

ASPECTOS SUPERFICIAIS DE NIÓBIO OXIDADO EM ATMOSFERA AMBIENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Borcz, C., – Departamento de Engenharia Mecânica – UFPR – Curitiba – PR – CEP 81531-990, borcz@ufpr.br

Brunatto, S. F., Departamento de Engenharia Mecânica – UFPR – Curitiba – PR – CEP 81531-990, brunatto@ufpr.br

Resumo – No estudo de superfícies metálicas um dos importantes parâmetros que determinam as propriedades superficiais do material tratado termicamente e da camada óxida formada é a temperatura de processamento. Outro parâmetro que caracteriza essas propriedades é a pressão em que é conduzido o experimento. Esses fatores influem diretamente na qualidade e composição química superficial das peças tratadas. Desse modo, tem-se dois ramos principais que auxiliam na análise do fenômeno de oxidação superficial dos materiais: um que fundamenta o comportamento da oxidação dos metais em termos da pressão de trabalho e outro em termos da temperatura. Em ambos os casos, objetiva-se compreender os fenômenos que governam as reações em um tratamento térmico, de modo a poder atuar em seus mecanismos e assim obter propriedades específicas a determinados componentes. Tudo isso está relacionado a grande demanda por produtos cada vez mais adequados a condições adversas de trabalho, tais como meios onde os componentes mecânicos estão sujeitos a condições severas de desgaste, fadiga e corrosão. Assim, o desenvolvimento tecnológico de várias áreas de pesquisa da ciência e engenharia de materiais tem levado ao estudo de técnicas de melhora das propriedades mecânicas através do tratamento superficial dos componentes. O presente trabalho tem por finalidade avaliar os aspectos superficiais de amostras de nióbio oxidadas em atmosfera ambiente, comparando-as com amostras não tratadas. Nesse estudo, foram processadas amostras em forno tipo “mufla” para os tempos de 1, 4 e 7 horas e para as temperaturas de 200, 600 e 1000°C. Aspectos qualitativos como a textura da superfície dos corpos são comparadas com medidas quantitativas, no caso, a rugosidade do material, antes e após a realização dos tratamentos. É avaliada também a influência do processo de tratamento com relação à evolução da dureza superficial dos corpos.

Palavras chave: Nióbio, oxidação em atmosfera ambiente, superfície, rugosidade.

1. INTRODUÇÃO

O conhecimento adequado dos processos de tratamento térmico tem elevada importância na caracterização de propriedades como o comportamento mecânico de componentes, visto que tal aspecto pode ser altamente afetado em decorrência do processo de oxidação dos materiais.

Dentre as propriedades mecânicas que podem ser alteradas, é conferida pela engenharia de superfícies uma grande importância na evolução de aspectos superficiais como a dureza dos materiais tratados termicamente, ou seja, com os tratamentos térmicos espera-se obter uma adequação de tais propriedades a fim de adequar o componente às qualidades desejadas. Qualidades estas, que geralmente estão associadas com o aumento da resistência ao desgaste superficial dos materiais.

Várias técnicas de endurecimento superficial como a cementação e a nitretação já se consolidaram no mercado devido à larga utilização de peças tratadas por meio dessas técnicas. Assis⁽¹⁾, efetuando estudos de nitretação em aço, realiza uma comparação entre os resultados dos processos de nitretação pelas técnicas líquida, gasosa e por plasma, onde é possível identificar a importância desse tratamento em componentes mecânicos sujeitos a condições severas de desgaste, fadiga e corrosão.

Segundo Callister⁽²⁾, pode-se promover um aumento da resistência dos materiais por meio de mecanismos como a redução do tamanho de grão, por solução sólida e por meio de encruamento.

Na avaliação dessas técnicas, vê-se que em tratamentos térmicos onde se associa tempo de exposição e temperatura, é favorecido o aparecimento de fenômenos metalúrgicos como a difusão. Esse processo é acentuado devido a fatores como a temperatura em que é conduzido o processamento, às características das espécies difusivas (seu coeficiente de difusão em relação ao material) e ao seu gradiente de concentração. Possibilitando assim, um aumento da dureza pela inclusão de solução sólida.

Menon⁽³⁾, em estudos realizados sobre os processos de oxidação de ligas complexas de nióbio, verifica a formação de precipitados óxidos, decorrentes do processo de oxidação, que promovem um endurecimento da região precipitada. Nesse trabalho ainda é citada a importância de se avaliar a influência da participação do nitrogênio difundido no material, pois o mesmo pode ocasionar reações formadoras de nitretos, os quais podem contribuir na distorção da rede cristalina do material em estudo.

Nas pesquisas sobre a influência da temperatura na evolução do processo de oxidação de nióbio metálico processado em e em atmosfera ambiente realizado por Borcz⁽⁴⁾, é possível visualizar a existência de elevadas taxas de difusão de espécies como o oxigênio, devido a sua elevada concentração na atmosfera de tratamento. Esse fato acarretou em uma considerável oxidação superficial do material, onde se identificou o Nb₂O₅ como o principal óxido formado.

Pérez⁽⁵⁾, em seus estudos relacionados à influência do nióbio na oxidação do titânio, realizou uma análise a fim de avaliar o perfil de dureza superficial com relação à difusão de oxigênio para o interior dos corpos de prova. Nessa análise foi comparado o aumento da dureza para corpos de prova de titânio puro e da liga Ti-4Nb, quando processados a 800°C e em atmosfera de Ar/O₂ e Ar/O₂/H₂O. Os resultados principais dessa pesquisa apontam para um aumento da difusão de oxigênio com conseqüente melhora das propriedades mecânicas superficiais para os corpos de prova confeccionados da liga Ti-4Nb em relação aos de titânio puro.

DiStefano⁽⁶⁾, conduzindo suas pesquisas em altas temperaturas e baixas pressões parciais de oxigênio, avaliou a oxidação, e seus efeitos, sobre as propriedades mecânicas da liga Nb-1Zr. Como principal resultado dessa pesquisa foi observado que em altas temperaturas os processos difusivos conduzem à formação de zonas extremamente finas do óxido ZrO₂, responsável pelo aumento da dureza da liga tratada. DiStefano ainda comenta que as propriedades mecânicas dos materiais pós-processados dependem de vários fatores como o tempo e temperatura de tratamento, a pressão parcial de oxigênio, tamanho de grão do material e geometria do corpo de prova.

Essa correlação entre o processo de oxidação e os processos difusivos não se refletem sempre em uma melhora das propriedades superficiais dos materiais. Min⁽⁷⁾, em trabalhos realizados acerca da influência do nitrogênio na estrutura e nas propriedades mecânicas de filmes finos de Cr-B-N, verificou que o aumento da pressão parcial de nitrogênio no meio de deposição, ocasiona um declínio da dureza do filme depositado e propicia ao material uma redução da sua resistência à oxidação, ou seja, o material apresenta início de oxidação em temperaturas de tratamento mais baixas à medida que aumenta a pressão parcial de nitrogênio no meio de tratamento.

No presente trabalho, procurou-se comparar os aspectos superficiais de nióbio oxidado em atmosfera ambiente com corpos de prova não tratados termicamente. Nesse procedimento, utilizaram-se como parâmetros de comparação as propriedades como a rugosidade, dureza e composição superficial de modo a quantificar as alterações ocorridas nos corpos quando se alteram as temperaturas de processamento.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Corpos de prova de nióbio metálico foram cortados, a partir de uma chapa laminada a frio, pelo processo de corte por eletroerosão, nas dimensões de 10 x 4 x 4 mm, lixados progressivamente em água corrente nas lixas 600 até 2000, e secos após aplicação de álcool hidratado.

Os tratamentos de oxidação dos corpos de prova foram processados sob atmosfera ambiente (à pressão atmosférica), em forno tipo “mufla” para as temperaturas de 200, 600 e 1000°C, onde as amostras foram alojadas em barcas de alumina e submetidas ao aquecimento juntamente com o forno até atingir a temperatura de trabalho. As amostras permaneceram nas temperaturas indicadas para os tempos de 1, 4 e 7 horas e o resfriamento das mesmas foi realizado dentro do forno.

Como primeira análise dos corpos de prova pós-processados, efetuou-se por meio de microscopia eletrônica de varredura, uma comparação entre as superfícies das amostras processadas sob os diferentes parâmetros de trabalho com uma amostra na condição de lixada, ou seja, não processada. Nessas análises de MEV foram utilizadas as ampliações de 100, 500, 1000, 5000 e 10000x, seguido por uma análise de microsonda para a resolução de 100x.

Posteriormente, fez-se uma avaliação da microdureza superficial das amostras, onde se realizaram medições comparativas entre a microdureza superficial das amostras tratadas termicamente para as diferentes temperaturas com a microdureza superficial da amostra não tratada. Para a realização dessas medições utilizou-se um microdurômetro Dukon, onde foram levantadas as microdurezas Vickers para uma carga de trabalho de 300 gramas.

Por fim, efetuou-se o levantamento da rugosidade superficial dos corpos de prova. Essas medições foram realizadas em um rugosímetro Mitutoyo SURFTEST SV – 400, onde foram coletados valores referentes às rugosidades médias (Ra) e as rugosidades totais (Rt) de cada corpo de prova. Essas medições efetuaram-se para um cutoff de 0.8 mm, o equivalente a 4.89 mm de percurso da agulha de análise sobre a face do corpo de prova.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Aspectos Superficiais das Amostras de Nióbio

A análise superficial dos corpos de prova foi efetuada de duas maneiras: na primeira realiza-se uma comparação entre as superfícies dos corpos de prova tratados termicamente com uma superfície na condição de lixada, ou seja, não processada, e na segunda efetua-se uma comparação entre as superfícies das amostras processadas na temperatura de 1000°C por tempos distintos.

Para o corpo de prova processado em temperatura de 200°C e tempo de 7 horas não se verificaram alterações superficiais consideráveis quando comparado ao corpo de prova não tratado. Evidenciam-se essas semelhanças superficiais através da Fig. 1, onde é apresentada uma eletromicrografia na resolução de 500x para o corpo de prova não tratado (Fig. 1a), e para o corpo tratado a 200°C por 7 horas (Fig. 1b). Na Fig. 1(c) tem-se o resultado da análise por microsonda, evidenciando a presença de nióbio e oxigênio para a amostra processada a 200 °C por 7 horas. Deve-se enfatizar que este resultado é qualitativamente idêntico ao resultado da análise química obtida para o corpo de prova não submetido ao tratamento de oxidação.

Para os corpos de prova processados a 1000°C nos tempos de 1, 4 e 7 horas verificou-se uma acentuada transformação superficial nas amostras, onde ocorreu o surgimento de espessas camadas óxidas não aderentes à superfície do metal base. Com o desprendimento de tais camadas pode-se constatar uma superfície irregular em todos os corpos de prova processados a essa temperatura, ou seja, para os diferentes tempos de processamento constatou-se superfícies com irregularidades similares. Visualiza-se através da Fig. 2 uma microscopia eletrônica de varredura com aumento de 500x das amostras tratadas por 1 hora a 1000°C.

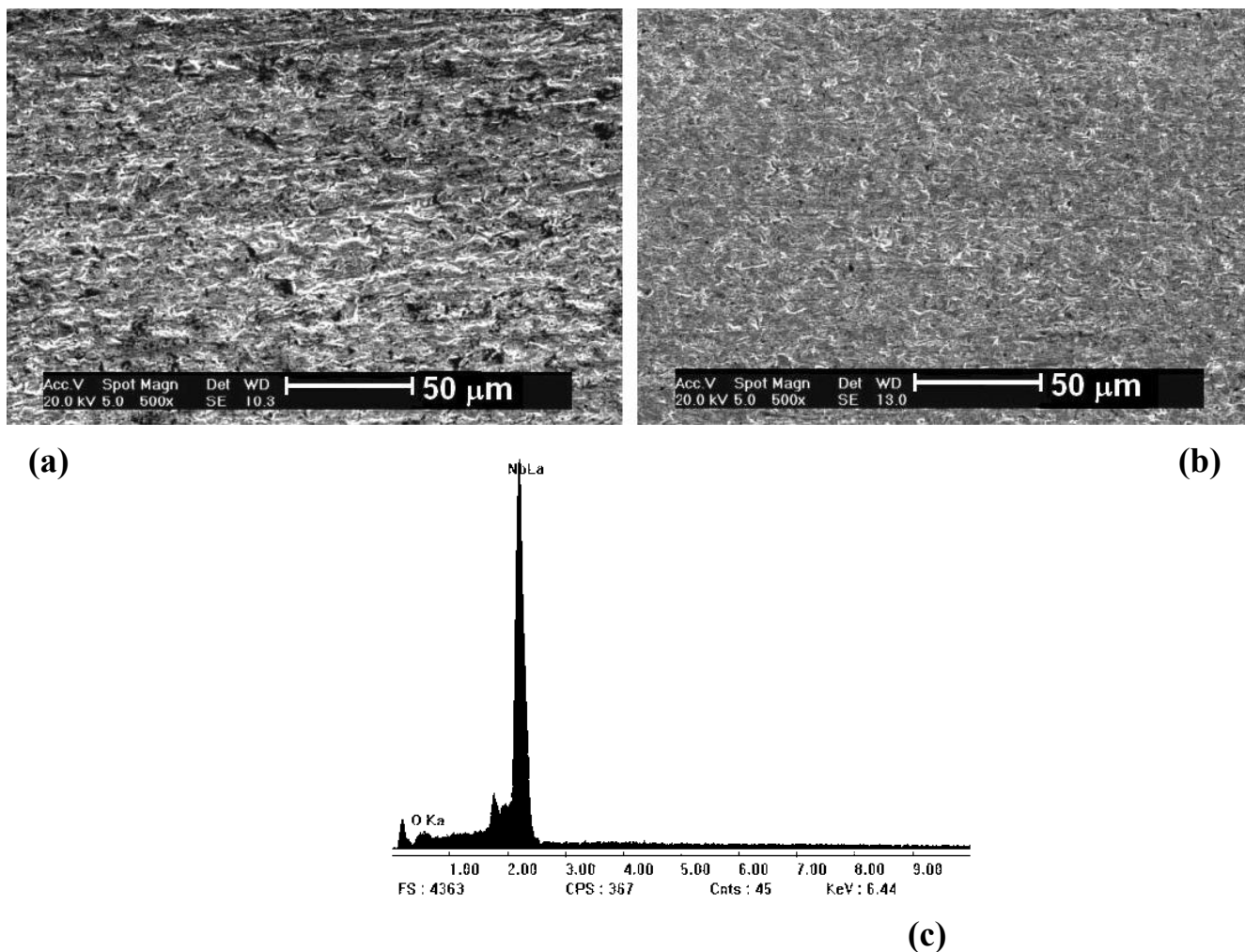


Figura 1. a) MEV na resolução 500x para corpo de prova não tratado termicamente; b) MEV na resolução 500x para corpo de prova tratado a 200°C por 7 horas; e c) Análise por microsonda para a amostra tratada a 200°C por 7 horas.

3.2. Análise da Microdureza Superficial das Amostras de Nióbio

Através das medições de microdureza superficial foi possível constatar a influência da temperatura no aumento da dureza superficial dos corpos de prova tratados.

Os resultados obtidos com tais medições são demonstrados através da Tabela 1, a qual é composta dos valores das microdurezas Vickers correspondentes aos corpos de prova: não tratado; tratado durante 7 horas a 200°C e ao corpo tratado por 7 horas a 600°C.

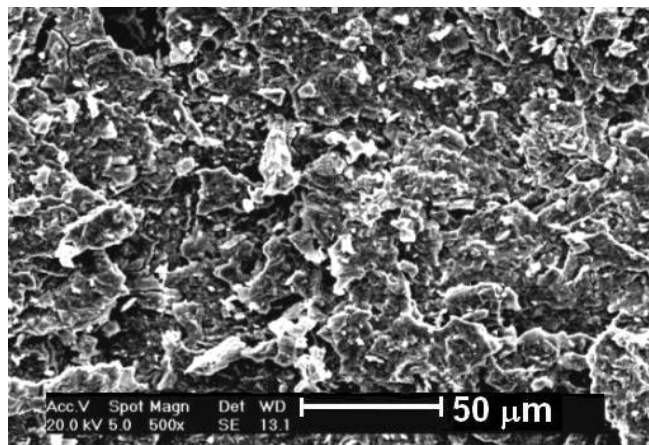


Figura 2. Corpo de prova processado a 1000°C por 1 hora.

Tabela 1. Durezas superficiais dos corpos de prova: a) Não tratado; b) Tratado por 7 horas a 200°C e c) Tratado por 7 horas a 600°C.

| Amostra | Média das Durezas (HV) |
|-----------------|------------------------|
| Não tratada | 176,08 |
| 7 horas a 200°C | 203,04 |
| 7 horas a 600°C | 606,71 |

Com os resultados da Tabela 1, elaborou-se o gráfico apresentado na Fig. 3, que apresenta a evolução do aumento da dureza superficial com o aumento da temperatura de tratamento.

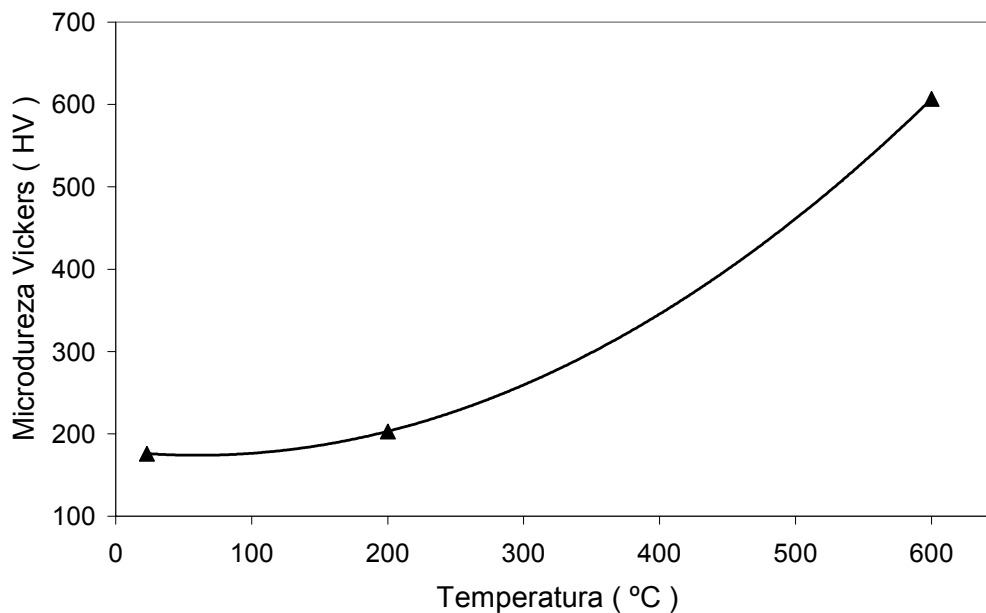


Figura 3. Evolução do aumento da dureza superficial com o aumento da temperatura de tratamento

Pode-se verificar por meio dos resultados demonstrados na Fig. 3 que a dureza superficial dos corpos de prova apresenta aumentos expressivos com o aumento da temperatura de trabalho.

Tal elevação da dureza relaciona-se com o aumento da concentração e da taxa de difusão dos intersticiais como oxigênio e nitrogênio para o interior do corpo de prova.

Em estudos realizados por Menon⁽³⁾ nos processos de oxidação para suas ligas de nióbio, verifica-se inicialmente o surgimento de óxidos nas superfícies dos corpos de prova. Prosseguindo com o tratamento, e através dos mecanismos de difusão, ocorre a precipitação no interior dos corpos de compostos como Nb₂O₅, os quais inserem tensões residuais compressivas no material.

É levantada ainda por Menon a importância de se considerar a participação do nitrogênio nos processos de oxidação, pois este pode contribuir na formação de nitretos estáveis que promovam distorções da rede cristalina do material.

Por meio dessas constatações, fica evidenciado que o aumento da dureza superficial é um fenômeno relacionado aos processos difusivos, ou seja, o aumento do tempo e/ou da temperatura de exposição ao tratamento implica em uma maior difusão de elementos (como oxigênio e nitrogênio) com conseqüente formação de compostos, os quais são os responsáveis pelo aumento da dureza do material.

3.3. Análise da Rugosidade das Amostras de Nióbio

Através das medições de rugosidade pode-se elaborar a Tabela 2, que apresenta os valores correspondentes às rugosidades médias (Ra) e as rugosidades totais (Rt) dos corpos de prova.

Tabela 2. Valores correspondentes às rugosidades médias e rugosidades totais dos corpos de prova.

| Amostra | Rugosidade Média (Ra) [μm] | Rugosidade Total (Rt) [μm] |
|-----------------|---|---|
| Não tratada | 0,14 | 1,57 |
| 7 horas a 200°C | 0,10 | 1,74 |
| 7 horas a 600°C | 1,21 | 8,89 |

Em análise aos dados da Tabela 2 verifica-se uma acentuada elevação tanto de Ra como de Rt para o corpo de prova processado por 7 horas a 600°C. Essa alteração está relacionada à formação e ao desprendimento de uma camada óxida formada durante o tratamento térmico.

Os valores das rugosidades média e total obtidas para o corpo de prova não tratado termicamente e para o corpo tratado por 7 horas a 200°C, apresentam-se na mesma ordem de grandeza, de modo que a diferença entre eles está englobada na incerteza da medição. Nesse caso, tais incertezas correspondem a $\pm 0.02 \mu\text{m}$ para a rugosidade média e $\pm 0.15 \mu\text{m}$ para a rugosidade total.

4. CONCLUSÕES

Os aspectos superficiais dos corpos de prova de nióbio processados a 200°C permaneceram constantes independentes do tempo de tratamento ao forno. Para a temperatura de 600°C verificou-se o início da degradação superficial das amostras, com o surgimento de uma fina camada de óxidos. Para a temperatura de 1000°C constatou-se a completa degradação superficial dos corpos com a conseqüente formação e desprendimento da camada de óxido.

Evidenciou-se que o aumento da dureza superficial dos corpos de prova tratados em elevadas temperaturas é um fenômeno relacionado aos processos difusivos. Desse modo, vê-se que a inclusão de elementos como o oxigênio, promove a formação de compostos que conferem maior dureza superficial ao material através de distorções da sua rede cristalina.

Para os corpos de prova tratados na temperatura de 1000°C ocorreram desvios na indicação da dureza superficial. Esses desvios são atribuídos ao fato de que essa temperatura de tratamento está acima da temperatura de recristalização⁽⁸⁾ (800-1200°C) do nióbio, o que ocasiona no aumento do tamanho de grão do material com conseqüente decremento das propriedades mecânicas.

Com relação à análise de rugosidade, não se verificou alteração substancial entre as rugosidades médias e as totais do corpo de prova tratado por 7 horas a 200°C e o corpo não tratado termicamente. Para a amostra processada por 7 horas a 600°C verificou-se uma elevação de ambas as rugosidades medidas. Tal fato é decorrente do desprendimento da camada óxida formada ao longo do tratamento.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a ANP – Agência Nacional do Petróleo pela bolsa concedida, à empresa CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração pelo fornecimento do material para a realização do presente trabalho, ao LACTEC-UFPR, pela realização das medições de rugosidade e de microscopia eletrônica de varredura – MEV.

6. REFERÊNCIAS

1. ASSIS, M.P.Q.; Hogan, F.; Miccoli, W.R.V.; Paredes, R.S.C.; D'Oliveira, A.S.C.M. e Brunatto, S. F. NITRETAÇÃO: Estudo Comparativo Envolvendo as Técnicas Líquida, Gasosa e Por Plasma. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 15., 2004, Curitiba. **Anais do XV COBEQ**. Curitiba, 2004.
2. CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª ed, LTC, p. 116-121, 2000.
3. MENON, E. S. K.; Mendiratta, M. G. e Dimiduk, D. M.. Oxidation Behavior of Complex Niobium Based Alloys. **Niobium Science & Technology Book**, 2003.
4. BORCZ, C.; Oliveira, R. M. e Brunatto, S. F. Influência da Temperatura na Evolução do Processo de Oxidação do Nióbio em Atmosfera Ambiente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16., 2004, Porto Alegre. **Anais do XVI CBECIMAT**. Porto Alegre, 2004.
5. PÉREZ, P.; Haanappel, V. A. C. e Stroosnijder, M. F.. The Effect of Niobium on the Oxidation Behavior of Titanium in Ar/20% O₂ Atmospheres. **Oxidation of Metals**, Vol. 53, 2000.
6. DISTEFANO, J. R. e Chitwood, L. D.. Oxidation and its effects on the mechanical properties of Nb-1Zr. **Journal of Nuclear Materials**. Vol. 295, p. 42-49, 2001.
7. MIN, Z.; Nose, M. e Nogi, K. Influence of nitrogen on the structure and mechanical properties of r.f.-sputtered Cr-B-N thin films. **Surface & Coatings Technology**. Vol. 183 p. 45-50, 2004.
8. COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO – CBMM. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/portug/sources/niobium/eleme41/f_41elem.htm>. Acesso em: 25/09/2004.

OXIDIZED NIOBIUM SURFACE ASPECTS IN AMBIENT ATMOSPHERE IN FUNCTION OF TEMPERATURE

BorcZ, C., – Department of Mechanical Engineering – UFPR – Curitiba – PR – 81531-990, borcz@ufpr.br

Brunatto, S. F., Department of Mechanical Engineering – UFPR – Curitiba – PR – 81531-990, brunatto@ufpr.br

***Abstract** – Temperature is an important process parameter that determines the surface properties of the heat treated materials and the oxide layers formation mechanism at ambient atmosphere. Pressure is another important process parameter. These two factors influence the quality and the surface chemical composition of the treated parts. In this way, the oxidation phenomena can be studied as a function of the pressure or temperature. In both cases, it is necessary understanding the phenomena*

that govern the surface reactions at the heat treatments, allowing a better control on the oxidation mechanisms and over the surface properties of different components. As a consequence of the high demand in the use of the components submitted to the severe conditions, like high wear, fatigue and corrosion, improvements on the surface treatment techniques has been evidenced along the time and all over the world. Aspects related to the optimization of the mechanical properties of components justify heavy investments on materials science research. This work has studied the surface aspects of the niobium samples oxidized in ambient atmosphere. The results are confronted with non-treated samples. Niobium samples were heat treated in muffle oven for 1, 4 and 7 hours times at 200, 600 e 1000 °C temperatures. Qualitative aspects like surface morphology are compared with quantitative measurements like material roughness. Besides, the influence of the oxidation treatment on the evolution of the samples surface microhardness is available.

Key-words: *Niobium, oxidation in air, surface, roughness, microhardness.*