



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

RESULTADOS INICIAIS DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA DE AMOSTRAS DE NIÓBIO

Claudio Borcz, clau_borcz@yahoo.com.br¹
Karla M. P. Pereira, karlotajoquina@gmail.com¹
Silvio Francisco Brunatto, brunatto@ufpr.br¹

¹Universidade Federal do Paraná. Departamento de Engenharia Mecânica – UFPR – Curitiba – PR – CEP 81531-990.

***Resumo:** No presente trabalho, os primeiros resultados do estudo de nitretação por plasma de amostras de nióbio são apresentados. Para tanto, corpos de prova de nióbio metálico foram preparados a partir de uma barra redonda, laminada a frio, pelo processo de corte por eletroerosão na dimensão de 10 mm de diâmetro por 6 mm de altura. Amostras na condição recozidas a 1000°C por uma hora em forno de alto vácuo foram nitretadas por plasma para as temperaturas de 250, 500, 750, 915 e 1080 °C, nas pressões de 3, 6 e 9 torr, para uma mistura gasosa de 90% de nitrogênio e de 10% de hidrogênio e tempo de duas horas. Após os tratamentos, as superfícies das amostras foram avaliadas através de microscopia eletrônica de varredura, análise da composição química por microsonda e análise por difração de raios-x. Como principal resultado obtido verificou-se que a variação da temperatura de processamento apresenta forte influência na quantidade de nitrogênio depositada nas superfícies das amostras. Além disso, com o aumento da temperatura de tratamento é proporcionada uma variação na quantidade e intensidade das fases de nitretos de nióbio formados.*

***Palavras-chave:** Nióbio, nitretos de nióbio, nitretação por plasma.*

1. INTRODUÇÃO

O processo de nitretação por plasma é uma importante técnica que vem sendo utilizada ao longo das últimas décadas para promover melhorias em propriedades mecânicas, químicas e tribológicas de materiais. Esse processo geralmente objetiva agregar propriedades específicas às superfícies, como uma maior dureza, maior resistência à fadiga, maior resistência à corrosão, melhora do coeficiente de atrito e da resistência ao desgaste dos materiais tratados. (Balles, 2004; Fanchin, 2000; Manfrinato, 2006, Ital, 2008).

Nesse contexto, nitretos e carbeto dos metais de transição dos grupos IV e V apresentam várias características de interesse metalúrgico como elevada dureza, boa resistência ao desgaste, resistência à corrosão e excelente estabilidade térmica. Devido a esses motivos, nitretos e carbeto desse grupo de materiais são potenciais candidatos a serem aplicados em ligas especiais, como revestimentos ou até mesmo em seu estado puro. (Sen, 2005; Sanjines, 2006; Souza, 2001; Marchiori, 2004).

O nióbio, no seu estado puro, apresenta a característica de se oxidar facilmente em contato com o ar. Entretanto, quando ligado ao elemento nitrogênio, é verificada uma grande melhora em suas propriedades mecânicas e na sua resistência à oxidação a altas temperaturas (Wilkinson, 1970; ASM Handbook, 1990).

Aplicações do nióbio ligado a elementos de transição como o titânio, zircônio, háfnio, molibdênio e tungstênio tem gerado bons resultados com relação ao aprimoramento de sua resistência a corrosão e a abrasão. Tais ligas, ainda quando associadas a elementos como o carbono, oxigênio e nitrogênio tendem a formar fases muito duras e com propriedades altamente desejáveis em aplicações de engenharia (Mändl, 2004; Jardim, 2007; Jauberteau, 1999, 2008).

Especificamente com relação aos nitretos de nióbio, verifica-se que esses materiais são geralmente inertes quimicamente, apresentam elevada condutividade elétrica e elevado ponto de fusão. Devido a essas características, tais materiais têm sido cada vez mais estudados e empregados em aplicações de microeletrônica, micromecanismos e em aplicações de supercondutividade. (Han, 2004; Angelkort, 2001).

Em função destas características, vislumbrou-se a possibilidade de se utilizar o processo de nitretação por plasma como meio de formação de uma camada de nitretos nas superfícies de amostras de nióbio.

No presente trabalho, procurou-se estudar a influência que a temperatura e a pressão de tratamento proporcionam no processo de nitretação por plasma de nióbio metálico. Para determinar essas influências, diversos corpos de prova foram submetidos a tratamentos de nitretação em atmosfera controlada. Os resultados de microscopia eletrônica de

varredura, análise de concentração química superficial e as difrações de raios-x das amostras tratadas foram então comparados entre si e com dados de literatura associada.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A fim de organizar o detalhamento dos procedimentos, dividiu-se sua descrição em quatro partes distintas, a saber:

- Aparato experimental de nitretação;
- Procedimento de preparação dos corpos prova;
- Procedimentos de nitretação das amostras;
- Caracterização das amostras nitretadas.

2.1. Aparato Experimental de Nitretação

Na Figura 1 é apresentado um esquema do sistema de tratamento, onde são indicados os seus principais componentes e as configurações de ligações elétricas. Destacam-se da figura 1 como principais componentes:

1. Painel de controle e ajuste dos “*flowmeters*”;
2. Indicador de pressão interna da câmara de tratamento;
3. Fonte de potência;
4. Resistência elétrica de 50 ohms inserida em série com a saída da fonte de potência;
5. Multímetro atuando como medidor de tensão entre o cátodo central (conectado ao negativo da fonte) e a carcaça do reator (aterrada);
6. Multímetro atuando como amperímetro ligado em série com a saída da fonte de potência;
7. Multímetro atuando como voltímetro conectado ao termopar;
8. Válvula para admissão de ar para a câmara de tratamento;
9. Medidor de pressão interna da câmara de tratamento;
10. Janela para observação;
11. Carcaça do reator;
12. Bomba de vácuo;
13. “*Flowmeters*”;
14. Garrafões de gases.
15. Cátodo central conectado à saída da fonte de potência. Nesse cátodo é posicionada a amostra a ser tratada.

Dos itens acima descritos tem-se que a carcaça do reator de tratamento apresenta dimensões de 350 mm de diâmetro por 380 mm de altura. O material empregado para sua construção foi o aço ABNT 316 para o costado e as tampas. Os medidores de pressão e temperatura do sistema estão localizados na tampa inferior do equipamento.

A vedação do sistema entre as tampas e o costado da carcaça é obtida através de anéis de silicone. Para os demais pontos de conexão são utilizados “*O rings*” de borracha.

As tubulações dos gases de alimentação foram feitas de cobre recozido de pureza comercial e vedadas através de anéis de latão.

Com relação à bomba de vácuo, responsável pela manutenção do fluxo de mistura gasosa, foi utilizada uma bomba mecânica de duplo estágio E2M18 – Edwards. Esse equipamento fornece uma pressão residual ao sistema de 0,133 Pa (10^{-3} Torr).

A alimentação de gases para o sistema foi feita através de garrafas de hidrogênio e nitrogênio ultra puros (pureza de 99,999%). A pressão de saída dos gases foi ajustada em 3 kg/cm² no manômetro de baixa pressão de cada garrafa.

A medição da pressão de trabalho foi realizada através de um medidor de pressão absoluta, da marca MKS, para faixa de trabalho de 0 a 10 Torr. O zero desse equipamento foi calibrado por meio de uma bomba turbomolecular com vácuo limite de 10^{-6} Torr.

A tensão aplicada ao cátodo central é obtida através de uma fonte pulsada, marca CEBRA, de 5 kW de potência, tensão de entrada de 380 V, tensões negativas de saída variando entre 150 e 700 V, corrente máxima de 6 A e período máximo de pulso igual a 240 μ s. Uma das características de controle da fonte de tensão é o tempo de pulso ligado e desligado (t_{on} e t_{off} , respectivamente).

As temperaturas de tratamento foram coletadas através de um termopar convencional chromel-alumel, do tipo K, de diâmetro 1,63 mm, isolado eletricamente e com proteção metálica de aço ABNT 310. Tal termopar possui faixa de medição entre 0 e 1260°C e apresenta limite de erro da ordem de $\pm 0,75\%$ da temperatura medida, conforme especificado pelo fabricante.

O suporte da amostra foi usinado a partir de uma barra de nióbio metálico laminada a frio de alta pureza (mesmo material das amostras). As dimensões da base da amostra são de 10 mm de diâmetro por 8 mm de altura.

Com a intenção de garantir a qualidade da atmosfera de tratamento do reator, executou-se limpeza de seus componentes e avaliação de sua estanqueidade com relação a vazamentos.

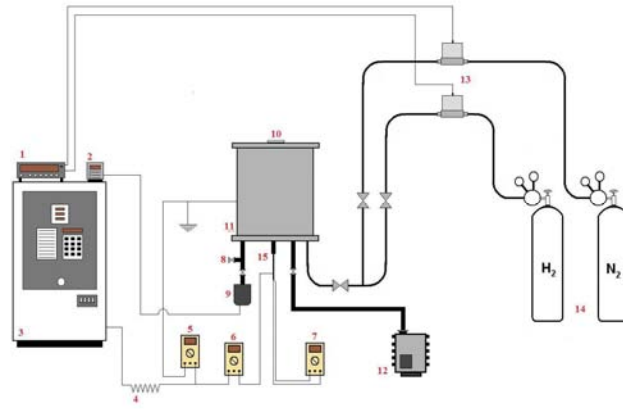


Figura 1 – Representação esquemática do sistema de tratamento

O processo de limpeza das partes metálicas do sistema consistiu na limpeza de todas as partes expostas à atmosfera de tratamento. Esse procedimento foi realizado através de tripla limpeza de cada componente com álcool hidratado, seguido de processo de secagem.

Quanto à limpeza do conjunto cerâmico responsável pelo isolamento térmico de parte do cátodo central, têm-se as mesmas foram lixadas de modo a remover o material metálico depositado em sua superfície. Esse material metálico advém do bombardeamento iônico, com conseqüente desprendimento e arraste através do fluxo de mistura gasosa, a que o cátodo central (amostra e porta amostra) está submetido.

Com relação à estanquidade da câmara de tratamento e das linhas de transmissão, foi realizado um acompanhamento junto ao medidor de pressão do sistema a fim de verificar elevações anormais de pressão que caracterizassem vazamentos.

2.2. Procedimento de Preparação dos Corpos de Prova

A matéria prima para a realização dos experimentos de nitretação consistiu-se de uma barra de nióbio metálico laminada a frio de alta pureza (98,9%).

A partir desse material, corpos de prova de nióbio metálico foram cortados pelo processo de corte por eletroerosão na dimensão de 10 mm de diâmetro por 6 mm de altura. Essas amostras foram então recozidas a 1000°C por uma hora em forno de alto vácuo com atmosfera de tratamento composta de argônio e hidrogênio.

Após esses procedimentos, as amostras foram lixadas progressivamente em água corrente nas lixas 400, 600 e 1000, seguido de polimento através de alumina com 3 e 1 microns, respectivamente.

2.3. Procedimento de Tratamento

Os tratamentos de nitretação foram conduzidos de modo a se avaliar a principalmente a influência da temperatura e da pressão na evolução dos tratamentos.

Para tanto, foram utilizadas temperaturas de tratamento de 250, 500, 750, 915 e 1080°C, objetivando-se verificar a influência da variação desses parâmetros em fatores como: a espessura de camada nitretada, surgimento de novas fases, aumento da dureza superficial e evolução da dureza ao longo da seção transversal das amostras.

As pressões utilizadas nos tratamentos foram de 3, 6 e 9 Torr (aprox. 400, 800 e 1200 Pa), para um fluxo de mistura gasosa de 5 sccm (*Standard Cubic Centimeter per Minute*) controlado através de medidores eletrônicos de vazão.

Com relação à mistura gasosa empregada nos tratamentos, foi utilizada uma mistura composta de 90% em volume de nitrogênio e de 10% de hidrogênio para todos os tratamentos.

Para todos os experimentos, foi utilizado o tempo de tratamento de duas horas.

Durante o processo de aquecimento das amostras, tomou-se o cuidado de se realizar uma pré-limpeza do sistema. Essa pré-limpeza por bombardeamento iônico realizou-se na temperatura de 150°C por um tempo de 10 minutos. A pressão utilizada foi de 3 Torr (aprox. 400 Pa) sob fluxo de hidrogênio.

Para obter uma melhor estabilidade do regime de descarga, ou seja, para se evitar a passagem da corrente do regime luminescente anormal para o regime de arco, utilizou-se uma resistência de 50 Ω em série com a saída da fonte de potência.

Após o término do tempo de tratamento de duas horas, as amostras foram resfriadas no próprio sistema de tratamento sob a manutenção do fluxo gasoso de tratamento.

Na realização dos experimentos foi utilizada uma fonte de potência pulsada, onde a potência fornecida ao sistema é controlada através do tempo de pulso ligado da fonte (t_{ON}). O tempo de pulso ligado constitui-se no mecanismo que promove o aumento da temperatura do cátodo bombardeado, ou seja, quanto maior o tempo de pulso ligado, maior será

potência fornecida ao sistema e maior será a intensidade de bombardeamento iônico no cátodo central (amostra), com conseqüente elevação da temperatura.

2.4. Procedimento de Análise Pós-Tratamento

A caracterização das amostras após os tratamentos foi realizada objetivando-se quantificar as alterações associadas à morfologia do relevo superficial, às alterações das composições químicas, microestruturais e das fases presentes na superfície das amostras.

As técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Análise em Microsonda de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) foram realizadas no laboratório de caracterização de materiais da empresa Robert Bosch LTDA. Utilizou-se de um microscópio eletrônico de varredura modelo FEI Quanta 200 ambiental (baixo vácuo), equipado com EDS Oxford modelo 6427 com resolução de 137 eV.

As resoluções adotadas para os MEVs foram de 500, 2500 e 5000x. As análises por microsonda foram realizadas para resolução de 500x e apresentaram energia de incidência dos raios-x da ordem de 10kV.

Com o objetivo de se determinar as fases presentes nas superfícies das amostras, realizaram-se análises por Difração de Raios-X (DRX). Tais avaliações foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – LAMIR, onde se utilizou de um aparelho modelo Philips Analytical X-Ray B.V. - PW1710, com gerador de tensão de 40kV, tubo (ânodo) de cobre e varredura de 2Θ entre $20,01^\circ$ e $120,01^\circ$ com passo de $0,02^\circ$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização das Amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura

Através das análises das microscopias eletrônicas de varredura obtidas com aumento de 2500x não foi possível verificar alterações superficiais significativas decorrentes do “sputtering” para as amostras tratadas a 250 e 500°C nas pressões de 3 e 6 Torr, apesar desse efeito ocorrer para todas as amostras tratadas.

Na figura 2 são apresentadas as micrografias no aumento de 2500x para as amostras tratadas a 9 Torr nas temperaturas de 500, 750 e 915 e 1080°C.

Em termos comparativos de morfologia do relevo superficial, há uma grande similaridade entre a morfologia do corpo de prova não tratado (não mostrado) e das amostras tratadas nas temperaturas de 500 e 750°C mostradas na figura 2(a) e 2(b).

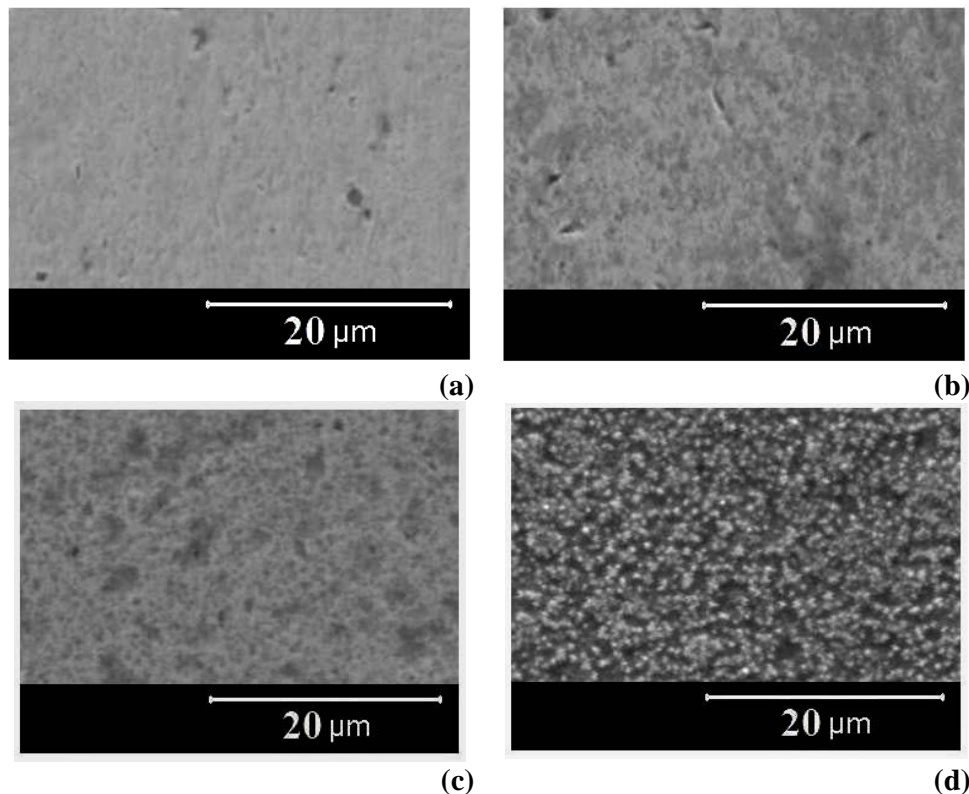


Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura nos aumentos de 500 e 2500x para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de: a) 500°C; b) 750°C; c) 915°C e d) 1080°C.

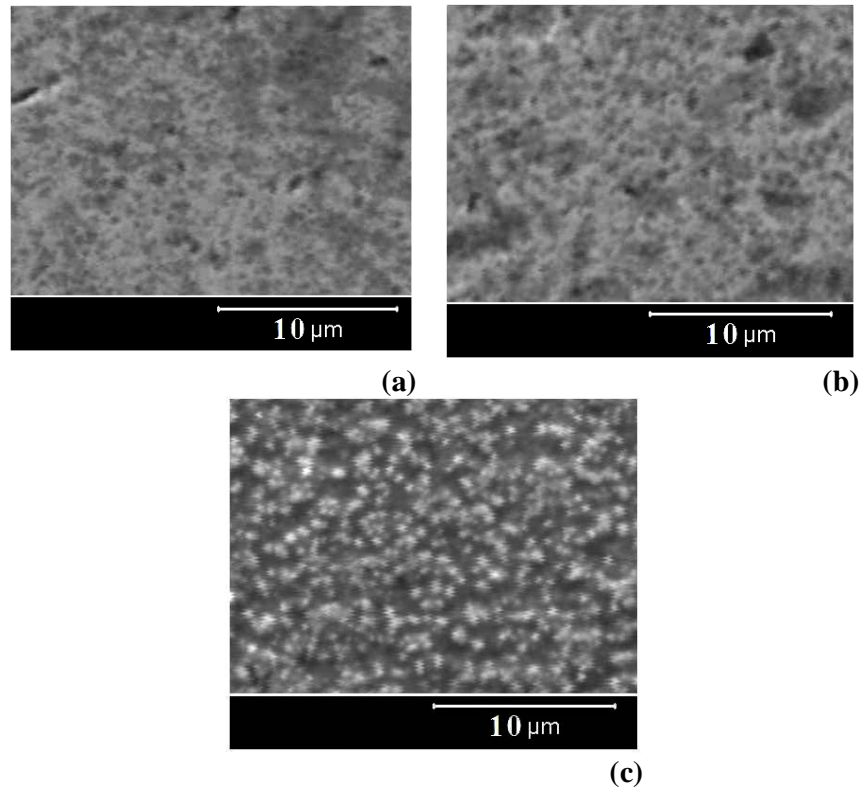


Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura nos aumentos de 5000x para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de: a) 750°C; b) 915°C e c) 1080°C

Com o aumento da temperatura de tratamento o efeito do “sputtering” é acentuado, pelo aumento do T_{ON} , apesar da energia média de bombardeamento dos íons não se alterar significativamente.

Pode-se notar a formação de uma textura diferenciada entre 500, 750 e 915°C. Por sua vez, o aspecto da superfície da amostra tratada a 1080°C muda radicalmente. Pode-se observar a formação de partículas de tamanhos micrométricos depositadas na superfície nitretada.

Essa diferença pode ser mais bem notada através das micrografias apresentadas na figura 3, onde são mostradas ampliações de 5000x para as amostras tratadas a 9 Torr em 750, 915 e 1080°C.

De modo mais específico, quando comparadas as micrografias da figura 3(a) e a da figura 3(b) vê-se que a elevação da temperatura de tratamento de 750 para 915°C acarreta em uma evolução da morfologia superficial característica do “sputtering” atômico.

Para a amostra tratada a 1080°C mostrada na figura 3(c), onde a taxa de bombardeamento iônico é ainda maior devido ao maior tempo efetivo da descarga ligada no período de pulso do que o presente nos outros tratamentos, esperava-se obter uma continuidade da morfologia superficial de “sputtering” atômico, assim como às apresentadas nas micrografias 3(a) e 3(b).

Contudo, a morfologia superficial para a amostra processada a 1080°C desenvolveu-se de maneira distinta, apresentando uma elevada densidade de produtos de deposição com um formato de “flocos” concentrados sobre a superfície da amostra. Essa variação pode ser explicada em função do processo de bombardeamento iônico e da temperatura em que é conduzido o experimento.

Uma primeira hipótese que pode explicar o desenvolvimento dessa morfologia superficial é que a maior ativação térmica da rede cristalina do nióbio pode ter possibilitado um arrancamento mais intenso de átomos metálicos. Esse maior arrancamento, associado à elevada pressão de tratamento, pode ter favorecido o surgimento do fenômeno de retrospalhamento e redeposição na superfície nitretada dos átomos arrancados, formando “clusters” de átomos metálicos.

Uma segunda hipótese explicativa da morfologia mostrada na figura 3(c) seria que o bombardeamento iônico pode levar ao “sputtering” de átomos do cátodo ao plasma. Esse material lançado no sistema pode encontrar na mistura gasosa uma série de espécimes ativos do hidrogênio e o nitrogênio. Em função da elevada temperatura do sistema e da presença de espécime reativas no plasma, há a possibilidade de ocorrer reações de formação de nitretos de nióbio no plasma. Exemplos desses processos de formação de nitretos constam em trabalhos sobre a influência da pressão, temperatura e concentração de nitrogênio na formação de nitretos de nióbio. (HAN, 2004; SANDU, 2006;

ZHITOMIRSKY, 1998, XIN-KANG, 2007; FONTALVO, 2007; ANGELKORT, 2001; BERGER, 1997; LENGAUER, 2000)

Ocorrida a formação de nitretos, esses podem se depositar nas superfícies do corpo de prova, produzindo assim uma região de maior dureza em relação ao substrato original da amostra.

Uma terceira hipótese que explica o desenvolvimento dessa microestrutura apresentada na figura 3(c) consiste na própria formação de nitretos na superfície da amostra através da reação entre o nitrogênio do plasma com os átomos superficiais de nióbio. Essas reações são favorecidas em função do arrancamento de átomos de nióbio pelo bombardeamento iônico. Esse processo gera superfícies quimicamente mais reativas, favorecendo assim o surgimento e o desenvolvimento de núcleos de nitretos, formados pelo aglomeramento de átomos de nióbio redepositados na superfície.

3.2. Caracterização das Amostras por Microsonda de Energia Dispersiva

Paralelamente à realização das microscopias eletrônicas de varredura foram determinadas às análises da composição química superficial das amostras por microsonda de energia dispersiva.

Através dos valores coletados para a concentração de nitrogênio na superfície das amostras, elaborou-se o gráfico apresentado na figura 4, onde é evidenciada a evolução da concentração de nitrogênio superficial das amostras em função da temperatura para as pressões de tratamento de 3 e 9 Torr.

Em análise ao gráfico da figura 4, pode-se perceber que a quantidade de nitrogênio verificada na superfície das amostras apresenta influência direta com relação à temperatura de tratamento. Além disso, é possível verificar que as quantidades de nitrogênio depositadas nas amostras para os tratamentos conduzidos em 3 e 9 Torr nas temperaturas de 500 e 750°C se apresentam aproximadamente constantes.

Uma incerteza com relação aos valores das concentrações químicas de nitrogênio superficial mostrados na figura 4, fundamenta-se nas diferentes espessuras obtidas para as camadas de nitretos de nióbio. De modo mais específico, apesar de se ter tomado a precaução de realizar as análises de EDS com baixa intensidade de energia, esse parâmetro pode ter sido suficientemente elevado para ultrapassar as camadas de nitretos e ser influenciado pelo substrato de nióbio.

Essa interferência seria ocasionada em função das baixas espessuras para as camadas de nitretos. Desse modo, a análise por EDS não fornece um valor preciso para a concentração química de nitrogênio superficial das amostras, mas dá um indicativo da evolução da espessura da camada de nitretos. Assim, estas medidas de EDS não são utilizadas aqui para se quantificar os teores de nitrogênio, mas sim para evidenciar a presença de tal elemento nas superfícies das amostras.

3.3. Caracterização das Amostras por Difração de Raios X

Nas Figuras 5 e 6 são apresentados difratogramas onde os picos não numerados, evidenciados para as posições 2θ de 38.75, 55.84, 69.68, 82.78, 95.30 e 106.69, correspondem às intensidades de difração para o nióbio metálico presentes nas fichas JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”) 02-1108 e 01-1183 da ICDD (“International Centre for Diffraction Data”)

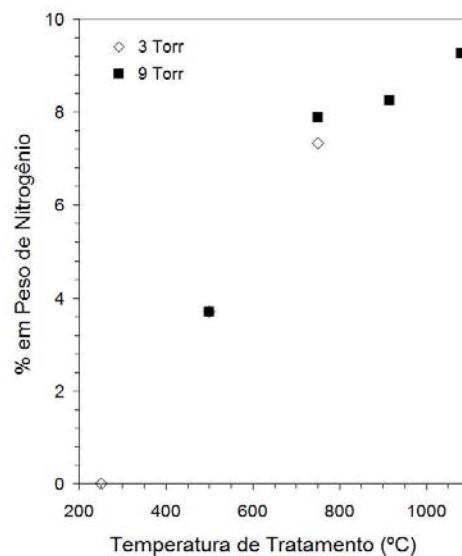


Figura 4 – Porcentagem em peso de nitrogênio na superfície das amostras em função da temperatura de tratamento para as pressões de 3 e 9 Torr.

Para verificação das possíveis fases de nitretos, hidretos e óxidos de nióbio presentes nas amostras tratadas foram utilizadas as fichas de difração listadas na tabela 1, obtidas do JCPDS.

Com a finalidade de facilitar a identificação das fases, a numeração indicada na tabela 1 foi utilizada para relacionar as fases procuradas e os picos encontrados para os diversos difratogramas obtidos.

Tabela 1 – Numeração para identificação das diferentes fases usada para análise dos difratogramas e respectivas fichas JCPDS.

Numeração de Identificação	FASE	NUMERAÇÃO JCPDS
1	NbO	15-0535, 12-0607 e 43-1290;
2	NbO ₂	08-0215, 34-0762 e 44-1053
3	Nb ₂ O ₅	05-0379, 07-0061, 15-0493, 18-0910 e 32-0711
4	δ-NbN	43-1420
5	ε-NbN	14-0547, 89-5126, 89-5127, 89-4756, 89-2908, 25-1361, 65-3417
6	Nb ₂ N	30-0869, 40-1274, 75-0952, 75-1616, 89-5129 e 20-0802
7	Nb ₄ N ₃	20-0869, 34-0337, 65-2877 e 89-5131
8	Nb ₄ N ₅	74-0606 e 51-1327
9	Nb ₅ N ₆	74-0607
10	NbH ₂	39-1165, 39-1166 e 39-1328
11	Nb ₇ N ₉ O	50-0320 e 89-1202

Na figura 5 são apresentados os difratogramas correspondentes aos corpos de prova tratados na pressão de 3 Torr a 250, 500 e 750°C. Através dos difratogramas da figura 5 é possível verificar a influência que a evolução da temperatura de tratamento proporciona no surgimento de fases de nitretos de nióbio. Para a amostra tratada na temperatura de 250°C, apresentada na figura 5(a), verificou-se o surgimento de um único pico de baixa intensidade para a fase de nitreto ε-NbN (5) de estrutura hexagonal.

Com o aumento da temperatura de tratamento para 500°C verifica-se, através da figura 5(b), que há a manutenção da fase hexagonal ε-NbN (5) já apresentada para a amostra tratada a 250°C e o surgimento de novos picos de difração para a fase β-Nb₂N (6).

Para condição de temperatura de 750°C e 3 Torr de pressão, mostrada na figura 5(c), verifica-se uma intensificação das fases de nitretos já apresentadas para as condições de 250 e 500°C e o surgimento de novos picos de difração para as fases ε-NbN (5) e β-Nb₂N (6).

Para todas as condições de tratamento apresentadas na figura 5 não foi verificado nenhum pico para as fases óxidas procuradas. O pico X, evidenciado nas figuras 5(b) e 5(c), não foi identificado como nenhuma das fases procuradas.

Na figura 6 são apresentados os difratogramas correspondentes aos corpos de prova tratados na pressão de 9 Torr e temperaturas de 500, 750, 915 e 1080°C.

Para os corpos de prova mostrados nas figuras 6(a) e 6(b) foram verificadas a presença das fases ε-NbN (5) e β-Nb₂N (6). Para as amostras tratadas a 915°C e 1080°C, apresentadas nas figuras 6(c) e 6(d), foram verificadas as fases ε-NbN (5), β-Nb₂N (6) e NbO (1).

Através dos resultados mostrados na figura 6 pode-se perceber que a elevação da temperatura de tratamento proporciona o surgimento de uma maior quantidade de picos para as fases de nitretos encontrados. Também é possível verificar através da figura 6 uma elevação de intensidade para os principais picos de nitretos de nióbio.

A elevação da temperatura de tratamento também proporcionou a formação de uma fase óxida na superfície das amostras. Tal fase é originada em função do processo de degasagem e desestabilização de compostos óxidos presentes na carcaça do reator adsorvidas devido à alta temperatura de tratamento.

Mesmo existindo a presença de hidrogênio na mistura gasosa que compõe o plasma, o mesmo não se apresenta em concentração suficiente para realizar a retirada de todo oxigênio do sistema. Esse oxigênio remanescente apresenta preferência de combinação com o nióbio da amostra em relação ao nitrogênio. Ou seja, as reações de oxidação são preferenciais em relação às de nitretação. (ASM HANDBOOK, 1990)

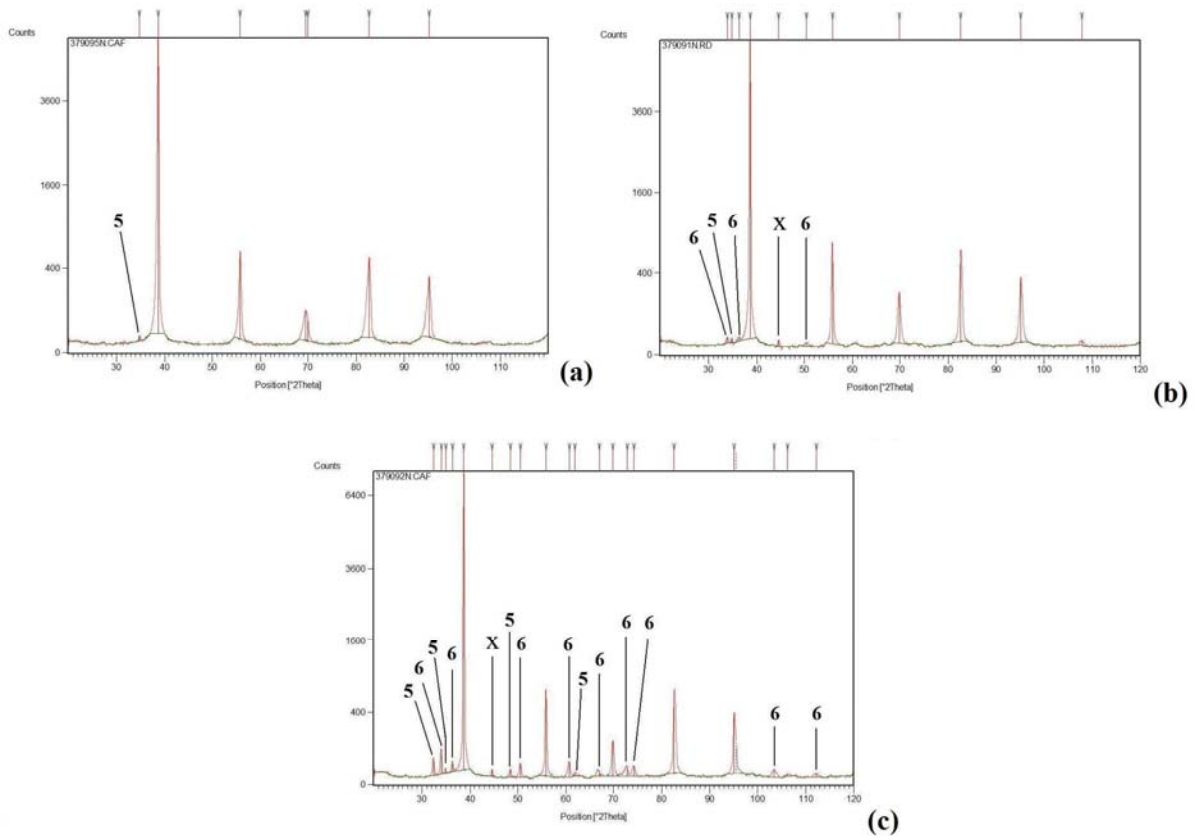


Figura 5 – Difratoogramas para as amostras tratadas a 3 Torr nas temperaturas de: a) 250; b) 500 e c) 750°C.

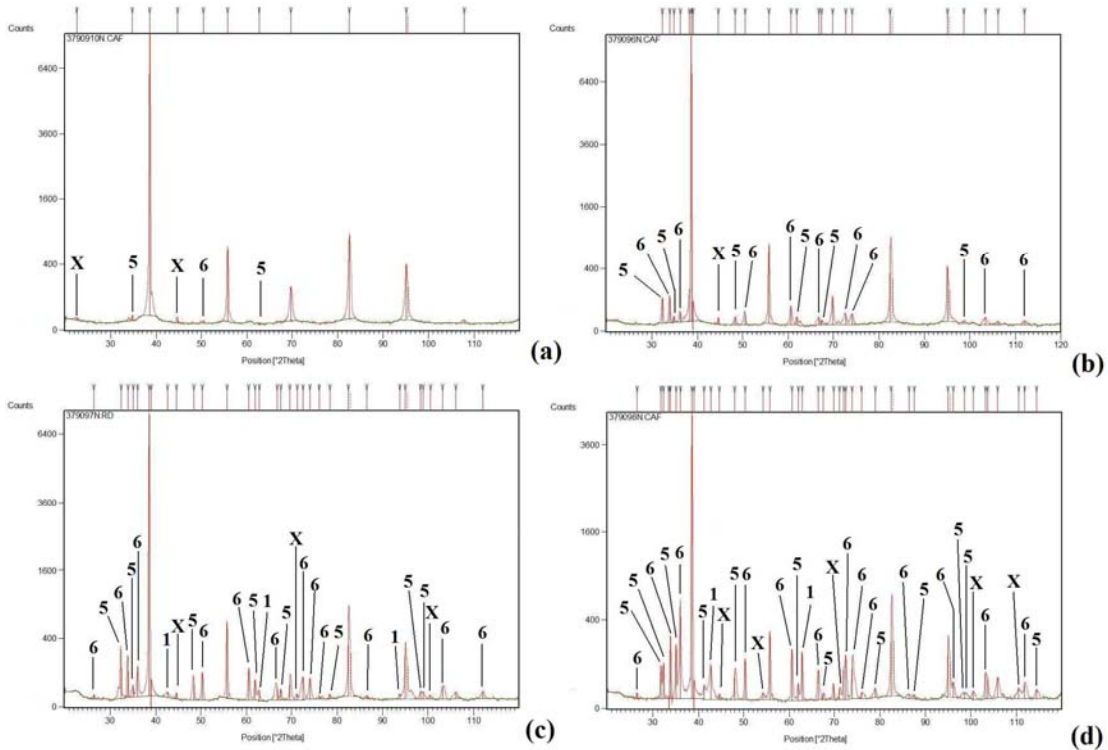


Figura 6 – Difratoogramas para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de: a) 500°C; b) 750°C; c) 915°C e d) 1080°C

4. CONCLUSÕES

Através dos estudos realizados pôde-se evidenciar que a temperatura e a pressão de tratamentos são parâmetros que proporcionam alterações nos resultados de nitretação.

Nos tratamentos realizados o aumento da temperatura de tratamento proporcionou o surgimento de uma maior quantidade de fases de nitretos de nióbio, conforme evidenciado nas figuras 5 e 6. Além disso, a elevação desse parâmetro de tratamento proporcionou a intensificação dos picos de difração para as fases de nitretos β -Nb₂N e ϵ -NbN.

Quanto à morfologia superficial das amostras, a ampliação da temperatura de tratamento desencadeou uma maior degradação das superfícies em função do processo de bombardeamento iônico.

Com relação às influências que a variação da pressão de tratamento proporcionou, pôde-se verificar que a elevação desse parâmetro atua de modo a intensificar os picos de difração para as fases de nitretos. Através das análises de microscopia eletrônica de varredura não foram verificadas alterações morfológicas consideráveis em função da variação desse fator.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CBMM pelo fornecimento do material de pesquisa, à empresa Robert Bosch LTDA e ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – LAMIR pelo uso das instalações de pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

- ASM International Handbook Committee, 1990, “ASM Handbook”, 10th ed, v. 2-4.
- Balles, A. C., 2004, “Nitretação A Plasma Como Meio Alternativo Ou Complementar à Oxidação Negra na Proteção à Corrosão do Aço de Baixo Teor de Carbono”. Dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba – PR – Brasil.
- Chapman, B. 1980, “Glow Discharge Processes” - New York, John Wiley & Sons.
- Fanchin, F; Rodrigues, J. A.; E Casteletti L.C. 2000, “Nitretação Por Plasma Pulsado de Aço do Tipo SAE 1011: Caracterização da Camada Nitretada”. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, volume 19, nº 2.
- Han, Z.; Hu, X.; Tian, J.; Li, J.; Mingyuan, G., 2004, “Magnetron sputtered NbN thin films and mechanical properties” Surface and Coatings Technology 188–192
- Ital, T. C., 2008, “Processo de Enriquecimento de Nitrogênio e Seu Efeito Na Microestrutura E Dureza do Aço Inoxidável 15-5 Ph” Dissertação de mestrado, UTFPR, Curitiba – PR – Brasil.
- Jardim, D., 2007, “Estudo da Obtenção de NbN por Moagem Reativa” Dissertação de mestrado, UFPR – PR – Brasil.
- Jauberteau, I.; Jauberteau, J.L.; Semeria, M.N.; Larre, A.; Piagnet, J.; Aubreton, J., 1999, “Plasma nitriding of thin molybdenum layers at low temperature” Surface and Coatings Technology 116–119, 222–228
- Jauberteau, I.; Jauberteau, J.L.; Goudeau, P.; Soulestin, B.; Marteau, M.; Cahoreau, M.; Aubreton, J., 2008, “Investigations on a nitriding process of thin molybdenum films exposed to (Ar-N₂-H₂) expanding microwave plasma” Surface and Coatings Technology.
- Mändl, S.; Manova, D.; Gerlach, J.W.; Assmann, W.; Neumann, H.; Rauschenbach, B., 2004, “High temperature nitrogen plasma immersion ion implantation into molybdenum” Surface and Coatings Technology. p. 362–366.
- Manfrinato, M. D., 2006, “Influência da Nitretação a Plasma no Comportamento em Fadiga dos Aços Inoxidáveis Austeníticos AISI 304 e 316” Dissertação de mestrado, USP, São Paulo – SP – Brasil.
- Marchiori, R., 2004, “Análise da resistência à corrosão de ferro puro enriquecido superficialmente com Cr, Ni ou Ti depositados durante a sinterização por plasma”. Dissertação de Mestrado. UFSC - , Florianópolis – SC – Brasil.
- Sanjines, R.; Benkahoul, M.; Sandu, C.S.; Schmid, P.E.; Lévy, F., 2006, “Electronic states and physical properties of hexagonal β -Nb₂N and δ -NbN nitrides”. Thin Solid Films 494, 190 – 195.
- Sen, U., 2005, “Wear properties of niobium carbide coatings performed by pack method on AISI 1040 steel”. Thin Solid Films 483, 152– 157.
- Souza, G. B., 2001, “Estudo de Propriedades Mecânicas e Tribológicas de Titânio Nitretado por Plasma” Dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba – PR – Brasil.
- Wilkinson, W. D., 1970, “Fabrication of Refractory Metals”, New York - London – Paris, Gordon and Breach Science Publishers, Inc., p. 67.
- Zhitomirsky, V.N.; Grimberg, I.; Rapoport, L.; Travitzky, N.A.; Boxman, R.L.; Goldsmith, S.; Raihel, A.; Lapsker, I.; Weiss, B.Z., 1998, “Structure and mechanical properties of vacuum arc-deposited NbN coatings”. Thin Solid Films 326, 134–142



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

TEMPERATURE AND PRESSURE INFLUENCE IN THE NIOBIUM PLASMA NITRIDING PROCESS

Claudio Borcz, clau_borcz@yahoo.com.br¹
Karla M. P. Pereira, karlotajoaquina@gmail.com¹
Silvio Francisco Brunatto, brunatto@ufpr.br¹

¹Universidade Federal do Paraná. Departament of Mechanical Engineering – Curitiba – PR – Brazil – Zip code 81531-990.

***Abstract.** In this research, the first results of the temperature and pressure influence in the niobium plasma nitriding process are presented. To evaluate these influences, niobium samples were prepared from a cold-roll round bar in the dimensions of 10 mm diameter and 6 mm height. Before treatment, samples were annealed at 1000°C during one hour in an argon atmosphere. The plasma nitriding temperatures used in the experiments were 250, 500, 750, 915 and 1080 °C for the pressures of 3, 6 and 9 torr. A treatment time of two hours and gas mixture of 90% N₂-10% H₂ were adopted for all experiments. After treatments, the sample surfaces were evaluated by Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microprobe Analysis and X-Ray Diffractometry. As main results was verified that the variation of the treatment temperature promote strong influence in the amount of nitrogen deposited in the sample surfaces. Besides, an increase in the treatment temperature forms a high variation of niobium nitride phases.*

Keywords: Niobium, niobium nitrides, plasma nitriding