



INFLUENCIA DA TEXTURA DE RECOZIMENTO NA FORMAÇÃO DE NITRETOS DA LIGA NbTi (50% PESO)



S.R. Teixeira¹ e N.B. de Lima²
¹Univ. Estadual Paulista - Presidente Prudente-SP
²Inst. de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP

SUMÁRIO

Placas da liga NbTi 50%-peso foram nitretadas em atmosfera de nitrogênio ultra puro durante 180 min. em diferentes temperaturas. Difratomia de raios-X e microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para caracterização das amostras.

O método de figuras de polos de reflexão foi utilizado para avaliar o grau de orientação preferencial das camadas de nitretos formados e verificar a influência da orientação preferencial da matriz na dos nitretos.

INTRODUÇÃO

O sistema binário NbTi, de grande importância em supercondutividade, é β -isomorfo típico [1]. O titânio e o nióbio, na fase sólida, são mutuamente e completamente solúveis em altas temperaturas. Fundamentalmente, as ligas de NbTi se apresentam na fase α (hcp) e na fase β (ccc) [1], [2]. Além destas duas, uma outra fase ω (hexagonal) tem sido encontrada em ligas comerciais [3].

Nitretos podem ser formados em um sistema gás metal por diferentes mecanismos. Se metais ou ligas são recozidos em atmosfera gasosa, compostos podem crescer sobre a superfície do metal, precipitar em seu interior ou em contornos de grãos. Sob determinadas condições, na reação de metais com nitrogênio, logo após curtos tempos de reação, predomina a formação de compostos na superfície metálica. Assim, o metal na presença de nitrogênio será coberto por uma camada do produto MeN_x .

Em relação à formação destas camadas fala-se em camadas delgadas e 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. A reação só continuará, se no mínimo um dos reagentes se difundir em direção ao outro através da camada. A consequência disto é que, em muitos casos, a continuidade da reação não será mais determinada efetivamente pela reação química, mas sim pelos processos de transporte. No caso de composto superficial aderente e compacto, a velocidade da reação depende da difusão dos átomos do não metal através do composto e o ganho de peso obedece uma lei temporal parabólica derivada por Wagner [4].

Na reação da liga NbTi + N₂, o elemento mais reativo é o titânio, cujos nitretos tem calor de formação mais negativos. Prokoshkin et alii [5] encontraram os valores de -59 Kcal/mol e -65 Kcal/mol para os nitretos de nióbio e titânio, respectivamente, enquanto Fromm et alii [6] observaram os valores de -65 Kcal/mol e -81 Kcal/mol para os mesmos nitretos.

A reação entre titânio e nitrogênio em temperaturas entre 500°C e 1500°C resulta em, pelo menos, três regiões ou fases: os

nitretos TiN (cfc) e Ti₂N (tc) e a região de solução sólida intersticial entre o titânio e o nitrogênio, chamada de fase α [7], [8], [9].

Teixeira et alii [10] nitretaram placas de NbTi-50% em peso em temperaturas entre 800°C e 1000°C. Verificaram por difratometria de raios-X e microscopia ótica e eletrônica, duas camadas de nitretos sobre a matriz: a fase δ (TiN) mais externa e a fase ϵ (Ti₂N) mais interna e descontínua. Além disso, o recozimento das placas provocou uma orientação preferencial no crescimento destas camadas e induzindo a textura de recristalização na matriz.

O objetivo deste trabalho é determinar a orientação preferencial de crescimento de TiN e Ti₂N e do nióbio dissociado na reação de nitretação de uma liga Nb-Ti-50% em peso.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As ligas de NbTi foram produzidas pela técnica de fusão por feixes de elétrons na Fundação de Tecnologia Industrial de Lorena - FTI.

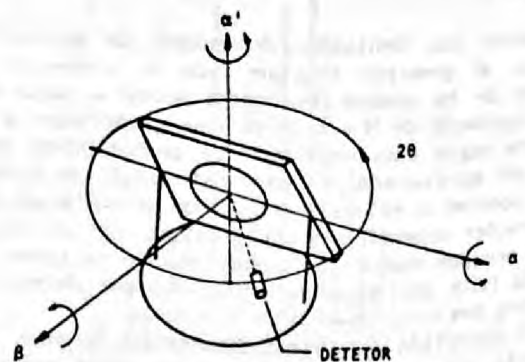


Figura 1. Geometria do goniômetro de textura. O eixo β é perpendicular à superfície da amostra e os eixos α e α' são perpendiculares a β . Para se obter figuras de polos de reflexão, fixa-se $\alpha' = 0$ e gira-se α (geralmente até 70°).

As amostras fornecidas na forma de barra com 12mm de diâmetro, foram laminadas a frio até atingirem a espessura de 1.2mm. As chapas laminadas foram cortadas em placas e lixadas com lixas 180, 350, 400 e 600 sucessivamente. Depois foram recozidas a 960°C durante 12 horas em vácuo melhor do que 10⁻⁴ Torr. As nitretações foram realizadas com nitrogênio ultra-puro nas temperaturas de 808, 857, 957 e 995°C por um tempo de 180 minutos. Após nitretadas, as amostras foram analisadas em um difratômetro de raios-X acoplado a um goniômetro de textura e em um microscópio eletrônico de varredura. As figuras de polo foram obtidas pelo método de reflexão de de Schulz com valor máximo de $\alpha=70^\circ$. A geometria deste método é mostrada na Figura 1. A radiação Fek α foi utilizada para levantamento das figuras de polos. Para todas as figuras foi determinado o fator de intensidade máxima relativa que é a relação entre a maior intensidade medida $I(\alpha, \beta)$ com a intensidade da amostra sem textura. Foi utilizado um padrão calculado segundo Arce et alii de modo que a intensidade da amostra ao acaso é dado pela fórmula abaixo:

$$I_{\text{caso}} = \frac{\int_0^{\alpha_{\text{max}}} \int_0^{\pi/2} I(\alpha, \beta) \sin \alpha \, d\alpha \, d\beta}{\int_0^{\alpha_{\text{max}}} \int_0^{\pi/2} \sin \alpha \, d\alpha \, d\beta}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

É mostrada na Figura 2 e na Figura 3 a evolução na formação das camadas de nitretos e seu espectro de difração de raios-X. Verifica-se ocorrer inicialmente, o crescimento da camada de Ti₂N (de estrutura tetragonal, com parâmetro de rede $a=0,495$ nm e $c=0,304$ nm) e, depois, da camada de TiN (de estrutura cfc, com parâmetro de rede $a=0,423$ nm). Também é verificado através dos espectros de difração de raios-X, que mesmo com o desaparecimento dos picos referentes a Ti₂N, os picos referentes a uma estrutura cfc ainda se mantém, provavelmente nióbio dissociado da liga NbTi durante a reação do titânio com o nitrogênio.

Os resultados da análise no microscópio eletrônico de varredura conduziram a discussão dos resultados aqui obtidos, na mesma direção das observações de Strafford, embora neste trabalho tenha-se estudado a liga NbTi em lugar de Ti puro. Uma análise quantitativa, usando dispersão de energia, mostra um decréscimo da quantidade de Nb da superfície em relação às camadas mais internas (Tabela 1).

A Figura 4 apresenta a figura de polo (110) da matriz obtida da amostra 808, isto é, recozida a 808°C. Esta escolha se deve ao fato de que a camada de nitreto era ainda muito fina (vide Figura 2.a). Foram determinadas duas orientações preferenciais de intensidades muito próximas: $\{112\}\langle 110 \rangle$ e $\{100\}\langle 011 \rangle$.

A Figura 5 apresenta a figura de polo (110) do Nb dissociado que foi obtida da amostra 995, isto é, recozida a 995°C. Esta amostra foi escolhida devido ao estudo do difratograma da Figura 2.d, onde não se verifica a presença de Ti₂N, que é a camada localizada entre a matriz e o TiN, de modo que, os picos aí obtidos, não são da matriz. Foram observadas as mesmas orientações preferenciais obtidas na matriz, exceto pela ocorrência do aumento da intensidade do polo $\{112\}\langle 110 \rangle$ e uma consequente diminuição do polo $\{100\}\langle 011 \rangle$. Além disto a intensidade máxima relativa, para ambas as fases, praticamente não se alterou (8.15 da matriz contra 7.50 do nióbio dissociado).

Foram levantadas as figuras de polos (110), (002) e (200) do Ti₂N a partir da amostra 808. É apresentada na Figura 6 a figura de polos (110). Foram determinadas as seguintes orientações preferenciais $\{112\}\langle 110 \rangle$, $\{110\}\langle 110 \rangle$, $\{211\}\langle 111 \rangle$ e $\{100\}\langle 010 \rangle$, em ordem decrescente de intensidade. A correlação de orientação com a matriz é a presença da orientação $\{112\}\langle 110 \rangle$. Observa-se que, com a transformação da rede ccc para tetragonal, além da diminuição do grau de orientação preferencial (intensidade máxima relativa = 2.17 contra 8.85 da matriz), também não existe uma relação de orientação com a matriz.

A Figura 7 apresenta as figuras de polo (100) do TiN que foram obtida da amostra 995. Determinou-se as seguintes orientações preferenciais: $\{112\}\langle 111 \rangle$, $\{100\}\langle 001 \rangle$, $\{012\}\langle 110 \rangle$ e $\{110\}\langle 110 \rangle$ a partir das figuras de polos (110) e (100). A camada de TiN, for-

Tabela 1. Concentração de Nb e Ti em função da profundidade na amostra 995.

profundidade (μm)	conc. Nb (%)	conc. Ti (%)
		71
1,2	29	59
6,0	41	60
10,0	40	49
14,0	51	50
24,0	50	

Os resultados de Strafford [14], sugerem que a difusão de nitrogênio, através das camadas de nitretos, foi mais rápida (ou comparável) que a difusão na matriz de Ti- α . O fato de que, a espessura do nitreto cresce linearmente com o tempo de reação [10], indica que o processo não é controlado por difusão. Para explicar este processo, Strafford postulou a presença de uma granulação fina por onde o gás se difundiria para o interior da matriz, atingindo mais rapidamente a frente da camada de TiN.

mada pela difusão de nitrogênio que migra do Ti₂N para o interior da matriz, praticamente mantém as mesmas orientações preferenciais do Ti₂N. O valor de intensidade máxima relativa do TiN é muito próximo do obtido para o Ti₂N (2.05 contra 2.17). Para este caso, apesar de também ocorrer mudança de estrutura, não ocorre alterações significativas na textura.

CONCLUSÕES

A dissociação de Nb na matriz NbTi

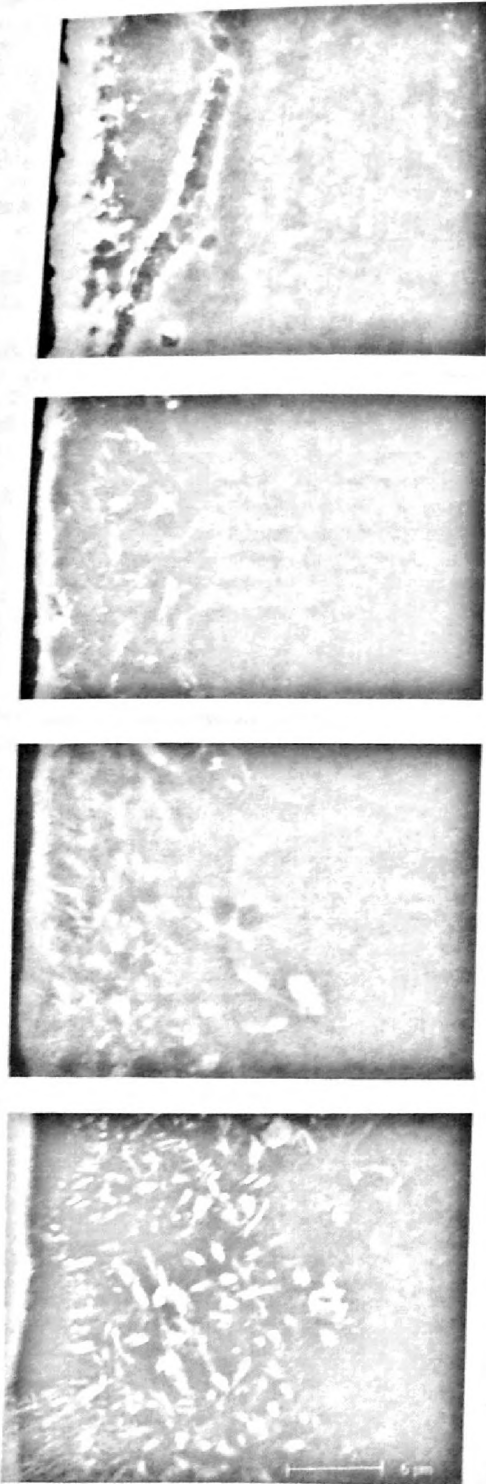


Figura 2. Micrografias obtidas com microscópio eletrônico de varredura das camadas de nitretos das amostras tratadas a 808, 857, 957 e 995°C. Na amostra 995, percebe-se na superfície a camada de TiN, na região mais interna a camada de Ti_2N e depois a matriz.

não acarreta em grande modificação na textura. A textura do Ti_2N gerado pela reação do N + NbTi, é de baixa intensidade e sem relação de orientação com a matriz. A textura do TiN, também de baixa intensidade, praticamente mantém as orientações preferenciais do Ti_2N .

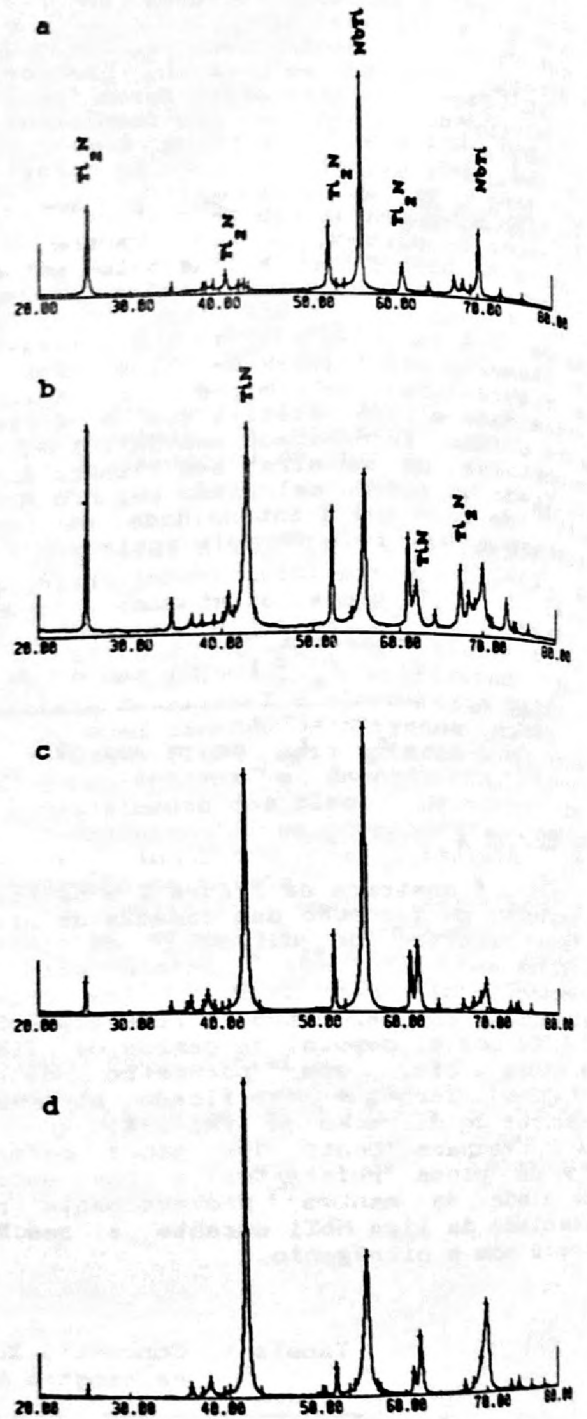


Figura 3. Espectros de difração de raios-x das amostras tratadas a 808, 857, 957 e 995°C respectivamente.

REFERENCIAS

- [1]. Collyngs, E.W., Applied Superconductivity, Metallurg, and Physics of Titanium Alloys, 1. Plenum Press, N.Y. and London, 1988.
- [2]. Murray, J.L., Editor, Bulletin of Alloy Phase Diagram, 2(1): 55-61, 1981.
- [3]. Hutchison, T.S. et alii, Metallurgica, 19:635-638, 1985.

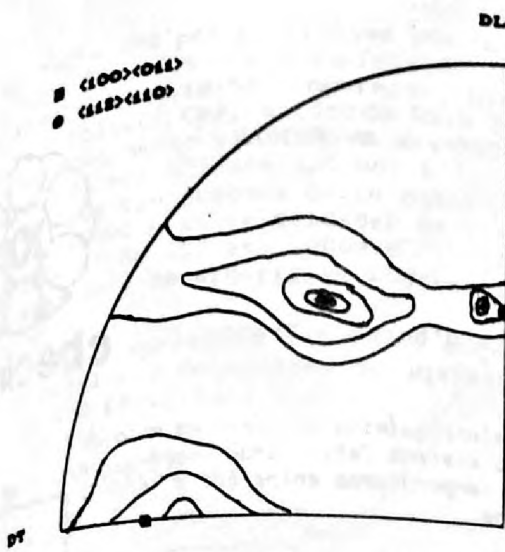


Figura 4. Figura de polos (110) da matriz obtida da amostra 808.

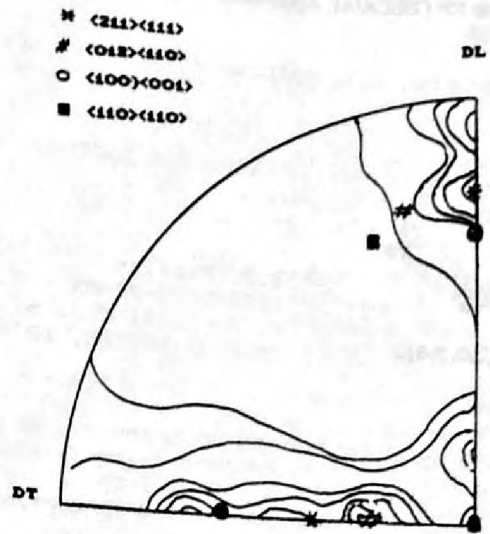


Figura 7. Figura de polos (110) do TiN obtida da amostra 995.

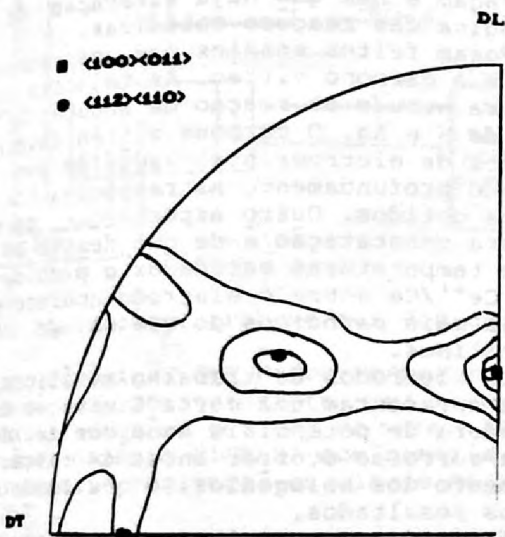


Figura 5. Figura de polos (110) do niobio dissociado da matriz obtida da amostra 995.

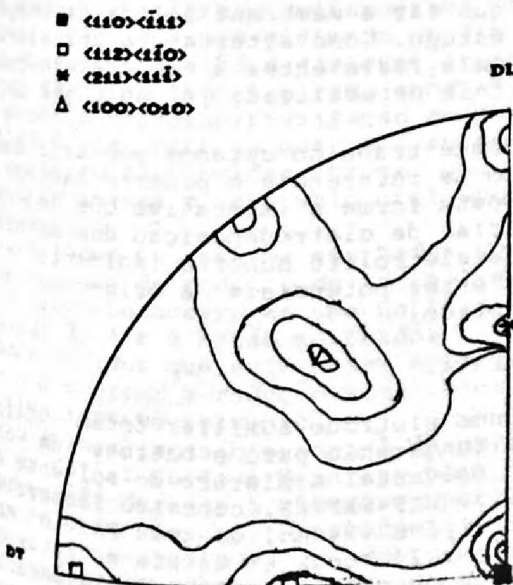


Figura 6. Figura de polos (110) do Ti_2N obtida da amostra 808.

- [4]. Kubaschewski, O & Hopkins, B.E., Oxidations of Metals and Alloys, Butterwoths Scientific Publications, London, 1953.
- [5]. Prokoshkin, D.A. et alii, Metal Science and Heat Treatment, 22- 1980.
- [6]. Fromm, E. & Hörz, G., Int. Met. Rev., 5 e 6 : 259-311, 1980.
- [7]. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY, Titanium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys, Atomic Energy Review, Special Issue 9, Vienna, 1983.
- [8]. Rolinski, E., J. Less-Common Metals, 143: 129-141, 1988.
- [9]. Strafford, K.N. & Towell, J.M. Oxidat of Met. 10(1): 69-84, 1976.
- [10]. Teixeira et alii, 9^o CBECIMAT, Aguas de São Pedro, SP (Dezembro de 1990).
- [11]. Pinatti, D.G. et alii, J. Less-Common Metals, v. 139, 1988, 29-44.
- [12]. Lima, N.B. et alii, Congresso Brasileiro CBECIMAT: anais do 6^o congresso, Rio de Janeiro, 290-294, 1984.
- [11]. Arce CH., A.R. et alii, Publicação COPPE 7.72 - jun, 1972
- [14]. Strafford, K.N. & Towell, J.M. Oxidat of Met. 10(1): 41-67, 1976.

SUMMARY

Plates of NbTi 50w-% were nitrided in a nitrogen atmosphere during 180 min at several temperatures. X-ray diffractometry and scanning electronic microscopy have been used to sample characterization.

The structural properties of nitrides layers (TiN and Ti_2N) has been studied by reflexion x-ray pole-figure methods, which can elucidate the degree of preferred orientation of the crystallites in polycrystalline materials and the relative orientation of the layers with respect to the substrate.