Para a magnetita mineral com a quantia estequiométrica ideal de Fe^{2+} (assumindo a fórmula Fe_3O_4) tem-se que $x = 0,5$; sendo que a medida que a magnetita é oxidada, a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ decresce ($x < 0,5$), denotando uma magnetita não estequiométrica ou parcialmente oxidada. Quando a magnetita é completamente oxidada ($x = 0$) passa a ser denominada de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a qual possui a mesma estequiometria da hematita, porém a mesma estrutura da magnetita (94-96). Dos dados de fração de área apresentados na Tabela 4.1, sugere-se que os interstícios octaédricos e tetraédricos estão ocupados de maneira consistentemente similar na estrutura considerada, indicando que o mesmo possui composição próxima da estequiométrica. A Figura 4.3 apresenta a estrutura cristalina da magnetita através do modelo de arranjo de poliedros e do modelo de arranjo de bolas, no qual os cátions de ferro Fe^{3+} ocupam interstícios tetraédricos e os cátions de ferro $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ocupam os interstícios octaédricos em uma rede cristalina cúbica de faces centradas (CFC) formada pelos ânions de oxigênio O^{2-} .

Figura 4.2 - Espectrograma Mössbauer do pó de ferro processado durante diferentes tempos de moagem criogênica.



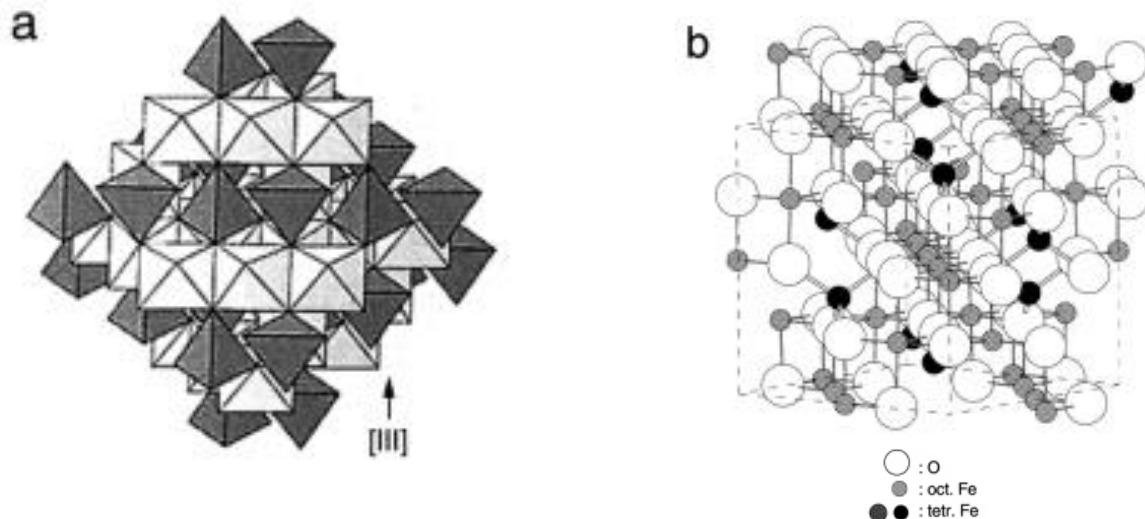
Fonte: o autor.

Tabela 4.1 - Parâmetros Mössbauer na condição moída para as amostras de ferro processadas por moagem criogênica.

Amostra	Sítio	$B_{Hf} \pm 0,5$ (kOe)	$\Delta E_Q \pm 0,05$ (mm/s)	IS $\pm 0,05$ (mm/s)	$\Gamma \pm 0,05$ (mm/s)	Área ± 1 (%)
Fe 0,5h	Fe- α	330,0	0,00	-0,11	0,35	100
Fe 1h	Fe- α	330,0	0,00	-0,11	0,35	100
Fe 2h	Fe- α	330,0	0,00	-0,11	0,35	98
	Fe ³⁺	0,0	0,00	-0,11	0,35	2
Fe 4h	Fe- α	330,0	0,00	-0,11	0,35	77
	Fe ₃ O ₄ Fe ³⁺ Tetraédrico	488,6	0,01	+0,22	0,35	13
	Fe ₃ O ₄ Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Octaédrico	448,6	+0,07	+0,50	0,35	10
Fe 8h	Fe- α	330,0	0,00	-0,11	0,35	60
	Fe ₃ O ₄ Fe ³⁺ Tetraédrico	490,5	-0,03	+0,22	0,35	19
	Fe ₃ O ₄ Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Octaédrico	455,1	+0,05	+0,51	0,35	21

Fonte: o autor.

Figura 4.3 – Estrutura da magnetita: a) modelo poliedral, no qual são apresentadas as camadas octaédricas e tetraédricas alternadamente; b) Modelo de bolas.

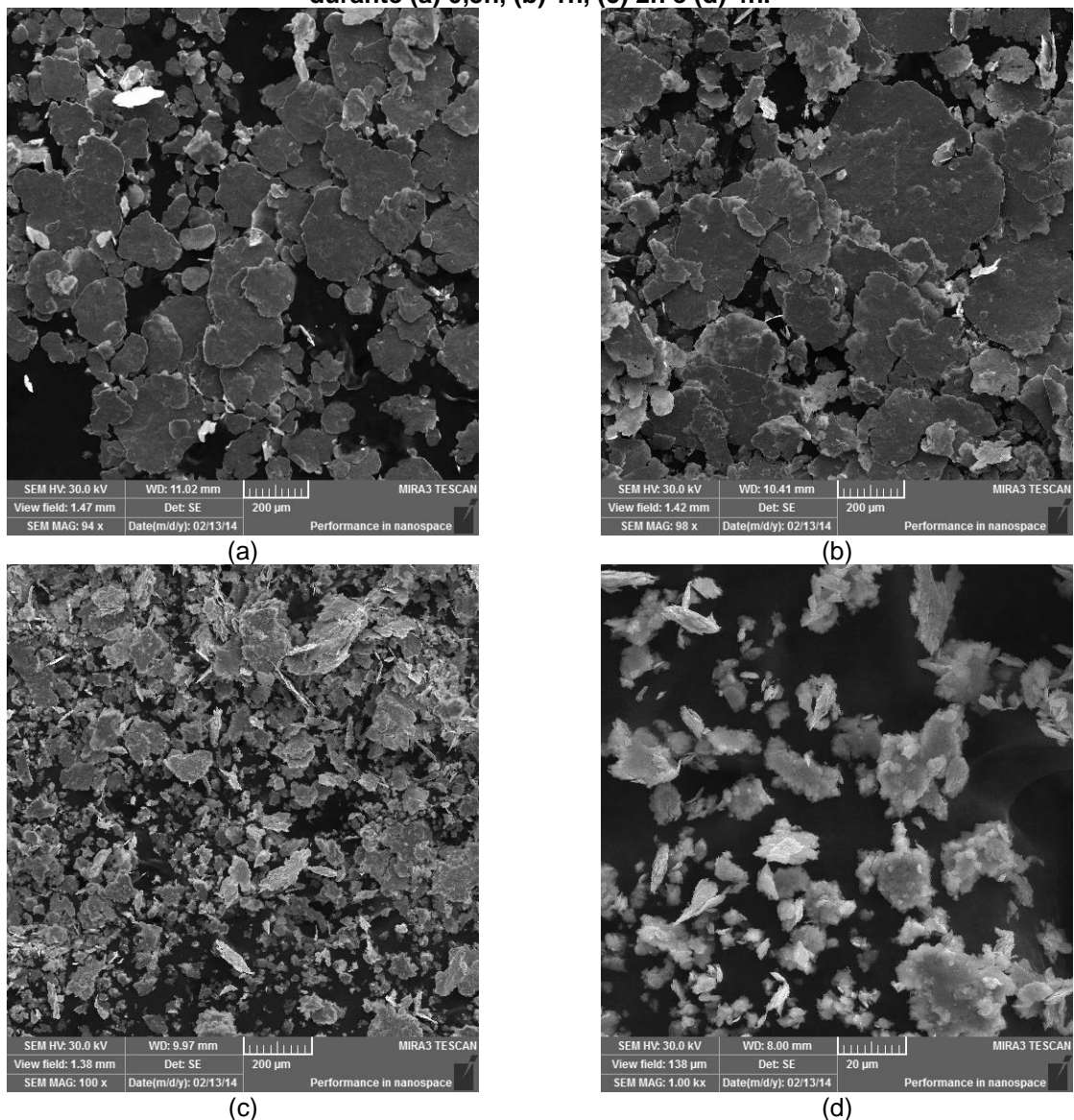


Fonte: CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties reactions, occurrences and uses.** Weinheim: WILEY-VCH, 2003.

A Figura 4.4 e a Figura 4.5 apresentam micrografias com diferentes aumentos obtidas por microscopia eletrônica de varredura (FEG), utilizando elétrons secundários, das amostras de ferro processadas durante diferentes tempos por

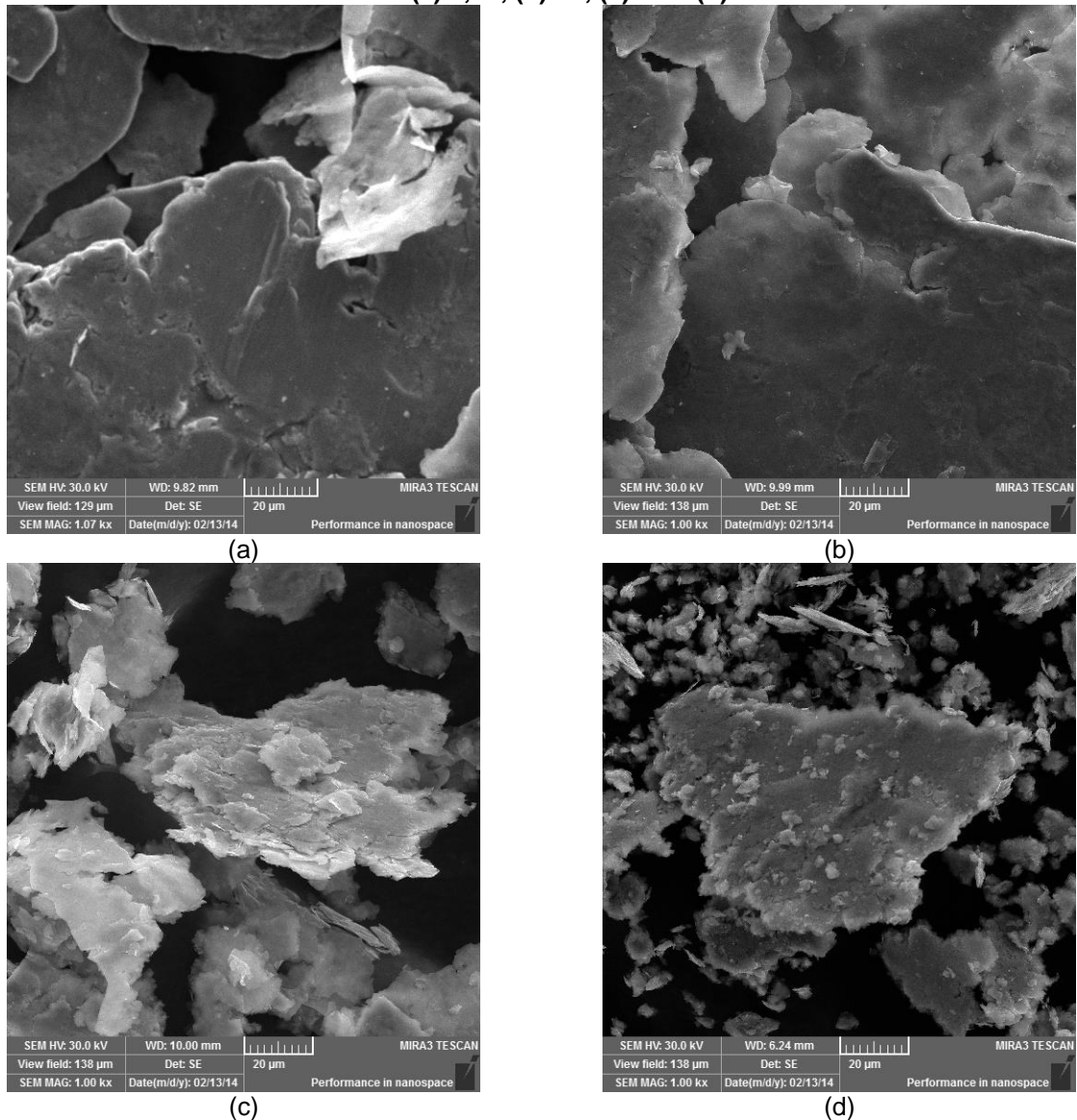
moagem de alta energia criogênica. Nota-se que para 0,5 e 1h de processamento o material apresenta a morfologia característica de *flake*, com aumento do tamanho de *flake* entre 0,5 e 1h. A partir de 2h de moagem os *flakes* começam a desintegrar, no entanto ainda presente, porém em menor dimensão. Para a amostra de 4 h, a morfologia de *flake* não caracteriza mais o material, porém ainda está presente, conforme pode-se distinguir com maiores aumentos. A formação de *flakes* indica a ocorrência de fratura dúctil durante o processo de moagem, o qual é o comportamento mecânico esperado em temperaturas criogênicas, considerando-se o modo de sollicitação e a baixa concentração de intersticiais no ferro utilizado (97-100).

Figura 4.4 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (FEG), utilizando elétrons secundários, das amostras de pó de ferro processadas por moagem criogênica durante (a) 0,5h, (b) 1h, (c) 2h e (d) 4h.



Fonte: o autor.

Figura 4.5 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (FEG) utilizando elétrons secundários, das amostras de pó de ferro processadas por moagem criogênica durante (a) 0,5h, (b) 1h, (c) 2h e (d) 4h.

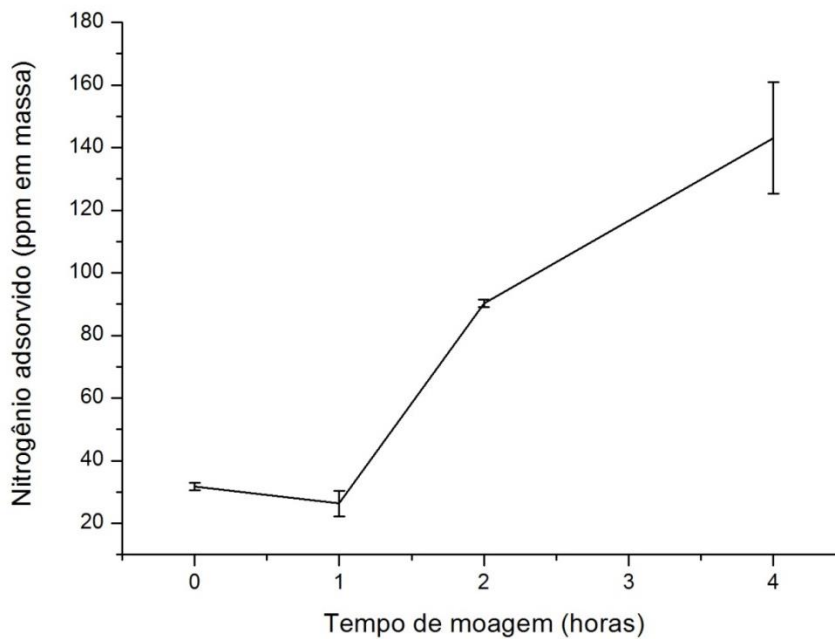


Fonte: o autor.

Na Figura 4.6 é mostrada a evolução do teor de nitrogênio adsorvido na superfície do pó metálico em função do tempo de processamento por moagem criogênica, determinado pela técnica de diferença de termcondutividade. Nota-se que até, aproximadamente, 1h de moagem o teor de nitrogênio adsorvido permanece estável ou mesmo decresce, o que está possivelmente associado com a redução da área superficial de pó devido à formação de *flakes*. Nota-se que para maiores tempos de moagem, quando os *flakes* estão em fragmentação e há novas superfícies (oriundas do processo de fratura) isentas de gás adsorvido, o teor de nitrogênio cresce de maneira significativa (aproximadamente 8 vezes o valor

original). Deve-se considerar ainda que o teor medido nesta análise não representa a totalidade do nitrogênio adicionado ao ferro, visto que parte do mesmo deve estar em solução sólida no interior do retículo cristalino e, como é sabido, a moagem de alta energia amplia os campos de solução sólida nas ligas pelo aumento da densidade de defeitos cristalinos (78).

Figura 4.6 – Teor de nitrogênio adsorvido na superfície do pó metálico após processamento por moagem criogênica.



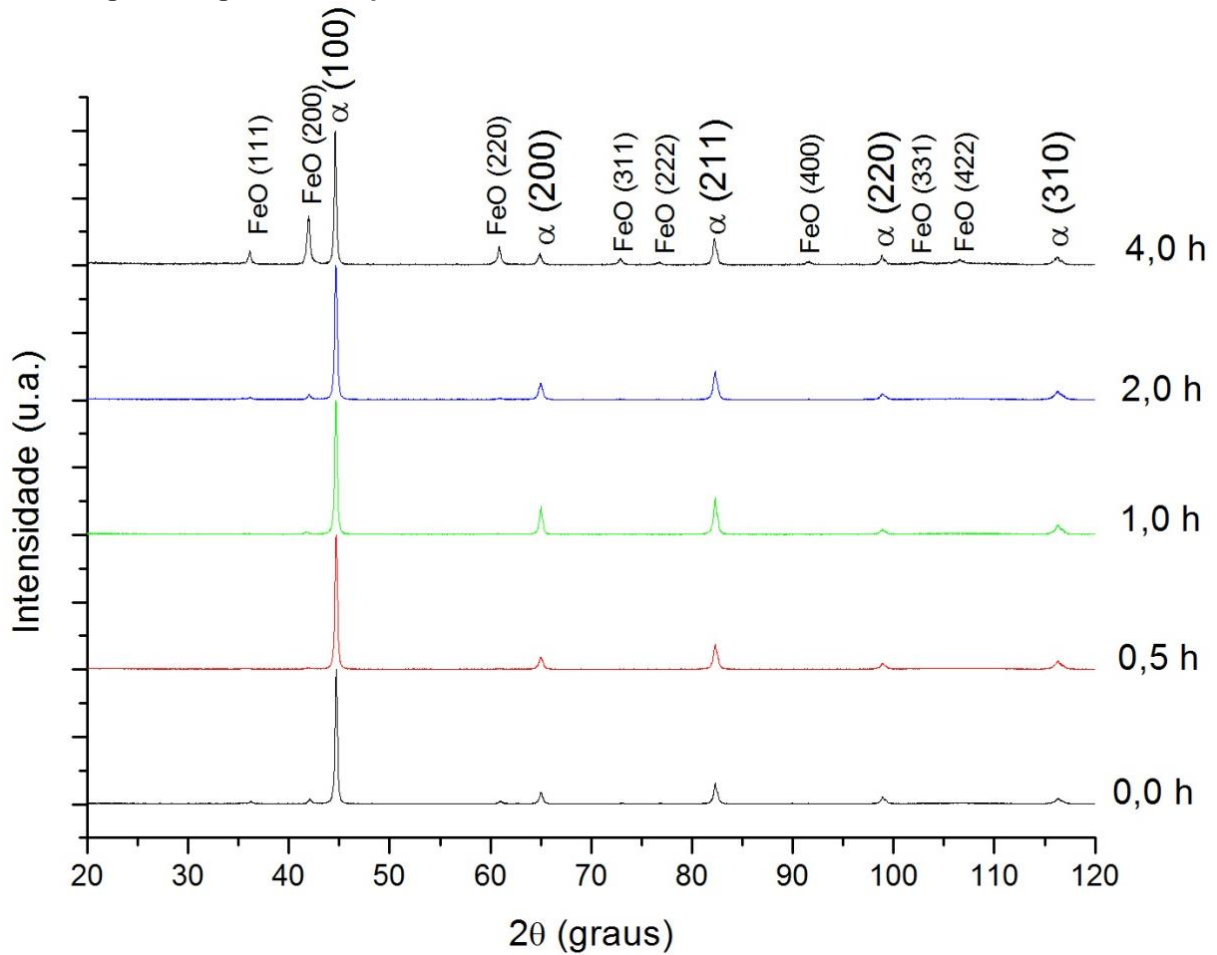
Fonte: O autor.

4.1.2 Caracterização dos produtos sinterizados a 1200°C

A Figura 4.7 apresenta os difratogramas de raios X do pó de ferro processado durante diferentes tempos de moagem criogênica, compactado e sinterizado a 1200°C durante 1 h em atmosfera de N₂. Nota-se que, para todas as amostras analisadas, há a presença dos picos relativos à ferrita, conforme a ficha JCPDS 06-0696 (1955). Na amostra processada durante 4 horas (4,0h) por moagem criogênica podem ser claramente identificados picos relativos à Wustita Fe_{1-x}O (fórmula nominal FeO), conforme a ficha JCPDS 79-2180, os quais também podem ser identificados para a amostra sem processamento criogênico (0,0h). A Wustita FeO possui uma estrutura cristalina do tipo NaCl (com parâmetro de rede a variando de 0,428 até 0,431nm), a qual pode ser descrita como duas estruturas CFC interpenetrantes de Fe²⁺ e O²⁻, conforme representado esquematicamente na Figura 4.8 (95). A identificação das fases pode ser confirmada ainda pelo difratograma refinado pelo

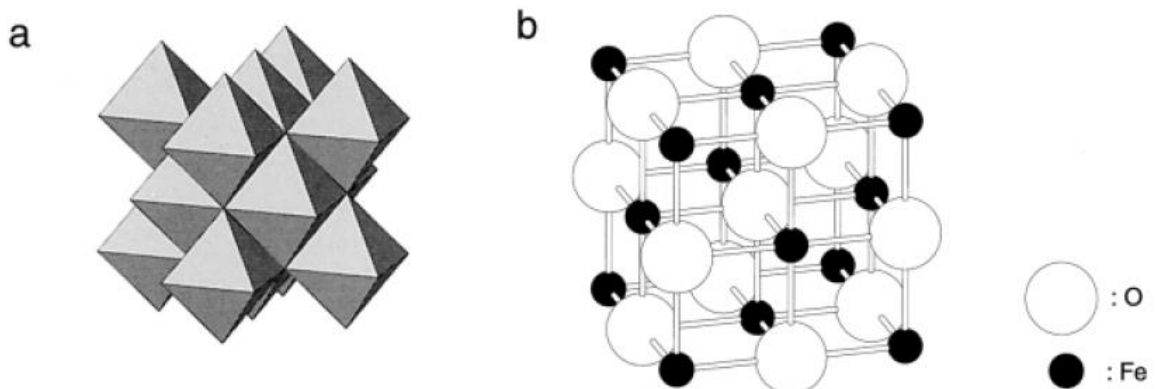
método de Rietveld apresentado na Figura 4.9 para uma amostra de ferro processada durante 4h e sinterizada a 1200°C, sendo que o parâmetro de rede calculado foi de 0,287nm para a ferrita α e 0,430nm para a Wüstita Fe_{1-x}O .

Figura 4.7 - Difratomogramas de raios X do pó de ferro processado durante diferentes tempos de moagem criogênica, compactado e sinterizado a 1200°C durante 1h em atmosfera de N_2 .



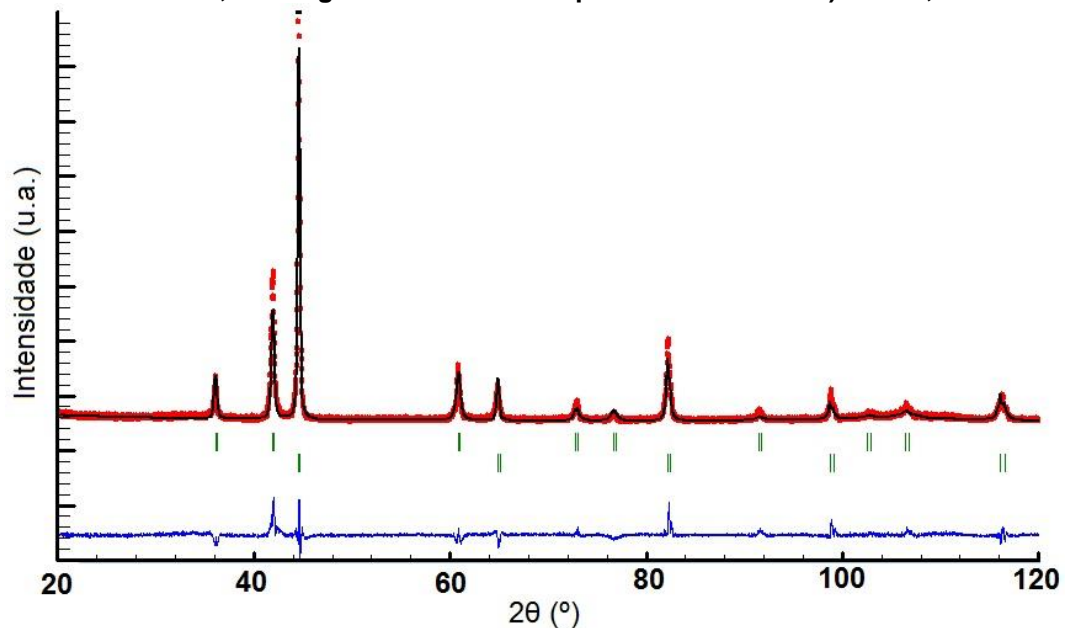
Fonte: o autor.

Figura 4.8 – Estrutura cristalina da Wüstita: a) arranjo de octaedros; b) modelo de bolas.



Fonte: CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties reactions, occurrences and uses.** Weinheim: WILEY-VCH, 2003.

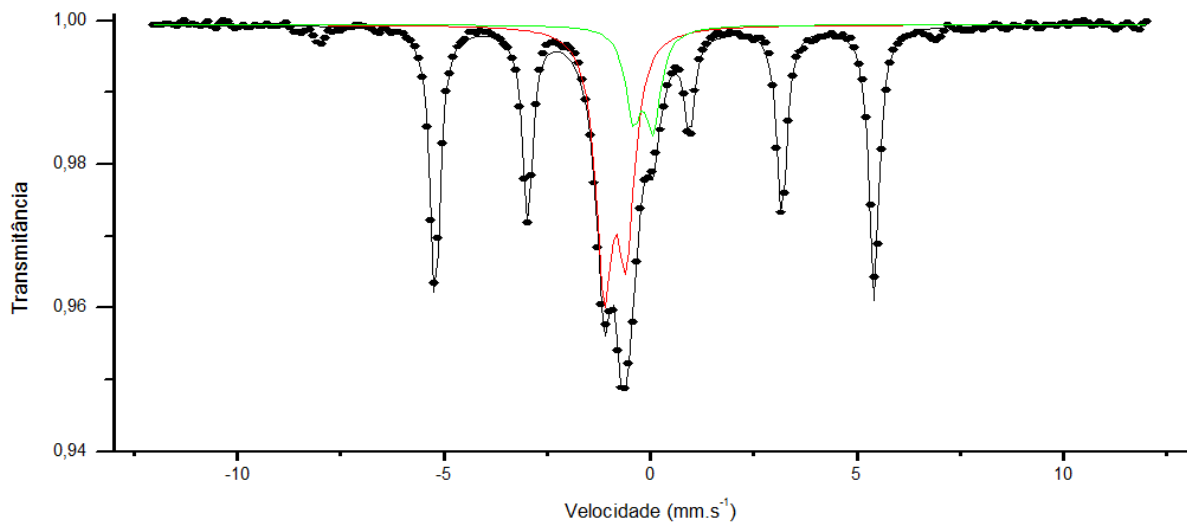
Figura 4.9 – Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra de ferro processada durante 4h por moagem criogênica e sinterizada à 1200°C durante 1h. (Dados experimentais em vermelho, difratograma simulado em preto e erro em azul). $X^2 = 2,50$.



Fonte: o autor.

Na Figura 4.10 é apresentado o espectro Mössbauer do pó de ferro processado por moagem criogênica de alta energia durante quatro horas (Fe4h) e tratado termicamente à 1200°C. Assim como na análise por difração de raios x, a espectroscopia Mössbauer identificou a presença de sítios referentes à ferrita α para menores tempos de moagem e a presença de sítios referentes à ferrita α (em preto) e à Wustita FeO paramagnética (em vermelho). Não foram identificados a presença de sítios referentes a possíveis nitretos de ferro, muito embora possa-se supor a presença de um terceiro sítio (em verde), não identificado, no espectro apresentado na Figura 4.10. Na Tabela 4.2 são apresentados os valores do campo hiperfino magnético (B_{Hf}) (nulo para a Wustita paramagnética), do desdobramento quadrupolar (ΔE_{q}), do deslocamento isomérico (IS), a largura à meia-altura da lorentziana (Γ) e a fração de área correspondente a cada sítio do espectro. Deve-se ressaltar que, a presença de um suposto terceiro sítio, não indica necessariamente a presença de uma terceira fase, podendo ser melhor descrito como devido à presença de íons Fe^{3+} , visto que a Wustita em questão é não-estequiométrica e produto do resfriamento rápido da Wustita de alta temperatura, termodinamicamente estável até 567°C, sendo que, de acordo com Johnson (1969), o espectro Mössbauer da Wustita Fe_xO temperada pode ser descrito pela divisão de dois quadrupolos em dubletos de Fe^{2+} e um singlete de Fe^{3+} (95, 101).

Figura 4.10 - Espectrograma Mössbauer do pó de ferro processado durante quatro horas (Fe4h) de moagem criogênica e sinterizado durante 1h à 1200°C.



Fonte: o autor.

Tabela 4.2 – Parâmetros Mössbauer na condição moída para as amostras de ferro processadas por moagem criogênica.

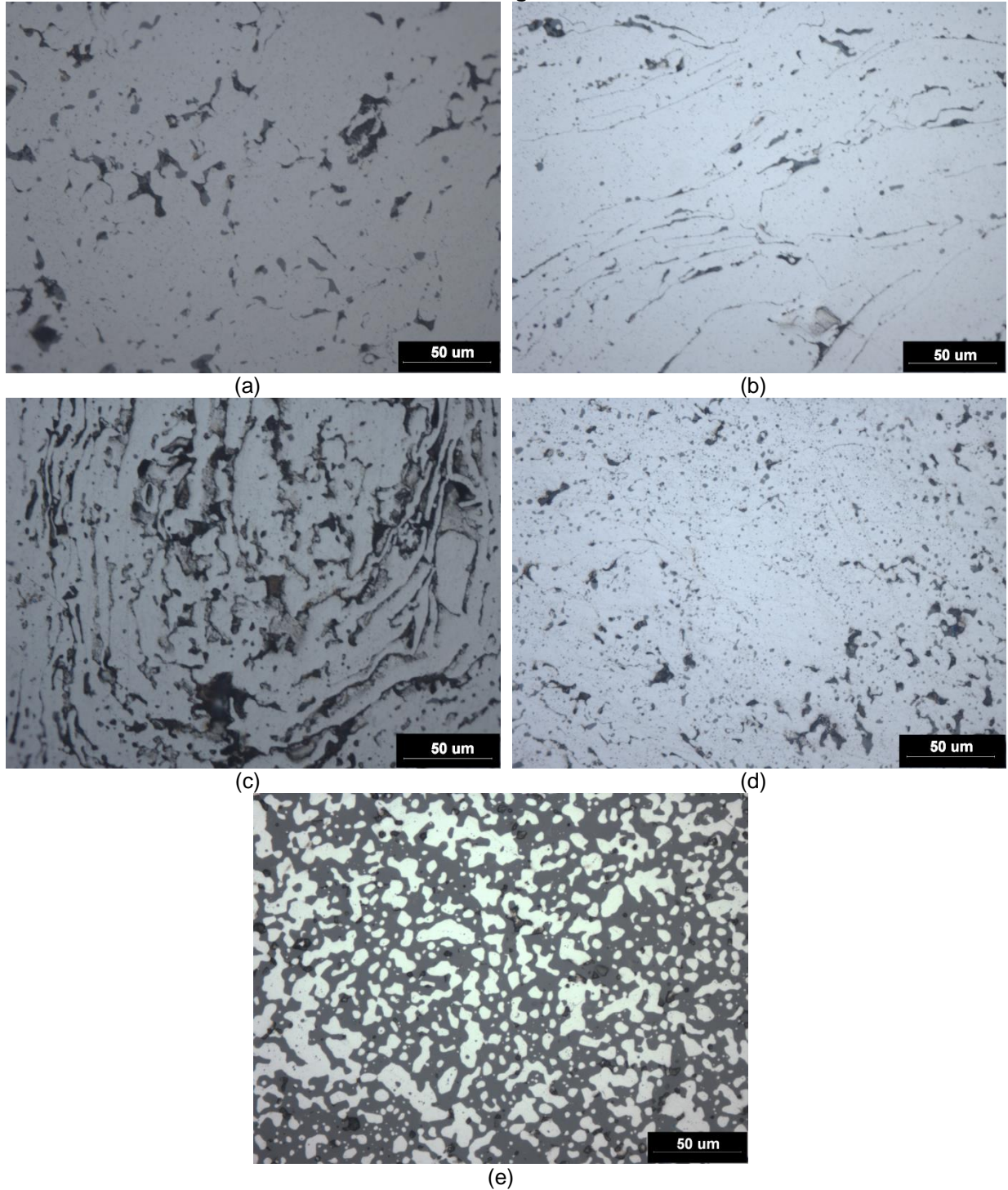
Amostra	Sítio	$B_{Hf} \pm 0,5$ (kOe)	$\Delta E_q \pm 0,05$ (mm/s)	IS $\pm 0,05$ (mm/s)	$\Gamma \pm 0,05$ (mm/s)	Área ± 1 (%)
Fe 4h	Fe- α	330,0	0,00	-0,11	0,30	50
	FeO	0,0	0,57	0,82	0,51	40
	Fe ₃ O ₄ tetraédrico	461,9	0,02	0,57	0,35	1
	Fe ³⁺	0,00	0,0	-0,06	0,50	7

Fonte: o autor.

A Figura 4.11 e a Figura 4.12 apresentam as microestruturas obtidas por microscopia óptica do pó de ferro processado por moagem criogênica de alta energia, compactado e sinterizado durante 1h à 1200°C. Nota-se a presença de porosidade interconectada, sobretudo para as amostras de menor tempo de moagem, indicando que os processos de compactação e sinterização não foram eficazes para a densificação do material (a fração volumétrica de poros esféricos, associados com a evolução de gases, é significativamente menor). A maior porosidade associada aos menores tempos de moagem pode estar fortemente associada à morfologia do tipo *flake* para o pó destas amostras, a qual não é favorável para a compactação do mesmo e pode ser visualizada mesmo após a sinterização para as amostras consideradas. Nota-se ainda que, para todas as amostras estudadas, há a presença de óxido de ferro (em cinza, possivelmente FeO), o qual tende a estar presente na superfície dos poros da amostra. A amostra processada durante quatro horas por moagem criogênica, por outro lado, apresentou

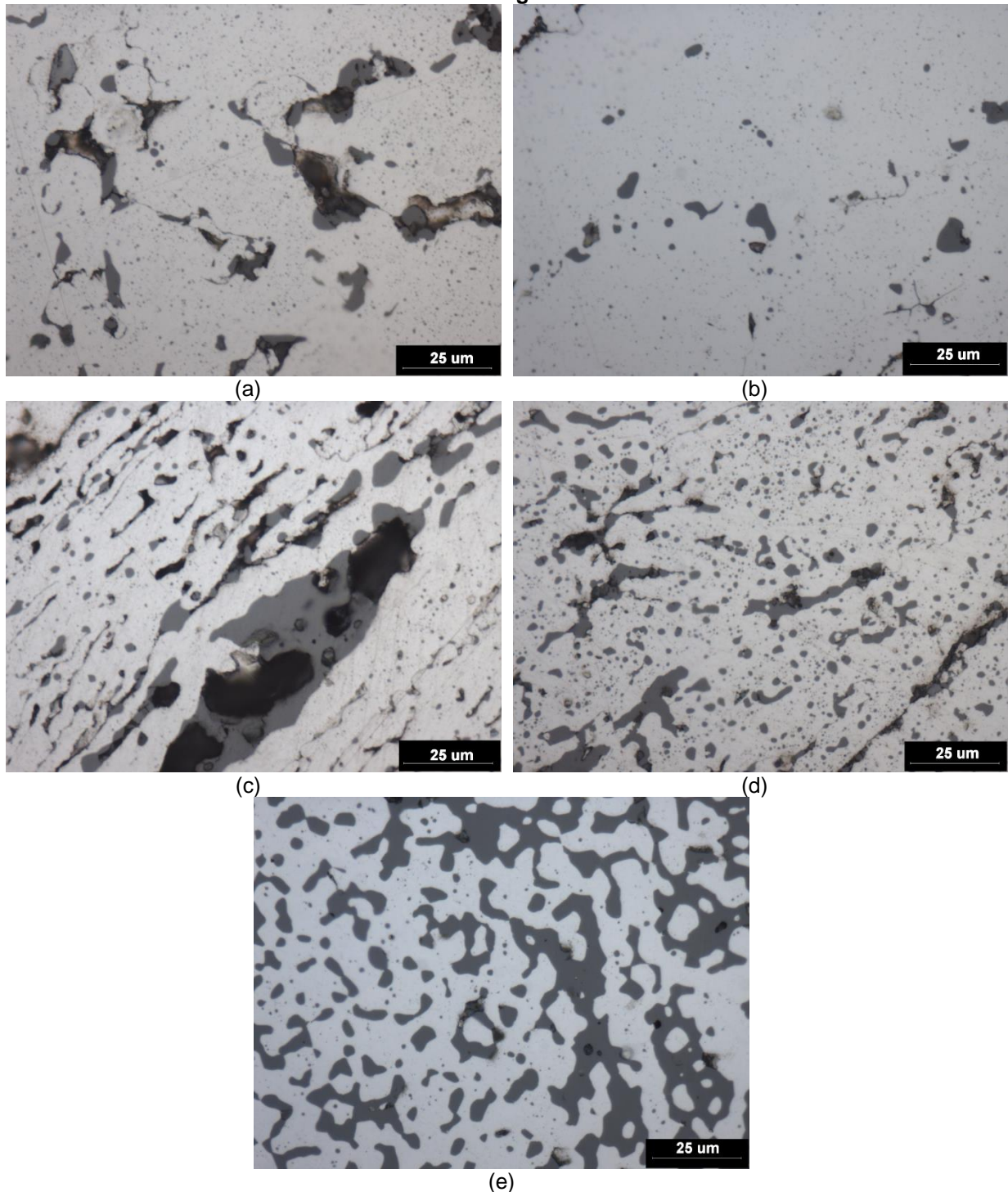
baixa porosidade e fração volumétrica de óxido de ferro em torno de 50%, estimada por estereologia quantitativa.

Figura 4.11 - Micrografias obtidas por microscopia óptica do pó de ferro processado por moagem criogênica durante (a) 0h;,(b) 0,5h, (c) 1h, (d) 2h e (e) 4h e sinterizado durante 1h em atmosfera de nitrogênio a 1200°C.



(e)
Fonte: o autor.

Figura 4.12 - Micrografias obtidas por microscopia óptica do pó de ferro processado por moagem criogênica durante (a) 0h; (b) 0,5h, (c) 1h, (d) 2h e (e) 4h e sinterizado durante 1h em atmosfera de nitrogênio a 1200°C.

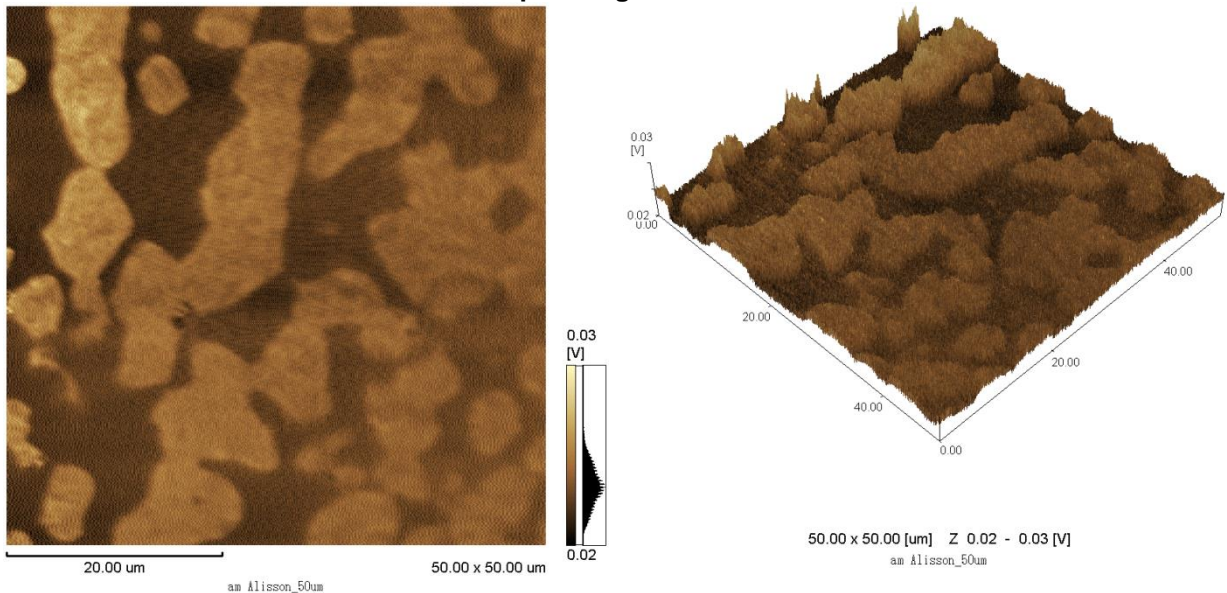


Fonte: o autor.

A Figura 4.13 (a) apresenta uma imagem obtida por microscopia de força magnética (MFM) para a amostra compactada e sinterizada à 1200°C do pó de ferro processado por quatro horas (Fe4h) por moagem criogênica de alta energia, na qual a ferrita ferromagnética é apresentada em tom mais claro e a wustita paramagnética

em tom mais escuro. Na Figura 4.13 (b), observa-se um mapa do sinal de tensão elétrica (em volts) causado pela deflexão do *cantilever* ao varrer a amostra, no qual as regiões ferromagnéticas (ferrita) causa a deflexão do mesmo e regiões paramagnéticas (wustita) não apresentam sinal de deflexão. Como a wustita é constituída de duas estruturas CFC interpenetrantes de Fe^{2+} e O^{2-} , conforme representado esquematicamente na Figura 4.8, a presença dos ânions O^{2-} impede o acoplamento magnético dos spins de Fe^{2+} , não permitindo a formação de domínios ferromagnéticos e tornando a wustita paramagnética por consequência.

Figura 4.13 - Amostra compactada e sinterizada à 1200°C do pó de ferro processado por quatro horas (Fe4h) por moagem criogênica de alta energia. Imagem obtida por microscopia de força magnética (Magnetic Force Microscopy, MFM), a ferrita ferromagnética é apresentada em tom mais claro e a wustita paramagnética em tom mais escuro.



Fonte: o autor.

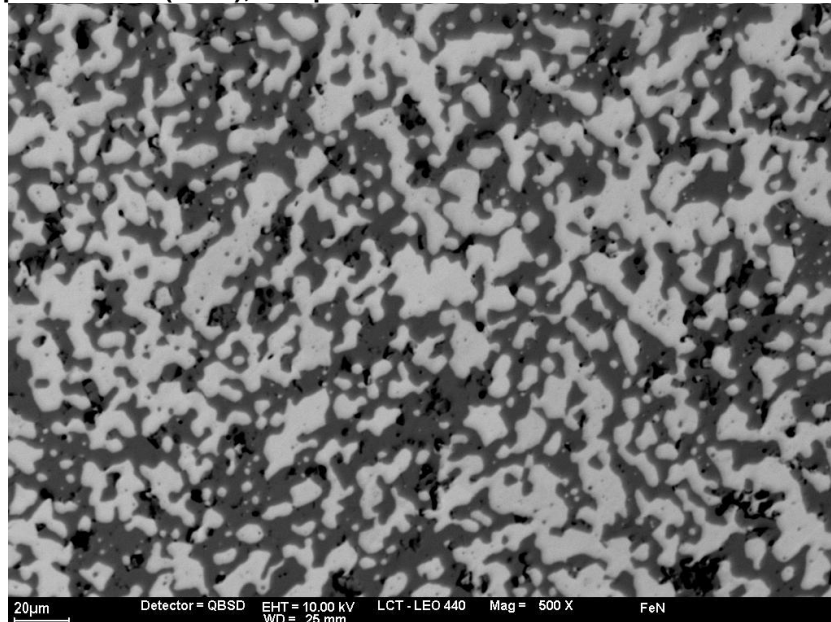
A Tabela 4.3 apresenta a análise do percentual de ferro, oxigênio e nitrogênio por WDS das regiões clara (ferrita) e cinza (óxido de ferro FeO) do ferro processado por moagem criogênica durante quatro horas (Fe4h), compactado e sinterizado à 1200°C durante 1h. A Figura 4.14 apresenta a área microestrutural utilizada para a análise. A análise demonstrou que não há a presença significativa de nitrogênio tanto na ferrita quanto na wustita, possibilitando a conclusão que a moagem criogênica não é um meio eficaz para a nitrogenação do ferro para as condições investigadas.

Tabela 4.3 – Análise da composição química por WDS das regiões clara (ferrita) e cinza (óxido de ferro) do ferro processado por moagem criogênica durante quatro horas (Fe4h), compactado e sinterizado à 1200°C durante 1h.

Região	Elemento (% atômico)		
	Ferro	Oxigênio	Nitrogênio
Região clara (Ferrita)	(98,98 ± 0,39)	(0,77 ± 0,20)	(0,24 ± 0,42)
Região cinza (Wustita)	(43,39 ± 0,55)	(56,51 ± 0,44)	(0,11 ± 0,15)

Fonte: o autor.

Figura 4.14 – Microestrutura (MEV) do ferro processado por moagem criogênica durante quatro horas (Fe4h), compactado e sinterizado à 1200°C durante 1h.



Fonte: o autor.

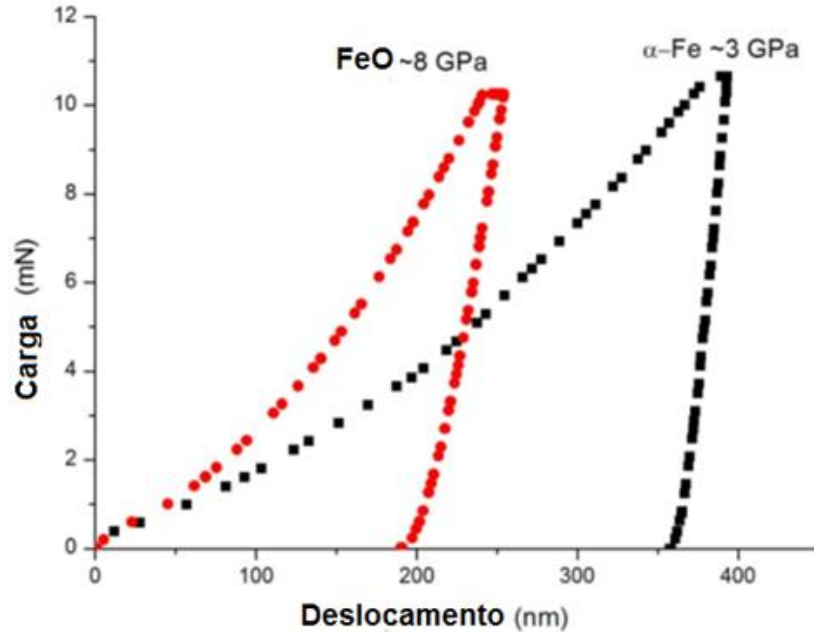
A Tabela 4.4 apresenta os valores médios de nanodureza para as fases constituintes da amostra de ferro moída durante quatro horas (Fe4h), compactada e sinterizada a 1200°C durante 1h. Na Figura 4.15 são apresentadas curvas de carregamento típicas para a nanoindentação de cada uma das fases. Nota-se que a dureza obtida para a wustita é mais de duas vezes a dureza obtida para a ferrita (valor típico desta fase). Como consequência da baixa tenacidade da wustita, a fratura do material tende a ser intergranular, conforme evidenciado pela superfície de fratura apresentada na Figura 4.16, referente a uma amostra de ferro processada durante 8 horas (Fe4h) por moagem criogênica de alta energia, compactada, tratada termicamente à 1200°C e que sofreu fratura durante a etapa de corte.

Tabela 4.4 –Valores de nanodureza para a wustita (Fe_xO) e a ferrita ($\text{Fe-}\alpha$) obtidas utilizando uma carga de 1gf e ponta do tipo Berkovich (amostra Fe4h compactada e sinterizada).

Dureza (GPa)	Fase	
	Fe_xO	$\text{Fe-}\alpha$
	$(8,07 \pm 0,40)$	$(3,22 \pm 0,30)$

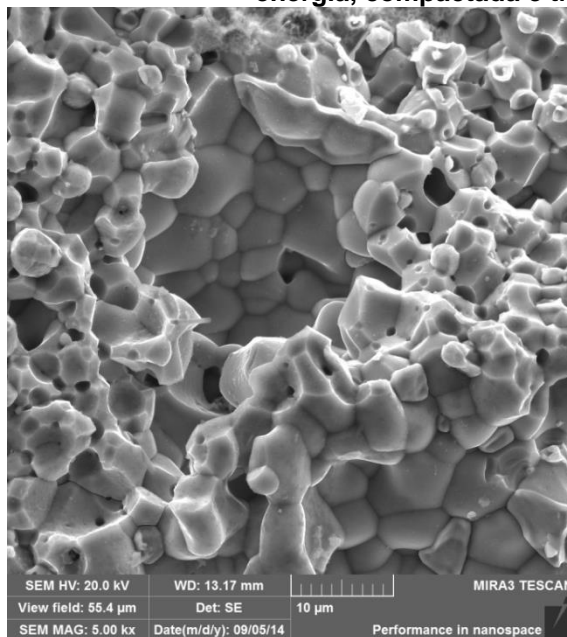
Fonte: o autor.

Figura 4.15 – Curvas de carregamento de nanoindentação típicas para às fases cinza (FeO) e clara (ferrita) da amostra de pó de ferro processada durante quatro horas por moagem criogênica (Fe4h), compactada e sinterizada à 1200°C durante 1h.

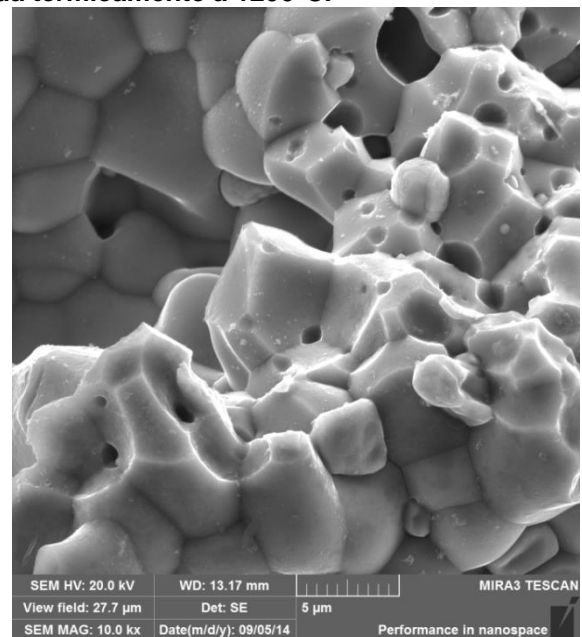


Fonte: o autor.

Figura 4.16 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica (FEG) da superfície de fratura de uma amostra de ferro processada durante 8 horas (Fe4h) por moagem criogênica de alta energia, compactada e tratada termicamente à 1200°C .



(a)



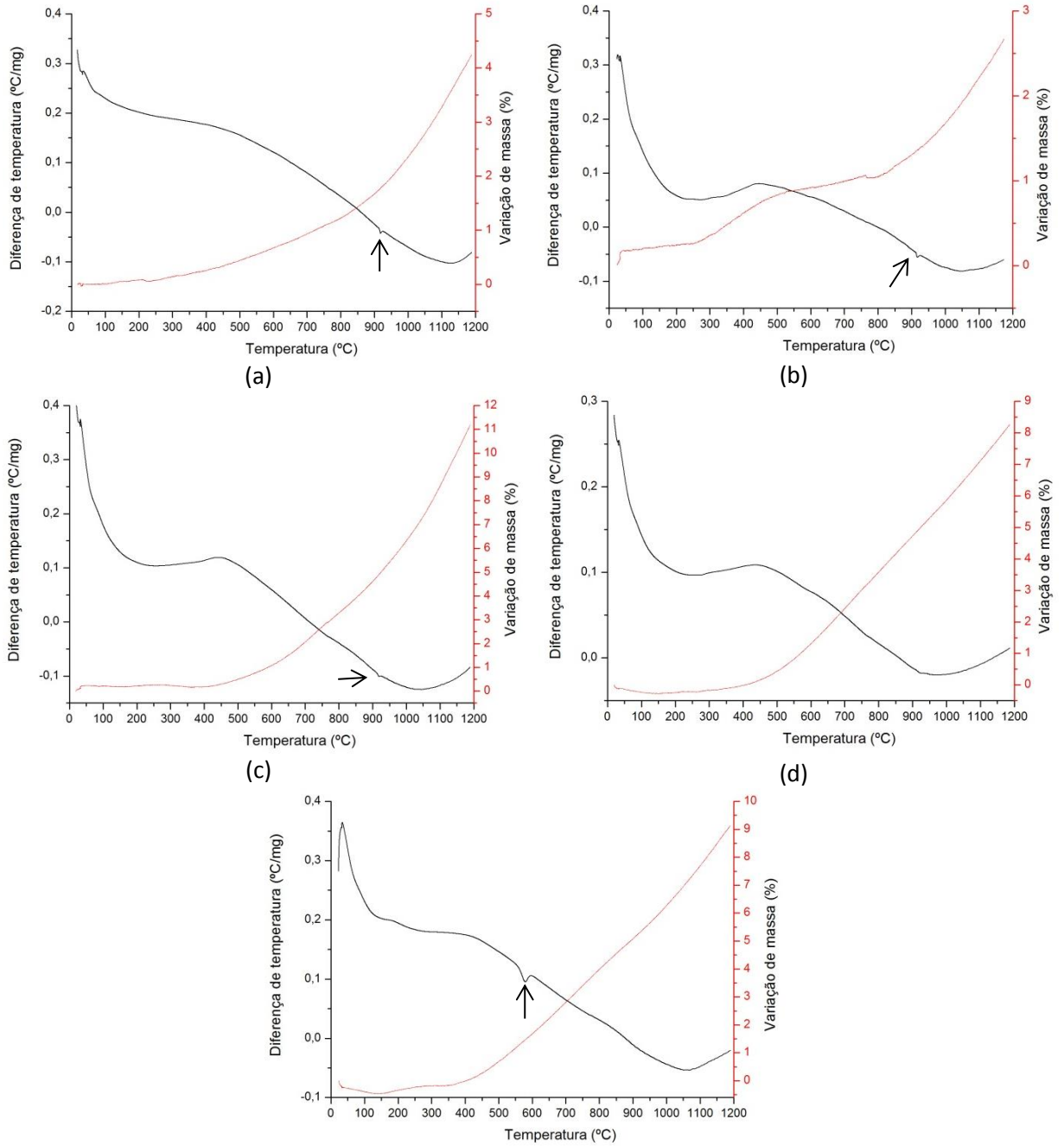
(b)

Fonte: o autor.

4.1.3 Análises térmicas

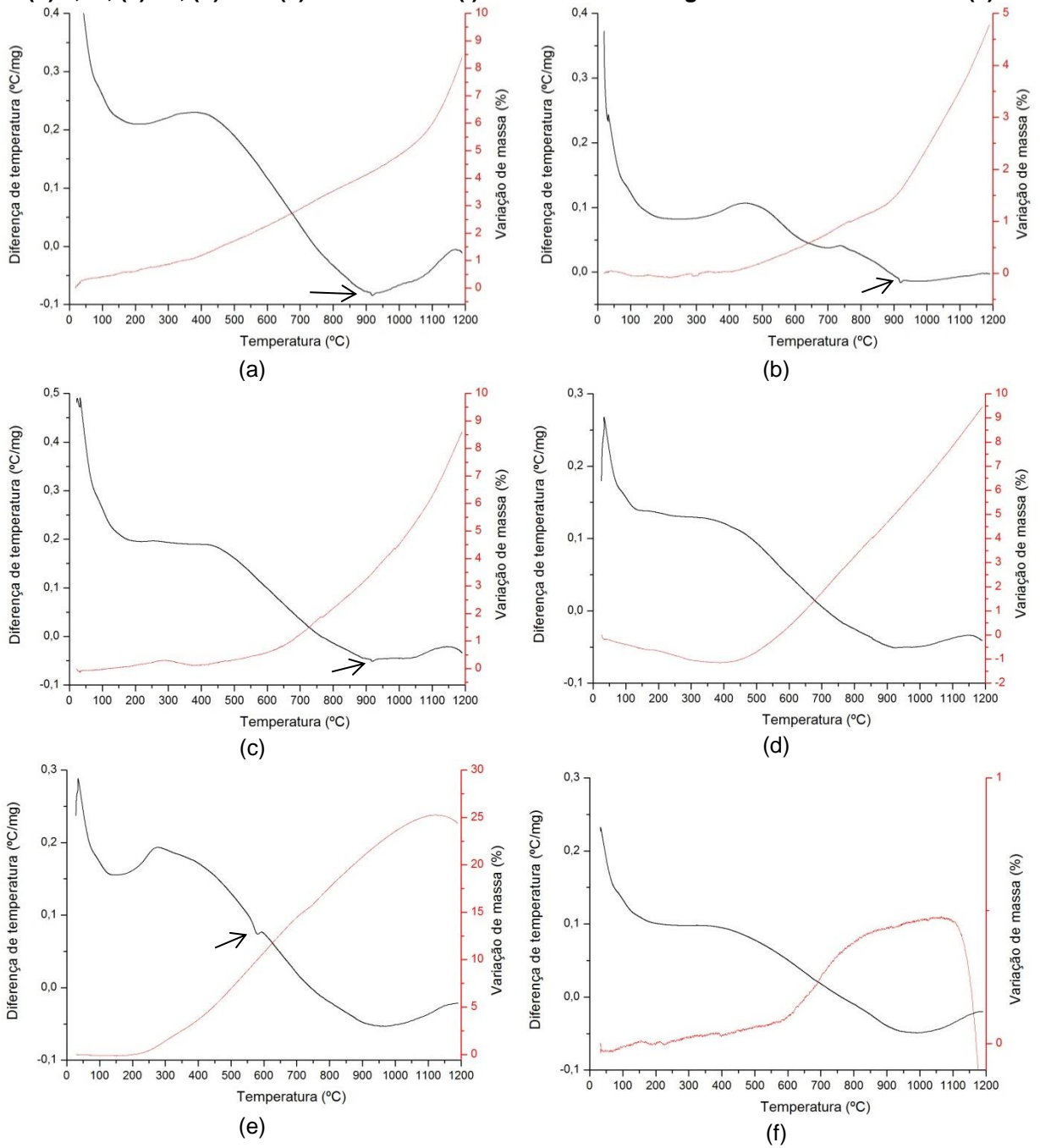
Na Figura 4.17 são apresentados os resultados das análises térmica diferencial e termogravimétrica (DTGA) para o ferro processado durante diferentes tempos de moagem criogênica. Estas análises foram realizadas em atmosfera dinâmica de nitrogênio (100mL/min), utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As análises apresentadas na Figura 4.18 foram realizadas sob as mesmas condições que as análises da Figura 4.17, porém em atmosfera dinâmica de argônio (100mL/min), e inclui uma segunda corrida de análise para a amostra processada por moagem durante 4 h, i.e., a amostra da Figura 4.18 (f) é a amostra da Figura 4.18 (e) submetida a um segundo aquecimento. A utilização de diferentes atmosferas durante a análise de DTGA objetiva avaliar a hipótese de que a atmosfera de sinterização não influi significativamente na sinterização do pó de ferro e, conforme pode-se notar pelas análises apresentadas, a atmosfera não afeta a temperatura dos picos endotérmicos de transformação, embora o ganho de massa nas amostras analisadas em argônio seja um pouco superior para todas as análises. Nota-se que as amostras de ferro como recebido e processadas durante 0,5, 1 e 2 horas apresentam um pico endotérmico (indicado pela seta) referente a transição entre as fases α e γ próximo de 917°C, o qual está significativamente próximo ao valor de 912°C para o ferro puro. A amostra de ferro processado por moagem criogênica durante 4h (Figura 4.17 Figura 4.18 (e)) e apresenta um pico endotérmico bem definido (indicado pela seta) ao redor de 578°C, iniciando-se logo abaixo de 560°C e terminando logo acima de 590°C, sendo que esta faixa de temperatura está próxima da temperatura de decomposição eutetóide do sistema ferro-oxigênio Fe-O (555°C) apresentada na Figura 4.19.

Figura 4.17 - Análises térmica diferencial DTA (em azul) e análises termogravimétricas TG (em verde) em atmosfera de nitrogênio do ferro processado por moagem criogênica durante (a) 0h, (b) 0,5h, (c) 1h, (d) 2h e (e) 4h.



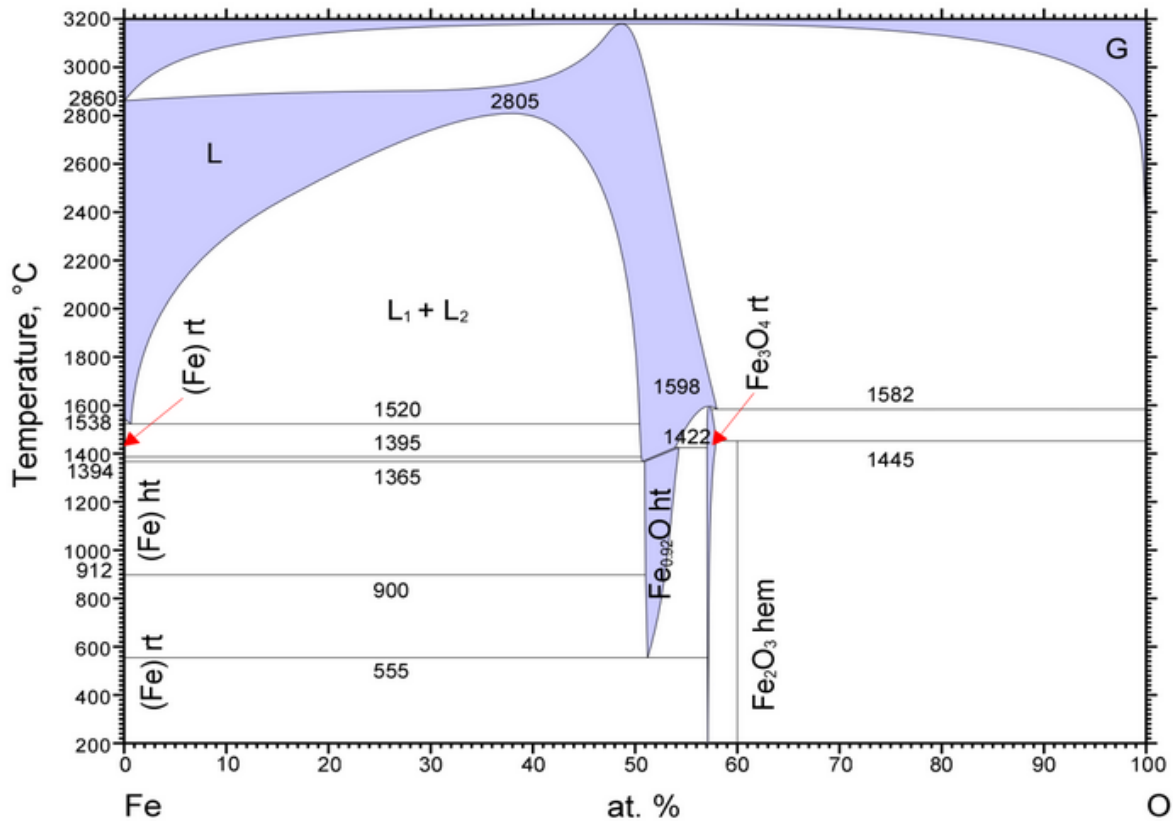
Fonte: o autor.

Figura 4.18 - Análises térmica diferencial DTA (em azul) e análises termogravimétricas TG (em verde) em atmosfera de argônio do ferro processado por moagem criogênica durante (a) 0h, (b) 0,5h, (c) 1h, (d) 2h e (e) 4h. A análise (f) refere-se a uma segunda análise da amostra (e).



Fonte: o autor.

Figura 4.19 - Diagrama de fases ferro-oxigênio Fe-O.

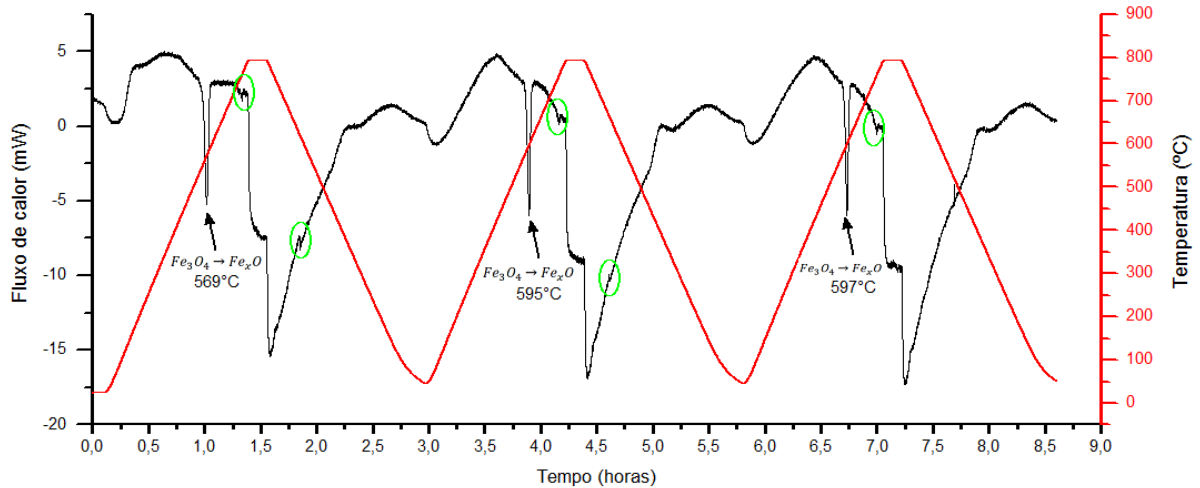


Fonte: KOWALSKI, M. *et al.* **Fe-O phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=10118>. Acesso em: 12 de novembro de 2014.

Os resultados das análises térmicas apresentadas em subsequência, todas para o ferro processado por quatro horas por moagem criogênica, permitem expor em detalhes a histórico de transformações de fases durante tratamento térmico deste material. Na Figura 4.20 é apresentada a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do material, a qual consiste de três ciclos de aquecimento (até 800°C) e resfriamento até a temperatura ambiente. Nota-se que, para os três ciclos, durante o aquecimento, o material apresentou picos endotérmicos associados com a transformação da magnetita em wustita em 568,9°C, 594,8°C e 597,2°C e picos endotérmicos de transformação magnética da ferrita (ponto de Curie) em 758,0°C, 757,4°C e 757,0°C. Durante o resfriamento, observa-se a presença de picos exotérmicos (circulados em verde) associados com a transformação magnética da ferrita (ponto de Curie) em 756,2°C, 755,7°C e 755,8°C, porém não se observa picos relativos à transformação da wustita em magnetita, indicando que a condições de resfriamento (20°C/min) são suficientemente severas para impedir a formação da magnetita (fase termodinamicamente mais estável) e reter a wustita em temperatura

ambiente. Tais conclusões podem ser também inferidas a partir dos resultados de dilatometria (TMA) apresentados na Figura 4.21 (ciclo de sinterização) e na Figura 4.22 (segundo ciclo de aquecimento e resfriamento), no qual durante o aquecimento na sinterização há uma contração associada com a transformação da magnetita em wustita e uma segunda contração associada com a transformação da ferrita em austenita ($\text{Fe } \alpha \rightarrow \text{Fe } \gamma$), sendo que durante o resfriamento há somente a expansão associada com transformação da austenita em ferrita ($\text{Fe } \gamma \rightarrow \text{Fe } \alpha$), permanecendo a wustita retida em temperatura ambiente. Durante o segundo ciclo (Figura 4.22), no aquecimento, há a expansão associada com a transformação gradual da wustita em magnetita mediante a ativação térmica e a contração associada com a transformação da magnetita novamente em wustita na temperatura eutetóide, bem como a contração devido à transformação da ferrita em austenita (a qual reverte durante o resfriamento, conforme indicado pela expansão). Após o segundo ciclo, novamente a wustita permanece retida em temperatura ambiente.

Figura 4.20 – Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o ferro processado durante quatro horas por moagem criogênica (Fe4h).



Fonte: o autor.

Figura 4.21 – Primeiro ciclo de análise por dilatometria (TMA) para o ferro processado durante quatro horas por moagem criogênica (Fe4h).

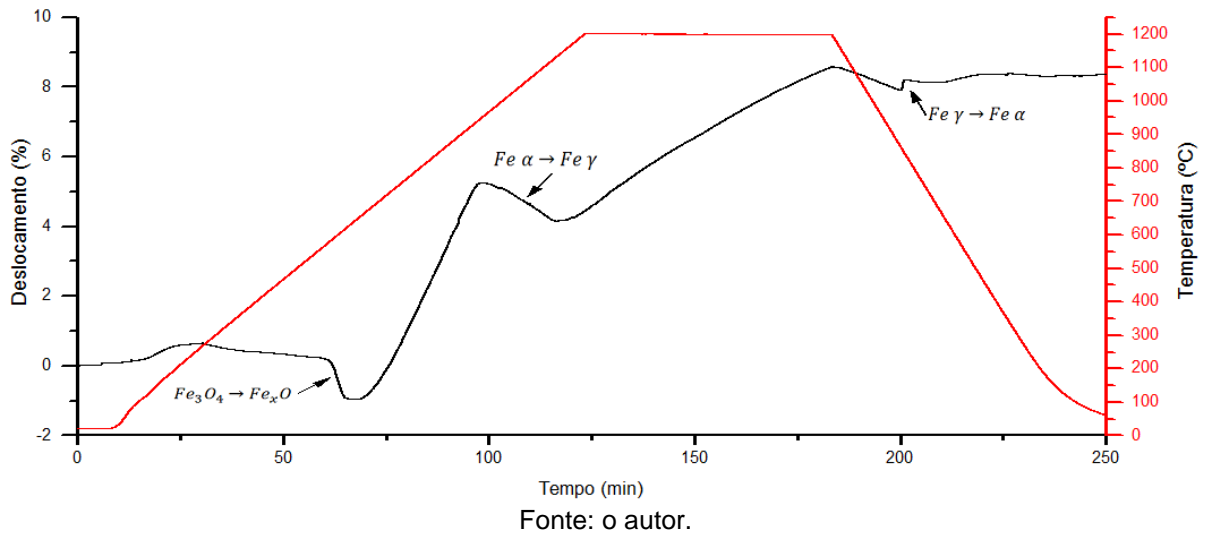
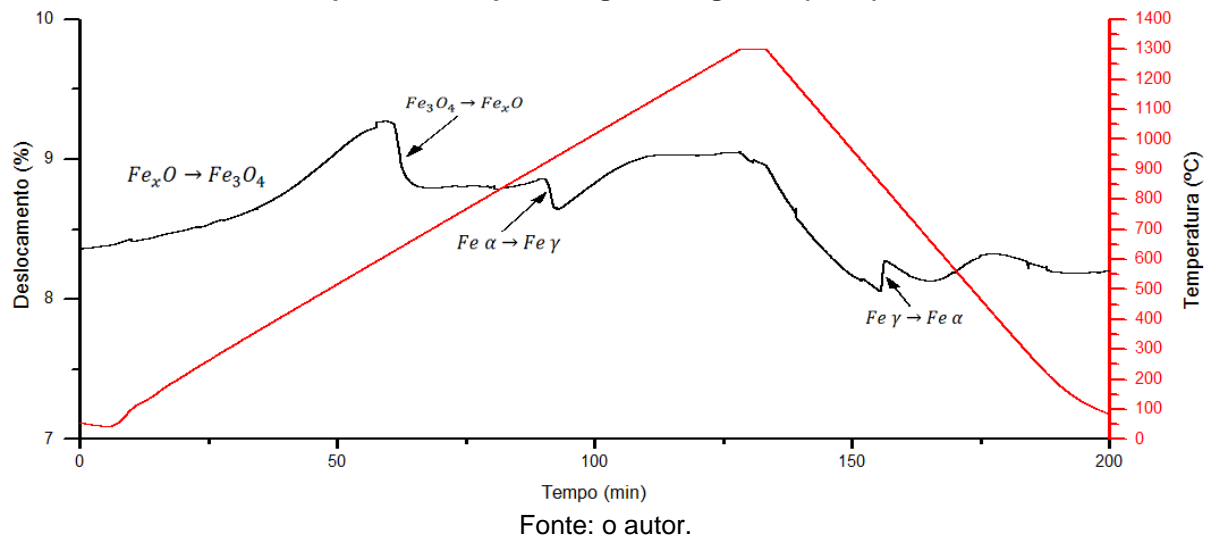


Figura 4.22 – Segundo ciclo de análise por dilatometria (TMA) para o ferro processado durante quatro horas por moagem criogênica (Fe4h).

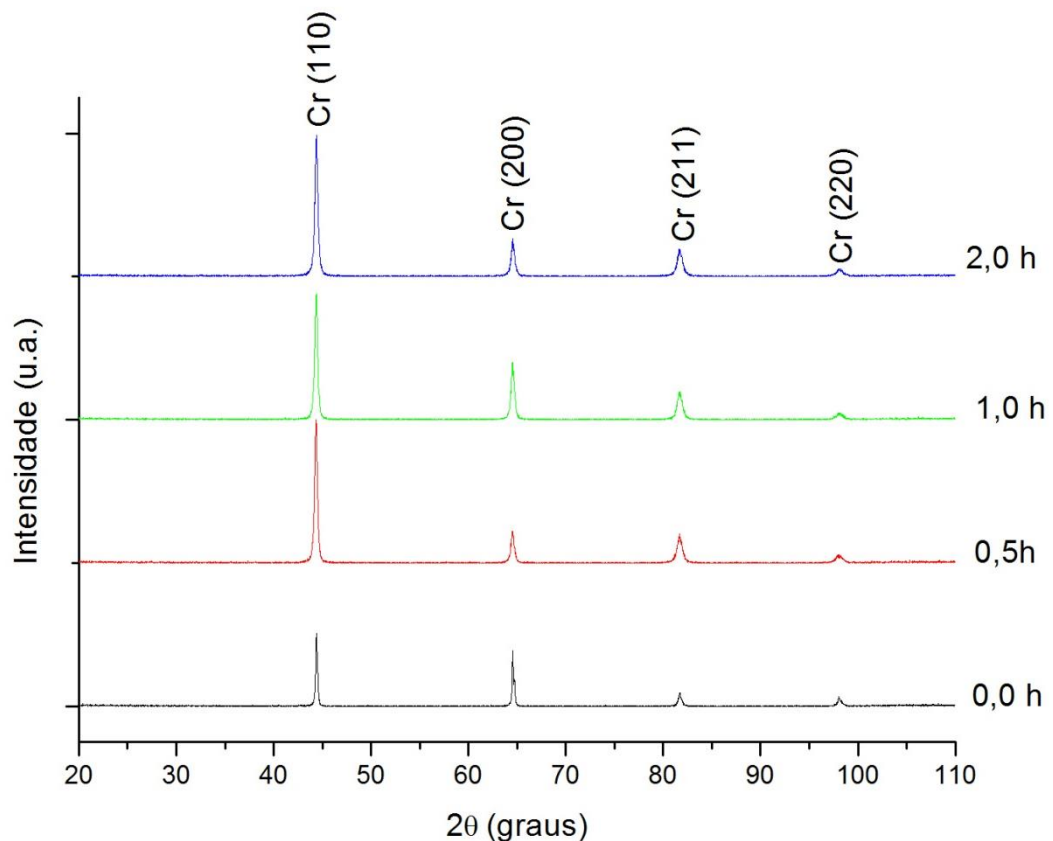


4.2 Cromo processado por moagem criogênica de alta energia

4.2.1 Caracterização dos produtos de moagem

A Figura 4.23 apresenta os difratogramas do pó de cromo processado durante diferentes tempos de moagem criogênica. Nota-se que, para todas os tempos de moagem, foram identificados somente picos de difração referentes ao cromo metálico, indexado conforme a ficha JCPDS 6-694. Conforme apresentado no difratograma, não ocorreu deslocamento da posição dos picos de cromo para diferentes tempos de moagem, indicando que não houve expansão ou contração do parâmetro de rede da estrutura devido ao processo, sendo que o valor do parâmetro de rede do cromo, calculado a partir da equação de Bragg, foi de 0,288 nm, o qual corresponde ao valor encontrado na literatura (45). Cabe salientar ainda que nenhum pico que possa ser associado a um dos diferentes nitretos ou óxidos de cromo foi identificado (embora a coloração escura do pó indique a formação de óxido superficial).

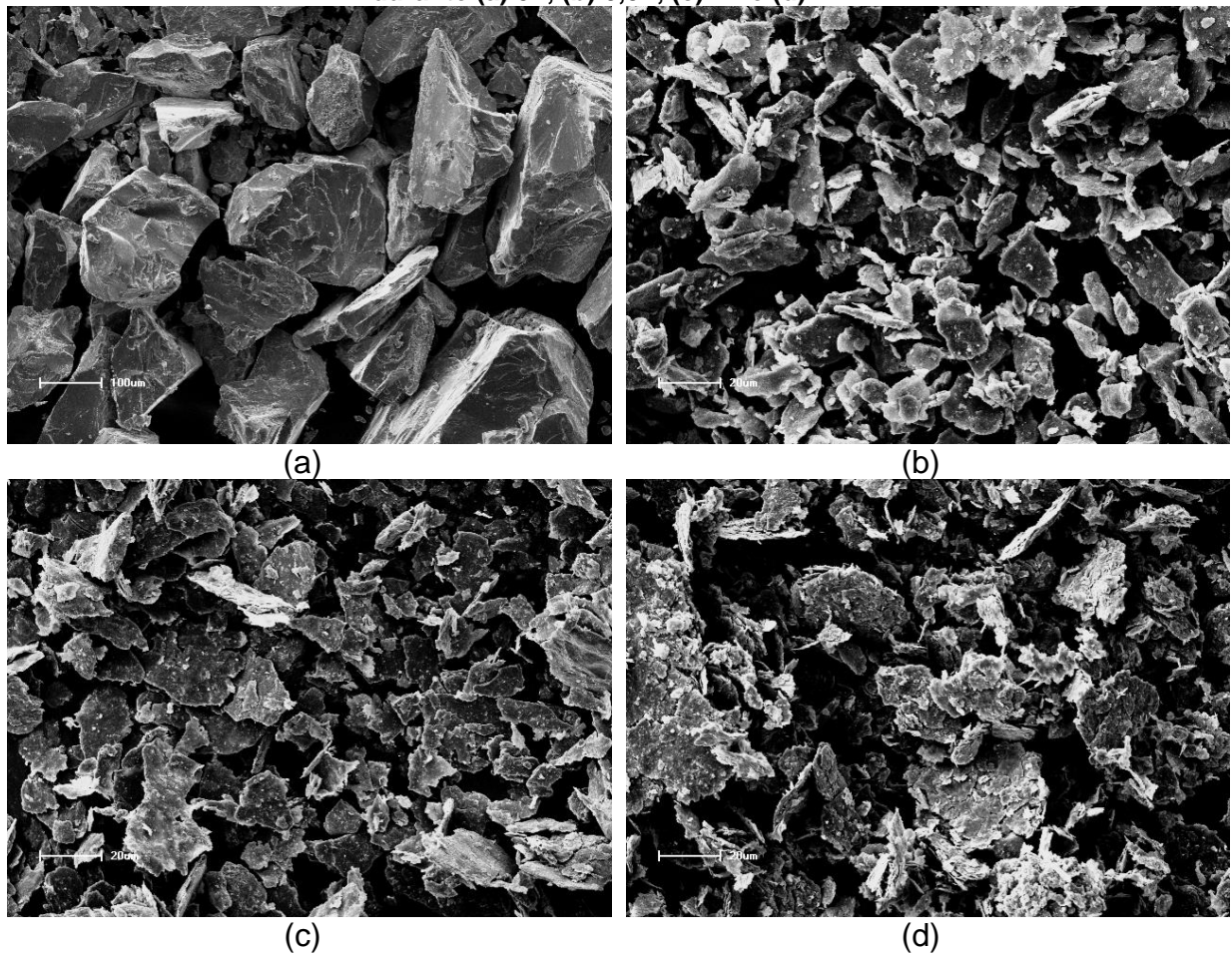
Figura 4.23 – Difratogramas de raios X do pó de cromo processado durante diferentes tempos de moagem criogênica.



Fonte: o autor.

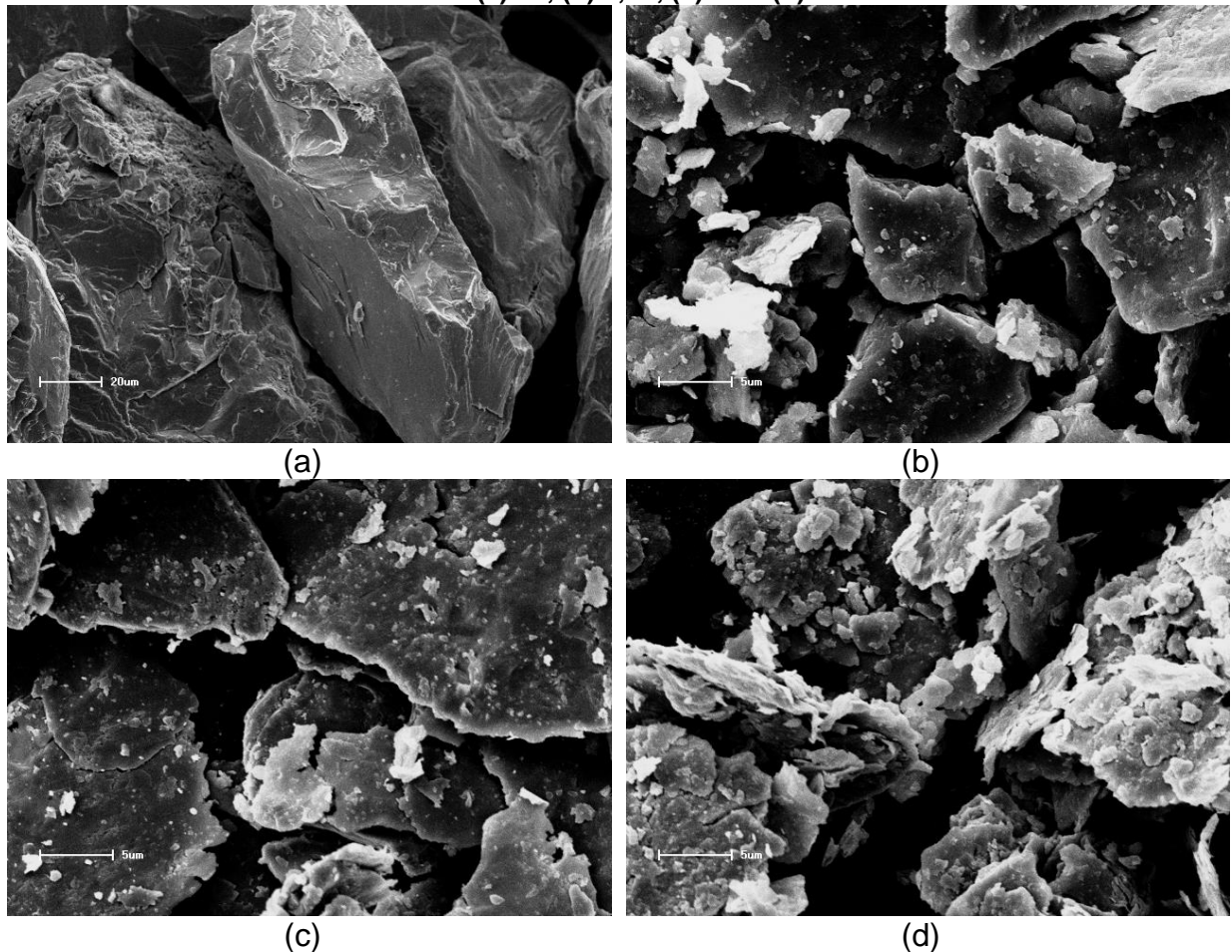
A Figura 4.24 e a Figura 4.25 apresentam micrografias com diferentes aumentos obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando elétrons secundários, das amostras de cromo processadas durante diferentes tempos por moagem de alta energia criogênica. Nota-se que para 0,5 e 1h de processamento o material apresenta a morfologia característica de *flake*, com aumento do tamanho de *flake* entre 0,5 e 1h. A partir de 2h de moagem os *flakes* começam a desintegrar, no entanto ainda presente, porém em menor dimensão. A formação de *flakes* indica a ocorrência de fratura dúctil durante o processo de moagem.

Figura 4.24 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando elétrons secundários, das amostras de pó de cromo processadas por moagem criogênica durante (a) 0h, (b) 0,5h, (c) 1h e (d) 2h.



Fonte: o autor.

Figura 4.25 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando elétrons secundários, das amostras de pó de cromo processadas por moagem criogênica durante (a) 0h, (b) 0,5h, (c) 1h e (d) 2h.

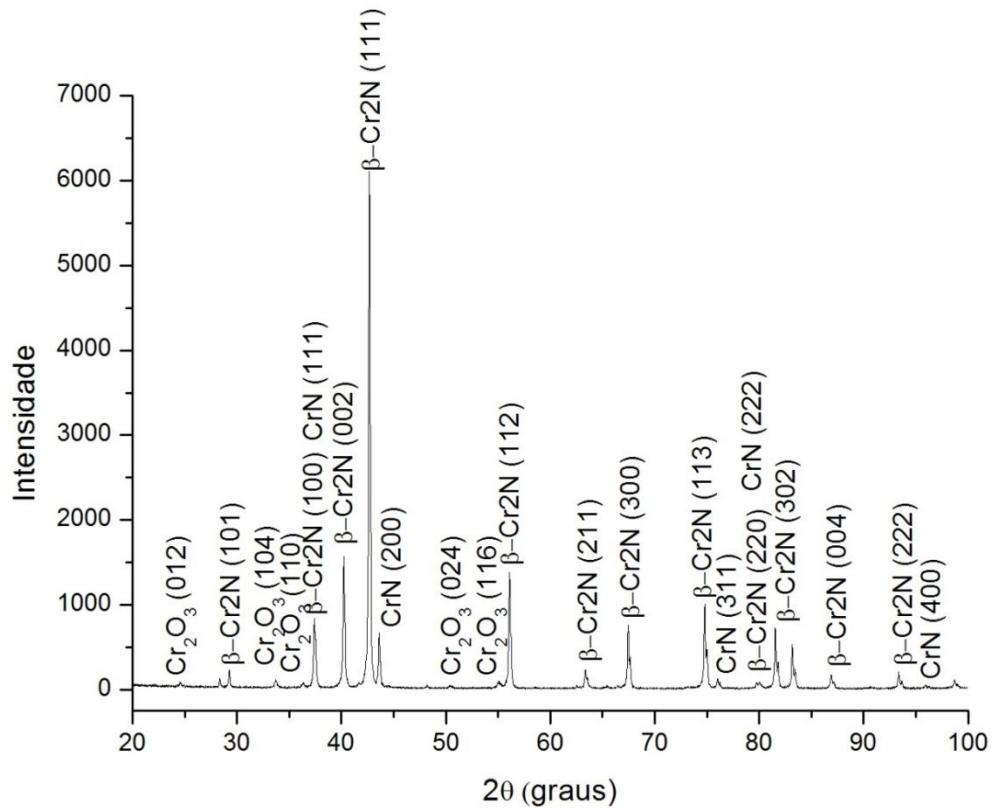


Fonte: o autor.

4.2.2 Caracterização dos produtos de moagem tratados termicamente à 1200°C

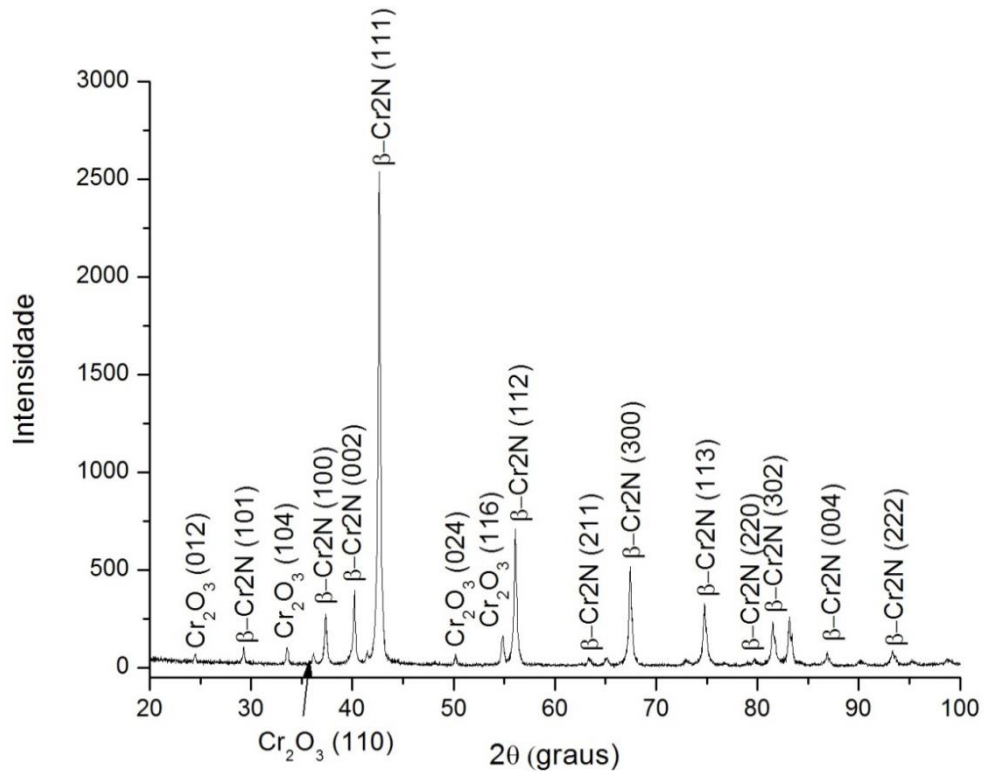
Na Figura 4.26 e na Figura 4.27 são apresentados os resultados de difratometria de raios X, respectivamente, do pó de cromo processado durante duas horas por moagem criogênica (Cr2h) e do pó de cromo como recebido (Cr0h), ambos compactados e sinterizados durante 1h em atmosfera de nitrogênio. Na amostra processada por moagem criogênica (Cr2h) foi identificado a presença de óxido de cromo Cr_2O_3 e dos nitretos de cromo $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ e CrN , enquanto na amostra não processada por moagem criogênica de alta energia (Cr0h) foi identificado a presença de óxido de cromo Cr_2O_3 e somente do nitreto de cromo $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$. Para a identificação dos picos de difração foram utilizadas as fichas JCPDS 35-803 para o nitreto de cromo $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$, JCPDS 11-65 para o nitreto de cromo CrN e a JCPDS 84-313 para o óxido de cromo Cr_2O_3 .

Figura 4.26 – Análise de raios X (superfície) do pó de cromo processado durante duas horas por moagem criogênica (Cr2h), compactado e sinterizado a 1200°C durante 1h em atmosfera de N₂.



Fonte: o autor.

Figura 4.27 – Análise por difração de raios X (superfície) do pó de cromo como recebido (Cr0h), compactado e sinterizado a 1200°C durante 1h em atmosfera de N₂.

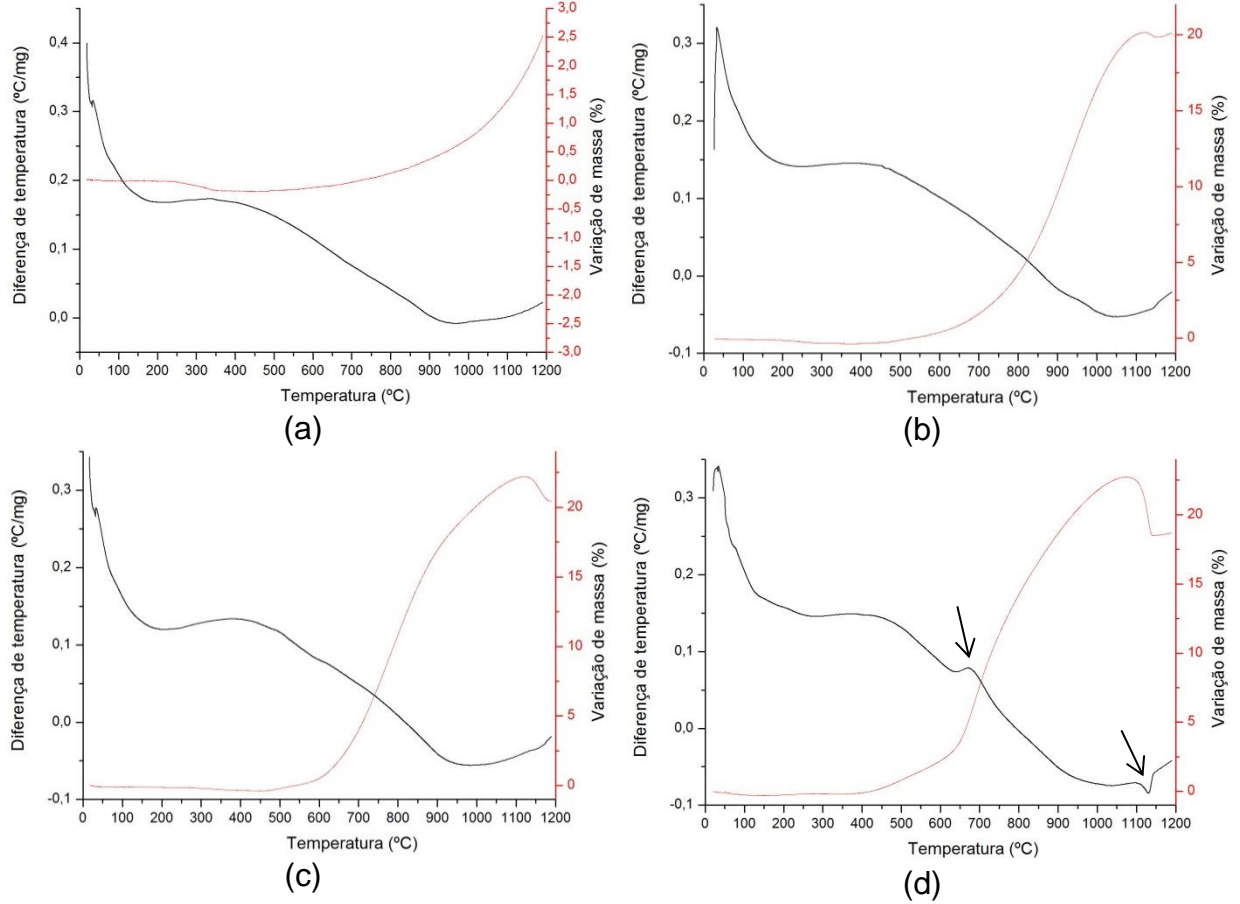


Fonte: o autor.

4.2.3 Análises térmicas

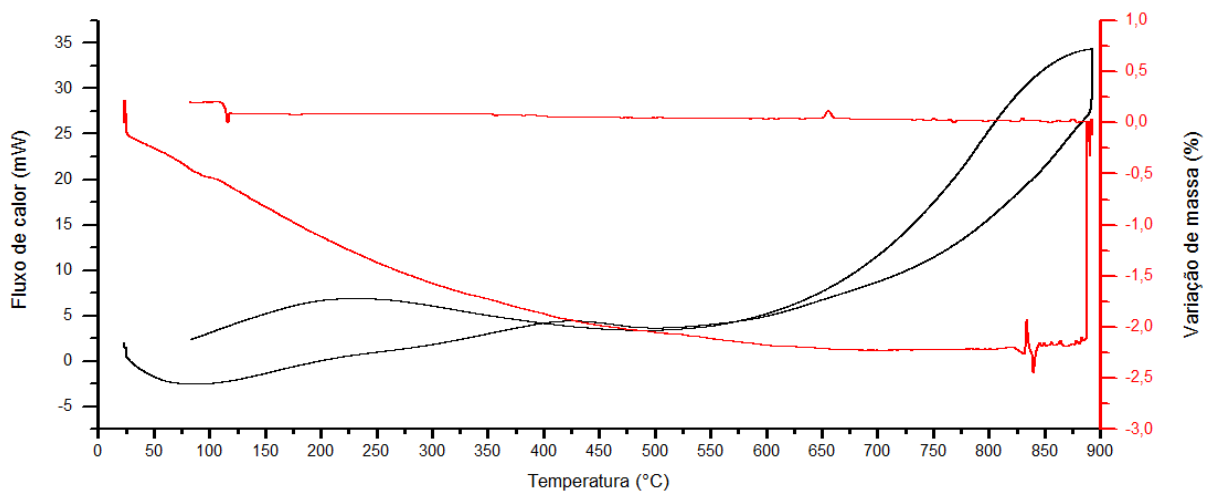
Na Figura 4.28 são apresentados os resultados das análises térmica diferencial e termogravimétrica (DTGA) para o cromo processado durante diferentes tempos de moagem criogênica. Estas análises foram realizadas em atmosfera dinâmica de nitrogênio (100mL/min), utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Na Figura 4.29 é apresentado o resultado da análise de calorimetria exploratória de varredura (DSC) em atmosfera dinâmica de argônio da amostra de cromo processada durante duas horas (Cr2h) por moagem criogênica. Nota-se que, para as análises de DTGA conduzidas em atmosfera de nitrogênio, as amostras processadas por moagem criogênica apresentaram significativo ganho de massa (em torno de 20%) e que, para na análise da amostra processada durante duas horas (Cr2h), apresentada na Figura 4.28 (e), há a presença de um pico exotérmico em torno de 657°C (aproximadamente quando o ganho de massa passa a ser significativo) e um pico endotérmico em torno de 1125°C (aproximadamente quando se observa a perda de massa pelo material). No caso da amostra analisada em atmosfera de argônio por DSC, não observa-se a presença de nenhum pico endotérmico ou exotérmico, sendo que há a perda de massa durante o ciclo de aquecimento (em torno de 2%), possivelmente devido à perda de nitrogênio adsorvido pela diferença de pressão parcial. A análise de difratometria de raios X apresentada na Figura 4.30 refere-se ao material submetido à análise de DSC apresentada na Figura 4.29, podendo-se constatar que após o tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio não há a formação de nitretos de cromo. Similarmente, na amostra submetida à análise por dilatometria (TMA) conduzida em atmosfera de argônio, conforme apresentado na Figura 4.31, não houve a formação de nitretos de cromo, conforme pode-se notar no difratograma da Figura 4.32, referente à amostra após o ciclo de TMA. Ademais, a curva de dilatometria obtida reflete somente a contração devido à sinterização do material.

Figura 4.28 - Análises térmica diferencial DTA (em preto) e análises termogravimétricas TG (em vermelho) em atmosfera de nitrogênio do cromo processado por moagem criogênica durante (a) 0h, (b) 0,5h, (c) 1h e (d) 2h.



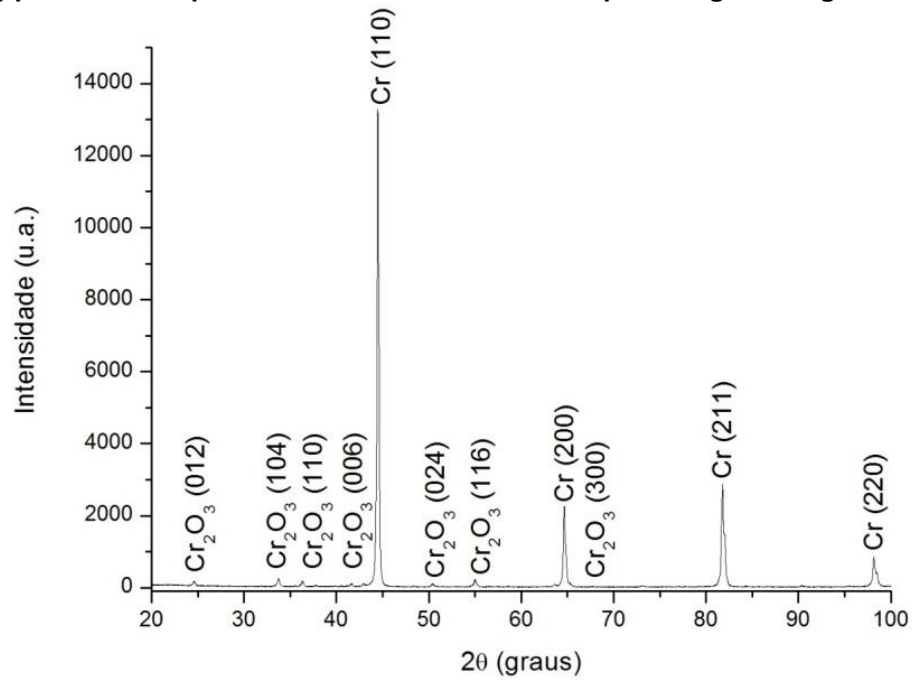
Fonte: o autor.

Figura 4.29 - Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o cromo processado durante duas horas por moagem criogênica (Cr2h).



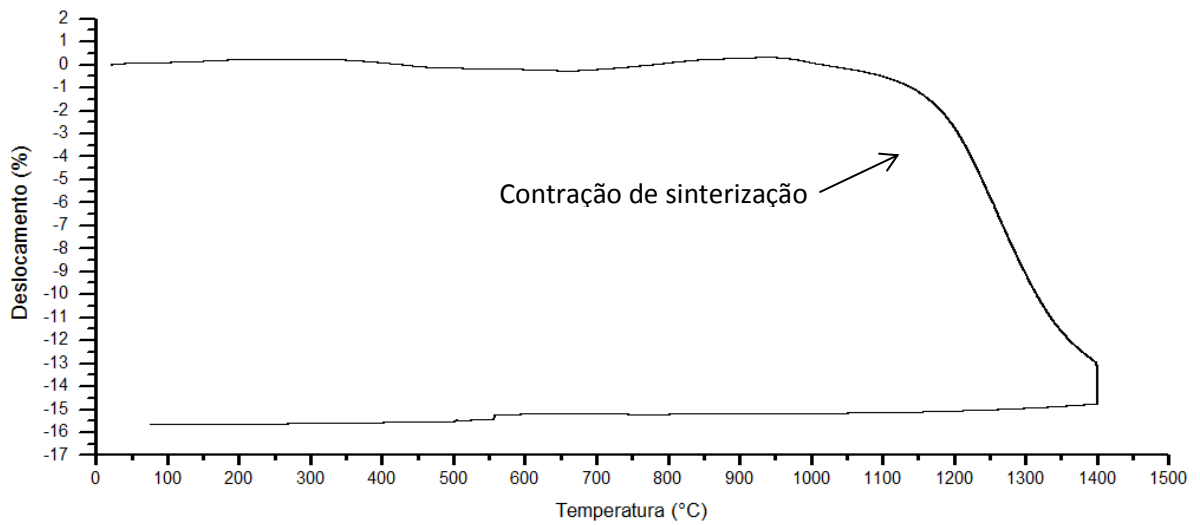
Fonte: o autor.

Figura 4.30 – Análise por difração de raios X da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o cromo processado durante duas horas por moagem criogênica (Cr2h).



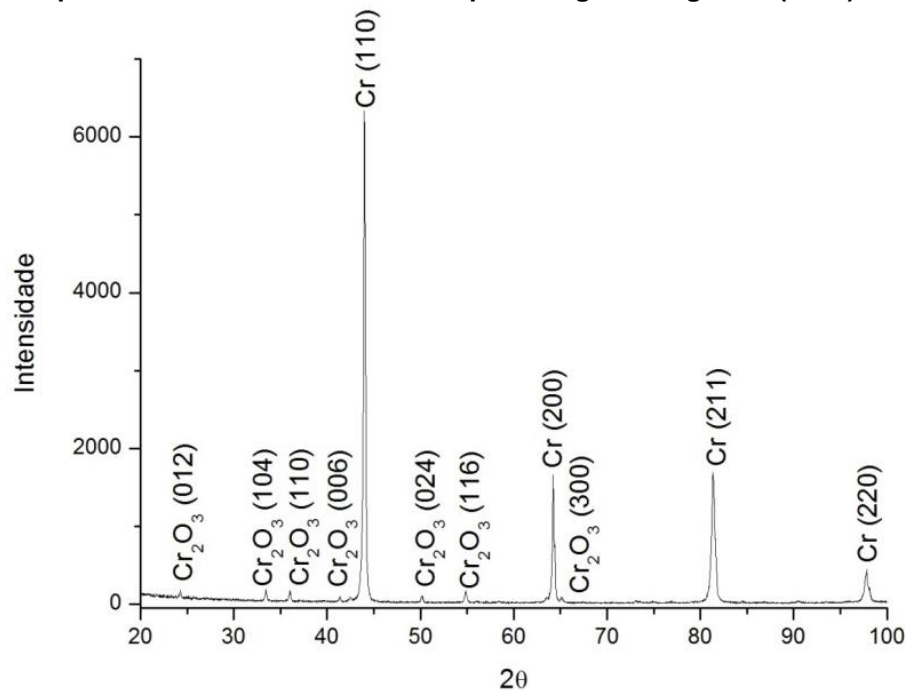
Fonte: o autor.

Figura 4.31 – Análise por dilatometria (TMA) em atmosfera de argônio para o cromo processado durante duas horas por moagem criogênica (Cr2h)..



Fonte: o autor.

Figura 4.32 - Análise por difração de raios X da análise dilatométrica (TMA) para o cromo processado durante duas horas por moagem criogênica (Cr2h).



Fonte: o autor.

4.2.4 Discussão

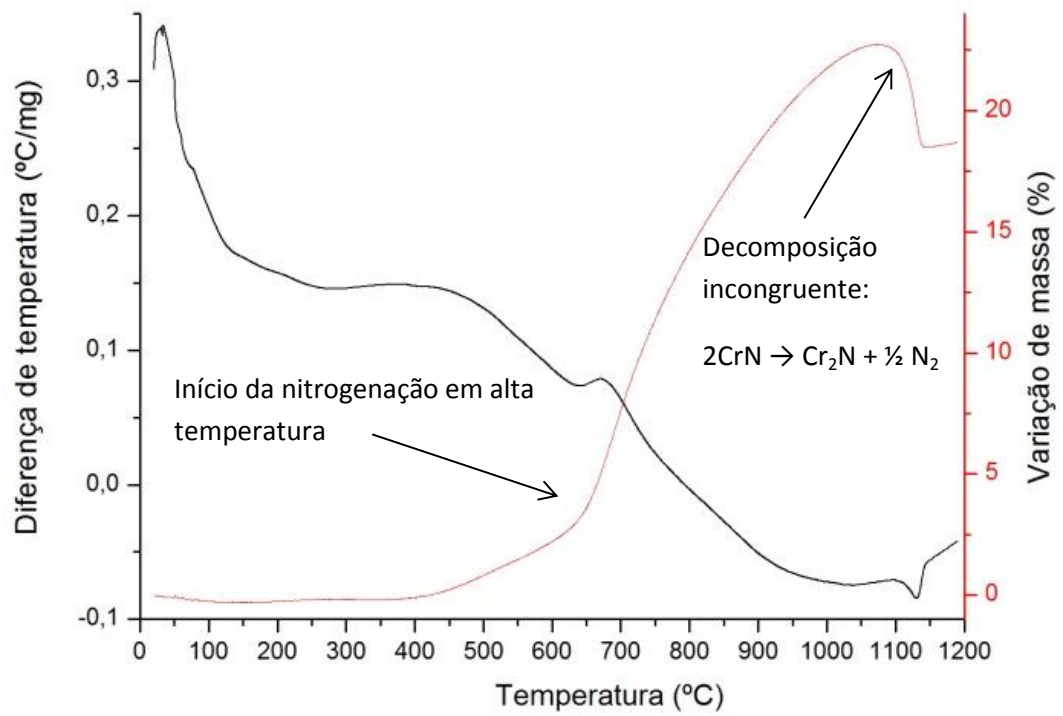
A literatura reporta três diferentes tipos de trabalhos relacionados com a obtenção de nitretos de cromo por moagem de alta energia de cromo metálico em atmosfera rica em nitrogênio (102). Sob atmosfera de nitrogênio gasoso (N₂), Calka e Williams obtiveram a nitrogenação parcial de cromo metálico após moagem por 300h em um moinho de bolas do tipo planar e, após recozimento à 800°C durante 1h, obtiveram um compósito de Cr +CrN + Cr₂N, enquanto Ogino *et al.* (103) obtiveram o nitreto metálico após moagem de 180h em um moinho do tipo vibratório e Real *et al* sintetizaram CrN puro sob pressão de nitrogênio em um moinho planetário modificado após 50h, sem a necessidade de tratamento térmico posterior (102). Por outro lado, Ren *et al* (104) obtiveram 100% de CrN após moagem sob atmosfera de amônia (NH₃) e tratamento térmico. No presente trabalho, foi reportada a formação de Cr₂N e CrN após moagem em meio de nitrogênio líquido durante 2h, seguido de tratamento térmico em atmosfera de N₂, enquanto que para o material não moído e tratado termicamente em atmosfera de N₂ ocorre somente a formação de Cr₂N.

Seguindo a argumentação de Ren *et al* (104), as seguintes mudanças favoráveis à formação de nitretos podem ser observadas no pó metálico processado

por moagem de alta energia: (i) refino do tamanho do cristalito e introdução de uma quantia significativa de contornos de grão associados com a formação de nanogrãos; (ii) introdução de nitrogênio em solução sólida no pó metálico e (iii) introdução de uma considerável quantia de defeitos cristalinos e tensões internas. Para as condições estudadas, a introdução de nitrogênio em solução sólida não foi significativa, visto que não se observou o aumento do parâmetro de rede do cromo após a moagem e não houve formação de nitretos de cromo após o tratamento térmico do pó em atmosfera de argônio. Por outro lado, conforme salientado anteriormente, a moagem criogênica acelera os eventos (i) e (iii) devido a supressão da aglomeração e soldagem do pó ao meio de moagem, resultando em uma moagem mais eficiente, e redução do tempo de moagem pela baixa temperatura de processamento, pois a baixa temperatura suprime significativamente a aniquilação de discordâncias e a acumulação de uma maior densidade de discordâncias torna-se possível (2).

A redução do tamanho de partícula e cristalito e a introdução de defeitos cristalinos no pó metálico contribui para a formação de nitretos através da melhora da cinética de reação do processo de nitretação em altas temperaturas, i.e., mediante a adsorção e dissociação do nitrogênio gasoso na superfície das partículas de cromo, difusão dos átomos de nitrogênio até o sítio de reação, e reação do cromo e o nitrogênio dissolvido. Assim, o material moído apresentará, em relação ao material não moído, maior absorção de nitrogênio pela maior área superficial e maior difusão de nitrogênio devido ao grande número de defeitos cristalinos. Tais considerações justificam a formação somente de Cr_2N para o material não moído e a formação de Cr_2N e CrN (nitreto mais rico em nitrogênio) para o material moído (Cr_2h). Semelhantemente, a presença de um pico endotérmico associado com perda de massa na análise por DTGA da Figura 4.28, reapresentada na Figura 4.33, é justificada pela decomposição (transformação incongruente) do CrN em Cr_2N e N_2 , conforme indicado no diagrama de fases da Figura 2.12 (45).

Figura 4.33 – Análise térmica diferencial DTA (em preto) e análise termogravimétrica TG (em vermelho) em atmosfera de nitrogênio do cromo processado durante duas horas (Cr2h) por moagem criogênica.



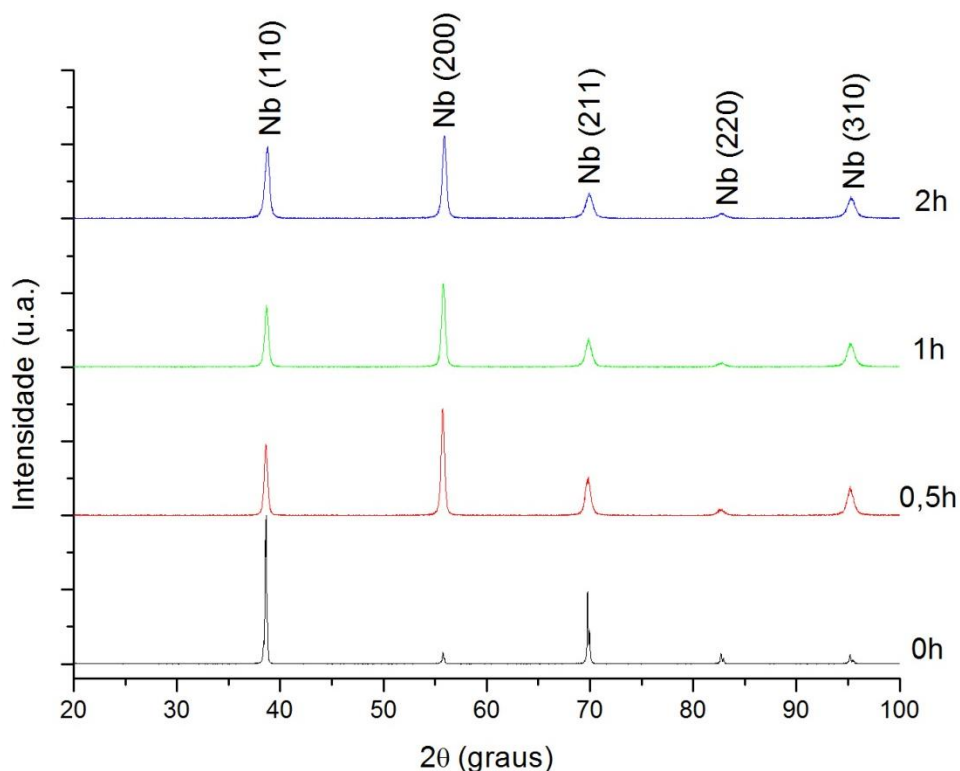
Fonte: o autor.

4.3 Nióbio processado por moagem criogênica de alta energia

4.3.1 Caracterização dos produtos de moagem

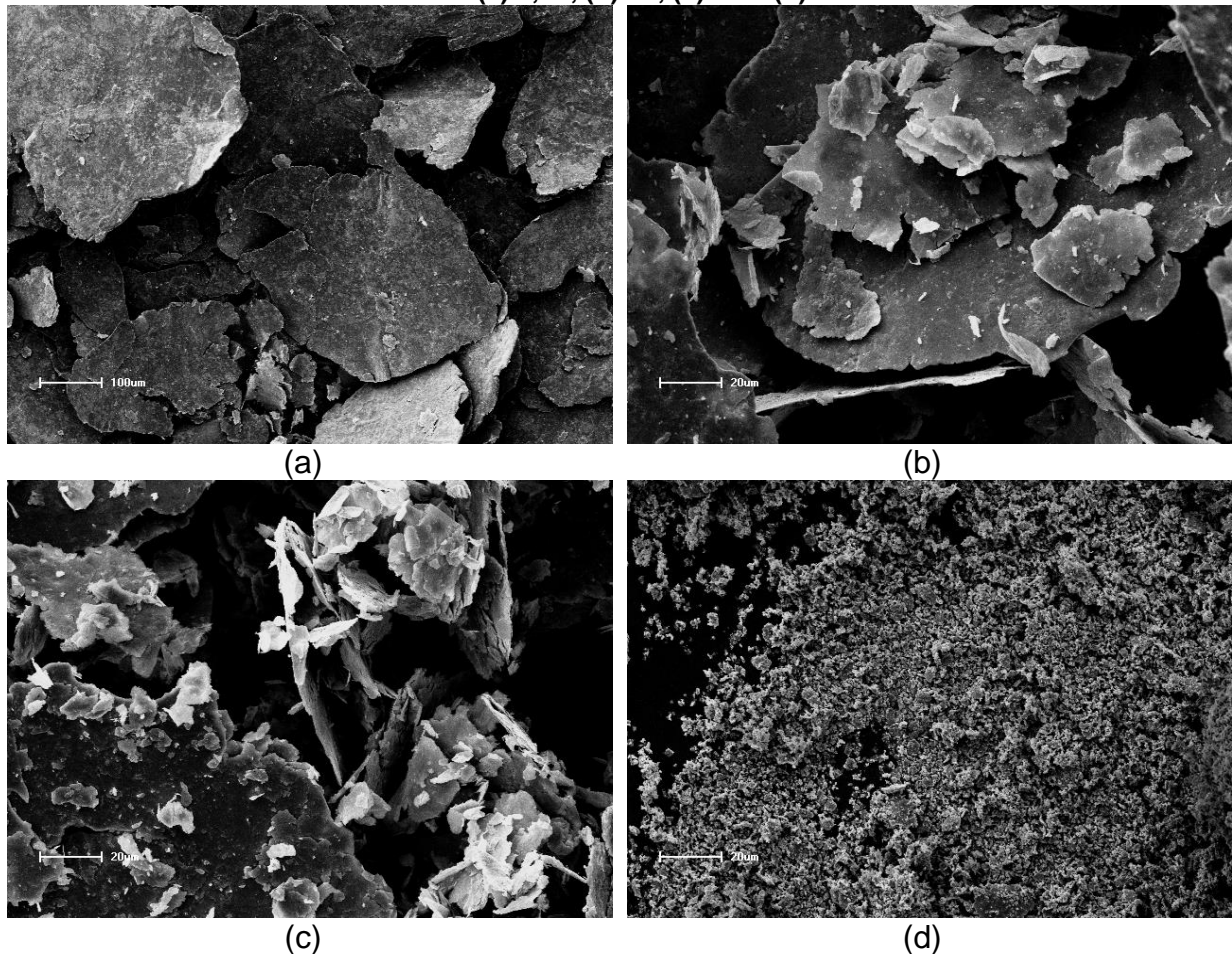
A Figura 4.34 apresenta os difratogramas do pó de nióbio processado durante diferentes tempos de moagem criogênica (até 2h). Nota-se que, para todas os tempos de moagem, foram identificados somente picos de difração referentes ao nióbio metálico, indexado conforme a ficha JCPDS 35-789. Conforme apresentado no difratograma, não ocorreu deslocamento da posição dos picos de nióbio para diferentes tempos de moagem, indicando que não houve expansão ou contração do parâmetro de rede da estrutura devido ao processo, sendo que o valor do parâmetro de rede do cromo, calculado a partir da equação de Bragg, foi de 0,330 nm, o qual corresponde ao valor encontrado na literatura (59). Observou-se ainda a inversão da ordem dos picos de maior intensidade devido a morfologia em forma de *flake* do pó moído até 2h, conforme pode ser observado nas imagens de MEV apresentadas na Figura 4.35. Cabe salientar ainda que nenhum pico que possa ser associado a um dos diferentes nitretos ou óxidos de nióbio foi identificado.

Figura 4.34 – Difratogramas de raios X do pó de nióbio processado durante diferentes tempos de moagem criogênica.



Fonte: o autor.

Figura 4.35 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando elétrons secundários, das amostras de pó de cromo processadas por moagem criogênica durante (a) 0,5h, (b) 1h, (c) 2h e (d) 4h.



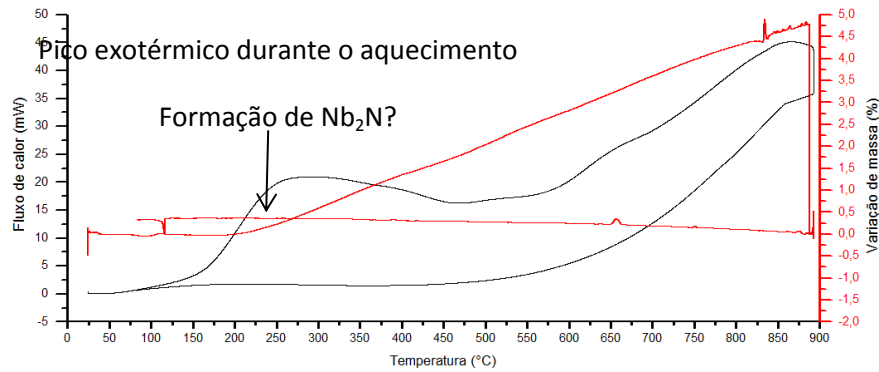
Fonte: o autor.

4.3.2 Análises térmicas

A Figura 4.36 apresenta a análise de DSC em atmosfera de argônio para o nióbio processado durante duas horas por moagem criogênica (Nb2h), enquanto na Figura 4.37 é apresentada a análise de difração de raios X do pó submetido à análise. Nota-se que, para a amostra em questão, há a formação do nitreto de nióbio hexagonal β -Nb₂N, identificado com a auxílio da ficha JCPDS 75-1616, mesmo em atmosfera de argônio. Há ainda a formação do óxido de nióbio NbO (óxido formado na região rica em nióbio no diagrama Nb-O), possivelmente devido às reações de oxidação do pó após a moagem, o qual foi identificado com base na ficha JCPDS 71-2146. (Deve-se ressaltar que estas fases não são necessariamente as fases de equilíbrio para a composição obtida após a moagem criogênica, visto que a análise

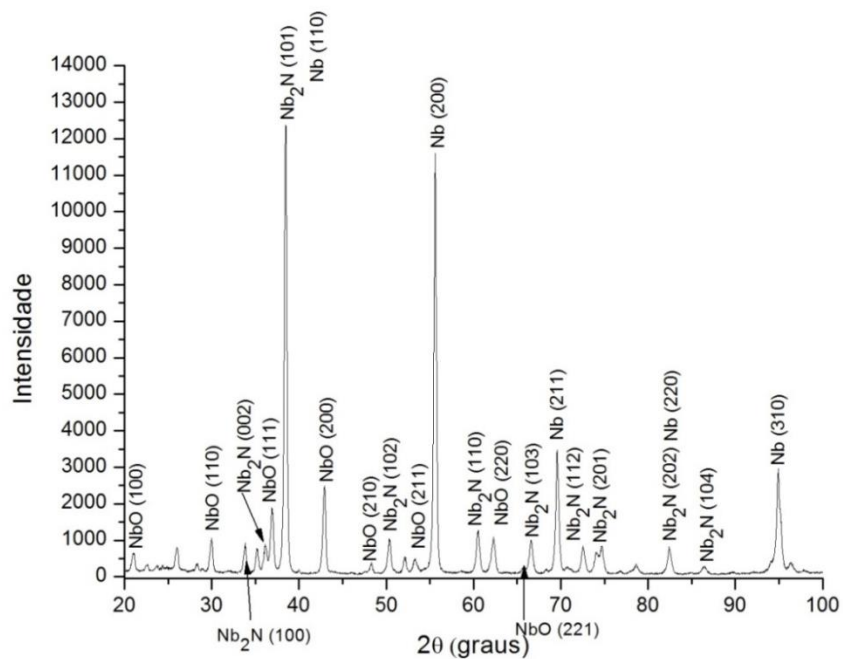
de DSC foi realizada até 900°C somente). O pico exotérmico (-228 J/g) entre 158,9°C e 467,07°C (pico em 262,6°C) está possivelmente associado à formação do nitreto β - Nb_2N , o qual indica que, para o caso do nióbio, ocorre efetivamente nitrogação do pó metálico durante o processo de moagem de alta energia criogênica (visto que a análise foi realizada em atmosfera de argônio). Na Figura 4.38 são apresentadas imagens obtidas por FEG da amostra de Nb2h analisada por DSC. A evidência da presença de nitrogênio na amostra tratada termicamente em argônio foi também fortalecida pela microanálise de raios X (EDS) realizada na amostra, cujos resultados referentes a três diferentes posições de análise são apresentados na Tabela 4.5.

Figura 4.36 – Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o nióbio processado durante duas horas por moagem criogênica (Nb2h).



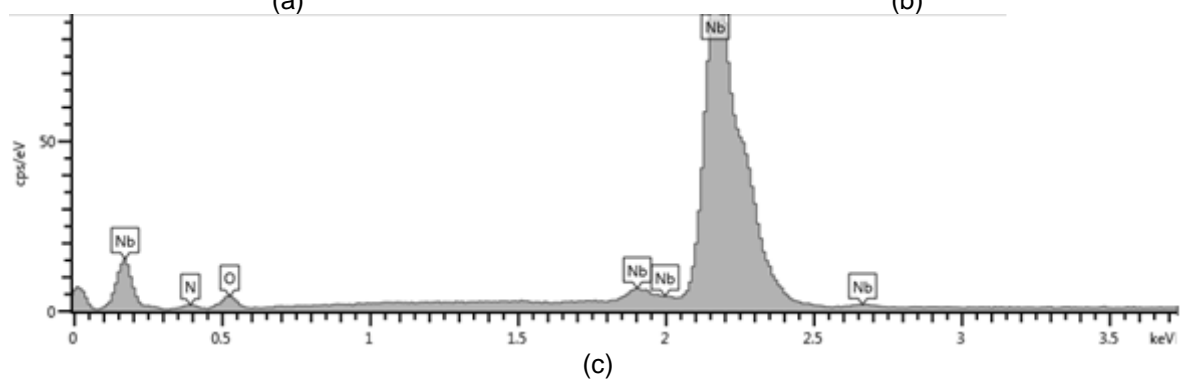
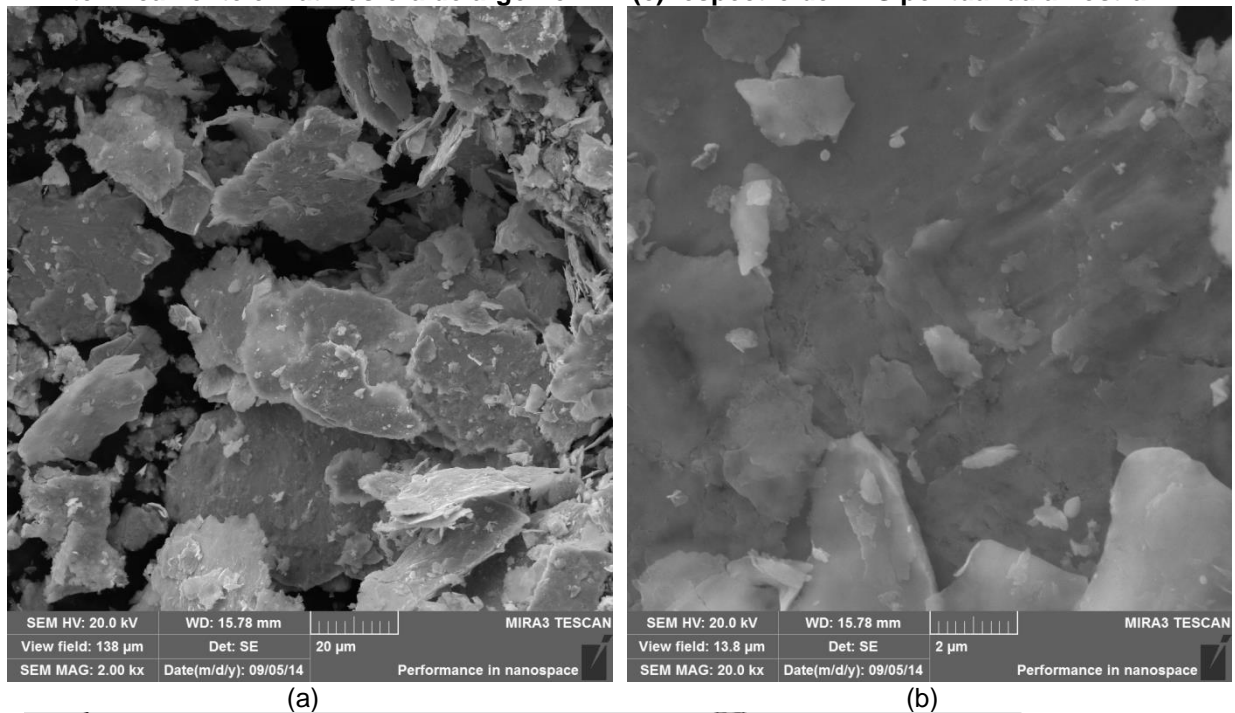
Fonte: o autor.

Figura 4.37 – Análise por difração de raios X da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o nióbio processado durante duas horas por moagem criogênica (Nb2h).



Fonte: o autor.

Figura 4.38 – Em (a) e (b): imagens de microscopia eletrônica (FEG) da amostra Nb2h tratada termicamente em atmosfera de argônio. Em (c): espectro de EDS pontual da amostra.



Fonte: o autor.

Tabela 4.5 – Análise química semiquantitativa (EDS) para a amostra de nióbio processada durante duas horas por moagem criogênica (Nb2h) e tratada termicamente em atmosfera de argônio (DSC).

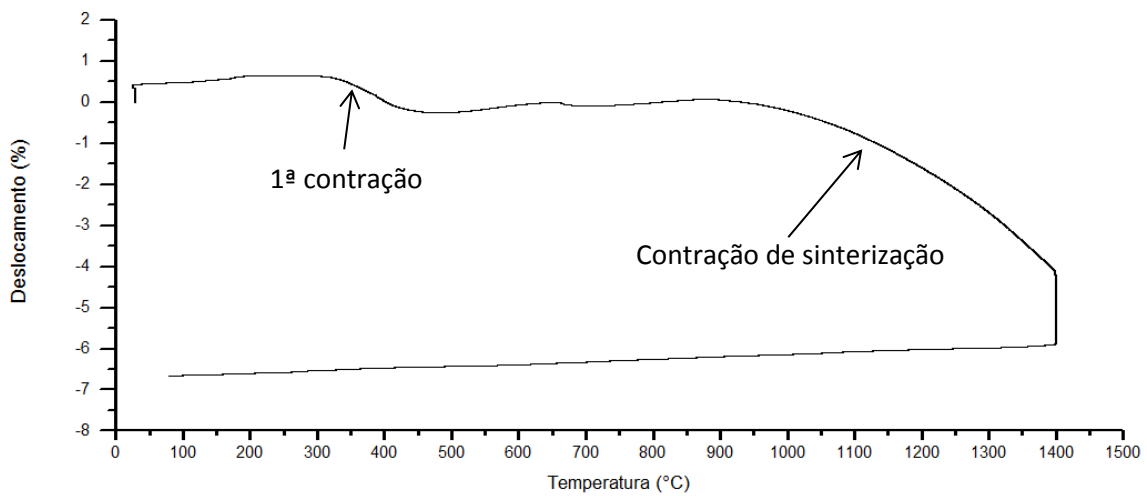
Elemento	Posição 1	Posição 2	Posição 3	Posição 4
N	(2,85±0,97)%	(2,96±1,14)%	(4,15±0,9)%	(11,06±0,79)%
O	(6,61±0,51)%	(9,63±0,61)%	(11,11±0,51)%	(10,79±0,46)%
Nb	(90,55±1,03)%	(86,49±1,19)%	(84,74±0,93)%	(78,16±0,8)%
Fe	-	(0,93±0,26)%	-	-

Fonte: o autor.

A Figura 4.39 apresenta o resultado na análise de dilatometria (TMA) em atmosfera de argônio para o nióbio processado durante duas horas por moagem de alta energia, enquanto a Figura 4.40 apresenta o difratograma obtido para o pó após a análise de TMA. O formato da curva de aquecimento da análise por TMA reflete a contração ocorrida durante a sinterização da amostra, a qual ocorre de modo mais

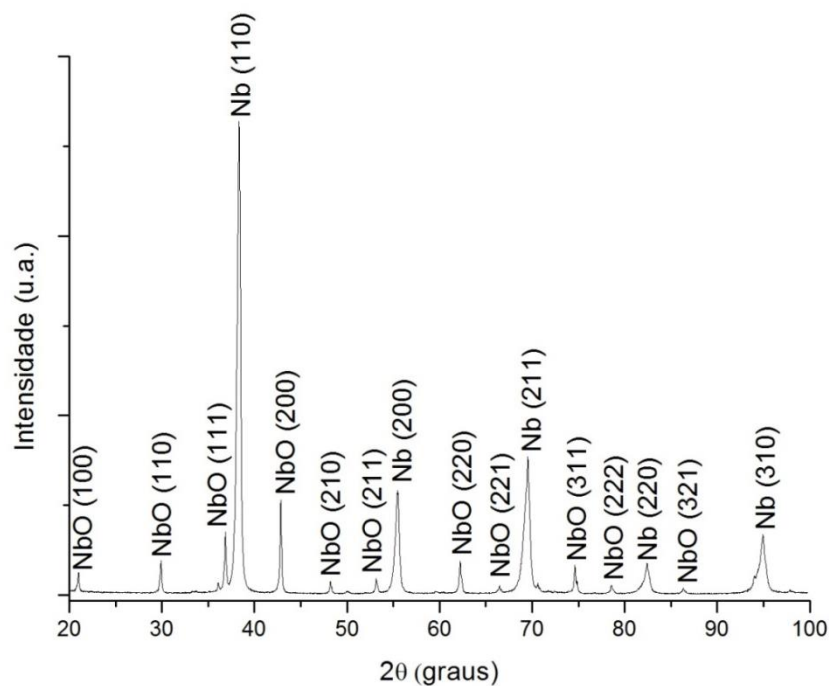
acentuado acima de 1000°C. A contração observada em torno de 350°C pode estar associada com a liberação de calor latente devido à reação exotérmica observada na análise de DSC, a qual auxilia no processo de sinterização, no entanto, não com uma transformação de fase propriamente dita, pois o nióbio é a fase mais densa dos sistemas Nb-N e Nb-O. A ausência de picos de nitretos no resultado de difração de raios X apresentado na Figura 4.40 parece indicar que ocorre a decomposição dos mesmos em alta temperatura.

Figura 4.39 - Análise por dilatometria (TMA) em atmosfera de argônio para o nióbio processado durante duas horas por moagem criogênica (Nb2h).



Fonte: o autor.

Figura 4.40 – Análise por difração de raios X da análise dilatométrica (TMA) para o cromo processado durante duas horas por moagem criogênica (Cr2h).

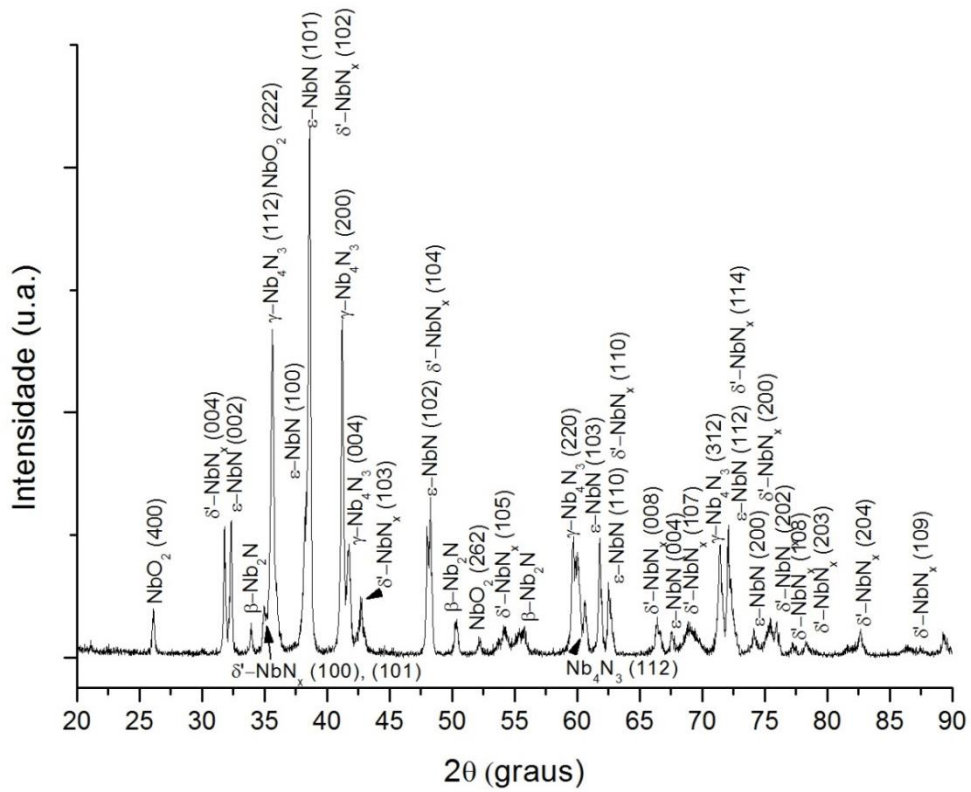


Fonte: o autor.

4.3.3 Produtos de moagem tratados termicamente à 1300°C em atmosfera de N₂

Na Figura 4.41 é apresentado o difratograma de raios X da amostra de nióbio processada durante duas horas por moagem criogênica de alta energia (Nb2h) e sinterizada a 1300°C durante 1h em atmosfera dinâmica de nitrogênio. A microestrutura obtida é composta dos nitretos β -Nb₂N, γ -Nb₄N₃, ϵ -NbN e δ' -NbN, além da presença de óxido de nióbio em pequena fração volumétrica (possivelmente NbO₂). Tal resultado indica que, similarmente à nitretação do cromo, há a introdução de nitrogênio pelo processo de nitretação em altas temperaturas, i.e., mediante a adsorção e dissociação do nitrogênio gasoso na superfície das partículas de nióbio, difusão dos átomos de nitrogênio até o sítio de reação, e reação do nióbio e o nitrogênio dissolvido. Ademais, a mistura de nitretos obtidos não corresponde a uma mistura de fases em equilíbrio termodinâmico, conforme pode ser constatado pelo diagrama de fases da Figura 2.14. Devido à maior fração volumétrica dos nitretos de estequiometria Nb₄N₃ e NbN, a composição química do material deve estar no campo bifásico de equilíbrio entre estas fases, sendo que a presença do nitreto β -Nb₂N indica que, durante o tratamento térmico, esta fase é primeiramente formada, sendo progressivamente consumida pela formação de nitretos de maior teor de nitrogênio em maiores temperaturas. A identificação das fases γ -Nb₄N₃, ϵ -NbN, δ' -NbN e NbO₂ foi realizada com auxílio, respectivamente, das fichas JCPDS 20-803, 20-801, 25-1361 e 76-682.

Figura 4.41 – Difratoograma de raios X da amostra de nióbio processada durante duas horas por moagem criogênica (Nb2h) e sinterizada a 1300°C durante 1h em atmosfera de N₂.

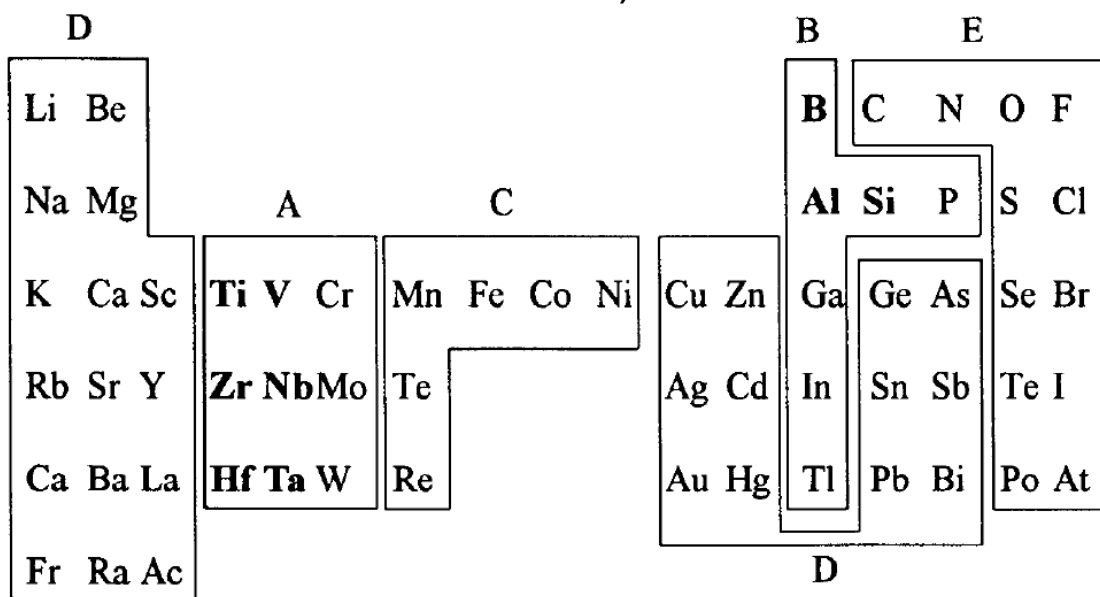


Fonte: o autor.

4.4 Discussão geral dos resultados

De acordo com Pierson (1996), os nitretos podem ser classificados em cinco categorias gerais, com base em sua estrutura eletrônica e ligação química, conforme apresentado na Figura 4.42: (A) nitretos intersticiais, (B) nitretos covalentes, (C) nitretos intermediários, (D) nitretos tipo sal (ou salinicos) e (E) voláteis (ou formadores de moléculas), sendo que a formação destes nitretos está diretamente associada a três principais fatores: (i) diferença de eletronegatividade, (ii) tamanho atômico e (iii) características da ligação eletrônica entre os átomos (72). A Tabela 4.6 apresenta os fatores (i) e (ii) relativos aos metais investigados no presente estudo.

Figura 4.42 – Classificação dos elementos formadores de nitretos (elementos em negrito são formadores de nitretos refratários). (A) nitretos intersticiais, (B) nitretos covalentes, (C) nitretos intermediários, (D) nitretos tipo sal (ou salinicos) e (E) voláteis (ou formadores de moléculas).



Fonte: Adaptado de PIERSON, H.O. **Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications.** New Jersey: Noyes Publications, 1996.

Tabela 4.6 – Diferenças de eletronegatividade e dimensões atômicas do nitrogênio, ferro, cromo e nióbio.

Elemento	Diferença de eletronegatividade	Raio atômico (nm)	Tamanho do interstício octaédrico (nm)	Tamanho do interstício tetraédrico (nm)
Nitrogênio	0,0	0,074	-	-
Ferro	1,2	0,126	0,0189	0,0365
Cromo	1,4	0,1267	0,0190	0,0367
Nióbio	1,4	0,1456	0,0218	0,0422

Fonte: Adaptado de PIERSON, H.O. **Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications.** New Jersey: Noyes Publications, 1996.

O nitrogênio é o elemento mais eletronegativo da tabela periódica, com exceção do flúor e do oxigênio, de modo que a diferença de eletronegatividade afeta significativamente a estrutura e ligação dos diferentes nitretos. Assim, nitretos intersticiais (nitretos de titânio, vanádio, zircônio, nióbio, háfnio e tântalo) apresentam grande diferença de eletronegatividade, enquanto nitretos covalentes (como os nitretos de boro, alumínio e silício) apresentam pequena diferença de eletronegatividade. Similarmente, visto que o nitrogênio é um dos menores átomos na tabela periódica, também o tamanho do raio atômico influencia o tipo de nitreto formado, assim nitretos intersticiais (como os nitretos de nióbio) são formados com átomos de grande raio atômico (notadamente metais refratários), enquanto nitretos covalentes são formados com átomos de raio atômico similar ao nitrogênio (como os nitretos de boro, silício e alumínio) e nitretos intermediários (como os nitretos de ferro e cromo) podem ser parcialmente descritos como nitretos intersticiais (72).

Considerando-se o quadro acima e os resultados reportados neste estudo e na literatura, pode-se elaborar um resumo das potencialidades de formação dos diferentes tipos de nitretos metálicos pela técnica de moagem criogênica de alta energia: (i) Nitretos covalentes, como os nitretos de alumínio, podem ser formados intrinsecamente durante o processo de moagem criogênica, conforme relatado, por exemplo, na patente *“Method for preparing nanostructured metal alloys having increased nitride content”* (The Boeing Company) e no trabalho de Huang, Perez e Lavernia (8-9); (ii) nitretos intersticiais de metais refratários (como no caso dos nitretos de nióbio, relatados no presente estudo), devido à grande diferença de eletronegatividade e grande raio atômico, podem ser obtidos através da técnica de moagem criogênica de alta energia e tratamentos térmico que propiciam condições cinéticas para a obtenção das estruturas de equilíbrio; (iii) nitretos intermediários (como no caso dos nitretos de cromo, relatados no presente estudo), os quais podem ser parcialmente descritos como nitretos intersticiais e apresentam grande diferença de eletronegatividade em relação ao nitrogênio, têm a sua cinética de nitrogenação em altas temperaturas com atmosfera rica em nitrogênio favorecida quando processadas anteriormente pelo processo de moagem criogênica de alta energia (desde que a variação de energia livre da reação de nitrogenação é negativa) ; (iv) nitretos intermediários (como no caso dos nitretos de ferro, relatados no presente estudo), não são formados pelo processo de moagem criogênica de alta energia, mesmo após tratamento térmico em atmosfera rica em nitrogênio, devido ao

pequeno tamanho de interstício e pequena diferença de eletronegatividade (a variação da energia livre do processo de nitrogação em altas temperaturas é positiva).

A Tabela 4.7 apresenta um quadro resumo das fases identificadas nas amostras de ferro, cromo e nióbio, processadas por moagem criogênica de alta energia e submetidas a diferentes ciclos de tratamento térmico. Tais resultados salientam a influência da diferença de tamanho atômico e eletronegatividade, conforme discutido acima, dos átomos de ferro, cromo e nióbio com sua potencialidade de nitrogação pela técnica de moagem criogênica de alta energia seguida de tratamentos térmicos. Deve-se salientar ainda que os nitretos de cromo e nióbio foram obtidos para tempos de moagem significativamente menores que aqueles reportados na literatura para a moagem de alta energia em atmosfera de N_2 ou amônia, conforme discutido na seção 4.2.4 referente à discussão dos resultados do cromo metálico. Nota-se ainda que, para todos os casos investigados, há a oxidação do pó metálico durante o processo com formação do óxido com menor teor de oxigênio do sistema metal-oxigênio em consideração, sendo que tal a oxigênio pode ser proveniente tanto do O_2 atmosférico quanto da condensação de uma pequena quantia de água sob a superfície do nitrogênio líquido ou do pó ainda frio, sugerindo que a técnica de processamento deve ser aprimorada pela introdução de um sistema desumidificador e pela manipulação dos pós em atmosfera inerte (como em uma *glove-box*).

Tabela 4.7 – Quadro resumo das fases identificadas nas amostras de ferro, cromo e nióbio, processadas por moagem criogênica de alta energia e submetidas a diferentes ciclos de tratamento térmico.

Elemento	Processamento	Fases
Ferro (Fe)	Moagem criogênica	α -Fe + Fe ₃ O ₄
	Sinterizado (N ₂) (Fe4h1200°C)	α -Fe + FeO
	DSC, TMA, DTGA (Ar)	
Cromo (Cr)	Moagem criogênica	Cr
	Sinterizado (N ₂) Cr0h (1200°C)	Cr + Cr ₂ N
	Sinterizado (N ₂) Cr2h (1200°C)	Cr ₂ N + CrN
	DSC 900°C Cr2h (Ar)	Cr + Cr ₂ O ₃
	TMA 1400°C Cr2h (Ar)	Cr + Cr ₂ O ₃
Nióbio (Nb)	Moagem criogênica	Nb
	Sinterizado (N ₂) (Nb2h1300°C)	β -Nb ₂ N + γ -Nb ₄ N ₃ + ϵ -NbN + δ' -NbN + NbO ₂ ?
	DSC 900°C Nb2h (Ar)	Nb + β -Nb ₂ N + NbO
	TMA 1400C Nb 2h (Ar)	Nb + NbO

Fonte: o autor.

5 CONCLUSÕES

As condições de processamento adotadas indicaram que a moagem criogênica de alta energia não é uma rota viável para a obtenção de nitretos de ferro. Ademais, o pó de ferro finamente dividido após a moagem tende a reagir violentamente com o oxigênio atmosférico, podendo entrar em combustão, pela formação de magnetita (Fe_3O_4). Durante o aquecimento deste pó, no ciclo de tratamento térmico (sinterização), a magnetita (Fe_3O_4) se transforma em wustita (FeO), a qual permanece retida em temperatura ambiente após resfriamento rápido. Para a amostra de ferro processada durante quatro horas (Fe4h) por moagem criogênica de alta energia, a fração volumétrica de FeO formada após o ciclo de sinterização foi de aproximadamente 50%.

No caso do cromo metálico processado por moagem criogênica de alta energia, para as condições investigadas, não foi constatada a nitrogenação do pó através somente do processo de moagem em nitrogênio líquido, conforme evidenciado pela inexistência de nitretos do pó tratado termicamente em atmosfera de argônio (através das análises de DSC à 900°C e TMA até 1400°C). Por outro lado, constatou-se que o processo de moagem auxilia no processo de nitretação em alta temperatura do cromo em atmosfera de nitrogênio (N_2) devido ao aumento da área superficial de absorção de N_2 e pela melhora do processo de difusão pela maior densidade de defeitos no material moído. Assim, o cromo não processado por moagem criogênica (Cr0h), após nitrogenação em atmosfera de N_2 em alta temperatura (1200°C), apresentou uma microestrutura composta de cromo, nitreto de cromo Cr_2N e óxido de cromo (Cr_2O_3), enquanto o cromo processado por moagem criogênica durante 2 horas (Cr2h), após nitrogenação em atmosfera de N_2 sob as mesmas condições, apresentou uma microestrutura composta de nitreto de cromo Cr_2N , nitreto de cromo CrN e óxido de cromo (Cr_2O_3).

O pó de nióbio processado por moagem criogênica de alta energia durante duas horas (Nb2h) apresentou a formação de nitretos mesmo quando tratado termicamente em atmosfera de argônio à 900°C (análise por DSC), resultando em uma microestrutura composta de Nb + Nb_2N . Por outro lado, após a análise de TMA até 1400°C em atmosfera de argônio, não foi identificada a presença de nitretos, indicando que, sob altas temperaturas em atmosfera de argônio, ocorre a desnitrificação do pó de nióbio. Similarmente ao caso da nitrogenação em alta

temperatura do cromo, o nióbio também apresentou acréscimo no teor de nitrogênio mediante a sinterização sob atmosfera de nitrogênio em alta temperatura. Assim, o nióbio (Nb₂h) após sinterizado em atmosfera de N₂ à 1300°C apresentou uma microestrutura composta dos nitretos β -Nb₂N , γ -Nb₄N₃, ϵ -NbN e δ' -NbN.

Finalmente, a capacidade de nitretração do ferro, cromo e nióbio foi explanada em termos da diferença em relação ao nitrogênio de eletronegatividade e tamanho do raio atômico. Desta forma, o nióbio que apresenta o maior raio atômico e maior diferença de eletronegatividade (elemento mais eletropositivo) dentre os três apresenta maior potencial de nitretração. Por outro lado, o ferro que apresenta menor diferença de eletronegatividade (elemento menos eletropositivo) dentre os três não forma nitretos através da técnica empregada. O cromo, por sua vez, apresenta diferença de eletronegatividade próximo à diferença observada para o nióbio, porém raio atômico próximo ao raio atômico do ferro e, por conseguinte, possui menor potencial de formação de nitretos, requerendo necessariamente tratamento térmico em atmosfera rica em nitrogênio.

REFERÊNCIAS

1. WITKIN, D. B.; LAVERNIA, E. J. Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling. **Progress in Materials Science**, v. 51, pp. 1-60, 2006.
2. LAVERNIA, E.J.; HAN, B.Q.; SCHOENUNG, J.M. Cryomilled nanostructured materials: Processing and properties. **Materials Science & Engineering A**. v. 493, pp. 207-214, 2008.
3. HAYES, R.W.; RODRIGUEZ, R.; LAVERNIA, E.J. The mechanical behavior of a cryomilled Al-10Ti-2Cu alloy. **Acta Materialia**. V. 49, pp. 4055-4068, 2001.
4. HAN, B.Q.; LAVERNIA, E.J.; MOHAMED, F.A. On the mechanical behavior of a cryomilled Al-Ti-Cu alloy. **Materials Science & Engineering A**. v. 358, pp. 318-323, 2003.
5. SUN, F. *et al.* Nanostructure in a Ti alloy processed using a cryomilling technique. **Materials Science & Engineering A**. v. 430, pp. 90-97, 2006.
6. GOUJON, C. *et al.* Cryomilling of Al/AlN powders. **Powder Technology**. v. 105, pp. 328-336, 1999.
7. PETKOVIC-LUTON, R.; VALLONE, J. EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY (Estados Unidos). **Composite dispersion strengthened composite metal powders**. US4619699, 28 out. 1986.
8. VAN DAAM, T.J.; BAMPTON, C.C.; THE BOEING COMPANY (Estados Unidos). **Method for preparing nanostructured metal alloys having increased nitride content**. US20080138240, 12 jun. 2008.
9. HUANG, B.; PEREZ, R.J.; LAVERNIA, E.J. Grain growth of nanocrystalline Fe-Al alloys produced by cryomilling in liquid argon and nitrogen. **Materials Science & Engineering A**. V. A255, pp. 124-132, 1998.
10. LAVERNIA, E.; CHUNG, K.H.; ZHOU, Y. (Estados Unidos). **Method and apparatus for an equal channel angular pressing (ECAP) consolidation process for cryomilled nanocrystalline metal powders**. WO/2006/137911, 28 dez. 2006.
11. SCHOENUNG, J.M.; YE, J. **Synthesis of bulk, fully dense nanostructured metals and metal matrix composites**. WO/2006/076260, 09 jan. 2006.
12. JACK, K.H. The iron-nitrogen system: the preparation and the crystal structures of nitrogen-austenite (γ) and nitrogen-martensite (α). **Proceedings of the Royal Society A**. v. 208, pp. 200-215, 1951.
13. BORSA, D.M. **Nitride-base insulating and magnetic thin films and multilayers**. Thesis. University of Groningen. Materials Science Centre. University of Groningen, 2004.

14. JACK, K.H. Binary and ternary interstitial alloys I. The iron-nitrogen system: the structures of Fe₄N and Fe₂N. **Proceedings of the Royal Society A**. v. 195, pp. 34-40, 1948.
15. SCHAFF, P. Laser nitriding of metals. **Progress in Materials Science**. v. 47, pp. 1-161, 2000.
16. FRISK, K. A new assessment of the Fe-N phase diagram. **CALPHAD**, v. 11, pp. 127-134, 1987.
17. FRISK, K. A thermodynamic evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N systems. **CALPHAD**, v. 15, n. 1, pp. 79-106, 1991.
18. DU MARCHIE, E.H. *et al.* Low temperature extension of the Lehrer diagram and iron-nitrogen phase diagram. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 33A, pp. 2593-2598, 2002.
19. BHADESHIA, H.K.D.H.; HONEYCOMBE, R.W.K. **Steels: microstructure and properties**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006. 3. ed.
20. DURAND-CHARRE, M. **Microstructure of steels and cast irons**. Berlin: Springer-Verlag, 2004.
21. LESLIE, W.C.; HORNBOGEN, E. Physical metallurgy of steels. In: CAHN, R. W.; HAASEN, P. Physical metallurgy. 4ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1996. V.3.
22. GAVRILJUK, V.G.; BERNS, H. **High nitrogen steels: structure, properties, manufacture, applications**. Berlin: Springer-Verlag, 1999.
23. GAVRILJUK, V.G. Nitrogen in iron and steel. **ISIJ International**. v. 36, n. 7, pp. 738-745, 1996.
24. GAVRILJUK, V.G.; SHANINA, B.D.; BERNS, H. On the correlation between electron structure and short range atomic order in iron-based alloys. **Acta Materialia**. v. 48, pp. 3879-3893, 2000.
25. JACK, D.H.; JACK, K.H. Carbides and nitrides in steels. **Materials Science and Engineering**. v. 11, pp. 1-27, 1973.
26. JACK, K.H. The iron-nitrogen system: the preparation and the crystal structures of nitrogen-austenite (γ) and nitrogen-martensite (α'). **Proceedings of the Royal Society A**. v. 208, pp. 216-224, 1951.
27. JACK, K.H. The occurrence and the crystal structure of α'' -iron nitride; a new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen-martensite. **Proceedings of the Royal Society A**. v. 208, pp. 200-215, 1951.
28. JACK, K.H. The iron-nitrogen system: the crystal structures of ϵ -phase iron nitrides. **Acta Crystallographica**. v. 5, pp. 404-411, 1952.
29. JACOBS, H.; RECHENBACH, D.; ZACHWIEJA, U. Structure determination of γ' -Fe₄N and ϵ -Fe₃N. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 227, pp. 10-17, 1995.
30. JOUANNY, I. *et al.* Structural characterization of sputtered single-phase γ''' iron nitride coatings. **Thin Solid Films**. v. 518, pp. 1883-1891, 2010.

31. OUEL DENNAOUA, A. *et al.* Formation d'un nitrure metastable FeN de structure NaCl par pulverisation cathodique. **Scripta Metallurgica**. v.19, pp. 1503-1506, 1985.
32. DEMANGE, V. *et al.* Characterization of a magnetron sputtered γ "-FeN coating by electron microscopies. **Thin Solid Films**. v.494, pp. 184-189, 2006.
33. SUZUKI, K. *et al.* Crystal structure and magnetic properties of the compound FeN. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 201, pp. 11-16, 1993.
34. GUPTA, M. *et al.* Study of non-magnetic iron mononitride thin films. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 509, pp. 8283-8288, 2011.
35. WESSEL, M.; DRONSKOWSKI, R. A new phase in the binary iron nitrogen system? - The prediction of iron pernitride. **Chemistry European Journal**. v. 17, pp. 2598-2603, 2011.
36. XIONG, X.C.; REDJAÏMIA, A.; GOUMÉ; M. Pearlite in hypoeutectoid iron-nitrogen binary alloys. **Journal of Materials Science**. v. 44, pp. 632-638, 2009.
37. NAKADA, N. *et al.* Isothermal transformation in Fe-N hypereutectoid alloy. **ISIJ International**. v. 53, n. 1, pp. 139-144, 2013.
38. BHADESHIA, H.K.D.H. **Bainite in steels: transformations, microstructure and properties**. London: IOM Communications, 2001.
39. FOCT, J.; ROCHEGUDE, P.; HENDRY, A. Low temperature ageing of Fe-N austenite. **Acta Metallurgica**. v. 36, pp. 501-505, 1988.
40. JIAO, D.; LUO, C.P.; LIU, J. Isothermal transformation of high-nitrogen austenite. **Scripta Materialia**. v. 56, pp. 613-616, 2007.
41. ZHANG, P. *et al.* N rich nanocrystalline bainite in surface layer of carbon steel. **Surface Engineering**. v. 29, pp. 331-335, 2013.
42. CHENG, L.; MITTEMEIJER, E.J. The tempering of iron-nitrogen martensite; dilatometric and calorimetric analysis. **Metallurgical Transactions A**. v. 21, pp. 13-26, 1990.
43. VAN GENT, A.; VAN DOORN, F.C.; MITTEMEIJER, E.J. Crystallography and tempering behavior of iron-nitrogen martensite. **Metallurgical Transactions A**. v. 21, pp. 1371-1384, 1985.
44. CHENG, L. *et al.* Lattice parameters of iron-carbon and iron-nitrogen martensites and austenites. **Scripta Metallurgica et Materialia**. v. 24, pp. 509-514, 1990.
45. SVECHNIKOV, V.N. *et al.* **Cr-N phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAP.aspx?id=104080>. Acesso em: 22 de outubro de 2014.
46. IVANCHENKO, V.G. *et al.* **Cr-N phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=102069>. Acesso em: 22 de outubro de 2014.

47. FRISK, K. **Cr-N phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=907269>. Acesso em: 22 de outubro de 2014.
48. VENKATRAMAN, M. *et al.* **Cr-N phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=900780>. Acesso em: 22 de outubro de 2014.
49. JARL, M. *et al.* **Cr-N phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=906910>. Acesso em: 22 de outubro de 2014.
50. DE LUCA, J.P.. *et al.* **Cr-N phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=103211>. Acesso em: 22 de outubro de 2014.
51. MILLS, T. *et al.* **Cr-N phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=903156>. Acesso em: 22 de outubro de 2014.
52. MENDES, A. F. **Nitreção a baixa temperatura assistida por plasma em aço inoxidável AISI 316L sinterizado obtido por moldagem por injeção**. 2012, 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Universidade Federal do Paraná, 2012.
53. KIM, S.-J.; MARQUART, T.; FRANZEN, H.F. Structure refinement for Cr₂N. **Journal of Less-Common Metals**. V. 158, pp. L9-L10, 1990.
54. NASR-EDINE, M.; BERTAUT, E.F. Etude de la transition de premier ordre dans CrN. **Solid State Communications**. V. 9, pp. 717-723, 1971.
55. FUENTES, G.G. *et al.* Recent advances in the chromium nitride PVD process for forming and machining surface protection. **Journal of Materials Processing Technology**. V. 167, pp. 415-421, 2005.
56. NAVINSEK, B.; PANJAN, P.; MILOSEV, I. Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures. **Surface and Coatings Technology**. V. 97, pp. 182-191, 1997.
57. NAVINSEK, B.; PANJAN, P.; MILOSEV, I. Novel applications of CrN (PVD) coatings deposited at 200 °C. **Surface and Coatings Technology**. V. 74-75, pp. 919-926, 1995.
58. SANJINÉS, R.; HONES, P.; LÉVY, F. Hexagonal nitride coatings: electronic and mechanical properties of V₂N, Cr₂N and δ-MoN. **Thin Solid Films**. V. 332, pp. 225-229, 1998.
59. OKAMOTO, H. *et al.* **N-Nb phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=901678>. Acesso em: 23 de outubro de 2014.

60. LENGAUER, W. *et al.* **N-Nb phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=100239>. Acesso em: 23 de outubro de 2014.
61. JOGUET, M. *et al.* **N-Nb phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=100240>. Acesso em: 23 de outubro de 2014.
62. HUANG, W. *et al.* **N-Nb phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=904692>. Acesso em: 23 de outubro de 2014.
63. BALASUBRAMANIAN, W. *et al.* **N-Nb phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=904823>. Acesso em: 23 de outubro de 2014.
64. KIEDA, N. *et al.* **N-Nb phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=907911>. Acesso em: 23 de outubro de 2014.
65. BRAUER, G. *et al.* **N-Nb phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=906674>. Acesso em: 23 de outubro de 2014.
66. GRÜNWALD, W. *et al.* **N-Nb phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=903186>. Acesso em: 23 de outubro de 2014.
67. HÖRZ, G. *et al.* **N-Nb phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=902437>. Acesso em: 23 de outubro de 2014.
68. GUARD, R.W. *et al.* **N-Nb phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/SearchAPD.aspx>. Acesso em: 23 de outubro de 2014.
69. GERBHARDT, E. *et al.* **N-Nb phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=906886>. Acesso em: 23 de outubro de 2014.
70. ENGLISH, J.J. *et al.* **N-Nb phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=908044>. Acesso em: 23 de outubro de 2014.
71. BRAUER, G. *et al.* **N-Nb phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=902824>. Acesso em: 23 de outubro de 2014.
72. PIERSON, H.O. **Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications**. New Jersey: Noyes Publications, 1996.
73. BENKAHOUL, M. **Niobium nitride based thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering: NbN, NbSiN and NbAlN**. 2005, 98f. Thèse présentée pour

l'obtention du grade de Docteur ès Sciences.. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Faculté Sciences de Base. EPFL, 2005.

74. BORCZ, C. **Estudo do processo de nitretação por plasma de nióbio**. 2010, 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Paraná, 2010.

75. IVANSHCHENKO, V.I.; TURCHI, P.E.A.; OLIFAN, E.I. Phase stability and mechanical properties of niobium nitrides. **Physical Review B**. v. 82, pp.?, 2010.

76. VERKHOGLYADOVA, T.S. *et al.* Physical properties of niobium and tantalum nitrides. **Soviet Physics Journal**. V. 10, pp. 31-34, 1967.

77. SAHNOUN, M. *et al.* Structural and electronic properties of isostructural transition metal nitrides. **Physica B**. v. 405, pp. 3822-3825, 2010.

78. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, pp. 1-184, 2001.

79. LÜ, L.; LAI, M. O. **Mechanical alloying**. Boston: Kluwer, 1998.

80. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying. In: **Metals Handbook – Powder Metal Technologies and Applications**. 10ed. Materials Park: ASM International, 1998. V. 7.

81. GILMAN, P. S; BENJAMIN, J. S. Nickel- and iron- based dispersion-strengthened alloys. In: **Metals Handbook – Powder Metallurgy**. 9ed. Materials Park: ASM International, 1990, v. 7.

82. STRUDEL, J.L. Mechanical properties of multiphase alloys. In: CAHN, R. W.; HAASEN, P. **Physical metallurgy**. 4ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1996. V.3.

83. MEYERS, M. A.; MISHRA, A.; BENSON, D. J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**. v. 51, 2006, pp. 427-556.

84. EL-ESKANDARANY, M. S. **Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials**. Norwich: Noyes, 2001.

85. BHADESHIA, H.K.D.H. Mechanically alloyed metals. **Materials Science and Technology**. V. 16, pp. 1404-1411, 2000.

86. FECHT, H.-J. Nanostructured materials by mechanical attrition. **NanoStructured Materials**. V. 6, pp. 33-42, 1995.

87. CHUNG, K.H.; HE, J.; SHIN, D.H.; SCHOENUNG, J.M. Mechanisms of microstructure evolution during cryomilling in the presence of hard particles. **Materials Science and Engineering A**. v. 356, pp. 23-31, 2003.

88. TORO, A.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Chemical characterization of a high nitrogen stainless steel by optimized electron probe analysis. **Scripta Materialia**. v. 63, pp. 803-806, 2010.

89. EXNER, H. E. Qualitative and quantitative surface microscopy. In: CAHN, R. W.; HAASEN, P. **Physical Metallurgy**, v. 2, pp. 943-1032. Amsterdam: Elsevier, 1996.

90. VOORT, G. F. V. **Metallography**: principles and practice. New York: McGraw-Hill, 1984.
91. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard practice for determining the inclusion or second-phase constituent content of metals by automatic image analysis. **ASTM E 1245 - 03**. West Conshohocken, PA, USA, 1999.
92. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. **ASTM E 384 - 99**. West Conshohocken, PA, USA, 1999.
93. KOWALSKI, M. *et al.* **Fe-O phase diagram**. Alloy Phase Diagram Database™. Disponível em: <http://www1.asminternational.org.w31001.dotlib.com.br/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=101128>. Acesso em: 12 de novembro de 2014.
94. LU, T. *et al.* Surfactant effects on the microstructures of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by microemulsion method. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V. 436, pp. 675-683, 2013.
95. CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**: structure, properties reactions, occurrences and uses. Weinheim: WILEY-VCH, 2003.
96. SONG, E.-J. **High temperature oxidation of Si-containing steel**. 2011, 97f. Master thesis (Computational Metallurgy). Graduate Institute of Ferrous Technology. Pohang University of Science and Technology, 2011.
97. MEZENTSEV, A.I.; MIKHAILOV, A.F. The nature of cold brittleness of metals. **Metal Science and Heat Treatment**. V. 15, pp. 408-410, 1973.
98. FIELDS, R.J.; WEERASOORIYA, T.; ASHBY, M.F. Fracture mechanisms in pure iron, two austenitic steels, and one ferritic steel. **Metallurgical Transactions A**. v. 11, pp. 333-347, 1980.
99. HINTSALA, E. *et al.* Fracture transitions in iron: strain rate and environmental effects. **Journal of Materials Research**. V. 29, pp. 1513-1521, 2014.
100. MIRZA, M.S.; BARTON, D.C.; CHURCH, P. The effect of stress triaxiality and strain-rate on the fracture characteristics of ductile metals. **Journal of Materials Science**. V. 31, pp. 453-461, 1996.
101. JOHNSON, D.P. Mössbauer study of the local environments of ⁵⁷Fe in FeO. **Solid State Communications**. V. 7, pp. 1785-1788, 1969.
102. REAL, C. *et al.* Synthesis of nanocrystalline chromium nitride powder by mechanical processing. **Journal of the American Ceramic Society**. V. 90, pp. 3085-3090, 2007
103. OGINO, Y. *et al.* Nitriding of transition metal powders by ball milling in nitrogen gas. **Materials Transactions**. V. 34, pp. 1212-1216, 1993.

104. REN, R.; YANG, Z.; SHAW, L.L. Synthesis of nanostructured chromium nitrides through mechanical activation process. **Nanostructured Materials**. V. 11, n. 1, pp. 25-35, 1999..