

CMN

Rui Lima

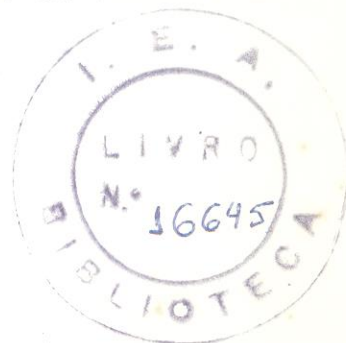
CINÉTICA E MECANISMOS DE OXIDAÇÃO  
DO NIÓBIO POLICRISTALINO

JOSE OCTAVIO ARMANI PASCHOAL

*Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo, para obtenção do título de  
"Mestre em Engenharia" (Engenharia  
Metalúrgica)*

Orientador: Prof. Dr. IVAN G. S. FALLEIROS

São Paulo - 1978



INSTITUTO DE ENGENHARIA DE ARMAÇÃO E REACTORES NUCLEARES

A Clarice

## AGRADECIMENTOS

### Agradeço:

Ao Prof. Dr. Ivan G. S. Falleiros pela indispensável orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe pela oportunidade de pesquisa.

Ao Superintendente do Instituto de Energia Atômica, Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, pelas facilidades oferecidas.

Ao Dr. V. N. Shukla e ao Dr. H. L. Fotedar pela colaboração e incentivo na realização deste trabalho.

Ao Dr. Alcídio Abrão, pela permissão dos ensaios termo-gravimétricos.

Ao colega Luiz H. Mazo pela colaboração na montagem do arranjo experimental e discussão dos resultados termo-gravimétricos.

Ao colega Edson T. Guerzoni pelos ensaios termo-gravimétricos e termo-diferenciais preliminares, realizados na Universidade Federal de São Carlos.

Ao colega Dirceu pelo empréstimo do medidor de pressão WALLACE-TIERNAN.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica pelo uso de seus laboratórios, e em particular ao colega André P. Tschiptschin pela colaboração prestada na utilização do microscópio eletrônico de varredura e discussão dos resultados.

Ao Dr. Kengo Imakuma pela colaboração nos ensaios de difração de raios X e discussão dos resultados.

Ao Prof. Dr. Eduardo Barchese pelo incentivo e proveitosas discussões.

Aos colegas de ex-CCTM pelo incentivo e colaboração.

Aos colegas Ângelo F. Padilha, Waldemar A. Monteino e Ney F. Quadros pela colaboração e proveitosas discus-sões.

Ao Dr. Clauer T. de Freitas pela colaboração e proveitosas discussões.

Aos colegas Luzinete, Mitiko, Haidee, Alfredo e Vicente pela colaboração nos serviços fotográficos.

A Srta Fátima pela confecção de figuras.

A Srta. Marli pelos serviços de datilografia

E ã todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Através da termogravimetria determinou-se a cinética de oxidação do nióbio recozido no intervalo de temperatura de 450 a 800°C e no intervalo de pressão de oxigênio de 20 a 700 mmHg. Determinou-se também a cinética de oxidação do nióbio deformado e do nióbio irradiado nos intervalos de temperatura de 500 a 700°C e de pressão de oxigênio de 100 a 300 mmHg.

Os resultados mostraram que a velocidade de oxidação do nióbio recozido aumenta rapidamente com o aumento da temperatura até atingir 600°C. Neste intervalo de temperatura, a velocidade de oxidação é bastante dependente da pressão de oxigênio e a cinética é linear. Acima de 600°C e 100 mmHg de oxigênio, a velocidade de oxidação sofre uma redução comparada com os resultados obtidos a 600°C e varia pouco com a pressão de oxigênio. A cinética de oxidação a 700°C continua linear e a 800°C é parabólica.

A velocidade de oxidação do nióbio recozido é maior comparada à do nióbio deformado e do nióbio irradiado.

Através de difração de raios X, verificou-se que o óxido formado nos intervalos de temperatura e de pressão de oxigênio estudados é  $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .

Através de microscopia ótica e eletrônica de varredura observou-se, no nióbio recozido e oxidado abaixo de 600°C, a formação de camadas de óxido não uniformes, contendo trincas e poros, e com interfaces metal/pentóxido bastante irregulares. Nestas interfaces observou-se a pre

sença de plaquetas de sub-óxido  $\text{NbO}_2$ . Em amostras de nióbio recozido e oxidados acima de  $600^\circ\text{C}$ , não foram observadas plaquetas de sub-óxido e as camadas de óxido formadas eram compactas. A  $800^\circ\text{C}$  e no início da reação a  $700^\circ\text{C}$ , as interfaces eram bastantes regulares. Em amostras de nióbio deformado e oxidado abaixo de  $600^\circ\text{C}$ , plaquetas de sub-óxido também não foram observadas e as interfaces eram regulares.

Através de medidas de microdureza realizadas no metal, próximo da interface metal/pentóxido, constatou-se a formação de solução sólida de oxigênio no mesmo e calculou-se o coeficiente de difusão do oxigênio no nióbio. Os resultados mostraram que a  $600^\circ\text{C}$ , o coeficiente de difusão de oxigênio no nióbio deformado é três vezes maior que o valor obtido em nióbio recozido.

Os resultados sugerem que a reação entre o nióbio recozido e o oxigênio, abaixo de  $600^\circ\text{C}$ , é controlada por reações na interface, onde a camada de óxido formada é não protetora, devido, em parte, a formação de plaquetas de  $\text{NbO}_2$ . Acima de  $600^\circ\text{C}$ , as plaquetas não são observadas e a camada de óxido é compacta. A reação passa ser controlada por difusão através da camada de óxido. Em nióbio deformado e oxidado, plaquetas de sub-óxido não são observadas, mesmo abaixo de  $600^\circ\text{C}$ ; velocidade de oxidação é reduzida, a cinética é alterada e a interface resultante é regular.

## ABSTRACT

The oxidation kinetics of annealed niobium was determined by thermogravimetric analysis between 450 and 800°C and for oxygen pressures varying from 20 to 700 mmHg. It was determined also the oxidation kinetics of cold worked and/or irradiated niobium for temperatures between 500 and 700°C, with oxygen pressures varying from 100 to 300 mmHg.

The results showed that the oxidation velocity for annealed niobium increases rapidly with the temperature increase till 600°C. Up to this temperature, the oxidation velocity is strongly dependent on the oxygen pressure and the kinetic is linear. Over 600°C and 100 mmHg oxygen pressure, the oxidation velocity presents reduction relatively to that obtained at 600°C, varying only slightly with the oxygen pressure.

The oxidation kinetics at 700°C continues linear and at 800°C it is parabolic.

The annealed niobium oxidation velocity is greater relatively to that corresponding to the cold worked and irradiated state of material.

Using X-ray diffraction it was found that the oxide formed in the temperature and oxygen pressure considered in this research is  $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .

Optical and scanning electronic microscope showed that for annealed niobium oxidized under 600°C there was formation of non-uniform oxide layers, containing cracks and pores, presenting very irregular metal/pentoxide interface.

The presence of sub-oxide  $\text{NbO}_2$  platelets was observed in this interface. This sub-oxide platelets were not observed in annealed oxidized niobium samples over  $600^\circ\text{C}$ ; the oxide layer formed were compact. At  $800^\circ\text{C}$  and the beginning at  $700^\circ\text{C}$  the interface were quite regular. For samples cold worked oxidized under  $600^\circ\text{C}$ , sub oxides platelets were not observed also and the interface were regular.

Microhardness measurements for the metal near the metal/pentoxide interface, it was found the formation of oxygen solid solution and the oxygen diffusion coefficient was calculated. The results showed that at  $600^\circ\text{C}$  the oxygen diffusion coefficient in cold worked niobium is three times larger than the value obtained for annealed niobium.

The results suggest that the reaction between annealed niobium and oxygen, under  $600^\circ\text{C}$ , is controlled by reaction in interface where the oxide layers is not compacted, partially due to  $\text{NbO}_2$  platelets formation. Over  $600^\circ\text{C}$  the platelets could not be found and the oxide layer is dense. The reaction is now controlled by diffusion through the oxide layer.

For cold worked and oxidized niobium, sub-oxide platelets could not be observed even for temperatures under  $600^\circ\text{C}$ ; the oxidation velocity is decreased with the different kinetics and the resulting interface is regular.

# Í N D I C E

	pg.
<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</b> .....	1
I.1 - Oxidação dos Metais Puros .....	2
I.1.1 - Aspectos Termodinâmicos Gerais .....	2
I.1.2 - Estágio Inicial da Oxidação .....	3
I.1.3 - Nucleação e Crescimento do Óxido ...	5
I.1.4 - Tensões Durante a Oxidação .....	7
I.2 - Oxidação do Nióbio .....	8
I.2.1 - Solubilidade Sólida de Oxigênio em Nióbio .....	8
I.2.2 - Óxidos de Nióbio .....	11
I.2.3 - Cinética de Oxidação do Nióbio .....	14
I.3 - Objetivos deste Trabalho .....	17
 <b>CAPÍTULO II - MATERIAL E TÉCNICA EXPERIMENTAL</b> .....	 19
II.1 - Material .....	19
II.2 - Laminação do material recebido .....	20
II.3 - Polimento químico das amostras .....	20
II.4 - Recozimento das amostras .....	21
II.5 - Irradiação das amostras .....	21
II.6 - Ensaio termo-gravimétrico .....	22
II.7 - Difração de raios X .....	24
II.8 - Metalografia .....	26
II.9 - Microdureza .....	27
 <b>CAPÍTULO III - RESULTADOS</b> .....	 29
III.1 - Velocidade de Oxidação .....	29

	pg.
III.1.1 - Velocidade de Oxidação das Amostras Recozidas .....	29
III.1.2 - Velocidade de Oxidação das Amostras Deformadas e Irradiadas .....	34
III.1.3 - Ganho de Peso devido a Solução Sólida de Oxigênio em Nióbio .....	37
III.2 - Difração de raios X .....	38
III.3 - Metalografia .....	40
III.4 - Medidas de Microdureza .....	43
CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO .....	46
IV.1 . Mecanismo de Oxidação do Nióbio .....	46
IV.2 - Influência da Deformação e Irradiação .....	54
IV.3 - Difusão de Oxigênio no Nióbio .....	57
IV.4 - Possibilidades de aumento da Resistência à Oxidação do Nióbio .....	58
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES .....	60
CAPÍTULO VI - BIBLIOGRAFIA .....	62
APÊNDICE I - ESTRUTURA DE DEFEITOS EM ÓXIDOS .....	68
APÊNDICE II - OXIDAÇÃO PARABÓLICA E LINEAR .....	74
II.1 - Oxidação Parabólica .....	74
II.2 - Oxidação Linear .....	78

## I. I N T R O D U Ç Ã O

O presente trabalho objetivou estudar os mecanismos de oxidação do nióbio policristalino em altas temperaturas.

A razão deste trabalho deve-se aos seguintes fatores:

a) o Brasil possui a maior reserva natural de minério de nióbio (4.500 mil toneladas, conhecidas, de pirocloro - 50 a 55% de óxido de nióbio).

b) o nióbio possui um conjunto de propriedades altamente interessantes, tais como alto ponto de fusão ( $\approx 2500^{\circ}\text{C}$ ), boa trabalhabilidade a frio, retenção das propriedades mecânicas em altas temperaturas, baixa densidade, baixa seção de choque para neutrons térmicos (1,0 Barns), boa soldabilidade, alta condutividade térmica até altas temperaturas, e boa resistência a corrosão em metais líquidos.

c) a alta reatividade do nióbio com oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e carbono, que tem limitado a aplicação deste metal em condições (altas temperaturas) onde seria muito interessante a sua utilização.

A seguir é feita uma revisão sobre oxidação dos metais puros e sobre os óxidos e cinética de oxidação do nióbio.

## I.1 - OXIDAÇÃO DOS METAIS PUROS

### I.1.1 - ASPECTOS TERMODINÂMICOS GERAIS

A tendência de oxidação de um metal, semelhante a qualquer reação espontânea, é indicada pela diminuição da energia livre para a formação do óxido. Esta variação de energia livre ( $\Delta G = G \text{ produtos} - G \text{ reagentes}$ ) é o potencial termodinâmico para a reação.

A reação total genérica para a reação química de oxidação de um metal M ao óxido  $M_xO$  pode ser escrita da seguinte maneira:



A variação de energia livre padrão ( $\Delta G^\circ$ ) para a reação (1) e a constante de equilíbrio (K) estão relacionadas pela expressão:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (2)$$

onde

$$K = \left[ \frac{a_{M_xO}}{a_M^x (P_{O_2})^{1/2}} \right] \quad \text{eq.}$$

sendo  $a_{M_xO}$  e  $a_M$  as atividades do óxido e do metal

respectivamente, e  $P_{O_2}$  é a pressão de oxigênio em condições de equilíbrio. Supondo que o óxido e o metal sejam puros, as atividades raoultianas de ambos serão unitária e a variação de energia livre padrão será:

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln (P_{O_2})^{1/2} \quad (3)$$

A pressão de oxigênio em equilíbrio ( $P_{O_2}$ ) é chamada de potencial de oxigênio e, de acordo com o equilíbrio químico, a oxidação de um metal será termodinamicamente possível se o potencial de oxigênio for menor que a pressão de oxigênio da atmosfera, a que este metal está sujeito.

Nas condições usuais de tratamento térmico, a maioria dos metais apresentam um potencial de oxigênio da atmosfera. Nestas condições a oxidação é possível termodinamicamente. Contudo, a velocidade com que a oxidação ocorre é controlada por fatores cinéticos que serão discutidos a seguir.

### I.1.2 - ESTÁGIO INICIAL DA OXIDAÇÃO

A interação entre um metal e um gás pode dar origem a um ou mais dos seguintes fenômenos: adsorção física, adsorção química, dissolução e formação de um composto.

A adsorção é, normalmente, um processo exotérmico.

A adsorção pode ser química ou física. Na adsorção física as moléculas do gás estão ligadas à superfície por forças físicas ou de Van der Waals. Na adsorção química ocorrem ligações químicas, envolvendo transferências de elétrons. Um critério para distinção entre adsorção física e química é através do calor de adsorção, uma vez que o calor de adsorção química é, geralmente, maior que o de adsorção física.

O calor de adsorção química de oxigênio, em muitos metais, é relativamente alto no início da reação, (2) podendo ser da mesma ordem de grandeza do calor de formação dos óxidos (3).

A dissolução do adsorbato no metal é usualmente endotérmica (1). Um modelo proposto (4) para ocorrer a inter troca entre o adsorbato e átomos de metal, na superfície, admite que o calor de adsorção promove a dissolução, proporcionando a troca de lugar.

A incorporação do adsorbato no metal é limitada pela solubilidade deste metal. A solubilidade de oxigênio nos metais pode variar, a partir de quantidades desprezíveis, em Cr, W, Mo, Cu, Fe, Ni e Cd, para uma solubilidade moderada, em V, Nb, Ta (da ordem de 5 at.%) e para uma alta solubilidade de oxigênio (20 a 30 at.%), em Hf, Zr e Ti.

### I.1.3 - NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DO ÓXIDO

A primeira evidência de formação de núcleos isolados de óxido sobre uma superfície metálica, foi obtida pelo trabalho de BÉNARD (5). Estudando a oxidação do ferro a  $850^{\circ}\text{C}$  e no intervalo de pressão de  $10^{-1}$  a  $5 \times 10^{-4}$  mmHg, BÉNARD observou o crescimento de partículas descontínuas e epitaxiais de  $\text{FeO}$ . O número de partículas por unidade de área de superfície variou com a orientação cristalográfica e com a pressão de oxigênio. Um número grande de outros trabalhos realizados mostram que a formação de cristais discretos de óxidos é um fenômeno geral. De acordo com BÉNARD (6), três períodos sucessivos podem ser observados durante a formação de óxido a uma dada pressão e temperatura.

1) - período de incubação, até que um núcleo de óxido seja observado.

2) - período de crescimento lateral do núcleo, até que a superfície seja completamente coberta pelo óxido.

3) - período de crescimento da espessura da película.

O período de incubação depende da pressão de oxigênio, da temperatura, da direção cristalográfica, do metal oxidado e dos tratamentos prévios da amostra.

Foi observado (55) que o período de incubação diminui com o aumento da pressão de oxigênio. Entretanto a relação entre o período de incubação e a temperatura é mais complexa.

Parece provável que o período de incubação, para um certo número de metais, está diretamente associado a dissolução de oxigênio e saturação da região superficial do metal.

SIMMONS (12) observou que o período de incubação diminuía após aquecimento do cobre e consequente dissolução do óxido já existente na superfície. O período de incubação era cada vez menor, após sucessivos tratamentos térmicos. Este fato foi observado em outros trabalhos (7). Sugere-se que o período de incubação corresponde ao tempo mínimo para a saturação da região superficial do metal com oxigênio. A nucleação ocorreria, com a precipitação do óxido, devido a supersaturação de oxigênio.

O final do período de incubação é acompanhado pelo aparecimento do núcleo sobre a superfície do metal. Estes núcleos crescem rapidamente na direção lateral e muito lentamente na direção normal à superfície. Isto determina a formação de uma película fina de óxido. Esta película, formada do encontro de núcleos em crescimento, possui uma estrutura de defeitos, em particular contornos de grãos.

Após a formação da película de óxido sobre a superfície do metal, os reagentes ficam separados por uma barreira e a reação somente pode continuar se cátions ou ânions ou elétrons forem transportados através da película. A etapa controladora da reação pode ser o transporte de massa ou de carga através do óxido ou através de uma das interfaces, metal/óxido ou óxido/gás ou ainda a adsorção química do gás no óxido. A adsorção química do gás no óxido é uma etapa muito pouco estudada dada a complexidade da estru

tura de defeitos de um óxido (o APÊNDICE I discute a estrutura de defeitos em óxidos). Um número grande de teorias e modelos têm sido propostos para explicar as diversas leis cinéticas de oxidação, como por exemplo, as leis logarítmica e cúbica, observadas em temperaturas baixas e moderadas e as leis parabólica e linear observadas em temperaturas elevadas (o APÊNDICE II apresenta a teoria de oxidação parabólica e linear).

#### I.1.4 - TENSÕES DURANTE A OXIDAÇÃO

O crescimento de uma camada de óxido sobre a superfície de um metal pode gerar tensões. A evidência mais direta de tensões durante a oxidação é dada pela observação de rupturas na camada de óxido.

Existem várias fontes de tensões e as principais são: variação de volume (8, 9, 10), relações epitaxiais entre o metal e o óxido (11), existência de um gradiente de defeitos pontuais, resultante do mecanismo de oxidação (10, 11) ou da dissolução de oxigênio (12), presença de inclusões ou precipitados que oxidam com velocidade diferente do metal (13) e formação de camada múltiplas (13).

A existência de tensões, durante a oxidação é bastante evidente. Por outro lado, existem muitas dúvidas quanto aos mecanismos de alívio de tensões.

É geralmente aceito (10, 14) que o requisito básico para a formação de uma camada de óxido compacta e aderente é a capacidade de deformação plástica do metal e

do óxido. STRINGER (10) discute alguns possíveis mecanismos de deformação plástica em um material cerâmico, onde os principais são: a) escorregamento de discordâncias, que pode ocorrer em altas temperaturas, onde sistemas de escorregamentos tornam-se operativos; b) escorregamento no contorno de grão e c) ascensão ("CLIMB") de discordâncias.

Acredita-se que o principal processo de alívio de tensões é a deformação plástica por fluência ("CREEP"), através do mecanismo de ascensão de discordâncias.

## I.2 - OXIDAÇÃO DO NIÓBIO

A cinética de oxidação do nióbio é muito estudada. Há uma boa concordância entre os resultados experimentais, mas as interpretações dos eventos físicos e da natureza das etapas controladoras são ainda discutíveis.

Inicialmente será analisado o sistema Nb-O e em seguida será discutida a cinética de oxidação.

### I.2.1 - SOLUBILIDADE SÓLIDA DE OXIGÊNIO EM NIÓBIO

O nióbio dissolve o oxigênio intersticialmente. O limite de solubilidade foi determinado através de técnicas de difração de raios X, análise química, microdureza, medida de resistividade elétrica e metalografia.

BRAUER (15), utilizando raios X verificou

que a solubilidade sólida do oxigênio no nióbio, no intervalo de 1600 a 1700°C era menor que 4,7 at.%. SEYBOLT (16), através de medidas do parâmetro reticular, determinou uma variação na solubilidade de 1,38 a 5,52 at.%, no intervalo de temperatura de 775 a 1100°C. ELLIOTT (17), empregando análise metalográfica, calculou um limite de solubilidade de 1,4 at.% a 500°C e 3,9 at.% a 1800°C. BRYANT (18) encontrou na faixa de temperatura de 700 a 1550°C um intervalo de 0,7 a 5,5 at.%, usando medida de dureza. GERHARDT (19), usando as técnicas de difração de raios X, microdureza, resistividade elétrica e metalografia, determinou uma variação na concentração de 1,1 a 5,5 at.% entre 750 a 1540°C. TAYLOR (2), empregando difração de raios X, encontrou que a 1775°C, a máxima quantidade de oxigênio que poderia ser retida em solução sólida no nióbio era 6 at.%. Finalmente, NICKERSON (21), empregando a técnica de célula galvânica no estado sólido (eletrólito sólido), calculou um intervalo de concentração de 1,28 a 3,62 at.% entre 850 a 1275°C.

A difusão do oxigênio, no nióbio, foi estudada por diversos autores, através de várias técnicas e os resultados estão resumidos na Tabela 1. Nesta tabela, observa-se maiores valores de energia de ativação para maiores concentrações de oxigênio. Supõe-se que o aumento do valor da energia de ativação com o aumento da concentração de oxigênio em solução seja devido as interações entre os átomos de oxigênio.

TABELA 1 - Energia de Ativação para Difusão de Oxigênio no Nióbio

AUTOR	MÉTODO EXPERIMENTAL	TEMPERATURA °K	ENERGIA DE ATIVAÇÃO cal / mol	CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO at. %
Ang (22)	Atrito Interno (Pênd. de Torsão)	600	27.000	baixa concentração
Powers (23)	Atrito Interno Pênd. de Torsão	600	27.000 32.200	0,15 1,71
Klopp (24)	Estudo da oxidação	870- 1470	24.900	0,58
Szkopiak (25)	Atrito Interno (Pênd. de Torsão)	500	26.500 28.000 29.500	baixa média alta
Nickerson (21)	Eletrolito Sólido	1220- 1420	34.100	0,34 0,92

### 1.2.2 - ÓXIDOS DE NIÓBIO

Os principais óxidos de nióbio são:  $NbO$ ,  $NbO_2$  e  $Nb_2O_5$ . Todos possuem grande energia livre negativa para sua formação.

O  $Nb_2O_5$  é o mais estável e o principal produto da reação de oxidação. O  $NbO$  apresenta uma estrutura cúbica do tipo  $NaCl$ , enquanto que a estrutura do  $NbO_2$  é tetragonal semelhante à do rutilo (26).

O  $Nb_2O_5$  pode se apresentar em diferentes formas alotrópicas. Na literatura estão registradas várias formas, algumas das quais são ainda duvidosas.

O primeiro trabalho detalhado sobre o polimorfismo do  $Nb_2O_5$  foi apresentado por BRAUER (27). Neste trabalho foram determinadas três formas alotrópicas designadas: T (baixa temperatura), existente até  $900^{\circ}C$ , M (média temperatura) aparecendo entre 900 a  $1100^{\circ}C$  e H (alta temperatura) sendo estável acima de  $1100^{\circ}C$ . As fases T, M e H foram, posteriormente, designadas por  $\gamma$ ,  $\beta$  e  $\alpha$ , respectivamente. FREVEL (28) concluiu que uma nova forma,  $\delta$ , indexada como pseudo-hexagonal, era formada antes da fase de baixa temperatura,  $\gamma$ . A transformação de  $\delta$  para  $\gamma$ , segundo FREVEL, se dava próximo de  $700^{\circ}C$ . HOLTZBERG (29) concluiu que a forma  $\delta$  era, provavelmente, a forma  $\gamma$  num estado menos cristalino. O mesmo foi concluído com relação a transformação de  $\gamma$  para  $\beta$ , supondo-se  $\beta$  uma forma  $\alpha$ , menos cristalina, em condições fora de equilíbrio. Ele concluiu que a fase  $\alpha$  é a única forma estável de  $Nb_2O_5$  e a fase  $\gamma$  é uma fase metaestável.

GOLDSCHMIDT (30), estudando as mudanças polimórficas do pentóxido formado durante a oxidação do nióbio metálico, observou a presença somente das formas  $\gamma$  e  $\alpha$ , entre as quais não havia diferença de composição. Foi observado também que a fase  $\gamma$  transformava-se irreversivelmente para a fase  $\alpha$ , numa temperatura dependente da velocidade de aquecimento, mas próxima de  $900^{\circ}\text{C}$ .

A tabela 2 apresenta algumas propriedades dos óxidos de nióbio.

TABELA 2 - ALGUMAS PROPRIEDADES DO NIÓBIO E SEUS ÓXIDOS

	Nb Metal	NbO	NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Célula Unitária	Cúbica Corpo Centrado	Cúbica	Tetrago- nal	Monoclíni- ca	Monoclíni- ca
(20)	a=3,300 Å	a=4,210	a= 4,837 Å c= 2,988 Å	a= 7,317 Å b=15,728 Å c=10,749 Å $\beta=120^{\circ} 30'$	a=21,20 Å b= 3,824 Å c=19,39 Å $\beta=120^{\circ} 10'$
Ponto de Fusão °C	2560	1945 (17)	1915 (17)	--	1491 (41)
Densidade 25°C g/cm <sup>2</sup>	8,57	--	--	5,17 (41)	4,55 (41)
Calor de Formação H <sub>298</sub> <sup>o</sup> Kcal/mol	--	-116,0 (42)	-191,0 (42)	--	-455,2
Energia Livre de formação, G <sub>298</sub> <sup>o</sup> Kcal/mol	--	-109,7 (42)	-177,2 (42)	--	-442,9

O pentóxido apresenta uma cor branco-amarelada, quando próximo da composição estequiométrica, escurecendo a medida que se desvia desta. O desvio da composição estequiométrica pode ser bem acentuado, cobrindo uma deficiência de oxigênio na faixa  $NbO_{2,4}$  a  $NbO_{2,5}$  até  $1400^{\circ}C$  (26). Nestas condições, o pentóxido se comporta como um semi-condutor tipo - n (APÊNDICE I). KOFSTAD (31) estudou a não estequiometria do  $Nb_2O_5$ , através de termo-gravimetria e condutibilidade elétrica encontrando uma relação destas medidas com a pressão parcial de oxigênio proporcional a  $(P_{O_2})^{-1/4}$ . Foi concluído, a partir deste resultado, que o óxido continha uma grande concentração de lacunas de oxigênio mono-carregadas (APÊNDICE I).

GEL'D (32) encontrou um valor igual a 52,5 Kcal/mol para a energia de ativação para difusão do Nb em  $Nb_2O_5$ , usando a técnica de traçado radioativo, entre  $900$  a  $1100^{\circ}C$ .

DOUGLASS (33) mediu a energia de ativação para a difusão do oxigênio no pentóxido, através de medidas de velocidade de migração da interface Nb/ $Nb_2O_5$  e encontrou um valor igual a 28 Kcal/mol.

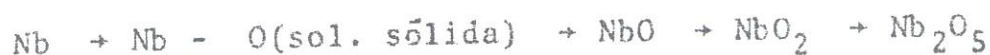
Durante a oxidação do nióbio metálico e somente nesta condição (34), dois outros compostos intermediários podem ser formados. Isto se dá principalmente a baixas temperaturas. Na literatura estes dois compostos são designados de sub-óxidos  $NbO_x$  e  $NbO_z$ . O  $NbO_x$  é uma fase tetragonal, formada somente abaixo de  $450^{\circ}C$ . O  $NbO_z$  também é uma fase tetragonal, com uma célula unitária seis vezes maior que a do nióbio metálico e é formada abaixo de  $600^{\circ}C$ .

### 1.2.3 - CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DO NIÓBIO

Um dos primeiros trabalhos que estudou de forma sistemática a cinética de oxidação do nióbio foi apresentado por HURLEN (26). Neste trabalho foi observado que a velocidade de oxidação assumia alguns estágios consecutivos e bastante distintos durante a reação. Inicialmente a reação apresentou um estágio linear (I), seguido de um parabólico (II) e um novo estágio linear (III), após uma acentuada transição. No estágio linear (I) não foi observada a formação de óxidos e a velocidade de oxidação, a pressões reduzidas, era proporcional à raiz quadrada da pressão parcial de oxigênio. Foi proposto que a etapa mais lenta da reação seria a dissolução do oxigênio no nióbio (APÊNDICE II-b). No estágio parabólico (II) foi observada a formação de sub-óxidos e a energia de ativação para a reação global (27 Kcal/mol), era muito próxima à energia de ativação para difusão do oxigênio no nióbio (ver tabela 2). HURLEN propôs que a reação, neste estágio, seria controlada pela difusão do oxigênio através do nióbio. A ocorrência de um novo estágio linear (III) foi atribuída à formação de  $Nb_2O_5$ .

KOPSTAD (35) dividiu a cinética de reação em dois intervalos de temperaturas, acima e abaixo de  $650^{\circ}C$  e sua interpretação para o último (abaixo de  $650^{\circ}C$ ) corresponde à de HURLEN. Foi sugerido que a formação do pentóxido, neste intervalo de temperatura, se dava através da formação de sub-óxidos  $NbO_x$  e  $NbO_2$ . Foi sugerido também que a transição da cinética parabólica para a linear, bastante dependente da temperatura, estaria relacionada com a

formação do  $Nb_2O_5$  ou com a sua ruptura. Acima de  $650^\circ C$  foi proposta a ocorrência de uma mudança no mecanismo de reação. Os sub-óxidos não foram observados neste intervalo de temperatura. Por outro lado foram detectados os óxidos  $NbO$  e  $NbO_2$ , a pressões reduzidas. Foi sugerido que a oxidação do nióbio em altas temperaturas seguiria as seguintes etapas:



Alguns trabalhos mostraram que a mudança no mecanismo da reação acima de  $600^\circ C$  é acompanhada por uma diminuição na velocidade de reação.

STRINGER (36) observou um decréscimo na velocidade de oxidação entre  $600$  e  $630^\circ C$  à pressão de  $400$  mm Hg de oxigênio. A velocidade de oxidação abaixo de  $630^\circ C$  foi anisotrópica e plaquetas de sub-óxidos  $NbO_2$  foram encontradas na interface  $Nb/Nb_2O_5$ , paralelas aos planos (100) do nióbio. No óxido foram observadas linhas de poros que poderiam ter aparecido devido à velocidade de oxidação mais rápida dos sub-óxidos (37). Isto proporcionaria uma grande penetração do pentóxido no metal, como realmente observado. Foi sugerido que a formação das plaquetas de sub-óxidos está ligada diretamente à anisotropia de oxidação. Acima de  $600^\circ C$  a oxidação do nióbio foi isotrópica e as plaquetas de sub-óxidos, não foram observadas. A camada de óxido acima e abaixo de  $600^\circ C$  apresentou fissuras. Abaixo de  $630^\circ C$ , estas fissuras e as linhas de poros tenderam a um alinhamento, formando um ângulo com a superfície. Acima de  $630^\circ C$ , as fissuras se apresentaram paralelas à interface

óxido e metal, a espessura crítica da camada (distância entre duas fissuras) cresceu na mesma proporção do decréscimo da velocidade de reação. O autor sugeriu, como mecanismo operante, o processo parabólico repetitivo, ou seja, embora a cinética seja aparentemente linear, ela reflete a ocorrência de uma série de etapas parabólicas curtas conforme mostrado na figura 1. Nestas etapas parabólicas o pentóxido cresce aderentemente, numa reação controlada por difusão, até atingir uma espessura crítica devido ao crescimento de tensões. (Este mecanismo prevê a formação de uma camada de óxido, como a observada experimentalmente). A penetração do óxido no metal fragmentando a superfície do mesmo estaria relacionada com o aparecimento da transição entre os estágios parabólicos e linear da reação.

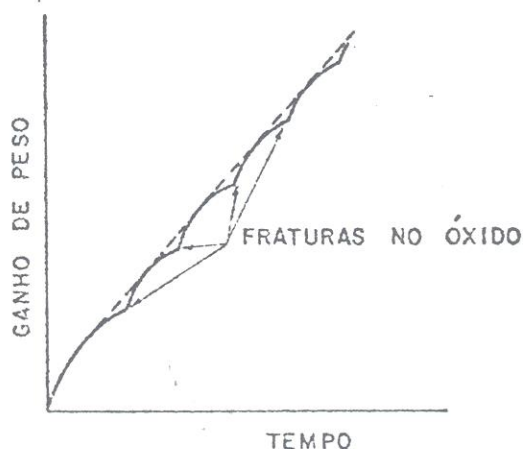


Fig. 1 - Crescimento parabólico do óxido até uma espessura crítica. A cinética global é linear.

SHEASBY (38) confirmou algumas observações de STRINGER e sugeriu a ocorrência do mecanismo parabólico

repetitivo para todo o intervalo de 450 a 720°C. As diferenças observadas na espessura crítica acima de 600°C foram atribuídas ao decréscimo da plasticidade do óxido com o decréscimo da temperatura. Abaixo de 600°C estas diferenças seriam devidas às plaquetas de NbO<sub>2</sub>, promotoras de trintas.

WALLWORK (39) sugeriu que a formação das plaquetas de sub-óxido NbO<sub>2</sub> dar-se-ia através de uma transformação tipo martensítica induzida por tensões, geradas pela dissolução de oxigênio. A mudança de volume que acompanha a transformação causaria uma esfoliação do metal. A subsequente oxidação destas camadas esfoliadas estariam relacionadas com a transição de parabólico para linear. Acima de 600°C o metal poderia aliviar as tensões através de formação plástica sem a formação das plaquetas.

### 1.3 - OBJETIVOS DESTES TRABALHOS

Os trabalhos existentes na literatura observaram principalmente o efeito da temperatura na cinética de oxidação do nióbio. Em geral, os trabalhos foram realizados a uma pressão de oxigênio constante, como os apresentados por STRINGER (36), que trabalhou a 400 mmHg e WALLWORK (38), a uma atmosfera. Por outro lado, mesmo nos trabalhos onde a pressão de oxigênio foi variada (26 e 38), poucas conclusões foram tiradas sobre a influência desta variável. Portanto, uma análise mais detalhada sobre a influên-

cia da pressão de oxigênio na cinética de oxidação do nióbio é oportuna. O primeiro objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de oxidação do nióbio, tendo em vista principalmente a influência da pressão de oxigênio em várias temperaturas.

Em seguida, para melhor caracterizar os possíveis mecanismos envolvidos durante a oxidação do nióbio, foi necessário fazer uma análise morfológica e identificar os óxidos formado. Este foi o segundo objetivo deste trabalho.

O terceiro objetivo deste trabalho foi estudar a influência da deformação plástica e da irradiação com neutrons rápidos no comportamento de oxidação do nióbio.

## II. MATERIAL E TÉCNICA EXPERIMENTAL

### II.1 - MATERIAL

Neste trabalho utilizou-se nióbio de duas procedências e concentrações de impurezas.

a) nióbio denominado A (very pure grade 99,9%) fornecido pela Materials Research Corporation, na forma de barra redonda com diâmetro de 6,5 mm. Sua composição nominal é dada na tabela 3, e

b) nióbio denominado B (99,99%) fornecido pelo Oak Ridge National Laboratories, na forma de barra redonda com diâmetro de 6,0 mm. Sua composição nominal é dada na tabela 3.

TABELA 3 - Composição nominal do nióbio tipo A e B

NIÓBIO A (MRC)				
Intersticial (PPM)		Substitucional (PPM)		
C-25		Zr- 50	Fe-25	Ti-10
O-50		Mo- 50	Co 10	Ca- 5
N-15		Ta-500	Ni 10	Al- 5
H-15		W 500	Cu 10	Si-10
		Hf 100	Cr 10	
NIÓBIO B (OKNL)				
Intersticial (PPM)		Substitucional (PPM)		
C-50			Ta-50	
N-10			W -15	
O-50				
H- 5				

## II.2 - LAMINAÇÃO DO MATERIAL RECEBIDO

O nióbio tipo A sofreu dois graus diferentes de deformação. Uma parte do material foi laminado a frio com 96% de redução em espessura, de onde obtiveram-se amostras com dimensões aproximadas de  $10 \times 5 \times 0,22$  mm e  $10 \times 10 \times 0,22$  mm. As amostras  $10 \times 5$  mm foram utilizadas nos ensaios termo-gravimétricos e as amostras com  $10 \times 10$  mm foram usadas para análises de difração de raio-X. A outra parte do nióbio tipo A foi laminada com 50% de redução em espessura, de onde obtiveram-se amostras para as medidas de microdureza.

O nióbio tipo B foi laminado com 95% de redução em espessura, obtendo-se amostras com dimensão aproximadas de  $10 \times 5 \times 0,25$  mm. Estas amostras foram usadas nos ensaios termo-gravimétricos.

## II.3 - POLIMENTO QUÍMICO DAS AMOSTRAS

Após laminação do material, todas as amostras foram polidas quimicamente em uma solução que continha 2 partes de HF (48%), 2 partes de  $\text{HNO}_3$  (70%) e 5 partes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95%). As amostras foram polidas à temperatura ambiente, durante 10 segundos. Foi utilizado este procedimento pois foi o que proporcionou melhor reprodutibilidade nos ensaios termo-gravimétricos.

Após o polimento químico, parte das amostras foram usadas nos ensaios termo-gravimétricos. Tais amostras

tras serão designadas DEFORMADAS, tendo sido apenas laminadas (96%) e polidas quimicamente.

As demais amostras foram posteriormente recozidas.

#### II.4 - RECOZIMENTO DAS AMOSTRAS

O tratamento térmico de recozimento, nas amostras laminadas de nióbio foi realizado em um evaporador marca VARIANT, em condições de alto vácuo dinâmico ( $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  mmHg), a  $1100^{\circ}\text{C}$ , durante 1 hora.

Após o recozimento, efetuou-se um novo polimento químico, usando-se a mesma solução descrita acima, para eliminar possíveis contaminações da superfície. As amostras que sofreram este tratamento serão designadas RECOZIDAS.

#### II.5 - IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após o recozimento, algumas amostras foram irradiadas com neutrons rápidos. Na posição escolhida do reator o fluxo médio de neutrons rápidos era  $2,8 \times 10^{12}$  neutrons/cm<sup>2</sup>.seg. As amostras permanecerem nesta posição durante 100 horas, portanto o fluxo integrado foi, aproximadamente,  $10^{18}$  neutrons/cm<sup>2</sup>.

Durante a irradiação as amostras ficaram envolvidas em plástico fechado e o plástico permaneceu em um invólucro de cádmio, também fechado. O cádmio possui alta

seção de choque para neutrons térmicos, portanto impediu-os de atingirem o nióbio.

A temperatura de irradiação foi no máximo de 50°C, devido a refrigeração pela água.

Após irradiação e decaimento da atividade as amostras sofreram novo polimento químico, utilizando-se a mesma solução descrita em II.3. As amostras que sofreram este tratamento serão designadas IRRADIADAS.

## II.6 - ENSAIOS TERMO-GRAVIMÉTRICOS

Para o estudo da cinética de oxidação do nióbio foi empregada a técnica termo-gravimétrica, utilizando-se uma termo-balança marca DU PONT, modelo 951. Por esta técnica, a cinética de reação é avaliada através do ganho de peso em função do tempo, sendo mantidas constantes a temperatura e a pressão de oxigênio.

O arranjo experimental é mostrado, através de um diagrama esquemático, na figura 2 e através de fotografia na figura 3.

As amostras de nióbio foram colocadas num cadinho de platina fixado na extremidade do braço da balança, situado dentro de um tubo de quartzo. No tubo de quartzo, evacuado até uma pressão da ordem de  $10^{-2}$  mm de Hg, foi introduzido gás hélio purificado e novamente evacuado. Este procedimento era repetido por 4 vezes em cada ensaio e em seguida a amostra era aquecida até a temperatura desejada. Quando a temperatura do ensaio era atingida, introduzia-se o oxigênio também purificado.

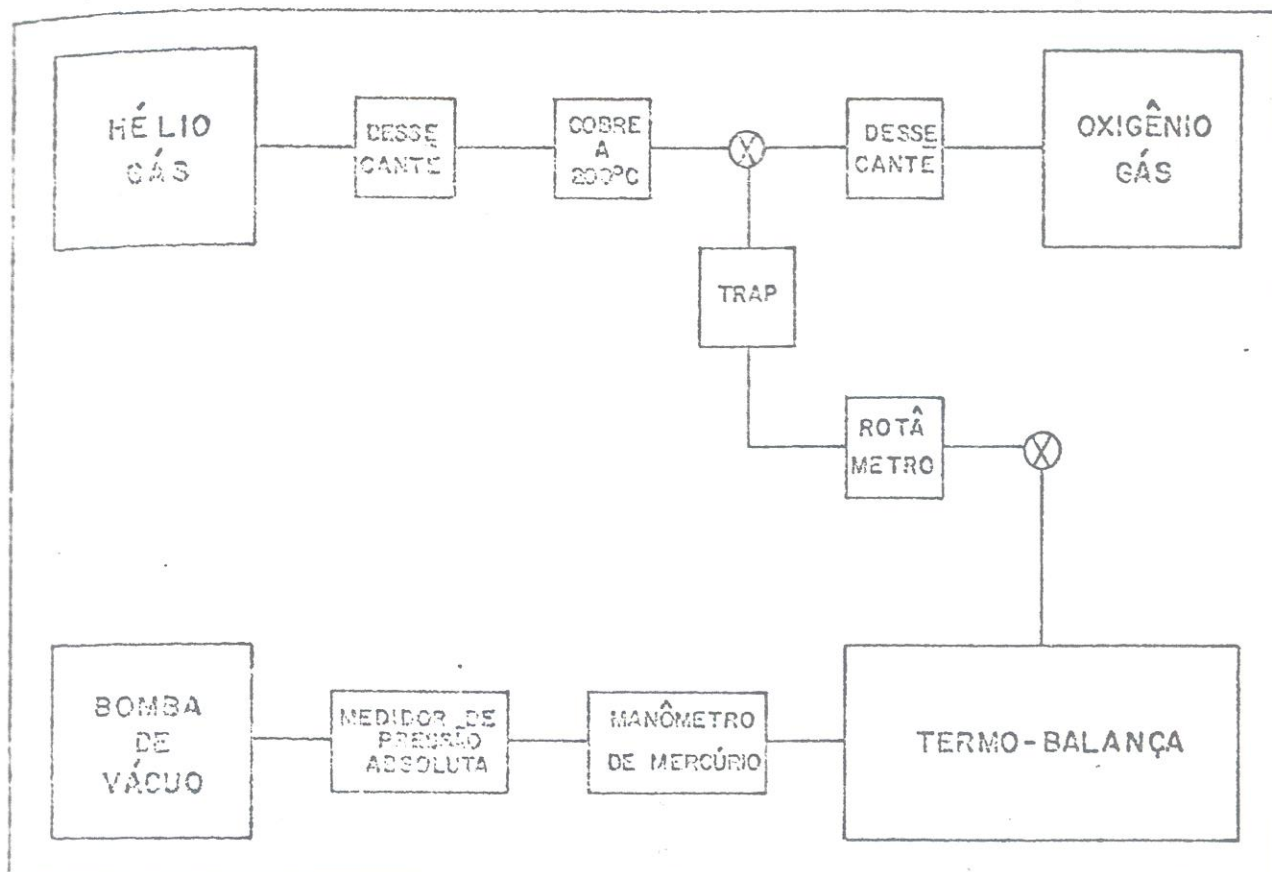


Fig. 2 - Diagrama esquemático do arranjo experimental usado para medir a velocidade de oxidação.

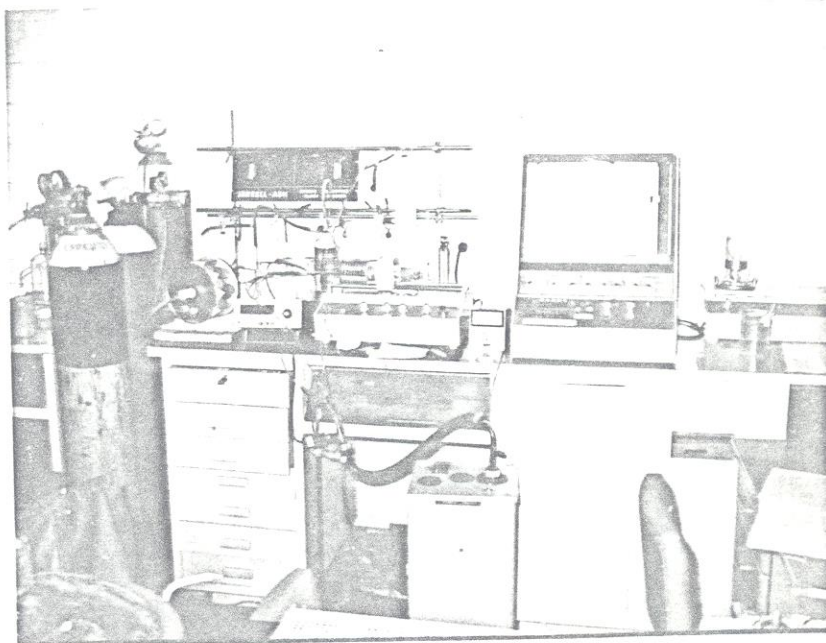


Fig. 3 - Arranjo experimental usado para medir a velocidade de oxidação.

A purificação do gás hélio foi feita em 3 etapas consecutivas: a) passagem do gás por um tubo de vidro contendo limalhas de cobre a  $200^{\circ}\text{C}$ ; b) pela passagem por um tubo de vidro contendo sulfato de cobre e c) pela passagem por 2 vidros refrigerados com uma mistura de gelo seco e acetona, a qual mantinha constante a temperatura a  $-80^{\circ}\text{C}$ .

A purificação do gás oxigênio foi feita em 2 etapas: a) passagem por um tubo de vidro contendo sulfato de cobre e b) passagem por 2 vidros refrigerados com gelo seco e acetona.

A pressão de oxigênio foi controlada e medida através de um medidor de pressão absoluta marca WALLACE TIERNAN e por um manômetro de mercúrio.

Os ensaios foram registrados continuamente por um registrador marca DU PONT, tipo 990.

Os ensaios termo-gravimétricos foram realizados no intervalo de temperatura de  $450$  a  $800^{\circ}\text{C}$  e de pressão de oxigênio de  $20$  a  $700$  mmHg, sem fluxo e a aproximadamente  $700$  mmHg com um fluxo de oxigênio de  $0,3$  l/minuto.

Este ensaio foi realizado em amostras de nióbio tipo A e B DEFORMADAS (como descrito em II.3), RECOZIDAS (como descrito em II.4) e IRRADIADAS (como descrito em II.5). Cada ensaio foi feito no mínimo, duas vezes.

## II.7 - DIFRAÇÃO DE RAJOS X

Para identificação dos produtos de oxida

ção foram empregadas as técnicas de difração de raios X e metalografia.

O aparelho usado para difração de raios X foi o de marca RIGAKU DENKI tipo SG-7, com tubo de cobre, filtro de níquel e contador de cintilação com cristal de iodeto de sódio dopado com tálio.

O esquema do aparelho está mostrado na figura 4. A amostra e o contador giram na mesma direção, com uma razão de velocidade de 1 : 2. A radiação utilizada foi  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

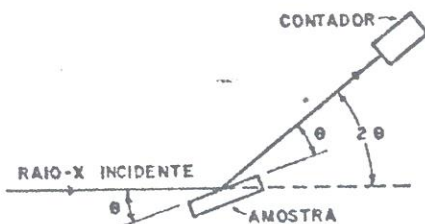


Fig. 4 - Arranjo experimental usado para análise de difração de raios X.

Este ensaio foi realizado à temperatura ambiente, com amostras de nióbio tipo A.

A análise de difração de raios X foi rea

lizada em amostras antes e após a oxidação. As amostras não oxidadas, usadas para análise de difração se encontravam nos estados deformado (como descrito em II.3) e recozido (como descrito em II.4). As amostras oxidadas se encontravam, antes da oxidação, no estado recozido (como descrito em II.4). Estas amostras foram oxidadas no intervalo de temperatura de 600 a 800°C e de pressão de oxigênio de 20 a 700 mmHg.

## II.8 - METALOGRAFIA

As amostras oxidadas (ensaio termo-gravimétrico) foram fixadas a frio em uma mistura de resina: polilyte + estireno e catalisador. Em seguida elas sofreram um corte transversal à interface metal/óxido e foram polidas sucessivamente em papel abrasivo (400, 600, 3-0 e 4-0), em pasta de diamante (15, 6 e 1 um) e em alumina (0,05 um). Para melhorar o acabamento final utilizou-se uma solução contendo 35 g de alumina (0,05 um), 20 ml de HF (60%) e 20 g de  $NH_4F$  em um litro de água destilada.

O ataque químico para revelação da microestrutura foi feito com as seguintes soluções:

a) partes iguais de  $NH_4F$  (20%) e HF (30%), durante 1 minuto a 50°C, e

b) 2 partes de HF (48%), 2 partes de  $HNO_3$  (70%) e 5 partes de  $H_2SO_4$ , durante 2 minutos à temperatura ambiente.

Ambas soluções apresentaram bons resultados.

Algumas amostras, após o polimento final, receberam um recobrimento com ouro para observação em microscópio eletrônico de varredura.

As análises metalográficas foram realizadas em um microscópio ótico marca ZEISS, tipo ULTRAPHOT II e em um microscópio eletrônico de varredura marca ADVANCED METALS RESEARCH CORP., tipo AMR-900.

### II.9 - MICRODUREZA

As medidas de microdureza foram realizadas em amostras de nióbio tipo A, com 50% de redução em espessura. As medidas foram feitas no metal, seguindo uma direção perpendicular a interface metal/óxido. Utilizou-se este grau de deformação de tal forma que na espessura final (3,2 mm) fosse possível realizar diversas medidas sem que houvesse interferência entre as mesmas.

As amostras utilizadas se encontravam em dois estados, antes da oxidação: deformadas (como descrito em II.3) e recozidas (como descrito em II.4).

As amostras (deformadas e as recozidas) foram oxidadas em 1 atm. de oxigênio, à 600, 700 e 800°C, durante 1 hora.

Após oxidação as amostras foram embutidas em polilyte + estireno e catalisador e receberam um corte e um polimento como descrito em II.8.

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados em uma máquina OTTO WOLPERT - WERKE, tipo M - Tes

tor, empregando-se uma carga de 100 gramas.

Os valores de microdureza foram calculados através da equação:

$$H_V = 1,8544 \frac{Q}{\bar{D}^2}$$

onde,  $H_V$  é a dureza Vickers em  $\text{Kg/mm}^2$ ,  $Q$  é a carga em  $\text{Kg}$  e  $\bar{D}$  é a média das duas diagonais da impressão em  $\text{mm}$ .

### III. RESULTADOS

#### III.1 - VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO

##### III.1.1 - VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO DAS AMOS TRAS RECOZIDAS

Os resultados de velocidade de oxidação dados em ganho de peso por unidade de área superficial ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) obtidos nos ensaios termo-gravimétricos para as amostras recozidas estão apresentadas na figuras de 5 a 10.

A figura 5 mostra a influência da temperatura na velocidade de oxidação à pressão de 1 atmosfera de oxigênio ( $\approx 705$  mmHg) com um fluxo de  $0,3$   $\ell/\text{min}$ . Nota-se um rápido aumento da velocidade até  $600^\circ\text{C}$ , sendo reduzida sensivelmente acima desta temperatura e posteriormente aumenta com o aumento da temperatura.

A figura 6 mostra o início das curvas de velocidade de oxidação apresentadas na figura 5. Nota-se, no início da reação, um aumento gradual da velocidade de oxidação com a temperatura. Após 1 minuto, a velocidade de oxidação a  $600^\circ\text{C}$  aumenta acentuadamente.

Dá-se o nome de inversão à redução da velocidade de oxidação observada acima de  $600^\circ\text{C}$ .

As figuras de 7 a 10 mostram o efeito da temperatura na velocidade de oxidação a 700, 300, 100 e 20 mmHg de oxigênio, sem fluxo. Nota-se que, a inversão desaparece abaixo de 100 mmHg. Este efeito pode ser melhor caracterizado nas figuras de 11 a 14, as quais mostram a in-

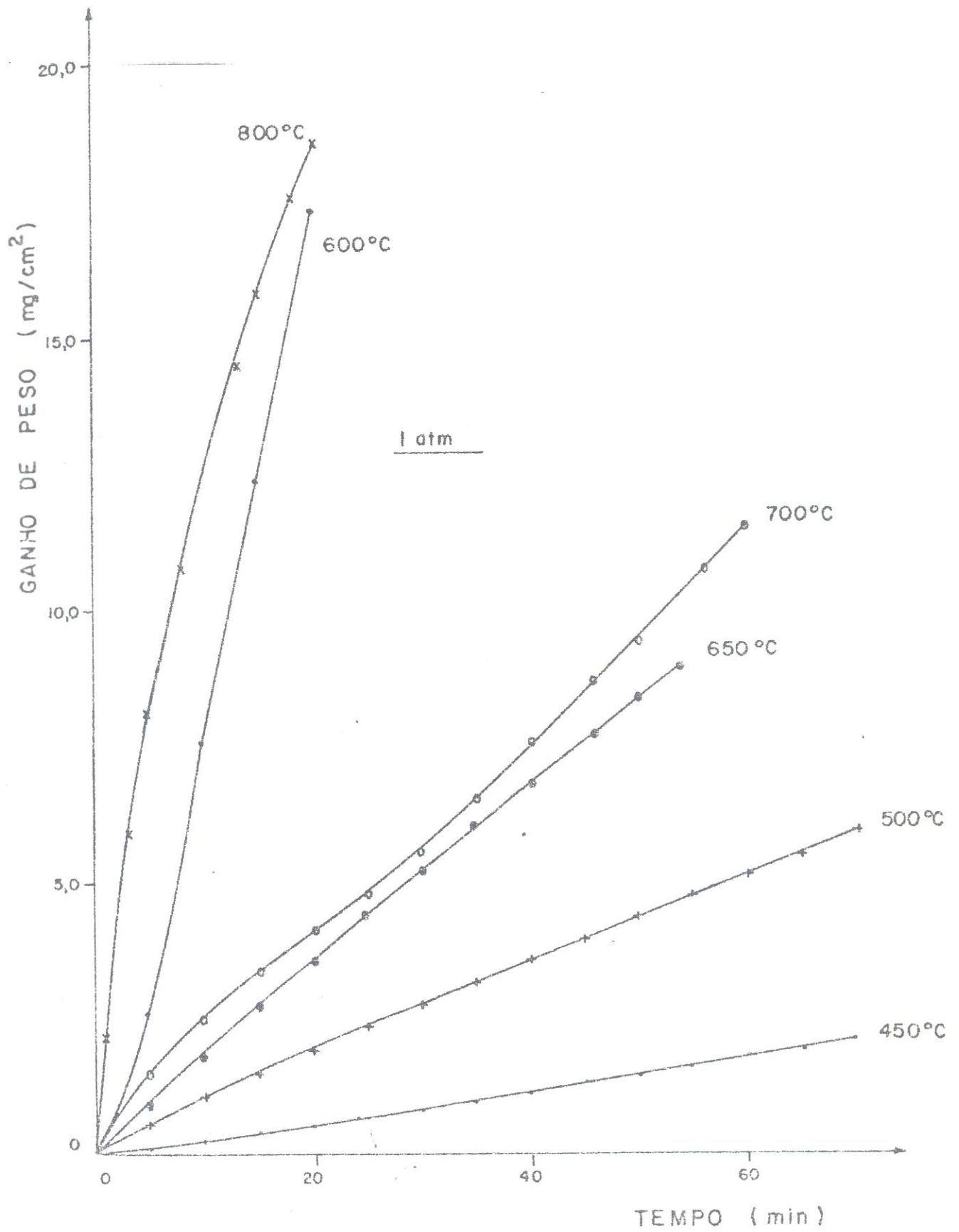


Fig. 5 - Velocidade de oxidação do Nb, à pressão de 1 atmosfera de oxigênio, com um fluxo de 0,3 l/min, em diversas temperaturas.

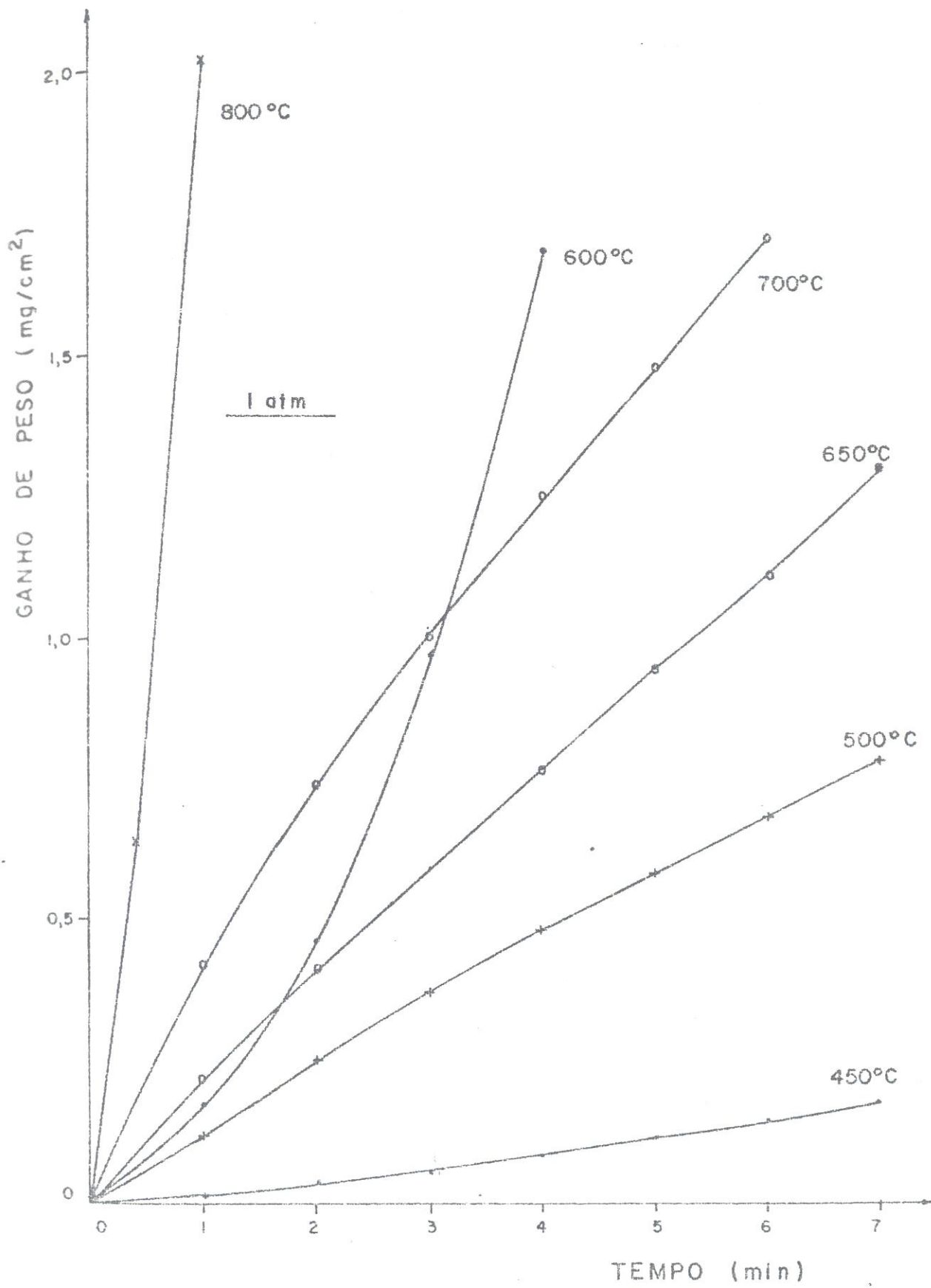


Fig. 6 - Velocidade de oxidação (estágio inicial) à pressão de 1 atmosfera de oxigênio, com fluxo de 0,3 l/min., em diversas temperaturas.

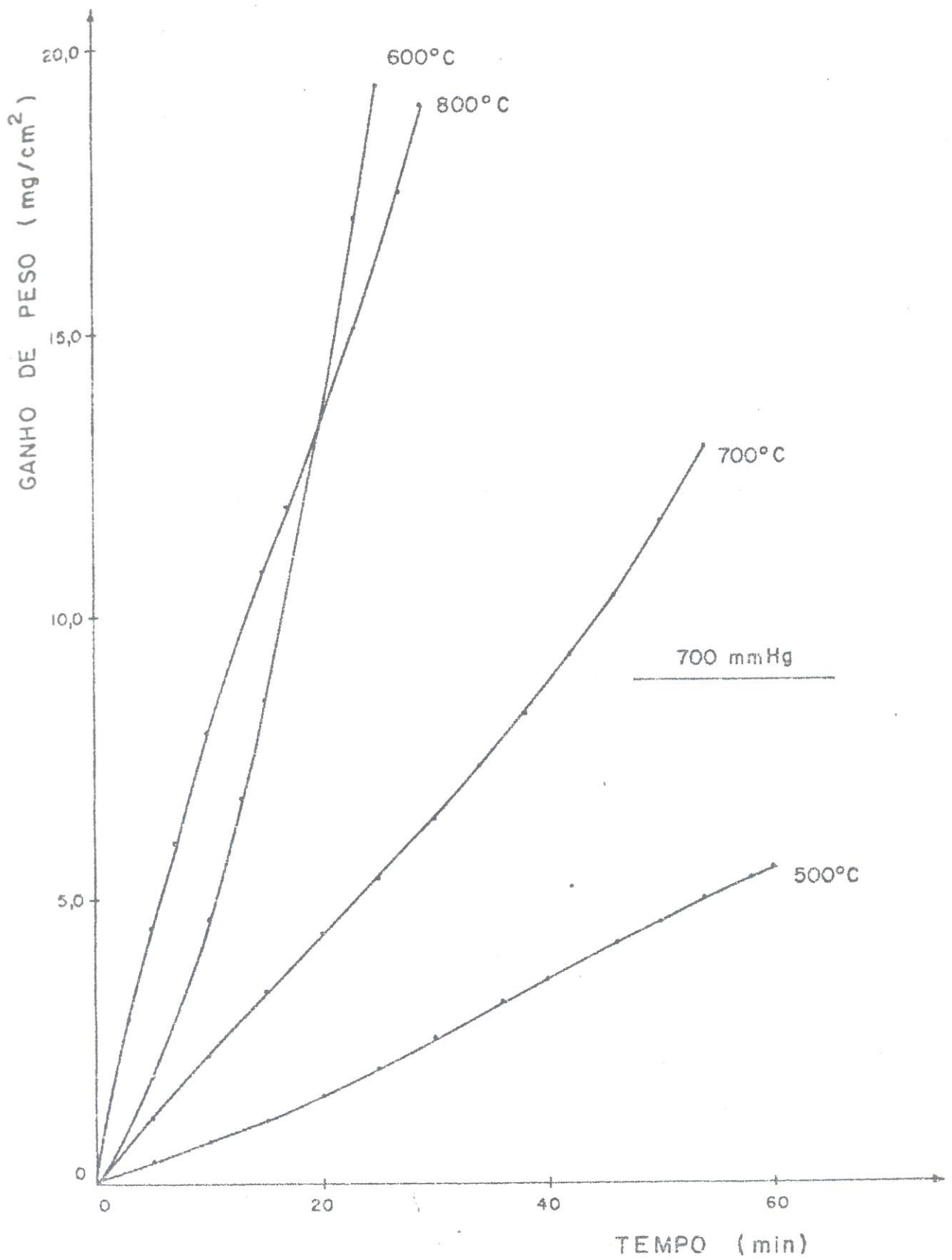


Fig. 7 - Velocidade de oxidação do Nb à pressão de 700 mmHg de oxigênio, sem fluxo, em diversas temperaturas.

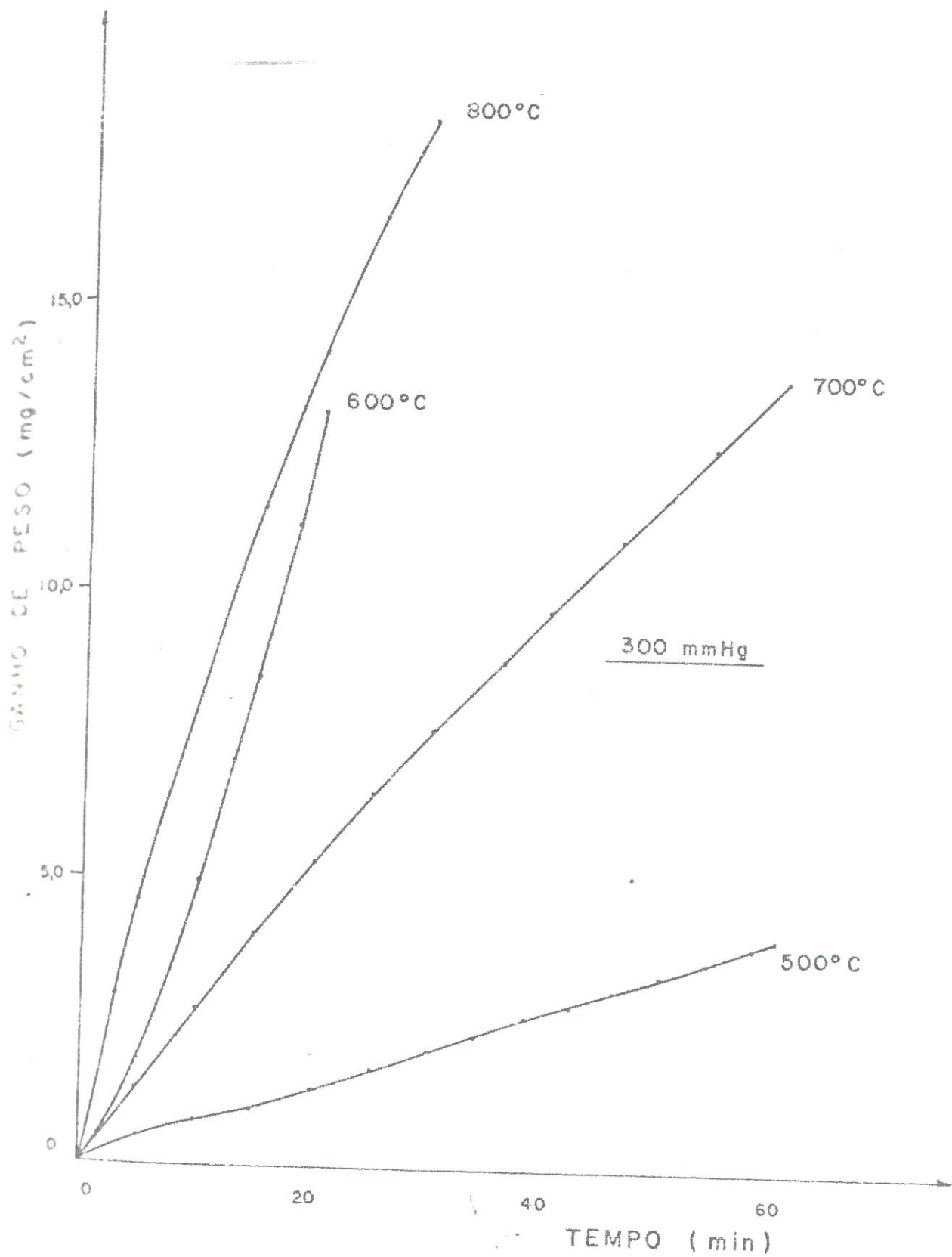


Fig. 8 - Velocidade de oxidação do Nb à pressão de 300mmHg de oxigênio, sem fluxo, em diversas temperaturas.

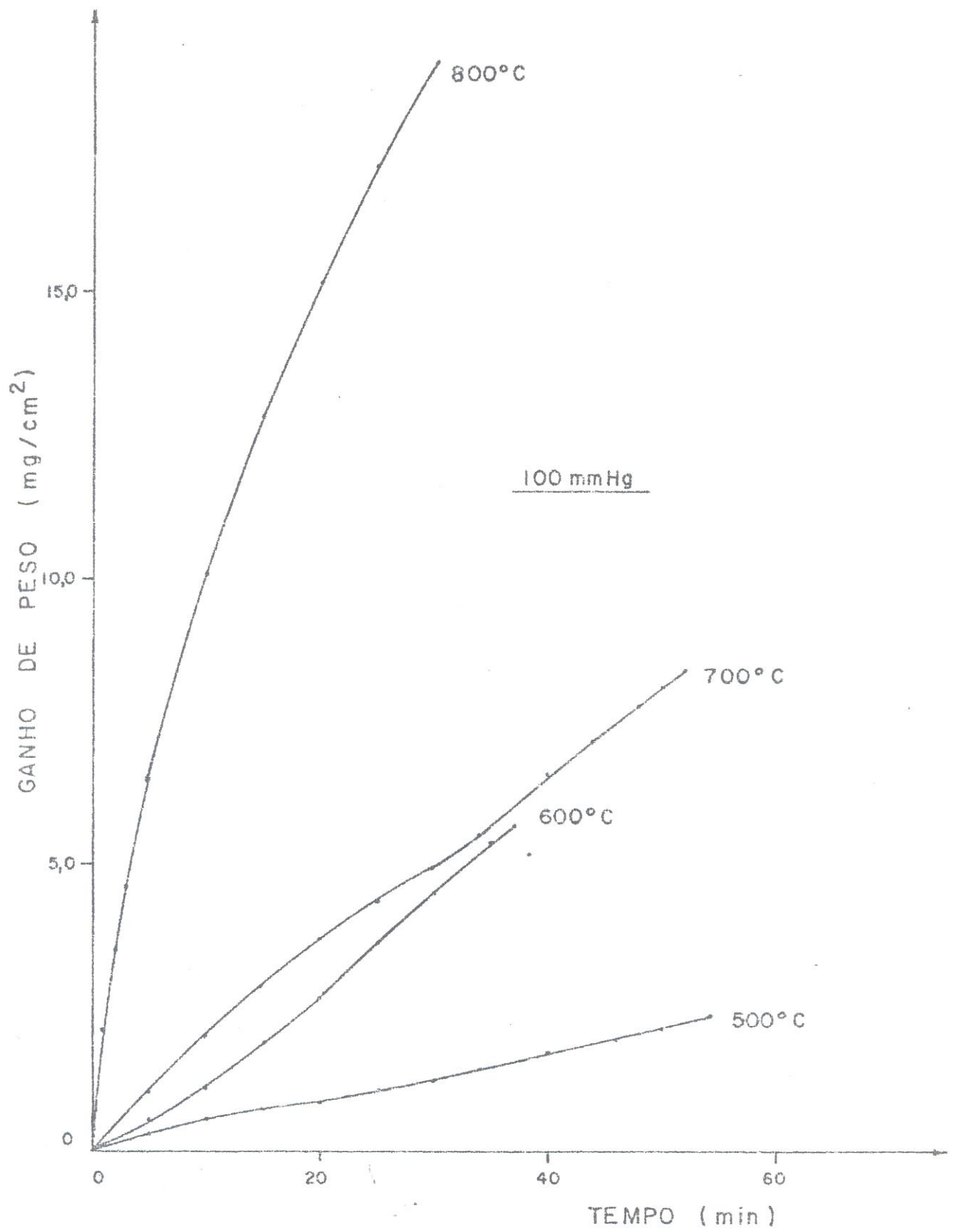


Fig. 9 - Velocidade de oxidação de Nb à pressão de 100 mmHg de oxigênio, sem fluxo, em diversas temperaturas.

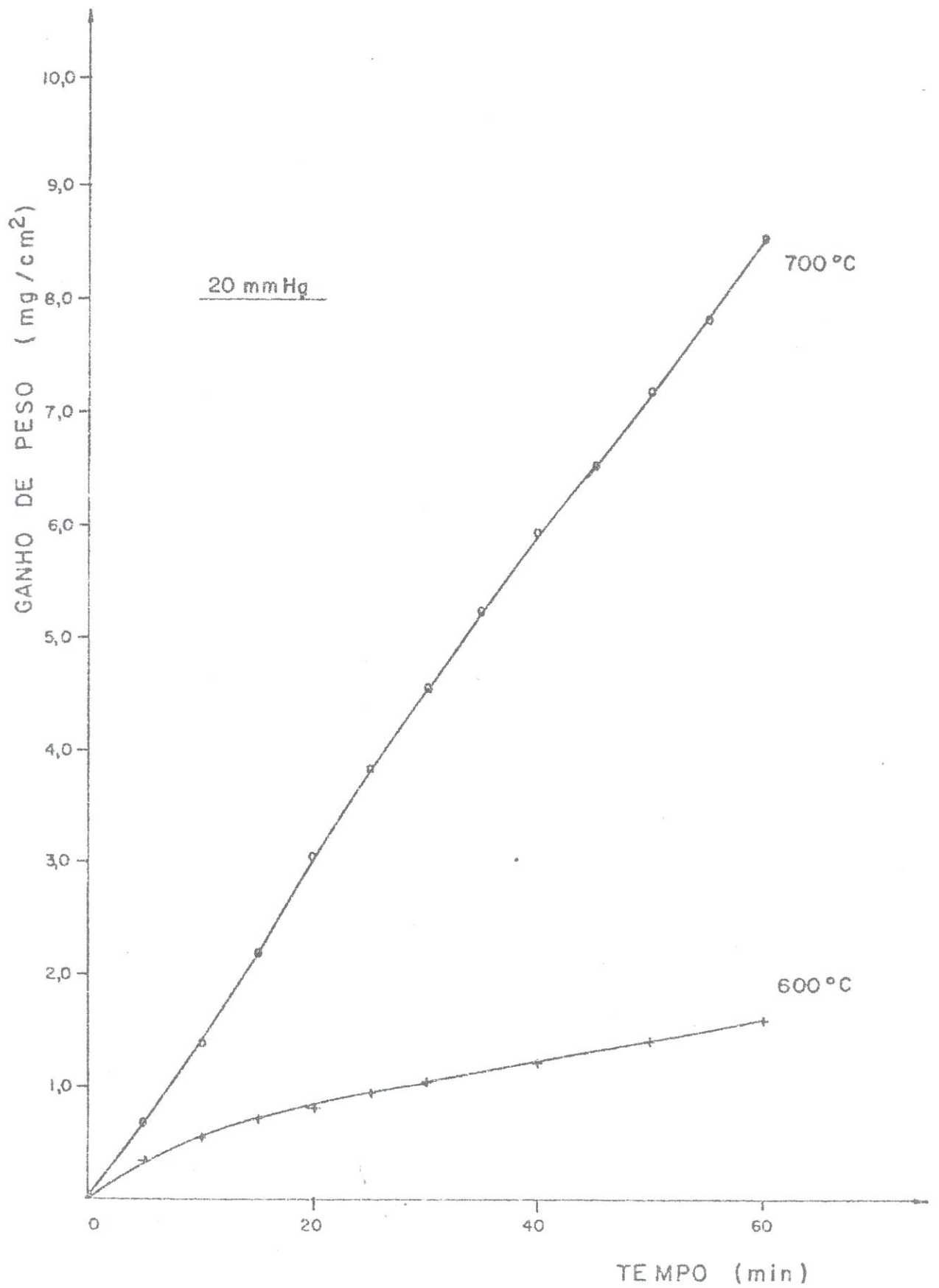


Fig. 10 - Velocidade de oxidação do Nb a pressão de 20 mmHg de oxigênio, sem fluxo, a 600°C e 700°C.

fluência da pressão de oxigênio na velocidade de oxidação, para cada temperatura de ensaio. A 500 e 600°C a velocidade de oxidação é bastante sensível à pressão de oxigênio enquanto a 700 e 800°C esta sensibilidade é reduzida. A curva tracejada mostrada nas figuras de 11 a 14 será analisada no item III.1.3.

A influência da pressão de oxigênio na velocidade de oxidação é também apresentada na tabela 4, de uma outra forma. A tabela 4 relaciona as diferenças (em porcentagem) do ganho de peso a 30 minutos, entre as diferentes pressões de oxigênio, a cada temperatura de ensaio.

TABELA 4 - Diferença de ganho de peso entre as diversas pressões de oxigênio, sendo constantes, o tempo (30 minutos) e a temperatura.

Temperatura °C	Pressão mmHg		Diferença entre o $(\frac{A-B}{A} \times 100) \%$ ganho de peso			
	A ↓	B →	700	300	100	20
500	700		1	16,7	50,3	-
	300		-	1	40,4	-
	100		-	-	1	-
600	700		1	29,7	81,9	95,7
	300		-	1	74,3	93,9
	100		-	-	1	76,6
700	700		1	4,6	16,4	29,5
	300		-	1	12,3	26,2
	100		-	-	1	15,8
800	700		1	0,6	9,3	-
	300		-	1	8,7	-
	100		-	-	1	-

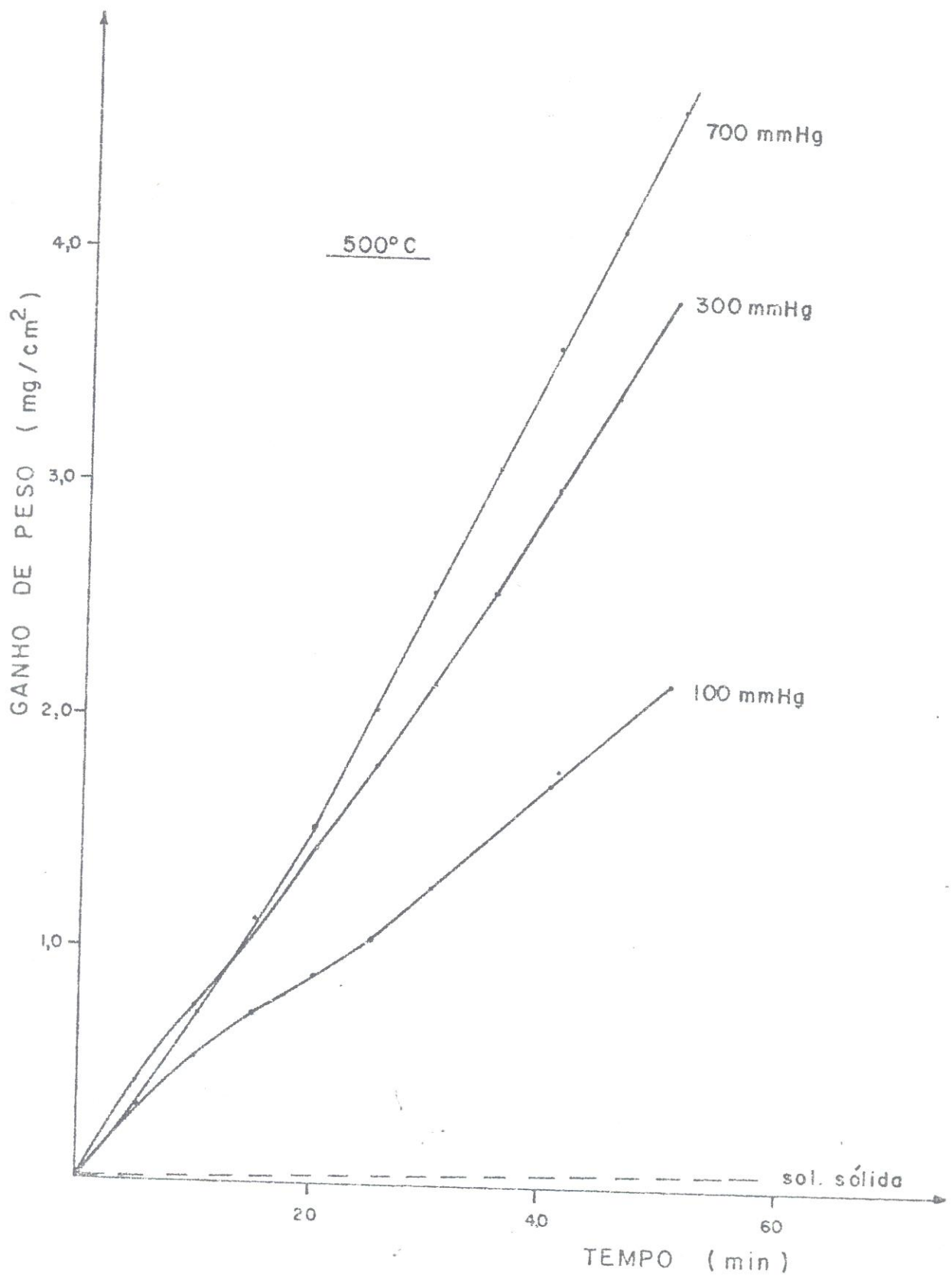


Fig. II - Velocidade de oxidação do Nb a 500°C em diversas pressões de oxigênio.

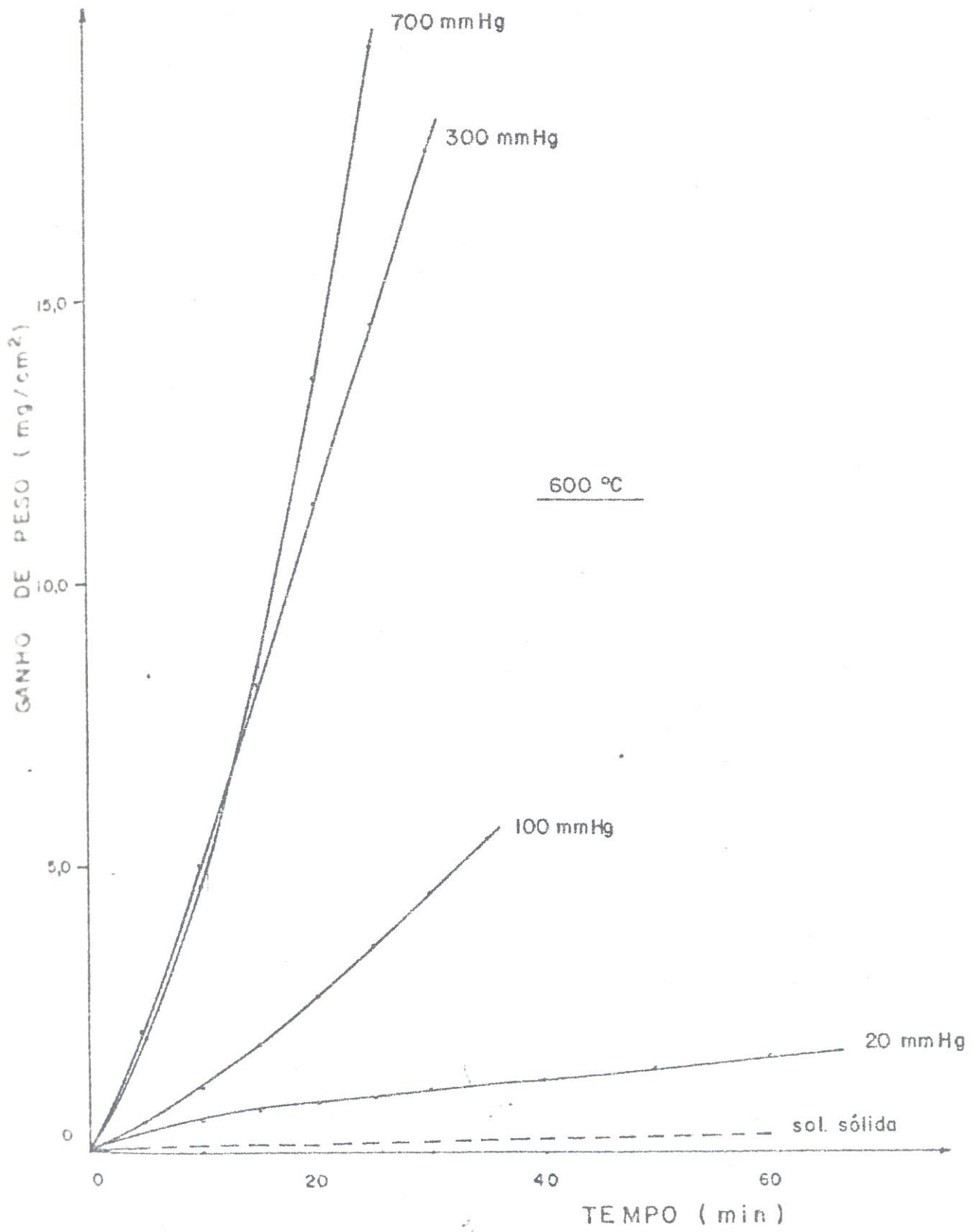


Fig. 12 - Velocidade de oxidação do Nb a 600°C em diversas pressões de oxigênio.

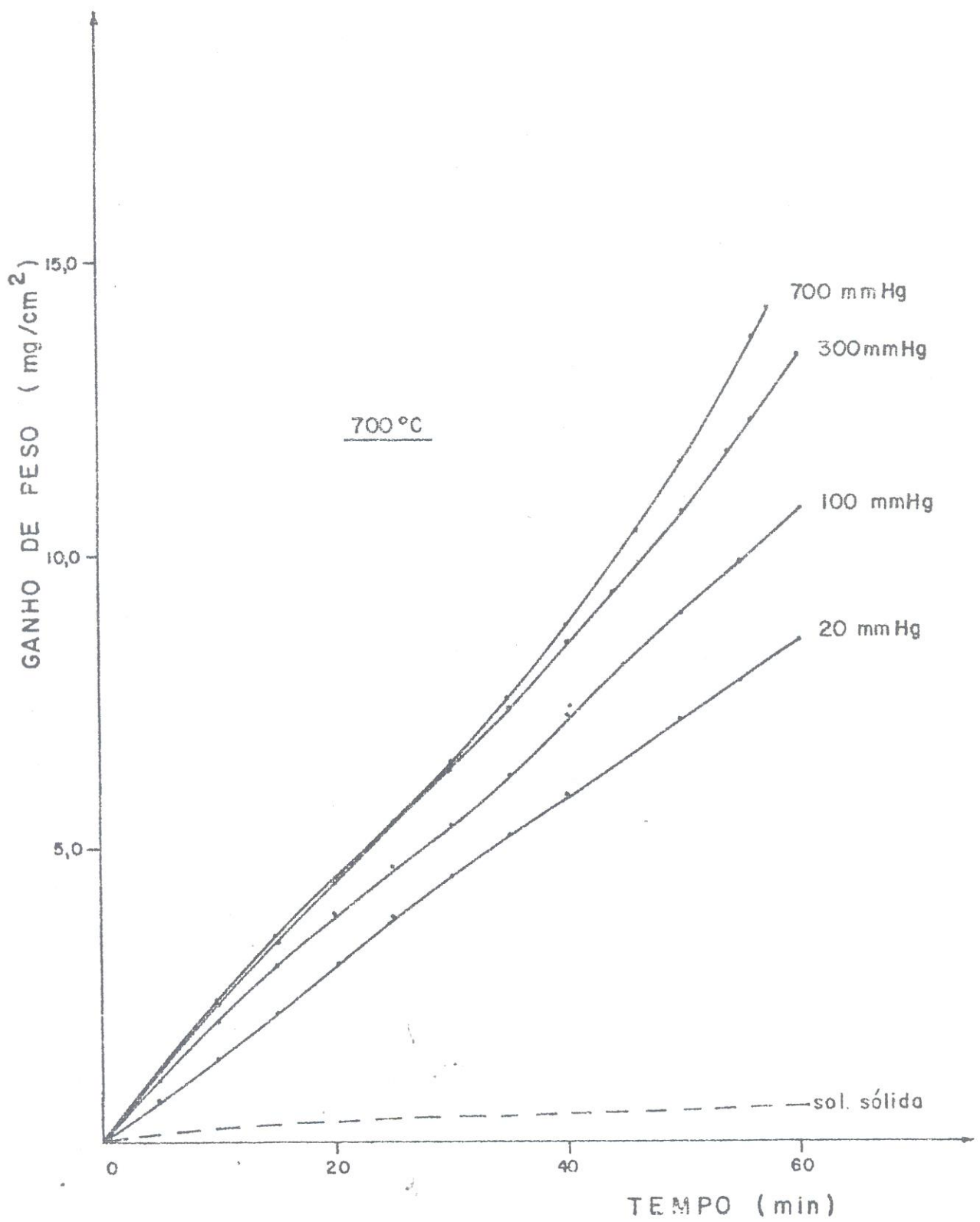


Fig. 13 - Velocidade de oxidação do Nb a 700°C em diversas pressões de oxigênio.

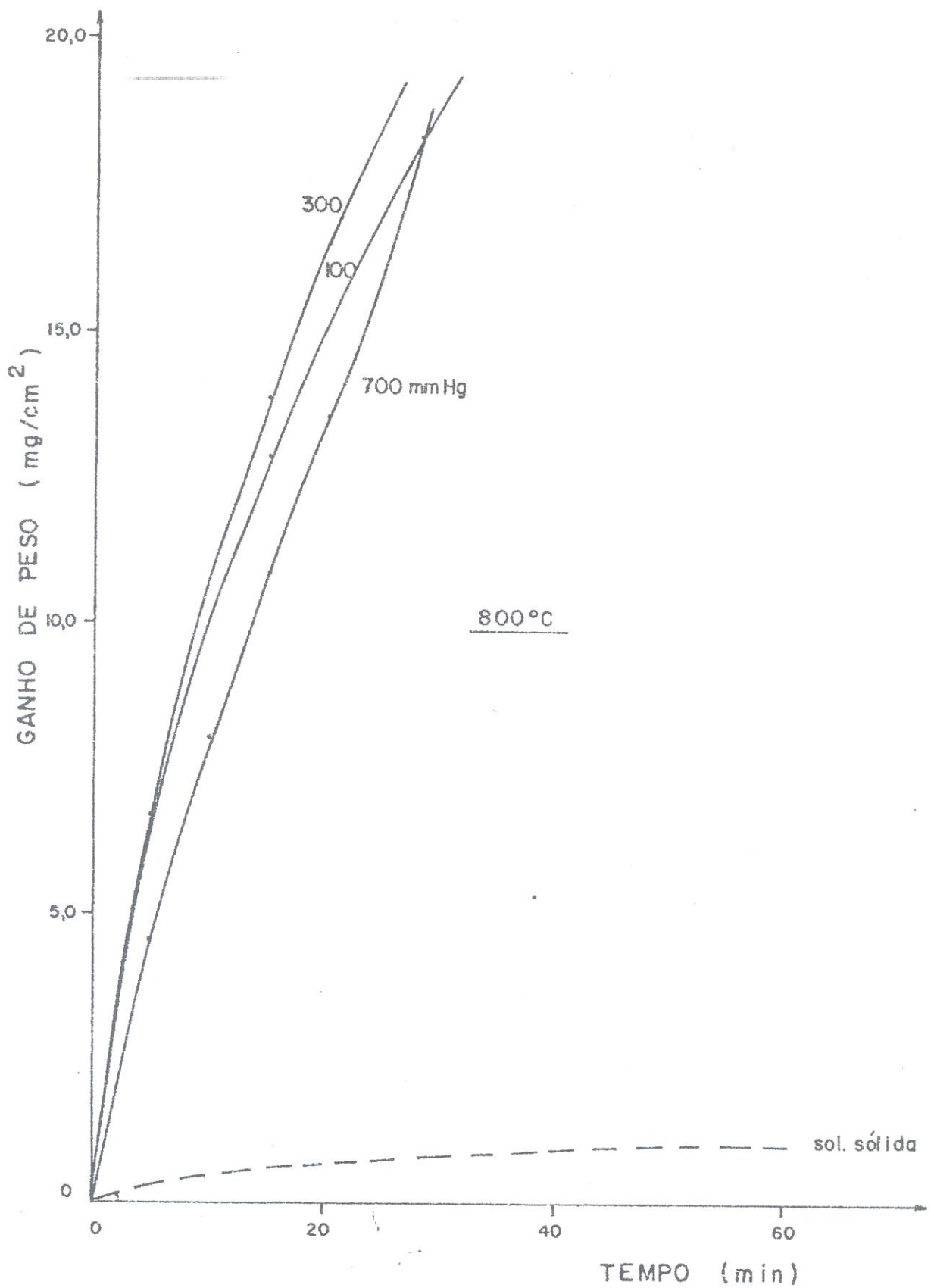


Fig.14 - Velocidade de oxidação do Nb a 800°C em diversas pressões de oxigênio.

Observa-se que a diferença do ganho de peso entre as diversas pressões é bastante acentuada a 500 e, principalmente, a 600°C. A 700 e 800°C a diferença é bastante reduzida.

Portanto, a partir dos resultados de velocidade de oxidação do nióbio recozido verifica-se a existência de dois intervalos de temperatura, onde o comportamento de oxidação do nióbio é bastante distinto. No primeiro intervalo, que vai até 600°C, a oxidação é muito sensível a pressão de oxigênio, enquanto que no segundo intervalo, acima de 600°C, é pouco sensível.

A reprodutibilidade de todos os ensaios realizados está mostrada na tabela 5.

TABELA 5 - Diferença entre o ganho de peso, sendo constantes a pressão de oxigênio, a temperatura e o tempo (30 minutos).

	Pressão mmHg	Temperatura °C				
		700 Com Fluxo %	700 Sem Fluxo %	300 Sem Fluxo %	100 Sem Fluxo %	20 Sem Fluxo %
RECOZIDO	450	11,9				
	500	5,7	8,3	8,2	9,1	
	600	19,7	15,6	13,3	13,9	16,7
	650	28,5				
	700	4,2	5,1	5,9	6,3	6,9
	800	10,8	10,2	7,4	8,5	
DEFORMADO	500			4,9	5,5	
	600			7,3	9,7	
	700			5,9	6,1	

Estes valores foram calculados da seguinte forma: realizaram-se vários ensaios em condições idênticas de temperatura, de pressão de oxigênio e de preparação de amostra. Obtiveram-se, na maioria dos casos, curvas de velocidade de oxidação não coincidentes. Determinou-se a diferença percentual ( $R_i$ ) entre as duas curvas de menor coincidência, isto é, diferença entre a maior ganho de peso ( $A_i$ ) pelo menor ganho de peso ( $B_i$ ), para um determinado tempo ( $t_i$ ), usando a seguinte equação:

$$R_i = \frac{A_i - B_i}{\left(\frac{A_i + B_i}{2}\right)} \times 100$$

A tabela 5 apresenta os valores de  $R_i$  para  $t_i$  igual a 30 minutos. Observa-se que as maiores dispersões encontradas nos resultados de velocidade de oxidação se deram nos ensaios a 700 mmHg (côo fluxo) e a 600 e 650°C. Nestas condições foram realizados 5 ensaios e a curva mostrada nas figuras 5 e 6 são curvas reais (obtidas experimentalmente) intermediárias aos 5 resultados. Nas outras condições de pressão de oxigênio e temperatura foram realizados 3 ensaios e as curvas apresentadas nas figuras de 5 a 14 são curvas reais e intermediárias às duas de menor coincidência.

Todos os resultados de velocidade de oxidação apresentados referem-se ao nióbio tipo A. Os resultados de velocidade de oxidação do nióbio tipo B não foram apresentados, pois os mesmos estão muito próximos dos resultados obtidos para o nióbio tipo A (dentro da faixa do erro experimental).

A velocidade de oxidação pode ser apresentada por uma equação geral:

$$W = Kt + \text{constante}$$

onde:

$W$  é a velocidade de oxidação ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ),  $K$  é a constante de velocidade,  $t$  é o tempo (minuto) e  $n$  é o parâmetro que define a lei cinética. Quando  $n=2$  a cinética é parabólica e quando  $n=1$  a cinética é linear. Quando  $n$  é menor que 2 e maior que 1 ( $1 < n < 2$ ) é provável que ocorra uma cinética mista; por exemplo, controlada por reações na interface (cinética linear) e por difusão dos reagentes (cinética parabólica). Quando a interface é muito irregular, a área específica da superfície é maior comparada com a área da interface plana. Portanto, a velocidade de oxidação medida pode ser maior que a velocidade real, já que se mede o ganho de peso por unidade de área, se este efeito não for computado. Nesta circunstância,  $n$  medido é menor que o valor real. Por exemplo, para cinética linear,  $n$  pode ser menor que 1.

A tabela 6, mostra que a  $500^\circ\text{C}$  a cinética é, essencialmente linear ( $n \approx 1,0$ ) em todos os estágios. A  $600^\circ\text{C}$ ,  $n$  é menor que 1 em todos os estágios, porém supõem-se que a cinética seja linear considerando-se a irregularidade observada na interface (figura 27 e 28). A  $650^\circ\text{C}$  a cinética é linear em todos os estágios. A  $700^\circ\text{C}$ , antes da transição (figura 17), a cinética apresenta um comportamento misto ( $n=1,35$ ) e após a transição (30 minutos) a cinética é linear. A  $800^\circ\text{C}$ , a cinética inicial é mista

TABELA 6 - ANÁLISE DE REGRESSÃO DAS CURVAS DE VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO

NIÓBIO RECOZIDO

PRESSÃO = 1 atm. ( $\approx$  705 mmHg)

TEMPERATURA °C	INTERVALO DE TEMPO (min.)	VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO	COEFICIENTE CORRELAÇÃO
500	0 - 50	$W^{1,16} = 0,105 \text{ t}$	1,000
500	50 - 140	$W^{1,03} = 0,090 \text{ t}$	1,000
600	0 - 10	$W^{0,61} = 0,354 \text{ t}$	0,999
600	10 - 30	$W^{0,82} = 0,529 \text{ t}$	0,999
650	0 - 30	$W^{1,05} = 0,195 \text{ t}$	0,999
650	30 - 50	$W^{1,08} = 0,202 \text{ t}$	0,999
700	0 - 30	$W^{1,35} = 0,334 \text{ t}$	1,000
700	30 - 40	$W^{0,91} = 0,156 \text{ t}$	0,999
700	40 - 60	$W^{0,98} = 0,175 \text{ t}$	0,999
800	0 - 20	$W^{1,61} = 5,687 \text{ t}$	1,000
800	20 - 40	$W^{1,81} = 10,091 \text{ t}$	1,000

( $n=1,61$ ) e, após 20 minutos, se aproxima de uma cinética parabólica ( $n=1,81$ ).

As tabelas 7, 8 e 9, mostram um comportamento semelhante ao descrito acima. Com a redução da pressão de oxigênio, a cinética de oxidação nos primeiros estágios à  $500^{\circ}\text{C}$ , adquire um comportamento semelhante ao descrito por HURLEN (26). A  $500^{\circ}\text{C}$  e 100 mmHg de oxigênio, o valor de  $n$  foi igual a 1,23 no início da reação (0 a 10 minutos). Após um período de tempo (10 a 25 min.), observou-se  $n=1,46$  e em seguida  $n$  foi igual a 0,98, atingindo uma cinética linear. Esta situação repetiu-se a 300 mmHg de oxigênio. A 700 mmHg de oxigênio (tabela 7) e a  $500^{\circ}\text{C}$  a cinética é basicamente linear, não sendo observado nenhum comportamento misto. A  $600$  e  $700^{\circ}\text{C}$ , o comportamento cinético de oxidação não é alterado, mesmo a pressões reduzidas. A  $800^{\circ}\text{C}$  e 700 mmHg a cinética apresentou um comportamento linear. A 300 e a 100 mmHg, para esta temperatura, o comportamento é basicamente parabólico.

As tabelas de 6 a 9 apresentam uma análise de regressão das curvas de velocidade de oxidação, as quais foram subdivididas em intervalos de tempos. As subdivisões foram feitas tendo em vista o coeficiente de correlação e os diferentes estágios mostrados nas figuras de 15 a 17, que são gráficos bilogarítmicos do ganho de peso em função do tempo.

### III.1.2 - VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS DEFORMADAS E IRRADIADAS

As figuras de 18 a 24 apresentam os resul

TABELA 7 - ANÁLISE DE REGRESSÃO DAS CURVAS DE VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO

NIÓBIO RECOZIDO

PRESSÃO = 700 mmHg

TEMPERATURA °C	INTERVALO DE TEMPO (min.)	VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO	COEFICIENTE CORRELAÇÃO
500	0 - 10	$W^{1,08} = 0,072 t$	0,999
	10 - 50	$W^{0,86} = 0,075 t$	0,999
	50 - 75	$W^{0,99} = 0,092 t$	0,999
600	0 - 10	$W^{0,82} = 0,351 t$	1,000
	10 - 30	$W^{0,64} = 0,263 t$	0,999
700	0 - 30	$W^{1,08} = 0,248 t$	1,000
	30 - 60	$W^{0,81} = 0,149 t$	0,997
800	0 - 25	$W^{1,28} = 1,408 t$	0,999
	25 - 30	$W^{0,88} = 0,461 t$	0,998

TABELA 8 - ANÁLISE DE REGRESSÃO DAS CURVAS DE VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO

NIÓBIO RECOZIDO

PRESSÃO = 300 mmHg

TEMPERATURA °C	INTERVALO DE TEMPO (min.)	VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO	COEFICIENTE CORRELAÇÃO
500	0 - 10	$w^{1,27} = 0,068 \text{ t}$	0,999
	10 - 30	$w^{1,00} = 0,071 \text{ t}$	1,000
	30 - 50	$w^{0,94} = 0,065 \text{ t}$	0,999
600	0 - 10	$w^{0,80} = 0,365 \text{ t}$	1,000
	10 - 40	$w^{0,90} = 0,441 \text{ t}$	1,000
700	0 - 30	$w^{1,09} = 0,260 \text{ t}$	0,999
	30 - 60	$w^{0,93} = 0,182 \text{ t}$	0,999
800	0 - 20	$w^{1,50} = 3,502 \text{ t}$	0,999
	20 - 40	$w^{1,72} = 6,223 \text{ t}$	1,000

TABELA 9 - ANÁLISE DE REGRESSÃO DAS CURVAS DE VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO

NIÓBIO RECOZIDO

PRESSÃO = 100 mmHg

TEMPERATURA °C	INTERVALO DE TEMPO (min.)	VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO	COEFICIENTE CORRELAÇÃO
500	0 - 10	$W^{1,23} = 0,051 t$	0,998
	10 - 25	$W^{1,46} = 0,043 t$	0,996
	25 - 60	$W^{0,98} = 0,043 t$	1,000
600	0 - 6	$W^{0,98} = 0,101 t$	0,998
	6 - 40	$W^{0,85} = 0,117 t$	0,998
700	0 - 30	$W^{1,13} = 0,241 t$	0,999
	30 - 55	$W^{1,01} = 0,190 t$	1,000
800	0 - 20	$W^{1,57} = 3,781 t$	0,999
	20 - 40	$W^{1,91} = 9,173 t$	0,999

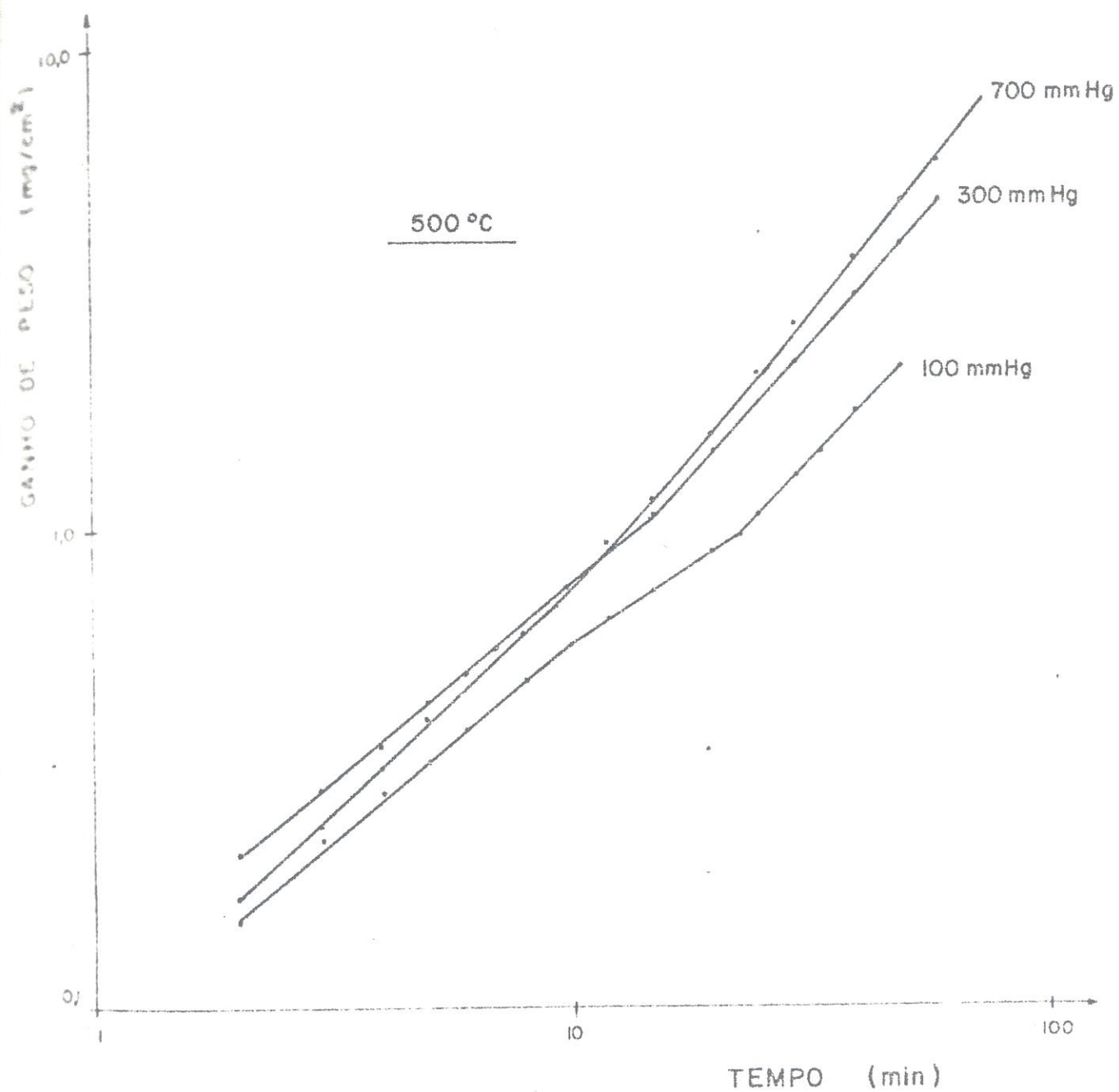


Fig. 15 - Transições na velocidade de oxidação do nióbio a 500°C em diversas pressões de oxigênio.

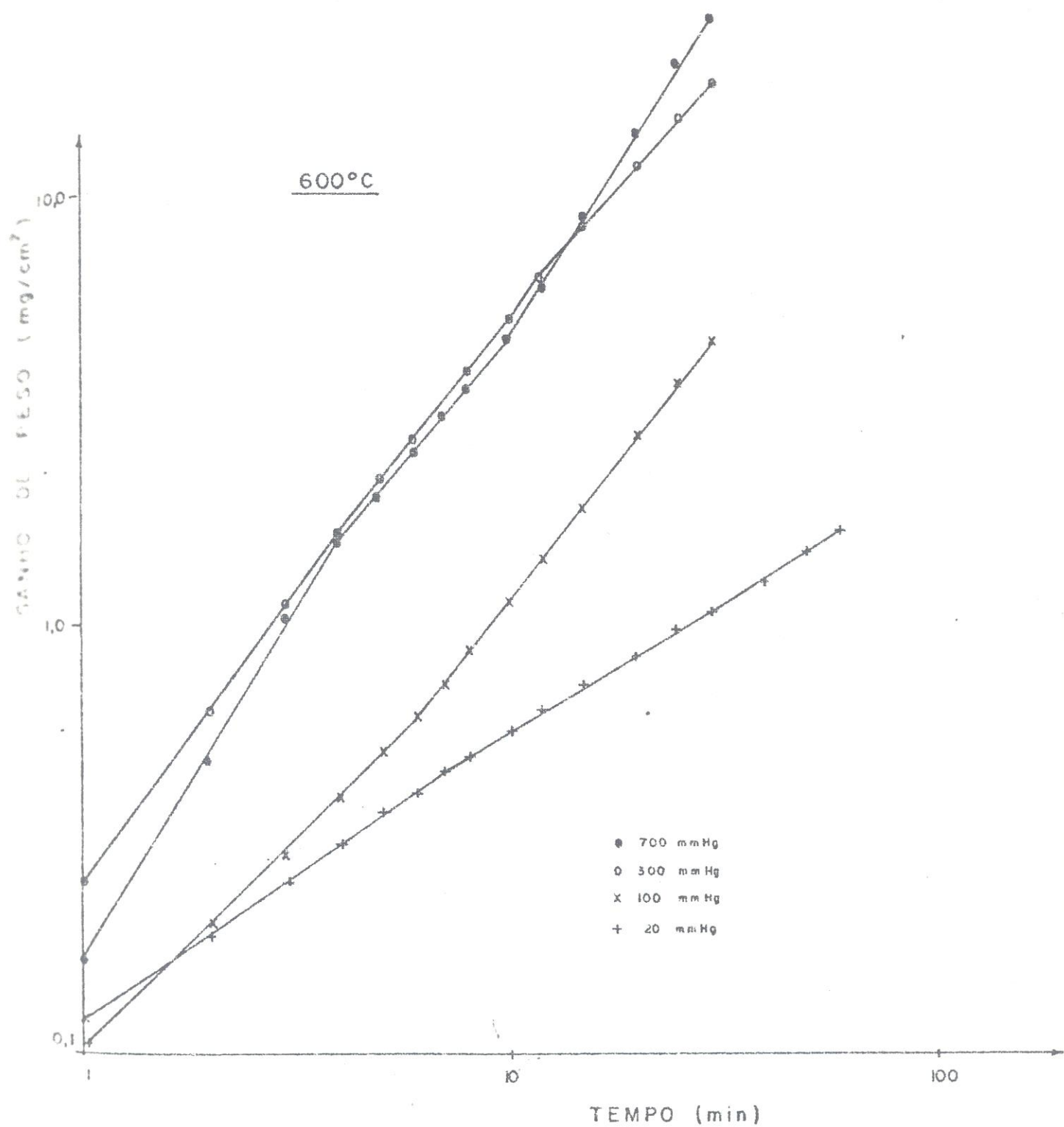


Fig. 16 - Transições na velocidade de oxidação no nióbio a 600°C em diversas pressões de oxigênio.

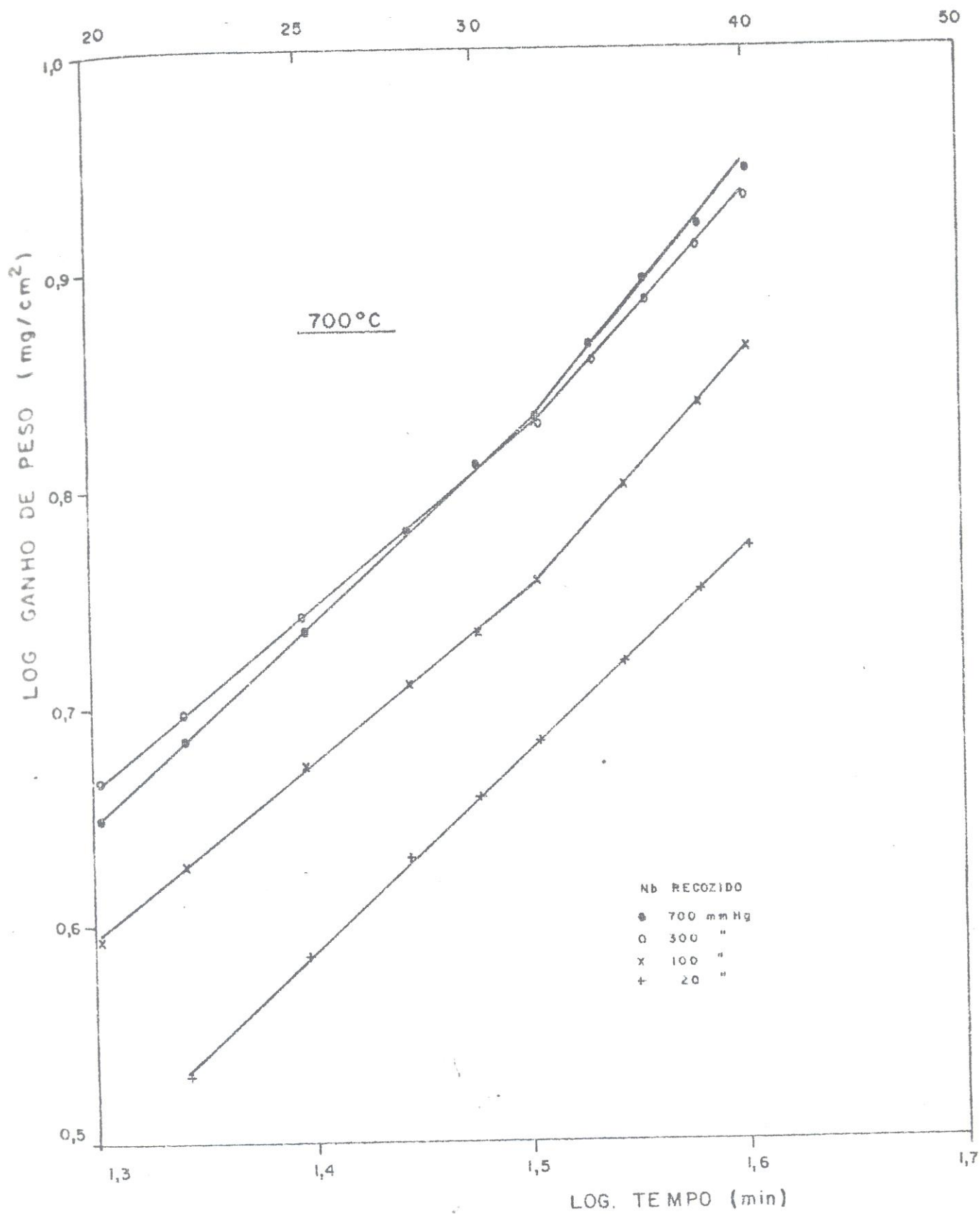


Fig. 17 - Transição na velocidade de oxidação do nióbio a 700°C em diversas pressões de oxigênio.

tados de velocidade de oxidação das amostras recozidas (como descrito em II.4), deformadas (como descrito em II.3) e irradiadas (como descrito em II.5) a uma dada temperatura (500, 600 e 700°C) e uma dada pressão de oxigênio (300 e 100 mmHg). Em todos os ensaios realizados, a velocidade de oxidação das amostras recozidas foi maior comparada à das amostras irradiadas, e esta foi maior comparada a das amostras deformadas. Por outro lado, no início da reação, a velocidade de oxidação das amostras deformadas foi maior que a das amostras irradiadas e esta foi maior que a das amostras recozidas (figura 24). Este fato mostra que no início da reação, o ganho de peso devido a solução de oxigênio é bastante significativo.

A tabela 5 mostra a reprodutibilidade entre os ensaios termo-gravimétricos das amostras deformadas. Não foi possível repetir os ensaios termo-gravimétricos para as amostras irradiadas devido as dificuldades experimentais. Os resultados apresentados na tabela 5, referente ao nióbio deformado, foram obtidos seguindo-se o mesmo procedimento descrito para o nióbio recozido (item III.1.1).

A tabela 10 mostra a diferença entre os resultados de velocidade de oxidação das amostras deformadas e irradiadas com os resultados de velocidade de oxidação das amostras recozidas.

Os resultados mostrados na tabela 10 foram calculados do seguinte modo: tomaram-se os valores de ganho de peso a 30 minuto das curvas de velocidade de oxidação mostradas nas figuras de 18 a 23. Calculou-se a diferença entre o ganho de peso do nióbio deformado e irradiado

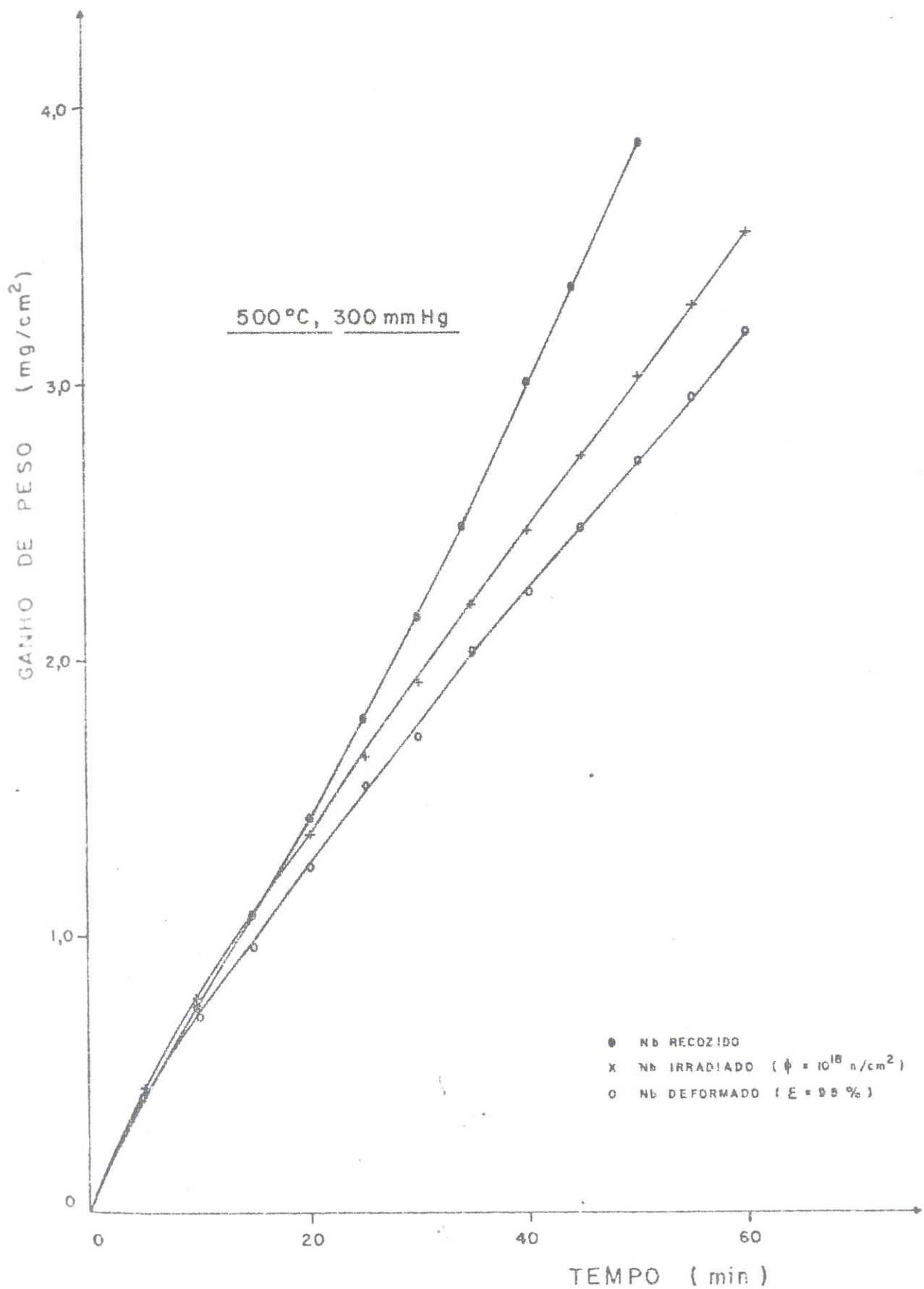


Fig.18 - Velocidade de oxidação do nióbio recozido (1100°C,1h), deformado (95%) e irradiado ( $\Phi = 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup>) e 300mmHg de oxigênio.

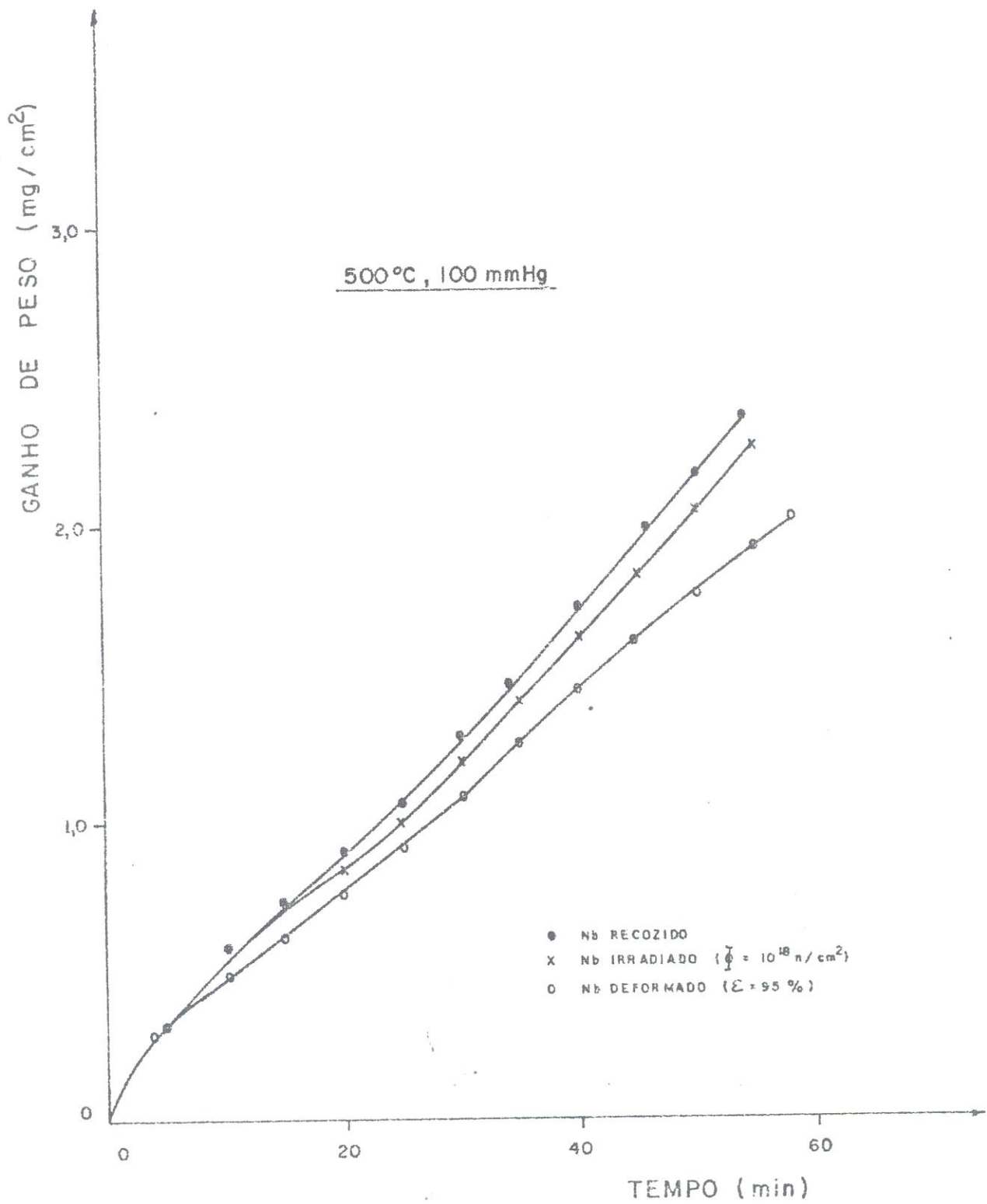


Fig. 19 - Velocidade de oxidação do nióbio recozido (1100°C, 1h) deformado (95%) e irradiado ( $\Phi = 10^{18} \text{ n/cm}^2$ ) a 500°C e 100 mmHg de oxigênio.

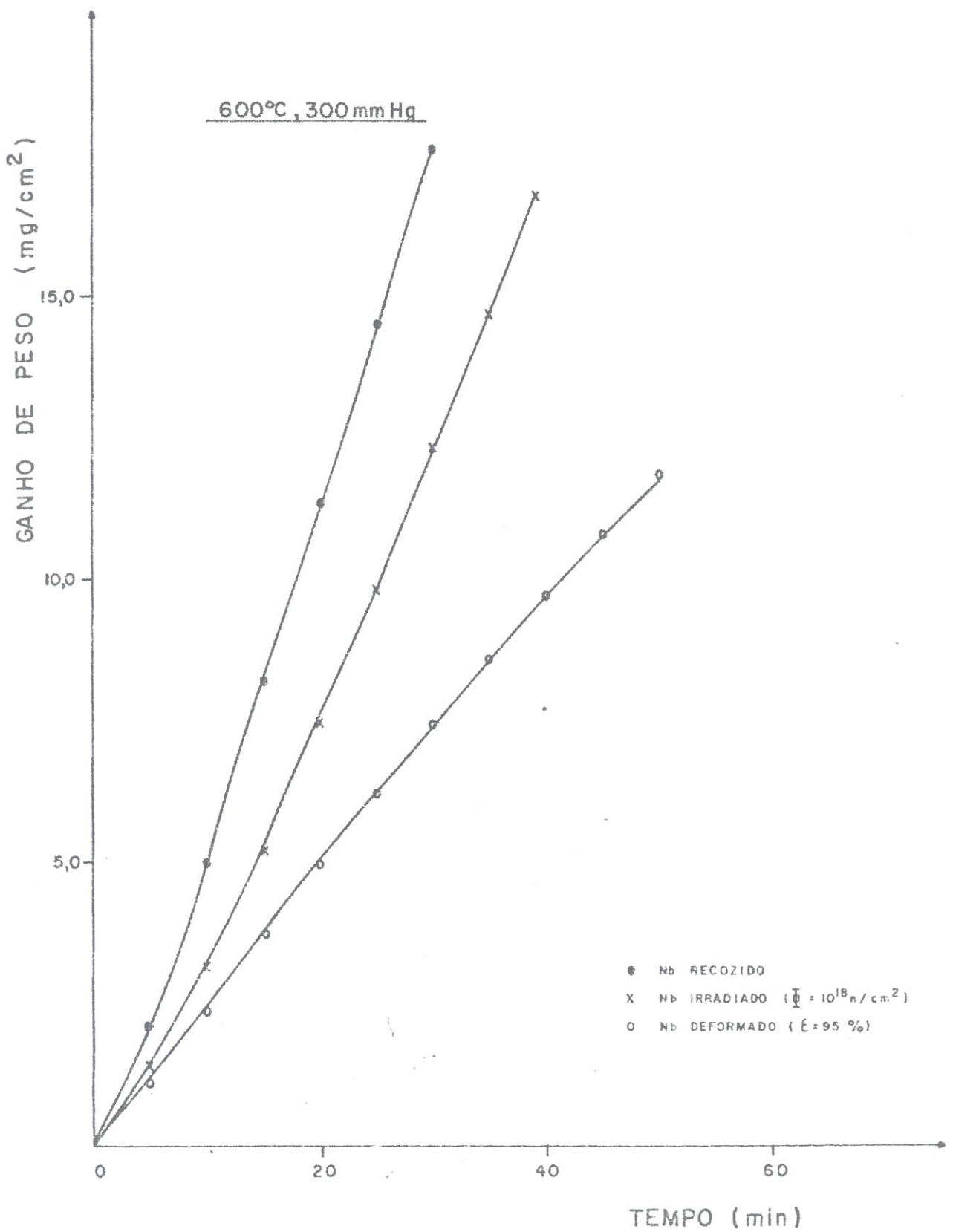


Fig. 20 - Velocidade de oxidação do nióbio recozido (1100°C, 1h), deformado (95%) e irradiado ( $\Phi = 10^{18} \text{ n/cm}^2$ ) a 600°C e 300 mmHg de oxigênio

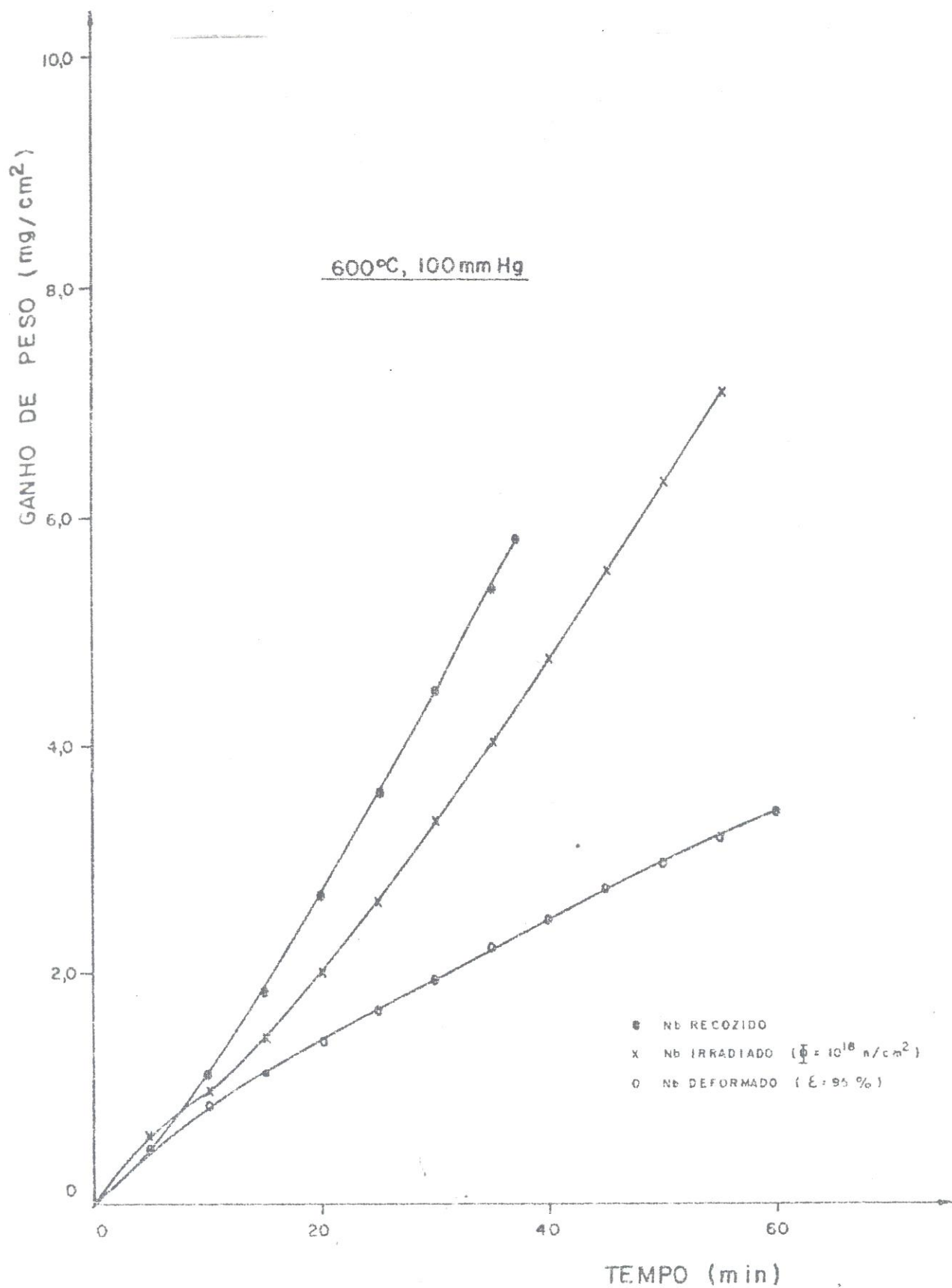


Fig. 21 - Velocidade de oxidação do nióbio recozido (1100°C, 1h), deformado (95%) e irradiado ( $\Phi = 10^{18} \text{ n/cm}^2$ ) a 600°C e 100 mmHg.

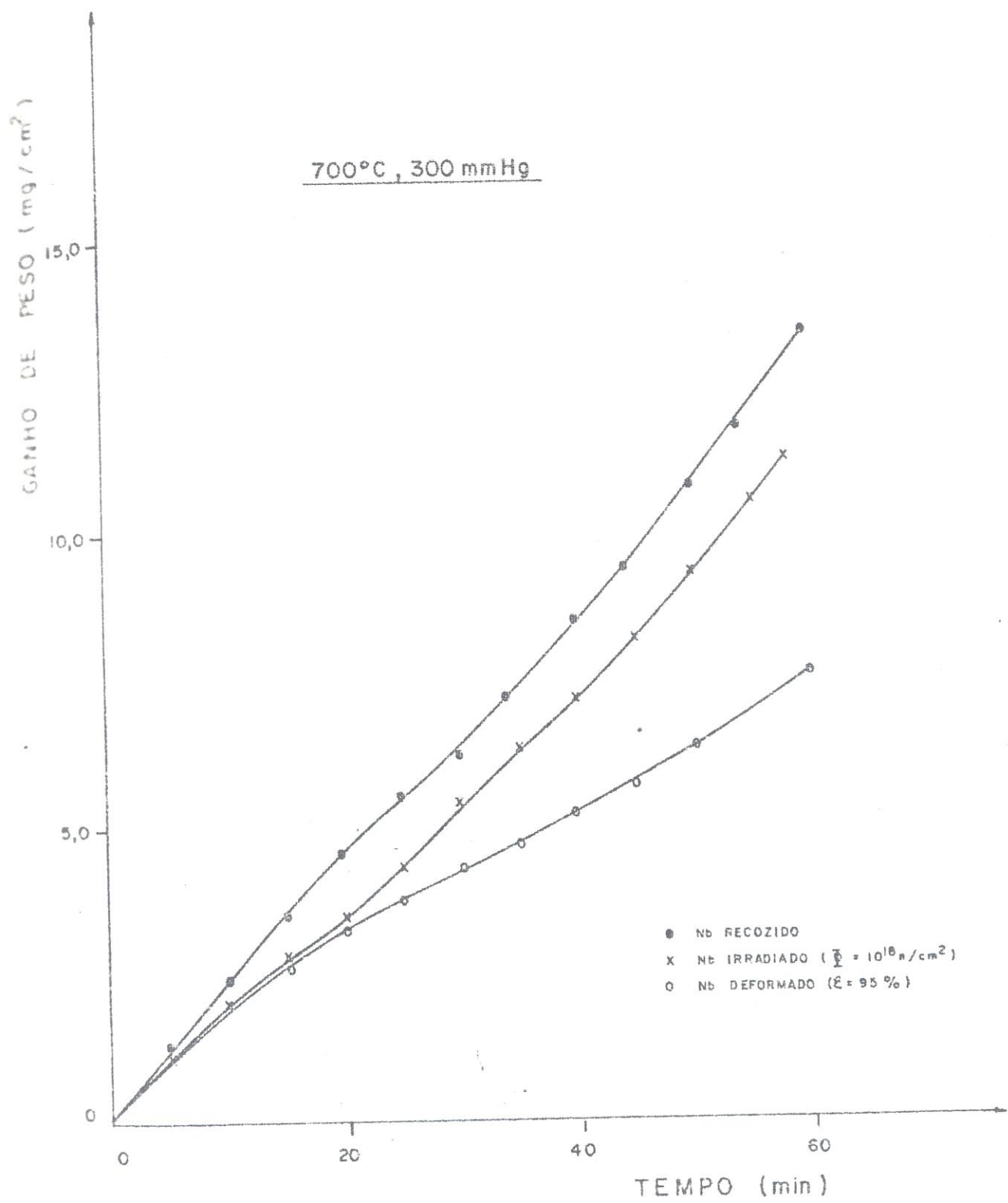


Fig. 22 - Velocidade de oxidação do nióbio recozido (1100°C, 1h), deformado (95%) e irradiado ( $\Phi = 10^{18} \text{ n/cm}^2$ ) a 700°C e 300 mmHg de oxigênio.

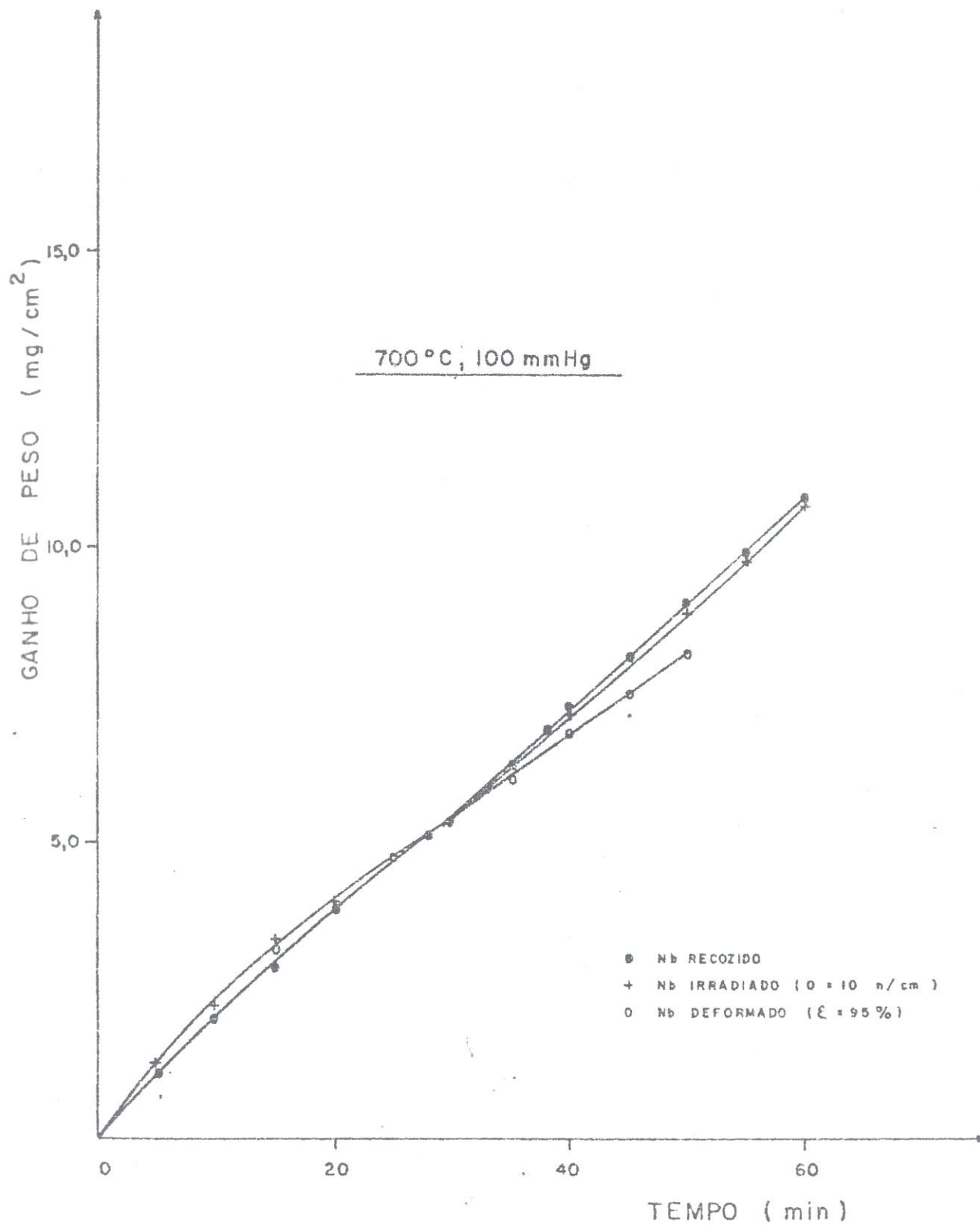


Fig.23 - Velocidade de oxidação do nióbio recozido (1100°, 1h), deformado (95%) e irradiado ( $\Phi = 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup>) a 700°C e 100 mmHg de oxigênio.

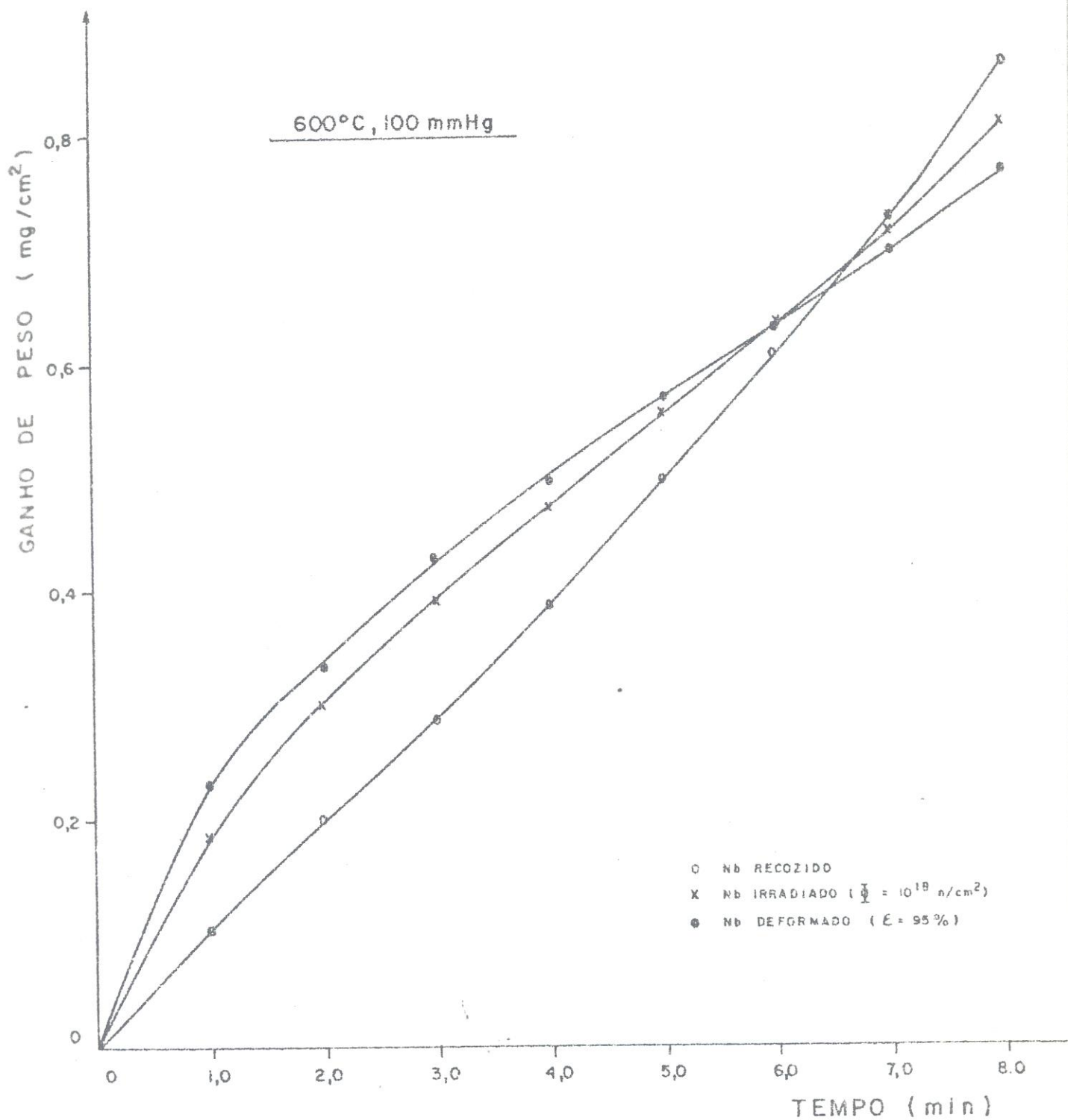


Fig. 24 - Velocidade de oxidação (estágio inicial) do nióbio recozido (1100°C, 1h), deformado (95%) e irradiado ( $\Phi = 10^{18}$  n/cm²) a 600°C e 100 mmHg de oxigênio.

TABELA 10 - Diferença, em percentagem, entre o ganho de peso do nióbio deformado e nióbio irradiado com o ganho de peso do nióbio recozido. (30 minutos de oxidação)

AMOSTRAS	500°C		600°C		700°C	
	300 mmHg	100 mmHg	300 mmHg	100 mmHg	300 mmHg	100 mmHg
Nb DEFORMADO $\epsilon = 95\%$	19,7	15,4	57,7	56,4	32,0	13,1
Nb IRRADIADO $\phi = 10^{18} \text{ n/cm}^2$	8,8	6,4	30,0	26,0	13,7	0,8

do com o ganho de peso do nióbio recozido e dividiu-se pelo ganho do peso do último. Nota-se uma acentuada diferença a 600°C.

Os resultados das análises de regressão das curvas de velocidade de oxidação de amostras recozidas, deformadas e irradiadas estão mostradas na tabelas 11, 12 e 13.

Na tabela 11, comparando os valores dos parâmetros cinéticos ( $n$ ) obtidos, observa-se que estes valores aumentaram para as amostras deformadas e irradiadas, principalmente a 100 mmHg. O mesmo é observado na tabela 12, principalmente com relação ao nióbio deformado. O valor de  $n$  para o nióbio deformado, com exceção do estágio inicial

TABELA 11 - ANÁLISE DE REGRESSÃO DAS CURVAS DE VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO

a) Pressão = 300 mmHg

Temperatura = 500°C

AMOSTRA	INTERVALO DE TEMPO (min.)	VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO	COEFICIENTE CORRELAÇÃO
NIÓBIO RECOZIDO	0 - 10	$w^{1,27} = 0,068 t$	0,999
	10 - 30	$w^{1,00} = 0,071 t$	1,000
	30 - 50	$w^{0,94} = 0,065 t$	0,999
NIÓBIO DEFORMADO ( $\epsilon = 95\%$ )	0 - 15	$w^{1,47} = 0,061 t$	0,996
	15 - 60	$w^{1,17} = 0,065 t$	0,999
NIÓBIO IRRADIADO ( $\phi = 10^{18} \text{ n/cm}^2$ )	0 - 10	$w^{1,16} = 0,075 t$	0,996
	10 - 50	$w^{1,17} = 0,073 t$	1,000

b) Pressão = 100 mmHg

Temperatura = 500°C

AMOSTRA	INTERVALO DE TEMPO (min.)	VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO	COEFICIENTE CORRELAÇÃO
NIÓBIO RECOZIDO	0 - 10	$w^{1,23} = 0,051 t$	0,998
	10 - 25	$w^{1,46} = 0,043 t$	0,996
	25 - 60	$w^{0,98} = 0,043 t$	1,000
NIÓBIO DEFORMADO ( $\epsilon = 95\%$ )	0 - 20	$w^{1,67} = 0,030 t$	0,999
	20 - 60	$w^{1,07} = 0,037 t$	1,000
NIÓBIO IRRADIADO ( $\phi = 10^{18} \text{ n/cm}^2$ )	0 - 8	$w^{1,26} = 0,051 t$	0,998
	8 - 20	$w^{1,74} = 0,037 t$	0,997
	20 - 60	$w^{0,96} = 0,040 t$	1,000

TABELA 12

## ANÁLISE DE REGRESSÃO DAS CURVAS DE VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO

a) Pressão = 300 mmHg

Temperatura = 600°C

AMOSTRA	INTERVALO DE TEMPO (min.)	VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO	COEFICIENTE CORRELAÇÃO
NIÓBIO RECOZIDO	0 - 10	$W^{0,80} = 0,365 t$	1,000
	10 - 40	$W^{0,90} = 0,441 t$	1,000
NIÓBIO DEFORMADO ( $\epsilon = 95\%$ )	0 - 15	$W^{0,828} = 0,208 t$	0,998
	15 - 30	$W^{0,99} = 0,244 t$	1,000
NIÓBIO IRRADIADO ( $\phi = 10^{18} \text{ n/cm}^2$ )	0 - 10	$W^{0,92} = 0,279 t$	1,000
	10 - 40	$W^{0,82} = 0,258 t$	1,000

b) Pressão = 100 mmHg

Temperatura = 600°C

AMOSTRA	INTERVALO DE TEMPO (min.)	VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO	COEFICIENTE CORRELAÇÃO
NIÓBIO RECOZIDO	0 - 6	$W^{0,98} = 0,101 t$	0,998
	6 - 40	$W^{0,85} = 0,117 t$	0,998
NIÓBIO DEFORMADO ( $\epsilon = 95\%$ )	0 - 10	$W^{1,68} = 0,079 t$	0,999
	10 - 60	$W^{1,28} = 0,080 t$	0,999
NIÓBIO IRRADIADO ( $\phi = 10^{18} \text{ n/cm}^2$ )	0 - 10	$W^{1,42} = 0,089 t$	0,998
	10 - 50	$W^{0,82} = 0,090 t$	1,000

TABELA 13 - ANÁLISE DE REGRESSÃO DAS CURVAS DE VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO

a) Pressão = 300 mmHg      Temperatura = 700°C

AMOSTRA	INTERVALO DE TEMPO (min.)	VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO	COEFICIENTE CORRELAÇÃO
NIÓBIO RECOZIDO	0 - 30	$W^{1,09} = 0,260 t$	0,999
	30 - 60	$W^{0,93} = 0,182 t$	0,999
NIÓBIO DEFORMADO (ε = 95 %)	0 - 35	$W^{1,38} = 0,256 t$	1,000
	35 - 60	$W^{1,10} = 0,156 t$	0,998
NIÓBIO IRRADIADO (φ = 10 <sup>18</sup> n/cm <sup>2</sup> )	0 - 22	$W^{1,33} = 0,265 t$	1,000
	22 - 30	$W^{0,86} = 0,143 t$	0,998
	30 - 42	$W^{1,03} = 0,190 t$	0,999
	45 - 60	$W^{0,80} = 0,119 t$	1,000

b) Pressão = 100 mmHg      Temperatura = 700°C

AMOSTRA	INTERVALO DE TEMPO (min.)	VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO	COEFICIENTE CORRELAÇÃO
NIÓBIO RECOZIDO	0 - 30	$W^{1,13} = 0,215 t$	0,999
	30 - 55	$W^{1,01} = 0,168 t$	0,999
NIÓBIO DEFORMADO (ε = 95%)	0 - 30	$W^{1,21} = 0,269 t$	0,999
	30 - 60	$W^{1,25} = 0,277 t$	1,000
NIÓBIO IRRADIADO (φ = 10 <sup>18</sup> n/cm <sup>2</sup> )	0 - 30	$W^{1,24} = 0,276 t$	0,999
	30 - 60	$W^{1,04} = 0,194 t$	0,999

a 600°C e 300 mmHg, foi igual ou maior que 1, indicando uma modificação na cinética de oxidação. Estes resultados também são observados na tablea 13. Nota-se também, a redução no valor das constantes de velocidade.

### III.1.3 - GANHO DE PESO DEVIDO A SOLUÇÃO SÓLIDA DE OXIGÊNIO EM NIÓBIO

Uma das críticas quanto ao uso da técnica termo-gravimétrica para estudos de velocidade de oxidação se deve ao fato de que esta técnica mede o ganho de peso global. Não há uma diferenciação entre o ganho de peso relativo à dissolução de oxigênio no metal e o ganho de peso relativo a formação do óxido. Tendo em vista dimensionar a contribuição relativa de cada etapa ao ganho de peso total, foi feito neste trabalho um cálculo teórico do ganho de peso devido a solução sólida de oxigênio, utilizando o tratamento descrito por DARKEN (40). A quantidade total de soluto, por unidade de área, difundindo num sólido semi-infinito com a composição constante, durante um tempo  $t$  é:

$$M = \int_0^{\infty} (C - C_0) dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (C_s - C_0) \sqrt{Dt}$$

onde:

$C_s$  é a concentração de soluto na superfície,  $C_0$  é a concentração inicial do soluto no sólido e  $C$  é a concentração do soluto no tempo  $t$  e  $D$  é o coeficiente de difusão.

Foi suposto  $C_s - C_o = 5,0$  at.%, que é a máxima solubilidade de oxigênio no nióbio a  $1500^\circ\text{C}$  (ver ítem I.2.1). O valor do coeficiente de difusão (D) usado neste cálculo foi o encontrado por ANG (22).

Os resultados estão mostrados nas figuras 11, 12, 13 e 14 para 500, 600, 700 e  $800^\circ\text{C}$ , respectivamente, numa curva tracejada.

Os resultados apresentados nas figuras de 11 a 14 mostram que o ganho de peso total foi principalmente devido a formação do óxido. A solução de oxigênio somente tem um peso mais significativo a  $600^\circ\text{C}$  e 20 mmHg (fig. 12).

### III.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os resultados de difração de raios X são obtidos na forma de um difratograma, como mostrado na figura 25. Neste difratograma, os picos (intensidade) de difração aparecem em função do ângulo, em que a relação de Bragg é satisfeita. O ângulo medido ( $2\theta$ ) corresponde ao dobro do ângulo da relação de Bragg, uma vez que o ângulo que o detector forma com o feixe incidente é igual a  $2\theta$ .

A partir do valor do ângulo medido ( $2\theta$ ), calcula-se a distância entre os planos atômicos (d) usando a equação de Bragg:

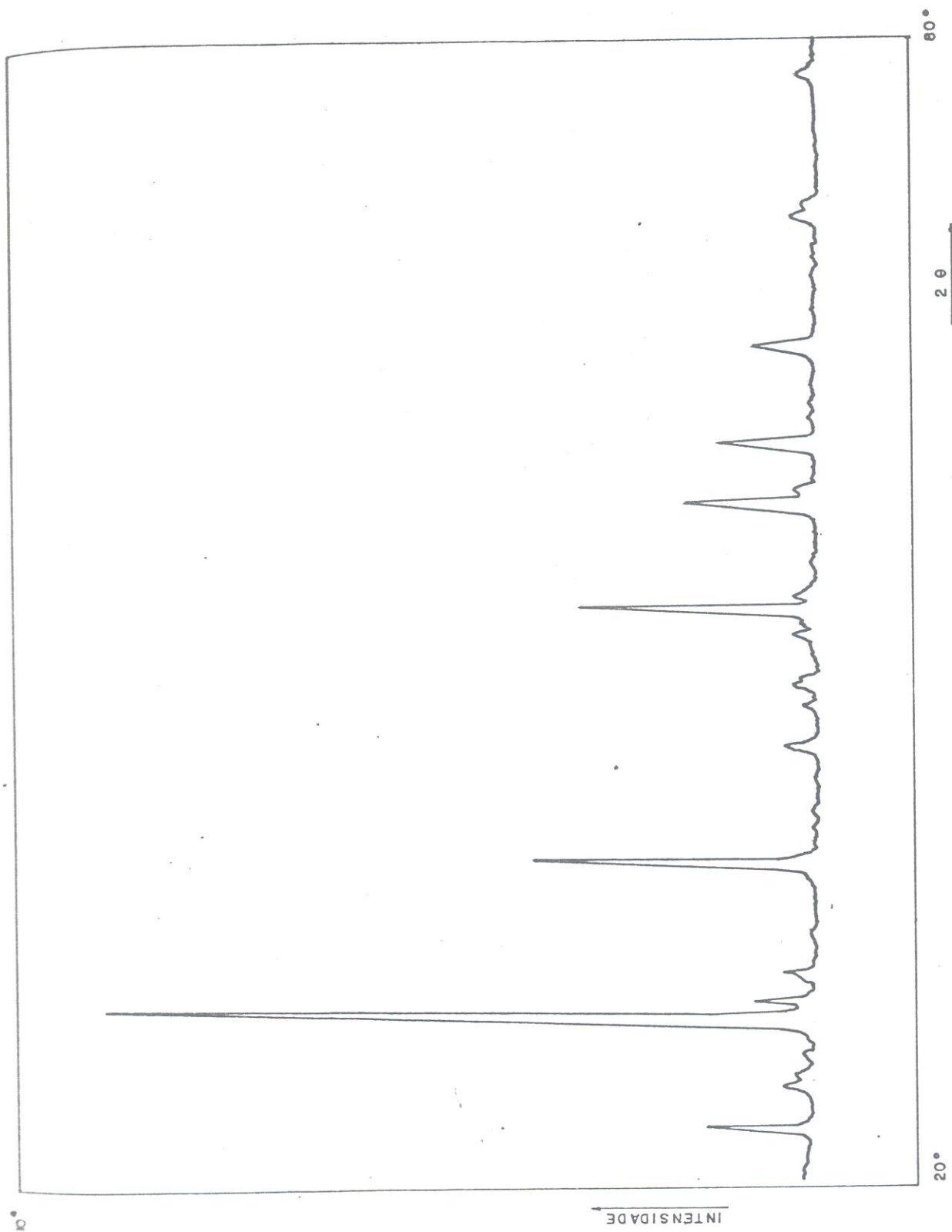


Fig. 25 - Difratograma obtido em uma amostra oxidada a 700°C e 100 mmHg de oxigênio.

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

O comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação utilizada (K $\alpha$  do cobre) é 1,54 Å.

Os valores de  $d$  e os valores de intensidade relativa ( $I/I_0$ ) estão mostrados nas tabelas de 14 a 16, juntamente com os resultados de difração de raios-X dos óxidos de nióbio, publicados em alguns trabalhos.

A intensidade relativa é a diferença (em porcentagem) entre as intensidades dos picos ( $I$ ) e a intensidade do pico de máxima intensidade ( $I_0$ )

$$I_r = \frac{I}{I_0} \times 100$$

Comparando os resultados de difração de raios-X obtidos neste trabalho com os resultados publicados em outros trabalhos (30, 41 e 43), observa-se o seguinte:

a) da tabela 14, nota-se que o principal óxido formado é o  $\gamma$  - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, onde os picos de maior intensidade obtidos, correspondem a este óxido.

b) da tabela 15, nota-se que para o pico de maior intensidade do composto NbO<sub>2</sub> (3,422 Å), não existe similar nos resultados obtidos. Porém, alguns picos médios e pequenos possuem um valor correspondente (2,250; 1,857; 1,709 e 1,419, etc.) sendo que os mesmos não são observados a 600°C e 20 mmHg de oxigênio. Pode-se em princípio sugerir a existência, embora com pouca evidência, de NbO<sub>2</sub>, em pequena concentração, a 700°C (20 e 100

14 - RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X COMPARADOS COM OS RESULTADOS PUBLICADOS DE  $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$

$\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ MUTTERBERG (41)		$\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ GOLDSCHMIDT (30)		$\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ TERAO (43)		600°C 20 mmHg		800°C 20 mmHg		800°C 20 mmHg		700°C 100 mmHg		700°C 700 mmHg	
$d_A^\circ$	I/I <sub>0</sub>	$d_A^\circ$	I/I <sub>0</sub>	$d_A^\circ$	I/I <sub>0</sub>	$d_A^\circ$	I/I <sub>0</sub>	$d_A^\circ$	I/I <sub>0</sub>	$d_A^\circ$	I/I <sub>0</sub>	$d_A^\circ$	I/I <sub>0</sub>	$d_A^\circ$	I/I <sub>0</sub>
3,93		3,928	90,0	3,932	MF	3,913	17,9	3,930	32,9	3,930	65,0	3,913	18,0	3,929	4,3
						3,572	7,7	3,586	12,8	3,572	10,0	3,572	7,1	3,585	MP
						3,516	6,8	3,530	8,0			3,516	5,7		
3,48		3,478	MP							3,489	7,2	3,468	6,4	3,493	MP
												3,462	5,6		
3,16		3,145	100,0	3,150	MF	3,159	100,0	3,161	100,0	3,161	100,0	3,161	100,0	3,161	100,0
3,09		3,085	70,0	3,087	F	3,034	7,0	3,034	12,3	3,034	7,5	3,045	9,6	3,054	MP
						2,881	5,0	2,900	13,7	2,890	5,0	2,890	7,5		
										2,846	4,5	2,854	4,0		
										2,794	4,5				
										2,735	4,0	2,752	4,1	2,743	MP
										2,683	5,0	2,683	3,4		
										2,611	4,0	2,619	3,8		
2,46		2,456	50,0	2,455	F	2,465	18,3	2,459	65,7	2,459	38,0	2,459	42,7	2,468	3,5
2,44		2,427	40,0	2,429	M					2,439	4,0				
						2,341	3,2	2,341	4,3	2,347	4,0	2,341	4,3	2,344	MP
								2,284	4,0	2,284	3,0	2,290	4,7		
						2,121	6,7	2,120	7,4	2,120	7,0	2,120	7,5	2,122	4,6
1,12		2,036	MP	2,029	P	2,029	3,4	2,029	5,1	2,025	4,0	2,021	4,7	2,031	MP
		2,012	30,0	2,010	P										
						1,987	4,6	1,979	6,5	1,979	6,5	1,976	6,5	1,981	3,0
1,96		1,965	60,0	1,965	M	1,967	4,4	1,967	7,3	1,963	13,5	1,963	5,4		
										1,912	4,5	1,914	3,6		
										1,901	4,3	1,901	4,0		
						1,875	4,7	1,871	7,4	1,875	5,0	1,871	5,3	1,873	MP
										1,853	6,4	1,853	5,3		
		1,851	MP							1,829	32,9	1,829	34,7	1,836	21,0
		1,829	40,0	1,829	M	1,836	27,4	1,829	32,9	1,829	30,0	1,829	34,7	1,802	MP
1,79		1,794	40,0	1,797		1		1,802	6,0	1,802	8,5	1,802	6,5	1,802	MP
				1,790											
										1,744	4,3	1,744	4,0	1,748	MP
										1,705	4,0	1,702	3,2		
1,66		1,657	50,0	1,666	M	1,656	82,1	1,659	26,1	1,656	18,5	1,659	19,6	1,658	3,5
				1,659	M										
1,63		1,627	30,0	1,631	M			1,640	7,1	1,635	6,0				
				1,603	MP							1,601	3,6		
				1,576	P	1,583	8,4	1,578	14,3	1,576	14,0	1,576	15,0	1,579	9,3
				1,570	P										
1,55		1,569	30,0	1,542	MP			1,545	4,7	1,545	3,5	1,542	4,2	1,528	MP
								1,504	4,3			1,504	3,8	1,505	MP
								1,465	14,3	1,461	10,0	1,463	11,0		
1,46				1,463	P	1,467	6,5								
				1,458	P										
										1,414	4,3	1,413	3,6	1,427	MP
										1,395	4,0	1,389	3,6		
										1,368	3,7	1,366	3,2	1,350	MP
						1,351	11,0	1,339	9,1	1,337	6,0	1,337	5,5	1,339	MP
						1,338	3,8	1,328	6,5	1,326	4,5	1,326	4,7	1,330	MP
		1,321	30,0	1,325	P										
				1,232	MP	1,232	3,0								
				1,227	MP			1,229	7,4	1,229	5,0	1,229	5,3	1,223	
				1,214	MP	1,218	3,0								
				1,210	MP										
				1,196	MF	1,200	4,0	1,195	7,4	1,197	6,0	1,197	7,0	1,199	
								1,144	6,3	1,144	5,0	1,144	5,5	1,146	MI

MF muito forte      M médio  
 F forte              MP muito fraco  
 P fraco

TABELA 15 - RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X COMPARADOS COM OS RESULTADOS PUBLICADOS DE NbO<sub>2</sub> e NbO

NbO <sub>2</sub> TERAO		600°C 20 mmHg		700°C 20 mmHg		800°C 20 mmHg		700°C 100 mmHg		NbO TERAO (43)	
d <sub>A</sub> <sup>o</sup>	I/I <sub>o</sub>	d <sub>A</sub> <sup>o</sup>	I/I <sub>o</sub>	d <sub>A</sub> <sup>o</sup>	I/I <sub>o</sub>	d <sub>A</sub> <sup>o</sup>	I/I <sub>o</sub>	d <sub>A</sub> <sup>o</sup>	I/I <sub>o</sub>	d <sub>A</sub> <sup>o</sup>	I/I <sub>o</sub>
		3,913	17,9	3,930	32,9	3,930	65,0	3,913	18,0		
						3,750	6,5				
						3,644	9,0				
		3,572	7,7	3,586	12,8	3,572	10,0	3,572	7,1		
		3,516	6,8	3,530	8,0			3,516	5,7		
						3,489	7,2	3,468	6,4		
								3,462	5,6		
3,422	MF			3,372	5,1	3,335	5,0	3,369	4,6		
		3,159	100,0	3,161	100,0	3,161	100,0	3,161	100,0		
		3,034	7,0	3,034	12,3	3,034	12,0	3,045	9,6		
		2,937	4,6	2,937	5,3	2,975	8,0	2,927	5,0	2,978	M
		2,881	5,0	2,900	13,7	2,890	15,0	2,890	7,5		
						2,846	4,5	2,854	4,0		
						2,794	4,5				
		2,743	3,8	2,735	5,1	2,735	4,0	2,752	4,1		
						2,683	5,0	2,683	3,4		
						2,611	4,0	2,619	3,8		
		2,465	18,3	2,459	65,7	2,459	38,0	2,459	42,7		
						2,439	4,0			2,433	F
3,417	M	2,341	3,2	2,341	4,3	2,347	4,0	2,341	4,3		
				2,284	4,0	2,284	3,0	2,290	4,7		
2,750	M	2,120	6,7	2,120	7,4	2,120	7,0	2,120	7,5	2,105	F
		2,029	3,4	2,029	5,1	2,025	4,0	2,021	4,7		
		1,987	4,6	1,979	6,5	1,979	6,5	1,976	6,5		
		1,967	4,4	1,967	7,3	1,963	13,5	1,963	5,4		
						1,912	4,5	1,914	3,6		
				1,901	4,3			1,901	4,0		
		1,875	4,7	1,871	7,4	1,875	5,0	1,871	5,3	1,884	P
				1,853	6,4	1,853	5,0	1,853	5,3		
1,857	P	1,836	27,4	1,829	32,9	1,829	30,0	1,829	34,7		
				1,802	6,0	1,802	8,5	1,802	6,5		
				1,744	4,3	1,744	3,5	1,744	4,0		
1,753	F					1,705	4,0	1,702	3,0	1,718	P
1,709	M	1,656	82,1	1,659	26,1	1,656	18,5	1,659	19,6		
				1,640	7,1	1,635	6,0	1,637	5,5		
								1,601	3,6		
		1,583	8,4	1,578	14,3	1,576	14,0	1,576	15,0		
1,578	P			1,545	4,7	1,545	3,5	1,542	4,2		
1,498	MP			1,504	4,3			1,504	3,8		
		1,467	6,5	1,465	14,3	1,461	10,0	1,463	11,0	1,489	M
				1,414	4,3	1,413	3,0	1,420	3,6		
				1,395	4,0	1,395	3,0	1,389	3,6	1,403	MP
1,369	M	1,351	11,0	1,368	3,7	1,366	3,0	1,366	3,2		
		1,339	3,8	1,339	9,1	1,337	6,0	1,337	5,5	1,334	MP
				1,328	6,5	1,326	4,5	1,326	4,7		
1,272	P	1,232	3,0	1,229	7,4	1,229	5,0	1,229	5,3	1,269	M
		1,200	4,0	1,195	7,4	1,197	6,0	1,197	7,0	1,217	P
				1,144	6,3	1,144	5,0	1,144	5,5	1,167	MP

MF muito forte  
 F forte  
 M médio  
 P fraco  
 MP muito fraco



mmHg) e  $800^{\circ}\text{C}$  (20 mmHg). Com relação ao composto  $\text{NbO}$ , os picos de maior intensidade (2,978 e 2,433) possuem correspondentes bastante coincidentes; para os picos de menor intensidade não há correspondência. Contudo, se a correspondência for verdadeira,  $\text{NbO}$  é formado somente a  $800^{\circ}\text{C}$  e a pressões reduzidas.

c) da tabela 16, verifica-se que os picos de maior intensidade (3,744; 3,644 e 3,490) e vários picos médios, tem uma grande similaridade com os picos a  $800^{\circ}\text{C}$ , podendo-se concluir que nestas condições ( $800^{\circ}\text{C}$ , 20 mmHg, 1 hora), há formação de  $\alpha - \text{Nb}_2\text{O}_5$  em pequena concentração. A  $700^{\circ}\text{C}$ , há coincidência somente de alguns picos médios, portanto as evidências são menos acentuadas.

### III.3 - METALOGRAFIA

Neste trabalho foram testados diversos procedimentos para polimento das amostras, contendo, simultaneamente, metal (mole) e óxido (duro e frágil) e nenhum foi completamente satisfatório.

No procedimento que proporcionou melhor resultado, foi usado uma solução para o acabamento final, contendo alumina (0,05  $\mu\text{m}$ ), ácido fluorídrico (60%), fluoreto de amônio em água destilada.

Os resultados metalográficos estão mostrados nas figuras de 26 a 42. Todas as micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura.

A figura 26 mostra uma camada de óxido (parte superior) formada a  $500^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio, durante 100 minutos, em nióbio recozido. Na interface entre o metal ( parte inferior ) e óxido aparecem plaquetas de  $\text{NbO}_z$ . Notam-se linhas de poros no óxido, correspondendo às plaquetas.

A figura 27, apresenta as camadas de óxidos formadas, a  $600^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio, durante 20 minutos, em nióbio recozido. A figura 28, mostra outro detalhe da mesma amostra. Notam-se, nas duas micrografias, a acentuada irregularidade na interface, a grande quantidade de trincas e poros e a grande penetração do óxido no metal. A figura 29, apresenta, com maior aumento, a penetração do óxido no metal e observa-se a presença de plaquetas de sub-óxidos.

A figura 30 mostra a morfologia da camada de óxido formada, a  $600^{\circ}\text{C}$  e 100 mmHg, durante 40 minutos, em nióbio recozido. Nota-se que a morfologia da camada de óxido se mantém, mesmo quando a pressão de oxigênio é reduzida. A figura 31 apresenta uma amostra oxidada, durante 1 hora a  $600^{\circ}\text{C}$  e 10 mmHg de oxigênio. Nesta micrografia, embora a interface e a morfologia da camada de óxido estejam mal definidas, as plaquetas de sub-óxido aparecem nitidamente.

A figura 32 apresenta a camada de óxido formada a  $650^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio, em nióbio recozido, durante 72 minutos. Esta amostra foi oxidada no intervalo de temperatura onde ocorre a inversão na velocidade de oxidação. Embora esta micrografia apresente muitas trincas

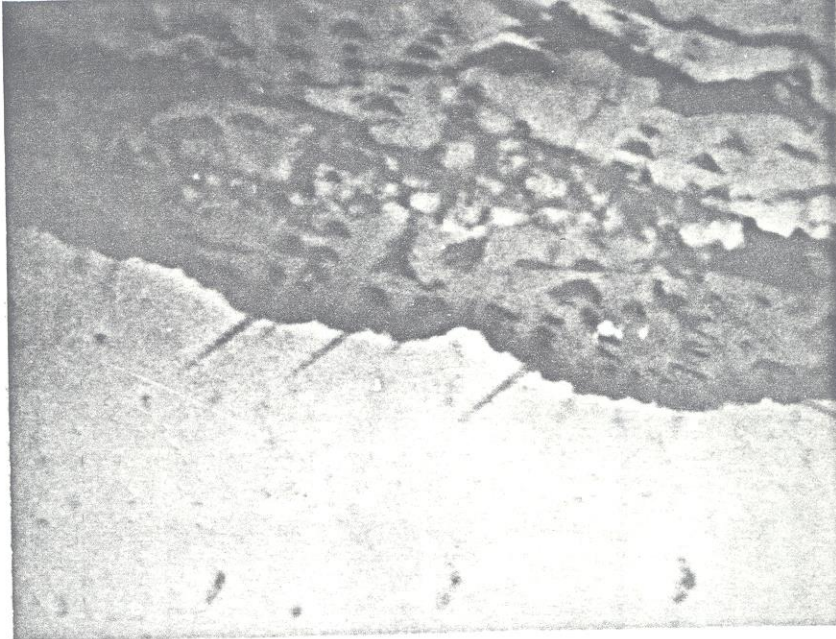


Fig. 26 - Camada de óxido (parte superior) formada, durante 100 minutos a  $500^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio, em nióbio recozido. Na interface metal/óxido, notam-se plaquetas de sub-óxido. Aumento 3.750X

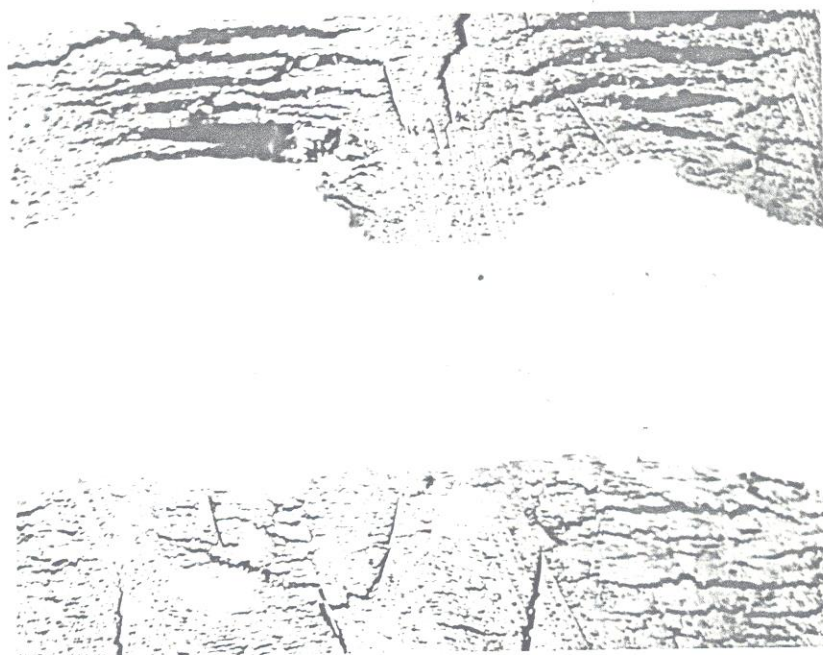


Fig. 27 - Camadas de óxido formada, durante 20 minutos a  $600^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio, em nióbio recozido. Nota-se a interface bastante irregular. Aumento 320X.



Fig. 28 - Outra região da amostra da figura 27. Nota-se a grande penetração do pentóxido no metal. Aumento 450X.

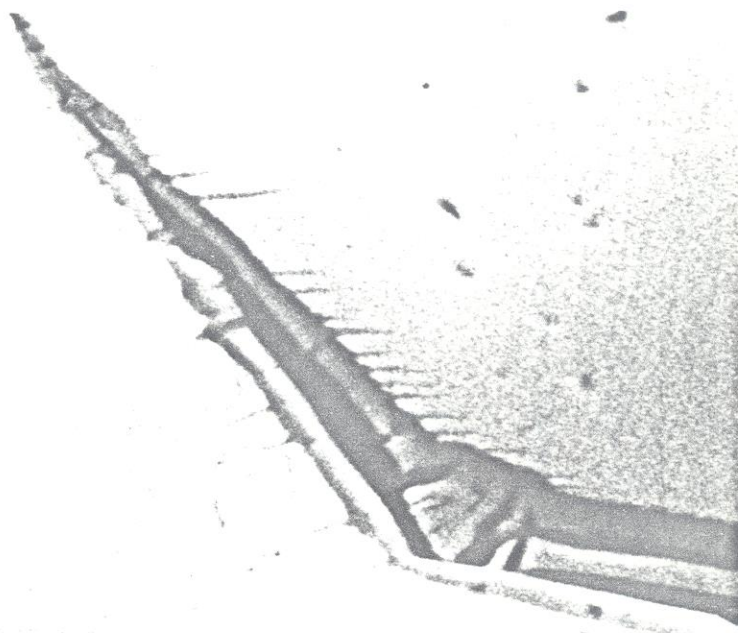


Fig. 29 - Mesmo detalhe da figura 28, com maior aumento, apresentando plâquetas de sub-óxido. Aumento 3200X



Fig. 30 - Camada de óxi  
do, formada, du  
rante 40 minu  
tos a  $600^{\circ}\text{C}$  e  
100 mmHg de oxi  
gênio, em nió-  
bio recozido .  
Nota-se a pre  
sença de plaque  
tas e linhas de  
poros. Aumento  
3000X.



Fig. 31 - Nióbio recozido e oxidado a  $600^{\circ}\text{C}$  e 10 mmHg  
durante 60 minutos. Nota-se a presença de pla-  
quetas. Aumento 4500X.

paralelas à interface, a camada de óxido é mais regular e não contém poros. Na interface não aparecem plaquetas de sub-óxido.

A figura 33 mostra a camada de óxido formada a  $700^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio em nióbio recozido, durante 75 minutos. Novamente as trincas aparecem paralelas a interface metal/óxido e a camada é mais regular. A figura 34 mostra as camadas de óxido formadas a  $700^{\circ}\text{C}$  e 300 mmHg de oxigênio, durante 15 minutos, em nióbio recozido. Nota-se a regularidade da interface metal/óxido, em contraste com as figuras anteriores. Nota-se também a formação de duas trincas, na camada de cima, junto a interface, bastante semelhante à aquelas mostradas na figura 33.

A figura 35 apresenta as camadas de óxido formada a  $800^{\circ}\text{C}$  e 100 mmHg, durante 1 hora, em nióbio recozido. Nota-se a uniformidade na camada de óxido que é compacta e a regularidade da interface metal/óxido.

A figura 36, mostra uma camada de óxido formada a  $600^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio, durante 30 minutos, em nióbio deformado. Nota-se a diferença na morfologia, comparada com as figuras 27, 28 e 30. A interface é mais regular e não contém plaquetas.

A micrografia das figuras 37, 38 e 39 apresentam uma camada de óxido formada a 100 mmHg de oxigênio e  $500$ ,  $600$  e  $700^{\circ}\text{C}$  respectivamente, em nióbio deformado. Estas micrografias apresentam a morfologia da camada de óxido transversal à direção de laminação (corte transversal a direção de laminação). Nota-se a grande diferença na morfologia da camada de óxido e interface e na espessura do óxi-

Fig. 32 - Camada de óxi  
do formada, du  
rante 72 minu  
tos a  $650^{\circ}\text{C}$  e  
1 atm. de oxi  
gênio, em niô  
bio recozido.  
Aumento 2400X.

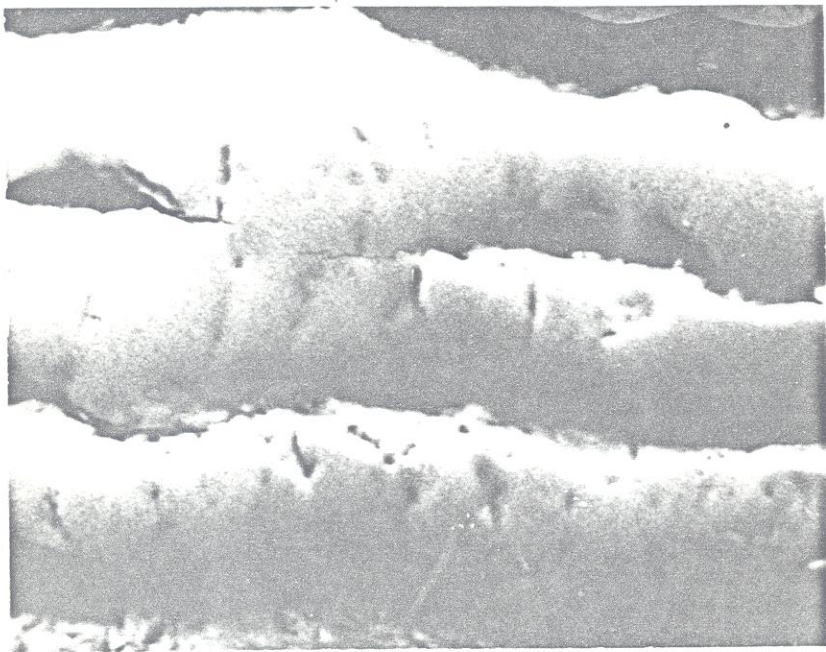
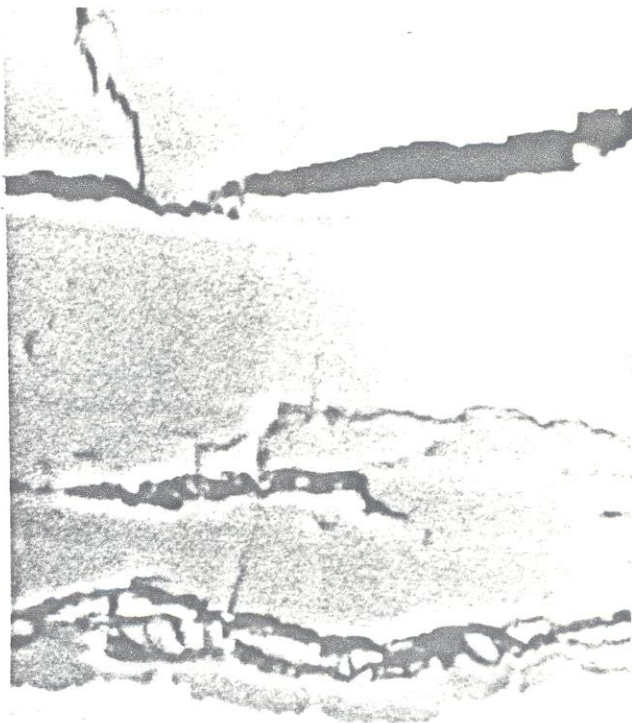


Fig. 33 - Camada de óxido formada, durante 75 minutos a  
 $700^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio, em niôbio recozido.  
Aumento 1800X.

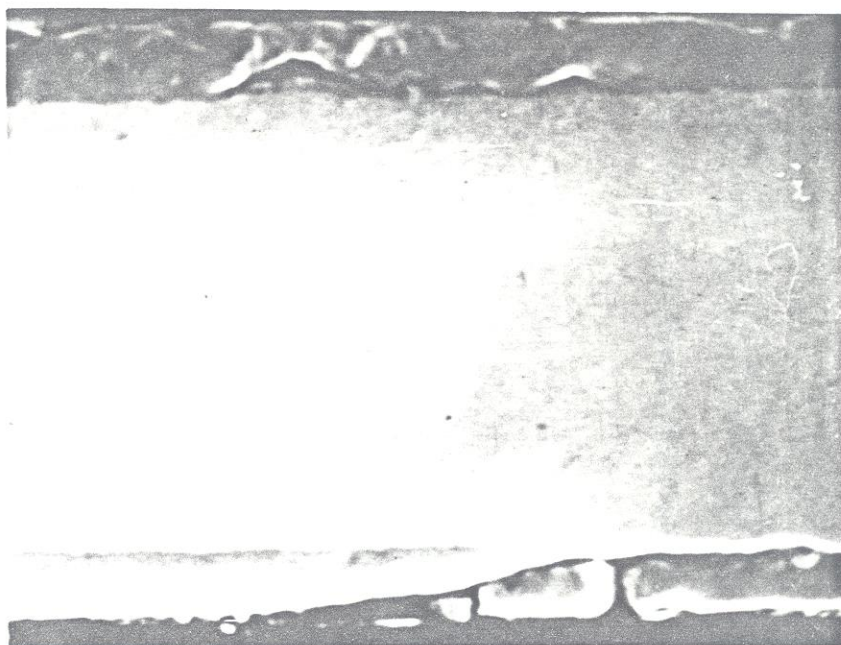


Fig. 34 - Camada de óxido formada, durante 15 minutos a  $700^{\circ}\text{C}$  e 300 mmHg de oxigênio, em nióbio recozido .  
Nota-se a regularidade da interface. Aumento 660X.

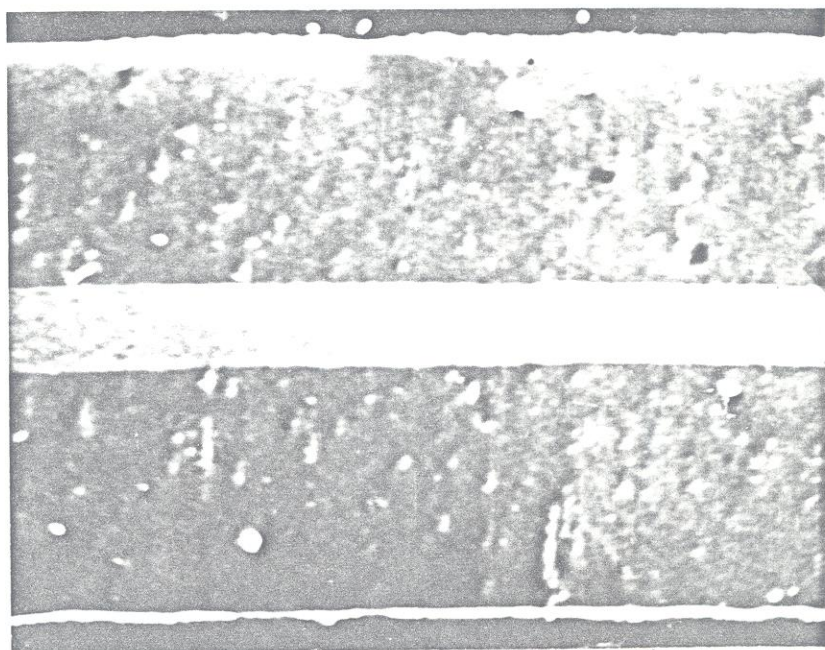


Fig. 35 - Camada de óxido, formada a  $800^{\circ}\text{C}$  e 100 mmHg de oxigênio, durante 60 minutos, em nióbio recozido.  
Aumento 560X.



Fig. 36 - Camada de óxido formada durante 30 minutos a  $600^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio, em nióbio deformado. Nota-se a ausência de plaquetas. Aumento 4500X.

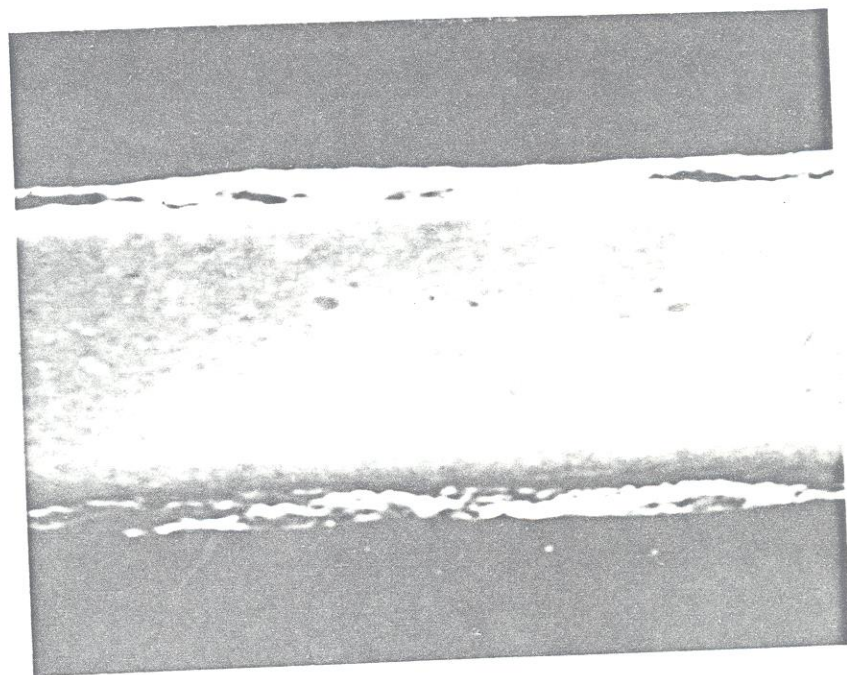


Fig. 37 - Camada de óxido formada, durante 60 minutos e  $500^{\circ}\text{C}$  e 100 mmHg de oxigênio, em nióbio deformado. Corte transversal à direção de laminação. Aumento 400X.

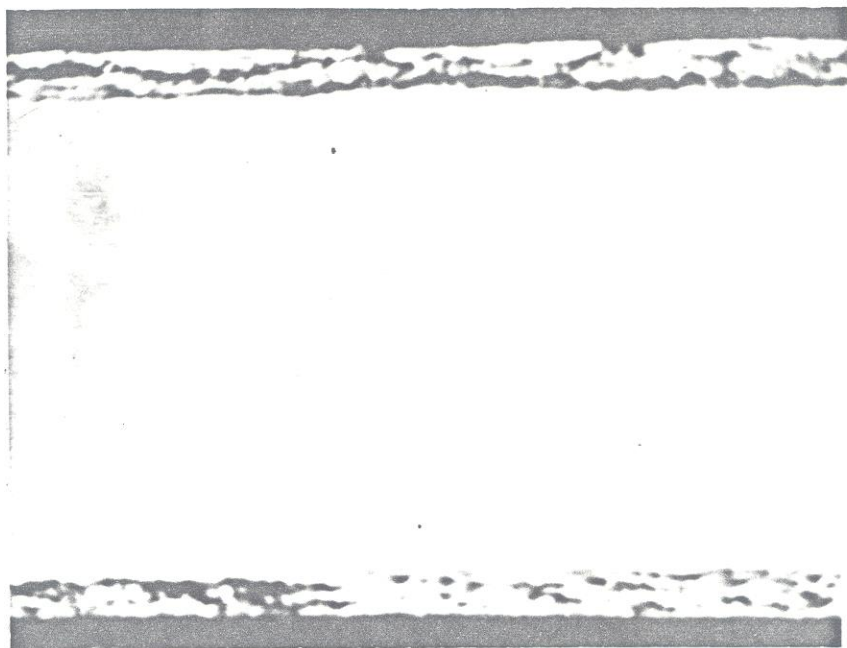


Fig. 38 - Camada de óxido formada, durante 60 minutos a 600 °C e 100 mmHg de oxigênio, em niôbio deformado. Corte transversal à direção de laminação. Aumento 575X.

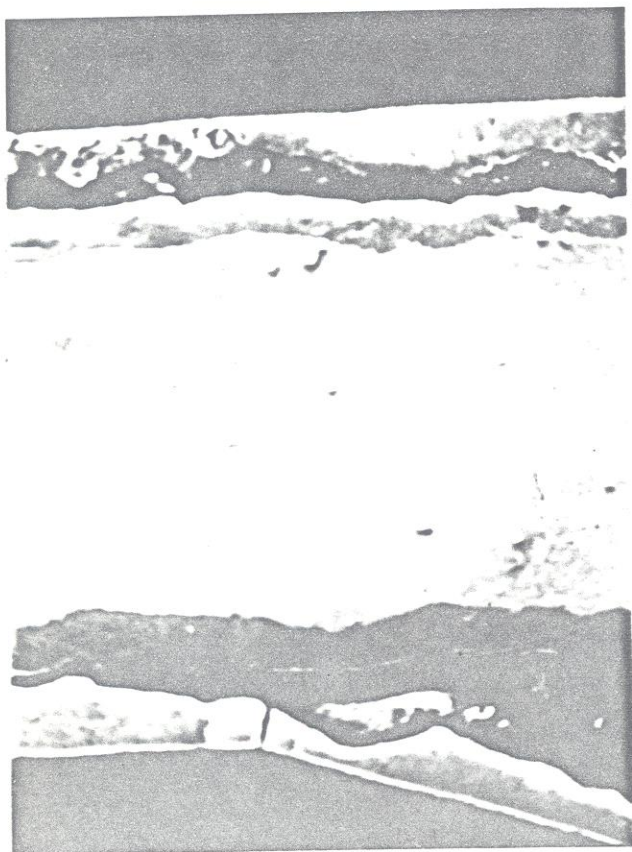


Fig. 39 - Camada de óxido formada, durante 60 minutos a 700°C e 100 mmHg de oxigênio, em niôbio deformado. Corte transversal à direção de laminação. Aumento 440X.

do comparando-se a figura 38 com as figuras 27 e 28.

As figuras 40 e 41 mostram a camada de óxido, vista de cima, formadas a 500°C e a 1 atm. de oxigênio, durante 30 minutos, em nióbio recozido e em nióbio de formado, respectivamente. Observa-se a influência da textura de laminação na morfologia do óxido, apresentado na figura 41 comparado com a figura 40.

#### III.4 - MEDIDAS DE MICRODUREZA

Os resultados de microdureza estão mostrados na figura 42. As medidas de microdureza foram tomadas no metal, ao longo de uma linha perpendicular a interface metal/óxido, a partir desta interface. Posteriormente, mediu-se a distância da interface até as marcas de dureza, em um microscópio ótico.

Com os resultados de microdureza, calculou-se o coeficiente de difusão do oxigênio no nióbio metálico utilizando o tratamento matemático descrito por KLOPP (24), que é o seguinte: a solução da segunda equação de Fick é:

$$\frac{C-C_0}{C_s-C_0} = 1-\text{erf} \left( \frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

onde:

C é a concentração de soluto a uma distância X e após um tempo t; C<sub>0</sub> é a concentração do soluto no interior do me

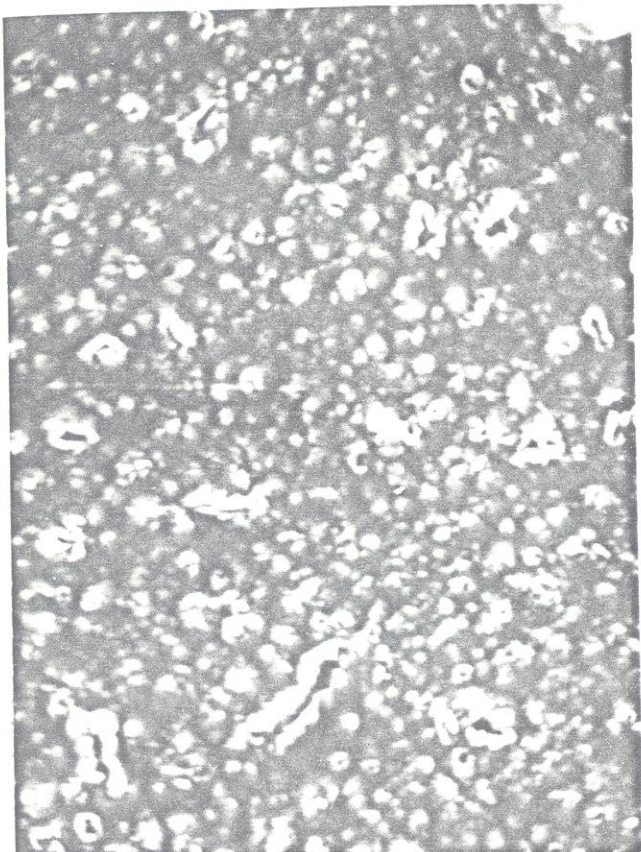
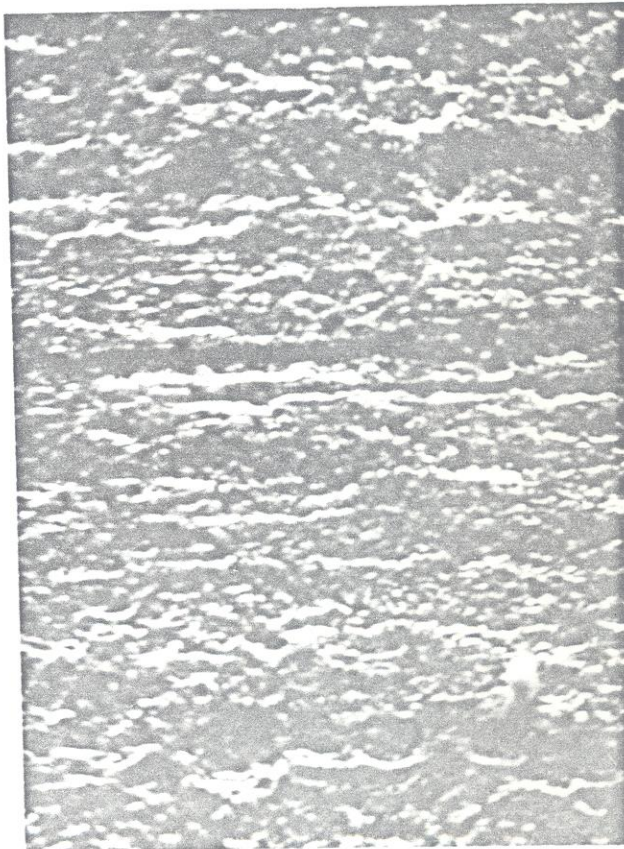


Fig. 40 - Camada de óxido formada a  $500^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio, durante 30 minutos, em nióbio recozido. Vista de cima. Aumento 1350X.

Fig. 41 - Camada de óxido formada a  $500^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. de oxigênio, durante 30 minutos, em nióbio deformado. Vista de cima. Aumento 1350X



tal;  $C_s$  é a concentração na superfície;  $\text{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$  é a função erro de Gauss;  $D$  é o coeficiente de difusão e  $t$  é o tempo.

Se a dureza do metal varia linearmente com a concentração do soluto, os termos de concentração podem ser substituídos pelos valores de dureza.

$$\frac{H - H_0}{H_s - H_0} = 1 - \text{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

Os valores dos coeficientes de difusão calculados, estão mostrados na tabela 17.

TABELA 17 - Valores dos coeficientes de difusão

TEMPERATURA °C	TRATAMENTO DO Nb	COEF. DIFUSÃO D (cm <sup>2</sup> /seg)
600	recozido	$1,652 \times 10^{-9}$
700	recozido	$1,234 \times 10^{-8}$
800	recozido	$1,108 \times 10^{-8}$
600	deformado	$5,487 \times 10^{-9}$
700	deformado	$9,276 \times 10^{-9}$

A partir dos valores do coeficiente de difusão a 600 e 700°C, calculou-se a energia de ativação para a difusão do oxigênio no nióbio. Determinou-se também a re

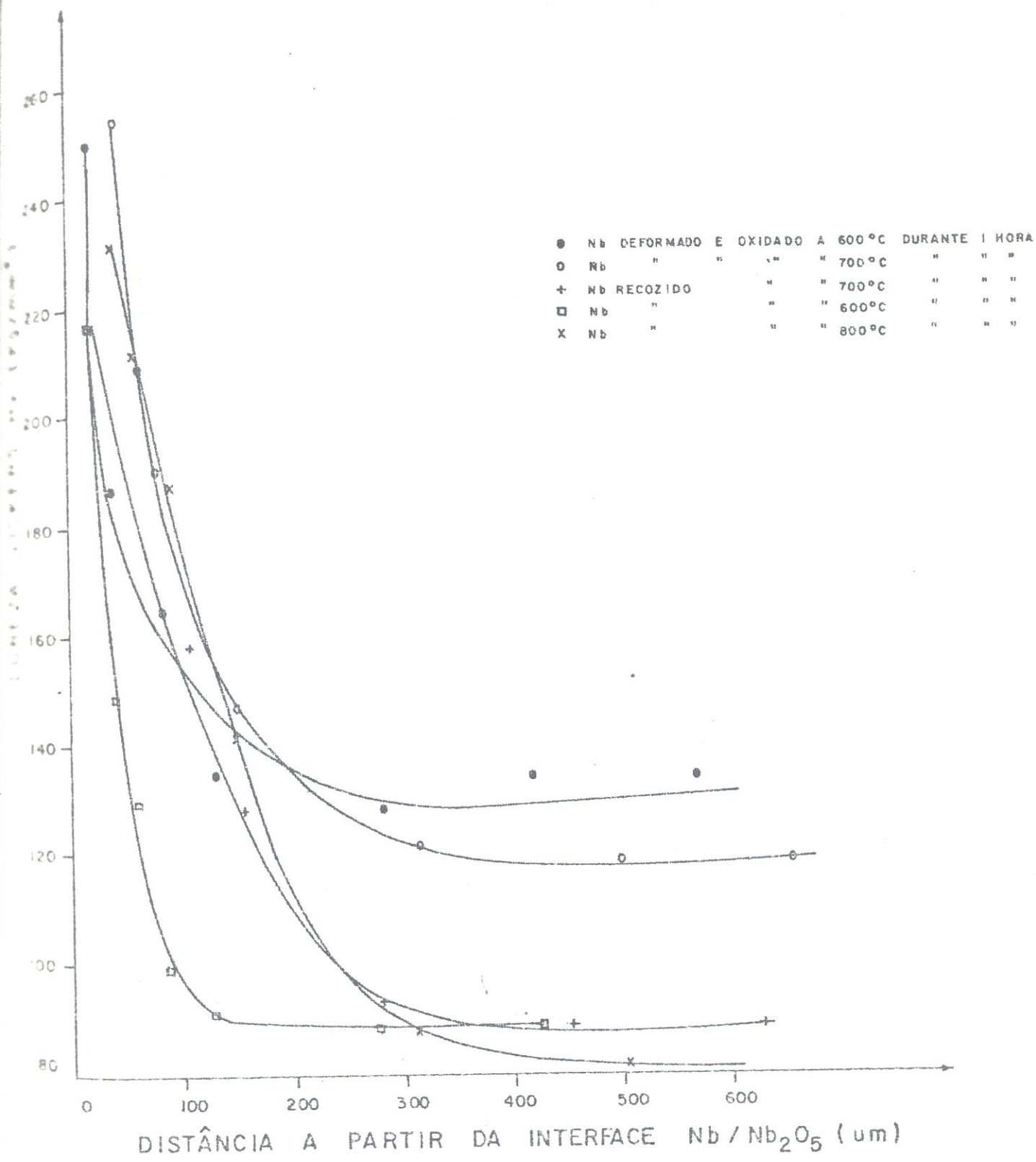


Fig. 54 - Medidas de microdureza tomadas perpendicular a interface metal/óxido, a partir desta interface.

lação empírica entre o coeficiente de difusão e a temperatura. Os resultados deste cálculo estão mostrados na tabela 18, juntamente com outros publicados na literatura.

TABELA 18 - Relação entre o coeficiente de difusão do oxigênio no nióbio com a temperatura.

AUTOR	$D = D_0 \exp \left( \frac{-Q}{RT} \right)$
ANG (22)	$D = 0,0147 \exp \left( \frac{-27.600}{RT} \right)$
KLOPP (24)	$D = 0,0040 \exp \left( \frac{-24.900}{RT} \right)$
POWERS (23)	$D = 0,82 \exp \left( \frac{-32.200}{RT} \right)$
NESTE TRABALHO	$D = 0,48 \exp \left( \frac{-33.700}{RT} \right)$

#### IV. DISCUSSÃO

##### IV.1 - MECANISMOS DE OXIDAÇÃO DO NIÓBIO

Os principais aspectos ainda discutíveis envolvidos na oxidação do nióbio são:

a) o mecanismo da inversão na velocidade de oxidação a  $600^{\circ}\text{C}$ ,

b) o mecanismo de transição a partir da oxidação parabólica para a oxidação linear,

c) a etapa controladora durante a oxidação linear,

d) os produtos de reação, formados durante a oxidação parabólica e a etapa controladora da oxidação parabólica.

A inversão na velocidade de oxidação do nióbio, como observada na literatura, é a diminuição desta velocidade durante a reação entre o nióbio e o oxigênio acima de  $600^{\circ}\text{C}$ . A partir dos resultados mostrados anteriormente (figura 5 a 10) observa-se a ocorrência da inversão acima de  $600^{\circ}\text{C}$  e 300 mmHg de oxigênio. Abaixo de 100 mmHg de oxigênio a inversão não ocorreu. Observa-se também que a velocidade de oxidação a 500 e  $600^{\circ}\text{C}$  varia muito com a pressão (figura 11 e 12), enquanto esta variação é reduzida a 700 e, principalmente, a  $800^{\circ}\text{C}$  (figura 13 e 14).

A julgar pelas micrografias das figuras de 26 a 35 e pela relação entre velocidade de oxidação e pressão de oxigênio, observam-se dois intervalos de temperatura

onde o comportamento de oxidação é bastante distinto. Por outro lado, através da análise de regressão das curvas de velocidade de oxidação, com exceção daquelas obtidas à 800°C, todas são basicamente lineares. Portanto enquanto há evidências de existir mecanismos de reação distintos acima de 600°C, observa-se que a cinética, logo após a inversão (acima de 600°C), mantém-se linear.

STRINGER (36), observou este fato e sugeriu a ocorrência de um modelo chamado parabólico-repetitivo, acima de 600°C. Este modelo supõe que o crescimento da camada de óxido é controlado por difusão dos reagentes (neste caso pela difusão dos íons de oxigênio) e esta cresce até uma espessura crítica, quando rompe devido ao crescimento de tensões. Uma outra camada começa a crescer parabolicamente e rompe novamente ao atingir a espessura crítica. A continuidade desse processo resulta uma velocidade global linear (ver figura 1), embora esteja ocorrendo uma reação controlada por difusão. As micrografias mostradas nas figuras 33, e 34, sugerem a ocorrência deste modelo. A micrografia da figura 33 refere-se a uma camada de óxido formado após 75 minutos, isto é, após a transição, apresentada na figura 17. A micrografia da figura 34 refere-se a uma camada de óxido formada após 15 minutos, ou seja, antes da transição. Nota-se, nesta micrografia, o início da ruptura do óxido.

Quando a velocidade de oxidação é controlada por processos de difusão, a relação entre a velocidade e a pressão de oxigênio é determinada pela variação da concentração de defeitos pontuais (intersticiais e lacunas) com a pressão do oxigênio.

A variação da concentração de defeitos pontuais com a pressão de oxigênio depende do tipo de óxido.

O  $Nb_2O_5$  é o principal produto de oxidação do nióbio (ver tabelas 14, 15 e 16). A difusão de íon de oxigênio no  $Nb_2O_5$  é muito maior, uma vez que a energia de ativação para difusão deste íon é metade da energia de ativação para difusão do íon de nióbio (32 e 33). O  $Nb_2O_5$  possui, em geral, uma grande deficiência (lacunas) de íons de oxigênio. A relação da concentração de lacunas de oxigênio com a pressão de oxigênio (APÊNDICE I), é

$$[V_o] \propto (P_{O_2})^{-1/n}, \text{ onde } 2 \leq n \leq 6$$

Este tipo de óxido, de acordo com a teoria de oxidação de Wagner (ver equações 8, 9 e 10 do Apêndice II-a) resulta em uma velocidade de reação, quando controlada por difusão, independente da pressão de oxigênio, se esta pressão for muito maior que a pressão de dissociação do óxido, em equilíbrio.

A pressão de dissociação (potencial de oxigênio), em equilíbrio, para o  $Nb_2O_5$  é  $6,29 \times 10^{-43}$  a  $500^\circ C$  e  $1,21 \times 10^{-28}$  a  $800^\circ C$ , as quais são muito menores que as pressões de oxigênio utilizadas neste trabalho, isto é, 20 a 700 mmHg.

Portanto, tendo em vista os resultados apresentados, conclui-se que acima de  $600^\circ C$ , a velocidade de oxidação é controlada por difusão do ânion através de lacunas de oxigênio. Isto é mais evidente a  $800^\circ C$ , onde a diferença entre o ganho de peso em função da pressão de oxigênio

gênio (tabela 4) é no máximo de 10%, valor este, que está situado dentro da faixa do erro experimental (tabela 5). Reforçando este ponto de vista, nota-se, pelos resultados nas tabelas de 6 a 9, que o valor de  $n$  se aproxima de 2, a 800°C. Isto corresponde a uma cinética parabólica, representando uma reação controlada por difusão. Outras evidências são a uniformidade da camada de óxido e da interface mostradas nas figuras 34 e 35.

SHEASBY (38) sugeriu que o modelo parabólico-repetitivo seria também aplicado no intervalo de temperatura, abaixo de 600°C. Parece improvável a aplicabilidade deste modelo, abaixo de 600°C pois a variação da velocidade de oxidação com a pressão de oxigênio é acentuada (ver tabela 4). Isto pode refletir uma reação controlada por reações na interface (ver APÊNDICE II-b).

A 500°C, a variação da constante de velocidade de oxidação ( $K$ ), nos estágios lineares, com a pressão de oxigênio é apresentada na tabela 19.

TABELA 19 - Relação entre a constante de velocidade linear e a pressão de oxigênio.

Pressão de Oxigênio mmHg	Velocidade de Oxidação	$\frac{K}{(P_{O_2})^{1/2}}$	$\frac{K}{P_{O_2}}$
100	$w^{0,98} = 0,043t$	0,0043	0,00043
300	$w^{1,00} = 0,072t$	0,0042	0,00024
700	$w^{1,08} = 0,072t$	0,0027	0,00010

Da tabela 19, verifica-se que a 100 e 300 mmHg, a constante de velocidade de oxidação segue uma relação do tipo  $K \propto (P_{O_2})^{1/2}$ . Este resultado é muito semelhante aos obtidos por HURLEN (26) a baixa pressão e baixa temperatura. HURLEN propôs que a reação seria controlada por reações na interface e, utilizando um modelo desenvolvido por ERLICH (ver APÊNDICE II-b) sugeriu que a etapa controladora da reação seria a dissolução, irreversível, de oxigênio precedida da adsorção física e química na superfície do metal. As adsorções física e química são muito mais rápidas que a dissolução de oxigênio e considera-se que atingem o equilíbrio (ver APÊNDICE II-b).

Portanto, no intervalo de pressões de 500 a 100 mmHg, onde a constante de velocidade é proporcional a raiz quadrada da pressão de oxigênio, pode-se sugerir que a velocidade de oxidação seja controlada pela interface e a etapa mais lenta é a dissolução do oxigênio no nióbio.

A constante de velocidade (K) é independente da pressão, acima de 300 mmHg. O mesmo ocorre, na mesma faixa de pressão, a 600°C. Se o modelo proposto por HURLEN estiver correto, pode-se supor que a pressões mais elevadas, a concentração de átomos de oxigênio, quimicamente adsorvidos, atinge uma saturação na superfície do nióbio.

Do que foi apresentado e discutido acima, sugere-se que as reações entre o nióbio e o oxigênio, abaixo de 600°C, sejam controladas por interface. A principal evidência é a morfologia das camadas de óxido obtidas neste intervalo de temperatura (figuras 26 a 30). Nota-se nas micrografias, uma grande quantidade de poros e trincas e, na

interface metal/óxido, aparecem as plaquetas de sub-óxidos. Outras evidências são as análises de regressão, as quais mostram uma cinética essencialmente linear ( $n \approx 1,0$ ) e a acentuada variação da velocidade de oxidação com a pressão de oxigênio.

Outro detalhe que precisa ser analisado refere-se aos estágios iniciais, onde a cinética tem um comportamento misto. Observa-se nas tabelas 8 e 9, que os valores do parâmetro cinético ( $n$ ) nos estágios iniciais da oxidação a  $500^{\circ}\text{C}$ , antes de atingir o comportamento linear, são:  $n=1,23$  (0 a 10 minutos) e  $n=1,46$  (10 a 25 minutos) a 100 mmHg e  $n=1,27$  (0 a 10 minutos) a 300 mmHg. Pode-se supor que a camada de óxido formada inicialmente seja protetora e após algum tempo ela perderia esta característica.

Uma vez comentados os diferentes mecanismos de crescimento da camada de óxido, nos intervalos de temperatura, acima e abaixo de  $600^{\circ}\text{C}$ , resta discutir por que ocorrem estas mudanças.

É geralmente aceito que a baixa resistência de oxidação do nióbio, abaixo de  $600^{\circ}\text{C}$ , deve-se à presença de plaquetas de  $\text{NbO}_2$ . Supõe-se que a formação deste produto metaestável, seja favorecida cineticamente durante a reação entre o nióbio e o oxigênio.

NORMAN<sup>1</sup> (44) notou que as plaquetas são formadas somente a partir de uma solução supersaturada de oxigênio em nióbio e não observou sua presença quando fundiu, juntos e em diversas proporções, nióbio e pentóxido.

COX (45) mediu a dureza do nióbio próximo

ã plaqueta e obteve um valor muito maior que o obtido no metal junto da fase de equilíbrio  $NbO$ , indicando que o metal estava supersaturado de oxigênio na região das plaquetas.

WAYMAN (48) estudando a formação das plaquetas em tântalo, concluiu que estas se formavam através de uma reação tipo martensítica.

Outro aspecto importante é o estado de tensão que aparece durante a oxidação dos metais. Existem várias fontes de tensão (ver ítem I.5) sendo as principais, a variação de volume (o nióbio possui um dos maiores valores de relação Pilling-Bedworth, igual a 2,68), a solução de oxigênio (gradiente de concentração), efeitos epitaxiais, etc.

PAWEL (46) calculou, através da técnica de flexão, o nível das tensões durante a oxidação do nióbio a 400 e 425°C e concluiu que estas eram resultantes da solução (gradiente) de oxigênio no nióbio. Posteriormente, PAWEL (47), utilizando a mesma técnica, concluiu que as tensões que apareceram durante a oxidação do nióbio a 800°C, eram também originadas devido ao gradiente de concentração de oxigênio no metal.

WALLWORK (39) sugeriu que as plaquetas de sub-óxido,  $NbO_2$ , seriam formadas através de uma reação tipo martensítica induzida por tensões. Acima de 600°C, segundo WALLWORK, o metal aliviaria as tensões através da deformação plástica, evitando a formação das plaquetas.

Uma vez formada a plaqueta, como observado por STRINGER (36), esta produz uma anisotropia na velocidade de oxidação. Associada às plaquetas aparecem linhas de

poros na camada de óxido e os poros poderiam atuar como locais de nucleação de trincas. Foi sugerido por STRINGER (37) que as plaquetas se oxidam para o  $Nb_2O_5$  mais rapidamente que o metal adjacente. Como consequência, próxima das plaquetas se concentrariam um maior número de lacunas de oxigênio que poderiam se condensar formando os poros alinhados. Outra consequência seria a grande penetração do pentóxido no metal, como observado nas micrografias das figuras 28 e 29.

As sugestões discutidas acima parecem bastante razoáveis, onde se associa a formação das plaquetas com um processo de alívio de tensões. Uma vez formadas, as plaquetas produzem uma camada sem resistência à oxidação induzindo uma reação controlada na interface. Em altas temperaturas, o metal e/ou a camada de óxido aliviariam as tensões sofrendo uma deformação plástica e resultaria uma camada compacta e protetora.

Se estas sugestões estiverem corretas, a inexistência das plaquetas proporcionaria maior resistência à oxidação e modificaria a morfologia do óxido. Isto será analisado no próximo item da discussão.

Para encerrar o quadro apresentado até aqui, resta analisar quais são os produtos finais e intermediários da oxidação do nióbio.

No intervalo de temperatura, abaixo de 600 °C, é bastante evidente a formação de  $Nb_2O_5$  seguindo as seguintes etapas:



A formação da solução sólida de oxigênio no nió

bio é confirmada a partir dos resultados de microdureza (figura 42); as plaquetas de  $NbO_2$  são observadas nas micrografias (figuras 26, 29, 30 e 31) e a formação de  $\gamma-Nb_2O_5$  é confirmada a partir dos resultados de difração de raios X.

Acima de  $600^\circ C$ , foi sugerido (13) que a oxidação do nióbio seguiria as seguintes etapas:



Os resultados de microdureza (figura 42) confirmam a existência de uma solução sólida de oxigênio no nióbio. Os resultados de difração de raios X não confirmam, categoricamente, a presença dos óxidos  $NbO$  e  $NbO_2$ , sendo identificado somente o  $\gamma-Nb_2O_5$  (tabelas 14, 15 e 16). Os resultados metalográficos apresentam somente a formação de uma camada de  $Nb_2O_5$  (figuras de 32 a 36).

HURLEN (26) observou a formação de  $NbO$  e  $NbO_2$  em amostras de nióbio oxidadas em altas temperaturas e a pressões reduzidas. É possível que estes óxidos menores estejam presentes, acima de  $600^\circ C$ , na interface metal/pentóxido como uma película muito fina. A espessura destas películas aumentaria com o decréscimo da pressão de oxigênio.

#### IV.2 - INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO E IRRADIAÇÃO

No ítem anterior da discussão, foram colo

cados como pontos básicos para formação das plaquetas de sub-óxido  $NbO_2$ , a existência de tensões e de uma solução supersaturada de oxigênio no nióbio. Parece claro, que se estas condições forem eliminadas, as plaquetas não seriam formadas. Foi visto que a variação da temperatura pode diminuir as tensões que aparecem durante a oxidação ou aumentar a plasticidade do óxido. Desta forma, as plaquetas não são formadas acima de  $600^{\circ}C$ . Nos trabalhos de Pawel (46 e 47) foi concluído que as tensões medidas durante a oxidação do nióbio, numa grande faixa de temperatura ( $400$  a  $800^{\circ}C$ ), eram principalmente devidas ao gradiente de oxigênio, em solução no metal. Portanto, se estas conclusões estiverem corretas, uma diminuição do gradiente de oxigênio reduziria o nível das tensões e, conseqüentemente, poderia inibir a formação das plaquetas.

Amostras de nióbio deformadas e amostras irradiadas foram oxidadas a  $500$ ,  $600$  e  $700^{\circ}C$  e a  $100$  e  $300$  mmHg de oxigênio, tendo vista verificar qual a influência destes tratamentos na cinética e nos mecanismos de oxidação.

A velocidade de oxidação, no início da reação do nióbio deformado e do nióbio irradiado foi maior que a do nióbio recozido (figura 24). Após um certo tempo, que variou com a temperatura e pressão de oxigênio, a velocidade de oxidação do nióbio recozido foi maior que a do nióbio deformado e irradiado. Esta diferença foi mais acentuada a  $600^{\circ}C$  (figuras de 18 a 23 e tabela 10), modificando inclusive a cinética de oxidação a  $100$  mmHg (tabela 11).

A partir dos resultados metalográficos (fi

guras 36 a 38) observa-se que o nióbio deformado e oxidado a  $600^{\circ}\text{C}$  apresentou uma morfologia bastante diferente comparada a do nióbio recozido. A interface é bastante regular (figura 38) e as plaquetas de sub-óxido não foram observadas.

A textura de laminação afeta a morfologia da camada de óxido, como pode ser observado nas figuras 40 e 41. Por outro lado, a irradiação neutrônica produz defeitos pontuais sem introduzir uma textura. A influência da irradiação de neutrons na velocidade de oxidação do nióbio foi mais significativa a  $600^{\circ}\text{C}$  e a 300 mmHg.

Os valores do coeficiente de difusão de oxigênio no nióbio, calculado a partir das medidas de microdureza, estão apresentados na tabela 17. Nota-se que o valor do coeficiente de difusão do oxigênio a  $600^{\circ}\text{C}$ , no nióbio deformado ( $5,4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{seg.}$ ) é 3,3 vezes maior comparado com o valor do coeficiente de difusão do oxigênio no nióbio recozido ( $1,65 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{seg.}$ ), à mesma temperatura. Isto sugere que a deformação plástica promoveu a difusão do oxigênio no nióbio, diminuindo o gradiente de concentração (figura 42). O coeficiente de difusão, calculado a partir das medidas de microdureza, está sujeito a erros experimentais, que serão analisados no próximo item da discussão.

Da discussão apresentada acima, pode-se sugerir que a deformação do nióbio por laminação, antes da oxidação e, com menor evidência, a irradiação do nióbio com neutrons rápidos, promoveram uma dissolução de oxigênio no nióbio. Em consequência, as tensões devido ao gradiente de oxigênio foram reduzidas, inibindo a formação das plaquetas de sub-óxido  $\text{NbO}_2$ .

Estas sugestões são confirmadas pela ausência das plaquetas. A velocidade de oxidação é reduzida e as interfaces resultantes são mais regulares.

#### IV.3 - DIFUSÃO DO OXIGÊNIO NO NIÓBIO

A difusão do oxigênio no nióbio tem sido estudada através de diversas técnicas. Os resultados de energia de ativação para difusão de oxigênio no nióbio, apresentados na literatura (ver tabela 1) são bastante diferentes.

Neste trabalho determinaram-se os valores do coeficiente de difusão através de medidas de microdureza. Este método, bastante utilizado em estudos de oxidação, está descrito na referência (24) e apresentado no item III-4.

Para substituir os valores de concentração de soluto pelos valores de microdureza na solução da 2ª equação de Fick, admite-se que:

- a) - a difusividade não varia com a concentração;
- b) - a dureza varia linearmente com a concentração de oxigênio;
- c) - a dureza máxima aumenta com o aumento da temperatura;
- d) - a interface metal/óxido é constante;
- e) - a espessura do material é muito maior que a raiz quadrada do produto do coeficiente de difusão pelo tempo ( $\sqrt{Dt}$ ).

Estas limitações são causas de erros no cálculo do coeficiente de difusão.

Os valores do coeficiente de difusão obtidos através das medidas de microdureza estão mostrados na tabela 17. Observa-se que o valor do coeficiente de difusão do oxigênio no nióbio recozido a  $800^{\circ}\text{C}$  é menor comparado com o valor obtido a  $700^{\circ}\text{C}$ . Isto mostra que esta técnica não é adequada para medir coeficientes de difusão. Também não é correto comparar os valores do coeficiente de difusão obtidos em diferentes temperaturas, pois o comportamento de oxidação de um metal pode variar com a temperatura. Pode-se citar duas outras limitações:

a) a difusão pode ser promovida não somente devido a um gradiente de concentração, mas também devido a um gradiente de tensão. Portanto, se as tensões durante a oxidação variam com a temperatura, isto pode afetar a difusão.

b) a dureza do material diminui com o aumento da temperatura.

#### IV.4 - POSSIBILIDADES DE AUMENTO DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DO NIÓBIO.

Da discussão apresentada nos itens acima, sugere-se, para aumentar a resistência à oxidação do nióbio, os seguintes procedimentos:

1. - Redução das tensões durante a oxidação. Pode-se reduzir as tensões de oxidação do seguinte modo:

a) - diminuindo o limite de solubilidade de oxigênio

no nióbio, através de adições de elementos de liga. Este assunto é pouco estudado.

- b) - diminuir o gradiente de oxigênio em solução no nióbio. Este trabalho sugere a utilização do nióbio deformado.
  - c) - tornar mais próxima de 1 a relação de volume do óxido para o de metal (relação PILLING-BEDWORTH). Isto pode ser obtido através de adições de elementos de liga com menor raio iônico comparado ao do nióbio, por exemplo, vanádio, molibdênio e tungstênio.
2. - Redução da concentração de lacunas no pentóxido. A redução da concentração de lacunas de oxigênio no pentóxido, tendo em vista diminuir a difusão do íon de oxigênio, pode ser obtida adicionando-se elementos de liga com valência maior que a do nióbio, por exemplo, molibdênio e tungstênio.
3. - Aumento de resistência mecânica e estabilidade química do pentóxido. De acordo com FRANK (49) isto pode ser obtido através de adições de tungstênio, molibdênio, tântalo, titânio e háfnio.

## V. CONCLUSÕES

1. A oxidação do nióbio recozido apresenta uma cinética linear, abaixo de  $600^{\circ}\text{C}$ . A velocidade de oxidação, neste intervalo de temperatura, apresenta uma grande variação com a pressão de oxigênio a uma dada temperatura. A relação entre a constante de velocidade linear e a pressão de oxigênio a  $500^{\circ}\text{C}$  e a 100 e 300 mmHg de oxigênio é do tipo  $K_L = K'(P_{\text{O}_2})^{1/2}$ .
2. A camada de óxido formada abaixo de  $600^{\circ}\text{C}$  é  $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Esta camada apresenta trincas e poros. A interface metal/pentóxido é bastante irregular. No metal, próximo a interface, o oxigênio forma uma solução sólida com o nióbio e nesta região aparecem plaquetas de sub-óxido designadas  $\text{NbO}_2$ .
3. A  $700^{\circ}\text{C}$ , a oxidação do nióbio recozido apresenta uma cinética linear. A velocidade de oxidação do nióbio recozido nesta temperatura e acima de 100 mmHg de oxigênio, é diminuída comparada com os resultados obtidos a  $600^{\circ}\text{C}$ . A velocidade de oxidação a  $700^{\circ}\text{C}$  apresenta uma pequena variação com a pressão de oxigênio. A constante de velocidade é independente da pressão de oxigênio.
4. A camada de óxido formada a  $700^{\circ}\text{C}$  é  $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Esta camada, no início da reação, é compacta e a interface é bastante regular. Após um certo tempo, trincas paralelas a interface metal/óxido são formadas. Plaquetas

de  $\text{NbO}_2$  não aparecem na interface metal/pentóxido.

5. A  $800^\circ\text{C}$ , a oxidação do nióbio recozido apresenta uma cinética parabólica. A velocidade de oxidação mostra uma pequena variação com a pressão de oxigênio. A constante de velocidade parabólica é independente da pressão de oxigênio.
6. A camada de óxido formada, a  $800^\circ\text{C}$ , é  $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , apresentando uma pequena quantidade de  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Esta camada de óxido é uniforme e compacta. A interface é bastante regular.
7. A velocidade de oxidação do nióbio recozido é maior comparada com a do nióbio deformado e do nióbio irradiado, abaixo de  $700^\circ\text{C}$ .
8. Não se observou formação de plaquetas de sub-óxido em nióbio deformado e oxidado abaixo de  $600^\circ\text{C}$ . A interface metal/pentóxido é bastante regular.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. B. M. W. TRAPNELL: "Chemisorption", Butterworths Scientific Publications, London, 1955.
2. D. O. HAYWARD: "Chemisorption and Reactions on Metallic Films", ed. J.R. ANDERSON, N.Y., Academic Press, 1971, pg. 226.
3. K. R. LAWLESS: "The oxidation of metals", Rep. Prog. Phys., vol. 37, pg. 231, 1974.
4. M. A. H. LANYON e B. M. W. TRAPNELL, Proc. R. Soc., A, vol. 227, pg. 238, 1955, citado por K. R. LAWLESS em Rep. Prog. Phys., vol. 37, pg. 247, 1974.
5. J. BARDOLLE e J. BÉNARD: "Recherches sur le mécanisme de l'oxydation de cristaux uniques de fer", Rev. Met., vol. 49, pg. 619, 1952.
6. J. BÉNARD: "L'Oxydation Des Metalux", Paris, Gauthier-Villiers, 1962.
7. F. BOULLION, G. VAN DER SCHRICK e C. K. VAN DER SCHRICK: "Oxydation der cuivre et solubilité de l'oxygene dans le metal", Acta Met., vol. 10, pg. 649, 1962.
8. N. B. FILLING e R. E. BEDWORTH: "The oxidation of metals at high temperature", J. Inst. Met., vol. 29, pg. 529, 1923.
9. O. KUBASCHENWSKI e B. E. HOPINS: "Oxydation of metals and alloys", Butterworths Scientific Pub., London, 1965.

10. J. STRINGER: "Stress generation and relief in growing oxide films", Corrosion Science, vol. 10, pg. 513, 1970.
11. A. T. FROMHOLD JR.: "Stress Effects and the Oxidation of Metals", Proceedings of the Symposium, ed. J. V. CAHILL, Tennessee, 2k-24 October, 1974, pg. 2.
12. G. W. SIMMONS, D. F. MITCHELL e K. R. LAWLESS, Surface Sci., vol. 8, pg. 130, 1967, citado por K. R. LAWLESS em Rep. Prog. Phys., vol. 37, pg. 254, 1974.
13. P. KOFSTAD: "High-Temperature Oxidation of Metals", John Wiley and Sons, N.Y., 1966.
14. Referência citada em 3, pg. 299.
15. G. BRAUER, Z. anorg. Chem., vol. 248, pg. 1, 1941, citado por T. HURLEN, em J. Inst. Met., vol. 89, pg. 273, 1960-61.
16. A. U. SEYBOLT: "Solid Solubility of oxygen in Columbium", Trans. Amer. Inst. Min. Eng., vol. 200, pg. 774, 1954.
17. R.P. ELLIOTT: "Columbium-oxygen system", Trans. Am.Soc. Metals, vol. 52, pg. 990, 1960.
18. R. T. BRYANT, J. Less - Common Metals, vol. 4, pg. 62, 1962, citado por A. TAYLOR e J. DOYLE em J. Less - Common Metals, vol. 13, pg. 316, 1967.
19. E. GEBHARDT e R. ROTHENBACHER, Z. Metallk., vol. 13, pg. 445, 1963, citado por A. TAYLOR e J. DOYLE, J. Less - Common Metals, Vol. 13, pg. 316, 1967.

20. A. TAYLOR e J. DOYLE: "The solid solubility of oxygen in Nb and Nb rich Nb-Hf, Nb-Mo, Nb-W alloys", J. Less - Common Metals, vol. 13, pg. 313, 1967.
21. W. J. NICKERSON: "A study of metal-oxygen solid solutions utilizing solid electrolytic cells", Ph. D. Thesis, University of Illinois, 1973.
22. C. ANG: "Activation energies and diffusion coefficients of oxygen in niobium and tantalum", Acta Met., vol. 1, pg. 123, 1953.
23. R. POWERS e M. DOYLE: "Diffusion of interstitial solutes in the group V transition metals", J. Appl. Phys., vol. 30, pg. 514, 1959.
24. W. D. KLOPP, G. T. SIMS e R. I. JAFFEE: "High-Temperature Oxidation and Contamination of Columbium", Trans. Amer. Soc. Metals, vol. 51, pg. 282, 1959.
25. A. AHMAD e Z. SZKOPIAK: "Snoek relaxation peaks in solid solutions of niobium", J. Phys. Chem. Solids., vol. 31, pg. 1799, 1970.
26. T. HURLEN: "Oxidation of Niobium", J. Inst. Met., vol. 89, pg. 273, 1960-61.
27. G. BRAUER, Z. anorg. Chem., vol. 248, pg. 1, 1941, citado por H. J. GOLDSCHMIDT, em J. Inst. Met., vol. 87, pg. 235, 1958-59.
28. L. K. FREVEL e H. W. RINN: "Powder diffraction standards for niobium pentoxide and tantalum pentoxide", Anal. Chem., vol. 27, pg. 1329, 1955.

29. F. HOLTZBERG, A. REISMAN, M. BERKENBLIT: "The polymorphism of  $Nb_2O_5$ ", J. Amer. Chem. Soc., vol. 79, pg. 2039, 1957.
30. H. J. GOLDSCHMIDT: "A high-Temperature x-ray investigation on niobium pentoxide and some problems concerning the oxidation of niobium", J. Inst. Met., vol. 87, pg. 235, 1958-59.
31. P. KOFSTAD e H. KJOLLSDAL: "Oxidation of Niobium in the temperature range  $500^{\circ}$  to  $1200^{\circ}C$ ", Trans. Met. Soc. AIME, vol. 221, pg. 285, 1961.
32. P. V. GEL'D e V. D. LYUBIMOV, Izv. Sib. Otd., AKAD. NAUK. SSSR, Klim. Nauk, vol. 2, pg. 79, 1963, citado por A. REISMAN e F. HOLTZBERG em "Refractory Materials High Temperature Oxides", vol. 5-I, Academic Press, 1970, pg. 217.
33. D. L. DOUGLASS: "Corrosion mechanism of columbium, zirconium and their alloys", IAEA Conference on the Corrosion of Reactor Materials, Salzburg, June 1962, vol. 2, pg.
34. N. NORMAN, P. KOFSTAD e O. J. KRUDTAA: "Metallic oxide phases of niobium and tantalum", J. Less - Common Metals, vol. 4, pg. 124, 1962.
35. Referência citada em 13, pg. 151 e 211.
36. J. STRINGER: "The oxidation of niobium single crystals" Acta met., vol. 17, pg. 1227, 1969.
37. A. TAYLOR e J. STRINGER: "The oxidation of Nb-Ta single

- crystals and polycrystals in the temperature range 540 - 1100°C; J. Less - Common Metals, vol. 39, pg. 143, 1975.
38. J. S. SHEASBY: "The oxidation of niobium in the temperature range 450 - 720°C", J. Electrochem. Soc., vol. 115, pg. 695, 1968.
39. I. MCKEE e G. R. WALLWORK: "The oxidation of Tantalum and Niobium in the temperature range 400 - 600°C", J. Less - Common Metals, vol. 30, pg. 249, 1973.
40. L. S. DARKEN e R. W. GURRY: "Physical Chemistry of Metals", McGraw-Hill Book Company Inc., 1953, pg.
41. A. REISMAN e F. HOLTZBERG: "Refractory Materials - High Temperature Oxides", vol. 5-II, Academic Press 1970, pg. 217
42. G. L. MILLER: "Tantalum and Niobium - Metallurgy of the rarer metals", vol. 6, London Butterworths, 1959, pg. 773.
43. N. TERAQ: "Structures des Oxydes de Niobium", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 2, pg. 156, 1963.
44. N. NORMAN, P. KOFSTAD e O. J. KRUDTAA: "Metallic oxide phases of niobium and tantalum", J. Less - Common Metals, vol. 4, pg. 124, 1962.
45. G. W. COX, Ph. D. Thesis, University of N.S.W., 1963, citado por J. S. SHEASBY em J. Electrochem. Soc., vol. 115, pg. 699.

46. R. E. PAWEL e J. J. CAMPBELL: "Stress measurements during the oxidation of tantalum and niobium", Acta Met., vol. 14, pg. 1827, 1966.
47. R. E. PAWEL e J. J. CAMPBELL: "Stress generation during high-temperature oxidation", J. Electrochem. Soc., vol. 116, pg. 828, 1969.
48. J. VAN LANDUYT e C. M. WAYMAN: "A study of oxide plate formations in tantalum", Acta Met., vol. 16, pg. 803, 1968.
49. R. G. FRANK: "Refractory metal alloys", Metallurgy and technology N.Y., Plenum Press, 1968, pg. 354.
50. F. A. KRÜGER: "The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland Publ. Co., 1964.
51. Referência citada em 13, pg. 113.
52. Referência citada em 13, pg. 119.
53. Referência citada em 13, pg. 125.
54. G. EHRLICH; J. Phys. Chem., vol. 59, pg. 473, 1955, citado por K. R. LAWLESS, em Rep. Prog. Phys., vol. 37, pg. 300, 1974.
55. D. F. MITCHELL e K. R. LAWLESS. J. Paint Tech., vol. 38, pg. 575, 1966, citado por K. R. LAWLESS em Rep. Prog. Phys., vol. 37, pg. 255 1974.

## APÊNDICE I - ESTRUTURA DE DEFEITOS EM ÓXIDOS

Os óxidos podem conter defeitos pontuais, como lacunas de oxigênio ou de íon metálico, íons de oxigênio e metal na posição intersticial; defeitos de linha, como discordâncias e defeitos de superfície, como contorno de grão.

Num cristal de óxido, os defeitos pontuais podem ser neutros ou carregados, quando carregados as lacunas aniônicas e os intersticiais catiônicos serão carregados positivamente e lacunas de cátions e os intersticiais aniônicos serão carregados negativamente. Os defeitos pontuais não ocorrem sozinhos pois existe formação de defeitos complementares que neutralizam eletricamente o óxido. Quando o óxido se encontra em concentração estequiométrica, defeitos pontuais complementares são formados para conservar a equivalência entre átomos de oxigênio e metal.

Nesta discussão, serão utilizados os mesmos símbolos empregados por KRÜGER (50) para designar os defeitos pontuais:

- $V_o$  = lacuna aniônica
- $V_m$  = lacuna catiônica
- $O_i$  = intersticial aniônico
- $M_i$  = intersticial catiônico

A seguir, serão analisados os defeitos pontuais em um óxido não estequiométrico.

$O_c$  e  $M_m$  representam íons na posição normal.

A maioria dos óxidos, dependendo da temperatura e pressão de oxigênio, exibe grandes desvios de composição estequiométrica, possuindo uma grande concentração de defeitos pontuais. Em um óxido não estequiométrico não ocorre uma formação de defeitos pontuais complementares e a neutralidade elétrica é mantida através da formação de defeitos eletrônicos. Por exemplo, a criação de uma lacuna de oxigênio num óxido deficiente de oxigênio está associada a formação de 2 elétrons livres. Portanto, a não estequiometria está associada a uma grande concentração de um tipo de defeito pontual, já que não ocorre formação complementar. Desta forma, podem-se classificar os óxidos estequiométricos em dois grupos:

a) Óxidos contendo defeitos aniônicos. Eles podem ocorrer de duas formas: óxidos com grande concentração de lacunas de oxigênio ( $MO_{a-x}$ ), sendo exemplos típicos  $Nb_2O_5$  e  $Ta_2O_5$ ; ou óxidos com excesso de oxigênio na posição intersticial ( $MO_{a+y}$ ), sendo o  $UO_{2+y}$  um exemplo.

b) Óxidos contendo defeitos catiônicos. Também podem ocorrer de duas formas: óxidos com grande concentração de lacunas catiônicas ( $M_{b-r}O$ ), sendo exemplos típicos  $NiO$ ,  $CoO$ ,  $FeO$ ; ou óxidos contendo excesso de cátions intersticiais ( $M_{b+s}O$ ), sendo exemplo típico o  $ZnO$ .

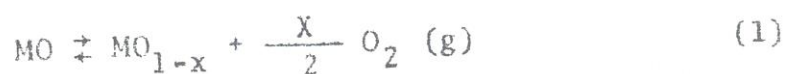
Esta classificação não é rígida uma vez que a não estequiometria e o tipo de defeito predominante são uma função da pressão de oxigênio e temperatura.

Os óxidos com lacunas de oxigênio, ou excesso de metal, comportam-se como um semi-condutor tipo-n, enquanto que os óxidos com excesso de oxigênio e lacunas de

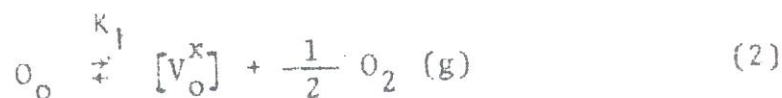
metal se comportam como um semi condutor tipo-p.

Para avaliar a concentração de defeitos pontuais em equilíbrio, utiliza-se a lei da ação de massas. A condição necessária é que o cristal seja eletricamente neutro.

Será deduzida, a seguir, a concentração de lacunas de oxigênio em equilíbrio e sua relação com a pressão de oxigênio para um óxido não estequiométrico (tipo-n) deficiente de oxigênio. Este tipo de óxido foi escolhido por ser semelhante ao óxido em estudo neste trabalho ( $Nb_2O_5$ ). Considerações idênticas são feitas para o cálculo da concentração de defeitos em outros tipos de óxidos. A reação da não estequiométrica pode ser escrita:



ou em termos de defeitos:



onde  $V_O^x$  representa uma lacuna neutra e  $k_1$  a constante de equilíbrio.

Quando um íon de oxigênio duplamente carregado é removido de sua posição normal, há formação de defeitos eletrônicos para conservar a neutralidade elétrica. Então, pode-se considerar a lacuna neutra como fonte ou doadora de elétrons.



$V'_0$  e  $V''_0$  são lacunas mono e duplamente carregadas, respectivamente.

Então, a concentração de elétrons total pode ser relacionada:

$$[e^-] = [V'_0] + 2[V''_0] \quad (5)$$

A concentração de defeitos em equilíbrio pode ser aproximada pelas equações:

$$[V^x_0] = K_1 (P_{O_2})^{-1/2} \quad (7)$$

$$[V'_0] [e^-] = K_2 [V^x_0] \quad (8)$$

$$[V''_0] [e^-] = K_3 [V'_0] \quad (9)$$

Para o cálculo da concentração total de lacunas, são possíveis três casos limites:

1. Se  $[V^x_0] \gg [V'_0] + [V''_0]$

então  $[V'_0]_{total} = K_1 (P_{O_2})^{-1/2} \quad (10)$

2. Se  $[V'_0] \gg [V^x_0] + [V''_0]$

Neste caso a equação (5) fica:

$$[e^-] = [V'_0]$$

e a equação (8) pode ser resolvida:

$$[V'_O]^2 = K_2 [V_O^X] = K_2 K_1 (P_{O_2})^{-1/2}$$

então

$$[V_O] \text{ total} = (K_2 K_1)^{1/2} (P_{O_2})^{-1/4} \quad (11)$$

3. Se  $[V_O^{II}] \gg [V_O^X] + [V'_O]$

Neste caso a equação (5) fica

$$[e^-] = 2 [V_O^{II}]$$

e a equação (9) fica:

$$2 [V_O^{II}]^2 = K_3 [V'_O] = \frac{K_3 K_2}{[e^-]} [V_O^X] =$$

$$= \frac{K_3 K_2}{[e^-]} K_1 (P_{O_2})^{-1/2}$$

$$\therefore 4 [V_O^{II}]^3 = K_3 K_2 K_1 (P_{O_2})^{-1/2}$$

então  $[V_O] \text{ total} =$

$$= \left(\frac{1}{4} K_3 K_2 K_1\right)^{1/3} (P_{O_2})^{-1/6} \quad (12)$$

Portanto, a concentração de lacunas em um

Óxido deficiente de oxigênio e com grande desvio de estequiometria apresenta uma relação com a pressão de oxigênio. Esta relação é do tipo  $[V] = p^{-1/n}$ , com  $n$  variando de 2 a 6, dependendo do tipo de lacuna predominante.

## APÊNDICE II - OXIDAÇÃO PARABÓLICA E LI NEAR

A oxidação dos metais em altas temperaturas têm como resultado a formação de uma camada de óxido. O mecanismo de crescimento desta camada depende da natureza do óxido. Normalmente, os óxidos contêm defeitos pontuais (lacunas e intersticiais), defeitos de linha (discordâncias) e defeitos de superfície (contornos de grão, superfície externa) através dos quais a matéria é transportada. Estes defeitos podem ter um papel importante no mecanismo de oxidação. Defeitos macroscópicos, tais como trincas e poros, podem aparecer durante a oxidação e desta forma, reações na interface passam a ter maior importância.

### II.1 - OXIDAÇÃO PARABÓLICA

A teoria de oxidação de Wagner é aplicada independentemente se o gás reagente for oxigênio, enxofre, halogênio, etc. Aqui será tratada a reação entre metal e oxigênio, supondo a formação de uma camada de óxido. A teoria de oxidação de Wagner (51) é válida quando a camada de óxido formada é compacta não contendo trincas nem poros. Assume-se que a etapa controladora da reação é a difusão dos reagentes (íons e elétrons). O transporte dos íons, através dos defeitos pontuais, e o transporte de elétrons são considerados independentes e ocorrem sob influência de um gradiente de potencial eletroquímico ( $\eta$ ). Considera-se que as reações nas interfaces gás/óxido e óxido/metal são muito rá

pidas, de tal forma que o equilíbrio termodinâmico é estabelecido nestas interfaces. O potencial termodinâmico da reação é a mudança de energia livre associada a formação de óxido a partir do metal e gás. A pressão parcial de oxigênio na interface gás/óxido é igual a pressão parcial de oxigênio na atmosfera gasosa ( $P_{O_2}^g$ ), enquanto que a pressão parcial do oxigênio na interface óxido/metál, é igual a pressão de dissociação, em equilíbrio, do óxido em contacto com o metal ( $P_{O_2}^i$ ).

O número de partículas  $i$  passando através de  $1 \text{ cm}^2$  em 1 segundo será dado:

$$J_i = -\frac{D_i}{RT} C_i \text{ grad } \eta_i \quad (1)$$

onde  $D_i$  é o coeficiente de auto difusão da partícula  $i$  e  $C_i$  é a sua concentração.

O potencial eletroquímico é dado por:

$$\eta_i = \mu_i + NaZ_i e \phi_i \quad (2)$$

onde  $\mu_i$  é o potencial químico,  $Na$  é o número de Avogadro,  $Z_i$  é a valência da partícula  $i$ ,  $e$  é a carga eletrônica e  $\phi$  é o potencial elétrico.

O fluxo pode então ser expresso:

$$J_i = -\frac{D_i}{KT} C_i \left( \frac{1}{Na} \frac{d\mu_i}{dx} + Z_i e \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (3)$$

onde  $K$  é a constante de Boltzmann.

Para resolver a equação (3), é comum admi

tir que quantidades equivalentes de cargas opostas são transportadas através da camada de óxido. Feito isto, o gradiente de potencial elétrico pode ser substituído em função do gradiente do potencial químico e dos números de transportes de íons e elétrons. O potencial químico do íon metálico (cátion) pode ser dado em função do potencial químico do íon de oxigênio (ânion) utilizando a equação de Gibbs - Duhem. Desta forma obtém-se a equação (3) para o fluxo de cátions e ânions. A velocidade de reação total ( $dn/dt$ ), dada em termos de moléculas  $M_a O_b$  formada por unidade de área e por unidade de tempo, é a soma dos fluxos de cátions e ânions, que integrados numa espessura instantânea,  $\Delta_x$  resulta no seguinte:

$$\frac{dn}{dt} = \left\{ \frac{1}{b^2 e^{2r^2}} \int_{\mu_o^i}^{\mu_o^g} \sigma t_e (t_m + t_o) b d\mu_o \right\} \frac{1}{\Delta_x} \quad (4)$$

ou

$$\frac{dn}{dt} = K_p \frac{1}{\Delta_x} \quad (5)$$

onde  $K_p$  é a constante parabólica e  $\mu_o^i$  e  $\mu_o^g$ , são os potenciais químicos de oxigênio, na interface metal/óxido e óxido/gás, respectivamente,

A constante parabólica pode ser expressa em função do coeficiente de difusão do ânion e cátion. Wagner (52) expressou a constante de velocidade em função dos coeficientes de difusão do cátion ( $D_m$ ) e ânion ( $D_o$ ) quan

do o óxido possui uma condutividade predominantemente eletrônica ( $t_e \approx 1$ ).

$$K_p = \frac{C_o}{bKT} \int_{\mu_o^i}^{\mu_o^g} \left( \frac{m}{r} D_m + D_o \right) d\mu_o \quad (6)$$

Expressando o potencial químico do íon de oxigênio em função da pressão parcial de oxigênio ( $d\mu_o = RT d \ln P_o$ ).

$$K_p = \frac{C_o}{2b} \int_{P_{O_2}^i}^{P_{O_2}^g} \left( \frac{m}{r} D_m + D_o \right) d \ln P_{O_2} \quad (7)$$

Supondo tratar-se de um óxido onde  $D_o \gg D_m$ , como é o caso do óxido em estudo ( $Nb_2O_5$ ) neste trabalho, a equação (7) fica reduzida:

$$K_p = \frac{C_o}{2} \int_{P_{O_2}^i}^{P_{O_2}^g} D_o d \ln P_{O_2} \quad (8)$$

Como visto anteriormente (APÊNDICE I), a relação da concentração de lacunas de oxigênio com a pressão de oxigênio em um óxido tipo-n com deficiência de oxigênio é:

$$[V_o] = K(P_{O_2})^{-1/n}, \text{ onde } 2 \leq n \leq 6$$

O coeficiente de difusão em tal óxido (53)

tem uma relação com a pressão igual a:

$$D_o = D_o^i (P_{O_2})^{-1/n} \quad (9)$$

Resolvendo a equação (8) com a introdução de (9) resulta:

$$K_P = \frac{nC_o}{2} D_o^i \left\{ (P_{O_2}^i)^{-1/n} - (P_{O_2}^g)^{-1/n} \right\} \quad (10)$$

Portanto, se  $(P_{O_2}^g) \gg (P_{O_2}^i)$ ,  $(P_{O_2}^g)^{-1/n} \gg (P_{O_2}^i)^{-1/n}$ , ou seja, se a pressão de oxigênio na atmosfera gasosa  $(P_{O_2}^g)$  for muito maior que a pressão de dissociação em equilíbrio do óxido  $(P_{O_2}^i)$ , a constante de oxidação parabólica será in dependente da pressão de oxigênio da atmosfera gasosa:

## II.2 - OXIDAÇÃO LINEAR

A formação de uma camada de óxido compacta, sem poros e trincas não é o caso real para a maioria dos metais. O aparecimento de defeitos macroscópicos pode ser consequência do crescimento da camada de óxido. Por exemplo, trincas podem ser nucleadas devido a tensões geradas durante a reação de oxidação e poros podem ser formados pela agre

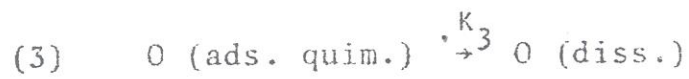
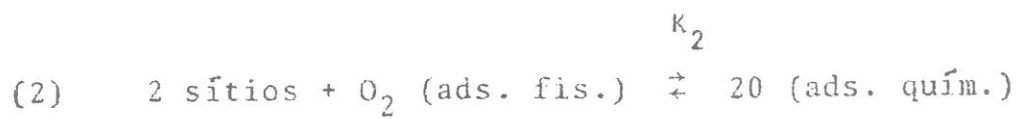
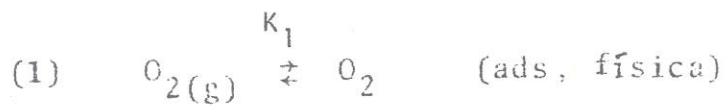
gação das lacunas produzidas pela migração de cátions ou ânions. A porosidade pode atuar como uma barreira para a difusão dos reagentes através da camada de óxido. Por outro lado, as trincas permitem a difusão do oxigênio gasoso, e quando isto ocorre, a velocidade de reação é linear e reflete que reações na interface é a etapa controladora.

As reações na interface dão-se em diversas etapas como por exemplo, adsorção do oxigênio, dissolução do oxigênio, nucleação do óxido, etc.. Quando a reação global é controlada na interface, uma das etapas acima pode ser mais lenta e, portanto, controladora da reação. Em geral, as reações de interface mostram uma grande dependência com a pressão de oxigênio. O conhecimento desta dependência pode colaborar para a identificação da etapa mais lenta do processo global. Quando a pressão de oxigênio é reduzida, a constante de velocidade linear pode ser proporcional a pressão de oxigênio ( $K \propto P_{O_2}$ ).

Em pressões de oxigênio mais elevadas, esta pode existir proporcionalidade com a raiz quadrada da pressão de oxigênio [ $K_L \propto (P_{O_2})^{1/2}$ ].

No primeiro caso, a etapa mais lenta é a adsorção de oxigênio e no segundo é a dissolução de oxigênio.

Para o segundo caso, EHRLICH (54) propôs um modelo admitindo que a adsorção física das moléculas de oxigênio e a adsorção química dos átomos de oxigênio se dão em equilíbrio, e a dissolução de oxigênio adsorvido quimicamente ocorre irreversivelmente, sendo esta etapa a mais lenta.



A partir de (1), (2) e (3), a velocidade de oxidação linear é:

$$V_L = \frac{K_3 (K_1 K_2)^{1/2} (P_{O_2})^{1/2}}{1 + (K_1 K_2)^{1/2} (P_{O_2})^{1/2}}$$

Em alta pressão de oxigênio:  $(K_1 K_2)^{1/2} (P_{O_2})^{1/2} \gg 1$

portanto,  $V_L \approx K_3$  (2). (2)

Em baixa pressão de oxigênio:  $(K_1 K_2)^{1/2} (P_{O_2})^{1/2} \ll 1$

portanto,  $V_L \approx (P_{O_2})^{1/2}$  (3).