

3

REVISÃO DA LITERATURA

Aplicações em vários ramos na tecnologia de ponta requerem materiais com propriedades muito particulares e específicas. Neste trabalho serão analisadas e discutidas as propriedades e os métodos utilizados para a produção de nitreto de titânio (TiN), com a apresentação das aplicações, das características e de outras particularidades referentes ao assunto.

3.1

Materiais

Os materiais sólidos de uma forma geral são classificados da seguinte maneira:

- ◆ Materiais metálicos;
- ◆ Materiais cerâmicos;
- ◆ Materiais poliméricos ou plásticos;
- ◆ Materiais compósitos.

Os materiais cerâmicos são geralmente constituídos de combinações de elementos metálicos com elementos não-metálicos (ametais). Estes materiais podem ser de dois tipos:

- Material cerâmico tradicional – são materiais obtidos a partir de matérias-primas naturais, por exemplo, as argilo-minerais e a areia;
- Material cerâmico avançado – são materiais que podem ser sintetizados sob a forma de óxidos (FeO, MgO), nitretos (TiN, AlN), carbetos (TiC) e boretos de alta pureza, tendo composição, tamanho de partícula e a distribuição das partículas muito bem controladas (Padilha, 2004).

Oliveros (2008) em seu estudo de síntese e caracterização de materiais nanocompósitos de Cu-CNT, relata que a desvantagem dos materiais cerâmicos está relacionado à questão da fragilidade. O autor cita que a maioria

dos metais apresentam tenacidade à fratura 40 vezes maior que cerâmicos convencionais. Esta é devido às fortes enlances híbridos, iônico-covalentes. Estas fortes uniões previnem a deformação como ocorrem nos metais dúcteis. Aplicando esforços ou tensões estas tendem a se concentrar em trincas, cavidades ou impurezas químicas e interfaces de grão. O resultado é fratura frágil.

3.2

Nanopartículas

As nanopartículas têm atraído a atenção de um número cada vez maior de pesquisadores em diversas áreas de estudo nos últimos dez anos. O termo nanopartícula vem sendo freqüentemente usado desde o início dos anos noventa. Ultimamente, os termos *submícron* e *partículas ultrafinas* também estão sendo muito utilizados na área científica (Kruis et al. 1998).

Segundo Lines (2007), o termo nanotecnologia é um conceito que abrange uma larga escala no campo de componentes eletrônicos. Além disso, hoje em dia, quando nos referimos à nanotecnologia, o termo está limitado a tratar de partículas ou conjunto de partículas nas quais as dimensões variam de alguns nanômetros (nm) até aproximadamente 100 nanômetros (nm), sendo usado sob esse conceito nas áreas de engenharia e ciência dos materiais, além da área química e física.

As nanotecnologias são tecnologias que permitem a manipulação da estrutura da matéria em pequeníssima escala, da ordem de nanômetro, gerando assim materiais e estruturas com características diferentes daqueles utilizados correntemente (Cortez, 2008).

Outra definição muito interessante, ressaltado por Oliveros (2008), é que a nanotecnologia pode ser definida como sendo a engenharia de materiais a partir dos átomos e moléculas, que possibilita o uso dos resultados da nanociência para a manipulação e reorganização de nano partículas, promovendo outras combinações e, com isso, a elaboração de novos materiais e dispositivos.

Assim, temos materiais nanométricos em uma dimensão (1D), por exemplo, nanotubos; em duas dimensões (2D), filmes finos e em três dimensões (3D), nanopartículas.

Um dos ramos da nanotecnologia, os nanominerais vem ultimamente apresentando resultados muito interessantes, tais como:

- ◆ Produção de materiais e produtos com novas propriedades;
- ◆ Contribuição para solucionar problemas ambientais;
- ◆ Melhoria de tecnologias existentes e o desenvolvimento de novas aplicações.

Apesar de sua dimensão muito pequena, os referidos materiais apresentam características especiais, além de, em alguns casos, exibirem novas propriedades. Uma significativa melhoria de desempenho, nas áreas da óptica, mecânica, elétrica, estrutural e de propriedades magnéticas, é comumente encontrada nestes materiais.

Alguns de seus atributos principais incluem:

- ◆ Tamanho do grão na ordem de 10^{-9} m (1-100nm);
- ◆ Área superficial específica extremamente grande;
- ◆ Muitos materiais quimicamente ativos;
- ◆ Aplicações estruturais e não-estruturais.

3.3

Titânio

O titânio é um elemento químico de símbolo Ti, número atômico 22 (22 prótons e 22 elétrons) e com massa atômica 47,90 u.m.a (unidade de massa atômica). Trata-se de um metal de transição leve, tenaz, de cor branca metálica, lustroso e apresentando uma característica preponderante, que é a resistência à corrosão, com grande resistência mecânica, sólido na temperatura ambiente e muito mais leve que o aço.

O titânio não aparece livre na Natureza, porém encontra-se combinado com outros elementos em pequenas quantidades, e, em sua grande maioria nas rochas eruptivas, sedimentares e metamórficas. Todavia, cerca de 96% dos concentrados provenientes dos minerais de titânio são destinados à produção de pigmentos. O resto é empregado na fabricação de carbetos, vidros e cerâmicas especiais. Segundo Lee (1999), o titânio nas últimas décadas tem sido chamado de “metal maravilha”, pelo fato de apresentar propriedades únicas.

3.3.1

Propriedades

Segundo Kane (1987), o titânio apresenta propriedades excepcionais, como: elevado ponto de fusão (1620°C), alto índice de refração, grande resistência à corrosão (equivalente à platina); elevada resistência mecânica (comparada a do aço); grande capacidade de dispersão; elevada brancura e possui um diversificado campo de utilização. A Tabela 1 apresenta as principais características e propriedades do Titânio.

Tabela 1 – Propriedades do titânio (Lutjering & Williams, 2002).

Massa Molecular (kg/kmol)	47,90
Ponto de Ebulição (°C)	3287
Ponto de Fusão (°C)	1668
Entalpia de Vaporização (KJ/mol)	421
Entalpia de Fusão (KJ/mol)	15,45
Condutividade Elétrica (/m.Ω)	2,36 x 10 ⁶
Condutividade Térmica (W/m.K)	21,90
Calor Específico (J/Kg.K)	520

A Tabela 2 apresenta algumas características importantes do titânio (Ti) em comparação com outros materiais metálicos que são comumente utilizados hoje em dia, encontra-se em constante fase de pesquisa e desenvolvimento, tais como: o ferro (Fe), níquel (Ni) e alumínio (Al).

Tabela 2 – Propriedades comparativas do Titânio com outros materiais metálicos (Lutjering & Williams, 2002).

Propriedade	Titânio	Ferro	Níquel	Alumínio
Temperatura de Fusão (°C)	1670	1538	145	660
Densidade (g/cm ³)	4,5	7,9	8,9	2,7
Resistência à corrosão	Muito alto	baixo	Médio	Alto
Comparativo do preço dos metais	Muito alto	baixo	Alto	Médio
Reatividade com o oxigênio	Muito alto	baixo	baixo	Alto
Nível de Tensão (MPa)	1000	1000	1000	500

3.3.2

Ocorrência

O titânio tem a sua ocorrência na crosta terrestre e está presente na maior parte das rochas ígneas. Ocorre em vários minerais, tendo como as principais fontes, sendo eles: o rutilo (TiO_2), anatásio (TiO_2) e a ilmenita (FeTiO_3), sendo o nono elemento mais abundante.

3.3.3

Aplicações

Na forma de metal e suas ligas, cerca de 60% do titânio é utilizado na indústria aeronáutica e aeroespacial, na fabricação de peças para motores e turbinas, fuselagem de aviões e foguetes. Outros setores de utilização:

- ◆ Indústria química;
- ◆ Indústria naval;
- ◆ Indústria nuclear;
- ◆ Indústria bélica;
- ◆ Na metalurgia, o titânio metálico ligado com cobre, alumínio, vanádio, níquel e outros, proporcionam qualidades superiores.

3.3.4

Reservas

Os principais depósitos de minério de titânio (rutilo, ilmenita e anatásio) do mundo estão localizados na Noruega, Austrália, Canadá, Estados Unidos, Índia e China (ilmenita); Austrália, Itália e África do Sul (rutilo); Brasil (anatásio). (DNPM, Balanço Mineral 2001)

A Tabela 3 ilustrada, mostra no âmbito mundial, os maiores produtores de TiO_2 , com base no ano de 2007. (DNPM, Sumário Mineral 2008)

Tabela 3 – Reserva Mundial de produção e de reservas de TiO₂ – 2007.

Discriminação	Reservas ⁽¹⁾ – 2007 ^(p)				Produção ⁽¹⁾ - 2007			
	Ilmenita		Rutilo		Ilmenita		Rutilo	
Países	10 ³ (t)	(%)	10 ³ (t)	(%)	10 ³ (t)	(%)	10 ³ (t)	(%)
Brasil	84.000	6,0	2.500	2,90	130	2,32	3	0
China	350.000	25,0			500	8,93		
Vietnã	14.000	1,0			200	3,57		
África do Sul	220.000	15,70	24.000	27,60	1.060	18,93	121	24,60
Austrália	160.000	11,40	31.000	35,60	1.340	23,93	209	42,60
Canadá	36.000	2,60			816	14,57		
EUA	59.000	4,20	1.800	2,10	300	5,36	(2)	
Índia	210.000	15,0	20.000	23,0	340	6,07	18	3,70
Noruega	60.000	4,30			380	6,79		
Ucrânia	13.000	0,90	2.500	2,90	280	5,00	57	11,60
Moçambique	21.000	1,50	570	0,70	100	1,79	3	0,60
Outros Países	150.000	10,70	4.600	5,30	109	1,95	80	16,30
Total	1.400.000	100,0	87.000	100,0	5600		491	100,0

FONTES: DNPM – DEM, Mineral Commodity Summaries – 2008.

Nota: Dados estimados em TiO₂; (1) Refere-se a Ilmenita e “slag”, (2) inclui Rutilo.

A Tabela 4 mostra a produção de TiO₂ no âmbito nacional, com base no ano de 2006 (DNPM, AMB 2006).

Tabela 4 – Produção de TiO₂ em âmbito nacional – 2006.

Titânio		100.034.093 t	42.131.552 t	103.320.963,8400 t		123.355.547 t
Titânio (Anatásio)	419.287.215 t	74.492.763 t	25.055.082 t	79.344.237 t	458.596.821 t	80.636.206 t
Titânio (Ilmenita)	230.509.615 t	25.913.870 t	16.458.165 t	23.976.727 t	332.880.536 t	41.474.798 t
Titânio (Rutilo)	11.411.740 t	627.461 t	618.306 t	-	52.387.740 t	1.244.543 t
Bahia		2.753.025	17.763	-		2.753.025
Espírito Santo		123.974	-	-		123.974
Goiás		9.937.245	5.785.502	11.101.799		10.044.036
Minas Gerais		66.563.348	33.294.123	90.219.165		87.538.889
Paraíba		1.150.406	1.234.164	-		2.384.570
Pernambuco		475.076	-	-		312.834
Rio de Janeiro		42.278	-	-		42.278
Santa Catarina		1.352.800	1.800.000	2.000.000		2.520.000
São Paulo		17.635.940	-	-		17.635.940

3.3.5

Mercado

Segundo Froes (1987), o mercado utiliza o titânio sob duas formas: na forma metálica (Ti) e na forma de óxido (TiO₂), sendo o primeiro muito utilizado em indústrias metalúrgicas, químicas, elétricas, cerâmicas etc.

Já o TiO₂ é muito utilizado na indústria de tintas, vernizes, papel, plásticos, borracha e cerâmicas em geral (DNPM, Balanço Mineral 2001), e a produção mundial do titânio é de cerca de 100.000 toneladas/ano (Lee, 1999).

Segundo Gambogi (2003) cerca de 90% dos concentrados de minerais de titânio produzidos no mundo são utilizados na produção do dióxido de titânio (TiO₂). Em 2002, o consumo mundial desse pigmento foi estimado em 4,10 milhões de toneladas.

3.4

Propriedades do Nitreto de Titânio (TiN)

O grande interesse e, conseqüentemente a atenção dos pesquisadores pelo nitreto de titânio e outros tipos de compostos, baseia-se na sua extensa aplicação em diversos campos tecnológicos e na boa combinação, seja de suas propriedades químicas ou de suas propriedades físicas.

As características que diferenciam este material são: baixo coeficiente de atrito, alta temperatura de fusão (2927°C), ligação tipicamente covalente, baixa taxa de oxidação e densidade relativamente baixa.

Além disso, apresenta uma ampla faixa de estequiometria (TiN_{1-x}, 0<x<0,61). O tipo de nitreto produzido nessa escala é dependente das condições de síntese e da técnica a ser usada, ou seja, as propriedades do nitreto de titânio dependem diretamente da estequiometria (razão Ti/N) e do teor de impurezas (i.e.O,Cl). (Mosbah et al, 2006)

É importante ressaltar que o composto apresenta alta estabilidade térmica e química, boa condutividade elétrica e térmica (19,20 W/m.°C), alta resistência ao desgaste e alta dureza (8-9 na escala Mohs - 21GPa) (Yang et al, 2003).

O TiN apresenta ainda alta resistência a ataque químico, sendo altamente inerte a ácidos, bases e solventes, além de exibir uma elevada resistência à

corrosão. Sua estrutura cristalina é *cúbica de face centrada (CFC)*, apresentando um retículo cristalino de 4, 228 Å (Guo et al.,2005).

Com relação às propriedades elétricas, trata-se de um material que apresenta boa condutividade elétrica e baixa resistividade elétrica, na ordem de 25 $\mu\text{Ohm/cm}$ (Yang et al., 2003).

A Figura 1 apresenta a imagem do pó resultante da reação do tetracloreto de titânio (TiCl_4) com a amônia (NH_3).



Figura 1 – Pó resultante da reação de TiCl_4 com NH_3 .

Na Tabela 5 estão listadas as principais propriedades do TiN.

Tabela 5 – Propriedades e características do TiN (<http://www.brycoat.com>).

Massa Molecular (kg/mol)	61,90
Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	2927
Coefficiente de Expansão Térmica ($/^{\circ}\text{C}$)	$9,40 \times 10^{-6}$
Condutividade Térmica ($\text{cal}/^{\circ}\text{C.cm.s.}$)	0,046
Resistividade Elétrica ($\Omega\text{ohm-cm}$)	25
Estrutura Cristalina	CFC
Dureza (kgf/cm^2)	2000
Módulo de Elasticidade (GPa)	600
Calor de Formação (cal/mol)	80,75
Aparência – Cor do Pó	Preto
Material Tóxico	Não

3.4.1

Aplicações

O nitreto de titânio é amplamente usado como barreira de difusão, com boa aderência aos substratos metálicos como forma de proteção destes materiais, sendo também utilizado como revestimento protetor em ferramentas de corte, garantindo uma excelente resistência à corrosão e resistência ao desgaste (Guo et al., 2003).

É utilizado como material de revestimento na indústria mecânica e na indústria química, onde encontram aplicações na produção de eletrodos, em materiais decorativos, como relógios, pulseiras, etc.

Na forma de pós, o nitreto de titânio apresenta aplicações nos campos químicos, físicos e mecânicos (Yang et al. 2003).

Já na indústria aeroespacial, é utilizado em equipamentos, como turbinas e motores a jato. Já no ramo da medicina é utilizado sob a forma de revestimento em próteses ortopédicas, válvulas cardíacas e próteses dentárias, por apresentar uma boa biocompatibilidade com o corpo humano (Kola et al, 1996).

3.5

Propriedades do Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é empregado como pigmento branco, por ter excelente poder de cobertura e ser ótimo absorvedor de ultravioleta. É empregado com frequência em cremes, loções e protetor solar, sendo o dióxido de titânio inerte ao organismo.

O TiO_2 devido às suas características de opacidade, alvura, resistência ao ataque químico, poder de cobertura e ausência de toxidez, é muito utilizado nas indústrias de tinta, papel, plástico, borracha, fibras, vernizes, entre outros (Luz & Lins, 2005).

Trata-se de um material polimorfo, existente em três fases: rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico). Geralmente a fase bruquita é instável e de baixo interesse.

Segundo Costa et al. (2006), a fase rutilo é formada em altas temperaturas, acima de 1000 °C, mas já a fase anatásio, é formada a partir de baixas temperaturas, aproximadamente 450 °C.

Suas propriedades tornam-se superiores se apresentar alta área superficial, tamanho de partícula em escala nano métrica, alta homogeneidade e fase com composição química estável.

Em 2002, o consumo mundial deste pigmento, foi estimado em 4,10 milhões de toneladas. A Tabela 6 apresenta de uma forma resumida, as principais propriedades e características do TiO_2 .

Tabela 6 – Propriedades do dióxido de titânio (Luz & Lins, 2005).

Dureza (escala de Mohs)	5,5 a 6,0
Densidade (g/cm ³)	3,90
Brilho	Adamantino, Resinoso
Cor	Variada
Transparência	Transparente à translúcido
Sistema Cristalino	Tetragonal
Fratura	Conchoidal
Massa Molecular (kg/kmol)	79,87
Ponto de Fusão (°C)	1842,85
Material atóxico e Produto quimicamente inerte	

3.6

Métodos de Síntese de Nitreto de Titânio

Geralmente o pó de nitreto de titânio pode ser sintetizado através de vários métodos, a saber: reação direta do metal de titânio (Ti) com nitrogênio (N₂) ou amônia (NH₃) a 1200°C; nitretação carbotérmica de TiO₂ a uma temperatura de aproximadamente 1250°C; redução com amônia de TiO₂ a uma temperatura que varia de 700-1100°C; síntese de nitreto de titânio a partir de TiCl₄-N₂-H₂ a cerca de 1400°C ou TiCl₄-NH₃-H₂ a 900°C; o processo mecânico de moagem de esferas e o método de síntese de combustão, também conhecido como *Self-propagating High-temperature Synthesis* (S.H.S.) (Yang et al., 2003).

Segundo Rosenband & Gany (2007), a produção de nitreto de titânio (TiN) a nível industrial envolve tipicamente alto consumo de energia, consistindo no aquecimento de pó de titânio (Ti) sob um fluxo de nitrogênio (N₂) ou amônia (NH₃) a uma temperatura que varia de 1000°C à 1400°C, durante horas.

Além da obtenção de nitreto de titânio na forma de pó, o mesmo pode ser obtido na forma de filmes (pelo método de deposição), através do processo CVD (*Chemical Vapour Deposition*), e também pelo processo conhecido como PVD (*Physical Vapour Deposition*).

Nesta seção, serão apresentados alguns métodos que estão sendo estudados e desenvolvidos por diferentes grupos de pesquisadores, tendo como finalidade principal a obtenção do nitreto de titânio, sabendo que os diferentes métodos de

síntese podem interferir não somente no tamanho, mas também na morfologia e na distribuição do tamanho de partícula.

A síntese direta do pó também leva a um maior controle de impurezas do que é possível em processos que envolvem beneficiamento (moagem). Assim, utilizando métodos de síntese direta de pó, as propriedades podem ser controladas, melhorando as características de sinterização e as propriedades do produto final.

3.6.1

Método CVD (Chemical Vapour Deposition)

É um método químico e relativamente antigo, sendo definido como uma técnica de deposição nas quais os componentes químicos reagem na fase vapor sobre uma superfície para a formação de um filme sólido estável (González et al., 2007).

Segundo Choy (2001), que realizou um estudo muito detalhado desta técnica, o método CVD envolve a dissociação e/ou a reação química de reagentes gasosos em um ambiente ativo (calor, luz, plasma), resultando na formação de um produto sólido estável. Segundo o mesmo autor, a técnica de deposição envolve reações homogêneas, que ocorrem na fase gás, e reações químicas heterogêneas, que ocorrem na vizinhança de uma superfície aquecida, conduzindo à formação de pós ou filmes, respectivamente.

Além disso, em seus estudos, o autor levanta o seguinte elenco de vantagens e desvantagens do método CVD.

Vantagens:

- Capacidade de produzir materiais puros;
- Elevada pureza;
- Produção uniforme de filmes com boa reprodutibilidade e adesão a uma taxa de deposição razoavelmente alta.

Desvantagem:

- Perigos de produtos químicos e de segurança, causados pelo uso de gases tóxicos, corrosivos, inflamáveis e explosivos.

O método é usado em várias aplicações, como, por exemplo: semicondutores para microeletrônica (Si, Ge, etc...), optoeletrônica, dielétricos

para microeletrônicos (SiO_2 , AlN , Si_3N_4 , etc...), dispositivos de conversão de energia (*energy conversion devices*) (célula solar) e fibras cerâmicas (SiC e C).

Eskildsen et al. (1999) relataram que a técnica CVD é em princípio muito simples, ocorrendo em um vaso de aço que pode ser aquecido a temperaturas acima de 1000°C por aquecedores elétricos, na presença de um fluxo contínuo de hidrogênio, nitrogênio e um composto precursor de titânio, normalmente o tetracloreto de titânio (TiCl_4).

Devido à elevada temperatura atingida no processo, os gases fragmentam-se na forma de íons, formando o revestimento desejado em toda a superfície do vaso.

Segundo Ananthapadmanabhan et al. (1999), tanto o processo CVD como o de síntese usando plasma para a produção de nitreto de titânio envolve o uso de tetracloreto de titânio (TiCl_4), usando amônia (NH_3) como agente nitretante.

3.6.2

Método PVD (Physical Vapour Deposition)

Trata-se de um método de deposição física em que os átomos ou as moléculas de um material são vaporizados de uma fonte líquida ou sólida, sendo o material transportado, na forma de vapor sob baixa pressão ou a vácuo, e condensado no substrato. O processo pode ser usado para deposição de filmes de elementos, ligas ou de uma combinação de materiais, como alguns materiais poliméricos.

O processo tem a vantagem de abranger quase todos os tipos de materiais, tanto os inorgânicos quanto os orgânicos, que podem ser depositados na ausência de poluentes, abrangendo ainda a maioria dos metais, superfícies cerâmicas e também alguns plásticos (Mattox, 2002).

3.6.3

Aplicações PVD e CVD

Tanto o processo PVD quanto o processo CVD apresentam aplicações nos seguintes setores industriais:

- Aeroespacial e área medicinal - Avião (civil e militar), mísseis e veículos espaciais, instrumentos médicos, ferramentas cirúrgicas e materiais odontológicas;
- Construção – Estruturas e materiais de construção a nível industrial e também no ramo doméstico;
- Eletrônica – Placa de circuito e subconjuntos eletrônicos;
- Alimento e embalagens - materiais de embalagem usados em alimentos, bebidas e na indústria farmacêutica;
- Geração de energia – Turbinas, instalações nucleares, equipamentos, etc.

Transporte - Locomotivo, trilhos, bicicletas, robôs, elevadores, escada rolante, etc. (Matthews et al.,1996).

3.6.4

Método de Síntese por Combustão Auto-Sustentada a Alta Temperatura

A Síntese por Combustão Auto-Sustentada a Alta Temperatura é um método que consiste basicamente em submeter à ignição, com uma fonte adequada de energia externa, uma mistura inicial de pós-reagentes.

Há dois modos de reações de combustão, que podem variar conforme o método de ignição empregado. São os seguintes: por propagação e por explosão térmica.

Na reação por propagação, a mistura dos pós-reagentes é aquecida localmente. Neste ponto há uma reação em que o calor liberado provoca a reação da área vizinha, gerando a propagação da reação na forma de uma onda de combustão (Yi et al., 1996).

Esse modo de propagação de ondas ocorre através da transferência de calor dos produtos quentes da combustão para os reagentes que estão frios (Merzhanov, 1995).

Em relação ao processo de explosão térmica, a mistura é aquecida de forma uniforme, até que o processo atinja uma temperatura de ignição, quando

então a reação ocorre simultaneamente em toda a amostra. Este modo é normalmente utilizado para realizar reações fracamente exotérmicas (Yi et al., 1989).

O processo apresenta muitas vantagens, tais como: uso do material no seu estado natural, baixo consumo de energia e método de fácil manuseio e bastante simples (Russias et al., 2005).

Muitos estudos a respeito da produção de pós pelo método S.H.S foram realizados.

A qualidade de pó pelo método S.H.S. depende fortemente das características dos reagentes iniciais, em termos de preparação e também do processo reacional (Russias et al., 2007).

Segundo Merzhanov (1995), o método apresenta uma boa potencialidade, pois os produtos obtidos do processo podem adquirir não somente uma composição desejada, mas também uma boa estrutura.

Com base no S.H.S, novos materiais estão em processo de desenvolvimento, como, por exemplo, as espumas de cerâmica e os cristais simples isentos de oxigênio.

3.7

Outros Métodos

Existem outros métodos que estão sendo estudados por vários pesquisadores para a obtenção de (TiN) na forma de pós ou de filmes. Serão apresentados a seguir alguns destes métodos.

Guo et al. (2005) estudaram um novo método para a obtenção de partículas uniformes de nitreto de pó de titânio cristalinos (8nm). Trata-se do método RHDN (*Reduction – Hydrogenation – Dehydrogenation - Nitridation*), onde é utilizada uma nova fonte de nitrogênio, NaNH_2 , que, no decorrer do curso da reação, gera hidrogênio (H_2), este último com um papel muito importante na formação do pó cristalino de TiN. Esta rota de produção de nitreto de titânio (RHDN) pode propiciar a fabricação deste pó em larga escala a nível industrial.

Xiao et al. (2003) produziram também partículas (8nm) de nitreto de titânio pelo método de síntese de Nitretação-Redução, utilizando a reação de tetracloreto de titânio (TiCl_4) com cloreto de amônio (NH_4Cl) e sódio metálico

(Na), resultando em ótimo rendimento na formação de pós de nitreto de titânio cristalino (TiN).

O processo de moagem de esferas a alta intensidade (*High Intensity Ball Milling*), considerado um processo rigorosamente físico, é um método que ocorre com um alto grau de colisões, havendo uma redução do material macro cristalino em estruturas nanocristalinas, sem ocorrer nenhuma mudança química, e sim, uma mudança estrutural (física) (Lines, 2007).

Segundo Cortez (2008) o processo de moagem mecânica envolve uma mistura vigorosa de pó que é o material de partida e esferas do moinho em um recipiente por várias horas. A agitação violenta deste processo permite que o material de interesse seja esmagado entre as esferas do moinho durante a colisão das mesmas.

A síntese plasma térmico de nano partículas é uma tecnologia relativamente nova que apresenta um grande potencial para futuras aplicações. Trata-se de um dos métodos mais promissores para a produção de nano partículas e que apresenta um potencial de utilização muito elevado, principalmente na indústria aeroespacial.

Neste processo, utiliza-se uma alta densidade de energia térmica de plasma para gerar elevadas densidades de precursores na fase vapor, que são rapidamente aquecidos para sintetizar nanopartículas. Devido ao choque do processo de resfriamento brusco, a supersaturação das espécies na fase vapor fornece uma força motriz para o processo de nucleação de partículas. Este choque leva à produção de partículas ultrafinas por nucleação homogênea.

Em geral, a síntese por plasma térmico de nano partículas inclui os seguintes estágios: injeção de um reagente sólido em um reator de plasma para transportar gases (a mistura de gás inerte e gás reagente), de modo a superar a alta viscosidade e as características hidrodinâmicas e magnéticas do próprio plasma; aquecimento, fusão, vaporização e dissociação do reagente sólido alimentado nas espécies gasosas; reação entre o gás dissociado e o gás alimentado para formar um novo composto; nucleação homogênea e crescimento de partículas nanométricas na região mais fria do reator devido ao resfriamento brusco (Tong & Reddy, 2006).

A síntese de aerossol na formação de nano partículas difere de outros métodos em vários aspectos. Segundo Cao (2004), nanopartículas podem ser

policristalinas quando comparadas com outras estruturas amorfas ou cristais simples sintetizadas por outros métodos. Para muitas aplicações, as nano partículas preparadas precisam ser coletadas e redispersadas. Neste método, um líquido precursor é primeiramente preparado, sendo neste caso uma solução simples dos elementos desejáveis ou uma dispersão coloidal.

As partículas resultantes deste método são esféricas e o seu tamanho é determinado pela natureza do líquido inicial e pela concentração dos sólidos.

Mosbah et al. (2006) sintetizaram pós de nitreto de titânio por um método rápido, através de um processo de descargas elétricas de alta frequência juntamente com a moagem mecânica de pós de titânio em uma atmosfera de nitrogênio, obtendo-se o nitreto de titânio na forma de pó. Revelou-se uma técnica nova e rápida para o preparo de minerais e materiais. Os tempos de moagem e as condições de descarga elétrica foram variados e o efeito na taxa de nitretação foi investigado.

Naquelas condições, foi observado que pó de titânio era convertido em pó de nitreto de titânio, após períodos curtos de moagem, ao passo que, em contrapartida, sob as mesmas condições de moagem, mas sem a incidência de descarga elétrica, não era detectado TiN, mesmo depois de 30 minutos de moagem. Os autores relatam em seus estudos a ocorrência de uma série de obstáculos para a aplicação das técnicas de moagem, como o longo tempo de síntese e problemas associados com a formação de produtos não-homogêneos devido a reações incompletas.

3.8

Síntese de pós-cerâmicos a partir da fase vapor

O estudo da síntese e também da caracterização de materiais nanoestruturados (nanopartículas) tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e tecnológica nas últimas décadas, devido a estes materiais possibilitarem melhorias em comparação com os materiais obtidos pelos processos convencionais.

A síntese de peças em cerâmica avançada requer um controle rigoroso do material cerâmico a ser utilizado. Assim, se o método para a produção de pós-cerâmicos permitir a obtenção de materiais de elevada qualidade, haverá uma

otimização nas etapas posteriores para a produção da peça cerâmica, permitindo a obtenção de produtos finais confiáveis e livres de defeitos. Conseqüentemente, empresas de produção de componentes cerâmicos necessitam de materiais altamente puros e com propriedades controladas através de sua síntese química.

A síntese de cerâmicas a partir de reações ocorrendo na fase vapor pode gerar pós mais finos, com estreita distribuição de tamanho de partícula, eliminando assim a etapa física de moagem, a qual aumentaria os custos de produção e também poderia acarretar altos níveis de contaminação. Como é bem conhecida, a geração de pós-finos com estreita distribuição de tamanho de partícula constitui um fator importante na confecção de peças cerâmicas sinterizadas (Moura, 1993).

Sheppard (1987) relata em seus estudos que a produção de peças em cerâmica avançada requer um rigoroso controle do material cerâmico a ser utilizado. Assim, se os métodos para a produção de pós-cerâmicos permitirem a obtenção de materiais de elevada qualidade, haverá uma otimização nas etapas subseqüentes para a produção da peça cerâmica, permitindo a obtenção de produtos finais confiáveis e livres de impurezas. Conseqüentemente, as empresas produtoras de componentes cerâmicos necessitam de materiais altamente puros e com propriedades controladas através de sua síntese química.

Buscando uma maneira de suprir essas necessidades, pesquisas fundamentais e aplicadas estão desenvolvendo ou aperfeiçoando métodos para a produção de pós-cerâmicos baseados em reações na fase vapor (Di Lello, 1998).

Pode-se enumerar uma miríade de qualidades e possíveis aplicações para as cerâmicas. Conseqüentemente há também uma série de problemas, não somente relacionados com os processos de sinterização, mas também com a síntese de pós-cerâmicos e também com a qualidade do pó produzido. É de conhecimento geral que as rotas de síntese determinam o grau de sinterização, porque o processo de síntese determina a morfologia da partícula, a pureza, a homogeneidade química, o grau de cristalização, o tamanho de partícula e a distribuição de tamanho de partícula (Moura, 1993).

Há diversos estudos sendo desenvolvidos por diferentes grupos de pesquisadores em diferentes instituições de pesquisa e de ensino, através do método de síntese de pós-cerâmicos a partir da fase vapor.

Moura (1993) estudou a produção de AlN (nitreto de alumínio) utilizando uma câmara de plasma para a vaporização do alumínio em um reator tubular para a reação entre o alumínio vaporizado e o agente nitretante (NH₃). O sistema utilizou gás argônio (Ar) para o arraste do vapor de alumínio até o reator tubular. Este método de síntese de arco de plasma apresenta como principal característica o reduzido tamanho de partícula do produto.

Di Lello et al. (2001) estudaram o processo para a obtenção de nitreto de alumínio a partir de uma reação entre amônia (NH₃) e cloreto de alumínio (AlCl₃), ambos na fase vapor, utilizando nitrogênio (N₂) como gás de arraste. Os autores relatam em seus estudos que o sistema para a obtenção do nitreto de alumínio consiste de três componentes: (1) sistema de vaporização do cloreto de alumínio (AlCl₃), (2) reator tubular, no qual irá ocorrer à reação entre o cloreto de alumínio (AlCl₃) e a amônia (NH₃) e (3) um coletor de pó (nitreto de alumínio produzido).

Os resultados deste estudo mostraram que houve um aumento no tamanho médio das partículas com o aumento da pressão parcial de cloreto de alumínio (AlCl₃) e do tempo espacial. Já a temperatura, no entanto, influiu de maneira inversa, ou seja, observou-se uma redução do tamanho médio da partícula com o aumento da temperatura.

Di Lello (1998) ressalta que os métodos de síntese na fase vapor em geral consistem da reação entre precursores, sendo estes normalmente os haletos e o agente nitretante (geralmente amônia), ambos na fase vapor. Além disso, utiliza-se um gás inerte para o arraste destes haletos vaporizados até o interior do reator, onde estes reagem com o agente nitretante injetado no reator.

Elger et al. (1989) estudaram a produção de pó de nitreto de titânio de alta pureza, com uma faixa estreita de granulometria, para fins de sinterização. Além de um baixo teor de oxigênio, o pó deve ter uma proporção Ti/N de 1:1. Neste estudo houve a reação de tetracloreto de titânio com o magnésio (Mg), na presença dos agentes nitretantes: nitrogênio (N₂) ou amônia (NH₃).

O procedimento experimental revelou-se um sucesso com vistas à obtenção de um pó com um baixo teor de oxigênio, observando-se também que, com a presença de amônia, o processo é mais efetivo do que com o nitrogênio, a uma temperatura de 1000°C. Uma das justificativas para esse fato é de que a taxa de difusão do nitrogênio através da camada de produto formado é mais lenta em relação à da amônia.

Dekker et al. (1994), em seu estudo sobre a redução de TiCl_4 com magnésio em uma atmosfera de nitrogênio para a produção de TiN , relata que não se trata de um processo vantajoso, pelo fato do magnésio ser uma fonte de impurezas.

Os mesmos autores estudaram a formação de TiN na forma de pó, usando tetracloreto de titânio, amônia e hidrogênio a alta temperatura, variando de 900 a 1173K, sendo a reação conduzida em um reator cilíndrico. Os mesmos observaram que havia muito pouca informação a respeito da formação deste tipo de nitreto, salientando também que os relatórios de pesquisa sobre o mesmo eram escassos. Outrossim, manifestaram a opinião de que a produção de TiN pela rota química por eles estudada era um método muito vantajoso em termos de custo, uma vez que ela envolvia produtos químicos baratos. Estudaram a relação da temperatura de reação na estequiometria, tamanho de partícula e taxa de produção na fase gasosa. Seus resultados evidenciaram a formação de nitreto de titânio na forma de um pó preto, sendo observado também, na análise de difração de raios-X, que esse pó cristalino era formado a partir de uma reação de TiCl_4 e NH_3 a uma temperatura acima de 800K.

Huang et al. (2007) desenvolveram um novo método para sintetizar nitreto de titânio nanocristalino através de uma reação de TiO_2 e NaNH_2 em um reator, em uma temperatura variando de 500 a 600°C, por 12 horas. As análises de difração de raios-X indicaram como produto o TiN na fase cúbica com parâmetro cristalino de $a = 4.242 \text{ \AA}$.

Esses estudos permitem constatar um intenso e constante interesse da comunidade científica com vistas à produção de novos tipos de materiais, dando-se especial atenção aos aspectos de baixo custo, questão ambiental, otimização de processo e, sobretudo, a boa aceitação pelo mercado.

Um dos problemas ambientais colocados por Nakajima e Shimada (1998) em relação à produção de TiN , é que a síntese de nitreto de titânio usando TiCl_4 muitas vezes causa problemas ambientais e de saúde, por causa da formação de ácido clorídrico na forma de gás – HCl(g) . Uma vez formado, este ácido fica retido nas partículas finas de TiN , podendo acarretar efeitos negativos nas propriedades elétricas.

Pode-se então concluir que, apesar dos inúmeros estudos visando à produção de TiN a partir dos métodos de síntese na fase vapor, pouco foi

observado e estudado a propósito da correlação existente entre as variáveis do processo e o tamanho de partícula no produto obtido.

Com isso há um grande interesse por parte dos pesquisadores nas áreas de engenharia e correlatas com respeito ao desenvolvimento de estudos abordando a influência dos parâmetros de processo, como temperatura, pressão parcial e tempo espacial, particularmente no que se refere à síntese do nitreto de titânio.