UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FISICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Caracterização da formação de nitretos na liga NbTi-50% peso por difração de raios X

Silvio Rainho Teixeira

Tese apresentada ao Instituto de Física e Quimica de São Carlos-USP para obtenção do titulo de Doutor em Ciências Física Aplicada.

Orientadora:Profa.Dra.Yvonne Primerano Mascarenhas

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC
FÍSICA

São Carlos - São Paulo
1990

[redacted]

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____
Silvio Rainho Teixeira _____ **APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM** 19 **DE** abril _____ **DE** 1990

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Yvonne Primerano Mascarenhas (orientador)

Prof. Dr. Glaucius Oliva

Prof. Dr. Regina Helena Porto Francisco

Prof. Dr. José Anchieta Rodrigues

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto

Ao meu pai João (in memorian), que nos deixou muito cedo.
À minha mãe Melina, por ser Mãe de verdade.

Aos meus irmãos: Sérgio
Sidnei e
Selma

Aos meus queridos filhos:
Mariana (in memorian)
e
Marcelo

À Maria Rita, pelo seu carinho e compreensão.

A concretização deste trabalho foi possível graças à:

-Universidade Estadual Paulista - UNESP, Faculdade de Ciência e Tecnologia de Presidente Prudente-SP;

-Universidade de São Paulo - USP, Instituto de Física e Química de São Carlos-SP;

-Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Depto. de Engenharia de Materiais - DEMa;

-Fundação de Tecnologia Industrial - FTI, de Lorena-SP.

AGRADECIMENTOS

À Prof.ª Yvonne Primerano Mascarenhas e ao Prof. José de Anchieta Rodrigues, pela orientação e incentivo na elaboração deste trabalho;

A Neide A. Mariano e Sérgio L. da Silva, pela colaboração inestimável no Laboratório de Gases em Metais da UFSCar-DEMa;

À Fundação de Tecnologia Industrial de Lorena-FTI, pelo fornecimento das amostras;

A Rosa A. Conti, da FTI, pela presteza e atenção com a qual nos atendeu sempre,

A Rita H. Buso Jacon do Laboratório de Microscopia Eletrônica do DEMa, UNICAMP, pela inestimável colaboração;

Aos Srs. José M. Aroni, Aristodemo D. de Oliveira, Marco A. Militão de L. Prieto, José A. Bachega, Edson R. D'Almeida, Gilberto F. Fragiácomo e Donizetti B. Gimenez, do DEMa-UFSCar, que muito colaboraram para a realização deste trabalho,

Aos Srs. Carlos A. Trombela, José G. Catarino e José Augusto L. Rocha, do Laboratório de Cristalografia do IFQSC;

Ao Prof. Angel Fidel V. Peña da UNESP-PRES. PRUDENTE, pelas discussões, incentivo e apoio recebidos;

Aos Profs. Carlos O. Paiva Santos, Neri Alves, Marli C. Ferreira e Vânia Bonini, pelo apoio, incentivo e colaboração na obtenção de meu afastamento das atividades na UNESP,

Ao Prof. Wilson L. Pretti, pela colaboração na obtenção de meu afastamento das atividades na UNESP;

Ao PRONUCLEAR e CAPES pelo apoio financeiro e, ao CNPq e FUNDUNESP pelo financiamento parcial do projeto;

Às secretárias do Depto. de Ciências Ambientais, Elda D. do Prado, Vera L. de Oliveira e Cleide M. Pinheiro, pela colaboração;

A Akemi Shimazaki e a Flora H. Sato (UNESP-PP), pela atenção e presteza na elaboração dos desenhos;

Aos Amigos da UNESP-PP, pelo carinho e apoio que sempre recebi;

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Patrocinadores: Pró-Nuclear
CNPq
CAPES
FUNDUNESP

SUMÁRIO

RESUMO E ABSTRACT

I - INTRODUÇÃO.....01

II - REAÇÃO ENTRE GASES E METAIS.....04

II - 1 Reações Reversíveis entre Gases e Metais.....05

II - 2 Solubilidade Terminal de Gases em Metais.....06

II - 3 Diagramas de Equilíbrio.....07

II - 3.1 O Sistema Nb-Ti.....10

II - 3.2 O Sistema Ti-N.....12

II - 3.3 O Sistema Nb-N.....15

II - 3.4 O Sistema Nb-Ti-N.....16

II - 3.5 Solubilidade entre Nitretos de Nb-Ti.....23

III - CINÉTICA E MECANISMOS DE REAÇÃO ENTRE GASES E METAIS.....24

III - 1 Introdução.....25

III - 2 Interação Metal-Gás.....26

III - 3 Velocidade de Reação e Ordem de Reação.....26

III - 3.1 Constante de Velocidade e Energia de Ativação.....27

III - 4 Estado Quase Estacionário e Etapa Determinante da Velocidade.....28

III - 5 Etapas da Reação Metal-Gás.....30

III - 5.1 Difusão.....32

III - 6 Mudanças de Propriedades.....34

III - 7 Formação de Compostos.....35

III - 8 Difusão com Formação de Camada Superficial de Espessura Crescente.....38

IV - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....41

IV - 1 Introdução.....42

IV - 2 Preparação de Amostras.....43

IV - 3 Estrutura de Agregados Policristalinos.....44

IV - 4 Qualidade do Cristal.....45

IV - 5 Solução Sólida.....47

IV - 6 Orientação Cristalográfica.....49

IV - 6.1 Orientação Preferencial após Recozimento..50
IV - 6.2 Orientação de Precipitados.....51
IV - 7 Análise Quantitativa.....52
IV - 8 Penetração e Absorção de Raios X.....55

V - EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....59
V - 1 Preparação de Amostras.....60
V - 2 Recozimento das Amostras.....61
V - 3 Nitretação das Amostras.....63
V - 4 Difratometria de Raios X.....67
V - 5 Caracterização Metalográfica.....68

VI - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....70
VI - 1 Caracterização da Liga Nb-Ti.....71
VI - 2 Tratamento Térmico.....72
VI - 3 Nitretação das Placas.....77
VI - 4 Espessura das Camadas de Nitretos.....79
VI - 5 Difração de Raios X.....84
VI - 6 Crescimento das Camadas de Nitretos.....96
VI - 7 Morfologia das Camadas de Nitretos.....108
VI - 8 Nitretos Mistos.....110

VII - CONCLUSÕES.....112

Sugestões para futuros trabalhos.....114

VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....116

RESUMO

A nitretação da liga NbTi 50% em peso de Ti, foi examinada em uma atmosfera de nitrogênio, na faixa de temperatura 800-1000 C, utilizando-se a técnica de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e metalografia. Foi observada a formação de duas camadas contínuas de nitretos sobre a matriz: fase-δ (TiN) mais externa e a fase-ε (Ti_2N) mais interna. As duas camadas cresceram continuamente durante a reação, sendo que, a frente de saturação da matriz, pelo nitrogênio, cresceu mais rapidamente do que a frente de saturação do TiN. Foi proposto um método, utilizando-se dados de difratometria de raios X, para se estudar o crescimento de camadas, sobre metais e ligas, formadas durante a reação com gases. A aplicação deste método permitiu fazer uma avaliação da cinética de crescimento da camada de TiN sobre a camada de Ti_2N. A energia de ativação para o crescimento do TiN foi de 19 Kcal/mol, obtida a partir da lei temporal linear, e indicou um mecanismo não controlado pela difusão do nitrogênio através da camada de TiN. Os resultados obtidos indicam que o nitrogênio difunde através de tuneis, ricos em Nb, onde sua difusão é mais rápida do que através do TiN.

Abstract

The NbTi (50% wt. Ti) alloy nitretation under nitrogen atmosphere (p = 760 mm) at 800 - 1000 C was studied by x-ray diffractometry, TEM and optical metallography. During the reaction the two phases (Ti_2N - ε and TiN - δ) growed continuosly, the (Ti_2N,N_2) reaction front growed faster than the (TiN,N_2). A method for study the scale growing was proposed using x-ray diffractometry data. By using this method, the growth of TiN scale was analised and the activation energy of 19 Kcal/mole was determinated using a linear timming law indicating a mechanism not controlled by diffusion througth TiN layer. The present results suggest that the diffusion through the tight tunnels, rich in Nb, allow a fast transport of nitrogen through the TiN layer.

INTRODUÇÃO

I - INTRODUÇÃO

Pelo fato da Metalurgia ser o ancestral da Ciência dos Materiais, o núcleo da sua singularidade reside em sua especial preocupação com a termodinâmica, as transformações de fases e os defeitos da estrutura dos sólidos. A Ciência dos Materiais interage em larga escala com o meio técnico através do entendimento da estrutura e do comportamento dos materiais, e também através da sua capacidade de manipular os defeitos de estrutura , por uma síntese controlada, de modo a gerar propriedades desejáveis[1].

Dentro da Metalurgia e da Ciência dos Materiais a interação de metais e ligas com atmosferas gasosas é um campo de estudo de grande valor. Do ponto de vista científico, as reações metal-gás, pertencem a uma área que ainda demandará muito estudo, tanto para o entendimento das reações (ponto de vista químico) quanto para o entendimento das alterações das propriedades físicas e químicas dos metais, quando estes interagem com atmosferas gasosas formando soluções sólidas, precipitados internos ou camadas superficiais de novos materiais[2].

Sob o ponto de vista experimental e de aplicação tecnológica, alguns processos como fundição, tratamentos térmicos, processos de purificação de metais e ligas, dentre outros, estão intimamente relacionados com processos de reação com gases. Os carbetos e os nitretos, por exemplo, são materiais de alta dureza utilizados no tratamento de superfície de ferramentas de corte.

As propriedades dos metais e ligas podem ser alteradas consideravelmente por gases (por exemplo: oxigênio, nitrogênio e hidrogênio) e por carbono. A intensidade dessas variações depende do tipo e da quantidade de não metais presentes no metal. Também, o estado no qual o metalóide em consideração se torna influente determinará essa intensidade. Hidrogênio , carbono, nitrogênio e oxigênio podem aparecer como átomos dissolvidos intersticialmente formando uma solução sólida com o metal, ou como componentes em camadas de compostos sobre a superfície do metal ou em precipitados no interior do metal.

A introdução de átomos de gás num metal, ou liga, pode melhorar determinadas propriedades, como por exemplo, a

resistência ao desgaste através da nitretação, carbonetação ou carbonitretação, além do significado do carbono e nitrogênio para os aços. No entanto a dissolução descontrolada desses elementos nos metais, pode piorar consideravelmente as suas propriedades e, sob condições desfavoráveis, causar total fragilização dos metais.

Metais de transição como o nióbio, o titânio e suas ligas, são de grande importância tecnológica como materiais estruturais, ligas refratárias e resistentes à corrosão. Este interesse está fundamentado na aplicação desses metais e ligas na Indústria Aeroespacial, em Reatores Nucleares, na construção de Magnetos Supercondutores e na produção de fios supercondutores.

O maior fornecedor mundial de ferro-nióbio e óxido de nióbio é a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e, grande parte da matéria bruta usada em ligas supercondutoras provém desta fonte. As reservas na mina da CBMM são suficientes para suprir, sozinhas, as necessidades mundiais projetadas para os próximos 500 anos. Existem outras fontes mundiais de nióbio sendo exploradas, mas elas possuem menor concentração de nióbio do que o minério nacional e, portanto, seus custos de extração são maiores. Apesar da importância tecnológica do nióbio, ele não é um mineral estratégico devido a sua grande abundância mundial e da disponibilidade de substitutos para suas principais aplicações[3].

A reação entre o gás e a liga metálica altera as propriedades destes materiais através de alterações nos parâmetros de rede da liga, devido a formação de solução sólida metal-gás e, também, através da precipitação de novas fases, por exemplo: nitretos de titânio (TiN, Ti_2N) e nitretos de nióbio (NbN, Nb_2N).

O objetivo deste trabalho é estudar, do ponto de vista estrutural, a cinética da reação entre a liga nióbio-titânio e o gás nitrogênio, bem como identificar as fases formadas, utilizando-se a técnica de difratometria de raios X. Pretende-se complementar as informações obtidas com análise metalográfica das amostras nitretadas.

REAÇÃO ENTRE GASES E METAIS

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

II - REAÇÃO ENTRE GASES E METAIS

II - 1 Reações Reversíveis entre Gases e Metais[2]

Os equilíbrios entre uma fase gasosa consistindo de moléculas diatômicas de gás (A_2= H_2, N_2 e O_2) e átomos de gás (A) dissolvidos no metal sólido são obtidos em muitos sistemas gás-metal, sob condições moderadas de pressão e temperatura. Estes equilíbrios são descritos pela reação:

$$\frac{1}{2} A_2 (g) \Leftrightarrow A (\text{no } M) \qquad (II-1)$$

onde (A) são os átomos do gás, (M) é o metal da matriz e (g) indica a fase gasosa. Nesta reação dois aspectos são importantes: o equilíbrio químico e a cinética da reação.

O equilíbrio químico que determina a concentração final (x) de átomos do gás na solução, é função da pressão parcial do gás específico e da temperatura do metal. A constante de equilíbrio (k_p) para a reação de solução é dada por:

$$k_p = \frac{a_A}{(p_{A^2})^{1/2}} = \exp(-\Delta G^\circ/RT), \qquad (II-2)$$

onde (a_A) é a atividade química dos átomos de gás (A) dissolvidos no metal, (p_{A^2}) é a pressão parcial do gás, (ΔG°) é a variação da função de Gibbs da reação e (R) e (T) são a constante dos gases e a temperatura absoluta.

As reações de liberação e absorção de gás são frequentemente processos termicamente ativados que ocorrem com baixas velocidades em baixas temperaturas, por exemplo, como consequência da lenta difusão dentro do metal. Portanto, as velocidades de reação e sua dependência com a temperatura, pressão e concentração, também tem que ser incluídas nas considerações.

O segundo aspecto importante da reação metal-gás, é a sua cinética refletida pela velocidade de reação. O entendimento detalhado da cinética só é possivel após o conhecimento do

mecanismo de reação envolvido. Este mecanismo é um conjunto de etapas, que podem ocorrer paralelamente ou em série, dependendo da complexidade específica da reação. A soma de todas estas etapas resultará na reação global observada.

II - 2 Solubilidade Terminal de Gases em Metais[4]

Quando o limite de máxima solubilidade de um dado gás em um metal é atingido, inicia-se o processo de precipitação de novas fases. A solubilidade terminal (máxima solubilidade) de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, ou carbono em soluções sólidas, ou líquidas, é determinada pela diferença na estabilidade termodinâmica da solução (sólida ou líquida) e do composto, em equilíbrio com ela. Se a reação para a formação de um composto sólido, por exemplo,

$$\frac{1}{2}\,O_2(g) + mM\,(s) \leftrightarrow M_mO\,(s)\ ,\quad \Delta G_1^\circ \qquad \text{(II-3)}$$

e para a reação de solução,

$$\frac{1}{2}\,O_2(g) \leftrightarrow O\ (\text{no M})\ ,\quad \Delta G_2^\circ \qquad \text{(II-4)}$$

são combinadas, a equação para a formação do composto a partir da solução saturada é obtida:

$$O\ (\text{no M}) + mM\,(s) \leftrightarrow M_mO\,(s)\ ,\quad \Delta G_3^\circ \qquad \text{(II-5)}$$

onde

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ,$$

e desta relação a equação para a solubilidade terminal (x_{max}) é obtida:

$$\text{Log } x_{max} = A + B/T = \Delta G^{o}_{3} / RT \text{ Ln } 10$$

$$= (\Delta G^{o}_{1} - \Delta G^{o}_{2}) / RT \text{ Ln } 10, \qquad (II-6)$$

com (R Ln 10 = 19,145 J k^{-1}). Como nos sistemas gás-metal ΔG^{o}_{3} é, frequentemente, uma diferença pequena de grandes valores de ΔG^{o}_{1} e ΔG^{o}_{2}, é difícil prever esta quantidade à partir de considerações teóricas. Uma razão para isso pode estar no fato de que hidretos, nitretos e carbetos são, em geral, compostos intersticiais em uma estrutura metálica com propriedades termoquímicas similares às das soluções sólidas.

Fromm e Hörz[4] apresentam valores de A e B aplicáveis à equação (II-6) para vários metais (para o sistema Ti-N estes valores não são apresentados). A solubilidade terminal de sistemas não mencionados nesta tabela, pode não ser representada por uma lei logarítimica simples ou ser conhecida somente qualitativamente. Neste caso, os diagramas de fases devem ser consultados para maiores informações.

II-3 Diagramas de Equilíbrio[5]

A maioria dos sólidos apresenta características estruturais significativas em uma escala bem superior à das dimensões atômicas ou moleculares. Estas características dependem das formas dos diferentes agregados, cristalinos e não cristalinos, de átomos e moléculas (chamados fases) e das suas distribuições no espaço. Por exemplo, cristais isolados (monocristais) frequentemente possuem formas externas que são uma consequência de sua estrutura; apresentam também vacâncias, linhas de escorregamento e planos de clivagem. Os policristais apresentam contornos de grão que separam cristais de orientação diferente. Além disso, um sólido pode conter mais de uma fase. Tanto nos sólidos monofásicos, como nos polifásicos, a forma de uma fase e a sua distribuição constituem duas características estruturais de extrema importância. Ambas as características podem ser alteradas por processos térmicos ou por deformação, ou ainda, por uma combinação destes dois processos. O controle sobre os arranjos de

fases em um material possibilita otimizar e controlar as suas propriedades.

Há muitos modos distintos, segundo os quais, os agregados cristalinos de átomos e moléculas podem se ordenar em um sólido. Estes arranjos são responsáveis por muitas características estruturais distintas em escalas superiores às das dimensões moleculares ou atômicas.

As fases, regiões com diferentes estruturas cristalinas, e as distribuições de fases são características importantes dos sólidos. Entretanto, não são características estáticas. Podem ser alteradas por tratamentos térmicos e mecânicos.

Um sólido pode ser formado por uma única fase e ainda assim consistir em um agregado de cristais, que apresentam diferentes orientações. Os cristais individuais em um tal agregado policristalino são usualmente denominados grãos: as imperfeições de superfícies que separam grãos vizinhos são chamadas de contornos de grão.

A maioria dos sólidos contém duas ou mais fases. Esta multiplicidade de fases complica suas estruturas consideravelmente, mas também lhes proporcionam muitas propriedades úteis e interessantes.

Os diagramas de equilíbrio são gráficos que mostram as fases presentes em um material em equilíbrio com o ambiente. Corretamente interpretado, um diagrama de equilíbrio indica o número de fases presentes, suas composições e o peso relativo de cada fase, em função da temperatura, da pressão e da composição global do material. Embora a maioria dos materiais de engenharia exista em uma condição metaestável, ou fora de equilíbrio , qualquer modificação espontânea se dará na direção do equilíbrio e muitas informações úteis sobre mudanças de fases em tais materiais podem ser deduzidas a partir dos diagramas de equilíbrio adequados. Os diagramas de equilíbrio se classificam em unários (de um componente), binários e de ordem superior (ternários, quaternários, etc.), dependendo do número de componentes puros presentes. Dos vários tipos existentes, os diagramas binários são os mais usados e, frequentemente, são subdivididos em vários tipos de acordo com as transformações invariantes de fase que contenham.

Um par de elementos puros ou de compostos puros podem

ser misturados segundo um número infinito de proporções diferentes. Para cada composição global, o estado de equilíbrio (o número de fases presentes, suas composições e as proporções relativas de cada fase) é uma função da temperatura e da pressão. A maior parte dos tratamentos usados no processamento dos materiais é feita a pressão atmosférica ou próximo dela. Portanto, frequentemente, a pressão não é uma variável significativa e é fixada em uma atmosfera.

O diagrama de equilíbrio completo (p, T, x)[6], de sistemas binários, é complicado mesmo para sistemas relativamente simples. Muitas vezes é conveniente descrever o sistema através de cortes ou projeções adequadas facilitando, desta maneira, a obtenção das informações desejadas. Portanto, serão considerados aqui diagramas de temperatura (T) versus composição (x), para uma pressão constante aproximadamente igual a pressão atmosférica.

Portanto, um diagrama de equilíbrio é uma maneira rápida de representar dados termodinâmicos na condição de equilíbrio, ou seja, onde a variação da energia livre de Gibbs da reação, é igual a zero ($\delta G/_{P,T,N} = 0$).

A chave para a interpretação de diagramas de fase de ligas policristalinas por difração de raios X, reside no fato de que cada fase produz seu próprio difratograma, independentemente da presença ou ausência de qualquer outra fase. Então uma liga de fase unica produz um único difratograma, enquanto que uma liga de duas fases fornece dois difratogramas superpostos, correspondentes respectivamente a cada uma das fases[47].

II-3.1 O sistema NbTi

O sistema binário NbTi, de grande importância em supercondutividade, é um sistema β-isomorfo típico[7]. Até que os novos supercondutores de alta-temperatura estejam disponíveis para aplicações práticas, os fios e cabos de compostos de Nb-Ti continuarão com a exclusividade nas aplicações em supercondutores[3].

As principais categorias de aplicação das ligas NbTi em supercondutividade são[2]: (1) uso Comercial e Industrial, (2) Equipamentos de Pesquisa na área de Física, (3) aplicações relacionadas com Energia, (4) Transporte, (5) Computadores e (6) Instrumentação.

O titânio e o nióbio, na fase sólida, são mutuamente e completamente solúveis em altas temperaturas. Abaixo de 600°C os dados existentes discordam com relação aos limites das fases existentes.

O diagrama de equilíbrio do sistema Nb-Ti é apresentado na Figura II-1[8]. Como o equilíbrio termodinâmico na região (α + β) é difícil de ser obtido, em temperaturas menores que 600°C, as linhas deduzidas experimentalmente não continuam abaixo desta temperatura[7].

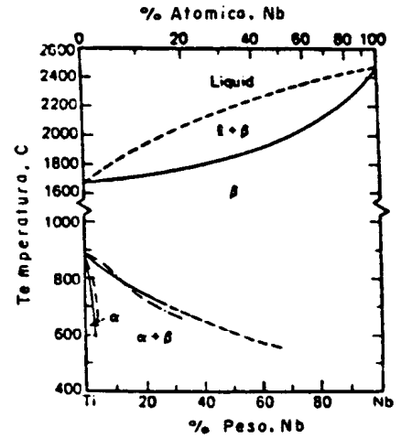


Figura II-1: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema NbTi[7,8].

Devido a recente renovação de interesse na ocorrência de

precipitação da fase α-TiNb, em ligas com maior concentração de Nb (até 53,5% em peso de Nb, 37% atômico) e, em seu papel nas propriedades supercondutoras, ressurgiu o interesse no diagrama de

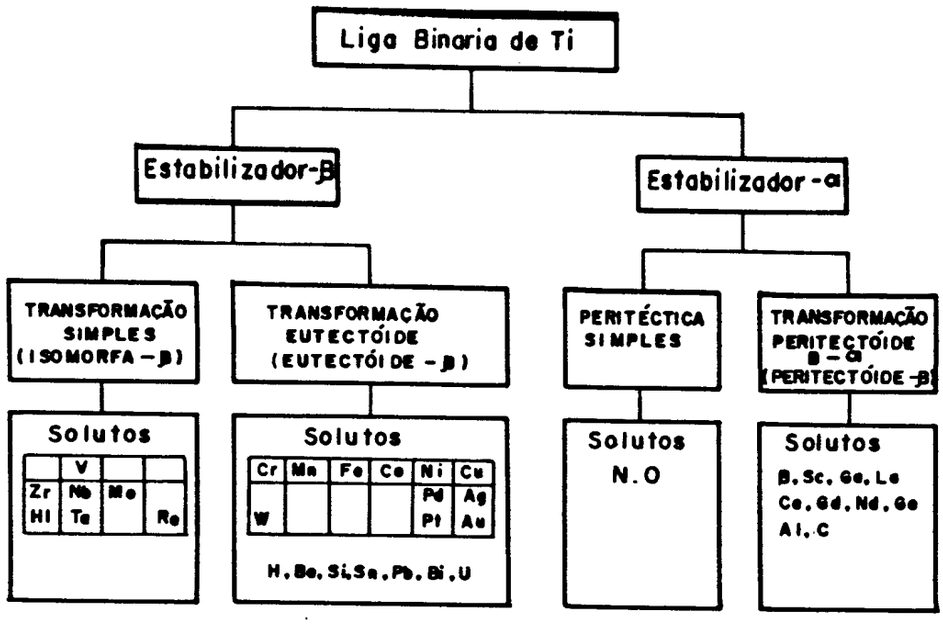


Figura II-2: Esquema de classificação para ligas binárias de Ti[7].

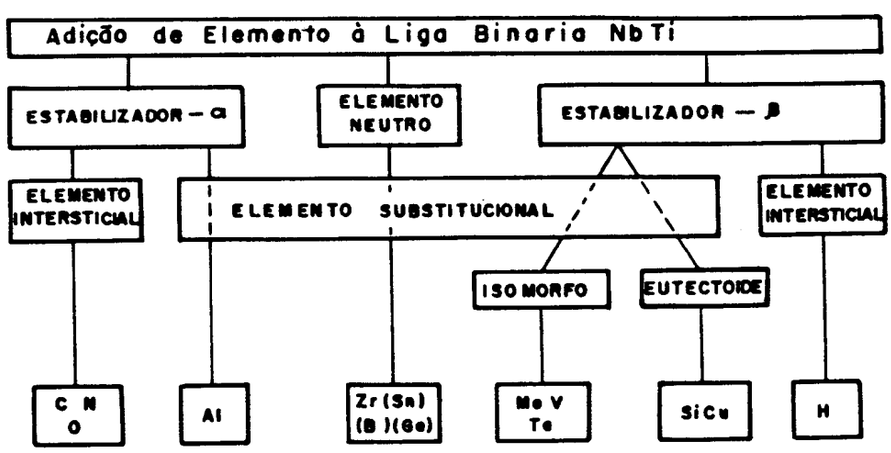


Figura II-3: Esquema de classificação para ligas ternárias baseadas no NbTi como matriz[7].

equilíbrio de fases para temperaturas próximas de 400 C, e muitos trabalhos tem sido desenvolvidos nesta região do diagrama[7].

Um esquema de classificação, para elementos estabilizadores α e β em ligas binárias de Ti, é mostrado na Figura II-2 e, para a liga NbTi na Figura II-3[7].

Destes diagramas pode-se destacar que o Nb é um estabilizador-β quando ligado ao Ti e o nitrogênio intersticial (e também o oxigênio) é um estabilizador - α tanto no Ti como na liga NbTi.

A estrutura da fase-α da liga NbTi é hexagonal compacta (hc) e a da fase-β é cúbica de corpo centrado (ccc). Além destas duas fases, uma fase-ω tem sido encontrada em ligas comerciais[9]. A fase-ω afeta as propriedades mecânicas (dureza) e melhora as propriedades supercondutoras das ligas de Zr e Ti[10,11].

Foi observado experimentalmente[12] que as concentrações das fases α e ω em ligas Nb + Ti(50 a 60%) aumentam com uma redução de temperatura de 78 para 4,2 K em amostras que sofreram tratamento mecânico (deformação) preliminar.

A Tabela II-1 apresenta dados de difração de raios X, das três fases da liga comercial NbTi (46,5% em peso de Ti)[9].

A variação dos parâmetros de rede em função da concentração de Nb, para a fase-β da liga NbTi, é mostrada na figura II-4[13]. Na faixa de 40 a 90% em peso (25,8 a 83,1% atômico), a adição de Nb aumenta o parâmetro de rede do Ti-β. Para concentrações menores de Nb e para as outras fases, alguns dados sobre a variação dos parâmetros de rede em função da concentração do Nb, são encontrados em vários artigos[8,14,15].

II-3.2 O Sistema Ti - N

A reação entre titânio e nitrogênio em temperaturas entre 500 e 1500°C resulta em pelo menos três regiões ou fases : os nitretos TiN e Ti_2N e a região de solução sólida intersticial entre o Ti e o nitrogênio, chamada de fase - α[14,16-28].

Apesar de alguns autores[24,25] encontrarem alguns compostos do tipo Ti_3N, Ti_3N_4 ou Ti_4N, as fases sólidas em equilíbrio neste sistema (Figura II - 5) são:

(1) Ti-α, solução sólida (hc), com ampla faixa de composição, abaixo de 882 C,

(2) Ti-β, solução sólida (ccc) acima de 882 C, também com ampla faixa de composição,

(3) Ti_2N - β, fase tetragonal, também chamada de fase ε ou γ, com pequena faixa de composição próxima de 33,3% atômico de nitrogênio,

(4) TiN - δ, cúbica de face centrada (cfc), também representada por TiN_{1-x} ou TiN_x, com uma ampla faixa de composição,

(5) Ti_2N, fase tetragonal de corpo centrado (tc), também chamada de fase δ' ou fase de Lobier e Marcon[18]. Esta fase possui uma pequena faixa de composição próxima de 37,5% atômico de nitrogênio.

Tabelas e gráficos com a variação dos parâmetros de rede das fases Ti-α (<18% atômico), Ti_2N e TiN, com a concentração de nitrogênio, são apresentadas por Wriedt[19].

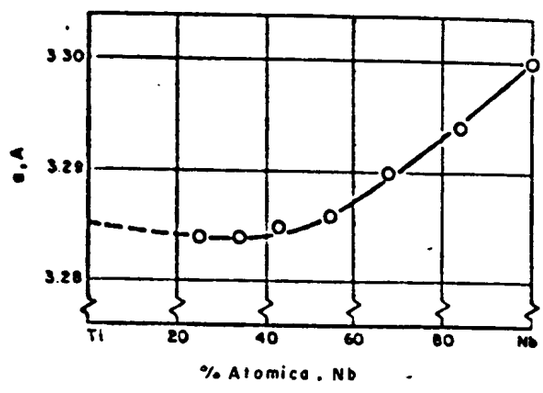


Figura II-4: Parâmetro de rede da liga NbTi cúbica de corpo centrado (ccc)[13].

Além das fases citadas, trabalhos recentes[29,30], descrevem as estruturas de novas fases, Ti_3N_{2-x}-η e Ti_4N_{3-x}-ξ, obtidas do resfriamento rápido (quenching) de ligas de TiN (30% atômico de nitrogênio), de 1333 - 1363 K (para temperatura ambiente) e de 1473 K, respectivamente.

Tabela II-1

Espaçamentos interplanares (d) das três fases do NbTi: α, β e ω[9]

Fase - β			Fase - α			Fase - ω		
d-Obs	d-calc	(hkl)	d-obs	d-calc	(hkl)	d-obs	d-calc	(hkl)
						4,19	4,20	10.0
						3,01	3,01	00.1
			2,56	2,56	(010)			
						2,46	2,45	10.1
						2,43	2,43	11.0
			2,34	2,34	(002)			
2,32	2,32	(110)						
			2,23	2,24	(011)			
						1,91	1,89	11.1
			1,74	1,73	(012)			
1,64	1,64	(200)						
			1,48	1,48	(110)			
						1,41	1,404	12.1
						1,40	1,400	30.0
1,34	1,34	(211)						
			1,31	1,33	(103)			
			----	1,27	(200)			
			1,25	1,25	(112)			
			1,23	1,23	(201)			
			1,172	1,171	(004)			
1,160	1,160	(220)						
			1,129	1,122	(202)			
						1,20	1,21	22.0
			----	1,065	(014)			
1,038	1,037	(310)						
						1,11	1,12	22.1

Obs: Outras raias são observadas para as fases α e β.
Obs: Os valores de (d) são dados em Angstrom (Å).

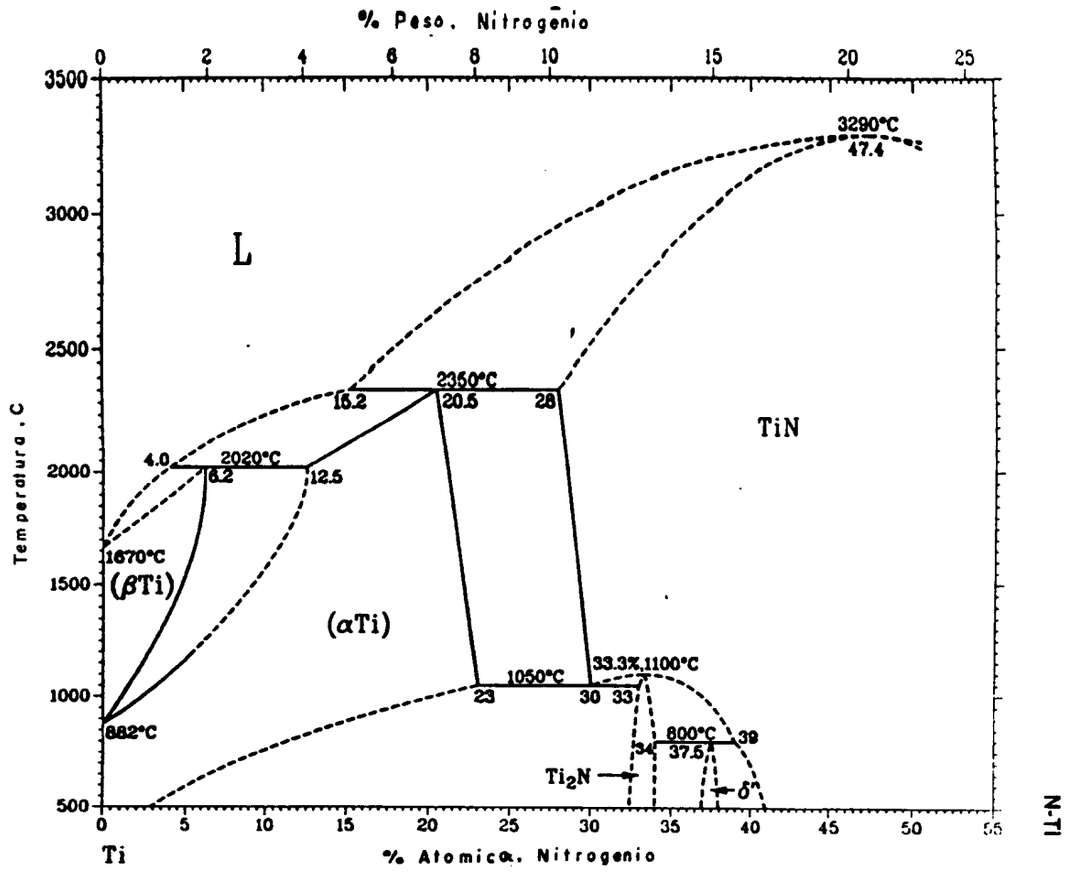


Figura II-5: Diagrama de fases do sistema Ti-N[19].

II-3.3 O Sistema Nb - N

A reação entre o nióbio metálico e nitrogênio, em temperaturas acima de 500 C (Figura II-6) resulta principalmente nas seguintes fases[31-34]:

(a) Nb-α, solução sólida homogênea de nitrogênio no nióbio, com estrutura (ccc) e parâmetro de rede variando com a concentração de gás.

(b) Nb_2N, subnitreto denominado fase - β, com estrutura (hc) com parâmetros de rede [33]: a = 3,056 Å e c = 4,954 Å (c/a =

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

1,621).

(c) Nb_4N_3, denominada de fase - γ, com estrutura tetragonal do tipo NaCl ligeiramente deformada, com parâmetros de rede : a = 4,386 Å e c = 4,311 Å (c/a = 0,983).

(d) NbN, com regiões de homogeneidade diferentes: fase - δ (NbN - III) cúbica de face centrada com parâmetro de rede : a = 4,382 Å; fase - δ' (NbN - II) hexagonal compacta com : a = 2,956 Å e c = 11,275 Å (c/a = 3,814). Estes parâmetros de rede variam com a concentração de nitrogênio dentro da região de homogeneidade de cada fase.

(e) além destas fases, Fromm[23] cita as fases Nb_4N_5 (tetragonal) e Nb_5N_6 (hexagonal).

Na nitretação a 500 C[33] durante 10 horas, é observada a formação de pequenas quantidades de Nb_2N (fase - β) hexagonal. Continuando a nitretação na mesma temperatura, a quantidade de Nb_2N aumenta e a fase hexagonal - ε (NbN) começa a se formar. Entre 700 e 900 C são observadas simultaneamente as duas fases. As quantidades de nitretos aumentam com o aumento do tempo de nitretação e, também, com o aumento da temperatura. Para nitretações em temperaturas entre 1000 e 1100 C, além dos dois nitretos anteriores, observa-se a formação da fase tetragonal - γ (Nb_4N_3).

II-3.4 O Sistema NbTi - N

Ao considerar a oxidação de uma liga, é útil descobrir, primeiramente, qual dos componentes da liga poderá ser atacado preferencialmente. Isto pode ser feito comparando as energias livres dos compostos que possivelmente poderiam ser formados na temperatura em consideração, mas, em geral é suficiente comparar o calor de formação, a temperatura ambiente, de cada composto para quantidades equivalentes de gás. Em geral o elemento menos nobre, isto é, o mais reativo (que possue os compostos com calor de formação mais negativo) provavelmente será atacado preferencialmente. Para a reação NbTi + N_2, o elemento mais reativo é o titânio, cujos nitretos possuem calor de formação mais

negativos (quanto mais negativo mais estável o composto): -59 e -80,4 kcal/mol[38], -81 e -65 kcal/mol[4], para os nitretos de nióbio (NbN) e titânio (TiN) respectivamente. O consumo preferencial de um metal resultará em gradientes de concentração na liga metálica e a difusão intermetálica pode tornar-se o processo controlador da velocidade de reação.

Um fator que torna a reação mais complexa é que os estados de energia na interface, particularmente em uma interface livre, diferem consideravelmente daqueles no núcleo do material. Consequentemente, compostos metálicos que, normalmente, são instáveis no núcleo do material podem ser formados sobre determinadas superfícies. Se um metal tem vários estados de oxidação e forma vários compostos com o gás reagente, então, estes compostos são ordenados em camadas com o composto mais rico em gás na interface composto-gás e, o mais rico em metal em contacto com a base metálica[44]. Além dos compostos formados, a matriz pode sofrer uma transformação de fase alotrópica, isto é, mudar de estrutura, induzida térmicamente e/ou pela presença de elementos que provocam a transformação.

Como é mostrado na Figura II - 3, o nitrogênio intersticial é um estabilizador da fase - α da liga NbTi. Além disto, elementos intersticiais (C, N, O) aumentam a resistência das ligas de Ti devido à imobilização das discordâncias. Em temperaturas altas, devido a alta mobilidade dos átomos intersticiais, é pouco provável que ocorra essa imobilização[7].

No caso dos metais do grupo IV e do Nb, o aumento da dureza provocado pela presença de intersticiais é muito maior para nitrogênio do que para o oxigênio[4].

Segundo Felten[36], até 1969 o sistema Nb - Ti - N não havia sido estudado. As ligas estudadas por ele continham: 5, 15, 25 e 34% em peso de Ti. A nitretação foi realizada a 1000 C em atmosfera com 76 mm de nitrogênio. As amostras foram reduzidas à placas, cortadas, polidas mecanicamente (lixa 600 SiC), lavadas e não tratadas termicamente (recozidas). Para evitar contaminação por oxigênio as amostras foram cobertas com cavacos de titânio. Quando as amostras não foram protegidas com Ti, foi observada uma

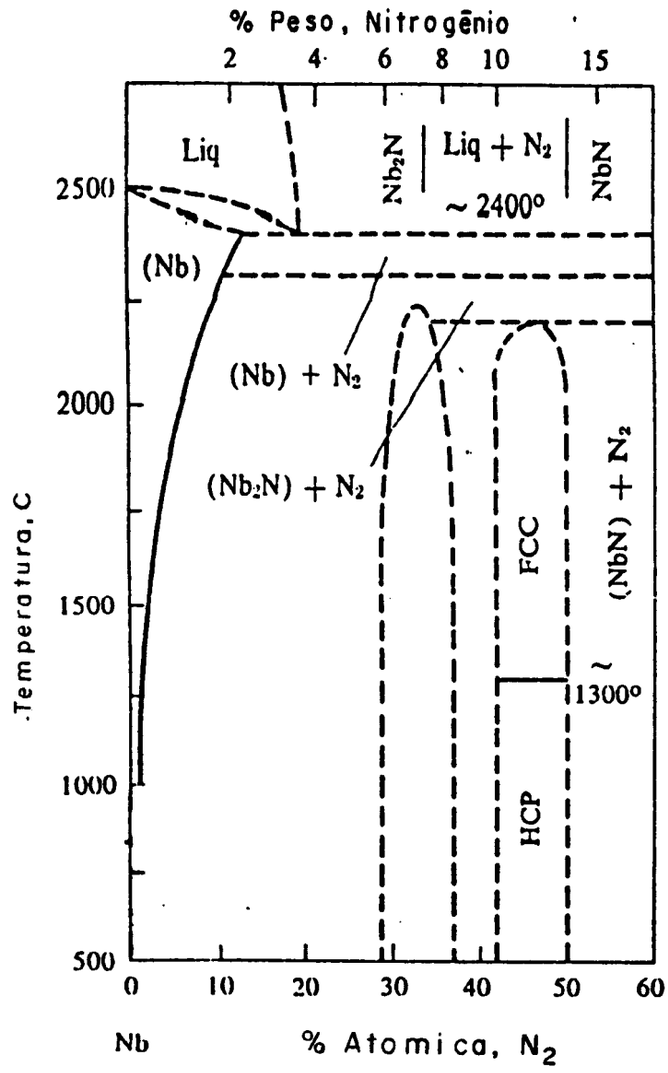


Figura II-6: Diagrama de fases do sistema Nb-N[35].

coloração azul indicando oxidação superficial da liga. As amostras foram analisadas utilizando-se as técnicas seguintes: difratometria das placas, difração de pó e metalografia.

Os resultados obtidos foram:

(1) A cor variou de prata (baixa concentração de Ti) ao dourado (alta concentração de Ti).

(2) A difratometria de raios X da superfície das placas indicou a presença das seguintes fases:

(a) ε-NbN, majoritário na superfície de todas as amostras. Sua quantidade decresce com o aumento do Ti na amostra.

(b) β-Nb_2N, também foi observado em todas as amostras. Sua quantidade permanece aproximadamente constante para todas as

amostras.

(c) δ-NbN (cfc) também foi observada em cada um dos filmes de nitreto, cuja quantidade relativa permaneceu constante.

(d) TiN, foi observado nas amostras com 15, 25 e 34% em peso de Ti. Sua quantidade relativa aumenta na direção da maior concentração de Ti.

(3) Os resultados obtidos por difração de pó dos nitretos recuperados, após a dissolução química das amostras, são mostrados na Tabela II-2.

Tabela II-2

Resultados da análise de raios X das amostras nitretadas e quimicamente dissolvidas[36].

Nitretos Recuperados	Nb - Ti 5%	Nb - Ti 15%	Nb - Ti 34%
TiN (cúbica)-Fase-δ[19]	Majoritário	Majoritário	2ª Fase
ε-Ti_3N - (Ti_2N - β)[19]	----------	----------	Majoritário
ε - NbN	2ª Fase.	3ª Fase	3ª Fase
Nb_2N	----------	Majoritário	----------
β - Nb_2N	3ª Fase	----------	4ª Fase
δ - NbN (?)	----------	4ª Fase	----------
Fase não Identificada	----------	----------	5ª Fase

Estes resultados foram diferentes, em quantidades relativas e nos tipos de nitretos de Ti encontrados, dos resultados obtidos pela difratometria da superfície das placas.

(4) os resultados da análise metalográfica mostram que a natureza do filme de nitreto varia com o conteúdo de titânio no substrato. Os contornos de grãos tornam-se mais grossos à medida que a concentração de Ti aumenta na liga; indicando a possibilidade de que este precipitado no contorno de grão seja a fase - ε (Ti_3N). Esta fase se concentra em profundidade considerável, abaixo da camada superficial de nitreto. Como a atividade do nitrogênio na liga diminui com a distância da

superfície, espera-se achar a fase cúbica - δ próxima à superfície e, a fase - ε abaixo dela, onde a atividade é menor.

(5) Usando o ganho de peso das quatro amostras em diferentes tempos de nitretação (1, 20, 49 e 72 horas), foram determinadas as constantes de velocidade de reação do NbTi com nitrogênio. Foi assumido que a reação é essencialmente a mesma para todas as ligas; dois processos de difusão (através da camada superficial e de contorno de grão principalmente para 25 e 34% de Ti) ocorrem simultaneamente, resultando disto uma reação complexa com um filme de nitreto multifásico.

(6) Analisando os dados obtidos, parece que a presença do Ti no Nb aumenta a difusão do nitrogênio.

(7) Não foi possível identificar nitretos ternários.

Prokoshkin e outros[37] estudaram a nitretação de ligas de nióbio com até 30% em peso de molibdênio, titânio e zircônio. As amostras após deformação plástica foram recozidas em vácuo (10^{-5}mmHg) por duas horas a 1200 C. As amostras foram nitretadas na faixa de 600 a 1000 C em tempos de 0,5 até 5 horas, em nitrogênio a uma pressão levemente maior que uma atmosfera. As técnicas usadas no estudo foram: metalografia, microscopia eletrônica, difração de raios-x e microdureza.

Os resultados obtidos foram os seguintes:

(a) Foi observada a formação de três camadas distintas sobre a liga;

(b) A difração de raios X revelou que: para nitretação entre 600 e 800 C, a camada externa era constituída de um nitreto hexagonal do tipo - ε, com estrutura da fase-γ' do carbeto de molibidênio (MoC), provavelmente uma solução sólida do tipo (Nb,Ti)N, cujos parâmetros de rede diferem levemente dos da fase ε - NbN. Entre 900 e 1000 C a fase superficial sofreu uma mudança de estrutura. A estrutura passou a ser do tipo (WC) também hexagonal (a = 2,958Åe C = 2,779 Å, c/a = 0,939). A segunda camada observada nos dois casos, é fina e composta de Nb_2N, hexagonal;

(c) A difusão do nitrogênio é de natureza reativa e ocorre com a formação de nitretos e com subsequente crescimento dessas camadas;

(d) A sequência de formação das fases corresponde

qualitativamente à sequência da redistribuição ao longo de uma linha horizontal (isoterma) no diagrama de equilíbrio para pressão de nitrogênio aproximadamente igual a uma atmosfera;

(e) Abaixo das camadas de nitretos existe uma região composta da solução sólida liga-nitrogênio. A presença do elemento de liga (Ti, Mo, Zr) reduz drasticamente a espessura da zona de difusão. No Nb-Ti esta redução está associada com a alta reatividade química desse elemento com nitrogênio e com a formação de nitretos refratários estáveis na zona de difusão;

(f) Foi observado que a espessura da camada de nitretos aumenta ininterruptamente entre 600 e 800 C. Após 800 C ela decai rapidamente e, entre 900 e 1000 C cresce novamente. Isto indica uma mudança nas condições de difusão durante a nitretação. Os resultados de R-X mostram que a redução na espessura da camada está associada com a formação sobre a superfície da liga, entre 900 e 1000 C, de um nitreto γ - NbN mais denso que a fase - ε formada entre 600 e 800 C;

(g) A velocidade máxima de nitretação é obtida em 800 C;

(h) A absorção de nitrogênio pela liga segue uma lei parabólica da mesma forma como ocorre para os elementos separados;

(i) O elemento ligante (Ti, Mo, Zr), no Nb reduz o coeficiente de difusão do nitrogênio e aumenta a energia de ativação de difusão, reduzindo assim, a velocidade de difusão. Esta redução é proporcional à concentração do ligante.

Em outro trabalho, Prokoshkin e outros [38] pesquisaram o efeito da temperatura e tempo de nitretação na microestrutura, composição das fases e dureza de ligas binárias de Nb-Ti. Além disto, observaram o efeito do titânio na difusão do nitrogênio em Nb.

As condições de trabalho e as ligas são as mesmas do trabalho anterior [37]. Os resultados apresentados são, também, os mesmos do trabalho anterior, mas com algumas observações adicionais:

(a) Um gráfico da espessura da zona de difusão em função da concentração de Ti, mostra como ela diminui com o aumento do Ti. Novamente é justificado este comportamento com o fato da maior reatividade do titânio do que o nióbio com nitrogênio.

(b) Aqui também são mostrados os coeficientes de difusão, na

solução sólida, e energias de ativação para as ligas, em diferentes temperaturas. Para calcular os coeficientes de difusão, usando uma solução da 2ª lei de Fick, os autores usaram a aproximação de que a variação da dureza é proporcional à mudança na concentração de nitrogênio.

Fedirko & Pogrelyuk [39] estudaram a cinética de nitretação de ligas de Ti a 1173 K (900 C), com o objetivo de tentar determinar o papel do elemento ligante (agora o Nb) na nitretação de ligas de titânio industrial, em nitrogênio puro.

As ligas sofreram um polimento eletrônico e foram recozidas por 1,5h a 873 K em vácuo melhor que 10^{-5}Torr.

Foram feitas as seguintes observações:

(a) Sobre a superfície de todas as amostras foi observada uma densa camada dourada, caracterizando a fase TiN, que com o tempo de nitretação torna-se dourado-claro. Este comportamento varia entre as amostras.

(b) Os resultados de raios X confirmam a presença de TiN sobre a superfície das amostras (nitretadas de 25 a 100hs) e, também, de traços do nitreto de valência mais baixa Ti_2N. Outros nitretos não foram detectados.

(c) Com o aumento no tempo de nitretação, a microdureza superficial de todas as ligas aumenta, aproximadamente, de acordo com uma lei parabólica.

(d) A espessura da camada com microdureza aumentada (zona de difusão) é basicamente proporcional à raiz quadrada do tempo de nitretação.

(e) A mudança na microdureza das camadas superficiais pode estar associada à redistribuição dos nitretos durante a nitretação e a consequente variação na espessura das camadas dos nitretos (TiN e Ti_2N). Isto pode ser observado visualmente e por análise de raios X.

(f) Dados termogravimétricos confirmam a relação parabólica do processo de nitretação de titânio e suas ligas. Esta lei ocorre mais intensamente em ligas β e (α + β) do que em liga α.

(g) Quanto maior a quantidade de fase-β na liga, maior é o valor da constante parabólica da velocidade de nitretação.

II-3.5 Solubilidade entre Nitretos de Nb e Ti

Duwez & Odell [40] mostraram que os mononitretos de Zr, Nb, Ti e V , com estrutura do tipo NaCl, são solúveis entre si com exceção do ZrN - VN.

O sistema NbN - TiN foi sinterizado durante 04 horas a 2550 C até 50% de NbN, e durante 04 horas a 2775 C acima de 50% de NbN, em forno de grafite. Foi observada a presença de uma única fase, com parâmetro de rede variável seguindo aproximadamente a lei de Vegard. Os diagramas de raios X das soluções sólidas apresentavam picos muito finos com dubletos bem resolvidos.

A variação nos parâmetros de rede das fases em função da concentração do outro nitreto é mostrado na Figura II-7, onde observa-se a formação de uma contínua série de soluções sólidas. Estes resultados se mostraram exatamente similares aos obtidos para monocarbetos dos mesmos metais. Segundo os autores[40] estas solubilidades são controladas pela regra do fator de tamanho atômico.

O isomorfismo entre TiC e TiN favorece a existência de uma solução sólida contínua desses dois compostos[41].

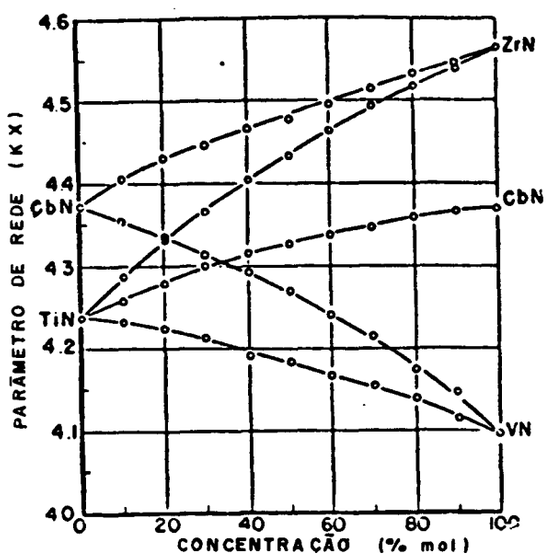


Figura II-7: Variação do parâmetro de rede em função da concentração de nitretos, para soluções sólidas de diferentes pares de nitretos[40].

CINÉTICA E MECANISMO DE REAÇÃO ENTRE GASES E METAIS

III - CINÉTICA E MECANISMOS DE REAÇÃO ENTRE GASES E METAIS

III-1 Introdução[2]

A termodinâmica química permite prever se numa mistura entre diferentes componentes, sob determinadas condições de composição, pressão e temperatura, poderão ou não ocorrer reações. Ela fornece a direção da reação e dá informação, pela aplicação da lei da ação das massas, sobre as concentrações dos componentes da reação no estado de equilíbrio. Entretanto a termodinâmica não contém o conceito de tempo e, portanto, ela não pode predizer, de modo algum, se o equilíbrio termodinâmico será atingido num tempo finito. Além disto, para a termodinâmica, o caminho pelo qual se atinge o equilíbrio não tem nenhum significado, importando apenas os estados inicial e final. A cinética de reação química vem assim, complementar a termodinâmica química, no sentido de permitir afirmações sobre a velocidade da reação e sobre o caminho da reação, isto é, sobre o mecanismo de reação.

Em muitos casos, os resultados experimentais são expressos na forma de equações de velocidade (equações diferenciais) e leis temporais (concentração em função do tempo). Com isso, pode-se calcular o tempo necessário para que um sistema em reação, sob condições especialmente escolhidas, saia de um estado definido e atinja um outro dado estado.

A análise de resultados de cinética pode contribuir para o esclarecimento de mecanismos de reação e para a confirmação de etapas determinadoras da velocidade de reação. Este esclarecimento dos mecanismos, que só pode ser efetivado com a utilização de informações adicionais sobre a reação obervada, é o objetivo principal do estudo da cinética de reações.

A equação de conversão estequiométrica de uma reação não indica absolutamente nada sobre a evolução molecular, em quase todos os casos de reações químicas. Assim, em geral, não é possível dar informações quantitativas sobre as equações de velocidade e leis temporais de reações químicas. A equação de velocidade resulta muito mais, em geral, da interpretação de uma série de estágios de reação. Além disso, deve-se considerar que

substâncias, as quais não aparecem na equação de reação (por exemplo: catalizadores e impurezas), podem influenciar de maneira decisiva a velocidade de reação.

III-2 Interação Metal-Gás

As interações de metais com elementos da atmosfera gasosa vizinha são processos importantes em muitos campos da metalurgia e ciência dos materiais[4]. Elas desempenham um papel importante na redução de muitos metais, a partir de seus minérios, na purificação, na manufatura e aplicação dos metais. Elas são também responsáveis por muitas mudanças, desejadas e indesejadas, de propriedades físicas, químicas e mecânicas de materiais metálicos. Os elementos hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e carbono, são de interesse específico, uma vez que eles podem estar presentes em fases condensadas como componentes de compostos ou como átomos dissolvidos intersticialmente.

Fromm e Hörz[4], em seu artigo de revisão sobre a presença destes elementos nos metais, apresentam os principais problemas do campo de Gases em Metais, com relação a estes quatro elementos, e apresentam, também, uma farta bibliografia sobre o assunto incluindo outros gases, como halogênios e gases nobres.

Na década de setenta, progresso notável foi obtido neste campo, promovido principalmente por técnicas experimentais aperfeiçoadas e por um aumento enorme de dados, que agora abrangem muitos dos mais importantes sistemas binários metal-gás[2,4,42].

Uma breve descrição dos processos fundamentais que governam o comportamento dos metais com relação aos gases, de suas interações e significados, será apresentada a seguir.

III - 3 Velocidade de Reação e Ordem de Reação[2]

As reações gás-metal são reações complexas (desenvolvem-se em várias etapas de reação); heterogêneas (os componentes da reação pertencem a diferentes fases); sua ordem de reação depende da equação de velocidade (geralmente é de segunda

ordem) e, são processos mistos de reações químicas e físicas.

Define-se a velocidade de reação pela variação temporal da concentração de uma das substâncias participantes da reação.

Os seguintes fatores podem determinar a velocidade de uma reação: (a) concentração dos participantes da reação, (b) temperatura e (c) concentração de outras substâncias que não tomam parte na equação de reação (catalizadores e impurezas, por exemplo). A relação funcional entre a velocidade de reação ($\mathcal{V}$) e estes fatores, será descrita pela equação de velocidade. Se ($\mathcal{V}$) depender somente das concentrações dos participantes da reação (C_i) e da temperatura (T), então a equação será escrita da seguinte forma:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}\,(C_A, C_B, C_C, C_D, \ldots, T), \qquad \text{(III-1)}$$

onde se introduzirá a variação temporal da concentração de um dos participantes e os (C_i) serão funções do tempo. Assim a equação da velocidade é uma equação diferencial. A forma desta equação não é decorrência da equação estequiométrica de reação. Ela é muito mais uma consequência do mecanismo de reação.

Numa equação simples de velocidade podem aparecer os seguintes parâmetros:

$$\mathcal{V} = k(T)\; C_A^{n_1} . C_B^{n_2} \ldots . \qquad \text{(III-2)}$$

Nesta equação, os expoentes (n_i) denominam-se "ordem da reação", com relação aos componentes da reação e, a soma deles ($n = n_1 + n_2 + \ldots$) é "ordem total de reação". Quando ($n = 1$) tem-se a reação e equação de primeira ordem, ($n = 2$) de segunda ordem, ($n = 3$) de terceira ordem.

III-3.1 Constante de Velocidade e Energia de Ativação[43]

A constante de velocidade k(T), introduzida como constante de proporcionalidade através da equação de velocidade (III-2), é numericamente igual à velocidade que resulta quando todas as substâncias iniciais apresentam concentração 1. Para uma

reação de primeira ordem, (k) tem a dimensão simples de recíproca do tempo, ou seja (s^{-1}).

Para uma reação elementar, k(T) depende da temperatura absoluta, em geral, segundo a equação de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_{exper}}{R\,T}\right), \qquad \text{(III-3)}$$

onde, (A) é uma constante, aproximadamente independente da temperatura, denominada de fator pré-exponencial ou fator de frequência; (E_{exper}) é a energia de ativação experimental ou empirica, a qual também é chamada de energia de ativação de Arrhenius e (R) é a constante universal dos gases.

A equação (III-3), para (R) igual à 1,9867 cal/mol K, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\log k(T) = \log A - \frac{E_{exper}}{4{,}574\ T} \qquad \text{(III-4)}$$

ou seja, o gráfico de log k(T) versus (1/T) resulta numa reta cuja inclinação fornece o valor da energia de ativação experimental, e o intercepto, no eixo y, é igual à log A.

III-4 Estado Quase Estacionário e Etapa Determinante da Velocidade[2]

As reações metal-gás são reações complexas que se compõem de várias reações elementares:

a) Reações em Série: Quando os produtos finais se formam a partir dos reagentes, através de uma série de etapas de reação, que se desenvolvem temporalmente uma após outra.

b) Reações Paralelas: Quando mais de um caminho de reação é possível, ou seja, quando diferentes reações parciais, independentes umas das outras, se desenvolvem simultaneamente gerando diferentes produtos finais.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO ... UFOSC

Além disso, cada etapa de reação pode ser reversível:

- reação em série: $A \rightarrow B \rightarrow C$

- reações paralelas: $A \left[\begin{array}{l} \rightarrow B \\ \rightarrow C \end{array} \right.$

- reações reversíveis: $A \leftrightarrow B$.

Conhecendo-se a equação de reação, pode-se estabelecer as equações de velocidade para as reações elementares, e as equações diferenciais associadas ao sistema. A integração destas equações diferenciais, para certas condições iniciais, fornecerá as leis temporais. Entretanto, para um mecanismo de reação, com reações em série de maiores ordens, são obtidas relações complicadas, de modo que, muitas vezes não é possível se obter uma solução fechada.

Por outro lado, constata-se que em muitas reações complexas, apesar do mecanismo complicado, podem-se associar equações de velocidade e leis temporais relativamente fáceis através de aproximações. Estas simplificações consistem nas aproximações:

a) do estado Quase Estacionário,

b) das Etapas de Reação Determinadoras da Velocidade.

Um estado quase estacionário é caracterizado pelo fato de que a variação da concentração de um produto intermediário, é desprezivelmente pequena em comparação com a variação da concentração dos produtos finais, assim como dos reagentes. Um estado deste tipo se estabelece após determinado tempo de reação, em especial, quando as substâncias intermediárias apresentam curto tempo de vida (por ex: espécies adsorvidas nas reações metal-gás) e ocorrem apenas em pequenas concentrações. Deve ser notado que isto não é um estado estacionário genuíno, uma vez que as concentrações dos reagentes variam.

Uma vez estabelecido o estado quase-estacionário com

reações parciais, em série, a velocidade de cada etapa passa a ser igual e, idêntica à velocidade global de transformação do reagente no produto. Assim, a informação "lenta" ou "rápida", em geral, não se relaciona com a velocidade das etapas individuais (moles transformados por unidade de tempo), mas sim, com a falta de disponibilidade de moléculas individuais nas diferentes etapas de reação.

Para reações parciais reversíveis ($\leftrightarrow$), frequentemente, a aplicação da aproximação da etapa determinante é, também, viável quando simultaneamente for pressuposto um estado quase-estacionário.

III-5 Etapas da Reação Metal-Gás[4]

Sob certas condições de temperatura e pressão, as reações de muitos metais com gases diatômicos A_2(H_2, N_2, O_2) resultam na dissolução reversível dos átomos de gás (A) no metal:

$$A_2\,(g) \leftrightarrow 2\,A(\text{no M}), \qquad \text{(III-5)}$$

onde, após um tempo suficientemente longo, um estado de equilíbrio da reação é obtido. Isto é verdade para alguns sistemas metal-oxigênio como Cu-O, Ag-O e Pd-O, para muitos sistemas com hidrogênio como Pd-H, Nb-H e Ta-H, e para muitos sistemas com nitrogênio como Fe-N, Nb-N, Ta-N, Mo-N e W-N. Em tais sistemas a reação reversível acima pode ser facilmente estudada sob uma ampla faixa de pressão.

A absorção do gás (A_2) pode principalmente ser subdividida nas seguintes etapas:

(I) Transporte das moléculas do gás na fase gasosa, para a superfície do metal, seguido por uma adsorção molecular (adsorção física) em baixas temperaturas.

$$A_2(g) \leftrightarrow A_2\ (\text{adsorção física})$$

(II) Dissociação das moléculas gasosas e adsorção dos átomos

de gás (adsorção química).

$$A_2 \text{ (adsorção física)} \leftrightarrows 2\ A \text{ (adsorção química)}$$

(III) Transferência de átomos do gás através da superfície do metal, superando a barreira de potencial da mesma.

$$A \text{ (adsorção química)} \leftrightarrows A \text{ (no metal)} = A \text{ (no M)}$$

(IV) Difusão dos átomos na rede do metal.

Na reação de desgasificação, as mesmas etapas ocorrem na sequência inversa, de acordo com as equações acima.

As etapas da reação metal-gás estão esquematizadas na Figura III-1.

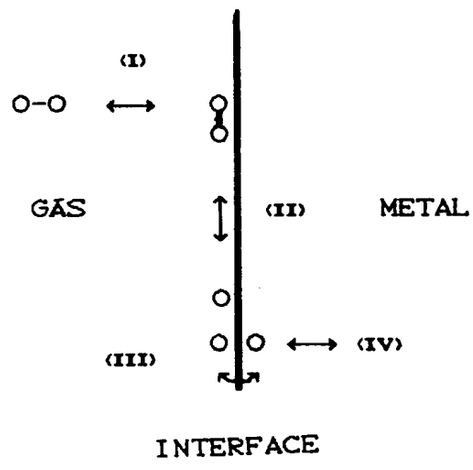


Figura III-1: Mecanismo de reação nas interações metal-gás[4]

III-5.1 Difusão[4]

A difusão de átomos de gás e carbono em metais é, frequentemente, a etapa determinadora da velocidade de reação, de absorção e liberação de não metais. Isto é especialmente verdade para pedaços de metal espesso e em baixa temperatura.

A difusão pode ser substitucional ou intersticial. Na solução sólida substitucional, os átomos movem-se através do mecanismo de troca com vacâncias. Na difusão intersticial, os átomos de soluto saltam de uma posição intersticial para outra vizinha, sendo esta portanto mais simples, já que não necessita da presença de vacâncias para sua ocorrência.

A expressão que descreve a difusão intersticial é dada por:

$$D = \alpha\, a^2 p\, \nu \exp\left[- \frac{\Delta G}{RT} \right], \qquad \text{(III-6)}$$

onde, (α) é um fator de geometria que depende do cristal, (a) é o parâmetro de rede do cristal, (p) é o número de posições intersticiais equivalentes mais próximas, (ν) é a frequêcia de vibração de um átomo de soluto no sítio intersticial, (ΔG) é a energia livre de movimento por mol, necessária para os átomos de soluto se soltarem entre as posições intersticiais. A variação na energia livre pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta G = Q_m - T\Delta S_m \qquad \text{(III-7)}$$

e assim a equação III-6, torna-se:

$$D = \alpha\, a^2 p\, \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(- \frac{Q_m}{RT}\right) \qquad \text{(III-8)}$$

onde ΔS_m é a variação na entropia da rede (por mol de átomos de soluto) e (Q_m) é o calor (por mol de átomos de soluto) associado com a condução de átomos de soluto ao ponto de sela durante o salto entre posições intersticiais.

O coeficiente de difusão intersticial (D) do soluto pode ser obtido empiricamente através de uma equação do tipo:

$$D = D_o \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right], \qquad \text{(III-9)}$$

sendo (D_o) uma constante conhecida como fator de frequência e (Q) é a energia de ativação experimental para a difusão do soluto. Dados experimentais podem ser obtidos no Physics Data[42].

Comparando-se a equação III-9 com a expressão teórica (III-8), obtém-se:

$$Q = Q_m \qquad \text{(III-10)}$$

$$D_o = \alpha\, a^2 p\, \nu \exp\left[\frac{\Delta S_m}{R}\right]. \qquad \text{(III-11)}$$

Do ponto de vista macroscópico, o coeficiente de difusão (D) do soluto é o coeficiente de proporcionalidade entre o fluxo (J) do soluto e o gradiente de concentração ($\delta C/\delta x$) do soluto, que é a primeira lei de Fick:

$$J = -D\,\frac{\delta C}{\delta x}. \qquad \text{(III-12)}$$

Do ponto de vista atomístico, a difusão é o resultado de saltos elementares de sítio para sítio, dentro do cristal, dos átomos de soluto.

Para processos em regime não estacionário (o gradiente de concentração variando com o tempo), utiliza-se uma segunda equação diferencial que considera a conservação da matéria em todo o volume, além de relacionar a variação da concentração com o tempo. Esta equação, conhecida como segunda lei de Fick, é dada pela expressão:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x}\left(D\,\frac{\delta C}{\delta x}\right) = D\,\frac{\delta^2 C}{\delta x^2}, \qquad \text{(III-13)}$$

para (D) constante, cuja solução $C(x,t)$ dependerá das condições iniciais e das condições de contorno impostas pelo problema a ser resolvido.

A solução da segunda lei de Fick para difusão em placas (fios e esferas) mostra que o tempo (t) necessário para alcançar uma distribuição de concentração homogênea numa amostra, que

corresponda ao valor de equilíbrio na superfície, é aproximadamente igual a:

$$t \approx \frac{L^2}{D}, \qquad \text{(III-14)}$$

onde (L) é a meia espessura da placa (raio do fio ou esfera), e (D) é o coeficiente de difusão.

A concentração média ($\bar{C}$) de uma espécie, é aumentada (ou diminuída) proporcionalmente a ($t^{1/2}$) durante o estágio inicial da reação de absorção (ou liberação) de gás controlado pela difusão.

III-6 Mudanças de Propriedades[2,4]

As propriedades dos metais e ligas podem ser alteradas consideravelmente pela adição de gases e carbono. A intensidade destas variações depende do tipo e da quantidade de não metais. Também o estado no qual o metalóide em consideração se encontra (intersticial, substitucional ou como parte de compostos) determinará esta intensidade. O hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio aparecem como átomos dissolvidos intersticialmente numa solução sólida do metal, ou como componentes em camadas de compostos sobre a superfície do metal ou em precipitados no interior do metal.

A introdução de átomos de gás num metal ou liga pode melhorar uma determinada propriedade: resistência ao desgaste através de uma nitretação, carbonetação ou carbonitretação, além do significado do carbono e nitrogênio para os aços. No entanto, a dissolução incontrolada de hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio nos metais, pode piorar consideravelmente as suas propriedades e sob condições desfavoráveis causar uma total fragilização dos metais. A formação de espessas camadas, sobre a superfície metálica, prejudica as propriedades mecânicas, da mesma forma que a dissolução incontrolada de gases pode levar à destruição do material. Precipitações também podem influenciar de modo desfavorável as propriedades mecânicas (morfologia das

partículas, precipitação em contornos de grão) levando o material à fratura. Porém, quando controlada, a precipitação pode ser favorável (endurecimento por precipitação).

Do ponto de vista experimental, é mais conhecido o comportamento de não metais dissolvidos em metais dos grupos IV-A (Ti, Zr e Hf) e V-A (V, Nb e Ta) da tabela periódica, por estes apresentarem uma capacidade relativamente grande de dissolução de gases e carbono.

No presente,somente poucos fenômenos no campo das mudanças de propriedades de metais e ligas, causadas por gases, ou carbono, dissolvidos intersticialmente, podem ser descritos por modelos atomísticos em uma forma uniforme e consistente tal como, os efeitos Snoeck e Gorsky. O endurecimento por solução sólida , as mudanças nas propriedades elétricas e magnéticas apresentam ainda dificuldades de interpretação.

III-7 Formação de Compostos[4]

Compostos como óxidos ou nitretos podem ser formados em um sistema gás-metal por diferentes mecanismos. Se metais ou ligas são recozidos em uma atmosfera gasosa, compostos podem crescer sobre a superfície do metal ou precipitar em seu interior ou em contornos de grãos.

Sob determinadas condições, as reações de metais com gases levam, logo após curtos tempos de reação, predominantemente à formação de compostos na superfície metálica. Assim o metal na presença de gases diatômicos (O_2, N_2, H_2, Cl_2, Br_2) será coberto por uma camada do produto $M_{\bullet}G_x$.

Na formação destas camadas, fala-se em camadas delgadas (finas) e em camadas espessas. Esta divisão se origina da observação dos processos de oxidação e está associada à ocorrência de diferentes mecanismos de reação.

No aparecimento de camadas compactas e de forte adesão, ambos os reagentes ficarão separados um do outro. A reação só continuará, então, se no mínimo um dos dois reagentes se difundir em direção ao outro, através da camada. A consequência disto é que, em muitos casos, o desenrolar da reação não será mais

determinado efetivamente pela reação química, mas sim, pelos processos de transporte. Então no caso de composto superficial aderente e compacto, a velocidade de reação depende da difusão dos átomos do não metal através do composto e o ganho de peso obedece uma lei temporal parabólica.

O processo de transporte, baseado no modelo da camada compacta, pode ocorrer de duas formas principais:

a) Através de uma vacância catiônica na rede cristalina do óxido, os íons metálicos se difundem para o limite da fase óxido/gás e lá reagem com o oxigênio para formar M•O;

b) através de uma vacância aniônica na rede cristalina do óxido, os íons de oxigênio difundem-se para a interface metal/óxido e lá formam M•O.

Em ambos os casos está sempre ocorrendo, paralelamente, o transporte de elétrons através da camada. Então as características de condução da camada tem papel relevante, assim como o aparecimento de cargas espaciais e campos elétricos, os quais condicionarão o processo de transporte.

De acordo com o mecanismo de reação podem-se obter, correspondentemente, diferentes leis temporais empíricas para a formação de compostos[2,4]:

a) Logarítimica: $\Delta m = k_{log} \log (t)$ (III-15)

b) Logarítimica inversa: $\frac{1}{\Delta m} = C - k_{li} \log (t)$ (III-16)

c) Linear: $\Delta m = k_l \, t$ (III-17)

d) Parabólica: $(\Delta m)^2 = k_p t$ (III-18)

e) Cúbica: $(\Delta m)^3 = k_c t$, (III-19)

onde (Δm) simboliza o aumento de peso no metal por unidade de superfície, (t) é o tempo de reação; k_{log}, k_{li}, k_l, k_p e k_c são as

constantes de velocidade e (C) é uma constante.

A lei temporal parabólica, para a formação de camadas, foi derivada por C. Wagner[44], e ela vale em primeiro lugar para a oxidação.

É possível a formação de um composto no interior de uma liga binária. Tendo-se uma liga A-B e podendo-se formar apenas os dois compostos metal-gás (AG) e (BG), é de se esperar tal ocorrência quando os seguintes requisitos forem satisfeitos:

a) Existência de uma considerável solubilidade do gás (G) no cristal misto A-B,

b) O composto BG tem uma entalpia livre de formação muito mais negativa do que o composto (AG), ou seja, $|\Delta G^{o}_{BG}| \gg |\Delta G^{o}_{AG}|$; assim o elemento (B) é essencialmente menos nobre do que (A).

c) A mobilidade dos átomos do gás dissolvido (G) é essencialmente maior do que aquela do componente menos nobre (B).

d) O componente menos nobre (B), ou seja, mais reativo, existe em concentração relativamente menor.

Assim, o gás se difundirá para dentro do cristal misto e reagirá lá, com o elemento de liga menos nobre, formando partículas do composto. Deste modo, dependendo do gás, ocorrerá a oxidação interna, nitretação interna, etc..

A Figura III-2, é uma representação esquemática da concentração em função da espessura do composto.

Sendo ΔG^{o}_{BG} significativamente negativo, a concentração de (B) será desprezível na região ($0 < x < \xi$), onde o gás dissolvido se apresenta em excesso. Por outro lado, na região ($x > \xi$), a concentração de (G) é muito pequena.

A frente da área contendo precipitados do óxido cresce em muitos casos, de acordo com a lei de velocidade ($\mathcal{V} \propto t^{1/2}$), indicando então que a reação é controlada pela difusão de oxigênio. Processos similares de formação de compostos internos são observados, também, em ligas recozidas em atmosferas de H_2, N_2, NH_3 ou hidrocarbonetos.

Em geral, a solubilidade final de átomos dissolvidos diminui com a diminuição da temperatura e, portanto, precipitados podem se formar a partir da solução sólida durante o resfriamento, se a solubilidade final for excedida em temperaturas mais baixas.

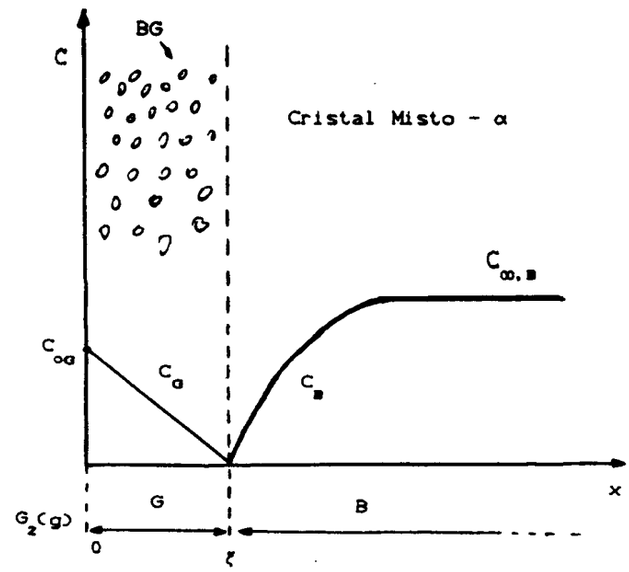


Figura III-2 Representação esquemática da concentração em função da espessura do composto[2].

III-8 Difusão com Formação de Camada Superficial de Espessura Crescente[45,46]

Uma descrição qualitativa do processo de difusão com formação de camadas será apresentada a seguir.

Considere um sistema binário do tipo titânio-nitrogênio, como mostrado na Figura III-3. Uma amostra contendo (c_i^β) do soluto, aquecida a uma temperatura (T), acima da linha que delimita as fases, consiste somente da fase β. O limite de solubilidade dessa fase é (c_o^β) de soluto e, quando a pressão externa do gás reagente é menor ou igual a pressão de equilíbrio com a fase saturada β, uma variação contínua do gradiente de concentração, da amostra em difusão, será obtida. Se, entretanto, a pressão do gás é maior que aquela de equilíbrio, a concentração superficial deve ser maior que a máxima solubilidade na fase β. A

formação de regiões heterogêneas necessárias para uma mudança contínua da concentração, é impossível termodinâmicamente. Portanto uma camada α começará a se formar tão logo a superfície fique saturada, contanto que a taxa de suprimento de soluto seja suficientemente alta. O soluto absorvido a partir de agora será distribuído em parte para suprir o crescimento interno da camada α e, em parte, para a difusão através da interface para o interior do núcleo β. Então, haverá descontinuidades na concentração de soluto na interface das fases formadas durante a difusão, como mostrado esquematicamente na Figura III-4.

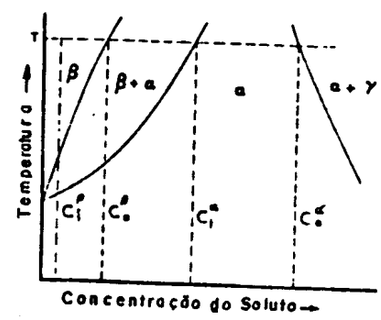


Figura III-3: Diagrama de equilíbrio de um sistema binário no qual pode ocorrer formação de camada superficial durante a reação de componentes puros[45,46].

As concentrações limite (c_o^α) e (c_i^β) são, provavelmente, dadas com uma razoável precisão pela solubilidade máxima na fase α e pelo conteúdo de soluto inicial, respectivamente. Portanto, ambas (c_i^α) e (c_o^β) são provavelmente maiores que os valores de equilíbrio, visto que um certo grau de supersaturação pode ser necessario de modo que a transformação tenha início.

Sendo a estrutura da fase α hexagonal compacta (para o Ti), enquanto a β é cúbica de corpo centrado (menor empacotamento), pode-se esperar que a difusão na última seja uma ou mais ordens de grandeza mais rápida do que na primeira. Se for considerado, entretanto, somente o caso da formação da camada α,

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

então o crescimento desta camada superficial deveria ser muito lento quando comparada com a taxa de penetração do soluto no núcleo β.

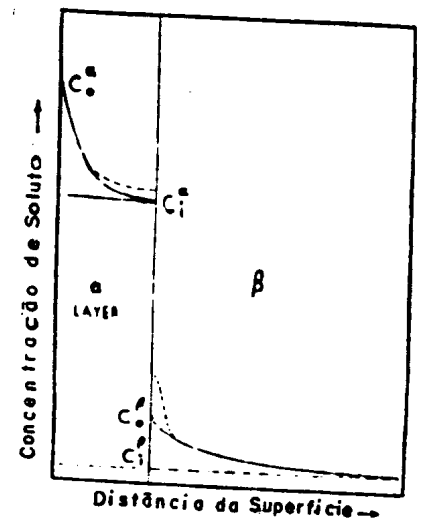


Figura III-4: Representação esquemática da distribuição da concentração de soluto nas fases α e β[45,46].

DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

IV - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

IV-1 Introdução

A difratometria de raios X [47,48,49] é tecnologicamente muito importante devido a sua aplicação na análise qualitativa e quantitativa de fases e, no controle de qualidade de produtos industriais. Ela possui, também, ampla aplicação dentro da física, no estudo de transições ordem-desordem e no estudo de imperfeições em cristais (falhas de empilhamento, tensões elásticas, tamanho de partículas, etc.). Além da física podem-se citar outros campos de sua aplicação: indústrias metalúrgica, química, cerâmica, cimento, vidro, mineração e prospecção, e em pesquisa, particularmente nas áreas relacionadas à ciência dos materiais. Nas últimas décadas, foi enorme o impacto da difratometria nas áreas de farmacologia e biologia molecular.

O valor da difratometria, em muitas aplicações, consiste na possibilidade de obtenção de uma porção significativa de um diagrama de difração em um curto espaço de tempo, além da facilidade de interpretação. Para uma medida precisa da intensidade dos feixes difratados, a difratometria utilizando o goniômetro excede os métodos fotográficos.

Os difratômetros são muito usados em análises químicas qualitativas e quantitativas. Eles são quase indispensáveis na análise de perfil de linha, tais como aqueles necessários nos estudos de defeitos em cristais, microtensões e tamanho de partículas. Eles são úteis na determinação de orientação preferencial e na análise de estruturas cristalinas, particularmente quando dados precisos de intensidades são exigidos. A capacidade do difratômetro em registrar a mudança de intensidade de uma linha de difração rapidamente, enquanto mudanças estão ocorrendo na amostra, é uma vantagem valiosa no acompanhamento das reações químicas e mudanças de fase em função do tempo.

Em altas temperaturas, ela possui a vantagem de poder acompanhar dinamicamente as transformações de fase , permitindo a obtenção da dependência da intensidade difratada, em função da

concentração a ser determinada. Com isto, é possível obter alguns parâmetros de cinética como a energia de ativação, coeficiente de expansão térmica, bem como, fazer levantamento de diagramas de fase . Também, podem-se obter informações sobre recristalização e recuperação, amplitudes de vibração térmica, fases em equilíbrio e grau de ordem de arranjos atômicos em fases existentes somente em alta temperatura. Existe uma vasta literatura[47-50] sobre difratometria de raios X aplicada ao estudo de materiais. O resumo apresentado a seguir foi retirado das referências citadas acima.

IV-2 - Preparação de Amostras

Na preparação de amostras[49], atenção deve ser dada ao tamanho de partícula, espessura da amostra, orientação preferencial, deformação (à frio, à quente), e à superfície da amostra.

A orientação preferencial das partículas alterará as intensidades relativas das reflexões e deve ser evitada tanto quanto possível. O tamanho de partícula deve ser pequeno, porém maior que 1000 Å , se precisão e reprodutibilidade nas medidas de intensidade são desejadas. Superfície plana é importante pois uma superfície irregular contribui para o alargamento e deslocamento dos picos.

Geralmente a espessura da amostra não precisa ser maior que 1mm, mas ela depende do coeficiente de absorção linear (μ), da densidade exata de uma partícula (ρ) e da densidade efetiva do pó compactado (ρ'). Para obter intensidade máxima, no ângulo de Bragg θ, de uma amostra plana, a espessura (t) deve satisfazer a relação[47-49]:

$$t \geq \frac{3,2\ \rho}{\mu\ \rho'}\ \text{sen}\ \theta. \qquad \text{(IV-1)}$$

Deformação a frio introduzida em materiais metálicos, por desbaste com lima, pode causar grande alargamento de picos. As deformações residuais deixadas em materiais frágeis devido a trituração e moagem são pequenas, mas não desprezíveis. Para

muitos estudos as deformações seriam removidas por um tratamento térmico (recozimento), o qual, para minimizar o tamanho efetivo final dos cristalitos, deve, geralmente, ser feito a uma temperatura que permita recuperar a agudeza do pico sem causar recristalização e crescimento de grão (se a amostra permite tal separação, da recuperação e recristalização). A possibilidade de que o recozimento possa causar outras mudanças na amostra devem sempre ser consideradas: pode ocorrer contaminação, volatização seletiva, solução ou precipitação de fases, etc..

IV-3 - Estrutura de Agregados Policristalinos

Metais e ligas são produzidos e usados na forma de agregados policristalinos[47], compostos de um grande número de cristais individuais, geralmente de tamanho microscópico. Devido à grande importância tecnológica de tais agregados, eles tem sido extensivamente estudados em muitas formas. Em tais estudos, as duas técnicas mais úteis são análise microscópica e difração de raios X, sendo que uma complementa a outra e ambas podem fornecer uma grande quantidade de informações sobre a estrutura de agregados.

As propriedades (mecânica, elétrica, química, etc.) de agregados, de uma única fase, são determinadas por dois fatores:

a) as propriedades do material monocristalino e,

b) a forma na qual tais monocristais se agregam para formar a massa do composto.

Por estrutura de um agregado entende-se: o tamanho relativo, qualidade e orientação dos grãos que o compõem. Se estes grãos são grandes ou pequenos, tensionados (deformados) ou não, orientados ao acaso ou em alguma forma particular, geralmente resultam em efeitos muito importantes sobre as propriedades do material.

Se o agregado contêm mais de uma fase, suas propriedades naturalmente dependem das características de cada fase, consideradas separadamente e, da forma como estas fases ocorrem no agregado. Tal material oferece largas possibilidades estruturais uma vez que, em geral, o tamanho, a qualidade e orientação dos

grãos de uma fase podem diferir daqueles da outra fase ou fases.

O tamanho dos grãos em um metal ou liga policristalina tem efeitos pronunciados sobre muitas de suas propriedades, sendo a mais conhecida o aumento na resistência e dureza que acompanha o decréscimo no tamanho de grão. A dependência das propriedades físicas com relação ao tamanho de grão torna a medida deste parâmetro uma característica de importância no controle de muitas operações na produção de metais.

IV-4 - Qualidade do Cristal

Quando um pedaço de metal policristalino é deformado plasticamente (por ex. por laminação)[47], ocorre escorregamento em cada grão que então muda sua forma, tornando-se comprido e plano na direção de laminação. A mudança na forma de qualquer grão é determinada não somente pelas forças aplicadas ao metal, mas também pelo fato de que cada grão mantém contato de sua superfície com todos os seus vizinhos. Por causa desta interação entre grãos, um único grão em uma massa policristalina não se deforma da mesma forma que um cristal isolado se deformaria se sujeito à mesma laminação. Como resultado desta limitação pelos seus vizinhos, um grão plasticamente deformado em um agregado sólido, geralmente, tem regiões de sua rede deformadas elasticamente ou, mais raramente, em um estado de tração ou compressão uniforme. O metal, então, contém "tensão residual" (também chamada de "tensão interna"). Tensões deste tipo são também chamadas de "microtensões" uma vez que elas variam de um grão para outro ou, de uma parte do grão para outra, em uma escala microscópica. Por outro lado, a tensão pode ser muito uniforme sobre longas distâncias e, então, é chamada de "macrotensão".

O efeito da deformação, uniforme e não uniforme, nas linhas de raios X é ilustrada na Figura IV-1. Em (a) tem-se um grão não deformado com espaçamento (d_o) e sua reflexão equivalente. Se o grão sofre uma deformação uniforme de modo que os espaçamentos (d) tornam-se maiores que (d_o), sua linha de difração sofrerá um desvio para ângulos menores sem qualquer outra alteração, como mostrado em (b). Em (c) o grão está curvado e a

deformação é não uniforme, na parte superior (tensionada) os planos excedem (d_o), na parte inferior (comprimida) os planos são menores que (d_o) e, em um ponto intermediário é igual a (d_o). Podemos imaginar este grão como sendo composto de um número de pequenas regiões, em cada uma das quais, o espaçamento interplanar (d) é substancialmente constante, mas diferente do espaçamento da região adjacente. Estas regiões produzem várias linhas de difração finas indicadas à direita, em (c), por linhas pontilhadas. A soma destas linhas finas, cada uma levemente deslocada da outra, é a linha alargada mostrada pela curva cheia e, naturalmente, só ela é observada experimentalmente.

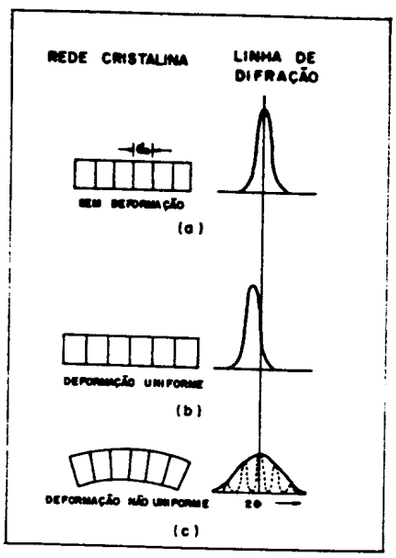


Figura IV-1. Efeito da deformação de rede sobre a largura e posição da linha de difração[47].

Quando um metal recozido é trabalhado à frio, suas linhas de difração tornam-se largas. Durante algum tempo existiu uma controvérsia sobre se o alargamento das linhas era devido à não uniformidade nas deformações ou se era devido ao pequeno tamanho dos grãos fragmentados durante o trabalho à frio. São três as causas de alargamento da linha: pequeno tamanho das partículas, deformação não uniforme e falhas de empilhamento. Estudos da forma

da linha mostraram que é impossível generalizar sobre as causas do alargamento da linha em metais e ligas trabalhados à frio. Em alguns materiais todas as três causas contribuem para o alargamento, em outros somente uma delas. Mas parece não existir material para o qual todo o alargamento observado possa ser atribuído ao pequeno tamanho das partículas.

A resolução de um dubleto Kα serve como referência para indicar se o material foi deformado à frio ou não. Quando o material está livre de deformação (por exemplo, recozido), além de finos, os dubletos Kα são bem separados.

Quando um metal ou liga é recozido, três processos, dependentes da temperatura, podem ocorrer: recuperação, recristalização e crescimento de grão. Em baixa temperatura, o recozimento provoca uma recuperação; em uma temperatura maior tem-se a recristalização e, em alta temperatura ocorre o crescimento de grão. Ou, ainda, em uma temperatura suficientemente alta, estes processos podem ocorrer consecutivamente no tempo. Durante a recuperação, a macro e a microtensão residual são ambas reduzidas em magnitude, mas a resistência e a dureza permanecem altas. Grande parte desse alívio de tensão, parece ser devido a poligonalização, que pode ocorrer em grãos individuais de um agregado como em um monocristal. Durante a recristalização, novos grãos são formados, a tensão residual é praticamente eliminada e a dureza e resistência decrescem quase que abruptamente.

Como o alargamento de linha é provocado, principalmente, pela deformação não uniforme, devido a microtensão residual, geralmente se acredita que as linhas largas de difração, características de metais trabalhados à frio, tornam-se parcialmente mais finas durante a recuperação.

IV-5 - Solução Sólida

Visto que a solubilidade sólida, em u'a maior ou menor extensão, é tão comum entre metais, vamos considerar como os vários tipos de soluções sólidas podem ser distinguidas experimentalmente[47]. Independente de sua extensão ou sua posição sobre o diagrama de fases, qualquer solução sólida, baseada

somente em suas características cristalográficas, pode ser classificada como uma dentre os seguintes tipos: a) intersticial, b) substitucional (desordenada ou ordenada).

Uma solução sólida intersticial de átomos (B) em átomos (A) será obtida somente quando o átomo (B) é tão pequeno, comparado com o átomo (A), que ele pode entrar nos interstícios da rede de (A) sem causar muita distorção. Como uma consequência, dentre as soluções sólidas intersticiais de alguma importância em metalurgia, estão aquelas formadas entre um metal e algum dos elementos , carbono, nitrogênio, hidrogênio e bóro, onde todos possuem átomos com diâmetro menor que 2 Å. A adição intersticial de (B) em (A) está sempre acompanhada por um aumento no volume da cela unitária. Se (A) é cúbico, então o parâmetro de rede (a) deve aumentar. Se (A) não é cúbico, então um parâmetro pode aumentar e outro diminuir, desde que estas mudanças resultem em um aumento no volume da cela. Então, em austenita, que é uma solução sólida intersticial de carbono em ferro-gama, cúbico de face centrada, a adição de carbono aumenta a aresta (a) da cela. Mas em martensita, uma solução sólida intersticial meta-estável de carbono em ferro-alfa, o parâmetro (c) da cela tetragonal de corpo centrado aumenta enquanto o parâmetro (a) diminui, quando carbono é adicionado.

A formação de uma solução sólida substitucional desorientada, de (B) em (A), pode ser acompanhada por um acréscimo ou um decréscimo no volume da cela, dependendo se o átomo (B) é maior ou menor que o átomo (A). Em soluções sólidas contínuas de sais iônicos, tais como KCl-KBr, o parâmetro de rede da solução é diretamente proporcional à porcentagem atômica presente de soluto. Esta relação, conhecida como lei de Vegard, não é estritamente obedecida por soluções sólidas metálicas.

Em muitas soluções sólidas substitucionais, os dois tipos de átomos (A) e (B) são arranjados mais ou menos ao acaso sobre os sítios atômicos da rede. Em soluções deste tipo, o efeito principal, devido a uma mudança de temperatura, é aumentar ou diminuir a amplitude da vibração térmica. Existem algumas soluções que possuem este tipo de estrutura somente em temperaturas elevadas. Quando estas soluções são resfriadas abaixo de uma certa temperatura crítica (T_c), os átomos (A) se ordenam

periodicamente sobre uma série de sítios atômicos e os átomos (B), da mesma forma, se ordenam sobre outra série. A solução assim ordenada possui super-estrutura[47]. Quando este arranjo periódico de átomos (A) e (B) persiste sobre distâncias muito grandes, no cristal, ele é conhecido como ordem de longo alcance. Se a solução ordenada é aquecida acima de (T_c), o arranjo atômico torna-se novamente aleatório e a solução é denominada desordenada.

A mudança no arranjo atômico que ocorre na ordenação produz mudanças em um grande número de propriedades físicas e químicas, e a existência de ordem pode ser deduzida a partir da análise de tais alterações. Contudo, a única evidência conclusiva, para uma transformação ordem-desordem, é um tipo particular de alteração que ocorre no diagrama de difração da substância (aparecem linhas de superestrutura, que são proibidas em condições normais).

IV-6 - Orientação Cristalográfica

Cada grão em um agregado policristalino normalmente tem uma orientação cristalográfica diferente daquela de seus vizinhos[47]. Consideradas como um todo, as orientações de todos os grãos podem estar distribuídas ao acaso em relação a algum referencial escolhido, ou podem tender a se agrupar, em maior ou menor grau, ao redor de uma ou mais orientações particulares, apresentando assim "orientação preferencial" ou "textura".

Orientação preferencial é uma condição muito comum. Entre metais e ligas ela é mais evidente em fios e placas. A orientação preferencial que é produzida por processos industriais (como por exemplo, trefilação de fios e laminação de placas) é chamada de "textura de deformação". Num agregado policristalino, ela resulta do movimento relativo dos grãos durante a deformação plástica, quando cada grão sofre escorregamento e rotação em uma forma complexa que é determinada pelas forças impostas e pelo escorregamento e rotação dos grãos adjacentes. O resultado é uma orientação preferencial, não randômica. Quando o metal trabalhado à frio, que apresenta uma textura de deformação, é recristalizado por recozimento, a nova estrutura de grão geralmente tem, também,

uma orientação preferencial muitas vezes diferente daquela do material trabalhado à frio. Esta é chamada de "textura de recristalização" ou "textura de recozimento". Ela é o resultado da influência que a textura da matriz trabalhada à frio tem sobre a nucleação e/ou sobre o crescimento dos novos grãos naquela matriz.

A orientação preferencial não está restrita a produtos metalúrgicos mas, também, ocorre em rochas, cerâmicas e, em fibras e placas de polímeros, naturais ou artificiais. Na verdade, orientação preferencial é geralmente a regra, e não a exceção, e a preparação de um agregado com orientação cristalina completamente ao acaso é uma questão difícil de resolver.

A importância industrial da orientação preferencial está no efeito, algumas vezes muito forte, que ela tem sobre todas as propriedades macroscópicas dos materiais. Dado o fato de que todos os monocristais são anisotrópicos, isto é, possuem diferentes propriedades em diferentes direções, segue que, um agregado tendo orientação preferencial deve, também, ter propriedades direcionais em um maior ou menor grau. Tais propriedades podem ou não ser benéficas, dependendo da aplicação do material.

Algum controle de textura é possível pela própria escolha dos parâmetros de produção, tais como, grau de deformação e temperatura de recozimento, mas os metalurgistas ainda não entendem bem a deformação de textura para produzir qualquer textura desejada em qualquer metal particular.

IV-6.1 - Orientação Preferencial Após Recozimento

A textura[49] pode ser o resultado de muitos processos inclusive, como já citado anteriormente, pode resultar do recozimento que é, em geral, usado para aliviar os materiais de tensão residual.

Muitas variáveis podem ter influência sobre a natureza da textura:

- composição da liga;
- tratamento térmico e mecânico anterior ao recozimento;
- as condições de recozimento(temperatura, atmosfera,..);
- os tamanhos de grão durante o tratamento mecânico e

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

térmico e;

- a presença de agentes de nucleação.

O desenvolvimento de uma textura de recozimento envolve vários mecanismos fundamentais. Uma textura de recozimento pode resultar: da recuperação sem recristalização (em cujo caso seria esperado que a textura anterior ao recozimento duplicasse), da recristalização primária, ou do crescimento de grão subsequente à recristalização. O crescimento de grão pode ser "normal" (contínuo) com a distribuição de tamanho de grão permanecendo normal por todo o processo, ou alguns poucos grãos podem crescer, tornando-se muito grandes, enquanto o restante permanece aproximadamente invariável até serem "devorados" pelos grandes. O último tipo de crescimento de grão tem sido chamado de "descontínuo", "anormal" ou "exagerado", e o processo tem sido, também, chamado de recristalização secundária. Ela ocorre quando crescimento normal de grãos é inibido por partículas de uma fase distribuída ou por uma textura fortemente desenvolvida. Em geral, uma textura de recozimento é o resultado da competição entre recuperação, recristalização primária e secundária, e algumas vezes mais que um destes processos influencia o resultado final.

Numa tentativa de entender a textura de recozimento, muita atenção tem sido dirigida no sentido de definir a natureza, localização e orientação dos núcleos dos grãos que estão recristalizando, e ao fator que governa seu crescimento dentro do material trabalhado à frio ou recuperado e, também, seu crescimento para dentro de outros grãos cristalizados, se isto ocorrer.

Com tantos fatores e suas interações sendo envolvidas em uma diferente extensão, em diferentes experimentos, não é surpreendente que interpretações alternativas tenham sido propostas por toda a história da pesquisa neste campo, e que aquelas teorias, frequentemente, se baseiem em considerações não provadas ou discutíveis, ou se apliquem somente sob condições estritamente limitadas.

IV-6.2 - Orientação de Precipitados

Quando numa solução sólida supersaturada precipita-se uma segunda fase, a última frequentemente toma a forma de placas finas as quais se encontram paralelas a certos planos cristalográficos da matriz com índices de Miller pequenos. O plano da matriz sobre o qual a placa precipitada se encontra é chamado de "plano de hábito" e seus índices sempre se referem à rede da matriz. Existe também uma relação de orientação definida entre a rede do precipitado e aquela da matriz. Ambos os efeitos resultam de uma tendência do arranjo atômico do precipitado se ajustar, tão aproximadamente quanto possível, ao arranjo atômico da matriz, na interface entre as duas. Por exemplo, precipitação de uma fase com estrutura (hc), de uma solução sólida (cfc), muitas vezes ocorre de tal forma que o plano basal (0001) do precipitado é paralelo a um plano (111) da matriz, desde que sobre ambos os planos, os átomos tenham um arranjo hexagonal.

A Figura IV-2, ilustra um caso hipotético da relação acima. Neste caso, o plano de hábito é $(1\bar{1}0)$ e a relação de rede é tal que o plano (010) do precipitado é paralelo ao plano $(1\bar{1}0)$ da matriz; a direção [100] do precipitado é paralela à direção [110] da matriz ou em notação reduzida:

$$(010)_p // (1\bar{1}0)_m \ , \ [100]_p // [110]_m$$

Se uma certa solução sólida tem um plano de hábito {hkl}, então o precipitado pode ocorrer sobre todos os planos da forma {hkl}. Então um grão pode conter séries de placas de precipitado tendo orientações muito diferentes.

IV-7 Análise Quantitativa

Em um diagrama de difração (difratograma) podem-se observar os picos característicos do material analisado, a radiação de fundo ou ruído (background), e a resolução dos dubletos K-alfa, representativa de boas condições experimentais e baixa velocidade de varredura[49]. Em difratogramas bem definidos

(amostras livres de tensões residuais), onde a largura a meia altura do pico difratado não sofre variação, a altura acima do ruído é algumas vezes assumida como sendo proporcional à intensidade integrada (área sob o pico). Entretanto a medida mais precisa da intensidade é a intensidade integrada. Para isto, a área sob um pico e acima do ruído deve ser avaliada.

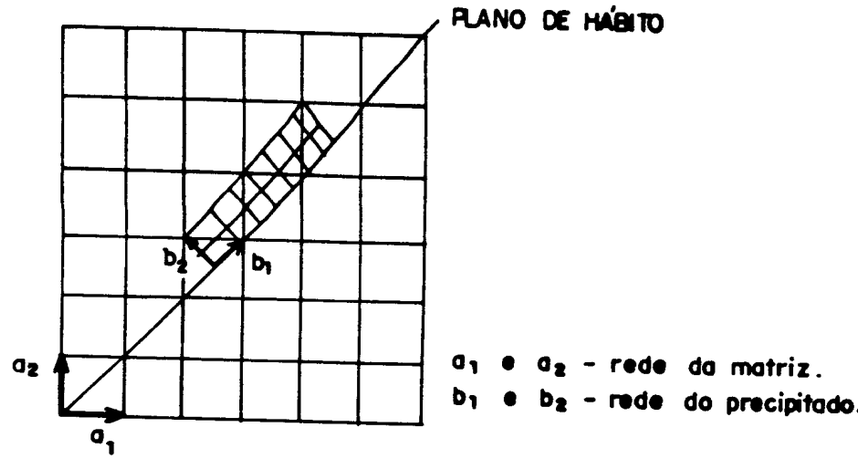


Figura IV-2: Caso hipotético da orientação dos planos (hkl) do precipitado sobre o plano de hábito da matriz.

Uma dada substância sempre produz um difratograma característico[47]. Este fato é a base para o método da análise química por difração. A análise qualitativa, para uma substância particular, é realizada através da identificação do difratograma daquela substância. A análise quantitativa é também possível de se fazer, porque as intensidades das linhas de difração de uma fase, em uma mistura de fases, dependem da concentração daquela fase na mistura. Uma vantagem particular da análise por difração de raios X é que ela identifica os compostos numa mistura e não os elementos que constituem estes compostos, como na análise química ordinária.

A análise por difração é, portanto, útil quando é necessário conhecer o estado de combinação química dos elementos envolvidos ou das fases particulares nas quais eles estão envolvidos.

A relação entre intensidade e concentração não é geralmente linear, devido ao fato de que a intensidade difratada depende marcadamente do coeficiente de absorção da mistura, que

varia com a concentração.

Existem seis fatores afetando a intensidade das linhas de difração em um difratograma de pó[47-50]:

a) Fator de Polarização = $0.5(1 + \cos^2 2\theta)$

b) Fator de Estrutura = $\sum_i f_n \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)] = F(hkl)$

c) Fator de Multiplicidade = n° inteiro associado a (hkl) = p

d) Fator de Lorentz = $1/(4 \operatorname{sen}^2\theta \cos\theta)$

e) Fator de Absorção = $1/2\mu$

f) Fator de temperatura = $\exp(-2M)$.

Em um trabalho de cinética, usando-se o difratômetro de raios X, onde se está interessado na variação, em função do tempo, da intensidade de cada reflexão individualmente (posição 2θ fixa), podem-se considerar todos estes fatores como sendo constantes.

Para determinar a relação entre intensidade difratada e concentração, deve-se considerar a equação básica para a intensidade difratada por uma amostra policristalina. A forma desta equação depende do tipo de aparelho usado. Para o difratômetro, a expressão exata para a intensidade difratada por uma amostra policristalina (de uma única fase, constituída por uma placa plana de espessura efetiva infinita, com grãos orientados totalmente ao acaso e, orientada no feixe de raios X de tal forma que o ângulo de incidência e de difração sejam iguais (geometria θ-2θ) e com o feixe incidente banhando completamente a amostra), é dada por:

$$I = K \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\operatorname{sen}^2\theta \cos\theta}\right)\right] \frac{e^{-2M}}{2\mu}, \qquad \text{(IV-2)}$$

onde (I) é a intensidade integrada por unidade de comprimento de linha de difração (joules/seg m), (K) é uma constante que depende da intensidade (I_o) do feixe incidente, da área da secção reta do feixe incidente, do comprimento de onda (λ) do feixe incidente, do raio do circulo do difratômetro, etc.., θ é o ângulo de Bragg e (μ) é o coeficiente de absorção linear (m^{-1}).

Ao analisar uma mistura de duas fases, alfa (α) e beta (β), e considerando-se uma reflexão particular da fase (α),

uma equação simplificada, para uma fase somente, pode ser escrita multiplicando-se a equação IV-2 por ($C\alpha$), a fração de volume da fase (α) na mistura,

$$I_{\alpha} = \frac{K_1 . C\alpha}{\mu m} . \qquad \text{(IV-3)}$$

Agora a intensidade ($I\alpha$) é a intensidade da reflexão escolhida da fase alfa. Neste caso o volume de (α), na mistura que difrata, é menor do que o volume da amostra se ela fosse (α) pura. (μm) é o coeficiente de absorção linear da mistura. Como na equação (IV-2) todos os fatores são constantes e independentes da concentração de alfa, exceto (μm), esta equação pode ser reescrita na forma da equação (IV-3). O valor de (K_1) é desconhecido porque (I_o) geralmente é desconhecido. Entretanto (K_1) será cancelado se for medida a razão de ($I\alpha$) pela intensidade de alguma reflexão padrão. A concentração de (α) pode ser determinada desta razão. Para a fase (β) tem-se a mesma equação com (K_2), ($C\beta$) e (μm), onde ($C\alpha + C\beta = 1$) e (μm) deve ser expresso da seguinte forma:

$$\frac{\mu m}{\rho m} = W\alpha \left(\frac{\mu\alpha}{\rho\alpha}\right) + W\beta \left(\frac{\mu\beta}{\rho\beta}\right) \qquad \text{(IV-4)}$$

onde (w) denota a fração peso e (ρ) a densidade de cada fase. Os coeficientes de absorção mássicos estão tabelados para todos os elementos na forma (μ/ρ)[47-51].

IV-8 Penetração e Absorção de Raios X

A penetração efetiva dos raios X não é calculada precisamente porque a intensidade do feixe incidente não desaparece repentinamente em uma dada profundidade do material estudado. O que acontece é um decréscimo exponencial com a distância abaixo da superfície da amostra. É possível obter um valor para a profundidade de penetração dos raios X que, embora não seja exato, é pelo menos útil na estimativa deste valor. A equação IV-5, dá a intensidade integrada difratada por uma fina camada (infinitesimal) localizada a uma profundidade (x) abaixo da superfície da amostra, Figura IV-3.

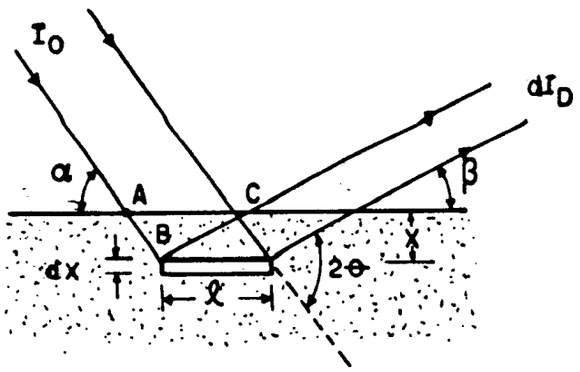


Figura IV-3: Difração por uma camada infinitesimal, abaixo da superfície, de uma placa plana.

$$dI_D = \frac{I_o ab}{\text{sen}\ \gamma} \exp\left[-\mu x \left(\frac{1}{\text{sen}\ \gamma} - \frac{1}{\text{sen}\ \beta}\right)\right] dx \qquad \text{(IV-5)}$$

onde (a) é a fração de volume da amostra contendo partículas com orientação correta para refletir o feixe incidente, (b) é a fração da energia incidente que é difratada por unidade de volume, (l) e (dx) são o comprimento e a espessura do elemento de volume. Para o difratômetro, $\gamma = \beta = \theta$, e a equação acima ficará da seguinte forma:

$$dI_D = \frac{I_o ab}{\text{sen}\ \theta} \exp\left[-2\mu x / \text{sen}\theta\right] dx \qquad \text{(IV-6)}$$

Esta expressão integrada sobre uma dada espessura de material, dá a intensidade integrada total difratada por aquela camada, em função dos termos constantes I_o, a e b, que não são conhecidos. Entretanto., estas constantes se cancelarão se a intensidade difratada pela camada for dividida pela intensidade integrada total, difratada por uma amostra de espessura infinita (Para muitos metais esta "espessura infinita" representa somente poucos milésimos de uma polegada). Chamando esta fração de G_x, então:

$$G_x = \frac{\int_0^x dI_D}{\int_0^\infty dI_D} = [\ 1 - e^{-2\mu x/\mathrm{sen}\theta}\ ] \qquad \text{(IV-7)}$$

Esta expressão permite calcular a fração G_x da intensidade difratada total devido a camada superficial de espessura (x). Se, arbitrariamente, for decidida que a contribuição desta camada superficial é de 95% (ou 99 ou 99,9%) do total e, que a contribuição devida ao material abaixo dela pode ser ignorada, então (x) é a profundidade efetiva de penetração dos raios X. Para esse G_x a informação registrada no diagrama de difração (ou, mais precisamente 95% dela) se refere à camada de espessura (x) e não ao material abaixo dela.

Portanto, para o difratômetro tem-se que:

$$G_x = [\ 1 - e^{-2\mu x/\mathrm{sen}\theta}\ ], \qquad \text{(IV-8)}$$

a qual mostra que a profundidade de penetração decresce quando θ decresce e, portanto, varia de uma linha de difração para outra.

Essa equação pode ser colocada em uma forma mais adequada:

$$\frac{2\ \mu x}{\mathrm{sen}\ \theta} = \ln\left(\frac{1}{1-G_x}\right) = K_x \qquad \text{(IV-9)}$$

$$x = \frac{K_x\ \ \mathrm{sen}\theta}{2\ \mu} \qquad \text{(IV-10)}$$

Para G_x igual a 95%, 99% e 99,9%, K_x vale, respectivamente, 3,00, 4,61 e 6,91.

Para maiores profundidades de penetração deve-se usar maiores θ e μ tão pequenos quanto possível, isto é, radiação de menor comprimento de onda.

O coeficiente de absorção linear (μ) depende da substância considerada, de sua densidade, e do comprimento de onda

da radiação utilizada. O coeficiente de absorção de massa (μ/ρ) é uma constante do material e independe do seu estado físico (sólido, líquido ou gás). Para uma mistura de elementos (ligas) o valor de (μ/ρ) é uma média ponderada dos (μ/ρ) de cada elemento da liga, equação IV-4.

EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

V - Equipamento e Procedimento Experimental

V-1 Preparação de Amostras

As amostras da liga de Nb-Ti com aproximadamente 50% em peso de titânio, foram produzidas pelo Programa de Desenvolvimento de Cabos Supercondutores no Brasil[52], iniciado em 1981, dirigido pela Fundação de Tecnologia Industrial - FTI, em Lorena - SP, com suporte científico da Universidade Estadual de Campinas - SP.

A liga Nb-Ti foi fundida a partir do Nb, obtido do minério extraído em Araxá - MG, pelo processo aluminotérmico e refinado em forno de feixe de elétrons[53-55], e de Ti importado da indústria Toho (Japão) com 99,8% de pureza. A fusão e o refino da liga[55] foram realizados num forno de feixe de elétrons, tipo ES 1/3/ 60 , 60 kW, da Leybold-Heraeus. A produção segue os seguintes passos:

a) preparação de fios de Nb-Ti com diâmetro de 1mm e 1,6mm, respectivamente;
b) dupla fusão por feixe de elétrons em vácuo, melhor que 10^{-4}Torr, entrando-se com excesso de 6% de Ti, já que existe perda da ordem de 3% em peso deste metal em cada fusão;
c) os lingotes obtidos, possuem diâmetro inicial de 38mm, reduzido a 18,5mm, após forjamento rotativo;
d) os lingotes assim obtidos foram submetidos a um tratamento térmico durante uma hora a 1170 K, em vácuo melhor que 10^{-4} Torr, e resfriados em água. Este resfriamento visa à homogeneização da fase-β, tornando possível a deformação à frio posterior, pois ocorre endurecimento da matriz;
e) os lingotes foram novamente deformados a frio por forjamento rotativo até o diâmetro de 12mm e 8mm e;
f) a recristalização foi feita durante 20 min a 1220 K , em vácuo melhor do que 10^{-4} Torr.

As amostras utilizadas apresentavam um diâmetro de aproximadamente 12mm. Para ser possível a análise no difratômetro

de raios X, as amostras foram laminadas à frio, no DEMa UFSCar, até atingirem a espessura de 0,6 e 1,2mm. As tiras obtidas foram cortadas em placas com tamanho aproximado de: 28 x 17 x 0,6 mm. Uma de suas faces foi lixada com lixas 180, 350, 400 e 600, respectivamente, de modo que uma face ficasse polida e plana.

A liga Nb-Ti produzida pela FTI apresenta baixos teores de gases intersticiais[52-56], condição necessária para a aplicação tecnológica deste material na indústria eletrônica, em tecnologia de reatores nucleares, etc. A Tabela V-1, apresenta a composição química da liga Nb-Ti produzida por diferentes indústrias[6].

Após recozimento (ver item V-2), as placas foram submetidas à análise de nitrogênio e oxigênio no Laboratório de Análise Química do DEMa-UFSCar. A técnica utilizada para medir o teor destes gases consistia na fusão em gás inerte (He), gás de arraste, e utilização de um analisador LECO, modelo TC-36, composto por um determinador modelo 784-100.

V-2 Recozimento das Amostras

Com o objetivo de aliviar as tensões, introduzidas pela laminação à frio, e homogeneizar a liga, as placas de Nb-Ti foram recozidas durante 12 horas a uma temperatura de aproximadamente 960 C (± 10) em vácuo melhor que 10^{-5}Torr. Todas as placas foram marcadas com números usando-se uma broca apropriada.

O sistema utilizado para o recozimento é mostrado na Figura V-1. O forno e o suporte de latão para acoplamento do tubo de quartzo, foram construídos na UFSCar. O sistema de vácuo utilizado foi fabricado pela Metal-Lux, São Paulo Brasil, modelo ML-Tandem 4, possui uma bomba mecânica, uma bomba difusora e um compressor. O vácuo é monitorado através de quatro sensores: o primeiro do tipo pirani na saida da bomba mecânica; dois sensores, um de baixo vácuo (pirani) e outro (penning) para vácuo melhor que 10^{-5}Torr, na cabeça da bomba difusora, e o último (pirani) no suporte de latão acima do tubo de quartzo .

Tabela V-1

Composição química de algumas ligas de NbTi[6].

Composição Química [ppm-p]	INDÚSTRIAS			
	FTI L013/85	KBI	TELEDYNE	MCA
Ta	< 500	415	1000	1000
W	---	100	----	----
Zr	---	10	----	----
Ti	44-53%	46,4%	(46,5 ± 1,5)%	(46,5 ± 2)%
Fe	67	150	200	125
Si	65	10	100	100
Ni	93	10	100	100
Mo	---	10	---	---
Cu	6	30	50	50
Mg	---	10	---	---
Cr	---	20	---	60
Al	29	10	100	100
Sn	---	25	---	---
Mn	---	10	---	---
Co	---	10	---	---
B	---	10	---	---
Ca	---	10	---	---
O_2	500	265	1000	652
N_2	126	10	150	150
C	44	45	100	200
H	---	5	50	35

Obs: L013/85 são as amostras analisadas no presente estudo.

Para o controle de temperatura foi utilizado um termopar de Cromel-Alumel (fora do tubo de quartzo), próximo à posição da amostra. Este mesmo termopar alimentava um controlador proporcional de temperatura, construído no Laboratório de Eletrônica do DEMa.

O forno estava fixado a um suporte com um sistema de roldanas e pesos, que permitia o seu movimento de modo a englobar

o tubo de quartzo. Com o tubo de quartzo dentro do forno, a temperatura diminuía de aproximadamente 30 C. Aumentando a temperatura de discriminação do controlador de temperatura, a temperatura desejada era atingida em aproximadamente 2 minutos.

Quando o tempo desejado de recozimento era atingido, o tubo de quartzo era retirado do forno e esperava-se o sistema esfriar para a retirada das placas.

Várias placas eram recozidas ao mesmo tempo. Para que elas não "grudassem" uma na outra, foi montado um suporte com fio Kanthal-A, Figura V-2, na forma de sanfona, de modo que uma placa não encostasse na outra durante os tratamentos térmicos.

V-3 Nitretação das Amostras

A mesma linha foi utilizada para as nitretações. Um cilindro de nitrogênio ultra-puro White Martins, foi conectado, através de um tubo de cobre e conexões de latão, à linha de gás. Através da válvula (2) o gás era injetado para dentro da câmara. As especificações do gás são apresentadas na Tabela V-2.

Antes do início da nitretação o sistema era submetido a sucessivas "purgas". Para que a amostra não sofresse contaminação por oxigênio, foi observado, que o vácuo obtido durante as "purgas" deve ser melhor que 7 militorr.

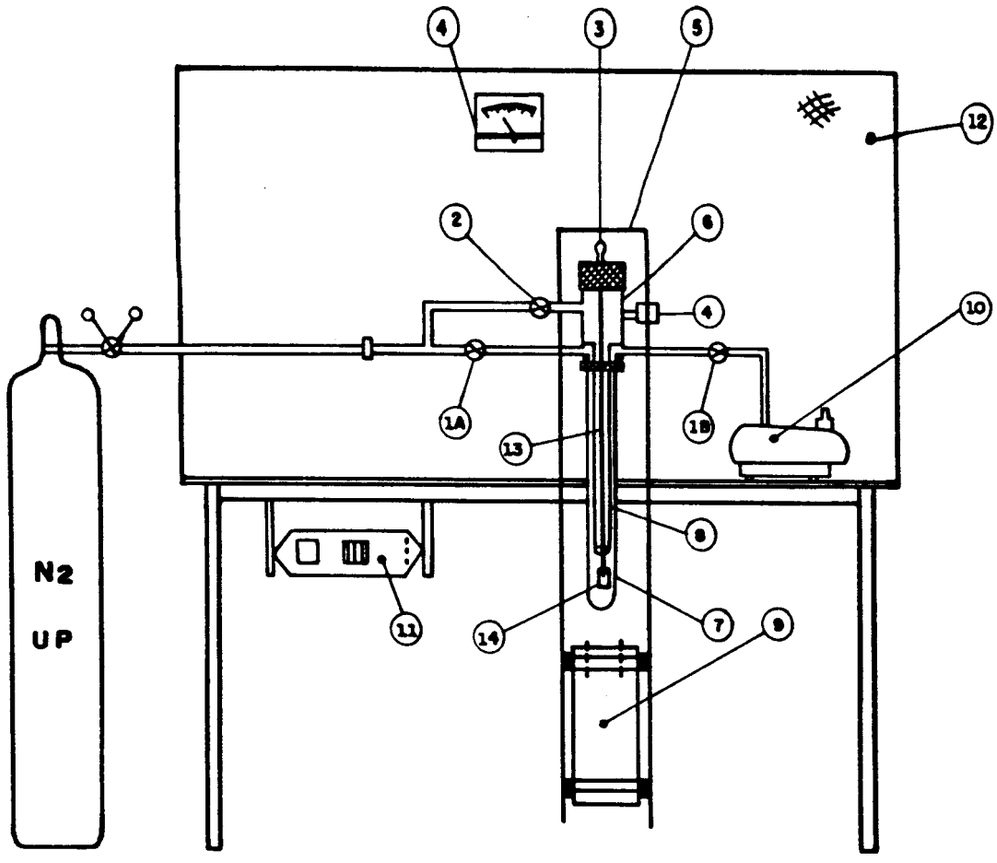
Após as "purgas", com a bomba em funcionamento, o gás era injetado dentro da câmara de nitretação. A válvula (1-B) era fechada e, quando a pressão, dentro da câmara de nitretação, era maior que 1 atmosfera a saída (1-B) era aberta. A ponta da mangueira de saída do gás era desconectada e colocada dentro de um becker de 1000 ml (borbulhador) cheio de água. A pressão dentro da câmara era mantida sempre maior que 1 atmosfera, de modo que um possível vazamento na linha ocorreria para fora.

Antes de atingir a amostra, o gás passa por um absorvedor de oxigênio (2), cavacos de Ti-puro. O gás entra pelo tubo de quartzo interno (1), figura V-2,passa pela amostra (4) e sobe pelas laterais desse tubo, saindo pela válvula ligada ao borbulhador.

Quando as condições de nitretação, pressão do gás e

SERVIÇO DE DIS... USP/SC

tempertura do forno, são obtidas o tubo de quartzo é introduzido dentro do forno. A temperatura do forno é controlada através de um termopar de cromel-alumel e, o controlador de temperatura (11).



1) Válvula para vácuo
2) Válvula tipo agulha
3) Entrada para a amostra
4) Sensor e indicador de vácuo
5) Suporte do sistema
6) Câmara de vácuo (em latão)
7) Câmara de reação (quartzo)
8) Tubo de quarzo interno
9) Forno resistivo (móvel)
10) Sistema de vácuo
11) Controlador de Temperatura
12) Painel de Fixação
13) Suporte da amostra (fio)
14) Amostra

Figura V-1: Sistema utilizado no recozimento e nitretação das amostras (placas) de NbTi.

O tempo de nitretação era cronometrado a partir do instante em que a temperatura atingia o valor desejado. Ao atingir o tempo desejado de nitretação o tubo era retirado de dentro do forno.

Mais de 50 placas foram preparadas. Várias delas foram perdidas devido à oxidação e outras, pela cor adquirida percebia-se a contaminação com oxigênio. As placas foram preparadas de duas formas diferentes: (a) colocava-se cinco placas dentro da câmara de reação, após cada tempo de nitretação, préviamente programado, uma era retirada e, (b) uma mesma placa sofria sucessivas nitretações e análise de raios X, em tempos préviamente definidos: 15, 30, 60, 120 e 180 min.

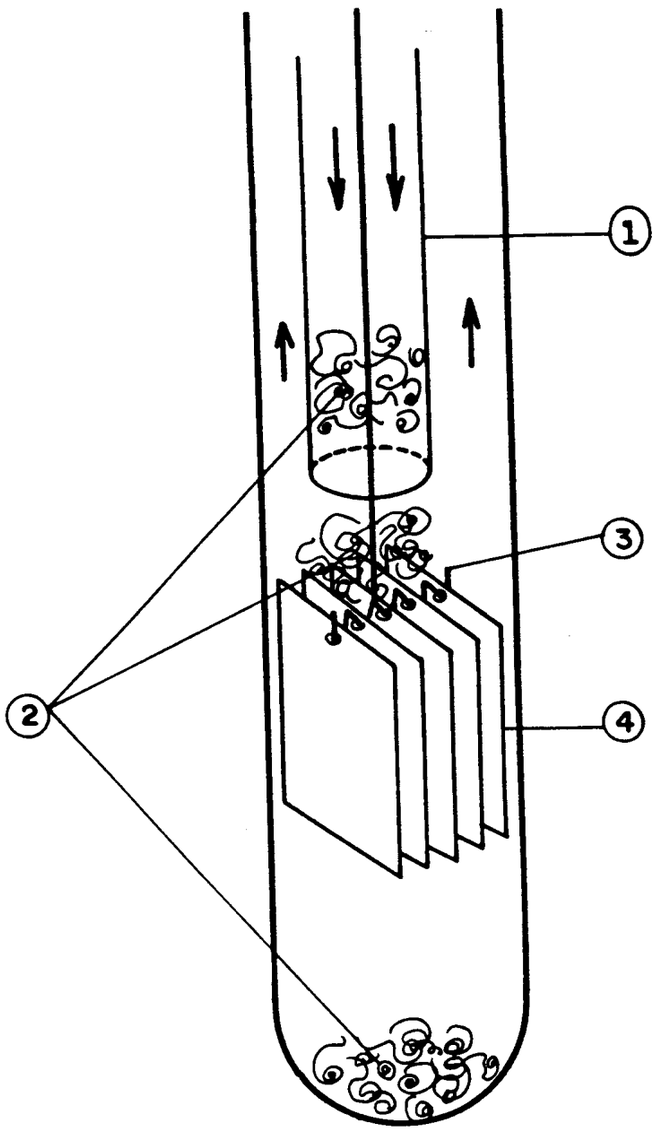
Devido às diferenças observadas nos difratogramas de raios X das placas nitretadas pelo primeiro método, foi adotado o segundo método. Estas diferenças foram geradas pelo tratamento térmico (crescimento de grãos, recristalização secundária).

Para retirar o oxigênio presente e, para que não ocorresse contaminação das amostras, cavacos de titânio puro foram colocados dentro do tubo de quartzo durante o recozimento e durante a nitretação. Pela cor do Ti-puro após a nitretação podia-se perceber qualitativamente quão boa a nitretação tinha ficado (o TiN é dourado).

Tabela V-2

Características do nitrogênio-UP (ultra-puro), fornecidas pelo fabricante[57].

Pureza Mínima	99,999	%
Umidade Máxima	3	ppm
Oxigênio Máximo	1	ppm



1) Tubo de entrada do gás
2) Cavacos de titânio puro
3) Fio de kanthal-A
4) Placa de NbTi

Figura V-2: Posição da amostra dentro da câmara de reação.

A tabela V-3 apresenta as características de recozimento e nitretação das amostras consideradas nas discussões.

Tabela V-3

Características de recozimento e nitretação de todas as amostras.

Tempo (min)	Numeração das Placas										
15	31/27	26	07	23	35	13	40/28	30	10	36	39/37
30	33/27	26	09	19	35	18	41/28	30	04	36	39/37
60	34/27	26	06	20	35	16	42/28	30	02	36	39/37
120	38/27	26	08	21	35	14	43/28	30	01	36	39/--
180	--/27	26	--	--	35	--	--/28	30	--	36	39/--
220	-----	--	05	22	--	17	-----	--	03	--	--/--
Temper. (C)	793	758	779	799	808	835	857	905	935	957	995

Obs: As temperatura e tempos dados acima são as condições de nitretação para cada placa.

Obs: Todas as placas foram recozidas a 960 C durante 12 hs, com exceção às placas de número: 31, 33, 34 e 38 (por 06 horas).

V-4 Difratometria de raios X

Foram utilizados dois tipos de difratômetro de raios X, para analisar as amostras: (a) difratômetro Philips do IFQSC e (b) difratômetros Carl Zeiss Jena (RDA), HZG4/B da UNESP-Prudente e HZG4/C do DEMa - UFSCar.

Nos dois casos foram utilizadas as mesmas condições de trabalho, embora em termos de intensidade difratada o Philips sejá mais intenso. Como o que será analisado é o comportamento das reflexões difratadas de uma amostra (ou várias) tratada à uma mesma temperatura, procurou-se fazer todos os difratogramas de uma

série de placas (mesma temperatura) com o mesmo aparelho.

A velocidade de varredura foi de 2°/minuto, o fundo de escala de 1×10^{3}cps, a constante de tempo 1., a potência de 1,2 kW (40 kV e 30 mA) no Zeiss e 1,0 kW no Philips (25 mA). Para se determinar a posição exata dos picos de nitretos usou-se a varredura passo a passo do difratômetro Zeiss, com tamanho de passo de $0{,}02^{\circ}/0{,}02^{\circ}$, 10 e 15 segundos de tempo de contagem por ponto.

Como os porta-amostras do difratômetro Zeiss são adequados para amostras na forma de pó, ou pequenas amostras, foi preciso montar um porta-amostras adequado para as placas.

Foram analisadas, sempre, a extremidade inferior (Figura V-2), do lado polido, de cada amostra.

As amostras 35, 28, 30, 36 e 39, nitretadas por 180min, também foram analisadas no difratômetro Rigaku, de anodo rotatório, do IFQSC.

V-5 Caracterização Metalográfica

As amostras submetidas à análise metalográfica foram obtidas, cortando-se tiras de aproximadamente 2mm de largura, das extremidades inferiores das placas nitretadas.

A preparação dessas amostras para análise metalográfica, consiste basicamente dos seguintes passos:

a) embutimento, em baquelite, das amostras previamente cortadas;

b) lixamento da superfície (secção reta das placas) das amostras em sequência de lixas com malha 280, 340, 400 e 600 mesch;

c) polimento em feltro com alumina de 1μ e $0{,}3\mu$;

d) ataque químico na superfície polida, para revelar a microestrutura, com solução de ácido lático, ácido fluorídrico e ácido nítrico na proporção 3 / 1 / 1, durante aproximadamente 40seg.

Foi utilizado um microscópio MO - 3, equipado com uma câmara Olympus PM - 6, objetivas M 10, 40 e 50, ocular WF 10x (com

escala micrométrica), para medir a espessura das camadas (1 unidade = 100 μm).

O tamanho dos grãos das placas recozidas foi determinado pelo método do intercepto linear (norma ASTM - Standart E - 112 - 63, American Standard Z309 - 19). Foi utilizado um aumento total de 400 vezes (objetiva M 40 e prisma 10x). Foram feitas 27 medidas (regiões diferentes da amostra) dos interceptos. O tamanho de grão médio é dado pela equação V-1.

$$\bar{l} = \frac{250 \text{ mm}}{Mg\ \bar{n}} ,$$

onde 250 mm é o perímetro do círculo utilizado, Mg é o aumento total na tela (400x) e $\bar{n}$ é o número médio de interceptos contados em cada observação (posições diferentes na amostra).

A seção reta da placa nitretada a 995 C (n° 39), por 180 min, foi analisada no Microscópio Eletrônico de Varredura do Depto. de Engenharia de Materiais da UNICAMP - Campinas. Foram tiradas fotografias das camadas formadas, para observar a morfologia das placas, e também, foi feita uma análise qualitativa (relativa) das concentrações de Nb e Ti analisando a radiação fluorescente emitida pela amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

VI - RESULTADOS E DISCUSSÃO

VI - 1 Caracterização da Liga Nb-Ti

As propriedades físicas e mecânicas, os dados de difração de raios X e o comportamento da liga durante a reação com gases dependem, fortemente, da composição química e do estado da liga após os tratamentos mecânico (laminação) e térmico (recozimento)[47-49]. Por esta razão foram feitas medidas de algumas grandezas físicas das amostras utilizadas para melhor caracterização do material. Outros dados foram retirados das especificações fornecidas pela FTI sobre o lote (L013/85) de amostras, e de uma Tese de Doutoramento[6] em que foram utilizadas amostras de mesma origem.

A Tabela VI-1 apresenta alguns dados [6] sobre a liga NbTi. Estes valores são compatíveis com os dados da literatura (ver também a Tabela V-1). Foi observado que o recozimento de 12 horas, a 960 C, provocou uma diminuição no teor de oxigênio e nitrogênio das placas, Tabela VI-2. O parâmetro de rede encontrado (3,286 Å) equivale ao parâmetro para a liga Nb-Ti com aproximadamente 43% atômico de Nb[8].

Tabela VI-1
Características da liga NbTi

	Florêncio[6]	FTI	Este Trabalho*
Teor de N_2	149 ppm-p	82 ppm-p	27 ppm-p
Teor de O_2	480 "	652 "	93 "
Densidade(g/cm^3)	6,15 g/cm^3	----------	--------
Titânio (% Peso)	45,1 % - p.	40 % - p.	--------
Dureza (Hv 5)	(160 ± 12) kgf/mm^2	----------	--------
Par.de Rede (Å)	3,291 ± 0,005	----------	3,286 ± 0,004

(*) Amostras recozidas por 12 horas a 960 C.

VI - 2 Tratamento Térmico

As amostras foram fornecidas pela FTI na forma de barras com 12mm de diâmetro. Estas barras foram laminadas a frio e posteriormente recozidas. A Tabela VI-3 resume as condições destes tratamentos.

Tabela VI-2

Análise de gases adsorvidos na liga NbTi, após recozimento (12 hs)

Oxigênio	93 ppm
Nitrogênio	27 ppm

Tabela VI-3

Laminação e Recozimento das Amostras

Diâmetro Inicial da Barra	12mm
Espessura Final das Placas	0,6 e 1,2mm
Deformação (redução de área)	90% e 81%
Temperatura de Recozimento	(960 ± 10)°C
Tempo de Recozimento	12hs
Pressão do Sistema	melhor que 10^{-5}Torr

As placas foram recozidas com o objetivo de aliviar as tensões internas introduzidas pela laminação e, também, homogeneizar a liga, já que estas são originalmente heterogêneas quimicamente e isto afetaria a morfologia da nitretação.

Os efeitos obtidos nas amostras devido a laminação e ao recozimento, são constatados nos difratogramas de raios X das placas, laminadas (longitudinalmente e longitudinal + transversalmente) e recozidas por 06 horas e por 12 horas, Figura VI-1A e B.

As alterações observadas nas larguras e alturas das reflexões de um difratograma para outro, caracterizam muito bem

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

a orientação preferencial dos grãos, chamada de textura de deformação., além do alargamento das reflexões caracterizando a tensão interna devido a deformação mecânica do metal.

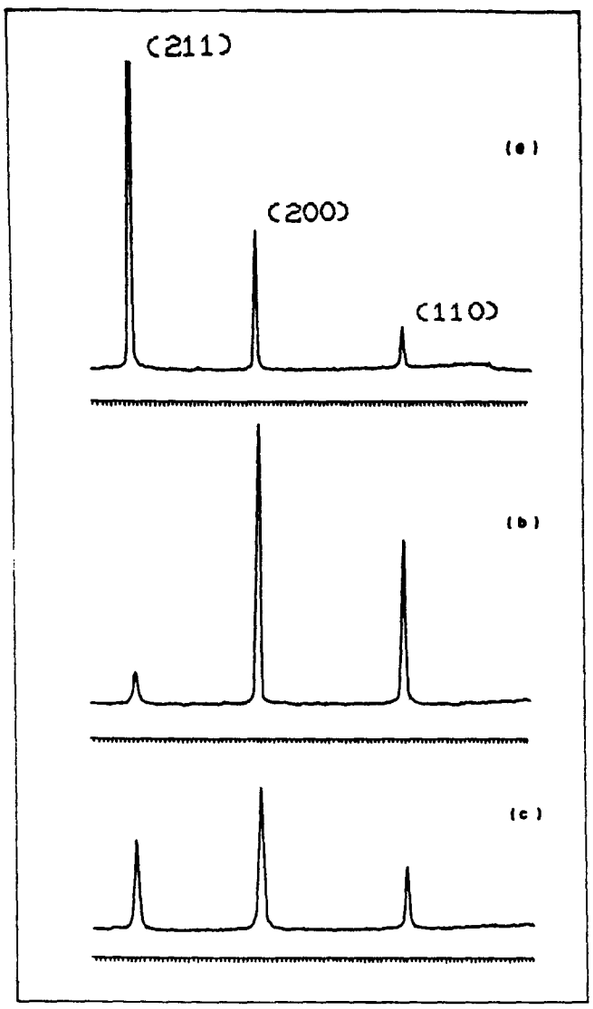


Figura VI-1A: Efeito da laminação: difratogramas de raios X das placas de NbTi, laminada e recozida 6h (a), laminada longitudinal e transversalmente (b) e, laminada longitudinalmente (c).

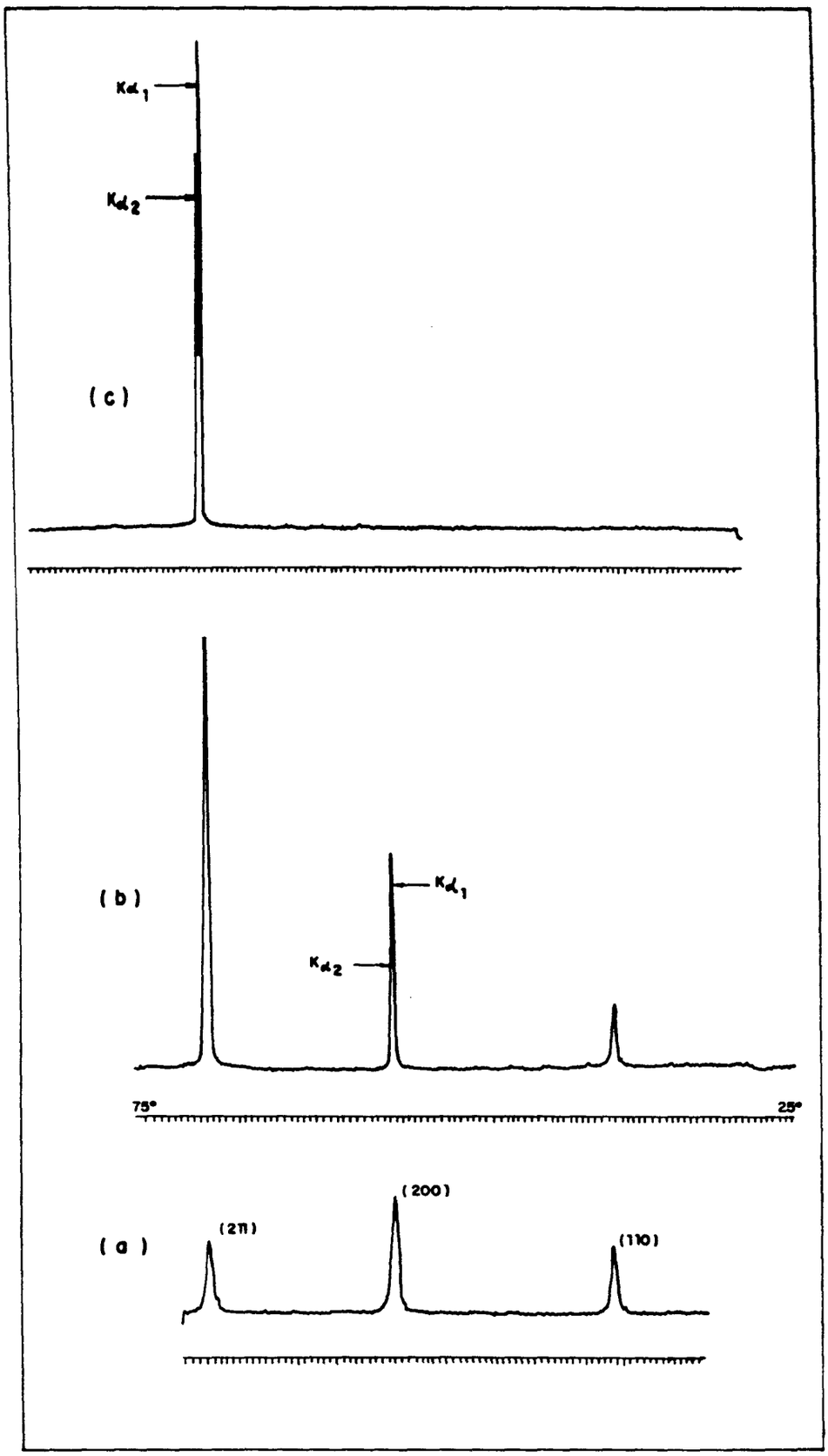


Figura VI-1B: Efeito do recozimento: difratogramas das placas de NbTi, somente laminada (a), recozida por 6 horas (b) e recozida por 12 horas (c), ambas a 960 C.

As amostras recozidas caracterizam o efeito térmico sobre a deformação, ou seja, o alívio das tensões internas e a recristalização, o que provoca um afinamento das reflexões (recozimento por 08 horas) e o texturamento pela recristalização secundária, bem pronunciado na amostra recozida por 12 horas. A resolução no dubleto $k\alpha_1$- $k\alpha_2$ da radiação do cobre também é uma evidência do efeito de alívio de tensões. A recristalização secundária dessas placas provocou um crescimento anormal dos grãos, com planos (211) paralelos à superfície da placa, o que provocou o desaparecimento das reflexões que caracterizam os grãos com orientação (110) e (200).

Os grãos muito grandes provocaram uma reprodutibilidade pobre das intensidades nos difratogramas quando as amostras eram mudadas de posição no porta-amostra do difratômetro. Este efeito pode ser observado, principalmente com relação aos picos da matriz, nos três difratogramas mostrados na Figura VI-2, obtidos sob as mesmas condições de difração. Para minimizar este problema, as placas foram marcadas antes de serem analisadas no difratômetro Philips e foi montado um porta-amostra especial para o difratômetro Zeiss, de modo que a área iluminada pelos raios X fosse sempre a mesma. O efeito dos grãos muito grandes também foi observado ao se utilizar o porta-amostra giratório (58 rotações por minuto).

Segundo informações recebidas durante visita a FTI, para aliviar as tensões ou provocar somente uma recuperação das amostras laminadas, o tratamento térmico deveria ter sido realizado em tempos e temperaturas menores que 12 hs e 960 C. Como a quantidade de energia acumulada durante a deformação foi muito grande e, esta energia seria utilizada para mover as linhas de discordância, a temperatura de recozimento para recuperação deveria ter sido menor. Um estudo feito na FTI [58] sobre recristalização de ligas de NbTi mostra que tratamento térmico em temperaturas maiores que 750 C e tempos maiores que 15min, em lingotes com deformação da ordem de 90%, provocam recristalização parcial ou completa, dependendo da composição da liga NbTi.

A heterogeneidade na composição química das amostras foi observada na análise metalográfica das amostras. Ela é caracterizada por um aspecto "de ciprestes"[26] na superfície

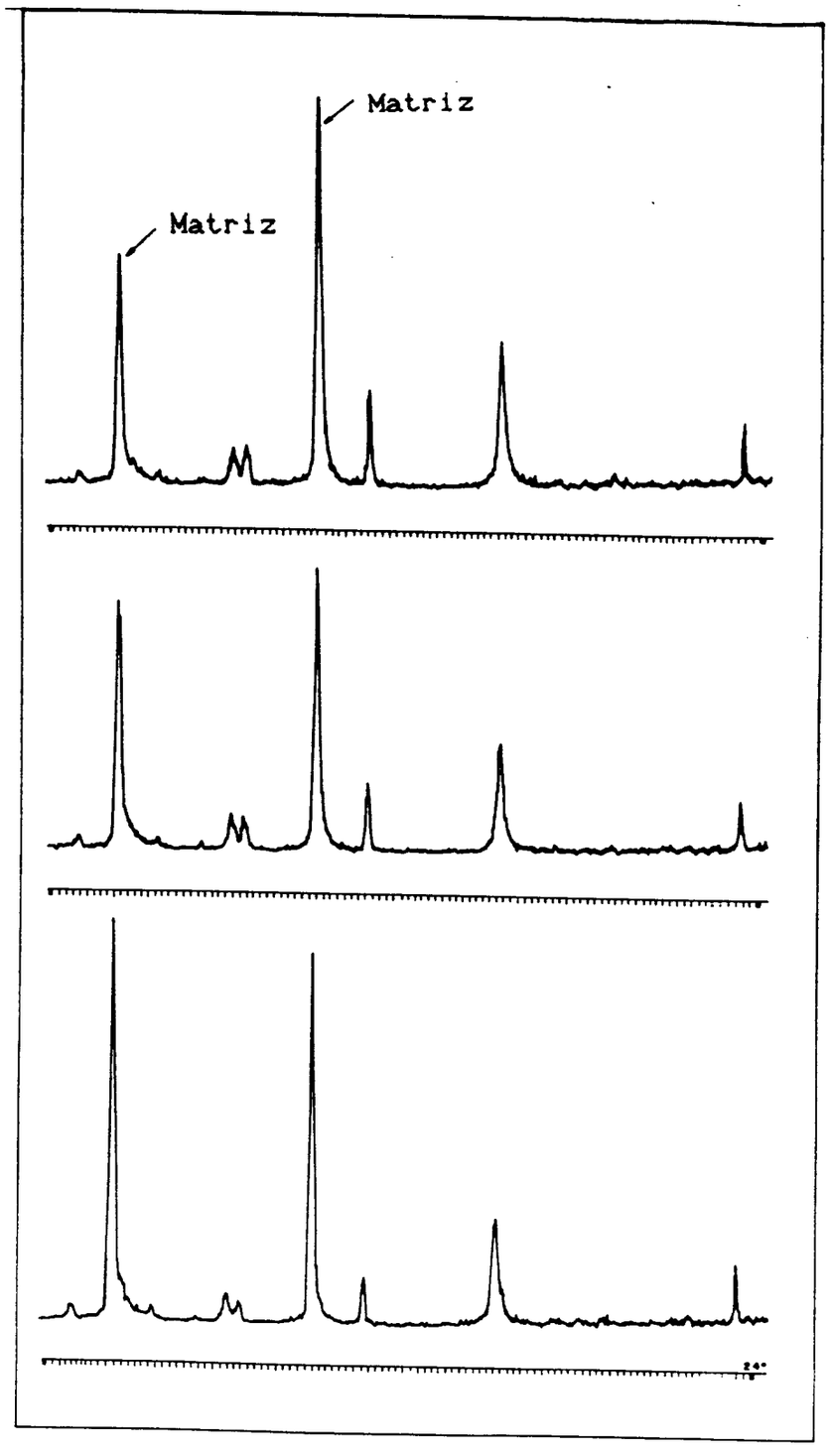


Figura VI-2: Difratogramas da placa de número 36, após 60 min de nitretação. (a), (b) e (c) são difratogramas repetidos após retirada e recolocada a mesma amostra no porta-amostra do difratômetro.

atacada da secção transversal das placas ou, com aspecto de "fibras" paralelas à direção de laminação das placas na secção longitudinal. Florêncio[6] também observou esta heterogeneidade da liga e indica outros trabalhos onde foi observado este efeito em amostras comerciais, com diferentes composições, e amostras produzidas para pesquisa. Este efeito também foi observado no presente trabalho em difratogramas de raios X de algumas amostras. Ele é caracterizado pelo aparecimento de dubletos e tripletos, nas reflexões em ângulos maiores, indicando a existência de regiões onde o Nb e o Ti praticamente estão separados.

A Figura VI-3, mostra a secção transversal da placa nitretada a 957 C. Esta placa tem espessura de 0,6mm e possue grãos com diâmetro da ordem de até 70% da espessura da placa.

A Tabela VI-4, mostra o tamanho de grão médio da secção transversal das placas (recozidas e nitretadas). Como pode ser observado nesta Tabela, os grãos são muito grandes, o que confirma o seu efeito na intensidade dos picos difratados. Este efeito é mais pronunciado quanto maior for o ângulo θ, pois, como foi mencionado no capítulo IV, a área iluminada da amostra diminui a medida que θ cresce. Isto é, como o feixe de raios X fica mais estreito à medida que (θ) cresce, maior será a influência do tamanho dos grãos na intensidade difratada.

VI - 3 Nitretação das Placas

Durante as nitretações tomou-se três importantes cuidados para a obtenção das placas nitretadas:

a) a linha de gás era toda de metal, não havendo qualquer conexão de tubo plástico ou qualquer polímero;

b) o vácuo durante os purgamentos, antes de iniciar as nitretações, foi sempre melhor do que 7 militorr;

c) colocou-se sempre, dentro da câmara de nitretação, pedaços (cavaco ou esponja) de Ti puro para a captura de oxigênio residual que pudesse existir no sistema.

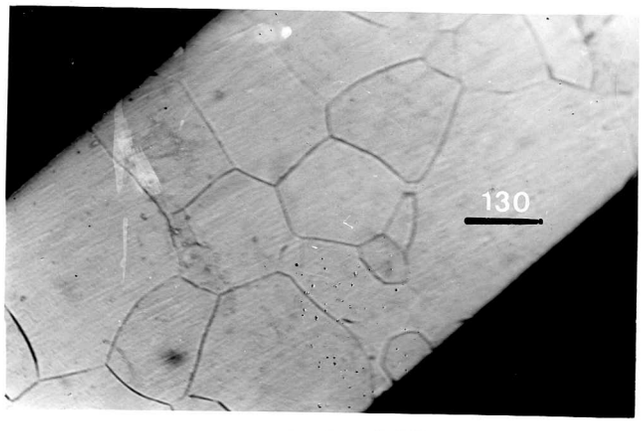


Figura VI-3: Fotomicrografias dos grãos das placas, após recozimento a 960 C (12 hs) e nitretação a 957 C (3 hs). Escala em μm.

Tabela VI-4

Tamanho de grão médio para as cinco placas nitretadas

Aumento Total na Tela (MG)	400x
Número médio de interceptos ($\bar{n}$)	6,52 ± 1,70
Tamanho Médio do Grão ($\bar{l}$)	0,10 ± 0,04 mm
	(100 ± 40 μm)

A Tabela VI-5 mostra as condições de nitretação de oito amostras. Destas amostras, as de números 26, 27 e 37 sofreram oxidação durante a nitretação. A qualidade da nitretação era observada, primeiramente, ao retirar as placas da câmara de nitretação, através de sua cor e da cor do Ti puro, colocado acima da amostra.

As placas de número 28, 30 e 39 foram consideradas como sendo ótimas, pela sua cor dourada e pelo dourado metálico dos cavacos de Ti. A placa de número 35 oxidou um pouco (sua extremidade superior, assim como o Ti), quando estava sendo completado 120min de nitretação. O mesmo ocorreu com a placa de número 36, aos 60min de nitretação. Apesar destas contaminações,

a extremidade inferior de cada placa não apresentou qualquer mancha que caracterizasse uma contaminação maior.

Tabela VI-5

Série de nitretação: sete temperaturas diferentes.

Tempo (min)	Número de Identificação das Placas						
15	27	26	35	28	30	36	39 e 37
30	"	"	"	"	"	"	"
60	"	"	"	"	"	"	"
120	"	"	"	"	"	"	"
180	"	"	"	"	"	"	"
Temper (C)	793	758	808	857	905	957	995

Devido à alta reatividade do Ti com o oxigênio, mesmo protegendo a amostra com materiais que absorvem oxigênio (Ti, Mo e Zr metálico), depedendo da qualidade do sistema de vácuo e do gás, elas sofrem alguma contaminação[16,20-22,29,30,36].

Os resultados de difração, apresentados adiante no ítem VI-5, comprovam a boa qualidade das nitretações.

VI - 4 Espessura das Camadas de Nitretos

A análise metalográfica das cinco placas (35, 28, 30, 36 e 39) nitretadas por 180 minutos, revelou a existência de três regiões distintas, isto é, uma camada mais externa dourada (identificada pela cor e por difração como sendo TiN), uma camada intermediária mais espessa que a primeira (identificada como sendo Ti_2N) e o centro da amostra (matriz).

As espessuras das camadas de nitretos foram medidas, para as placas nitretadas durante 180min., em 5 temperaturas diferentes, utilizando-se um microscópio Zeiss com uma objetiva (50x/0,80) e uma ocular graduada Olympus (WF 10x) com divisões de

100 μm.

A Tabela VI-6 e a Figura VI-4, apresentam os valores medidos das espessuras das camadas de nitretos e, a variação dessa espessura em função da temperatura de nitretação. Observa-se ai, que as 2 camadas crescem monotonicamente com a temperatura, na faixa estudada (800 - 1000 C). Da diferença Δx, entre as espessuras das duas camadas observa-se que o Ti_2N cresce mais rapidamente que o TiN, isto é, a diferença entre as duas espessuras aumenta com a temperatura, para 180 min de nitretação. O aumento na espessura do TiN também é observado nos gráficos da intensidade dos picos de raios X pelo tempo de nitretação (ítem VI-5). No entanto, para a fase Ti_2N que é mais interna, o comportamento é diferente pois, metalograficamente, a camada aumenta de espessura porém, a intensidade de raios X difratada diminui. Este comportamento está associado a dois fatores: a absorção de raios X pela camada superficial de TiN e, ao limite de profundidade de penetração do feixe na amostra. Estes dois pontos serão discutidos adiante (ítem VI-5).

Etchessahar e outros[18] também observaram que a espessura das camadas das fases, ε - Ti_2N, δ - TiN e α - solução sólida, de nitretos de Ti, cresce entre 800 e 1,000 C, para vários tempos de reação (não mencionados no trabalho). Eles observaram que as interfaces entre as fases, nesta faixa de temperatura, são aproximadamente paralelas. Acima de 1120 C, a camada da fase ε-Ti_2N contém precipitados em forma de agulha e que, esta fase é estável até o nível peritectóide em 1065 ± 10°C, correspondendo a reação $\alpha + \delta \leftrightarrow \varepsilon$.

Dos dados obtidos no presente estudo e por Etchessahar, pode-se concluir que entre 800 e 1000 C as espessuras das duas fases crescem para dentro da matriz e que, a fase-ε é mais espessa que a fase-δ (TiN).

As fotomicrografias, Figura VI-5, da secção reta das 05 placas nitretadas mostram a espessura das camadas de TiN e Ti_2N, a precipitação do Ti_2N nos contornos de grãos e a morfologia das placas destes nitretos. Para 808 C e 857 C, a camada de Ti_2N aparenta ser mais plana do que depois que aparece o TiN sobre ela. Para T > 905 C ela penetra na matriz com forma de agulha. A camada de TiN é contínua e planar sobre a camada de Ti_2N.

Tabela VI-6

Espessura das camadas de nitretos (em μm) para as cinco placas nitretadas durante 180 min, em temperaturas diferentes (Face polida das placas).

	808 C	857 C	905 C	957 C	995 C
TiN	- -	0,7 ± 0,3	1,4 ± 0,6	2,3 ± 0,7	3 ± 1
Ti_2N	4,0 ± 0,8	8 ± 1	9 ± 1	13 ± 1	18 ± 2
Soma	4,0	8,7	10,4	15,3	21
Δx	4,0	6,3	7,6	10,7	15

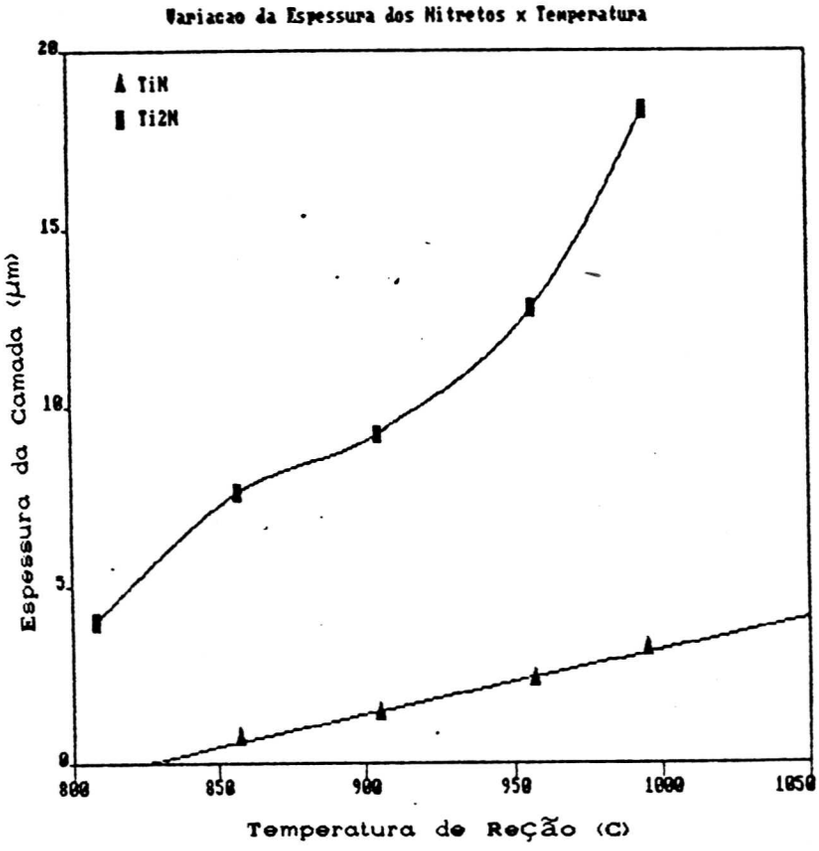
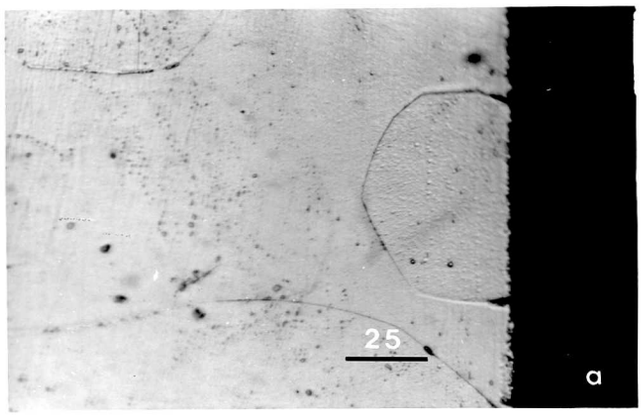
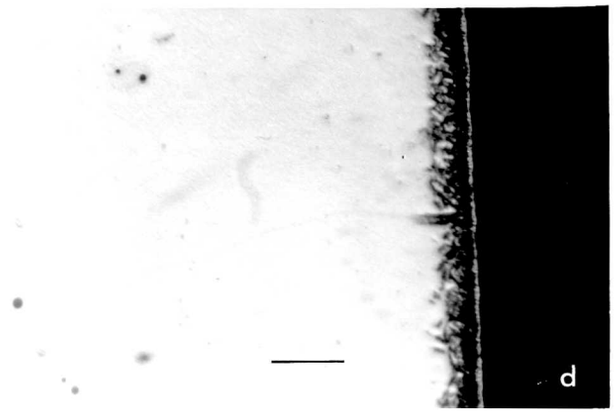
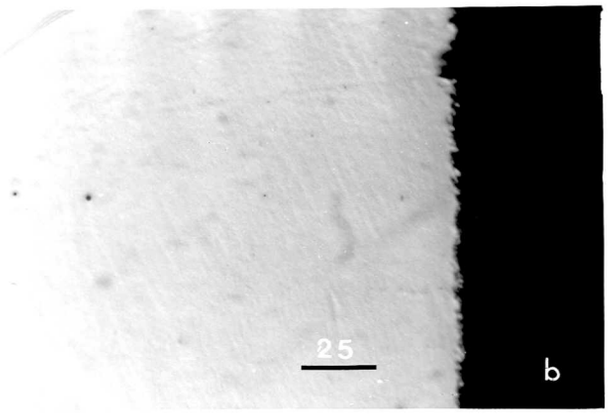
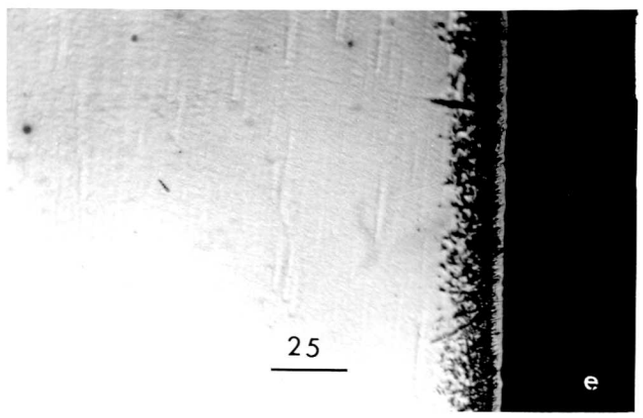


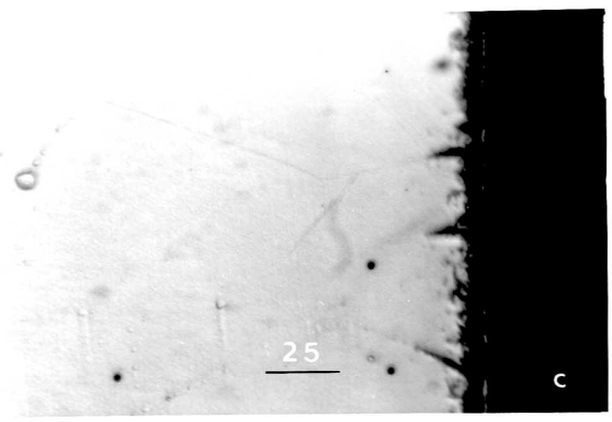
Figura VI-4: Comportamento da espessura das camadas de nitretos em função da temperatura, para 180 min de nitretação.











Figuras VI-5: Fotomicrografias das camadas de nitretos para as cinco placas nitretadas durante 180 min: (a)808, (b) 857, (c) 905, (d) 957 e (e) 995 C. (em μm)

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

A influência de metais de liga (V, Sn, Mo e Mn) na nitretação da liga Ti - Al (baixa concentração), foi estudada por Badini e outros [17]. Eles concluíram que a morfologia dos nitretos (a formação do Ti_2N) é largamente influenciada pela composição da liga. Para o Ti puro a interface entre a matriz e o nitreto é planar enquanto que, para as ligas de Ti observa-se uma interface não homogênea. Em muitos casos observam-se as fases TiN, Ti_2N e solução sólida, nesta ordem, com profundidade crescente abaixo da superfície. Com base em seus resultados, eles acreditam que a presença de átomos substitucionais no Ti, modifica a faixa de temperatura na qual o Ti_2N é estável.

A variação na espessura da camada de TiN deve estar associada à orientação cristalográfica do grão sobre o qual ela está se formando. Na Figura VI-6, pode-se observar claramente este crescimento diferenciado, dentro de um grão, para a amostra nitretada a 957°C. Portanto, podemos dizer que a camada de TiN possui uma direção preferencial de crescimento, para dentro da matriz, o que resultará em velocidades de crescimento diferentes da camada desse nitreto. Do ponto de vista da cinética de reação, esse comportamento resultará em energias de ativação de crescimento da camada de TiN diferentes para cada região, isto é, onde a velocidade de crescimento é maior, tem-se uma menor energia de ativação. Como foi observado que as amostras recozidas apresentam textura de recozimento (Figura VI-1B) deve-se esperar que as fases que precipitem sobre esta estrutura, também apresentem textura, e cresçam com orientação de acordo com a orientação do plano de hábito sobre o qual ela está precipitando, como foi apresentado no capítulo IV-7.2.

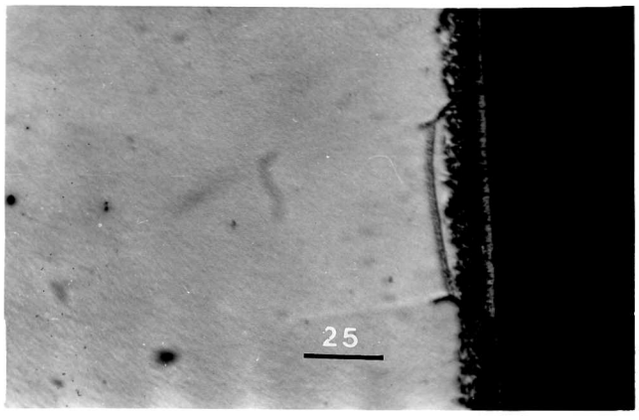


Figura VI-6: Fotomicrografia da placa nitretada a 957 C. (em μm)

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

VI - 5 Difração de Raios x

Foi observado que mesmo as amostras com grande contaminação (com cor alaranjada), como a de número 37, apresentam um difratograma, Figura VI-7, muito parecido com os difratogramas das placas sem oxidação. Os picos observados estão levemente deslocados, com relação àqueles dos nitretos puros. Este desvio indicaria a provável formação de uma solução sólida entre óxidos de titânio (e/ou nióbio) com os nitretos de titânio, estando estes últimos em maior concentração.

As Figuras VI-8 e VI-9, mostram a evolução dos picos, dos dois nitretos (TiN e Ti_2N) que mais se destacaram, identificados nas placas de número 28 (857 C) e 30 (907 C). Nelas, observa-se o crescimento da altura dos picos das duas fases com o tempo de nitretação.

A medida que o tempo de nitretação aumenta, observa-se pequena queda na altura do Ti_2N, associada a absorção de raios X pela camada de TiN formada sobre o Ti_2N.

Na Tabela VI-7, estão representadas as distâncias interplanares (d) de todas as reflexões observadas nas cinco placas nitretadas e as distâncias interplanares dos óxidos de titânio e nitretos de titânio e nióbio, retirados das microfichas da ASTM - JCPDS[59].

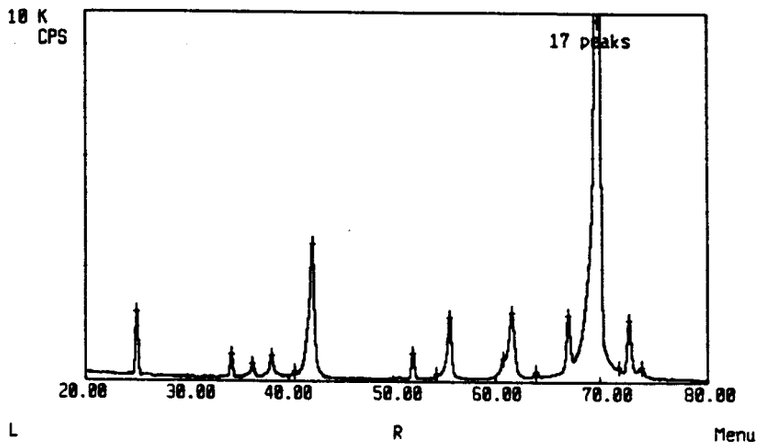


Figura VI-7: Difratograma da placa n°37, contaminada durante a nitretação.

Apesar de todas as precauções para se evitar a

contaminação das amostras, foram identificadas algumas raias (com baixa intensidade) de óxidos de titânio (rutilo e brookita) nos difratogramas das placas. Também existem algumas raias não identificadas de baixa intensidade. As fases TiN e Ti_2N predominam em todos os difratogramas das cinco placas. É possível que nos difratogramas estejam superpostos, ao difratograma do TiN e Ti_2N, algumas reflexões provenientes de nitretos de nióbio e da fase α do NbTi. É muito difícil afirmar categoricamente a presença ou ausência destas fases porque as suas distâncias interplanares são muito proximas das do TiN e Ti_2N, devendo ocorrer superposição destas reflexões nos difratogramas. Deve-se destacar o

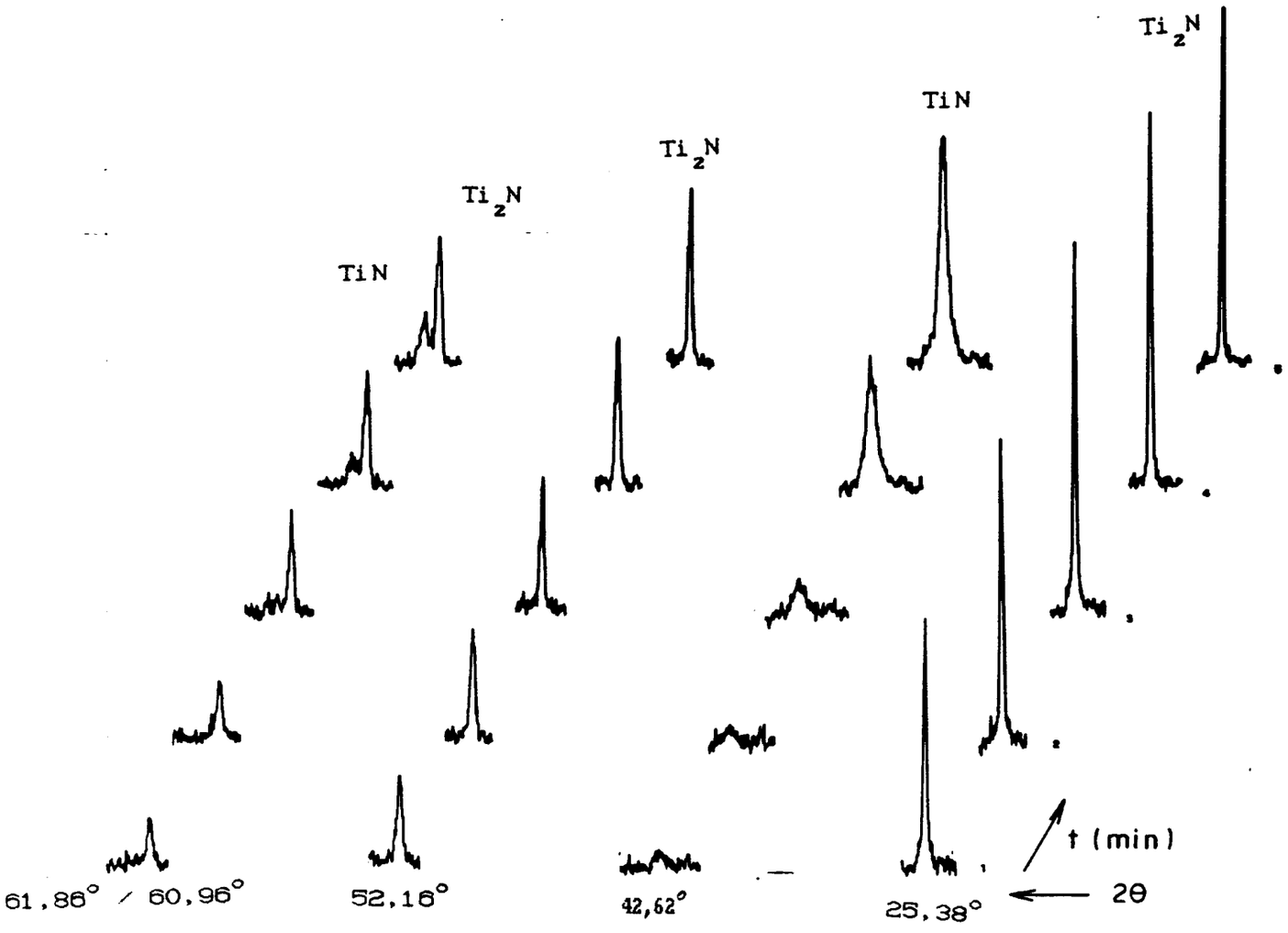


Figura VI-8: Evolução temporal dos picos dos nitretos (857 C) para (1)15, (2)30, (3)60, (4)120 e (5)180 min. de reação.

aparecimento das raias do Nb (bcc), com intensidade relativa de 44% (pico em 1,649 Å) na amostra nitretada a 995 C. Estas raias do Nb, após 180 min. de nitretação, nas cinco placas caracterizam uma interdifusão dos metais, quebrando a solução sólida NbTi.

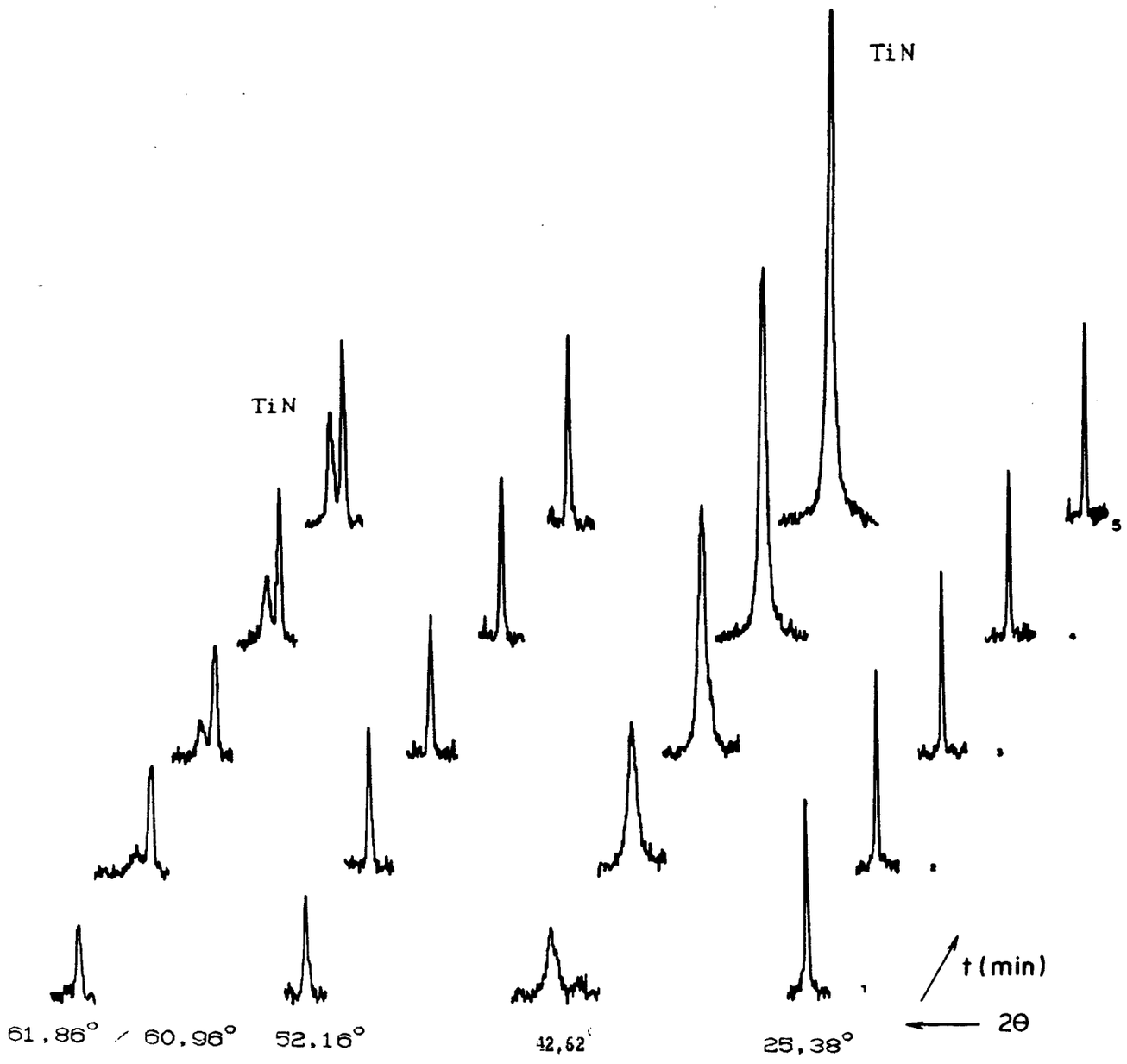


Figura VI-9: Evolução temporal dos picos dos nitretos (905 C) para (1)15, (2)30, (3)60, (4)120 e (5)180 min. de reação.

Tabela VI-7

Distâncias interplanares (d) e intensidades relativas observadas nas cinco placas, nitretadas durante 180 min., e de alguns óxidos e nitretos conhecidos[59].

808 °C	857 C	905 C	957 C	995 C	Ti_2N (a)	Ti_2N (b)	TiN (c)	TiO_2 (d)	TiO_2 (e)	NbN (f)	NbN (g)	Nb_2N (h)	Nb_4N_3 (i)	(j) NbTi α	(j) NbTi β	(j) NbTi ω	Nb (k)
01 3,507 38	3,507 100	3,507 33	3,517 11	3,504 2	3,50 20	-	-	- 2,247 100	3,11 100	- -	2,74 80	-	- -	-	-	4,19	-
02 2,556 3	2,550 15	2,590 3	2,601 2	- -	2,585 10	-	-	- - -	-	2,933	2,55 60	2,646 100	- -	2,56	-	3,01	-
03 -	- -	- -	- 2,482 2	- -	2,473 80	-	-	- - 2,487 50	2,476 25	-	- -	2,497 60	2,518 100	-	-	-	-
04 -	- 2,446 7	2,447 3	2,455 4	2,449 3	-	- 2,435 100	2,44 75	- -	2,408 18	- -	- -	- -	- -	-	-	2,46	-
05 -	- 2,378 6	2,370 2	2,371 2	2,374 1	-	- 2,396 2	-	- - -	2,370 6	- -	- -	- -	- -	-	-	2,43	-
06 2,366 2	- -	- -	- -	- -	-	- -	-	- - -	2,370 6	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
07 2,340 3	- -	- -	- 2,340 6	- -	-	- -	-	- - -	2,344 4	- -	- -	2,336 100	- -	2,34	-	-	2,33 100
08 -	- -	- 2,333 3	-	- 2,328 5	-	- -	-	- - -	2,332 4	- -	- -	- -	- -	-	2,32	-	-
09 2,294 4	2,301 6	-	- 2,300 2	- -	2,292 100	-	-	- - 2,297 8	2,296 6	- -	2,307 100	-	- -	-	-	-	-
10 -	- 2,249 7	-	- 2,253 2	2,248 2	-	- -	-	- - -	2,244 18	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
11 2,219 8	2,217 37	2,212 3	2,218 3	2,214 2	2,211 50	2,200 30	-	- - -	- -	-	- -	- -	- -	2,23	-	-	-
12 -	- 2,183 10	-	- -	- -	-	- -	-	- 2,188 25	- -	2,194	- -		2,191 100	-	-	-	-
13 2,149 3	- -	- -	- -	- -	-	- -	-	- - -	2,133 16	-	- -		2,158 60	-	-	-	-
14 2,121 4	2,184 99	2,119 100	2,124 84	2,121 100	-	- -	-	2,12 100 -	- -	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
15 2,096 3	- -	- -	- -	- -	-	- -	-	- - -	- -	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
16 -	- 2,070 9	- -	- -	- -	-	- 2,069 65	-	- - -	- -	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
17 -	- -	- 2,052 3	2,057 2	2,052 2	-	- -	-	- - 2,054 10	1,969 16	- -	- -	- -	- -	-	-	1,91	-
18 -	- -	- -	- -	- 1,802 2	-	- 1,812 4	-	- - -	- 1,593 30	- -	1,872 80	1,816 60	- -	-	-	-	-
19 -	- -	- -	- -	- 1,789 1	1,783 50	-	-	- - -	- 1,851 18	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
20 1,752 31	1,752 58	1,751 39	1,754 27	1,750 9	1,749 50	-	-	- - -	- 1,757 4	- -	- -	- -	- -	1,74	-	-	-
21 1,724 4	- -	- 1,723 3	1,716 2	- -	-	- -	-	- - -	- -	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
22 1,697 4	- -	- 1,700 3	-	- 1,707 2	-	- -	-	- - -	- 1,691 20	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
23 -	- 1,682 9	1,687 5	-	- 1,688 4	-	- -	-	- - 1,687 60	1,662 30	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
24 1,643 100	1,644 76	1,646 98	1,649 100	1,647 44	-	- -	-	- - -	- 1,649 6	- -	- -	- -	- -	-	1,64	-	1,649 20
25 -	- -	- 1,617 3	-	- 1,621 3	-	- 1,621 8	-	- 1,624 20	- -	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
26 -	- -	- -	- -	- 1,612 2	-	- -	-	- - -	- 1,610 14	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
27 -	- -	- -	- -	- 1,595 1	-	- 1,565 42	-	- - -	- 1,597 2	1,592	- -	-	- 1,551 40	-	-	-	-
28 1,522 12	1,518 46	1,515 31	1,520 19	1,518 7	1,517 50	-	-	- - -	-	- -	- -	1,527 60	1,538 60	-	-	-	-
29 -	- 1,498 23	1,499 24	1,501 23	1,499 15	-	- 1,508 40	1,496 55	1,480 10		- -	1,487 75	-	- -	-	-	-	-
30 1,453 4	1,452 9	1,451 3	1,452 2	- -	1,449 80	1,464 18	-	- 1,453 10	1,452 12	- -	1,474 75	-	- -	1,48	-	1,41	-
31 1,394 7	1,393 41	1,392 6	1,394 2	1,392 2	1,390 80	1,390 42	-	- 1,424 2		- -	- -	1,409 40	- -	-	-	1,40	-
32 -	- -	- 1,380 4	-	- -	-	- -	-	- - -		- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
33 1,375 6	1,374 15	1,374 7	1,373 3	1,373 3	1,371 10	-	-	- - -		- -	1,374 25	-	- -	-	-	-	-
34 -	- 1,360 15	1,361 15	-	- -	-	- -	-	- 1,360 20	1,364 6	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
35 1,357 3	-	- 1,354 19	1,356 5	1,357 11	-	- -	-	- 1,360 20	1,364 6	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
36 1,340 29	1,344 33	1,342 61	1,344 10	1,343 28	-	- -	-	- 1,347 12	-	- -	- -	- -	- -	-	1,34	-	1,349 30
37 -	- 1,339 8	- -	- -	- -	-	- -	-	- - -	1,336 8	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
38 -	- 1,324 7	1,323 2	-	- -	-	- 1,312 10	-	- - -	1,319 4	1,323	- -	-	- 1,321 20	1,31	-	-	-
39 1,297 3	1,295 17	1,293 7	1,296 2	1,294 1	1,293 50	-	-	- - 1,304 2	1,312 2	- -	1,295 65	1,304 20	1,303 20	-	-	-	-
40 -	- 1,281 5	1,280 2	1,285 1	- -	-	- -	-	- - -	1,255 2	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
41 -	- 1,275 5	1,276 2	1,279 2	1,272 2	-	- -	1,277 25	- -	-	- 1,266	1,274 15	1,278 40	- -	-	-	-	-
42 1,255 2	1,252 5	-	- 1,253 1	1,252 1	1,251 50	1,255 30	-	- - -	-	- -	1,243 60	-	- -	1,24	-	-	-
43 1,255 2	1,252 5	-	- 1,251 1	1,250 1	1,250 50	1,247 2	-	- 1,244 4	1,238 10	- -	- -	- -	- -	-	-	-	-
44 -	- -	- -	- -	- 1,226 1	-	- 1,219 18	1,223 10	- -	1,221 2	- -	- -	- -	- -	1,22	-	1,20	-

a) Ti_2N-tetrag. (microficha N°17-386), b) Ti_2N-tetrag. (23-1455), c) TiN-cfc (6-642) d) TiO_2-tetrag. (21-1276 Rutilo), e) TiO_2- ortor. (16-617 Brookita), f) NbN-δ fcc (Terao[33]), g) NbN-hexag. (14-547), h) Nb_2N-hexag. (20-802), i) Nb_4N_3-tetrag. (20-803) j) NbTi: α-hc, β-bcc e ω-hexag. (Hutchison[9] e k) Nb-bcc (16-001).

A Tabela VI-8 apresenta as fases identificadas nas cinco placas nitretadas. Pode-se observar que as fases majoritárias são os nitretos de Ti. Algumas raias intensas aparecem em posições que se confundem com as raias da matriz, do nióbio e do rutilo, entretanto, a cor da amostra (dourado) descarta a possibilidade de ser qualquer óxido. As posições destas raias (entre as posições das raias do nióbio e das raias da matriz) indicam a possibilidade de ser a matriz com menor concentração de Ti e, em alguna casos, o nióbio quase puro.

Tabela VI-8

Fases identificadas nas cinco placas nitretadas.

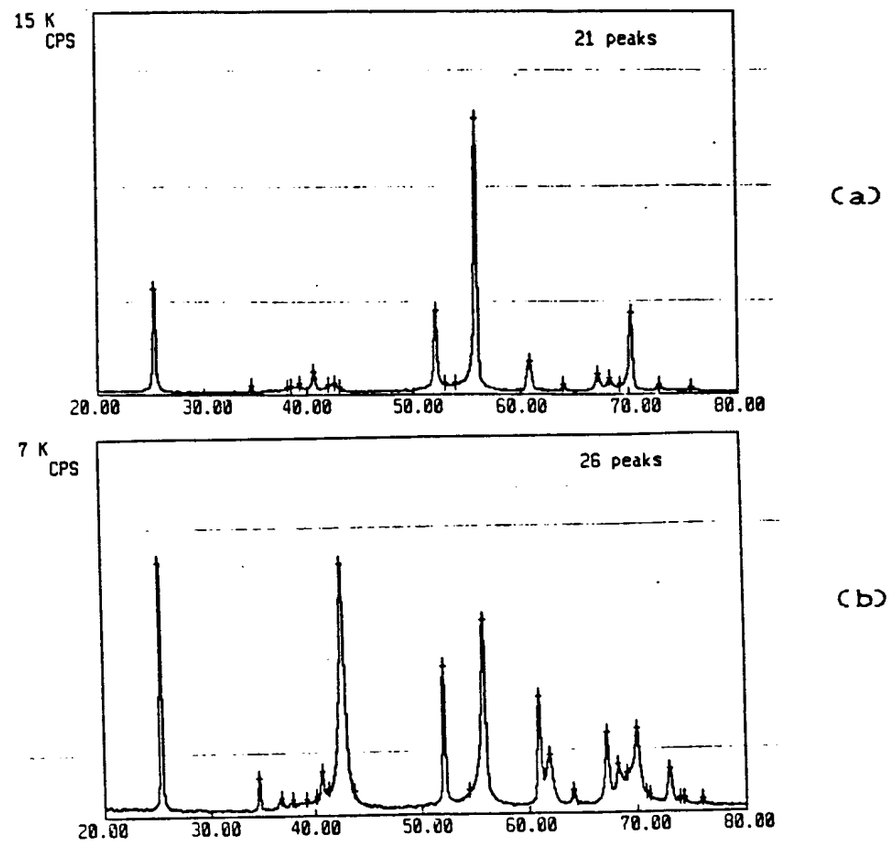
Fases ↓	(808 C)	(857 C)	(907 C)	(957 C)	(995 C)
NbTi-β	major.	3a.fase(?)	2a.fase(?)	major.(?)	2a.fase(?)
NbTi-α	NI	ARF	ARF	ARF	ARF
Ti_2N	2a.fase	major.	3a.fase	3a.fase	ARF
TiN	NI	2a.fase	major.	2a.fase	major.
TiO_2(a)	ARF	ARF	ARF	ARF	ARF
TiO_2(b)	ARF	ARF	ARF	ARF	ARF
NbN	NI	ARF	ARF	ARF	ARF
Nb_2N	NI	NI	ARF	ARF	ARF
Nb_4N_3	NI	ARF	ARF	NI	NI
Nb	??	???	2a.fase(?)	major.(?)	2a.fase(?)

(a) - rutilo; (b) - brookita; NI - não identificada; ARF - algumas raias fracas; (?) uma das duas fases; (major) maior intens. relativa.

As Figuras VI-10 a VI-11, apresentam os difratogramas das 5 placas, para 180 min de nitretação, obtidos com um difratômetro de anodo rotatório, marca Rigaku, de onde foram obtidos os valores das distâncias interplanares (d).

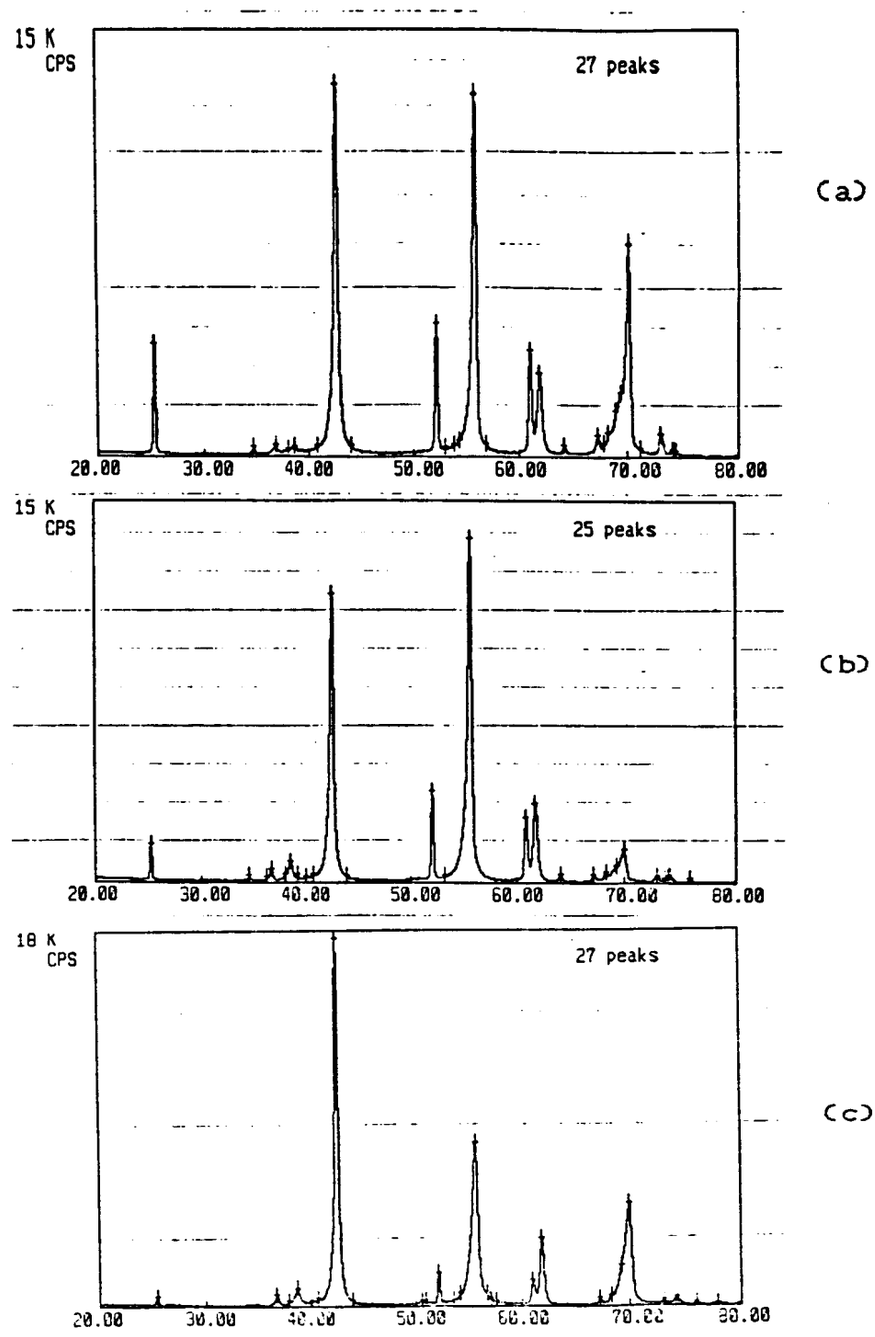
Os picos (hkl), em 2θ menores, da placa de número 36 aparecem em posições 2θ muito menores do que nas outras quatro

placas. Isto pode estar relacionado com a oxidação sofrida por ela, durante a nitretação. Segundo Guillon e Debuigne [60], na reação de Ti com ar seco, à baixa pressão e temperatura entre 950 - 1050 C, são observadas as presenças de TiO_2, ε - Ti_2N e δ- TiN_x ou TiN_xO_y. Há evidências experimentais de que o TiO_2 cresce após e sobre a camada de nitreto, levando-os a propor a formação de TiN_x em lugar do TiN_xO_y. Chaze e Coddet[61] também estudaram a influência do nitrogênio no comportamento de oxidação do titânio em algumas ligas binárias. Concluíram que o nitrogênio reduz a taxa de oxidação do titânio e suas ligas; foram identificados nitretos de Ti, e dos outros metais no caso de ligas, no material oxidado. Além disto, acreditam que o coeficiente de difusão para o nitrogênio em rutilo é maior do que aquele para oxigênio, levando a um acúmulo progressivo do nitrogênio na interface



Figuras VI-10: Difratogramas das placas nitretadas a 808 C (a) e 857 C (b).

metal-óxido. Portanto, a formação desta camada superficial de óxido deve alterar temporalmente o difratograma de raios X, principalmente para ângulos de Bragg menores, onde a difração ocorre mais superficialmente na amostra.



Figuras VI-11: Difratogramas das placas nitretadas a 905 C (a), 957 C (b) e 995 C (c).

Como mencionado anteriormente, os grãos muito grandes dificultaram a repetitividade nas medidas de difração, quando as amostras eram mudadas de posição no porta-amostra do difratômetro. As amostras foram marcadas e um porta-amostra foi montado, para o difratômetro Zeiss, de modo a minimizar este problema. A Tabela VI-9, apresenta os valores médios (de três medidas) das alturas dos picos de difração, para os diferentes tempos de nitretação de cada placa.

Os valores para as placas de número 28 e 30 (857 e 907 C) foram obtidos com um difratômetro Philips e, os valores para as outras três placas de número 35, 36 e 39 (808 , 957 e 995 C), foram obtidos com um difratômetro Zeiss. Esta mudança foi provocada por um defeito no difratômetro Philips.

As Figuras VI-12 e VI-13, obtidas utilizando-se os dados da Tabela VI-9, mostram o comportamento (altura) das reflexões em função do tempo de nitretação, para cada temperatura. Nestes gráficos observa-se que:

a) na amostra nitretada a 808 C, ocorre somente a fase Ti_2N, que apresenta um comportamento parabólico (como esperado das reações gás-metal);

b) nas duas amostras seguintes (857 e 907 C), a velocidade de formação do Ti_2N (em $2\theta = 25^\circ$ e $52,4^\circ$) é maior do que a de formação do TiN, durante os primeiros 30 minutos de nitretação;

c) na nitretação em 957 C e 995 C, o TiN ($2\theta = 42,7^\circ$) cresce mais rapidamente que o Ti_2N. Nestas temperaturas observa-se também o decréscimo na intensidade dos picos do Ti_2N, após eles atingirem um valor máximo próximo de 20 minutos de reação;.

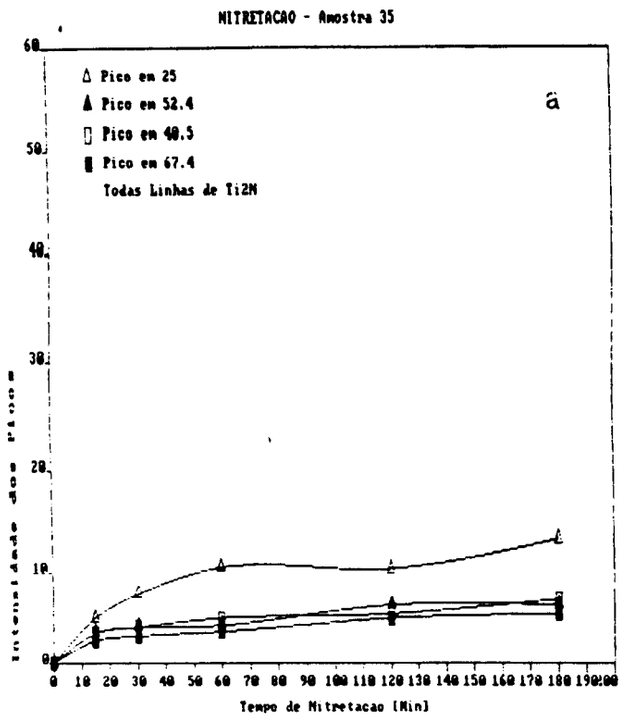
d) os picos das 2 fases, para as temperaturas maiores apresentam um patamar próximo a 30 minutos de nitretação;

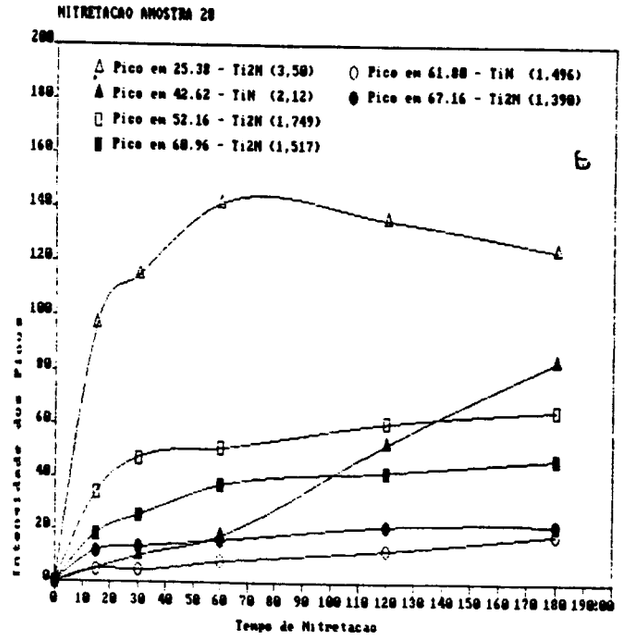
e) na placa nitretada em 995 C, observa-se uma tendência à estabilização do TiN, após 120min. de nitretação.

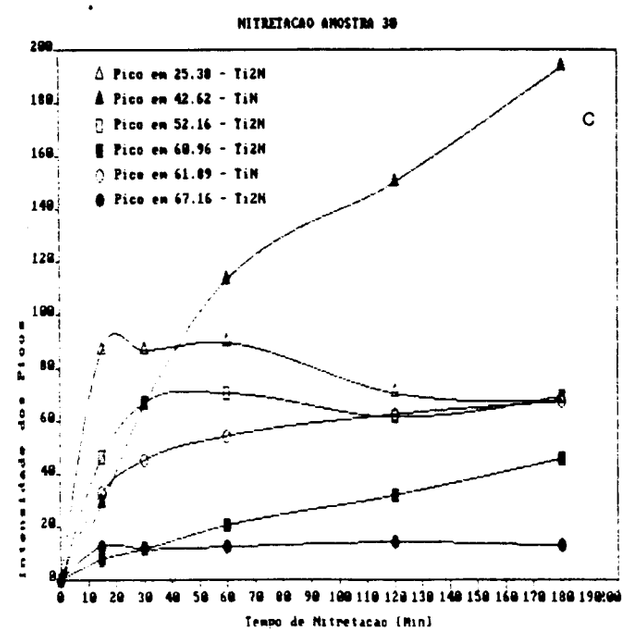
2θ	Nº 35-808C 15min	30min	60min	120min	180min	Nº 28-857C 15	30	60	120	180	Nº 30-905C 15	30	60	120	180	Nº 36-957C 15	30	60	120	180	Nº 39-995C 15	30	60	120	180
25	5,0 ±0,0	7,7 ±0,6	10,6 ±1,5	10,5 ±1,8	13,5 ±0,5	96,3 ±5,5	114,7 ±9,1	141,3 ±10,3	135,4 ±14,9	124,0 ±14,7	87,0 ±3,0	87,0 ±1,4	89,5 ±14,8	70,0 ±2,8	67,7 ±13,9	25,1 ±2,6	24,9 ±1,5	19,2 ±2,1	11,2 ±1,3	8,0 ±0,9	15,2 ±1,3	11,8 ±1,2	7,5 ±1,3	5,3 ±0,8	3,7 ±0,6
34,5	-	-	-	3,5	-	-	7,5	14,0	14,5	17,0	6,5	7,5	7,5	8,0	10,0	4,5 ±0,7	5,3 ±2,0	4,3 ±0,8	2,0	-	5,3 ±0,8	4,3 ±1,3	2,5	3,0 ±0,0	3,2 ±0,8
36,9	-	-	-	-	-	-	4,0 ±4,0	6,0 ±6,0	7,0 ±7,0	7,0 ±7,0	4,0 ±4,0	5,5 ±5,5	6,5 ±6,5	4,5 ±4,5	7,0 ±7,0	-	-	3,0 ±3,0	3,0 ±3,0	-	4,3 ±0,8	4,3 ±0,3	4,3 ±0,3	4,8 ±0,4	4,8 ±0,8
38,7	2,8 ±0,4	2,0	3,0	4,0	-	-	7,0	6,0	6,5	6,0	5,0	6,0	7,0	6,0	7,0	-	-	-	5,0	-	6,5 ±0,5	5,3 ±0,3	5,2 ±0,6	5,8 ±1,8	6,2 ±0,9
40,5	3,3 ±0,4	4,0 ±0,5	5,0 ±0,5	5,5 ±0,9	7,2 ±1,4	-	8,0	8,5 ±0,7	9,5 ±2,1	8,5	9,0	10,3 ±0,4	9,0	10,5	5,0	-	-	-	-	-	1,5 ±0,0	-	2,5	-	-
47,7	2,0	2,0	3,0	-	-	8,0	10,0	17,5 ±0,7	52,5 ±6,4	83,8 ±12,4	27,7 ±2,5	66,3 ±0,4	114,5 ±6,4	150,5 ±10,6	194,0 ±19,1	29,6 ±4,3	33,3 ±2,5	41,3 ±2,8	44,3 ±3,1	52,3 ±2,5	26,3 ±2,0	32,2 ±2,6	33,3 ±1,5	44,2 ±2,4	46,8 ±6,2
52,4	3,3 ±0,3	4,0 ±1,0	4,2 ±0,8	6,5 ±0,5	6,5 ±2,3	34,3 ±4,0	47,3 ±0,6	51,0 ±7,1	60,5 ±1,8	65,3 ±7,4	46,8 ±5,4	67,3 ±4,6	71,3 ±11,0	61,5 ±13,4	69,7 ±16,2	22,8 ±6,4	29,3 ±1,2	27,3 ±2,6	18,8 ±5,3	17,5 ±1,5	13,7 ±0,8	12,8 ±2,0	10,8 ±2,0	8,2 ±2,0	6,0 ±1,5
56,0	6,3 ±1,9	4,0 ±0,9	4,7 ±0,7	4,8 ±0,4	5,7 ±0,6	368,3 ±205,5	298,0 ±244,3	274,5 ±198,5	154,0 ±91,9	159 ±104,7	65,4 ±45,3	147,5 ±92,6	133,8 ±73,2	87,8 ±47,0	99,0 ±39,0	157,0 ±102,1	135,2 ±19,3	120,7 ±17,8	73,8 ±27,1	71,2 ±4,0	53,8 ±17,8	27,3 ±8,9	27,3 ±2,1	26,3 ±5,5	20,3 ±2,1
61,0	-	-	2,5 ±0,7	3,8 ±1,1	4,0 ±0,0	18,4 ±3,5	25,3 ±1,1	37,0 ±7,8	42,0 ±7,1	47,0 ±5,7	32,7 ±4,5	45,0 ±2,8	53,8 ±6,0	62,5 ±6,4	66,7 ±11,5	12,0 ±4	15,2 ±0,8	11,2 ±2,8	10,3 ±3,3	10,5 ± 1,0	8,3 ±0,6	7,5 ±1,8	9,0 ±0,5	7,7 ±1,9	6,2 ±1,3
62,0	-	-	-	-	-	5,0 ±0,0	4,5 ±0,0	8,0	12,3 ±2,5	18,3 ±4,6	7,8 ±2,0	11,3 ±2,5	20,8 ±3,2	31,8 ±2,1	43,5 ±4,4	7,8 ±0,5	8,8 ±0,6	12,5 ±1,5	15,0 ±2,6	19,2 ±0,3	7,8 ±0,3	8,7 ±1,0	12,2 ±1,3	15,3 ±1,5	16,5 ±2,8
67,4	2,5	3,0 ±0,9	3,5 ±0,9	5,0 ±0,5	5,5 ±0,0	12,0 ±1,7	13,5 ±1,8	16,0 ±0,7	21,3 ±3,9	22,0 ±1,4	11,8 ±1,8	11,5 ±0,7	12,5 ±0,7	14,0 ±1,4	12,5 ±6,1	4,5 ±1,1	4,3 ±0,8	15,2 ±0,8	5,0 ±0,9	5,0 ±1,3	5,3 ±1,2	6,7 ±1,0	6,7 ±0,3	5,8 ±0,6	5,3 ±0,8
70,1	88,5 ±94,2	21,7 ±13,2	46 ±45,1	66,0 ±1,3	17,3 ±9,7	17,8 ±4,5	38,8 ±7,8	107,0 ±67,9	68,0 ±2,0	52,8 ±17,3	53,1 ±15,2	28,0 ±0,7	24,3 ±5,3	52,0 ±37,5	33,0 ±23,0	64,3 ±9,3	118,0 ±67,5	104,2 ±42,3	74,2 ±7,2	53,2 ±3,6	284,2 ±92,7	144,3 ±72,6	83,0 ±13,6	72,8 ±18,6	48,5 ±15,4
73,0	-	-	-	-	-	7,0	11,0	12,5 ±0,7	18,3 ±4,6	18,0 ±0,0	8,5 ±2,1	6,0	7,0 ±2,1	8,8 ±3,9	10,3 ±1,9	5,0 ±1,2	5,3 ±1,2	5,7 ±0,8	5,5 ±1,0	4,7 ±1,3	5,8 ±0,3	6,2 ±0,6	6,0 ±0,5	4,0 ±0,3	4,7 ±0,3

Tabela VI-9

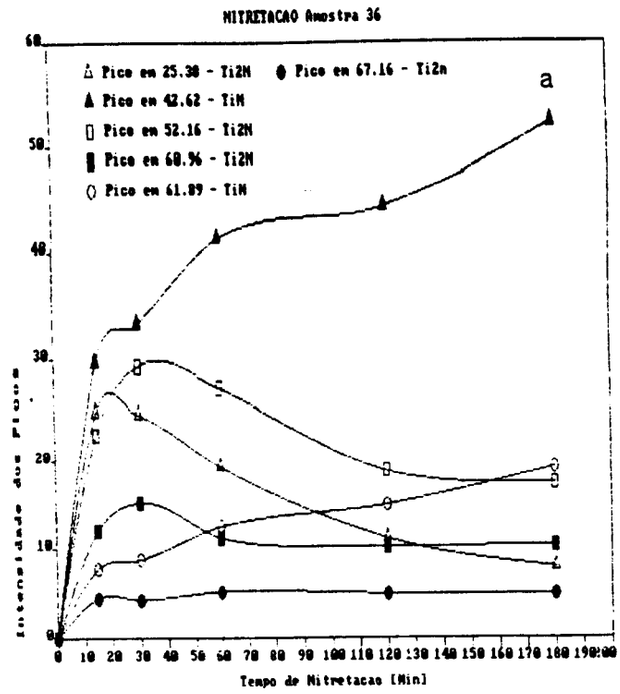
Valores médios das alturas dos picos de difração para as 5 placas.

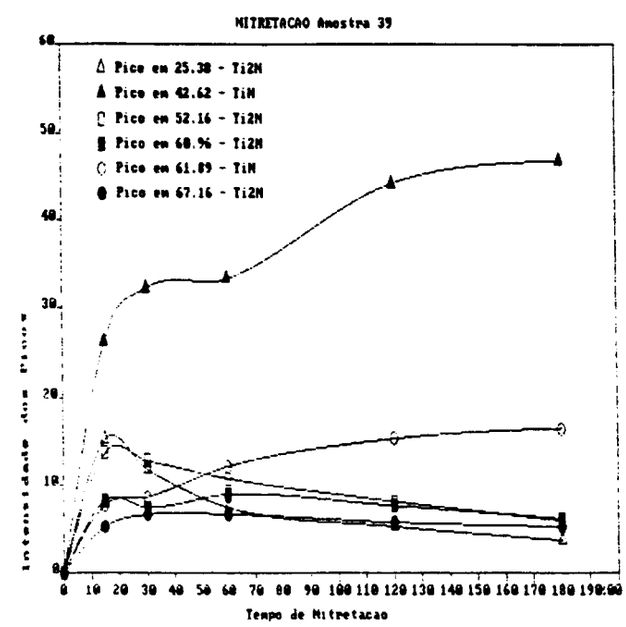






Figuras VI-12: Variação da altura de alguns picos de difração com o tempo de nitretação para as temperaturas: (a) 808 C, (b) 857 C e (c) 905 C.





Figuras VI-13: Variação da altura de alguns picos de difração com o tempo de nitretação para as temperaturas: (a) 957 C e (b) 995 C.

Esse comportamento observado nas intensidades difratadas dos picos dos dois nitretos pode estar associado às seguintes hipóteses :

(a) As duas camadas crescem com velocidades da mesma ordem, mas a camada de TiN absorve os raios X difratados pelo Ti_2N, provocando queda na sua intensidade.

(b) No caso acima, além da absorção, a camada de Ti_2N, a partir de um dado momento ultrapassa o limite de penetração dos raios X, na amostra, reforçando a impressão de que ela está desaparecendo. Neste caso a camada de Ti_2N continua crescendo, além deste limite de penetração dos raios X.

As hipóteses acima foram confirmadas com o resultado da análise metalográfica.

Quanto ao patamar observado, nos gráficos de "Intensidade X Tempo de Nitretação", próximo de 30 minutos, pode-se lançar, também, uma hipótese na tentativa de justificá-lo: "Estaria ocorrendo uma transformação alotrópica $\beta \longrightarrow \alpha$ na matriz NbTi". Esta hipótese encontra fundamento nos seguintes fatos:

a) É observado um patamar na intensidade dos picos das duas fases indicando uma interrupção momentânea na formação dos nitretos.

b) O nitrogênio e o oxigênio são estabilizadores da fase α da liga NbTi[7]. A presença destes elementos na liga aumenta a velocidade de precipitação da fase-α, quando já existe a tendência para isto ocorrer, tal como, a presença de alta densidade de discordâncias nas ligas fortemente deformadas.

c) Segundo Fast[62], o nitrogênio sempre ocupa o interstício octaédrico (maior que o tetraédrico) e a solubilidade do nitrogênio em Ti-α (hc) é maior que em Ti-β (ccc).

d) Observando o diagrama de fases do sistema Ti-N, pode-se notar que os nitretos estão em equilíbrio com a fase α e não β.

d) As posições das raias de difração de raios X, da fase α, coincidem com as posições das raias de outras fases não permitindo assim confirmar definitivamente a presença da fase-α nas amostras.

Como a fase TiNb-β é (ccc) e a fase-α (hc), se for considerado que após um certo tempo de nitretação a concentração de nitrogênio na matriz é suficiente para induzir a transformação $\beta \rightarrow \alpha$, a formação de nitretos será interrompida até ser atingido o limite de solubilidade de nitrogênio na nova fase. Quando este limite (que é maior que na fase-β) for alcançado, a formação de nitretos voltará a ocorrer. Esta interrupção na precipitação de nitretos provocará a formação do patamar nos gráficos de intensidade (concentração) pelo tempo de reação.

VI - 6 Crescimento das Camadas de Nitretos

Considerando que o volume de amostra analisado, por uma dada reflexão (hkl), é constante, será discutido o crescimento das camadas de nitretos, dentro deste volume, em função dos resultados de raios X e análise metalográfica.

Seja (x) a profundidade de penetração dos raios X na matriz, para uma dada reflexão (hkl) localizada em (θ). Sejam respectivamente, Δx_1, Δx_2 e Δx_3 as espessuras das camadas de TiN, Ti_2N e NbTi (matriz com nitrogênio em solução). Durante a nitretação tem-se as seguintes situações:

a) Inicialmente (t = 0 min) somente a matriz NbTi está presente. Nesse caso $\Delta x_1 = \Delta x_2 = 0$ e $x = \Delta x_3$.

b) Para temperaturas até $\simeq$ 808 C, ocorre a formação primeiramente de Ti_2N sobre a matriz. Nesse caso $\Delta x_1 = 0$ e $x = \Delta x_3 + \Delta x_2$.

c) Para as temperaturas de 857 C a 907 C, tem-se as fases TiN e Ti_2N sendo que, inicialmente (até $\simeq$ 30 min), a velocidade de formação de Ti_2N é maior que a de TiN. Neste caso $x = \Delta x_1 + \Delta x_2 + \Delta x_3$.

d) Para temperaturas entre 957 C e 995 C, tem-se as duas fases sendo que, aos 15 min de nitretação as intensidades de alguns picos de TiN já são maiores que os do Ti_2N. Neste caso ainda vale a relação $x = \Delta x_1 + \Delta x_2 + \Delta x_3$.

e) Para todos estes casos, após um tempo de nitretação maior (dependendo da temperatura), pode-se atingir a situação onde a espessura da camada (ou camadas) de nitreto ultrapasse a espessura máxima de penetração do feixe (x). Neste caso $x \leq \Delta x_1 + \Delta x_2$.

Nesta última situação, embora os resultados de difração indiquem um desaparecimento aparente da fase Ti_2N, ela continua crescendo além de (x). As Figuras VI-14 e VI-15, ilustram as situações onde $x > \Delta x_1 + \Delta x_2$ e $x < \Delta x_1 + \Delta x_2$, respectivamente.

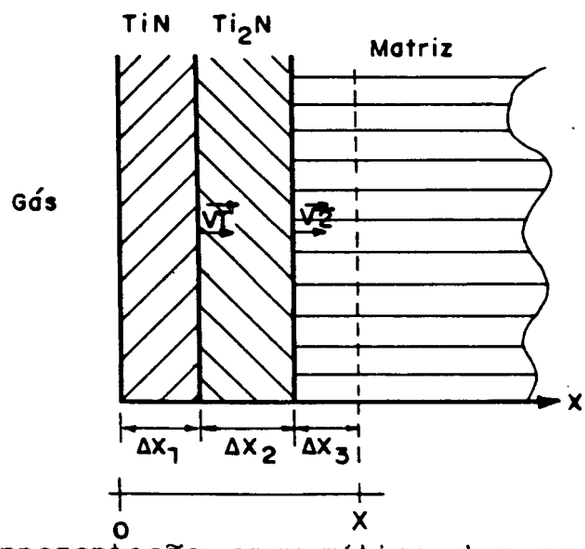


Figura VI-14: Representação esquemática das camadas de nitretos para o caso em que $\Delta x_1 + \Delta x_2 < x$.

Nesta figura, $\vec{v}_1$ é a velocidade de crescimento da camada de TiN (sobre o Ti_2N) e $\vec{v}_2$ é a velocidade de crescimento da camada de Ti_2N (sobre a matriz).

Para calcular a profundidade de penetração (x) dos raios X usa-se a equação IV-10[47]. A tabela VI-10, fornece os dados sobre os elementos presentes na liga, necessários para o cálculo de (x). A tabela VI-11 fornece o coeficiente de absorção de massa, calculado com a equação IV-4, e a densidade dos compostos presentes.

Tabela VI - 10

O coeficiente de absorção de massa (μ/ρ), para a radiação do cobre $K\alpha$[47].

Elementos	N	Ti	Nb
N° Atômico	7	22	41
Densidade (g/cm^3)	$1,165 \times 10^{-3}$	4,51	8,57
μ/ρ (cm^2/g)	7,142	202,4	148,8
Peso Atômico	14,0067	47,90	92,9064

Tabela VI-11

Coeficiente de absorção de massa (μ/ρ) calculado e, densidade para a liga e os nitretos de titânio.

	NbTi[1]	TiN	Ti_2N
μ/ρ (cm^2/g)	172,97	158,21	177,49
ρ (g/cm^3)	6,15[2]	5,21[3]	4,92[4]
Peso Molecular	140,81	61,91	109,81

(1) Para a liga com 45,1% em peso de Ti

(2) Medida por Florêncio

(3) Handbook of Chemistry and Physics

(4) Calculado a partir dos dados de Holmberg [25]

A Tabela VI-12, apresenta a profundidade de penetração dos raios X nos três materiais, calculada para G_x= 95% (K_x= 3,00). Ela foi calculada para seis posições (2θ) diferentes.

Na Tabela VI-6 (espessura das camadas de nitretos) pode-se observar que as duas camadas, de TiN e Ti_2N, crescem continuamente, até 180min. de nitretação, na faixa de 808 C até 995 C. Também observa-se que, para T ≥ 857 C a fase TiN forma uma

camada contínua sobre o Ti_2N. A velocidade de crescimento dos nitretos é maior quanto maior for a temperatura, isto é, observa-se que para um mesmo tempo de nitretação, a espessura final de cada nitreto é maior para a maior temperatura.

Tabela VI-12

Profundidade de penetração (x) dos raios X para três materiais da liga nitretada, calculada utilizando a equação IV - 10 (K_x = 3,00).

Posição do Pico	NbTi	TiN	Ti_2N
(θ = 12,70)	3,10μm	4,00μm	3,78μm
(θ = 21,30)	5,12	6,61	6,24
(θ = 26,12)	6,21	8,01	7,56
(θ = 30,50)	7,16	9,24	8,72
(θ = 30,93)	7,25	9,35	8,83
(θ = 35,00)	8,09	10,44	9,85

Nas Figuras VI-12 e VI-13, observa-se o efeito da absorção, pelo TiN, nos picos difratados pelo Ti_2N:

a) T = 857 C, a partir de 60min. de reação a intensidade do pico em 25,38° começa a cair. Os outros picos continuam a crescer com velocidade menor que a inicial;

b) T = 907 C, a intensidade dos picos do Ti_2N cai principalmente para os picos em 2θ menores (menor profundidade de penetração do feixe de raios X);

c) T = 957 C, a queda nas intensidades dos picos do Ti_2N é maior;

d) T = 995 C, os picos do Ti_2N com 15min. de nitretação já apresentam uma queda na intensidade. A formação do TiN é muito rápida.

Estes decréscimos nas intensidades dos picos do Ti_2N estão associados a três fatores principais:

1) Quanto maior a espessura do TiN, sobre o Ti_2N, maior é a absorção de raios X (incidente e difratado);

2) Quanto menor θ, menor a profundidade de penetração do feixe, e mais rapidamente ocorre o decréscimo na intensidade destes picos;

3) Quanto maior a temperatura, maior é a velocidade de crescimento da camada de TiN, e mais rápido ocorrerão os dois fatores anteriores.

A seguir, será analisada a influência destes fatores nas intensidades difratadas das duas fases (TiN e Ti_2N).

Considerando-se a Figura VI-14, a intensidade difratada para as duas fases será dada pela equação IV-3, onde todos os fatores foram considerados constantes, para uma mesma reflexão (hkl), com exceção da fração volumétrica das fases, ou seja a fração de volume iluminado pelo feixe na posição 2θ do pico considerado. Como a área iluminada para o mesmo pico, durante o tempo de nitretação, permanece constante, será considerado que a única variação, que ocorre com o tempo, é a variação na espessura (Δx_i) das camadas. Portanto tem-se que a intensidade difratada (medida), por um dado volume de amostra constituído de fases dispostas em camadas, é dada por:

$$I_D = I_{o1} \frac{\Delta x_1}{x} \text{ , para } \Delta x_1 \leq x \text{ ,} \qquad \text{(VI-1)}$$

onde I_{o1} é a intensidade difratada (efetiva) dada pela equação IV-3, quando só existe a fase-1 e (x) é a profundidade de penetração dos raios X.

Para o caso da formação de somente uma fase (Ti_2N em 808 C), ou para a fase mais externa (TiN), a intensidade difratada é dada pela equação VI-1, isto é:

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

$$I_D = I_o(Ti_2N)\ \frac{\Delta x_2}{x_{Ti_2N}},\ \text{para}\ \Delta x_2 \leq x\ (T < 808\ C), \qquad (VI-2)$$

$$I_D = I_o(TiN)\ \frac{\Delta x_1}{x_{TiN}},\ \text{para as outras temperaturas.} \qquad (VI-3)$$

Δx_1 e Δx_2 são as espessuras das camadas de TiN e Ti_2N respectivamente. Deve-se tomar cuidado para o caso em que a espessura das camadas de nitreto são maiores do que a profundidade de penetração dos raios X ($x < \Delta x_1 + \Delta x_2$). Neste caso a espessura aparente da fase mais interna (Ti_2N) é dada por ($\Delta x'' = x - \Delta x_1$) e não por Δx_2, a qual é a espessura verdadeira. Veja-se a Figura VI-15. Como (x) e (I_o) dependem de (θ), então $I_D = I_D(\theta)$.

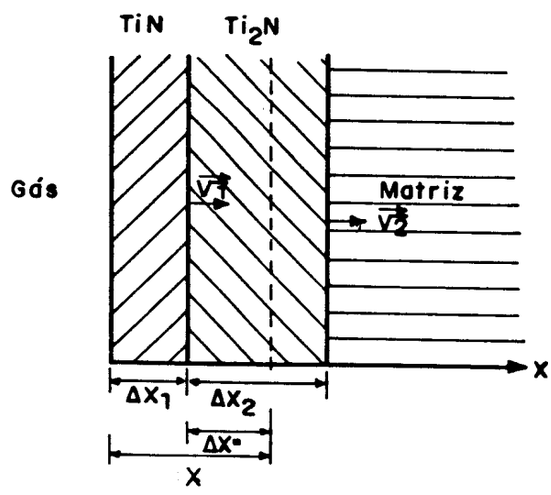


Figura VI-15: Representação esquemática das camadas de nitretos para o caso em que $\Delta x_1 + \Delta x_2 \geq x$.

Para o Ti_2N, em temperaturas maiores que 808 C, quando existe a camada de TiN sobre ela, a intensidade difratada é dada por:

$$I_D(Ti_2N) = I_o(Ti_2N)\frac{\Delta x''}{x_{Ti_2N}}\ \exp[-2((-\frac{\mu}{\rho}-\rho)_{TiN}\frac{\Delta x_1}{Sen\ \theta})] \qquad (VI-4)$$

onde $(\Delta x''/x)$ representa a fração de volume de Ti_2N e , o termo exponencial é a absorção devido ao TiN, para o feixe de raios X incidente e difratado pela camada mais interna de Ti_2N. Este termo depende do coeficiente de absorção de massa , densidade e espessura da camada de TiN e, da posição (θ) da reflexão observada da fase Ti_2N. Assim, as intensidades difratadas para a fase Ti_2N devem sofrer uma correção devido a absorção pela camada de TiN, quando ela existir.

Como as espessuras Δx_1 e Δx_2 foram medidas para as cinco amostras, somente após 180 minutos de nitretação, pode-se estimar o valor de (I_o), para cada fase e para cada posição (θ), usando as equações VI-3 e VI-4. Estas duas equações podem ser reescritas da seguinte forma:

$$I'_o(\theta) = \frac{I'_D(\theta)}{\dfrac{\Delta x_1}{x_{TiN}}}, \qquad \text{(VI-5)}$$

$$I''_o(\theta) = \frac{I''_D(\theta)}{\dfrac{\Delta x''}{x_{Ti_2N}}} \exp\left[+2\left(\left(\frac{\mu}{\rho}\rho\right)_{TiN} \frac{\Delta x_1}{\operatorname{sen}\theta}\right]\right. . \qquad \text{(VI-6)}$$

onde $I'_o(\theta)$ e $I''_o(\theta)$ são as intensidades difratadas para o TiN e Ti_2N respectivamente.

Os valores de $I'_o(\theta)$ e $I''_o(\theta)$, calculados utilizando os valores de Δx_1 e Δx_2, as intensidades difratadas $I_D(TiN)$ e $I_D(Ti_2N)$, e Δx_1 e Δx_2(Tabelas VI-6, VI-9 e VI-12 respectivamente), para cada temperatura, através das equações VI-5 e VI-6, são apresentados na Tabela VI-13.

Para 857 C e 905 C as medidas de $I_D(\theta)$ foram feitas com o difratômetro Philips e as outras com o Zeiss.

Assumindo que $I'_o(\theta)$ não varia com o tempo de nitretação, para um dado θ, pode-se estimar Δx_1 (equação VI-3) para cada tempo de nitretação, para os dois picos do TiN. Considerando que $I''_o(\theta)$, também, seja constante e considerando o valor médio de Δx_1 para as duas reflexões da fase TiN, pode-se estimar Δx_2, ou $\Delta x''$, (equação

VI-4) para cada tempo de nitretação, para os três picos do Ti_2N. A Tabela VI-14, apresenta os valores de Δx_1 e Δx_2 obtidos utilizando as equações VI-3 e VI-4.

Tabela VI-13

Valores de $I'_o(\theta)$ e $I''_o(\theta)$ calculados utilizando as equações VI-5 e VI-6 e os valores medidos de Δx_1 e Δx_2, para 180min. de nitretação.

Fase	2θ	808 C	857 C	905 C	957 C	995 C
$I''_o(Ti_2N)$	25,40	12,76	246,40	300,00	118,00	279,30
$I''_o(Ti_2N)$	52,24	12,29	91,60	143,00	60,19	34,90
$I'_o(Ti_2N)$	61,00	8,72	63,00	124,10	30,40	28,00
$I'_o(TiN)$	42,60	-----	839,27	929,23	149,00	96,07
$I'_o(TiN)$	61,86	-----	259,25	294,73	77,38	47,91

Pode-se observar que a espessura da fase TiN sempre aumenta com o tempo de reação, para qualquer temperatura, ou sempre aumenta com o aumento da temperatura para um tempo constante de reação. Em resumo, a espessura de TiN cresce com a temperatura e com o tempo de reação. Por outro lado, a espessura $\Delta x''$ ($\Delta x'' = x - \Delta x_1$, para quando $\Delta x_1 + \Delta x_2 > x$) da fase Ti_2N em alguns casos (tempos pequenos) aumenta e em outros ela diminui (tempos grandes). Este fato pode ser explicado se for considerado que, dependendo da temperatura, a camada total de nitretos (TiN + Ti_2N) demora mais tempo ou menos tempo para atingir o valor de (x). Antes disto ocorrer ($\Delta x_1 + \Delta x_2 > x$) a camada de Ti_2N é Δx_2 e está crescendo. Quando ($\Delta x_1 + \Delta x_2 \geq x$) a espessura de Ti_2N é $\Delta x''$, ou seja, é igual ao valor da penetração dos raios X (x) menos o valor de Δx_1.

Estes valores foram obtidos partindo dos valores medidos das intensidades difratadas $I_D(\theta)$, dos valores medidos de Δx_1 e Δx_2 e dos valores calculados para x(TiN) e x(Ti_2N). Todas estas grandezas possuem erros de medida, de cálculo ou devido as aproximações feitas para obtenção das equações utilizadas para estimá-las. Além disto, utilizou-se o valor médio de Δx_1 (para

somente dois picos do TiN) para avaliar $I''_o(\theta)$ e Δx_2. O valor de Δx_1 varia com θ, isto é, o TiN tem direção preferencial de crescimento, como foi mostrado nas Figuras VI-6.

Tabela VI-14

Valores de Δx_1 e Δx_2 (em μm) obtidos utilizando-se as equações VI-3 e VI-4 e os resultados da Tabela VI-13.

	Valores Calculados de Δx_1										Valor Médio de Δx_1				
Tempo	2θ = 42.60°					2θ = 62.00°					2θ = 25.40°				
min.	995°C	957°C	905°C	857°C	808°C	995°C	957°C	905°C	857°C	808°C	995°C	957°C	905°C	857°C	808°C
15	1.80	1.31	0.20	0.06	---	1.51	0.94	0.25	0.18	---	1.66	1.13	0.23	0.12	---
30	2.20	1.48	0.47	0.08	---	1.69	1.06	0.36	0.16	---	1.95	1.27	0.42	0.12	---
60	2.28	1.83	0.81	0.14	---	2.37	1.51	0.66	0.29	---	2.32	1.67	0.74	0.22	---
120	3.02	1.97	1.07	0.41	---	2.97	1.81	1.01	0.44	---	3.00	1.89	1.04	0.43	---
180	3.20	2.32	1.38	0.66	---	3.20	2.32	1.38	0.66	---	3.20	2.32	1.38	0.66	---

	Valores Calculados de Δx_2 (ou $\Delta x''$), considerando Δx_1 médio.														
Tempo	2θ = 25.40°					2θ = 52.24°					2θ = 61.00°				
min.	995°C	957°C	905°C	857°C	808°C	995°C	957°C	905°C	857°C	808°C	995°C	957°C	905°C	857°C	808°C
15	0.75	1.88	1.30	1.62	1.40	5.59	4.37	2.70	2.96	2.03	4.49	4.97	2.48	2.65	---
30	0.72	2.07	1.50	1.93	2.16	5.82	5.92	4.17	4.08	2.46	4.45	6.59	3.63	3.64	---
60	0.61	2.15	1.96	2.56	2.97	5.65	6.41	4.97	4.57	2.58	6.02	5.53	4.81	5.50	2.50
120	0.72	1.48	1.92	2.87	2.94	5.53	4.79	4.80	5.87	4.00	6.43	5.46	6.16	6.68	3.80
180	0.58	1.46	2.40	3.12	3.98	4.36	5.24	6.18	6.90	4.00	5.52	6.40	7.34	8.06	4.00

Como cada mecanismo de reação está associado a uma lei temporal diferente, para a formação dos nitretos, as espessuras da camada de TiN (Δx_1 em mm) calculadas, Tabela VI-14, foram plotadas em função do tempo de reação (seg), lei temporal linear, e em função da raiz quadrada do tempo de reação (seg $^{1/2}$), lei temporal parabólica. A lei parabólica significa que os processos de transporte dos átomos de gás, através de uma camada compacta e aderente, é que são os determinadores da velocidade. A lei linear ocorre quando as reações de interface se tornam as determinadoras da velocidade. Este comportamento é esperado, basicamente, no início da reação, assim como, na formação de camadas porosas até

qualquer espessura. Formando-se, no entanto, uma camada compacta, a difusão passará a ganhar mais e mais significado com o aumento da espessura até se tornar o processo determinador da velocidade.

A Tabela VI-15 apresenta os dados obtidos para os dois ajustes, Figura VI-16, linear e parabólico.

Tabela VI-15

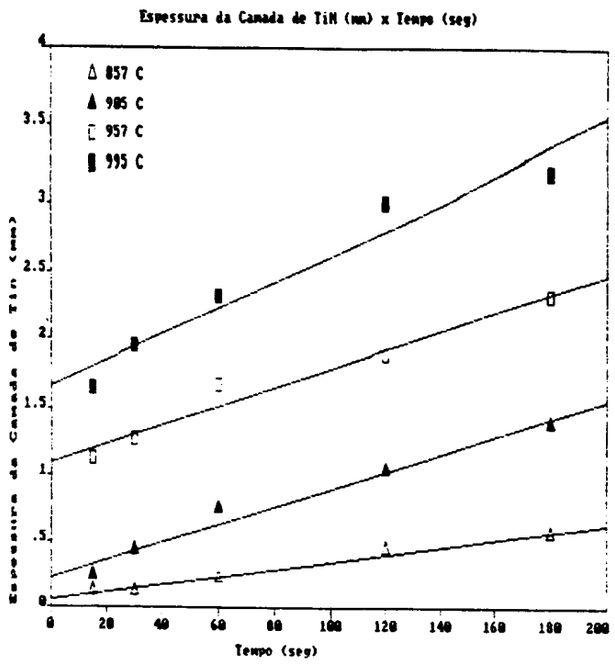
Constantes de velocidade para os ajustes, parabólico e linear, da variação da espessura da camada de TiN em função do tempo (seg).

Temper.(C)	Constantes de Velocidade			
	Parabólico (mm/seg$^{1/2}$)	CC#	Linear (mm/seg)	CC#
857	$0,747 \times 10^{-5}$	0,97	$0,565 \times 10^{-7}$	0,99
905	$1,528 \times 10^{-5}$	0,99	$1,113 \times 10^{-7}$	0,99
957	$1,569 \times 10^{-5}$	0,99	$1,148 \times 10^{-7}$	0,98
995	$2,171 \times 10^{-5}$	0,99	$1,568 \times 10^{-7}$	0,97
Energia de Ativação:	20 kcal/mol	0,94	19 kcal/mol	0,94

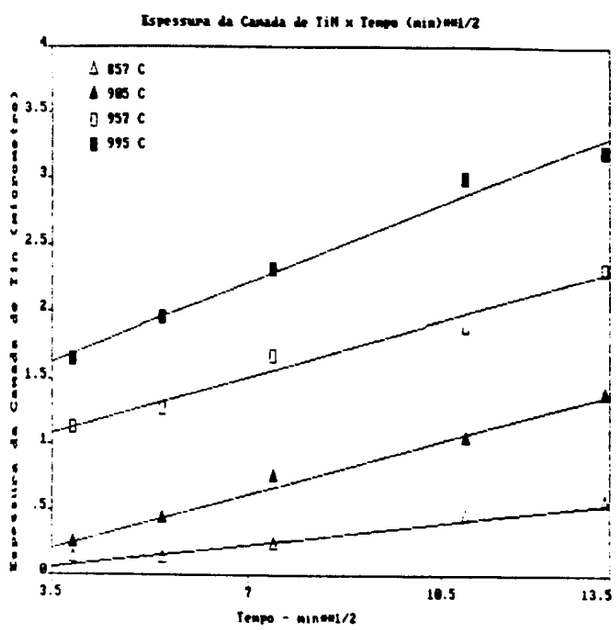
- Coeficiente de correlação.

O gráfico de Arrhenius, ln k x 1/T, Figura VI-17, para o ajuste linear e parabólico, forneceu respectivamente as seguintes energias de ativação: 19 kcal/mol (correlação 94%) e 20 kcal/mol (correlação 94%). Segundo Strafford [27] a energia de ativação média para o processo parabólico de reação total (ganho em peso) entre titânio puro e nitrogênio é de 52,6 ± 4,2 kcal/mol, a energia de ativação calculada para a difusão de nitrogênio em Ti-α (solução sólida) é de 61,7 ± 4,3 kcal/mol e, a energia de ativação para o crescimento da camada de nitreto mais externa, calculada a partir de um ajuste linear da espessura da camada em função do tempo de reação, foi de 21,6 ± 3,0 kcal/mol. Strafford[27] comparou seus resultados com os resultados de outros pesquisadores: para a difusão de nitrogênio em Ti-α 68,0 kcal/mol e para o crescimento da camada de nitreto (entre 1300 e 1510 C) 34 kcal/mol. Como a difusão de nitrogênio deve ser o controlador da velocidade de reação (etapa determinadora da velocidade de reação)

os dois valores acima deveriam ser similares. Também, o valor de 21,6 kcal/mol obtido por ele, está muito abaixo dos valores encontrados nos outros trabalhos, além da observação de uma cinética linear (não parabólica) para seus dados. Segundo Strafford [27], dentre os trabalhos citados sobre difusão de nitrogênio através de camadas de nitretos, considera-se que somente um mediu a difusão através do TiN (≅ 52,5 kcal/mol).



(a)



(b)

Figura VI-16: Variação da espessura da camada de TiN em função do tempo de reação: ajuste linear (a) e parabólico (b).

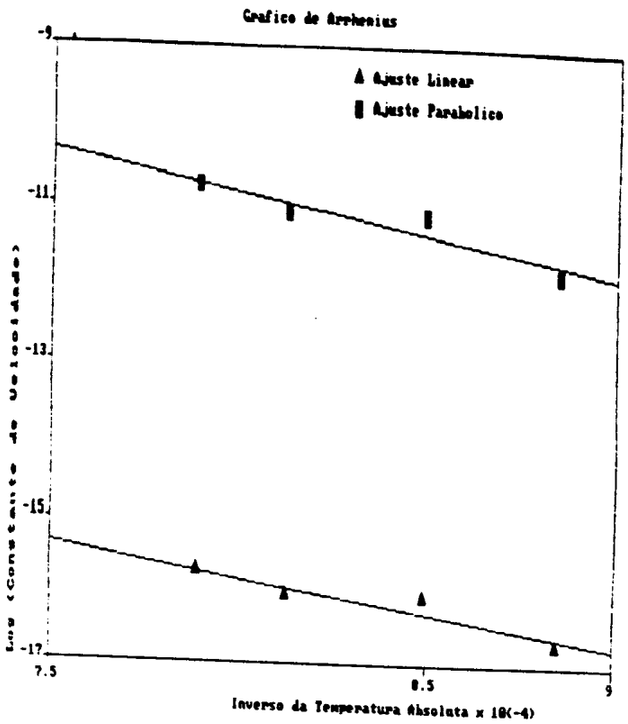


Figura VI-17: Gráfico de Arrhenius, para os ajustes linear e parabólico, da variação da espessura do TiN com o tempo de nitretação.

Prokoshkin e outros [37,38] observaram que o coeficiente de difusão de nitrogênio na solução sólida das ligas de Nb (entre 600 e 800 C) diminuiu à medida que a concentração de Ti, na liga NbTi aumentou, provocando um aumento na energia de ativação de difusão. Para ligas com concentração de 3%, 5% e 10% peso de Ti, as energias de ativação são respectivamente 24, 25 e 27 kcal/mol e, o coeficiente de difusão é uma ordem de grandeza menor, na direção da liga com 10% de Ti.

Os resultados do presente estudo mostram que, embora o ajuste dos dados sobre a variação temporal da espessura da camada de TiN possa ser linear ou parabólico, com valores similares, a energia de ativação obtida ficou longe dos valores obtidos para processos controlados por difusão, levando assim à conclusão de que o crescimento da camada de TiN foi linear e o processo não foi controlado pela difusão do nitrogênio através da camada de TiN. O nitrogênio deve percorrer um caminho que lhe permita chegar mais rapidamente à frente da camada de TiN. Na próxima seção será discutida a influência deste fato no mecanismo de reação.

VI - 7 Morfologia das Camadas de Nitretos

Nas fotomicrografias, Figura VI-5, e na Figura VI-18, pode-se observar que ocorreu difusão de nitrogênio através dos contornos de grão, além da difusão de volume. A difusão no contorno de grão ficou bem caracterizada pelos precipitados ao longo destes contornos para dentro da matriz e afastados das camadas superficiais.

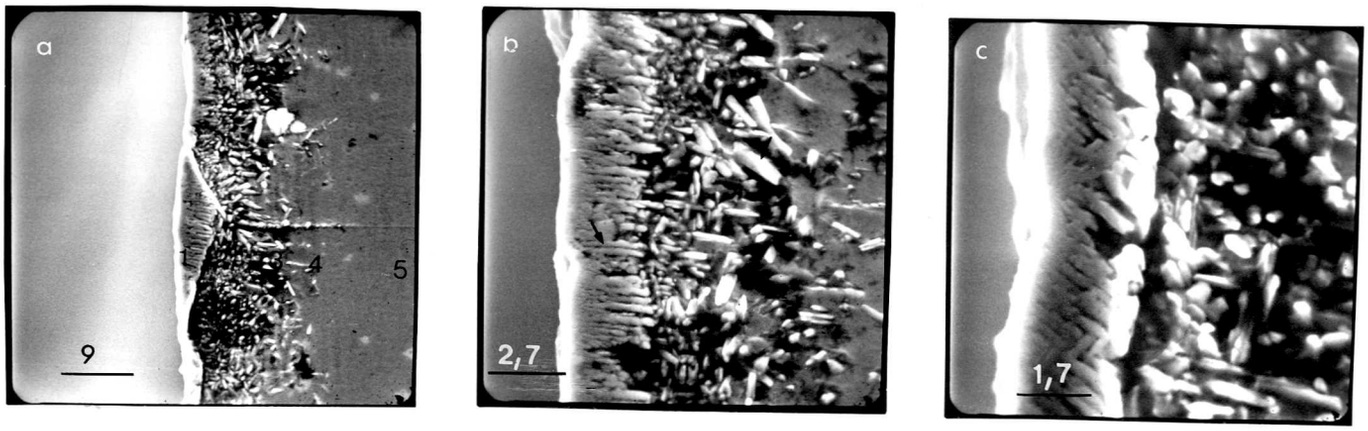


Figura VI-18: Fotomicrografias obtidas com microscópio eletrônico de varredura, amostra nitretada a 995 C por 180 min, com diferentes resoluções, em μm.

Os resultados de Strafford [27] sugerem que a difusão de nitrogênio, através das camadas de nitretos foi de fato mais rápida (ou comparável) do que a difusão na matriz Ti-α, entretanto, sabe-se que a difusão através de mononitretos é mais lenta[22,45]. O fato de que a espessura do nitreto mais externo cresce linearmente com o tempo de reação, indica que não houve controle pela difusão no processo. Para explicar o rápido transporte do nitrogênio através da camada de nitreto, necessário para justificar a lei linear observada, Strafford postulou a presença de uma estrutura de granulação fina (grãos pequenos) por onde o gás se difundia para dentro da matriz, atingindo mais rapidamente a frente da camada de TiN.

Os resultados da análise no microscópio eletrônico de varredura conduziram a discussão dos resultados aqui obtidos na mesma direção das observações de Strafford [27], embora aqui estudou-se a liga NbTi em lugar de titânio puro.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

A análise das concentrações de NbTi, na seção reta da placa de número 39 (995 C), obtidas no microscópio eletrônico de varredura, Tabela VI-16, mostrou que a concentração de Nb foi maior no centro da amostra. Na Figura VI-18a, os pontos de 1 a 5 indicam as regiões onde foram feitas as medidas de intensidade da radiação fluorescente emitidas pelo Ti (linha Kα) e Nb (linha Lα). Este resultado indicou que na região de nitretos, principalmente TiN, a concentração de Nb era menor do que o valor encontrado na matriz (ponto 5), indicando que houve interdifusão de algum dos íons metálicos (ou do Ti para fora, ou Nb para o centro da placa ou, as duas simultâneamente).

Tabela VI-16

Intensidades de radição fluorescente emitida pelo Nb e Ti, em diferentes pontos da amostra (ver Figura VI-18).

Ponto Medido	Área dos Picos			
	Nióbio		Titânio	
	1ª Medida	2ª Medida	1ª Medida	2ª Medida
1	10.631	11.115	30.353	32.646
2	14.390	----	24.641	----
3	14.646	16.947#	29.786	29.419#
4	24.312	----	26.590	----
5	23.987	----	27.452	----

- Medida feita sobre um grão grande, dentro da camada mais interna (ver seta na Figura VI-18b).

Devido a forte afinidade do Ti com o nitrogênio (maior que a do Nb)[4,24,38], este se concentrará ao redor do Ti principalmente nas regiões ricas em Ti.

Considerando que o TiN "expulsa" o Nb da região onde ele se forma, destruindo a solução sólida NbTi (resultado confirmado nos difratogramas de raios X, tabela VI-7), o Nb detectado na região do TiN estaria, em sua maior parte, acumulado nos veios (ver seta na camada mais externa da Figura VI-18b) observados nas fotomicrografias. Considerando que a difusão do nitrogênio no Nb é

mais rápida do que no TiN e na liga NbTi[32,37,38], sendo sua energia de ativação de difusão no Nb (17,5 kcal/mol[32], 20 kcal/mol[38], 38,60 kcal/mol[23,31], 34,8 kcal/mol[64]) menor do que na liga; considerando o pressuposto por Strafford[27] (existência da estrutura fina por onde o nitrogênio se difunde), pode-se afirmar aqui que: o nitrogênio difundiu através destes veios ricos em Nb até a frente de reação onde ocorreu a precipitação do TiN e, o crescimento das agulhas observadas na Figura VI-18.

A proposta acima, de que o nitrogênio difunde através de um estreito caminho constituido de Nb (ou NbTi com baixa concentração de Ti), onde sua difusão é mais rápida do que no TiN, se assemelha a um dos mecanismos possíveis de ocorrer durante a oxidação de ligas binárias, apresentados por Kubashewski[44]. Neste mecanismo, o óxido superficial não forma uma camada contínua sobre a matriz. Os buracos (tuneis) existentes podem consistir de: poros, trincas, canais, ou qualquer forma tendo uma pequena ação protetiva sobre a superfície do metal mas, admitindo mais ou menos livremente o gás externo. Para este caso ele cita como exemplo o crescimento de camada de óxidos porosos sobre metais (a camada de óxido cresce para fora do metal).

Na Figura VI-18c observa-se uma linha de separação bem definida, da camada mais externa com relação a parte mais interna. Esta separação é provocada por um contorno de grão existente nessa linha, por onde o nitrogênio difunde mais rapidamente. Este efeito também pode ser observado na Figura VI-18a.

VI - 8 Nitretos Mistos

A Tabela VI-17 mostra o parâmetro de rede das duas fases TiN e Ti_2N nas cinco placas após 180min. de nitretação. Estes valores foram obtidos a partir dos valores das distâncias interplanares (d), fornecidos pelo difratômetro de anodo rotatório, e utilizando um programa de refinamento, por mínimos quadrados, dos parâmetros estruturais (a, b, c, α, β e γ), desenvolvido no IFQSC[63].

Observa-se que, para 180min. de nitretação, quanto maior

a temperatura de nitretação maior o parâmetro de rede do TiN (cfc). Para a fase Ti_2N (tetrag) o parâmetro a sofre um decréscimo com a temperatura enquanto o parâmetro c não possui um comportamento sistemático. O aumento no parâmetro de rede do TiN está associado à concentração de nitrogênio adsorvido pelo TiN. Como pode ser observado no diagrama de fases do sistema Ti-N (Figura II-5), a fase TiN existe dentro de uma larga faixa de composição (30 a 54% atômico de nitrogênio). Esta ampla faixa de variação na concentração de nitrogênio é perceptível na variação do parâmetro de rede do TiN. O Ti_2N possui uma pequena faixa de composição próxima a 33,3% atômico de nitrogênio.

Tabela VI-17

Parâmetros de rede do TiN e Ti_2N.

	TiN	Ti_2N	
	a (em Å)	a (em Å)	c (em Å)
808 C	----------	4,9583 ± 0,0007	3,0442 ± 0,0004
857 C	4,231 ± 0,002	4,956 ± 0,001	3,0363 ± 0,0009
907 C	4,234 ± 0,002	4,9538 ± 0,0008	3,0375 ± 0,0006
957 C	4,243 ± 0,001	4,955 ± 0,002	3,040 ± 0,001
995 C	4,242 ± 0,003	4,9512 ± 0,0005	3,0359 ± 0,0003
Sistema	(cfc)	(tetragonal)	

De acordo com a relação entre parâmetro de rede e composição (porcentagem atomica de N)[19], as amostras nitretadas a 857 e 995 C possuem aproximadamente 43 e 50% atomico de nitrogênio, respectivamente. Ao contrario do que afirma Prokoshkin[37,38], o parâmetro de rede do TiN indica que não ocorreu a formação do nitreto misto entre TiN (a = 4,2152 Å, para 33,3% at de N)[19] e NbN (a = 4,38 Å)[33] (ver Figura II-7). Os parâmetros de rede do Ti_2N (a = 4,942 ± 0,004 e c = 3,035 ± 0,005 Å)[19], são ligeiramente menores que os parâmetros de rede encontrados aqui e, bem diferentes dos parâmetros do nitreto de Nb tetragonal Nb_4N_3 (a = 4,382 e c = 4,316 Å)[33], não sendo possivel, no momento, tirar qualquer conclusão sobre a existência de nitretos mistos da fase tetragonal.

CONCLUSÕES

VII - CONCLUSÕES

De acordo com a metodologia utilizada, este estudo sobre a reação NbTi-N, permitiu as seguintes conclusões:

1. A reação entre a liga NbTi (50%) e nitrogênio, na faixa de temperatura 800-1000 C, resultou na formação de duas camadas de nitretos de titânio: TiN - Fase δ (mais externa) e Ti_2N - Fase ε (entre o TiN e a solução sólida matriz-nitrogênio);

2. Para a temperatura de 808 C, não foi observada a formação da Fase TiN - δ, para três horas de reação;

3. As duas camadas de nitretos TiN - δ e Ti_2N - ε, cresceram continuamente, sendo que a velocidade de avanço da frente de saturação da matriz, pelo nitrogênio, foi maior do que a velocidade de avanço da frente de saturação do TiN;

4. Os dados de difração de raios X e a espessura final das camadas de nitretos foram modelados matematicamente, resultando em um Método de Estudo de Crescimento de Multicamadas Contínuas;

5. Pela análise do crescimento da camada de TiN, utilizando-se o método citado acima, obteve-se o valor da Energia de Ativação para o crescimento da camada deste nitreto (± 19 kcal/mol);

6. Com base nos resultados descritos acima e nos resultados de microscopia eletrônica, concluiu-se que a Lei Temporal que controla a velocidade de reação, na formação do TiN, é linear, sendo que o nitrogênio penetrou na amostra através de canais (veios) ricos em Nb, onde a difusão do nitrogênio é mais rápida do que na matriz NbTi e no TiN. Portanto, neste trabalho, a difusão de nitrogênio através da camada de TiN não é o processo controlador da velocidade de crescimento da camada de TiN.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1) Fazer novas medidas com amostras não texturadas e, amostras com concentrações diferentes de Ti;

2) Medir a espessura das camadas em diferentes tempos de nitretação, para comparar com os valores calculados utilizando os dados de difratometria;

3) Fazer o mesmo estudo utilizando um metal puro em lugar da liga, para poder avaliar os resultados de cinética obtidos com os dados de difração;

4) Fazer uma análise, com o MET, das camadas formadas nas outras quatro placas, nitretadas em temperaturas menores;

5) Analisar o efeito dessas camadas de nitretos nas propriedades supercondutoras da liga NbTi.

6) Fazer uma análise quantitativa da radiação fluorescente emitida nas cinco amostras;

7) Fazer um estudo "in situ", utilizando uma câmara de alta temperatura acoplada ao difratômetro de raios X.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TILLER, W.A., Ciência dos Materiais e Ciência Aplicada. Tradução J.R.G. da Silva, UFSCar., 1985.
2. RODRIGUES, J.A., Gases em Metais, DEMa-UFSCar, publicação interna; Tradução do livro: GASE UND KOHLENSTOFF IN METALLEN, E. FROMM, Berlim Springer, 1976.
3. LAVERICK, C., J. Less-Commom Met., 139: 107-122, 1988.
4. FROMM, E. & HÖRZ, G., Int. Met. Rev., 5 e 6: 259-311, 1980
5. MOFFATT, W.G. et alii, Ciência dos Materiais, 1, Tradução J.T. Veado, Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, R.J., 1972.
6. FLORENCIO,O., Soluções Sólidas Intersticiais na Liga Nb-Ti 46, São Carlos, IFQSC-USP, Tese de Doutoramento n° 722, 1986.
7. COLLYNGS, E.W., Applied Superconductivity, Metallurg, and Physics of Titanium Alloys, 1.Plenum Press, N. Y. and London, 1968.
8. MURRAY, J.L., Editor, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 2 (1): 55-61, 1981.
9. HUTCHISON, T.S. et alii, Scripta Metallurgica, 19:635-638, 1985.
10. HICKMAN, B.S., J. Mat. Science, 4: 554-563, 1969.
11. HICKMAN, B.S., Trans. of The Metallurgical Society of AIME, 245: 1329-1336, 1969.
12. BURYAK, V.P. et alii, (Translation) Russ. Metall., 5: 169-173, 1983.
13. RUDMAN, P.S., Acta Metallurgica, 12: 1381-1388, 1964.
14. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY, Titanium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys, Atomic Energy Review, Special Issue 9, Vienna, 1983.
15. BROWN, R.G. et alii, Nature, 29, vol.201: 914-915, 1964.
16. ROLINSKI, E., J. Less-Commom Metals, 141: L11-L14, 1988.
17. BADINI, C. et alii, J. Less-Commom Metals, 143: 129-141, 1988
18. ETCHESSAHAR, E. et alii, J. Less-Commom Metals, 134: 123-139, 1987.
19. WRIEDT, H.A. & MURRAY, J.L., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 8,(4): 378-388, 1987.
20. SHIBUTAMI, T. et alii, J. Less-Commom Met, 113: 177-187, 1985.

21. SHIBUTAMI, T. & MATSUMOTO, O., J. Less-Commom Metals, 120: 93-99, 1986.

22. WOLFF, L.R. et alii, The Production of Refractory Metal Nitrides in the Titanium Nitrogen Systems. In: International Plansee-Seminar '85, 11., Reute-Austria, 20-24 May 1985.

23. FROMM, E. Gase und Kohlenstoff in Metallen (eds. E. Fromm and E. Gebhardt), 1; Berlin Springer, 1976.

24. BARKSDALE, J., Titanium: Its Ocorrence, Chemistry and Technology, The Ronald Press Company, NY, 1966.

25. HOLMBERG, B., Acta Chem. Scand. 16: 1255-1261, 1962.

26. Liu, B.X. et alii, Phys.Stat.Sol.A,113(11): 11-22, 1989.

27. STRAFFORD, K.N. & TOWELL, J. M., Oxidat. of Met.,10(1): 41-67, 1976.

28. STRAFFORD, K. N. & TOWELL, J. M., Oxidat. of Met,10(1): 69-84, 1976.

29. LENGAUER, W. & ETTMAYER, P. J. Less-Commom Metals, 120: 153-159, 1986.

30. LENGAUER, W. J. J. Less-Commom Metals, 125: 127-134, 1986.

31. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Niobium: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys, Atomic Energy Review, Special Issue 2, Vienna, 1968.

32. PROKOSHKIN, D.A. et alii, Tradução da: Izv. Akad. Nauk. SSSR Met., 1(107): 92-95, 1975.

33. TERAO, N., Japan J. of Applied Physics, 1 (2): 353-367, 1965.

34. BRAUER, G. Von & ESSELBORN, R., Zitschrift für anorganische und allg. Chemie Bond, 309: 151-170, 1961.

35. LYAKISHEV, N.P. et alii, Niobium in Steels and Alloys, CBMM, São Paulo, 334p., 1984.

36. FELTEN, E. J., J. Less-Commom Metals, 17: 207-213, 1969.

37. PROKOSHKIN, D.A. et alii, Tradução da: Izv. Akad. Nauk. SSSR Met., 4(July-Aug 1979):170-175.

38. PROKOSHKIN, D.A. et alii, Metal Science and Heat Treatment,22-1980.

39. FEDIRKO, V.N. & POGRELYUK, I.N., Sov. Mater. Sci., 19(6): 511-513, 1983.

40. DUWEZ, P & ODELL, F. J. Electrochemical Society, 97(10): 299-304, 1950.

41. BEATLE, H. J. & VERSNYDER, F. L., Trans. A. S. M., 45: 397-428,1953.

42. Behrens, H. and Ebel, G. (Editores), 'PHYSICS DATA', Series 5, Karlsruhe, 1976-1979.

43. MAHAN, B. H., Química, Edgard Blucher Ltda, 1972.

44. KUBASCHEWSKI, O. & HOPKINS, B.E., Oxidations of Metals and Alloys, Butterworths Scientific Publications, London, 1953.

45. WASILEWSKI, R.J. et alii, J. Institute Metals, 83: 94-104, 1954-55.

46. KOGAN, Ya.D. & BULGACH, A.A., Metal Science and Heat Treatment, 26: 14-27, 1984.

47. CULLITY, B.D., Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, INC., 1978.

48. KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E., W-Ray Diffraction Procedures Wiley-Interscience Publication, 1974.

49. BARRETT, C.S. & MASSALSKI, T.B., Structure of Metals, Mc Graw-Hill Book Company, 1966.

50. WARREN,B.E., X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, 1969.

51. International Tables for X-Ray Crystallography, vol. 4, Published by The International Union of Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1962.

52. PINATTI, D.G. et alii, Superconductor Cable Development in Brazil, Status Seminar of the Brazilian-German Cooperation on Niobium Technology, Guaratinguetá - SP, Brazil, março 1984.

53. PINATTI, D.G. et alii, Alternativas Tecnológicas do Nióbio, XXXVI-Congresso Anual da ABM, 3, 1981.

54. GUPTA, C.K. et alii, J. Less-Commom Metals, 139:189-202, 1988.

55. PINATTI, D.G. et alii, J. Less-Commom Metals, 139:29-44, 1988.

56. CONTI, R.A. & AYRES, M.J.G., Quality Control of Niobium and Nb Products with Respect to Non-Metals, Status Seminar of the Brazilian-German Cooperation on Niobium Technology, Guaratinguetá-SP, Brazil, março 1984.

57. WHITE MARTINS, Catálogo de Gases Especiais (Catálogo Técnico).

58. PETOILHO, J.C. & PINATTI, D.G., Recrystallizations of NbTi Alloys, Status Seminar of the Brazilian-German Cooperation on Niobium Technology, Guaratinguetá-SP, Brazil, março 1984.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

59. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, 1974.

60. GUILLON & DEBUIGNE, J., J. Less-Commom Metals, 142, 1988.

61. CHAZE, A.M. & CODDET, C., J. Less-Commom Metals, 124: 73-84, 1986.

62. FAST, J.D., Gases in Metals, Philips Technical Library, 1976.

63. VILLACK, J.M., TEIXEIRA, S.R., MASCARENHAS, Y.P. e SANTOS, C.O.P., Programa de Refinamento dos Parâmetros da Cela Unitária, IFQSC, Depto de Física, 1985.

64. Powers, R. W. & Doyle, M. V., J. Appl. Physics, 30(4): 514-524, 1959.