



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/03.20.17.27-TDI

**ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DO NIÓBIO
SUBMETIDO À IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR
IMERSÃO EM PLASMA DE NITROGÊNIO EM ALTA
TEMPERATURA**

Lilian Hoshida

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Rogério de Moraes Oliveira, aprovada em 22 de março de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3SUF22L>>

INPE
São José dos Campos
2019

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Membros:

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Cauê Silva Fróes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/03.20.17.27-TDI

**ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DO NIÓBIO
SUBMETIDO À IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR
IMERSÃO EM PLASMA DE NITROGÊNIO EM ALTA
TEMPERATURA**

Lilian Hoshida

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Rogério de Moraes Oliveira, aprovada em 22 de março de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3SUF22L>>

INPE
São José dos Campos
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Hoshida, Lilian.

H792a Análise da resistência à oxidação do nióbio submetido à implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio em alta temperatura / Lilian Hoshida. – São José dos Campos : INPE, 2019.

xxvi + 111 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/03.20.17.27-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2019.

Orientador : Dr. Rogério de Moraes Oliveira.

1. Nióbio. 2. Implantação iônica por imersão em plasma. 3. Alta temperatura. 4. Técnicas de caracterização. 5. Nitreto de nióbio. I.Título.

CDU 620.17



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Lilian Hoshida**

Título: "ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DO NÍOBIO SUBMETIDO À IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE NITROGÊNIO EM ALTA TEMPERATURA"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Doutor(a)** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Rogério de Moraes Oliveira

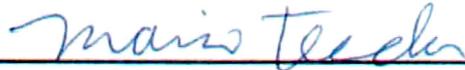


Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

() **Participação por Video - Conferência**

Aprovado () **Reprovado**

Dr. Mario Ueda

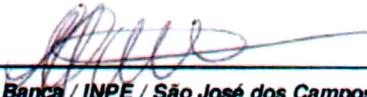


Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

() **Participação por Video - Conferência**

Aprovado () **Reprovado**

Dra. Carina Barros Mello



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

() **Participação por Video - Conferência**

Aprovado () **Reprovado**

Dra. Aline Capella de Oliveira

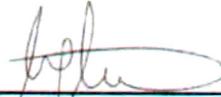


Convidado(a) / UNIFESP / São José dos Campos - SP

() **Participação por Video - Conferência**

Aprovado () **Reprovado**

Dra. Maria Margareth da Silva



Convidado(a) / ITA / São José dos Campos - SP

() **Participação por Video - Conferência**

Aprovado () **Reprovado**

Este trabalho foi aprovado por:

() **maioria simples**

unanimidade

São José dos Campos, 22 de março de 2019

“Grandes realizações não são feitas por impulso, mas por uma soma de pequenas realizações”.

Vincent Van Gogh

A todos que contribuíram para realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Dr. Rogério de Moraes Oliveira, pelo incentivo, contribuição no desenvolvimento e conclusão desta tese.

Ao Dr. Mario Ueda pela confiança depositada em mim.

À Dra. Aline Capella pelas medidas de termogravimetria e disponibilidade para me auxiliar no uso do equipamento.

Ao Dr. Luc Pichon pelas medidas de GDOES e ao Dr. András Tóth pelas medidas de XPS.

Ao LIT pela utilização da micro balança e à Renata Capucho por estar sempre disponível para realização das medidas.

Ao Dr. Gelson B. Souza da UEPG pelas medidas de nanoindentação.

Ao IEAv pela disponibilidade de realização de medidas de microindentação.

Ao LNNano pelas medidas adicionais de XPS.

À Dra. Nazir pelo auxílio na interpretação dos resultados de XPS.

Ao meu amigo Dr. Michel Felipe Lima de Araújo por me ajudar com as medidas de MEV, Perfilometria e por ser meu companheiro de almoço.

À minha amiga Dra. Graziela Savonov por me ajudar com as medidas de corrosão e pelas proveitosas conversas.

Ao pessoal da mecânica pela usinagem das amostras.

Aos colegas e pesquisadores do LABAP e LABAS.

Ao INPE pela estrutura e o apoio técnico.

À CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

À CBMM pela doação do nióbio.

Às minhas amigas das diversas terapias que fiz neste período.

À minha mãe e a meu esposo por cuidarem de mim quando mais precisei. Não permitindo que desistisse nunca e concluísse mais esta etapa da minha vida.

Muito Obrigada!

RESUMO

O nióbio é um metal refratário que pode ser empregado em uma grande variedade de aplicações tecnológicas, tais como em componentes de reatores nucleares, foguetes, mísseis, engenharia de sistemas espaciais, dentre outras. Na maioria dos casos, entretanto, ele é utilizado como elemento de liga, uma vez que sofre forte oxidação em contato com o ar em temperaturas acima de 400 °C, limitando assim o leque de aplicações envolvendo o metal puro. Uma das alternativas para preservar as destacadas propriedades do nióbio e mitigar os efeitos deletérios quanto a resistência à oxidação é promover a formação de nitretos de nióbio na superfície do metal, aproveitando uma mistura atrativa de propriedades físicas e mecânicas próprias dos nitretos dos metais de transição, como é o caso do NbN. Neste trabalho, íons de nitrogênio foram implantados em amostras de nióbio via método de implantação iônica por imersão em plasma em alta temperatura (3IP-AT), que propiciou a formação de espessas camadas modificadas devido à facilitação do processo de difusão ao se realizar a implantação iônica com o substrato aquecido. De fato, análise de amostras via espectroscopia de emissão ótica em descarga luminescente (GDOES) revelou a presença de nitrogênio até cerca de 5 µm em profundidade. Difratogramas de raios-x evidenciaram a presença de fases de nitretos, e óxidos de nióbio. Investigação sobre a evolução na formação das ligações do nitrogênio com o nióbio foi realizada via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS), confirmando a formação de nitretos de nióbio. Medidas de nanoindentação realizadas após o tratamento da superfície indicaram aumento de até nove vezes na dureza superficial. A resistência ao desgaste, avaliada por medidas de esfera sobre disco, foi aumentada em aproximadamente três ordens de grandeza. A resistência à corrosão foi avaliada pela técnica de polarização potenciodinâmica, tendo sofrido degradação em relação ao metal sem tratamento. A oxidação para a amostra tratada teve início mais tarde, com deslocamento em temperatura de cerca de 130 °C, segundo análise termogravimétrica. O processo de 3IP-AT também foi efetivo para o propósito de aumentar a resistência à oxidação do nióbio, ao mesmo tempo em que conferiu ao metal melhores propriedades mecânicas e tribológicas.

Palavras-chave: Nióbio. Implantação iônica por imersão em plasma. Alta temperatura. Técnicas de caracterização. Nitreto de nióbio. Oxidação.

ANALYSIS OF OXIDATION RESISTANCE OF NIOBIUM TREATED BY HIGH TEMPERATURE NITROGEN PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION

ABSTRACT

Niobium is a refractory metal that can be used in a wide variety of technological applications, such as components of nuclear reactors, rockets, missiles, space systems engineering, among others. In most cases, however, it is used as an alloying element, since it undergoes strong oxidation in contact with air at temperatures above 400 ° C, thus limiting the range of applications involving the pure metal. One of the alternatives to preserve the outstanding properties of niobium and to mitigate the deleterious effects of oxidation is to promote the formation of niobium nitrides on the metal surface, taking advantage of an attractive mixture of physical and mechanical properties of the transition metal nitrides, as is the case of NbN. In this work, nitrogen ions were implanted into the surface of niobium samples via High Temperature Plasma Immersion Ion Implantation (HT-PIII), which allowed the formation of thick modified layers due to the facilitation of the diffusion process by performing ion implantation in the heated substrate. Analysis of the samples using glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) revealed the presence of nitrogen up to about 5 μm in depth. X-ray diffraction revealed the presence of niobium nitride and niobium oxide phases. Detailed investigation on the evolution of the formation of chemical bonds between nitrogen and niobium was performed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), evidencing the formation of niobium nitrides. The evaluation of surface hardness after treatment was carried out via nanoindentation, indicating a ninefold increase. Wear resistance, which was evaluated by ball-on-disk method, increased in approximately three orders of magnitude. The corrosion resistance was evaluated by the potentiodynamic polarization technique, indicating degradation in comparison with the untreated metal. The temperature of which oxidation becomes measurable by thermogravimetric analysis for treated niobium is about 130 °C higher in comparison with the threshold measured for the untreated counterpart. Besides the oxidation resistance, HT-PIII was also effective to increase mechanical and tribological properties of niobium.

Keywords: Niobium. Plasma Immersion Ion Implantation. High Temperature. Characterization Techniques. Niobium Nitride, Oxidation.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Diagrama de fases Nb-N.....	8
Figura 2.2 – Estrutura cristalina das fases no sistema nióbio - nitrogênio	10
Figura 2.3 – Energia livre de Gibbs em função da Temperatura para os compostos: (a) NbC e Nb ₂ C (b) Nb ₂ N e NbN; (c) NbO, NbO ₂ e Nb ₂ O ₅	15
Figura 2.4 – Esquematisações das difusões catiônica (a) e aniônica (b).....	19
Figura 2.5 – Curvas genéricas de oxidação	22
Figura 2.6 – Esquema da estrutura do óxido e a taxa de Pilling-Bedworth.....	25
Figura 2.7 – Ilustração esquemática dos diferentes estados de oxidação do nióbio	26
Figura 2.8 – Diagrama de fases do nióbio-oxigênio	28
Figura 2.9 – Interface do programa TRIM	30
Figura 2.10 – Janela de simulação	31
Figura 3.1 – Esquema do sistema 3IP-AT	34
Figura 3.2 – Esquema do sistema esfera sobre disco	37
Figura 3.3 – Representação esquemática do perfil da superfície durante e após a indentação com uma ponta Berkovich	38
Figura 3.4 – Desenho esquemático da célula eletroquímica.....	41
Figura 3.5 – Representação esquemática dos componentes do MEV.....	43
Figura 3.6 – Princípio do GDOES	45
Figura 3.7 – Representação esquemática do espectrômetro.....	46
Figura 3.8 – Desenho esquemático do Funcionamento do XPS.....	48
Figura 3.9 – Ilustração de análise de termogravimetria isotérmica	53
Figura 3.10 – Comparação de curvas de TG e DTG para reações sobrepostas.....	56
Figura 3.11 – Desenho esquemático do equipamento de TGA.....	57
Figura 4.1 – Difratoograma evidenciando os picos característicos do nióbio para amostra sem tratamento e de nitretos de nióbio e oxinitreto para amostra implantada com nitrogênio via 3IP-AT	59

Figura 4.2 – Análise quantitativa por XPS antes e depois do <i>sputtering</i> por argônio revelando a variação dos elementos encontrados na superfície do Nb tratado.....	61
Figura 4.3 – Espectro XPS da amostra tratada por 3IP-AT com detecção de: a) O 1s, b) N 1s, c) C 1s e d) Nb 3d e as respectivas deconvoluções destes picos	62
Figura 4.4 – Evolução dos espectros característicos dos fotoelétrons característicos do <i>sputtering</i> de Ar. O espectro inferior é da amostra sem <i>sputtering</i> . Espectros superiores são com <i>sputtering</i> de 30, 60 e 120 minutos.....	63
Figura 4.5 – Espectros XPS durante <i>sputtering</i> de Ar para os picos C 1s e suas respectivas deconvoluções.....	64
Figura 4.6 – Espectro XPS durante <i>sputtering</i> de Ar para o pico Nb 3d e suas respectivas deconvoluções	65
Figura 4.7 – Evolução dos vários estados químicos do Nb durante o <i>sputtering</i> de Ar.....	66
Figura 4.8 – Perfil de concentração dos elementos.....	67
Figura 4.9 – Difratoograma de amostras: sem tratamento, sem tratamento e aquecida e tratada e aquecida.....	68
Figura 4.10 – Seção transversal das amostras de nióbio aquecidas em 450 °C no forno por 1 hora (a) sem tratamento (b) tratada.....	69
Figura 4.11 – Análise de TGA de uma amostra sem tratamento, amostra revestida com silício e de uma amostra tratada.....	70
Figura 4.12 – Análise DTG de uma amostra sem tratamento e de uma amostra tratada.....	72
Figura 4.13 – Ganho de massa por tempo das amostras sem tratamento e tratada e aquecidas em atmosfera oxidante a 600 °C	73
Figura 4.14 – Fotografia das amostras sem tratamento oxidadas na mufla.....	74
Figura 4.15 – Amostras sem tratamento aquecidas na mufla.....	75
Figura 4.16 – Imagens das amostras oxidadas na mufla com aumento de 3000 x (lado esquerdo) e de 15000 x (lado direito).....	77
Figura 4.17 – Espectro da amostra sem tratamento oxidada por 4 horas. Energia de análise 5 keV	80

Figura 4.18 – Espectro da amostra oxidada por 4 horas. Energia de análise 30 keV.....	81
Figura 4.19 – Diagrama de fases Nióbio – Oxigênio, evidenciando as porcentagens em peso de oxigênio para a obtenção dos óxidos NbO ₂ e Nb ₂ O ₅	82
Figura 4.20 – Quantificação em peso de uma amostra tratada.....	84
Figura 4.21 – Quantificação em porcentagem atômica de uma amostra tratada.....	84
Figura 4.22 – Diagrama de fases Nb – N.....	85
Figura 4.23 – Medidas de coeficiente de atrito para amostra sem tratamento e amostra tratada.....	86
Figura 4.24 – Medida de coeficiente de atrito para amostra tratada	88
Figura 4.25 – Trilhas de desgaste para amostra sem e com tratamento	89
Figura 4.26 – Rugosidade das amostras a) não tratada e b) tratada.....	90
Figura 4.27 – Micrografia para amostra a) sem e b) com tratamento	91
Figura 4.28 – Gráfico de nanoindentação de uma amostra tratada e uma não tratada.....	92
Figura 4.29 – Curva de polarização para amostra sem e com tratamento.....	93
Figura 4.30 – Micrografias de amostra: a) sem tratamento e b) tratada após corrosão	95
Figura 4.31 – Micrografia micro ataque de amostra tratada.....	95
Figura 4.32 – Micrografia de macro ataque	96

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 – Valores de ΔG (kJ/mol) em função da temperatura para os nitretos e óxidos de nióbio	13
Tabela 2.2 – Valores de ΔG (kJ/mol) em função da temperatura para os carbetos de nióbio.....	14
Tabela 3.1 – Alguns métodos térmicos, propriedades medidas e aplicações..	52
Tabela 4.1 – Especificação do número das Fichas JCPDS utilizadas para identificação dos picos de nióbio, dos nitretos, dos óxidos e do oxinitreto de nióbio	60
Tabela 4.2 – Variação da massa das amostras sem tratamento retiradas a cada uma hora de aquecimento em 520 °C	76
Tabela 4.3 – Composição química (% peso) obtida por análise EDS, de amostras de nióbio sem tratamento, aquecidas a 520 °C por 3 e 4 horas	79
Tabela 4.4 – Variação da massa de uma amostra tratada e uma sem tratamento após aquecimento de 3 horas	83
Tabela 4.5 – Parâmetros eletroquímicos para as amostras sem tratamento e tratada.....	94

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3IP-AT	Implantação Iônica por Imersão em Plasma em Alta Temperatura
LAP	Laboratório Associado de Plasmas
DRX	Difratometria de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X.
TGA	Análise Termogravimétrica / Termogravimetria
GDOES	Espectroscopia de Emissão Óptica em Descarga Luminescente
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
CVD	Deposição química em fase vapor
DBTT	Temperatura de transição dúctil-frágil
PVD	Deposição física a vapor
NbN	Nitreto de nióbio
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter
TRIM	Transport of Ions in Matter
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEV - FEG	MEV com fonte de emissão de campo
ES	Elétrons Secundários
ERE	Elétrons Retroespalhados
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de raios-X
CCD	Detector de estado sólido
DTG	Termogravimetria Derivada

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG	Energia livre de Gibbs (kcal/mol)
ΔH	Varição da Entalpia (kcal/mol)
T	Temperatura absoluta (K)
ΔS	Varição da Entropia (cal/K mol)
G_2	Energia livre de Gibbs final
G_1	Energia livre de Gibbs inicial
R	Constante termodinâmica dos gases perfeitos
K	Constante de equilíbrio (K)
λ	Comprimento de onda do feixe incidente
d	Distância entre os planos cristalino
θ	Ângulo de incidência do feixe de raios-X
h, k, l	Índices de Miller dos planos cristalinos
a, c	Parâmetros de rede das estruturas cristalinas
Fa	Força de atrito
μ	Coefficiente de atrito
W	Tungstênio
Mo	Molibdênio
V	Vanádio
Ta	Tântalo
Zr	Zircônio
Hf	Háfnio
Ti	Titânio
Cu	Cobre
Fe	Ferro
Ni	Níquel
Cr	Cromo
Co	Cobalto

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1	INTRODUÇÃO 1
1.1.	Objetivo 2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 4
2.1.	Nióbio..... 4
2.2.	Sistema Nb – N 7
2.3.	Fundamentos termodinâmicos aplicados à formação do nitreto de níobio 10
2.4.	Oxidação 16
2.5.	Considerações termodinâmicas em reações de oxidação 17
2.6.	Cinética de oxidação 18
2.7.	Equações de oxidação 22
2.8.	Oxidação do níobio 24
2.9.	O óxido de níobio 26
2.10.	Descrição do tratamento de implantação iônica por imersão em plasma 29
3	MATERIAIS E MÉTODOS 32
3.1.	Preparação das amostras – lixamento e polimento 32
3.2.	Técnicas de caracterizações..... 34
3.2.1.	Difratometria de Raios-X (DRX) 34
3.2.2.	Ensaio de tribologia 36
3.2.2.1.	Coeficiente de atrito 36
3.2.2.2.	Desgaste 37
3.2.3.	Nanodureza..... 38
3.2.4.	Polarização potenciodinâmica..... 40
3.2.5.	Ataque químico – micro e macro ataque..... 42
3.2.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV - FEG)..... 42
3.2.7.	Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (<i>Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy</i> – GDOES) 44
3.2.8.	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)..... 47
3.2.9.	Análise térmica..... 51

3.2.9.1.	Termogravimetria.....	52
3.2.9.2.	Termogravimetria Derivada (DTG).....	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1.	Identificação de fases de nitretos e óxidos de nióbio por DRX	58
4.2.	Identificação dos elementos químicos por XPS	60
4.3.	Análise do perfil de profundidade via GDOES	66
4.4.	Avaliação da resistência à oxidação	68
4.4.1.	Análise termogravimétrica.....	70
4.4.2.	Análise da oxidação na mufla	74
4.5.	Analises tribológicas e mecânicas	86
4.6.	Resistência à corrosão.....	93
5	CONCLUSÃO	97
6	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	100
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
	APÊNDICE A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	110

1 INTRODUÇÃO

O Brasil retém 98% das reservas mundiais de nióbio, concentradas principalmente nos Estados de Minas Gerais, Amazonas e Goiás (PEREIRA, 2012). Trata-se de um metal refratário com destacadas propriedades físicas e químicas, como: alto ponto de fusão (2468 °C), alta condutividade elétrica ($6,7 \times 10^6$ S/m), boa resistência à corrosão em meios ácidos, alta dureza Vickers (1320 MPa), maleabilidade e a menor densidade (8,57 g/cm³) dentre os metais refratários (HANDBOOK, 1992). Deste modo, este metal vem sendo utilizado em diversas aplicações tecnológicas. A principal delas é como elemento de liga nos aços utilizados nos setores automotivo, aeroespacial, ferroviário, na construção civil, em oleodutos, gasodutos e turbinas eólicas (CBMM, 2017). Encontra também aplicação na fabricação de lentes ópticas, em catalisadores químicos (LOPES; MENDONÇA, et al, 2015), em capacitores para circuitos eletrônicos, tomógrafos de ressonância magnética (ALVES; COUTINHO, 2015), assim como em aceleradores de partículas, cavidades ressonantes (KNEISEL; CIOVATI, et al, 2015), bobinas magnéticas supercondutoras (ALVES; COUTINHO, 2015) dentre outros.

Muito embora seja ampla a gama de aplicações para o nióbio, o metal puro sofre forte oxidação quando exposto a elevadas temperaturas em meios onde há presença de oxigênio (BORCZ, 2010), tornando-o frágil e quebradiço. Uma das opções para minorar este problema é através da formação de ligas. Entretanto, a adição de elementos de liga acaba por interferir nas propriedades do nióbio puro, acarretando na degradação de algumas delas, a depender dos tipos de adição utilizados. Outra alternativa possível é a utilização de processos de recobrimento de superfícies. Todavia, eles estão sujeitos a problemas inerentes a tais métodos, como a possibilidade de delaminação dos filmes depositados e à limitação em tratar substratos com geometrias complexas.

Com o objetivo de contornar as limitações impostas pelos métodos de recobrimento de superfície e de preservar as excelentes propriedades do nióbio puro, evitando o uso de ligas em algumas situações, optou-se neste trabalho por produzir uma camada superficial enriquecida com nitreto de

nióbio, através do método de implantação iônica por imersão em plasma em alta temperatura.

Tal investida tem por meta abrir possibilidade para o uso do nióbio puro em algumas situações específicas, principalmente aquelas que envolvam o desenvolvimento de tecnologias de ponta em transdutores, como explorado pelo grupo de detecção de ondas gravitacionais do INPE (LICCARDO; FRANÇA, et al, 2016).

O nitreto de nióbio aparece como alternativa conveniente frente ao nióbio puro, em muitas aplicações, devido sua baixa densidade ($8,24 \text{ g/cm}^3$), alto ponto de fusão ($2400 \text{ }^\circ\text{C}$), alto coeficiente de expansão térmica ($10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$), baixa resistividade elétrica ($58 \text{ } \mu\Omega / \text{cm}$), além da dureza Vickers de $13,3 \text{ GPa}$, módulo de elasticidade de 493 GPa e maior resistência à oxidação em comparação com o metal puro (OLIVEIRA; OLIVEIRA, et al, 2013).

A implantação iônica por imersão em plasma é uma técnica bastante consolidada para modificações de superfície de materiais, que consiste, basicamente, no bombardeamento de um material sólido por espécies iônicas de alta energia. O tratamento tem por objetivo alterar as propriedades de superfície dos substratos tratados, mantendo as propriedades do volume do material. Esta técnica tem como vantagem inerente a possibilidade de tratar componentes com geometrias complexas, sem a necessidade de manipulação deles em vácuo. Também vale ressaltar que, neste caso, não há produção de filmes, o que evita possíveis problemas de delaminação (OLIVEIRA; OLIVEIRA, et al, 2013), mesmo se o material for submetido a condições extremas.

1.1. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo obter camada modificada na superfície do metal, rica em nitretos de nióbio, obtida por meio da técnica de implantação iônica por imersão em plasma em alta temperatura (3IP – AT) e caracterizar

essa camada quanto às propriedades mecânicas, tribológicas e de resistência à oxidação.

Objetivos específicos são:

- ✓ obter camadas espessas de nitreto de nióbio por 3IP – AT sobre o nióbio puro;
- ✓ avaliar quanto à morfologia e à microestrutura;
- ✓ avaliar quanto ao coeficiente de atrito e à resistência ao desgaste;
- ✓ avaliar quanto à dureza;
- ✓ avaliar quanto à resistência à corrosão e à oxidação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordadas considerações gerais sobre o nióbio, suas propriedades e aplicações, buscando-se destacar também as restrições para seu uso de forma mais ampla. Neste contexto, o principal problema descrito será com relação à oxidação que o metal sofre quando submetido a temperaturas relativamente elevadas em atmosfera contendo oxigênio. Assim, parte deste capítulo descreverá também o processo de oxidação do nióbio, os óxidos formados e algumas considerações a respeito da termodinâmica das reações de oxidação. Uma segunda abordagem será usada para tratar do método proposto nesta Tese para mitigar o efeito prejudicial do oxigênio através da formação de camadas contendo nitretos de nióbio na superfície do metal, atuando como uma camada protetora. Particularmente, serão descritos o processo de implantação iônica por imersão em plasma em alta temperatura, características e propriedades dos nitretos de nióbio e fundamentos da termodinâmica aplicados à formação destes nitretos.

2.1. Nióbio

O nióbio foi descoberto por Charles Hatchett na Inglaterra em 1801, quando examinava uma amostra de rocha que foi enviada pelos Estados Unidos para o Museu Britânico. Apesar de alguns nomearem o elemento como *columbium*, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) adotou o nome de nióbio, em homenagem a deusa Niobe, filha do Rei Tântalo da mitologia grega (PEREIRA, 2012). É um metal prateado, brilhante, com estrutura cúbica de corpo centrado. Quando puro é macio e dúctil, no entanto, impurezas alteram essas propriedades (LOPES; MENDONÇA, et al, 2015).

É o elemento menos eletropositivo da família 5B da tabela periódica, sendo classificado, portanto, como metal de transição. É também um metal refratário. De fato, seu elétron extra na subcamada *d* aumenta fortemente a ligação metal-metal resultando em um alto ponto de fusão (2477 °C) e

ebulição (4744 °C), características dos metais refratários. Apresenta todos os estados de oxidação, de +5 à -1, sendo o estado +5 o mais estável dentre eles (LOPES; MENDONÇA, et al, 2015).

A primeira informação sobre o uso do nióbio teve origem no ano de 1925, quando foi usado para substituir o tungstênio na produção de aço ferramenta. No início da década de 30, o nióbio começou a ser usado na prevenção da corrosão intergranular de aços inoxidáveis (CBMM, 2017). Na década de 1950, com o início da corrida espacial, houve um aumento significativo de interesse no nióbio, principalmente devido ao fato dele ser o metal refratário de menor densidade. Ligas contendo nióbio foram criadas para uso nas indústrias aeroespacial e nuclear, tais como: NbTi, NbZr, NbTaZr e NbHfTi, para fins que envolvam supercondutividade (CBMM, 2017). Equipamentos de ressonância magnética para diagnósticos médicos usam ímãs supercondutores feitos com liga NbTi Superligas aeronáuticas também usam o nióbio, sendo a mais importante a Inconel 718, que foi introduzida em 1966. Desde então, essa liga vem sendo utilizada em aeronaves e turbinas estacionárias (CBMM, 2017). A aplicação mais difundida do nióbio é como elemento de liga, para conferir melhoria nas propriedades em propriedades dos aços, especialmente nos aços de alta resistência e baixa liga, utilizados na fabricação de automóveis e tubulações para transmissão de gás em alta pressão (CBMM, 2017). O nióbio puro mantém uma combinação peculiar de propriedades químicas, mecânicas e físicas. É dúctil e resistente, apresenta boa resistência à corrosão, alto ponto de fusão, 2477 °C, alta condutividade térmica, 53,7 W/(m °C) e alto coeficiente de expansão térmica, $7,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (GRAHAM; SUTHERLIN, et al, 2001). Adicionalmente, apresenta a menor densidade dentre os metais refratários, 8,57 g/cm³, e baixa temperatura de transição dúctil-frágil, em torno de -125 °C (HANDBOOK, 1992). Todavia, em geral, o nióbio é utilizado como material base para formação de ligas metálicas. Com exceção dos casos em que a aplicação depende somente das propriedades físicas ou químicas, o uso das ligas é preponderante. O principal problema reside na sua pobre resistência à oxidação em temperaturas elevadas (HANDBOOK,

1992), uma vez que o oxigênio se difunde livremente através do metal neste caso, causando fragilização (HANDBOOK, 1992).

A união do nióbio com outros elementos é um procedimento comumente utilizado para melhorar sua resistência contra a oxidação, pela adição de solução sólida substitucional (Mo, W, V, Ta), elementos reativos (Zr, Hf, Ti) ou carbetos e nitretos intersticiais (BEGLEY, 1994). Porém, para aplicações em altas temperaturas a maioria destes elementos causa alguma degradação nas propriedades do nióbio. A temperatura de transição dúctil-frágil pode sofrer elevação substancial com a inserção de solutos (BEGLEY, 1994). Este é o caso do Mo e W, muito embora ambos sejam efetivos para elevação da dureza. Por outro lado, adições de Ti geram ligas dúcteis, mas a um custo da redução da dureza. O vanádio é conhecido por degradar fortemente o comportamento em fluência e, assim como o Ti, leva a uma severa redução do ponto de fusão (GRIGOROVICH; SHEFTEL, 1982). O aumento da densidade da liga é outra desvantagem causada pela adição de elementos, em todos os casos. Por consequência, uma alternativa para mitigar a pobre resistência à oxidação do nióbio em alta temperatura reside nos processos de deposição de filmes.

Processos de revestimentos baseados em deposição química em fase vapor (CVD) e cementação em caixa proporcionam um aumento na temperatura de transição dúctil-frágil (DBTT) e uma piora nas propriedades mecânicas. Mesmo para os revestimentos baseados na deposição física a vapor (PVD) peças com geometrias complexas não podem ser tratadas devido aos requisitos inerentes a tais processos. Outra questão a ser levantada é relacionada com a aderência do filme depositado, que deve ser extremamente alta quando o material é utilizado em ambientes agressivos, como em setores aeroespaciais (OLIVEIRA; HOSHIDA, et al, 2017).

Em seu estado puro, o nióbio oxida-se rapidamente em contato com o ar em atmosferas oxidantes acima de 400 °C, mas, quando ligado ao nitrogênio, formando nitretos, ocorrem grandes melhorias nas suas propriedades mecânicas e na resistência à oxidação em altas temperaturas (HANDBOOK, 1992). Uma alternativa para mitigar este problema consiste na formação do

nitreto de nióbio, cuja oxidação inicia-se em temperaturas a partir de 800 °C. (TOTH, 1971), o que justifica o grande interesse na sua obtenção.

2.2. Sistema Nb – N

Os nitretos de metais de transição exibem uma atraente mistura de propriedades físicas e químicas, que os tornam fortes candidatos para várias aplicações tecnológicas. Em particular, os nitretos de nióbio (Nb_xN_y) são materiais muito interessantes devido à alta dureza, alta resistência ao desgaste, alto ponto de fusão, boa estabilidade química em alta temperatura e propriedades supercondutoras (MA; DU, et al, 2005).

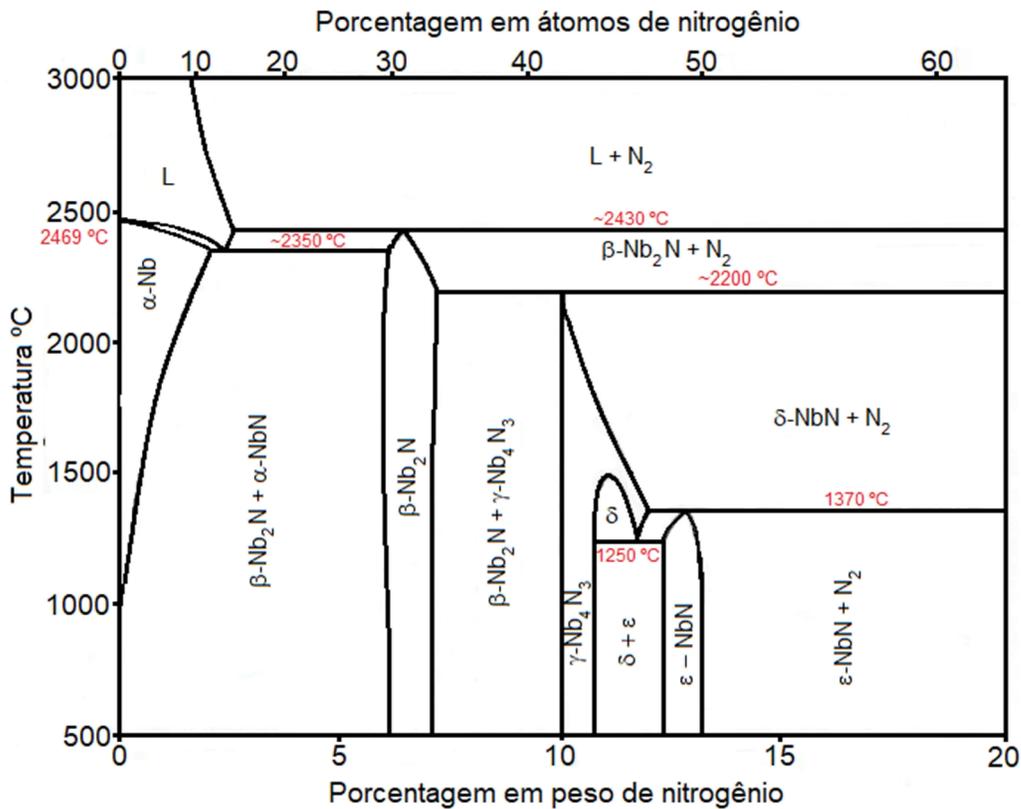
O sistema Nb-N apresenta diversas fases do nitreto de nióbio que foram citadas por alguns pesquisadores (MIKI; YAMASAKI, et al, 1992), (MUSENICH, 1994) em seus trabalhos:

- ✓ α , solução sólida de Nb-N, estrutura cúbica de corpo centrado;
- ✓ β - Nb_2N_x , estrutura hexagonal simples;
- ✓ γ - NbN_x , (Nb_4N_3), estrutura tetragonal;
- ✓ δ - NbN_x , estrutura cúbica de face centrada;
- ✓ ε - NbN_x , estrutura hexagonal simples.
- ✓ δ' - NbN_x , estrutura hexagonal simples, metaestável.

A Figura 2.1 apresenta o diagrama de fases binário do sistema nióbio - nitrogênio onde é possível identificar as distintas fases formadas no nióbio com a variação da porcentagem atômica do nitrogênio e da temperatura. Além disso, com a utilização do diagrama de fases é possível identificar as temperaturas de mudança de fase, onde as mais importantes são as cinco temperaturas de transformações isotérmicas (1250°C, 1370°C, 2200°C, 2350°C e 2430°C), além da temperatura de fusão do nióbio metálico (2469°C). Os processos de formação de nitretos de nióbio estão associados,

principalmente, a fatores como a temperatura, pressão e a concentração química de nitrogênio (BORCZ, 2010).

Figura 2.1 - Diagrama de fases Nb-N



Fonte: Adaptado de ASM Internacional (1992).

A fase cúbica δ -NbN pura e homogênea não pode existir em temperaturas baixas, pois ela sofre transição eutetóide para ϵ -NbN na temperatura de 1257°C, para concentração atômica de nitrogênio igual ou inferior a 50% em átomos, ou na temperatura de 1367 °C para teores de nitrogênio igual ou superior a 50%. Desta forma, a fase ϵ -NbN ou uma mistura das fases ϵ -NbN + δ -NbN poderia ser esperada para teores de 50% em átomos nas condições de equilíbrio (ZHITOMIRSKY, 1998).

Já na fase β -Nb₂N, que apresenta estrutura hexagonal simples, tipo Nb₂C, e densidade de 8,31 g/cm³, quando a pureza alcança valores iguais ou

superiores a 98,8%, ela apresenta cor e cristais característicos cinzentos ou negro-acinzentados. Possui relação estequiométrica da ordem de 33,33% N e 66,66% Nb em átomos (JARDIM, 2007) e faixa de composição, $x = N/Nb$ (em átomos), variando de 0,4 a 0,52 (MIKI, YAMASAKI e OGINO, 1992). É a fase mais estável do sistema Nb – N e apresenta estabilidade térmica de 2430 °C (HANDBOOK, 1992).

A fase γ -Nb₄N₃ apresenta estrutura tetragonal de corpo centrado e densidade de 8,43 g/cm³. Para 98,9% de pureza, apresenta cor dos cristais acinzentados. Possui relação estequiométrica da ordem de 42,86% N e 57,14% Nb em átomos (JARDIM, 2007) e faixa de composição $x = N/Nb$ (em átomos), variando de 0,75 a 0,80 (MIKI, YAMASAKI e OGINO, 1992). Esta fase é mais estável do que δ -NbN (cúbica) e ε -NbN (hexagonal) e apresenta estabilidade térmica de 2200 °C (HANDBOOK, 1992).

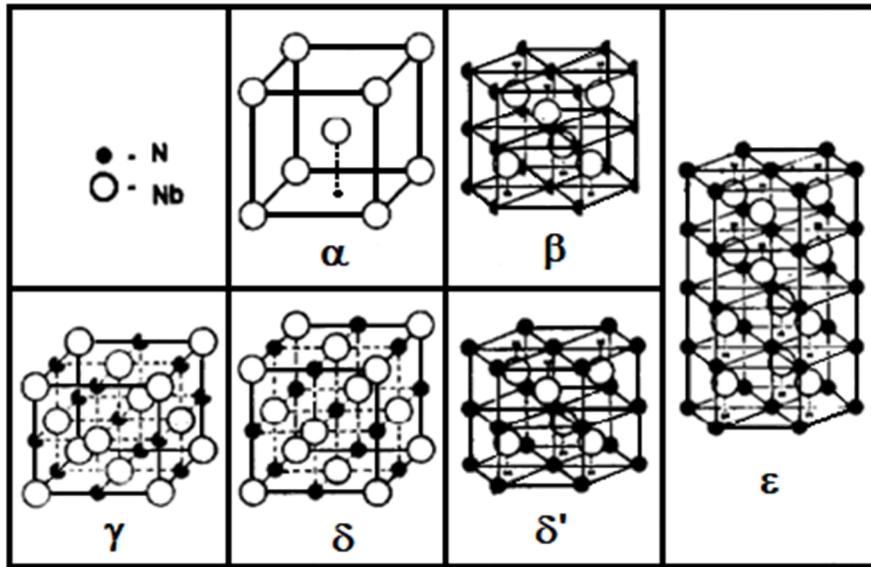
A fase δ -NbN apresenta estrutura cúbica tipo NaCl, com faixa de composição $x = N/Nb$ (em átomos) variando de 0,88 a 0,91 (MIKI, YAMASAKI e OGINO, 1992). Relação estequiométrica de 50% de N e 50% de Nb em átomos. Conforme citado anteriormente, esta fase pura e homogênea não pode existir em temperaturas baixas, pois, em equilíbrio, sofre decomposição para a fase ε -NbN em temperatura entre 1260 °C e 1370 °C, em função do teor de nitrogênio (ZHITOMIRSKY, 1998), (JARDIM, 2007). Apresenta estabilidade térmica em aproximadamente 2200 °C (HANDBOOK, 1992).

A fase ε -NbN apresenta estrutura hexagonal simples do tipo TiP e faixa de composição química $x = N/Nb$ (em átomos) igual a 1,00 (MIKI, YAMASAKI e OGINO, 1992). Para 99,0 % de pureza apresenta cor e cristais característicos cinzentos ou negros cinzentos e densidade de 8,47 g/cm³. Assim como a fase δ -NbN, possui relação estequiométrica de 50% de N e 50% de Nb em átomos. É a fase menos estável do sistema Nb-N e apresenta estabilidade térmica da ordem de 1370 °C (HANDBOOK, 1992).

Além das fases estáveis descritas acima, alguns estudos indicaram a possibilidade de existência de fases metaestáveis, tais como δ' -NbN (hexagonal), Nb₃N (tetragonal), Nb₁₀N₉ (hexagonal), Nb₅N₆ (hexagonal),

Nb_4N_5 (tetragonal de corpo centrado) (MIKI; YAMASAKI, et al, 1992), (JARDIM, 2007), (HANDBOOK, 1992). A estrutura cristalina das fases no sistema nióbio-nitrogênio é ilustrada na Figura 2.2 (BRAUER, 1960).

Figura 2.2 - Estrutura cristalina das fases no sistema nióbio - nitrogênio



Fonte: Adaptado de Brauer (1960).

2.3. Fundamentos termodinâmicos aplicados à formação do nitreto de nióbio

A termodinâmica é amplamente utilizada como a base dos cálculos matemáticos, os quais permitem prever as condições de ocorrência e eficiência de vários processos e reações, além de prever as condições de obtenção de materiais novos com propriedades pré-determinadas (POLIAKOV, 2004).

As reações químicas são sempre acompanhadas de transformações termodinâmicas e de variações nos estados dos elétrons em átomos e/ou nas moléculas das substâncias que reagem (POLIAKOV, 2004). As ligações químicas anteriores são quebradas e surgem novas ligações, assim, a

energia interna do sistema é sempre alterada (POLIAKOV, 2004) (CASTELLAN, 1986).

Para processos irreversíveis, a equação da Variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) pode ser escrita de acordo com a (2.1):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = G_2 - G_1 \quad (2.1)$$

onde: ΔG = variação da Energia Livre de Gibbs (kcal/mol), ΔH = variação da Entalpia (kcal/mol), T = Temperatura absoluta (K), ΔS = variação da Entropia (cal/kmol), G_2 = Energia Livre de Gibbs final e G_1 = Energia Livre de Gibbs inicial.

Para processos de formação de nitretos de nióbio o valor de ΔG deve apresentar variação negativa, ou seja, o valor de G_2 deve ser menor em relação a G_1 . Assim, quanto maior for a variação entre energia final e inicial, mais o processo se torna irreversível e mais estável será o composto formado, não permitindo que a reação volte para sua origem (POLIAKOV, 2004), (CASTELLAN, 1986).

A reação de formação do nitreto NbN, por exemplo, pode ser mostrada na (2.2):



Aplicando-se a (2.1) à reação mostrada na (2.2) para a formação do nitreto NbN, pode-se observar três condições (POLIAKOV, 2004), (CASTELLAN, 1986):

- ✓ Se $G_2 < G_1$: O valor de ΔG para a reação é negativo, implicando na diminuição da Energia de Gibbs à medida que a reação prossegue no sentido de formação da fase nitreto, ou seja, a reação é espontânea.
- ✓ Se $G_2 > G_1$: O valor de ΔG para a reação é positivo, implicando na elevação da Energia de Gibbs à medida que a reação prossegue no sentido de formação da fase nitreto, ou seja, a reação não é espontânea.

- ✓ Se $G_2 = G_1$: O valor de ΔG para a reação é zero, o que indica que a reação está em equilíbrio.

Na formação dos nitretos de nióbio via processo de 3IP em alta temperatura, deve-se considerar a participação de outros componentes além do nitrogênio, como por exemplo, o oxigênio residual na câmara de vácuo. Também, o carbono proveniente do processo de polimento da amostra e de partículas introduzidas na câmara pelo sistema de bombeamento de vácuo deve ser considerado. Há assim, a necessidade de se realizar uma análise mais detalhada da sequência de reações que podem ocorrer entre tais elementos com o nióbio. Neste caso, uma análise comparativa da Variação da Energia Livre de Gibbs para a série dos possíveis compostos a serem formados no sistema torna-se efetivamente uma importante ferramenta para vislumbrar qual fase tenderia a se formar preferencialmente em relação à outra (JARDIM, 2007).

A título de exemplo, neste estudo, considerando o sistema formado pelos possíveis componentes Nb, N, O e C, algumas das principais fases que poderiam ser formadas são: NbN, Nb₂N, NbO, NbO₂, Nb₂O₅, NbC e Nb₂C (BARIN, 1995).

A Tabela 2.1 mostra a energia livre de Gibbs em função da temperatura para a formação de alguns compostos de interesse para a pesquisa realizada nesta tese, e a Tabela 2.2 para a formação de carbetos.

Tabela 2.1 - Valores de ΔG (kJ/mol) em função da temperatura para os nitretos e óxidos de nióbio.

Temperatura (K)	NbN	Nb ₂ N	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅
300	-205.793	-220.102	-391.770	-738.851	-1765.031
500	-196.027	-199.976	-373.343	-701.803	-1676.213
700	-167.035	-180.203	-355.258	-665.601	-1589.290
900	-148.239	-160.750	-337.472	-630.307	-1504.084
1100	-129.840	-141.595	-319.944	-596.004	-1420.311
1300	-111.773	-122.695	-302.649	-563.252	-1337.721
1500	-93.996	-103.998	-285.571	-531.094	-1256.105
1700	-76.633	-85.470	-268.701	-499.377	-1175.294
1900	-59.938	-67.085	-252.030	-468.015	-1102.082
2100	-43.520	-48.825	-235.553	-436.945	-1035.506
2300	-27.332	-30.675	-222.740	-411.441	-970.496
2500	-14.845	-12.626	-214.350	-389.485	-906.868

Fonte: Barin (1995).

Como mostrado na Tabela 2.1, as variações negativas de ΔG para os óxidos de nióbio são maiores do que as dos nitretos na mesma temperatura. Chama atenção o valor bastante elevado de ΔG para a formação do pentóxido de nióbio, sendo esta, portanto, a fase preponderante dentre os óxidos de nióbio. A tabela indica que o nióbio tenderá a reagir fortemente com o oxigênio. É mandatório que se procure deixar sua concentração atômica bastante reduzida antes do início dos tratamentos de 3IP, para evitar assim a formação de camadas de óxidos durante os tratamentos. Assim, um bom condicionamento do sistema de vácuo é ponto bastante importante a ser considerado para evitar a formação de óxidos de Nb durante o processo de 3IP-AT.

Tabela 2.2 - Valores de ΔG (kJ/mol) em função da temperatura para os carbetos de nióbio.

Temperatura (K)	NbC	Nb₂C
300	-136.878	-185.637
500	-135.777	-183.072
700	-135.024	-180.984
900	-134.440	-179.163
1100	-133.943	-177.516
1300	-133.502	-176.000
1500	-133.103	-174.598
1700	-132.743	-173.302
1900	-	-
2100	-	-
2300	-	-
2500	-	-

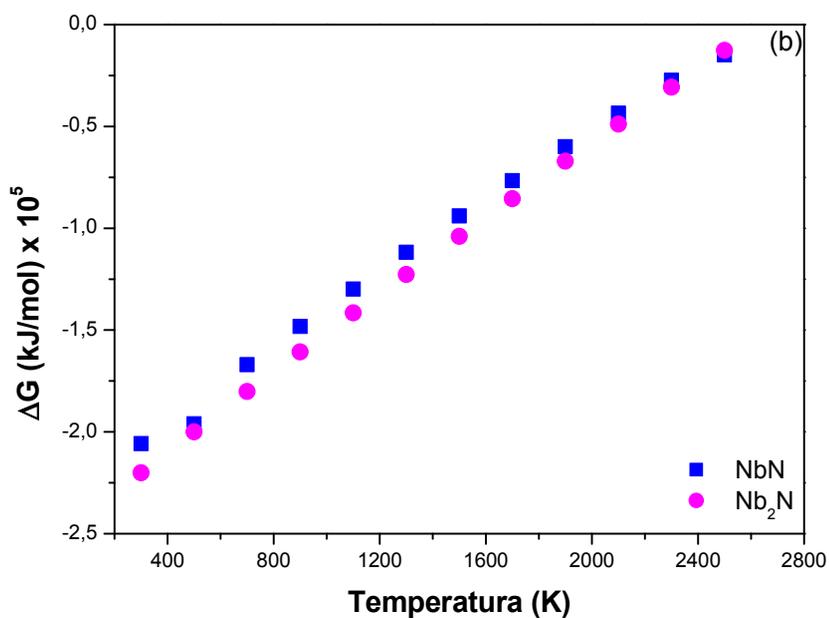
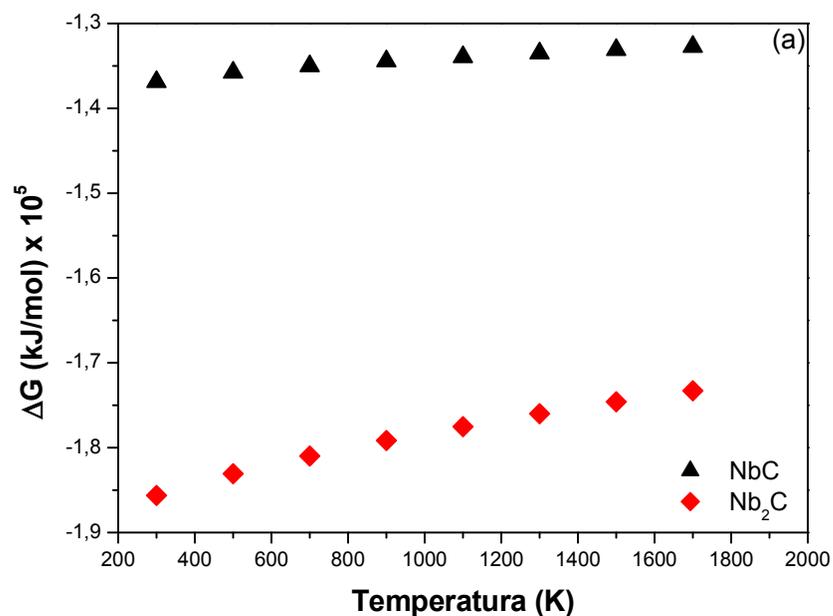
Fonte: Barin (1995).

Os gráficos mostrados na Figura 2.3 relacionam a variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para os carbetos, nitretos e para os óxidos de nióbio, ilustrando melhor os dados que constam nas Tabela 2.1 e Tabela 2.2

Observa-se na Figura 2.3 (b) que a reação de formação dos nitretos e dos óxidos (c) é mais favorável de ocorrer, pois a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é muito menor em baixas temperaturas. Entretanto, a elevação da temperatura é requerida nos tratamentos de implantação iônica de forma que se obtenha camada modificada relativamente espessa, com o auxílio do processo de difusão térmica. Definem-se assim, limites para o valor máximo de elevação da temperatura e a busca de um ponto ótimo deve levar em

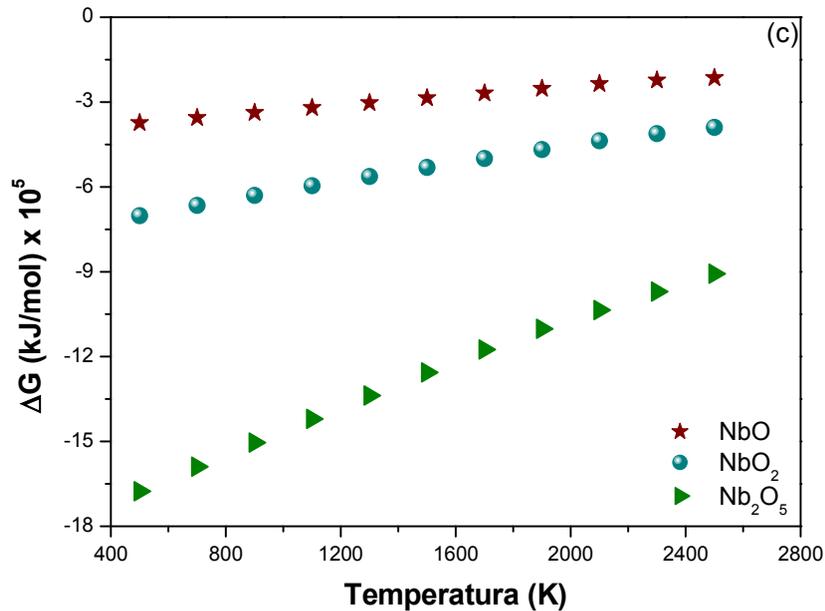
conta tanto o processo de difusão térmica quanto a formação da reação, ditada pela energia livre de Gibbs.

Figura 2.3 - Energia livre de Gibbs em função da Temperatura para os compostos: (a) NbC e Nb₂C (b) Nb₂N e NbN; (c) NbO, NbO₂ e Nb₂O₅.



continua

Figura 2.3 – Conclusão.



Fonte: Adaptado de Barin (1995).

A temperatura das amostras de nióbio tratadas via 3IP neste trabalho foi de cerca de 1250 °C, escolhida com base em vários trabalhos anteriores realizados pelo grupo de plasma do INPE (OLIVEIRA; OLIVEIRA, et al, 2013), (OLIVEIRA; HOSHIDA, et al, 2017).

A Figura 2.3 (b) mostra que a formação das fases de nitreto, Nb₂N (- 1,04 x 10⁵ kJ/mol) e NbN (- 9,40 x 10⁴ kJ/mol) é termodinamicamente favorável na temperatura de trabalho (aproximadamente 1500 K) utilizado neste estudo, na presença de nitrogênio.

2.4. Oxidação

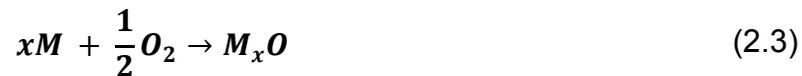
A maioria dos metais e ligas utilizadas industrialmente sofre oxidação quando exposto a agentes oxidantes, como por exemplo: oxigênio, enxofre, halogênios, dióxido de enxofre, gás sulfídrico e vapor de água. Esse

comportamento resulta do fato de as reações serem exotérmicas, ou seja, termodinamicamente viáveis em temperaturas elevadas, onde o decréscimo da energia livre é menor, a reação é mais favorecida cineticamente e a velocidade de oxidação é considerada maior (GENTIL, 2014). A adsorção de oxigênio e a difusão dele são os processos elementares que regem a oxidação na superfície do metal.

2.5. Considerações termodinâmicas em reações de oxidação

A tendência à oxidação de um metal é indicada pelo aumento da energia livre para a formação do óxido. Esta variação da energia livre ($\Delta G = G_{\text{Produtos}} - G_{\text{Reagentes}}$) é o potencial termodinâmico para a reação.

A equação genérica para a reação química de oxidação de um metal (M) ao óxido M_aO_b pode ser escrita de acordo com a (2.3)



A variação de energia livre padrão (ΔG^0) para a (2.3) e a constante de equilíbrio (K) estão relacionadas pela expressão:

$$\Delta G^0 = - R.T. \ln K \quad (2.4)$$

onde:

$$K = \frac{[a_{M_xO}]}{a_M^x (P_{O_2})^{1/2}} \quad (2.5)$$

sendo: ΔG^0 = variação da energia livre de Gibbs no estado padrão, T = temperatura de trabalho, R = constante termodinâmica dos gases perfeitos, a_{M_xO} e a_M = atividades do óxido e do metal respectivamente, P_{O_2} = pressão de oxigênio em condições de equilíbrio. Supondo que o óxido e o metal sejam puros, a variação de energia livre padrão será dada pela (2.6).

$$\Delta G^0 = -R.T.\ln (P_{O_2})^{1/2} \quad (2.6)$$

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 qual este metal está sujeito.

2.6. Cinética de oxidação

A cinética de oxidação do nióbio tem sido bastante estudada. Há uma boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais, mas as interpretações dos eventos físicos e da natureza das etapas são ainda discutidas (PASCHOAL, 1978).

Uma boa resistência à oxidação significa que a taxa de reação deve ser baixa nas condições de uso para prover uma vida útil mais longa para a estrutura metálica. Este nível de taxa de oxidação é alcançado pela formação de uma camada que age como barreira entre os reagentes (WALLWORK, 1976).

Uma ótima condição para a resistência à oxidação é obtida quando um óxido compacto se forma na superfície do metal. A taxa de oxidação passa a ser governada pela velocidade de difusão de cátions e ânions, regendo a velocidade de crescimento da camada. Uma das condições para que um óxido seja protetor é a sua estequiometria, isto é, quanto menor o número de defeitos, ele estará mais próximo da composição estequiométrica ideal (WALLWORK; HED, 1971).

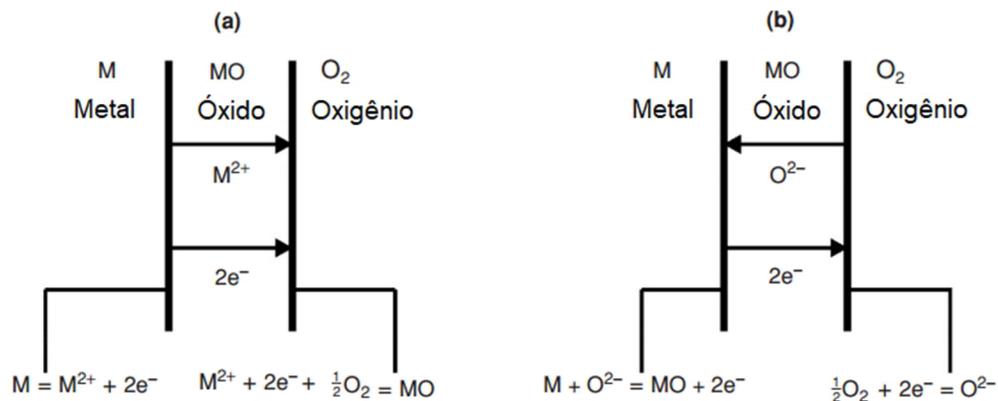
A equação genérica da oxidação também pode ser escrita de acordo com a (2.7).



Os produtos de reação, quando permanecem aderidos na superfície do metal, formam uma barreira física entre os reagentes. Para que a reação continue, um ou ambos os reagentes devem se difundir pela camada de óxido (GERÍBOLA, 2014).

Na maioria dos casos de ligas resistentes à oxidação, uma camada forma-se na superfície da liga imediatamente ao contato desta com o gás oxidante, e todas as demais reações que se seguem, envolvem o transporte dos componentes da liga para o meio externo, ou do agente oxidante para o interior da liga, através da camada formada (WHITTLE, 1981), como pode ser visto na Figura 2.4.

Figura 2.4 - Esquematisações das difusões catiônica (a) e aniônica (b).



Fonte: Birks e Meier (2006).

No processo de oxidação, uma espécie química oxida, ou seja, perde elétrons, enquanto outra espécie recebe estes elétrons, sofrendo redução. Sendo este um processo eletroquímico, as reações interfaciais são dadas por:

✓ interface metal/óxido:



Reação de Oxidação

- ✓ interface óxido/gás



Reação de Redução

Com as reações ocorrendo na interface metal/gás, há a formação de uma película de óxido aderida ao metal. É importante estudar como esta película se forma e cresce em função da composição do meio corrosivo e do tempo de exposição. A velocidade de oxidação é dependente de como os reagentes se difundem através da película, sendo a difusão mais acentuada em temperaturas elevadas (GENTIL, 2014).

Tendo o oxigênio como meio oxidante, pode-se considerar que a fixação do oxigênio à superfície de um metal exposto à atmosfera de oxigênio molecular, em baixa temperatura resulta na competição de três processos distintos (GENTIL, 2014):

- ✓ adsorção de um filme de oxigênio atômico sobre a superfície metálica;
- ✓ adsorção de oxigênio molecular sobre a face externa do filme;
- ✓ película de óxido proveniente da reação de oxidação.

Os dois primeiros processos predominam em baixas temperaturas, e o terceiro é mais acentuado em temperaturas elevadas, mas pode ocorrer também em temperaturas baixas (GENTIL, 2014).

Quando se forma uma camada compacta de óxido na superfície metálica exposta a uma atmosfera oxidante, é necessário que haja o fenômeno da difusão através da película de óxido para que esta cresça. A oxidação vai prosseguir com uma velocidade que será função da velocidade com que os reagentes se difundem através da película (GENTIL, 2014).

Considera-se que o processo de oxidação envolve o transporte de íons e de elétrons através da película. Assim, o crescimento da película vai depender das conduções iônicas (catiônica e aniônica) e eletrônicas (GENTIL, 2014).

A condução iônica pode se dar das seguintes maneiras (GENTIL, 2014):

- ✓ o ânion (O^{2-}) se difunde pelo óxido no sentido do metal;
- ✓ o cátion metálico, M^{n+} , se difunde pelo óxido no sentido do oxigênio;

Há também a possibilidade de ocorrer a difusão simultânea do ânion e do cátion (GENTIL, 2014).

As zonas de crescimento das películas aparecem na seguinte forma, segundo o sentido da difusão (GENTIL, 2014):

- ✓ difusão simultânea – os íons se encontram em qualquer parte da massa da película
- ✓ difusão através do metal – a película cresce na superfície de separação metal-óxido;
- ✓ difusão através da película – o crescimento da película se dá na interface óxido-ar.

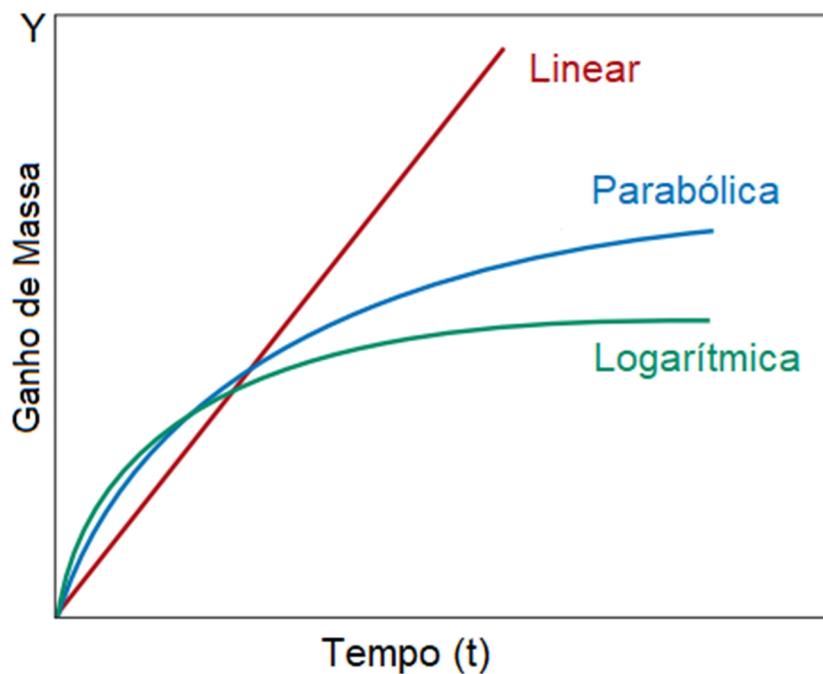
A difusão catiônica é mais frequente que a aniônica pois geralmente o íon metálico é menor que o íon O^{2-} , e pode atravessar com mais facilidade a rede cristalina do óxido. A difusão simultânea é menos frequente, pois, o valor da energia de ativação favorável para um, é desfavorável para outro (GENTIL, 2014).

Quanto ao metal oxidado por difusão catiônica, tem-se o metal sob a forma catiônica sendo transportado através da camada de óxido, podendo formar espaços vazios na interface metal e óxido que irão permitir que o metal fique livre para ser oxidado. Isto ocorre porque a camada de óxido tende a fraturar e, como sob ela existia a cavidade, o metal está livre para ser oxidado (GENTIL, 2014).

2.7. Equações de oxidação

As equações que representam a velocidade de oxidação de um dado metal com o tempo são funções da espessura da camada de óxido e da temperatura. Três curvas principais que exprimem a espessura (Y) da película formada em qualquer metal no tempo (t) são mostradas na Figura 2.5.

Figura 2.5 - Curvas genéricas de oxidação.



Fonte:Gentil (2014).

Na equação linear, a velocidade de oxidação é uma constante (K).

$$\frac{dY}{dt} = K \quad (2.10)$$

Integrando, tem-se:

$$Y = Kt + A \quad (2.11)$$

onde: A = constante de integração que define a espessura da película no período inicial de oxidação (t=0). Se a oxidação se iniciar em uma superfície limpa, essa constante é desprezada.

Esta equação geralmente é seguida pelos metais onde a relação entre o volume do óxido formado e o volume do metal consumido é menor do que a unidade. Ou seja, a película é muito porosa e não impede a difusão. Alguns metais que apresentam esta relação maior do que a unidade, seguem também esta lei, acima de determinadas temperaturas, por exemplo o W, acima de 1000 °C (GENTIL, 2014).

Na equação parabólica a difusão de íons ou a migração de elétrons através da película é controlada e a velocidade será inversamente proporcional à espessura da película.

$$\frac{dY}{dt} = \frac{K'}{Y} \quad (2.12)$$

Integrando:

$$Y^2 = 2K't + A \quad (2.13)$$

A equação parabólica é seguida geralmente pelos metais cuja relação entre os volumes de óxido formado e de metal consumido é maior do que a unidade, ou seja, os que formam películas protetoras, pouco porosas.

Essa equação é seguida por muitos metais (Fe, Cu, Ni, Cr, Co) em temperatura elevada. Com o aumento da temperatura a película fica mais espessa dificultando tanto a difusão iônica quanto a eletrônica.

Na equação logarítmica se descreve bem os processos em que a película formada é muito tênue e pouco permeável, ou quando a oxidação ocorre a baixas temperaturas verifica-se:

$$\frac{dY}{dt} = \frac{K''}{Y} \quad (2.14)$$

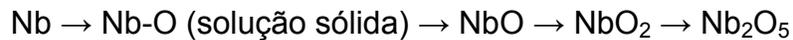
Integrando:

$$Y = K'' \ln\left(\frac{t}{A} + 1\right) \quad (2.15)$$

Ocorre geralmente na oxidação inicial de muitos metais (Cu, Fe, Zn, Ni, Al) que se oxidam rapidamente no início e depois mais lentamente, a película torna-se praticamente constante, ou seja, a espessura não aumenta com o tempo.

2.8. Oxidação do nióbio

A oxidação do nióbio abaixo de 650 °C pode ser expressa pela sequência (HURLEN, 1960):



Inicialmente a taxa de oxidação é linear devido à dissolução do oxigênio no nióbio metálico. Depois, a formação dos óxidos NbO_x e NbO_z leva a uma taxa de oxidação parabólica. Com o aumento do tempo de oxidação, ambos os óxidos se transformam em uma fase estável de Nb_2O_5 , que, por ser uma fase porosa, aumenta a taxa de oxidação e produz novamente uma taxa de oxidação linear. Os dois estágios parabólicos finais são devido à formação de uma camada espessa de óxido que poderia obstruir o fluxo do oxigênio para a interface metal/oxigênio. O período de transição de parabólica para linear torna-se menor com o aumento da temperatura. Acima de 650 °C ocorre a formação dos óxidos NbO e NbO_2 ; neste estágio a taxa de oxidação é parabólica. A taxa de oxidação do nióbio aumenta com o aumento da temperatura, até 900 °C. Acima dessa temperatura, a taxa de oxidação cai ligeiramente, devido ao início da formação da fase Nb_2O_5 , que logo se desprende do substrato, fazendo com que a taxa de oxidação volte a subir. O motivo para a variação da oxidação parabólica para linear é a formação de óxidos que tem alta relação de Pilling-Bedworth (BEDWORTH; PILLING, 1968).

A relação de Pilling-Bedworth (R_{PB}) ilustrada na Figura 2.6, relaciona o volume de óxido formado e o volume do metal oxidado, considerando que:

- ✓ $R_{PB} < 1$: representa películas finas e quebradiças, sem levar a um efeito protetor do metal, que se oxidam rapidamente.
- ✓ $1 < R_{PB} < 2$: o revestimento de óxido é passivante e fornece um efeito protetor contra a oxidação adicional da superfície.
- ✓ $R_{PB} > 2$: o revestimento de óxido se desprende facilmente da superfície e não fornece efeito protetor.

Figura 2.6 - Esquema da estrutura do óxido e a taxa de Pilling-Bedworth.



Fonte: Wikipedia (2018).

A relação é dada pela expressão:

$$R_{PB} = \frac{V_{\text{óxido}}}{V_{\text{metal}}} = \frac{Md}{nmD} \quad (2.16)$$

sendo: M= massa molecular do óxido; D = massa específica do óxido, m = massa atômica do metal, n = número de átomos metálicos na fórmula molecular do óxido e d = massa específica do metal.

O valor da relação de Pilling-Bedworth para o $Nb_2O_5 = 2,67$ – trata-se, portanto, de camada propensa a se desprender, expondo a superfície do nióbio.

Da relação de Pilling-Bedworth acima, quando o valor obtido desta relação for menor do que um, o volume do óxido produzido em relação ao volume consumido é pequeno, assim a camada tende a ser porosa e não protetora, e com isso o metal tende a se oxidar rapidamente. Para valores entre 2 e 3, a camada de óxido pode se trincar e continuar expondo a superfície à oxidação. O valor considerado ideal é igual a 1, onde neste caso as películas

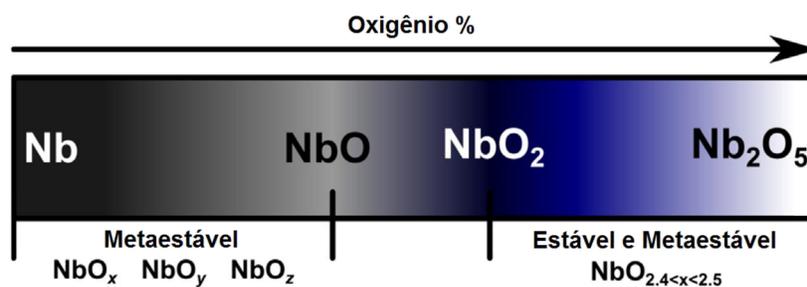
de óxido são compatíveis com o metal levando a uma proteção completa contra o avanço da oxidação.

2.9. O óxido de nióbio

O sistema nióbio-oxigênio é bastante complexo devido à presença de vários óxidos metaestáveis e modificações polimórficas. Os óxidos de nióbio podem ser utilizados para aplicações tecnológicas tais como capacitores eletrolíticos, óxidos condutores transparentes, dispositivos fotocromáticos, resistores com memórias, células solares sensibilizadas por corantes, entre outras, pois o Nb e o NbO normalmente são condutores, o NbO₂ semicondutor e o Nb₂O₅ semicondutor ou isolante dependendo do critério de classificação (NICO; MONTEIRO, et al, 2016).

No sistema nióbio-oxigênio o elemento nióbio pode ser encontrado em quatro diferentes estados de carga, tais como: 0 → nióbio metálico, 2+ → NbO, 4+ → NbO₂ e 5+ → Nb₂O₅. A Figura 2.7 apresenta uma ilustração esquemática dos diferentes estados de oxidação do nióbio.

Figura 2.7 - Ilustração esquemática dos diferentes estados de oxidação do nióbio.



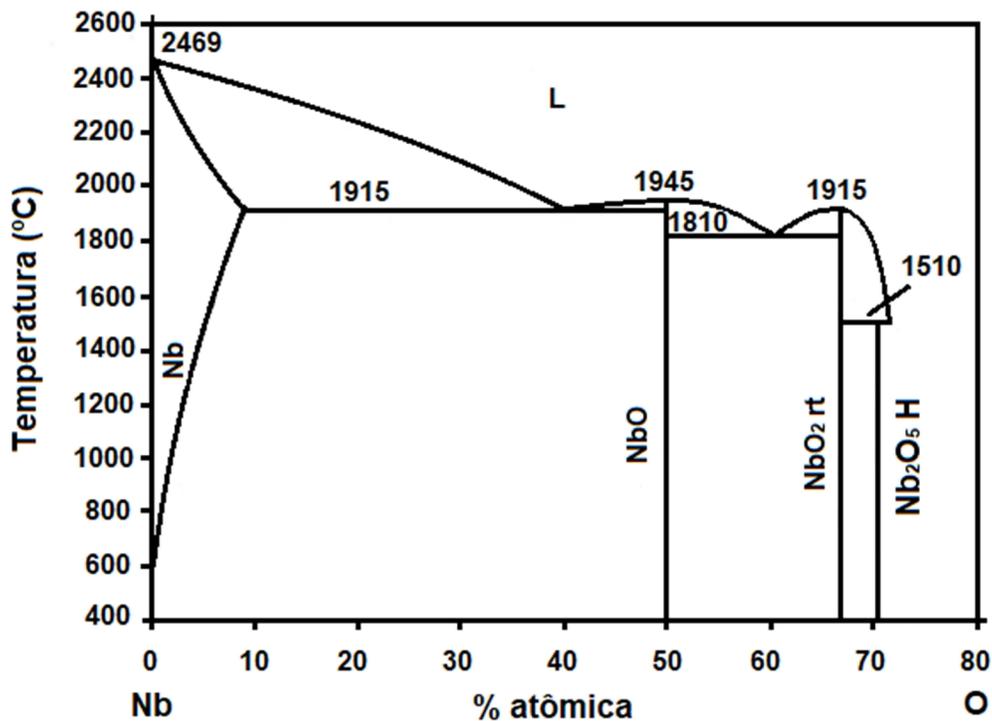
Fonte: Nico e Monteiro (2016).

Existem na literatura, vários diagramas de fases sobre o sistema nióbio-oxigênio, sendo que o mais recente foi relatado por (MASSALSKI, 1990), conforme ilustrado na Figura 2.8. Pode-se identificar neste diagrama a existência de quatro fases termodinamicamente estáveis que são o Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅ com campos monofásicos muito estreitos e variações

desprezíveis da estequiometria exata. No entanto, uma consideração a ser feita é que este diagrama de fases é incompleto, pois não descreve a formação de fases não estequiométricas em temperatura ambiente e a formação de diferentes polimorfos (NICO; MONTEIRO, et al, 2016).

O nióbio possui grande afinidade e alta energia de ligação com o oxigênio (HALBRITTER, 1987). A solubilidade do oxigênio na matriz de nióbio, onde o oxigênio ocupa interstícios octaédrais, aumenta com a temperatura (na faixa de 0,8 % at. em 500 °C até 9,0 % at. em 1915 °C) (MASSALSKI, 1990). O oxigênio em solução sólida leva a um aumento no parâmetro de rede do nióbio metálico, que atua como um endurecedor e diminui a ductilidade do metal (GUPTA; SURI, 1993). É comumente descrito na literatura a existência de uma camada de óxido na superfície do nióbio, que é inevitável que se estabeleça em ambiente contendo oxigênio (HALBRITTER, 1987), (SHAMRAI, 2007). Para obtenção de superfícies altamente puras, o metal precisa ser aquecido em temperaturas acima de 2000 K em condições de ultra alto vácuo (HALBRITTER, 1987). Alguns autores (HALBRITTER, 1987), (GRUNDNER; HALBRITTER, 1980), (WU, 2006) relatam que esta camada de óxido é de aproximadamente 5 – 6 nm de espessura com a composição estequiométrica próxima ao do Nb_2O_5 . Outros autores (BACH, 2009), (KOVACS, 2003) relataram espessura igual ou maior que 25 nm e/ou com camadas de diferentes óxidos. Um trabalho mais recente (DELHEUSY, 2008) sugeriu um modelo de três camadas, compostas de NbO , NbO_2 e Nb_2O_5 recobrimo a superfície do nióbio.

Figura 2.8 - Diagrama de fases do nióbio-oxigênio.



Fonte: Adaptado de Massalski (1990).

As diferentes estequiometrias dos óxidos de nióbio (NbO, NbO₂ e Nb₂O₅) apresentam-se de maneiras distintas. O NbO₂ tem tonalidade azul escura e possui diferentes estruturas cristalinas, como: rutilo, tetragonal e monoclinica. Esta última estrutura só existe quando a razão entre o O/Nb é mantida muito próxima a 2. Quando esta razão é aumentada, a estrutura acaba por apresentar alguma fase do Nb₂O₅. Por outro lado, quando a razão é diminuída, é formado o NbO, um sólido cinza que possui estrutura cúbica de face centrada. O Nb₂O₅ é um sólido branco que geralmente possui em sua estrutura cristalina octaedros de NbO₆, estrutura que pode ser distorcida em diferentes graus. Em algumas fases podem ser encontradas diferentes estruturas para os poliedros de coordenação, como a hepta-coordenada (NbO₇) e octa-coordenada (NbO₈). O Nb₂O₅ possui alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo característico, cujo grau está relacionado ao método e variáveis de síntese (LOPES; MENDONÇA et al., 2015).

2.10. Descrição do tratamento de implantação iônica por imersão em plasma

Diferentes métodos de obtenção do nitreto de nióbio já têm sido reportados na literatura, principalmente como filmes finos. Neste trabalho a técnica utilizada para obtenção de uma camada tratada de nitreto de nióbio foi a implantação iônica por imersão em plasma em alta temperatura (3IP-AT). A técnica de implantação iônica por imersão em plasma é comumente utilizada por ser muito efetiva para prover modificações na superfície de diferentes materiais. Algumas vantagens desta técnica são: o tratamento de substratos com geometrias complexas, mantendo a uniformidade; não causar variação dimensional ao material tratado; o tempo de tratamento independe do tamanho e forma do substrato; possibilidade de se tratar materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos e semicondutores.

Uma desvantagem no uso desta técnica é que a camada modificada é fina, sendo que camadas mais espessas são mais adequadas para resistir ao desgaste, à corrosão, etc. em ambientes agressivos, como no setor aeroespacial, por exemplo, (OLIVEIRA; GONÇALVES et al., 2010). Assim, a técnica de 3IP-AT combina a implantação de íons de nitrogênio com aquecimento simultâneo do substrato em altas temperaturas causado tanto pelo bombardeamento de elétrons quanto pela própria implantação iônica. De fato, ao aquecer o substrato, promove-se a difusão dos íons de nitrogênio implantados na superfície para o interior do material, a fim de se obter camadas modificadas bem mais espessas do que aquelas obtidas pela técnica 3IP convencional. Para metais refratários, como o nióbio, a alta temperatura é fundamental para a formação de nitretos (OLIVEIRA; HOSHIDA, et al, 2017).

A técnica 3IP-AT foi escolhida para tratar o nióbio, pois este método já foi usado para tratar ligas de titânio Ti_6Al_4V (OLIVEIRA; OLIVEIRA, et al, 2014), (OLIVEIRA; MELLO, et al, 2011), molibdênio (CARRERI; OLIVEIRA, et al, 2014), aço inoxidável (UEDA; SILVA, et al, 2018) e até mesmo o próprio nióbio (OLIVEIRA; OLIVEIRA, et al, 2013), apresentando resultados bastante satisfatórios para diferentes propósitos, a depender da aplicação.

A implantação iônica por imersão em plasma em altas temperaturas demonstra ser uma técnica bastante eficaz para a formação de nitretos de nióbio com espessuras de cerca de 5 μm , conforme recentemente reportado (OLIVEIRA; HOSHIDA, et al, 2017). Para efeito comparativo, de forma a se ter uma estimativa, a espessura da camada modificada obtida pelo método de implantação convencional (sem aquecimento), para energia de 8 keV é cerca de 40 nm, cerca de 100 vezes menor, segundo simulação realizada pelo software SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*), que é um código para simulação de implantação iônica por feixes (ZIEGLER; BIRSACK, et al, 1985). O TRIM (*Transport of Ions in Matter*) faz parte do grupo de programa do SRIM. A

Figura 2.9 mostra a janela do programa onde são inseridos os parâmetros de entrada da simulação. A Figura 2.10 mostra a janela contendo os cálculos efetuados, as janelas de profundidade de alcance dos íons e sua trajetória.

Figura 2.9 - Interface do programa TRIM.

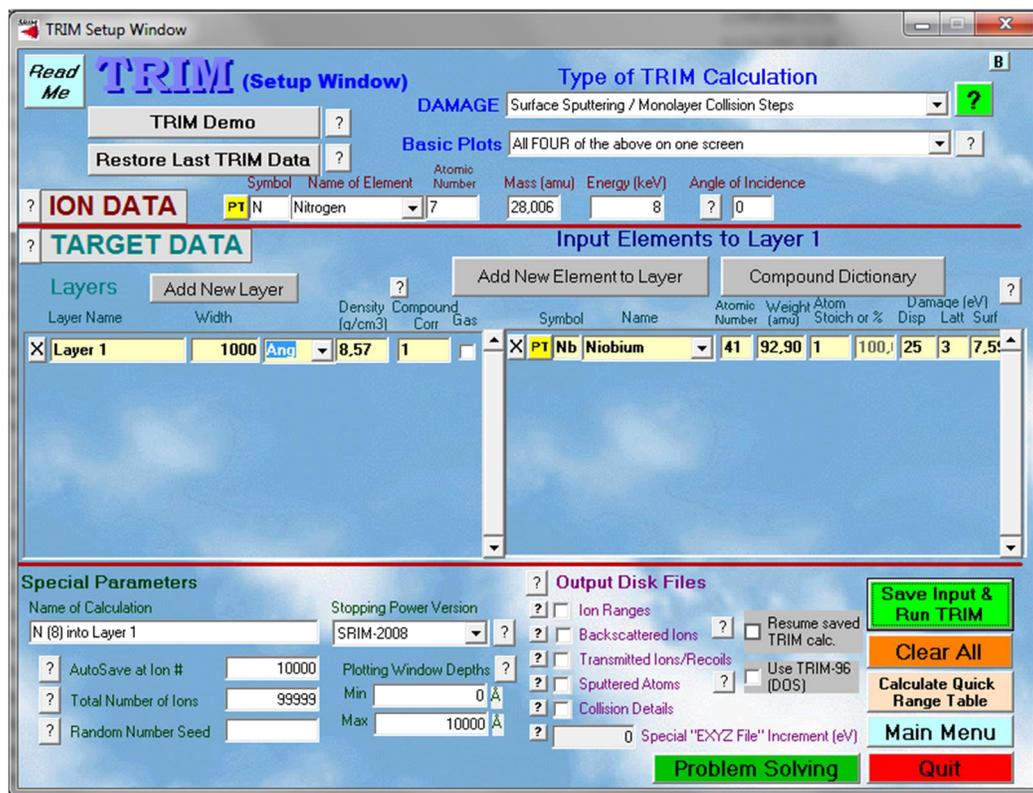
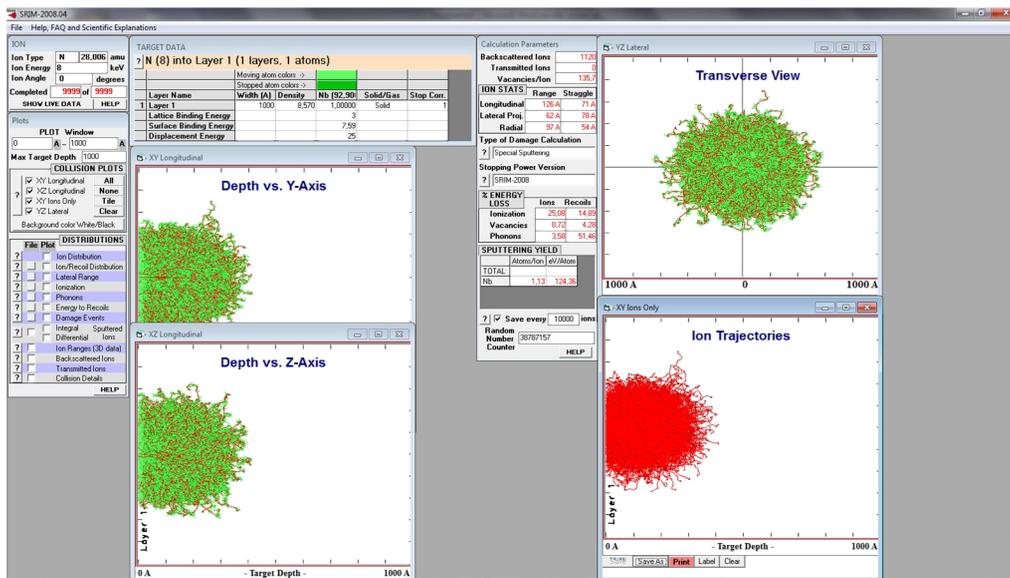


Figura 2.10 - Janela de simulação.



3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os métodos de preparação das amostras, desde o procedimento de lixamento, polimento e também o tratamento por implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio em altas temperaturas. Serão também descritas as técnicas de caracterização utilizadas para avaliar a superfície das amostras tratadas.

3.1. Preparação das amostras – lixamento e polimento

As amostras utilizadas para este trabalho foram obtidas de tarugos de nióbio de 99,4% de pureza, que foram gentilmente cedidas pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Estes tarugos foram usinados de forma a produzir amostras circulares de 13 mm e de 5 mm de diâmetro, respectivamente, todas com 3 mm de espessura. As amostras de menores dimensões foram utilizadas para a análise termogravimétrica. Após a usinagem, as maiores das amostras passaram pelo processo de lixamento a seco com lixas d'água de granulometria de 220, 320, 400, 600, 1200 e 2000, respectivamente, para remoção das marcas de usinagem e riscos na superfície, seguido de polimento com sílica coloidal para a obtenção de superfície espelhada. Para finalizar foi realizada a limpeza das amostras em banho ultrassônico com acetona por 10 minutos.

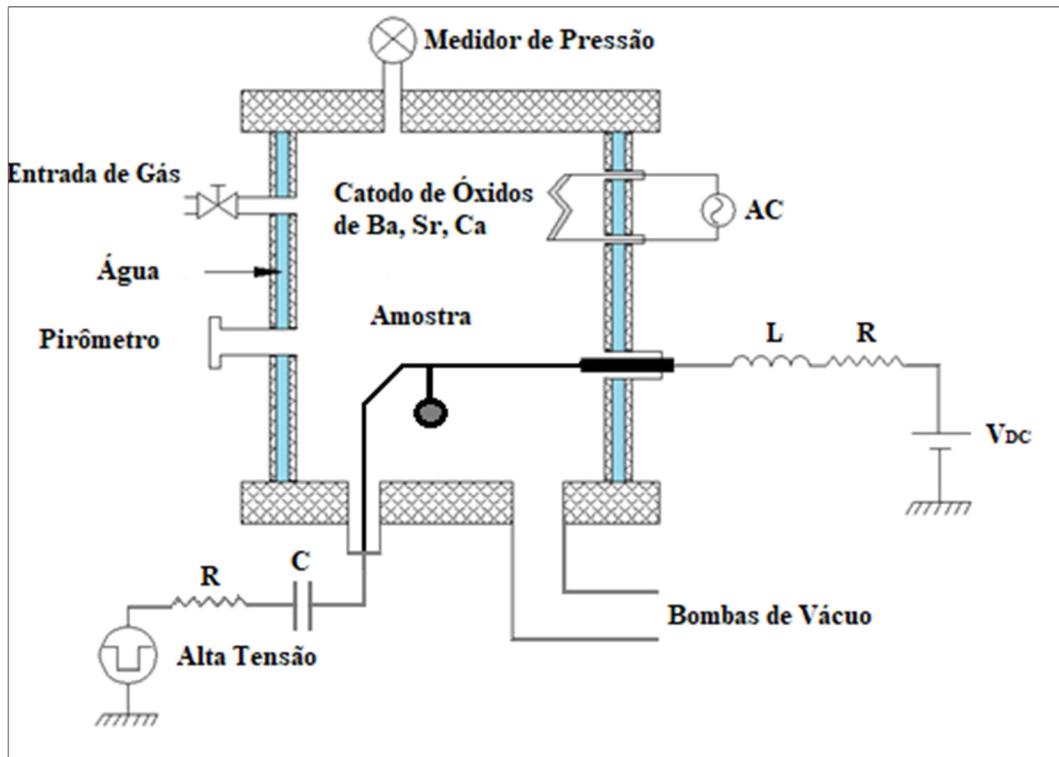
Substratos polidos de nióbio foram utilizados como amostras, sendo submetidos à descarga de limpeza com gás argônio antes do tratamento propriamente dito. Isto é necessário para remoção de camada superficial de óxido de Nb. De fato, o NbO é termicamente estável sob condições de vácuo, sendo que experimentos demonstraram que nanoestruturas de NbO se formam na superfície do Nb (110) (WANG, 2012). Nesta descarga de limpeza as amostras foram bombardeadas por íons de Ar com energia de 5 keV, através de pulsos de cerca de 30 μ s com frequência de 300 Hz, durante 15 minutos.

Na implantação iônica o substrato é imerso em uma descarga em plasma de nitrogênio, à pressão de operação de 4×10^{-3} mbar, com pulsos de alta tensão variando entre 7 - 10 kV, tempo de 20 μ s e frequência de 500 Hz. A pressão de base do sistema, composto por bomba mecânica Pfeiffer e bomba difusora Edwards atinge cerca de 1×10^{-5} mbar. A câmara de descarga, com paredes de aço inoxidável, de formato cilíndrico, tem volume de cerca de 60 litros.

As amostras imersas no plasma durante o tratamento, são polarizadas por um potencial positivo DC de cerca de 50 a 100 V durante o ciclo desligado do pulso de alta tensão, com o objetivo de atrair os elétrons produzidos por um emissor termiônico, constituído por uma fita de tântalo revestida com óxidos de Ba, Sr e Ca (GONÇALVES; SANDONATO, et al, 1998), elevando a temperatura das amostras. Um circuito elétrico externo foi projetado para possibilitar a aplicação simultânea de pulsos de alta tensão negativos e de nível DC positivo no mesmo substrato (OLIVEIRA; GONÇALVES, et al, 2010). Assim, neste sistema de implantação iônica de alta temperatura, as amostras são aquecidas pelo bombardeamento de elétrons durante o ciclo desligado do pulso de alta tensão e a implantação dos íons positivos de nitrogênio (N_2^+ e N^+) ocorre durante o ciclo ligado do pulso (OLIVEIRA; MELLO, et al, 2011). Este sistema de 3IP-AT permite elevar a temperatura das amostras de forma controlada. Os tratamentos foram realizados com as amostras aquecidas até alcançar 1250 °C por 4 horas e um tratamento por 8 horas para comparação dos resultados nas análises termogravimétricas. Fica facilitada assim a difusão do nitrogênio implantado no nióbio, propiciando a formação de espessas camadas contendo nitretos de nióbio. A espessura da camada modificada não pode ser estimada teoricamente pela lei de Fick, porque há mudanças de fase, não sendo possível que se obtenha um coeficiente de difusão.

O aparato experimental do sistema utilizado para tratamento por 3IP-AT pode ser verificado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Esquema do sistema 3IP-AT.



Fonte: Adaptado de Oliveira et al. (2010).

3.2. Técnicas de caracterizações

Descrevem-se, a seguir, detalhes sucintos das técnicas de caracterização que foram utilizadas neste trabalho para analisar a superfície das amostras tratadas.

3.2.1. Difratometria de Raios-X (DRX)

A técnica de difratometria de raios-X é bastante utilizada para caracterização de estruturas cristalinas, por ser uma técnica não destrutiva e devido à simplicidade de uso da técnica e rapidez na obtenção dos resultados.

Ao incidir um feixe de raios-X colimado em uma estrutura cristalina, este interage com os átomos presentes originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, que estabelece a relação

entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (3.1)$$

onde: n é um múltiplo inteiro, λ é o comprimento de onda do feixe incidente; d é a distância entre os planos cristalinos, θ é o ângulo de incidência do feixe de raios X.

Os valores de d são obtidos por meio de equações específicas para cada tipo de estrutura cristalina. A (3.1) é utilizada para o cálculo de d em estruturas cúbicas e a (3.2) em estruturas hexagonais.

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (3.3)$$

onde: h , k e l representam os índices de Miller dos planos cristalino, a e c os parâmetros de rede das estruturas cristalinas.

Neste trabalho foi utilizado o difratômetro de raios X de alta resolução Philips X-Pert MRD utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. O tubo de raios X foi operado com tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 20 mA. O intervalo de varredura para a configuração de θ - 2θ foi entre 20 à 120° com velocidade de varredura de 2°/min e passo de 0,02°. A identificação dos picos foi realizada com o auxílio do software *HighScore* da PANalytical, versão 3.0. O software faz uma comparação com os picos detectados na medida em comparação com as intensidades relativas constantes do banco de dados da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.2.2. Ensaio de tribologia

O termo tribologia (do grego tribos: fricção, atrito) refere-se à ciência e a tecnologia que estuda a interação de superfícies em movimento relativo, sendo suas determinantes principais o atrito, a lubrificação e o desgaste (GOMES, 2009).

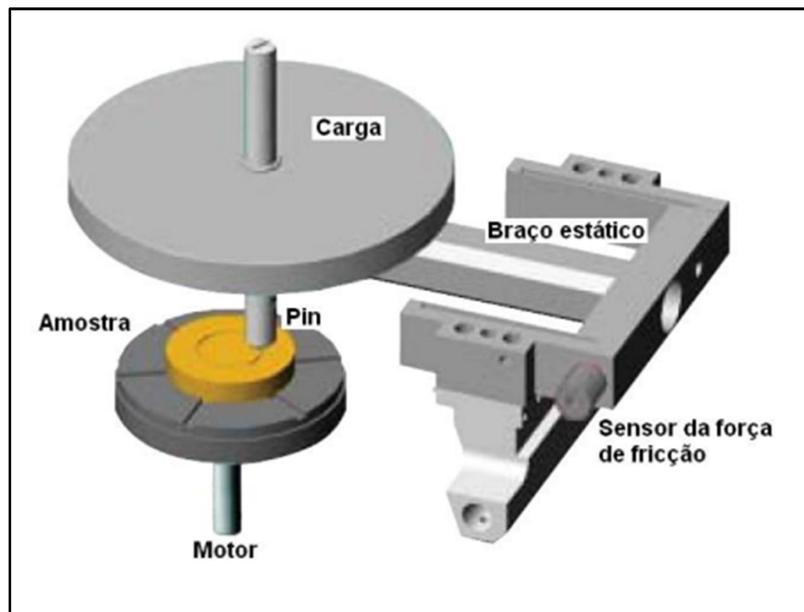
3.2.2.1. Coeficiente de atrito

Fricção é a resistência ao movimento durante o deslizamento, quando um corpo se move tangencialmente a outro, mantendo contato, sob ação de uma força externa. A força tangencial resistiva que atua na direção oposta à direção movimento é chamada força de atrito (FORLERER, 2005). Assim, o coeficiente de atrito (μ) pode ser definido como a relação entre a força de atrito (F_a) e a força normal (F_n) expressa pela (3.:

$$\mu = \frac{F_a}{F_n} \quad (3.4)$$

A fricção não é uma propriedade do material, mas sim uma resposta do sistema. O coeficiente de atrito é uma propriedade das superfícies em contato e do meio ambiente. Em diferentes condições ambientais, com mesmo par tribológico, mesmas condições de preparo das amostras e com uso do mesmo equipamento, os valores dos coeficientes de atrito podem variar (MELLO, 2011).

Figura 3.2 - Esquema do sistema esfera sobre disco.



Fonte: Mello (2011).

As medidas de coeficiente de atrito foram realizadas por meio da técnica esfera sobre disco (*ball-on-disk*). Esta análise consiste em pressionar a esfera contra a amostra a ser analisada com aplicação de uma carga, conforme mostrado na Figura 3.2.

3.2.2.2. Desgaste

O desgaste é o dano ou a perda de material de uma ou ambas as superfícies sólidas em movimento relativo uma com a outra, seja por deslizamento, rolamento ou impacto (BHUSHAN, 1999).

O mecanismo mais comum de desgaste é a abrasão, onde as asperezas superficiais funcionam como uma lixa ao contato com o elemento oposto (GOMES, 2009).

O desgaste ocorre por meios mecânicos e/ou químicos e é geralmente acelerado por aquecimento por fricção. O desgaste inclui seis fenômenos principais e bastante distintos, que tem em comum a remoção de material

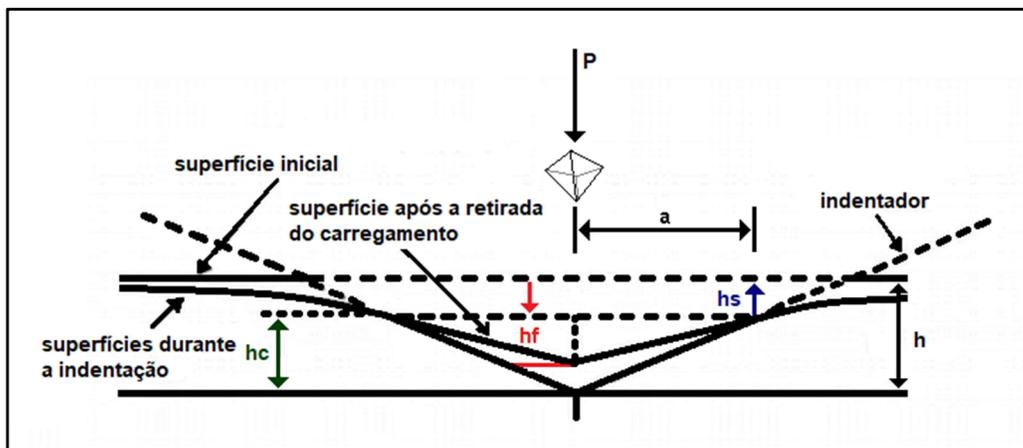
sólido da superfície, eles são dos tipos: adesivo, abrasivo, por fadiga, impacto por erosão, químico (ou corrosivo) e desgaste induzido por arco elétrico. Outros tipos de desgaste citados são por vibração e tribocorrosão (MELLO, 2011).

Os ensaios foram realizados seguindo a norma G99 (ASTM, 2000). O tribômetro utilizado para esta análise foi o CSM – *Instruments Pin-on-disk Tribometer*, SN18-313, controlado por computador, utilizando uma esfera de alumina de 3 mm de diâmetro e carga de 2N, com velocidade linear de 0,05 m/s. O raio da trilha foi ajustado de acordo com a área disponível na amostra. O número de voltas em cada ensaio foi ajustado, dependendo da propriedade que se desejava explorar.

3.2.3. Nanodureza

A técnica de nanodureza ou nanoindentação é utilizada para determinar a dureza H e o módulo de elasticidade E , da superfície dos materiais, em escalas nanométricas. O ensaio de indentação consiste em aplicar a carga até atingir um valor máximo, quando a carga é mantida constante por um determinado intervalo de tempo e depois é aliviada (onde há o descarregamento). Conforme pode ser visto na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Representação esquemática do perfil da superfície durante e após a indentação com uma ponta Berkovich.



Fonte: Lepienski, Odo e Kuromoto (1998).

O deslocamento total do indentador é dado por:

$$\mathbf{h} = \mathbf{h}_c + \mathbf{h}_s \quad ((3.))$$

onde: h_c é a profundidade de contato e h_s é o deslocamento da superfície no perímetro de contato. A carga e o deslocamento máximo são dados por:

$$\mathbf{h}_{\max} = \mathbf{h}_c + \mathbf{h}_s = \mathbf{h}_p + \mathbf{h}_e \quad (3.6)$$

Durante o descarregamento, as deformações elásticas h_e são recuperadas e quando o penetrador está totalmente fora da amostra, tem-se uma impressão residual h_p .

Sabendo-se a profundidade de contato, h_c , e a geometria do indentador, é possível determinar a área projetada de contato, A , quando $P = P_{\max}$.

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (3.7)$$

Para um indentador ideal, do tipo Berkovick (uma pirâmide de três lados formando um ângulo de $65,3^\circ$ com um plano normal à base da pirâmide), a área projetada é igual a:

$$A = 24,5h_c^2 \quad (3.8)$$

A profundidade de contato é dada pela equação:

$$\mathbf{h}_c = \mathbf{h}_{\max} - \mathbf{h}_s \quad (3.9)$$

O deslocamento do perímetro de contato é dado por:

$$\mathbf{h}_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (3.10)$$

Onde ε assume valores de acordo com a geometria da ponta, sendo, 1.0 para plana, 0,75 para parabólica de revolução ou 0,72 para geometria cônica. Assim, o módulo de elasticidade do material é determinado pela medida de sua rigidez, S . E para a determinação da dureza, utilizam-se os mesmos dados, e define-se a dureza (H) como a pressão média que o material suporta sob carga máxima, como apresentada na (3.. O

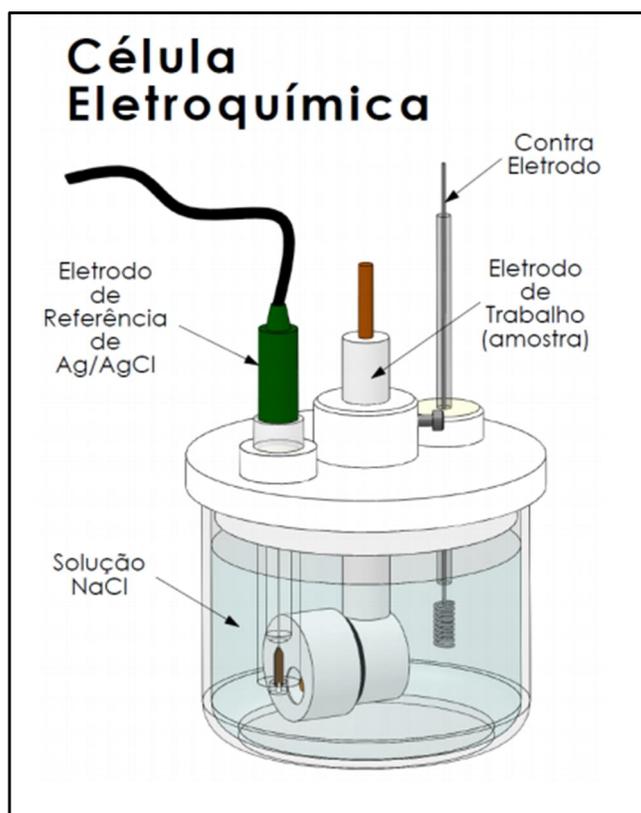
equipamento utilizado para esta análise foi o UNAT da Asmec/Zwick-Roell, com um penetrador do tipo Berkovich. O método empregado foi o *Quase-Continuous Stiffness Measurement*. As medidas foram realizadas na Universidade Estadual de Ponta Grossa. As cargas aplicadas variaram entre 0,14 mN e 400 mN dependendo das condições das superfícies. Em cada ponto do ensaio foram aplicados múltiplos carregamentos; em cada carregamento a carga máxima foi mantida por 15 segundos e depois aliviada até 90% de seu valor final. Para a amostra sem tratamento e a amostra tratada foram realizadas em média 20 indentações.

3.2.4. Polarização potenciodinâmica

O termo corrosão tem sido usado para designar o processo de degradação total, parcial, superficial ou estrutural dos materiais por um ataque eletroquímico, químico ou eletrolítico (MERÇON, GUIMARÃES e MAINIER, 2004).

Na técnica de polarização potenciodinâmica, uma diferença de potencial é aplicada no eletrodo de trabalho e medida em relação ao eletrodo de referência. Um contra eletrodo (eletrodo auxiliar) é empregado para permitir a passagem da corrente elétrica. Os contra eletrodos geralmente são feitos de metais nobres, tais como o ouro, a platina ou o grafite para evitar a sua dissolução (SAVONOV, 2011). A Figura 3.4 mostra um esquema da célula de três eletrodos utilizada para os ensaios de polarização potenciodinâmica.

Figura 3.4 - Desenho esquemático da célula eletroquímica.



Fonte: Savonov (2011).

Esta técnica também conhecida como teste de corrosão, foi utilizada para verificar a resistência à corrosão das camadas tratadas em comparação com as amostras não tratadas. O equipamento utilizado foi o potenciostato Autolab, PGSTAT 302 no modo GPES. O eletrodo de referência utilizado foi o de prata / cloreto de prata, o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho são as amostras de nióbio. A solução eletrolítica empregada foi de 3,5% em massa de NaCl com pH ~6, para simular atmosfera marinha. A área exposta do eletrodo de trabalho é de 0,071 cm². Os testes foram feitos em temperatura ambiente e iniciados após 30 minutos da amostra imersa em solução para estabilizar o potencial de circuito aberto, sem nenhum tipo de agitação, sendo que a taxa de varredura foi de 0,33 mV/s e o potencial de -0,5 até 0,4 V.

3.2.5. Ataque químico – micro e macro ataque

Os ataques químicos foram realizados para complementar os ensaios de corrosão. Foram realizados dois tipos de ataques para as amostras tratadas por 3IP-AT, o micro e o macro ataque. As soluções utilizadas para esses ataques são do livro de metalografia do (FAZANO, 1980). Para a realização destes ataques, as amostras tratada foram cortadas, embutidas, lixadas e polidas. As micrografias apresentadas posteriormente são da secção transversal dessas amostras.

O micro ataque químico consistiu em verificar como o nióbio tratado se comportava em meio ácido. A solução utilizada para esse ataque foi de 20 ml de HNO₃ e 60 ml de HF 40% por 10 segundos. As amostras foram mergulhadas num dado tempo, retiradas, lavadas e armazenadas em álcool isopropílico.

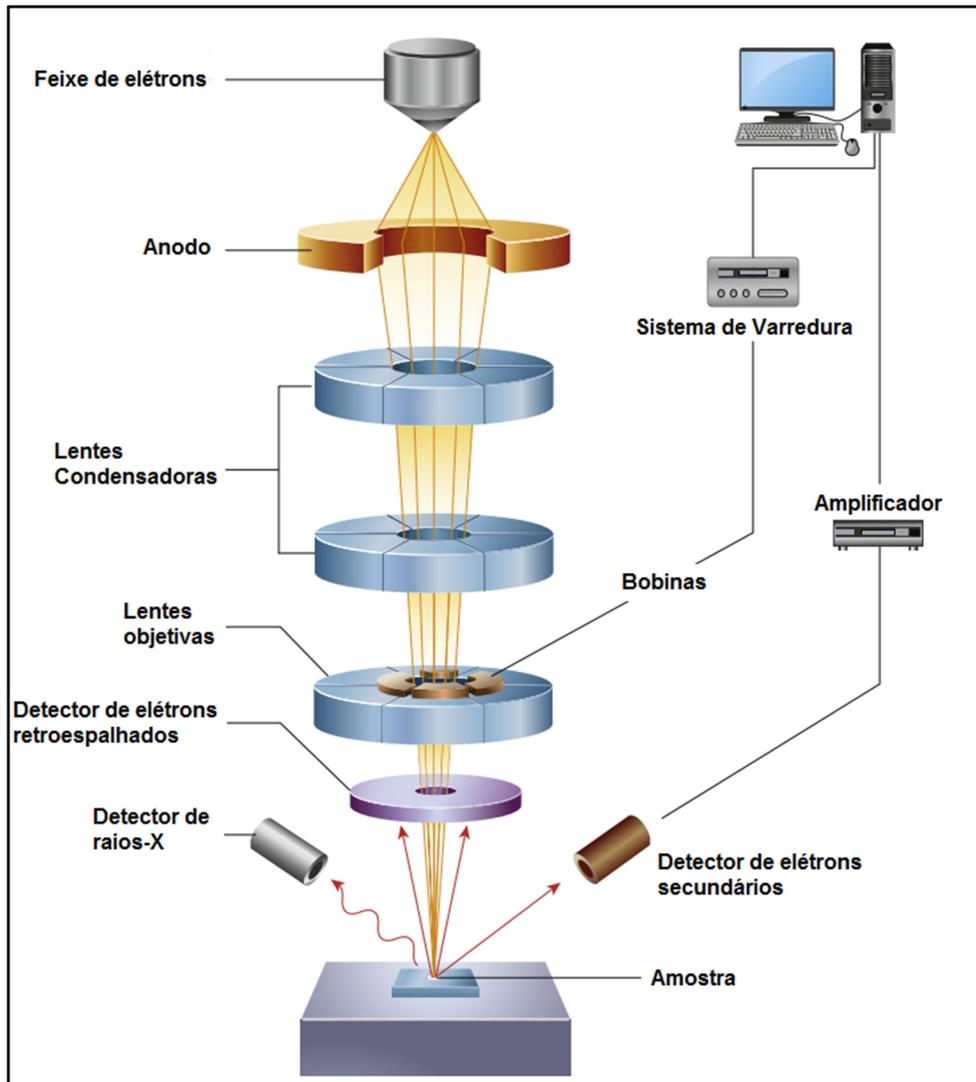
O macro ataque foi realizado em solução contendo 30 ml de HCl, 15 ml de HNO₃ e 30 ml de HF 40% com a amostra mergulhada por 60 segundos. Neste ataque as amostras foram mergulhadas no tempo determinado, retiradas, lavadas e armazenadas em álcool isopropílico.

3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV - FEG)

O microscópio eletrônico de varredura com fonte de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 1.000.000 x) e resolução de até 1 nm. A técnica consiste em incidir um feixe de elétrons gerado pelo aquecimento do filamento (geralmente tungstênio para o MEV convencional), operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Então ele é focalizado sobre a amostra por uma série de lentes eletromagnéticas. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal elétrico (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

A interação entre o feixe e a amostra permite obter imagens produzidas por elétrons retroespalhados, elétrons secundários e raios X. Uma representação esquemática dos componentes do MEV é mostrada na Figura 3.5.

Figura 3.5 - Representação esquemática dos componentes do MEV.



Fonte: Adaptado de Huebschen (2016).

Os elétrons secundários (ES) são elétrons ejetados da amostra devido às interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais. Por definição, os ES possuem energia < 50 eV, mas a grande maioria possui energia entre 2 e 5 eV. Já os sinais de elétrons retroespalhados (ERE) resultam de uma sequência de colisões elásticas e inelásticas nas quais a mudança de

direção é suficiente para ejetá-los da amostra. Os ERE possuem energia desde 50 eV até a energia dos elétrons primários do feixe. A resolução depende do material, quanto maior o número atômico do material, menor o volume de interação, maior a resolução. Os ERE são empregados para dar contraste de composição, uma vez que sua emissão está relacionada ao número atômico do material (CONTIN, 2017).

Outro fenômeno a ser citado devido ao impacto dos elétrons é a emissão de raios-X. Como os raios X emitidos são característicos do material, é possível realizar uma análise por dispersão de raios X (EDS), para determinar a composição química semiquantitativa de regiões da amostra. O fornecimento dos elementos químicos em uma distribuição espacial é chamada de *elemental mapping*, onde o feixe de elétrons varre a área selecionada informando a concentração dos elementos encontrados. Já no processo de *linescan*, uma linha é selecionada para a obtenção de um gráfico correspondendo a concentração versus posição do elemento químico (CONTIN, 2017).

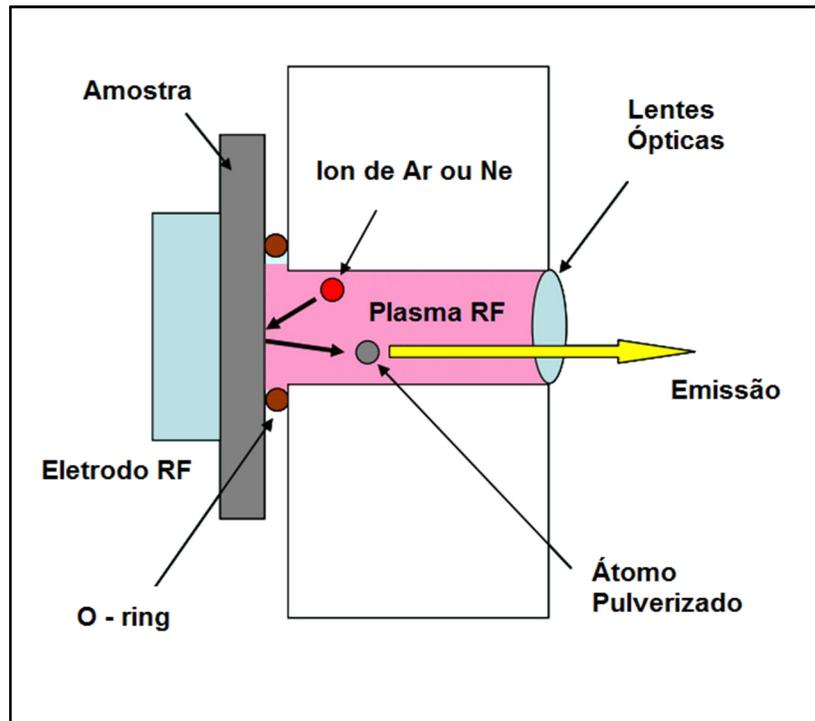
As imagens obtidas do MEV-FEG (LABAS / INPE) foram utilizadas para analisar a morfologia das superfícies das amostras tratada e não tratada, a seção transversal, as composições químicas das amostras tratadas e não tratadas e das amostras sem tratamento oxidadas (por meio do EDS), as trilhas das amostras após o ensaio de esfera sobre disco e as regiões de atacadas após ensaio de corrosão e micro e macro ataque químico das amostras. A análise por dispersão de raios-x foi utilizada para verificar os elementos presentes nos nitretos e nos óxidos de nióbio. O microscópio utilizado foi o Mira 3 da Tescan com feixe de energia incidente entre 10 e 15 keV e distância de trabalho de aproximadamente 10 mm.

3.2.7. Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy – GDOES*)

A espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) é uma técnica analítica empregada para determinar quantitativamente a

concentração dos elementos químicos constituintes em uma amostra. Esta técnica é uma poderosa ferramenta para realizar uma análise rápida e simultânea de elementos na superfície dos materiais sólidos, pois ela permite obter o perfil de composição em profundidade em uma grande variedade de materiais. A Figura 3.6 mostra o desenho esquemático do GDOES.

Figura 3.6 - Princípio do GDOES.

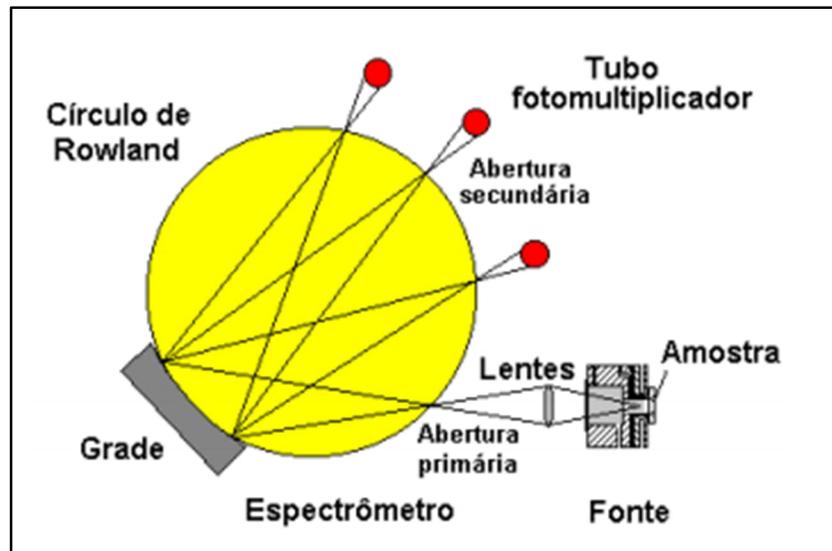


Fonte: Hatano (2012).

Esta técnica utiliza o fenômeno de desbaste por plasma (*sputtering*) e os átomos removidos da superfície migram para o plasma onde são excitados por colisões com elétrons ou com átomos do gás (Ar). O espectro característico emitido pelos átomos excitados é medido no espectrômetro. O desenho esquemático do espectrômetro é apresentado na Figura 3.7. Este espectrômetro utiliza uma grade côncava no círculo de Rowland, ou configuração de Paschen-Runge, e tubos fotomultiplicadores para detecção da luz (MELLO, 2011). Na configuração de Paschen-Runge, a grade côncava concentra as intensidades da linha espectral de elementos pré-selecionados nas saídas das fendas fixas, que são posicionadas no círculo de Rowland.

Desta forma, até 64 elementos são detectados simultaneamente (FRIEDBACHER; BUBERT, 2011).

Figura 3.7 - Representação esquemática do espectrômetro.



Fonte: Adaptado de Mello (2011).

Para uma detecção rápida e sensível, os espectrômetros no GDOES usam poli e monocromadores equipados com tubos fotomultiplicadores. O uso de detectores de estado sólido CCDs e matrizes de fotodiodos tornaram-se uma alternativa comum para tubos fotomultiplicadores. Esses detectores permitem a aquisição do espectro completa, ou pelo menos uma grande parte dele, mas são geralmente mais lentos do que os tubos fotomultiplicadores, não sendo, portanto, adequados para tempos de aquisição muito curto, no caso de filmes finos (MARTIN-ROJO; GONZÁLEZ; TABARÉS, 2013).

Após a calibração, a espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente pode resultar em um perfil de profundidade quantitativo ou perfil de profundidade composicional dos materiais. O campo de aplicação é bem amplo, desde análise volumétrica de metais e suas ligas, até análise do perfil composicional de revestimentos galvanizados, tratamentos de superfícies, filmes finos etc.

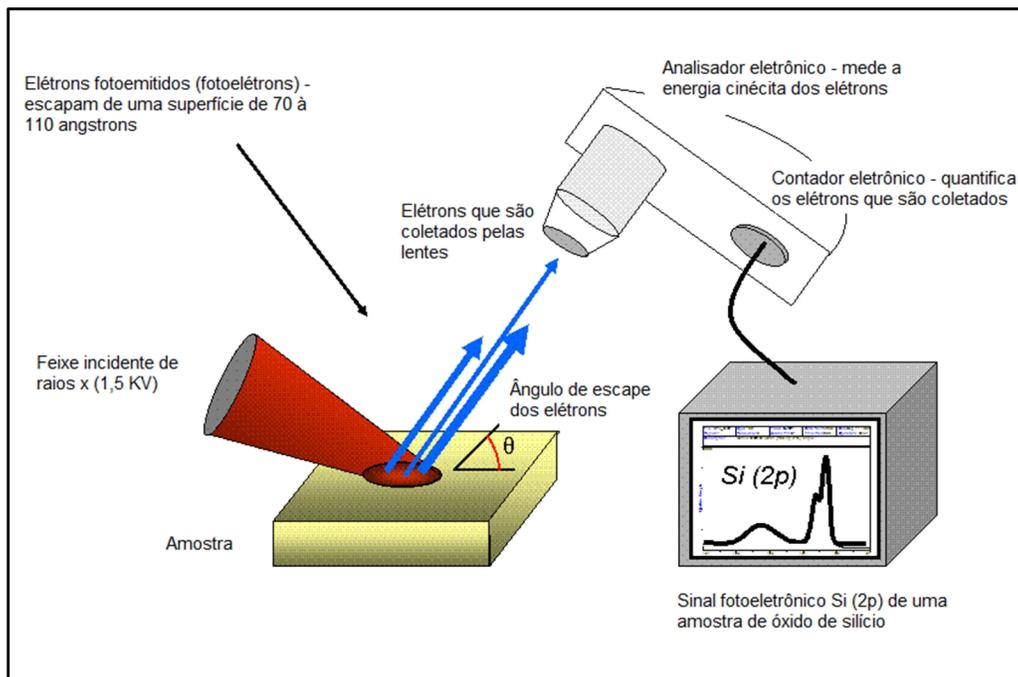
A elevada sensibilidade da espectrometria de emissão óptica é bastante conhecida. Para análises quantitativas utilizando padrões de calibração, precisão em torno de 0,2 – 1,0% têm sido relatada para camadas finas. Para uma análise mais profunda (no *bulk* do material) espera-se precisão inferior a 5 – 10%, também para o caso geral de análise instantânea da profundidade. Na análise de rotina de um perfil de profundidade calibrado, pode-se obter de 40 a 50 elementos em 1 minuto. Usando um tempo de integração de 0,1 segundo, isso pode resultar em uma resolução de profundidade de aproximadamente 0,5 nm. A desvantagem do GDOES é a necessidade de padrões de calibração, que não estão disponíveis para todos os elementos e faixas de concentração (GAUGLITZ; VO-DINH, 2003).

O equipamento utilizado neste trabalho foi o Jobin-Yvon GD profiler da Horiba da *Université de Poitiers*, França. A taxa média de *sputtering* medida para o Nb foi de 4,35 $\mu\text{m}/\text{min}$ e para os nitretos de Nb de 3,45 $\mu\text{m}/\text{min}$.

3.2.8. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Existem várias técnicas de análise de superfícies que empregam a interação de fótons, elétrons, íons ou átomos com as superfícies de materiais. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (*X-ray photoelectron spectroscopy*) é a técnica analítica mais usada na caracterização de superfícies, sendo empregada na análise de vários tipos de amostras, tais como: metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores e amostras biológicas; na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes (NASCENTE, 2010). Na Figura 3.8 é mostrado um desenho esquemático do funcionamento do XPS.

Figura 3.8 - Desenho esquemático do Funcionamento do XPS.



Fonte: Adaptado de Wikipedia (2018).

Os fundamentos da técnica de XPS estão intimamente relacionados ao desenvolvimento da teoria da dualidade partícula-onda e possuem sua origem nas investigações do efeito fotoelétrico. O efeito fotoelétrico é um fenômeno no qual elétrons são emitidos da matéria (metálica ou não metálica, líquida ou gasosa) após a interação com a radiação eletromagnética que podem ser raios X, luz visível ou outra (MENDES, 2011).

Na espectroscopia de fotoelétrons, uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons da amostra. Dois tipos de fontes convencionais de fótons são usados: uma lâmpada de descarga de hélio, que produz radiação ultravioleta ($h\nu = 21,2$ e $40,8$ eV para He I e He II, respectivamente), dando origem à espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (*ultraviolet photoelectron spectroscopy* – UPS), e raios X mole ($h\nu = 1253,6$ e $1486,6$ eV para as linhas de $K\alpha$ do magnésio e do alumínio), usados em XPS. Para a análise de superfícies, XPS é muito mais importante que o UPS, pois é mais específica aos elétrons de valência (NASCENTE, 2010).

Quando uma superfície é irradiada com raios X de energia $h\nu$, os fotoelétrons são emitidos com energia cinética dada pela (3.). Para que ocorra a fotoemissão, a energia do elétron que será ejetado do sólido deve ser maior que a barreira de potencial da superfície, que é dada pela função trabalho φ (RODRIGUES, 2014).

$$E_k = h\nu - |E_B| - \varphi \quad (3.2)$$

onde: E_K é a energia cinética do fotoelétron emitido, h é a constante de Planck, ν é a frequência de energia radiante, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, E_B é a energia de ligação do fotoelétron com respeito ao nível de Fermi da amostra e φ é a função trabalho do espectrômetro.

Como os níveis de energia são quantizados, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética que consiste de picos discretos, associados às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos dos fotoelétrons de caroço. A intensidade (área integrada do pico fotoelétrico) é proporcional ao número de átomos no volume deletado, permitindo, assim, obter informações sobre a composição da superfície (NASCENTE, 1998).

Para a identificação dos picos de caroço é utilizada a notação espectroscópica dos níveis eletrônicos. Nesta notação considera-se primeiramente o número quântico principal n , com $n = 1, 2, 3, \dots$, para a camada eletrônica K, L, M, ... Em segundo lugar é identificado o momento angular orbital l através das letras, s, p, d, ..., para $l = 0, 1, 2, \dots$, respectivamente. Em terceiro lugar, é identificado o momento angular total do elétron j , onde $j = l + s$, onde l é o momento angular orbital e s o momento de spin do elétron (RODRIGUES, 2011)

A posição exata de um pico fotoelétrico indica o estado químico do átomo emissor. As energias de ligação dos níveis de caroço dos átomos são suficientemente afetadas pelo seu ambiente químico (ou seja, estado de oxidação, sítios da rede, estrutura molecular, etc.) que provocam um deslocamento de 0,1 a 10 eV nas energias dos fotoelétrons. Estes

deslocamentos químicos devem-se às variações na blindagem eletrostática sofridas pelos elétrons de caroço quando os elétrons de valência do átomo de interessa são atraídos ou repelidos. Considerando-se o mesmo elemento em dois estados químicos, a diferença entre as energias de ligação (referentes ao nível de vácuo) é dada pela diferença entre as energias cinéticas. Entretanto, vários efeitos influenciam o deslocamento das energias dos fotoelétrons medidos, tais como: o carregamento nas superfícies isolantes e a variações na função-trabalho, e ainda não há uma única teoria que explique completamente os deslocamentos químicos (FADLEY, 1978), de forma que a interpretação desses deslocamentos é feita comparando-se as energias de ligação do material analisado com os padrões (NASCENTE, 1998).

Os picos fotoelétricos aparecem no espectro sobre um fundo (*background*) de elétrons secundários e a presença de um buraco de caroço após a ionização afeta a distribuição dos elétrons emitidos, levando a deslocamentos, separação dos picos e o surgimento de picos satélites (FADLEY, 1978). Após a fotoionização, há sempre a probabilidade finita que o íon resultante permaneça em um estado excitado, poucos elétrons-volts acima do estado fundamental. O fotoelétron resultante sofre perda em energia cinética, que corresponde a diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado, causando o surgimento no espectro de uma linha satélite a uma energia de ligação pouco maior que aquela do pico principal (FADLEY, 1978). As linhas fantasmas resultam dos raios X de outros elementos que não são da fonte excitadora. Por exemplo, linhas fantasmas surgem do alumínio em uma fonte de magnésio e vice-versa. As linhas de perda de plasmons surgem devido a interação entre os fotoelétrons e os elétrons presentes na superfície do material analisado. Os elétrons atravessando um sólido podem excitar oscilações coletivas dos elétrons. As perdas de plasmons resultam e uma séries de linhas no espectro espaçadas igualmente (FADLEY, 1978). Todas essas estruturas de estado final no XPS podem fornecer valiosas informações sobre a superfície do material analisado. Além dos picos fotoelétricos e satélites, o espectro pode ainda

conter os elétrons Auger excitados pelo feixe incidente de raios X (NASCENTE, 1998).

O equipamento XPS aqui utilizado foi o Kratos XSAM 800 do *Institute of Material and Environmental Chemistry*, Hungria. A radiação foi de Mg K α 1,2 e modo de transmissão do analisador fixado em 80 e 40 eV de energia de passagem para a análise e obtenção de espectros detalhados. A energia de ligação dos elementos químicos foi corrigida usando o carbono (pico fotoelétrico C 1s) como referência em 285 eV. Os dados e processo de aquisição foram analisados com o programa Kratos Vision 2. A avaliação do espectro dos picos fotoeletrônicos característicos e os vários estados químicos do nióbio foram conseguidos atacando a amostra com argônio usando o Kratos Macro *Beam Ion Gun*. A pressão na câmara de análise era de 6×10^{-7} Torr. A energia do íon foi ajustada em 2,5 keV a corrente de emissão em 15 mA. O feixe do íon com aproximadamente 2 mm de diâmetro foi distribuído sobre a área da amostra, fornecendo uma densidade de corrente de 1×10^{-5} A/cm². Foram aplicados três estágios de *sputtering*, utilizando argônio para os “desbastes”, sendo que a duração inicial foi de 30 minutos, com subsequente processo de mais 30 minutos e finalmente outro de 60 minutos, totalizando assim 120 minutos.

3.2.9. Análise térmica

A análise térmica de um material remete a um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física ou química daquela uma substância ou material é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura. Uma técnica termoanalítica precisa atender a três critérios: 1 – uma propriedade física tem que ser medida, 2 – a medida deve ser expressa (direta ou indiretamente) em função da temperatura, 3 – a medida tem que ser feita sob um programa controlado de temperatura (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2005).

A análise térmica não só implica na análise química e composicional, mas também é uma boa ferramenta para estudos envolvendo: (1) processos

como catálise e corrosão, (2) propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica ou amolecimento e (3) equilíbrio de fases e transformações (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). Um resumo geral das principais técnicas utilizadas e das propriedades medidas está relacionada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Alguns métodos térmicos, propriedades medidas e aplicações.

Propriedade	Técnica	Sigla	Uso
Massa	Termogravimetria ou Análise Termogravimétrica Termogravimetria Derivada	TG / TGA DTG	Decomposição Desidratação Oxidação
Temperatura	Análise Térmica Diferencial	DTA	Reações de variações de fases
Entalpia	Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC	Capacidade calorífica Calorimetria Reações de variações de fases
Propriedades Mecânicas	Análise Termomecânica	TMA	Variações de Expansão Mecânica

Fonte: Denari e Cavalheiro (2012).

Neste trabalho, a técnica utilizada para avaliação da resistência à oxidação do Nb tratado em comparação ao Nb sem tratamento, foi a termogravimetria (TGA) isotérmica e a dinâmica.

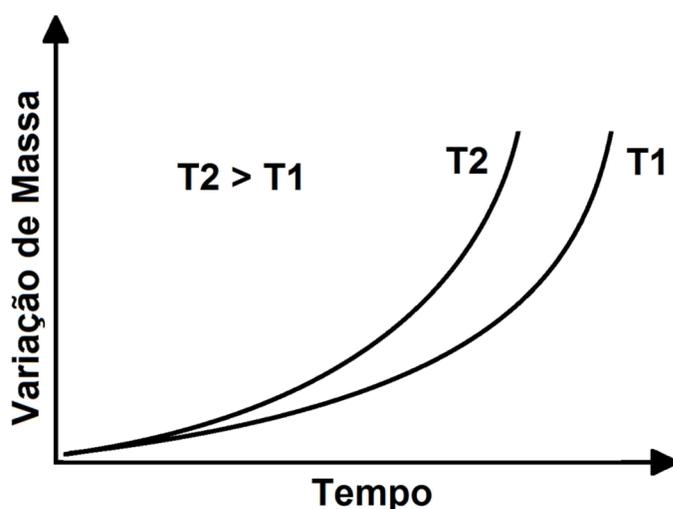
3.2.9.1. Termogravimetria

A termogravimetria ou análise termogravimétrica se baseia no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. Ou seja, pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (ganho ou perda) de uma substância ou material como uma função da

temperatura e/ou tempo (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009) (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009). A análise termogravimétrica pode ser: isotérmica onde a massa da amostra é registrada em função do tempo, a temperatura constante; dinâmica onde a massa da amostra é registrada sob condições nas quais a amostra é submetida a um programa de aquecimento ou resfriamento predeterminado, geralmente linear; e quase-isotérmica onde a massa da amostra é registrada em condições de aquecimento em uma série de patamares de temperatura.

A Figura 3.9 ilustra um resultado típico ao se utilizar a técnica de termogravimetria isotérmica. Essa técnica permite que a variação de massa da amostra seja registrada com grande precisão, como uma função do tempo, a uma temperatura constante.

Figura 3.9 - Ilustração de análise de termogravimetria isotérmica.



Fonte: Ionashiro; Caires e Gomes (2005).

A termogravimetria é uma técnica bastante utilizada na caracterização do perfil de degradação de materiais, principalmente de polímeros. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Os principais componentes de uma termobalança são: a balança de precisão, forno, suporte de amostra, sensor de temperatura, controlador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno.

As curvas termogravimétricas são de natureza empírica, pois dependem da amostra e do tipo de equipamento utilizado. Isto pode gerar dificuldades em se fazer comparações entre medidas realizadas em diferentes laboratórios.

Como em qualquer técnica experimental, existem alguns fatores que podem afetar os resultados. Basicamente, os fatores que podem influenciar a curva de variação de massa da amostra são classificados em duas categorias: fatores relacionados ao equipamento e às características da amostra (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Fatores instrumentais a serem considerados: atmosfera do forno (dependendo do tipo de reação e subproduto que se formam, utiliza-se uma atmosfera inerte ou não); composição do conteúdo da amostra; geometria do forno e do mostrador; razão de aquecimento do forno; velocidade de registro dos dados; sensibilidade do mecanismo de registro (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Fatores a serem considerados na amostra: calor de reação; condutividade térmica; empacotamento das amostras; natureza da amostra; quantidade de amostra; solubilidade dos gases desprendidos da amostra; tamanho de partículas (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

3.2.9.2. Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria derivada (DTG), nada mais é do que um arranjo matemático, no qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm / dt) é registrada em função da temperatura ou do tempo. Em outras palavras, a DTG é a derivada primeira da TG.

A DTG ajuda a uma melhor avaliação e visualização das curvas TG, pois como ela é derivada da TG, uma série de picos é obtida no lugar da curva degrau, onde a área desses picos é proporcional ao total de massa ganha ou

perdida da amostra. Também serve para identificação de diferentes eventos numa mesma região (patamar).

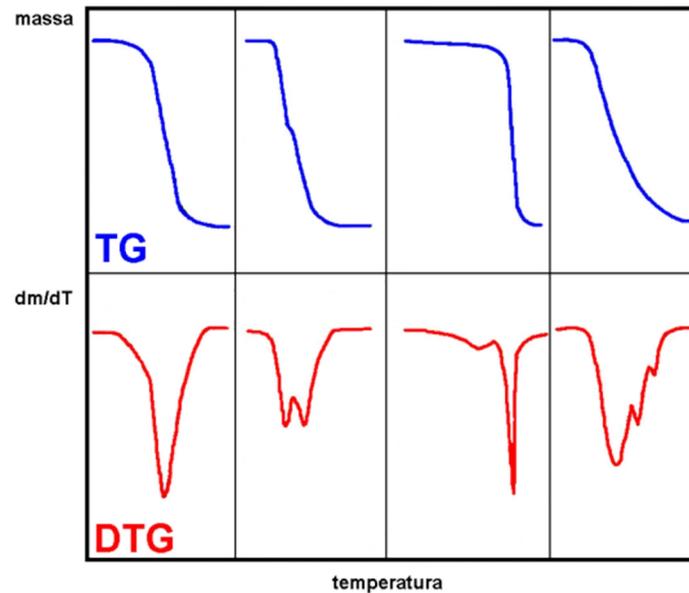
As principais informações sobre as curvas DTG são: elas são mais visualmente acessíveis, mas não quer dizer que elas tenham mais informações do que as curvas TG; as curvas DTG permitem a determinação rápida da temperatura (T_{max}) em que a velocidade de perda de massa apresenta um máximo, promovendo mais informações para extrapolação de temperatura inicial e final; a área da curva DTG é diretamente proporcional à perda de massa; a altura do pico da DTG a uma dada temperatura fornece taxa de perda de massa nesta temperatura. Esses valores são usados para se obter informações cinéticas.

As curvas DTG são aplicadas na análise quantitativa de ganho ou perda de massa, pela medição dos picos, pois a altura do pico em uma curva DTG pode ser usada para objeto quantitativo desde que não ocorra perda de massa, $dm / dt = 0$. Durante a reação de perda de massa ($dm / dt > 0$), o pico de DTG é proporcional à perda de massa da amostra.

Quando reações sobrepostas ocorrem é difícil, às vezes, localiza na curva TG o ponto ambíguo, onde termina uma reação e se inicia uma outra. Já na DTG é mais fácil essa visualização.

A Figura 3.10 mostra que na mesma faixa de temperatura, as curvas TG parecem existir somente um único estágio de decomposição, mas ao observar a curva DTG, percebe-se que em muitos casos isso não acontece.

Figura 3.10 - Comparação de curvas de TG e DTG para reações sobrepostas.

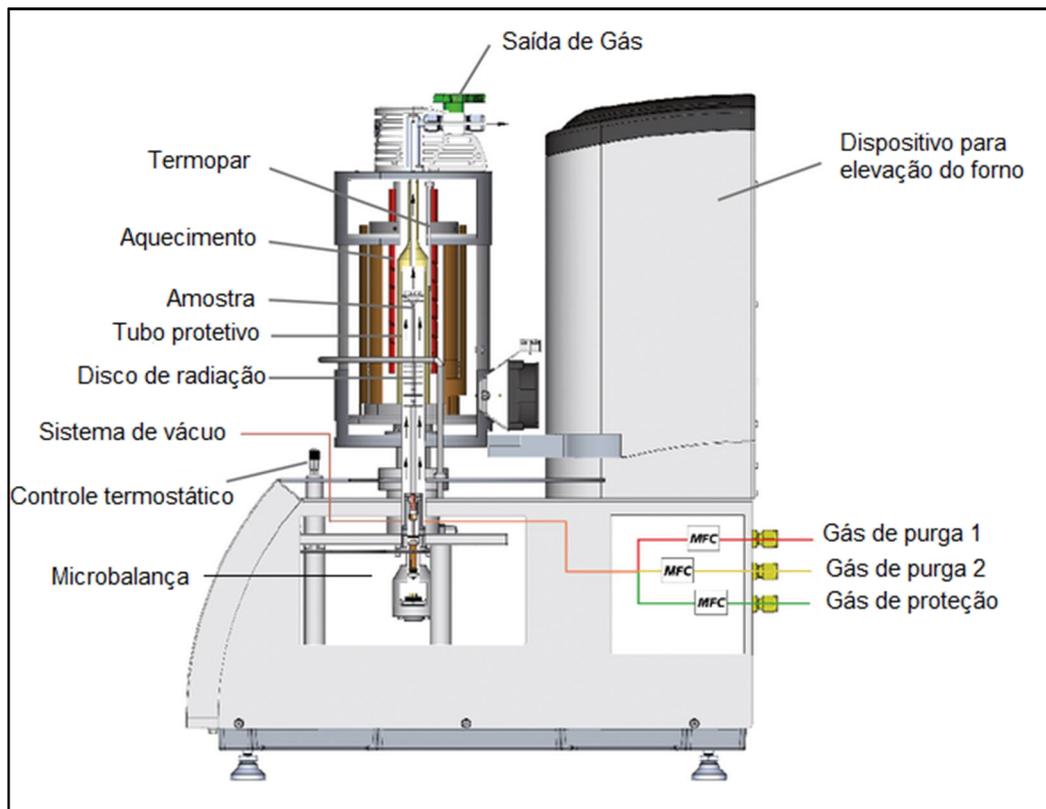


Fonte: Adaptado de Mothé e Azevedo (2009)

As vantagens do uso de DTG são que as curvas são exatamente proporcionais à derivada das curvas de TG, e por esta razão, a área sob as curvas fornece a variação de massa precisa, logo, pela DTG, pode-se obter uma análise quantitativa do processo. E nas curvas de TG as variações seguidas uma após outra ou muito próximas não são distinguíveis, enquanto que nas curvas DTG essas variações são separadas em duas partes. E por último as medidas de DTG indicam exatamente as temperaturas do início, a máxima taxa e o final da variação.

Nestas medidas, a variação da massa das amostras foi medida em função da variação da temperatura ambiente até 1100 °C. Para efeito comparativo, foram realizados também ensaios isotérmicos em 600 °C por 180 minutos. Esta temperatura foi estabelecida porque, a partir dela, notou-se ocorrer maior ganho de massa do material (temperatura de *onset* da reação de oxidação). O equipamento utilizado foi o STA 449 F3 Jupiter da Netzsch, localizado na Unifesp em São José dos Campos - SP. A Figura 3.11 mostra o desenho esquemático do equipamento utilizado. Os ensaios foram realizados em atmosfera oxidante utilizando gás sintético (20% de oxigênio e 80% de nitrogênio).

Figura 3.11 - Desenho esquemático do equipamento de TGA.



Fonte: Adaptado de Netzsch (2018).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos do nióbio tratado por 3IP-AT vêm sendo realizados pelo grupo de pesquisa do 3IP/LABAP desde 2013. As propriedades das amostras de nióbio tratadas por 3IP-AT são bastante dependentes das condições de tratamento, tais como: duração do processo, condições de vácuo, parâmetros do pulso (largura, frequência e intensidade), dentre outras. Por esta razão, as condições de tratamento foram mantidas constantes para o tratamento das amostras utilizadas neste trabalho, tendo em vista que já fora realizada otimização dos parâmetros de descarga previamente.

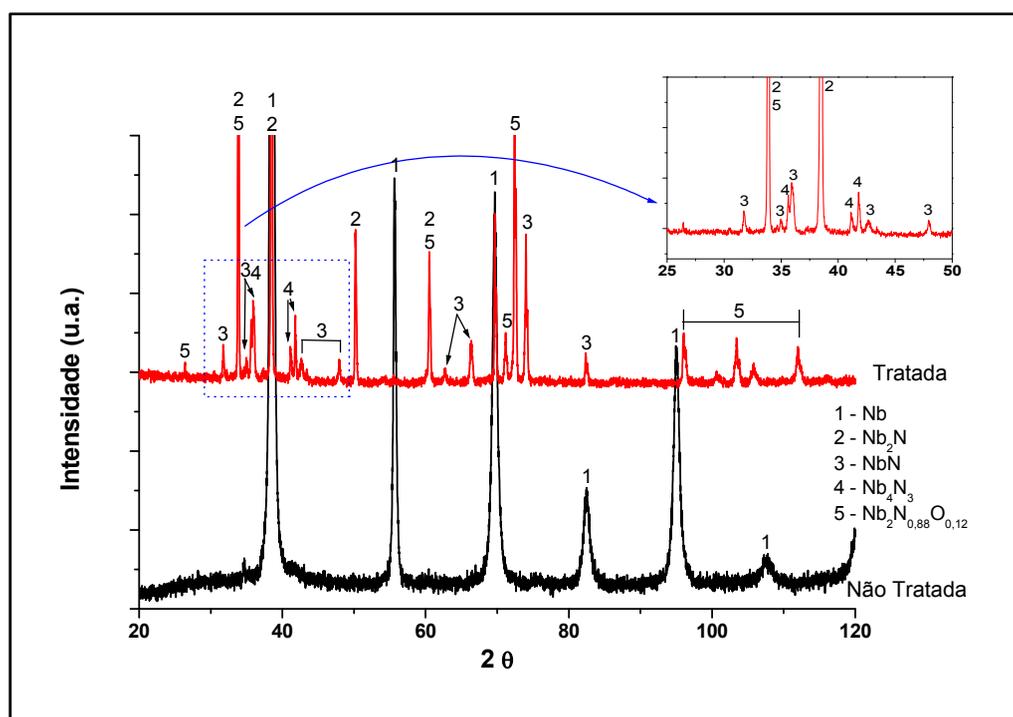
Conforme citado anteriormente, os experimentos de implantação iônica foram realizados nas seguintes condições: a uma pressão de 4×10^{-3} mbar, pulsos de alta tensão variando entre 7 - 10 kV, tempo de 20 μ s e frequência de 500 Hz e substrato aquecido em 1250 °C por 4 horas, a maioria das amostras e também uma tratada por 8 horas. As amostras tratadas foram comparadas com amostras sem tratamento. Na análise termogravimétrica foi utilizada também uma amostra sem tratamento com filme fino de silício depositado via CVD. Neste capítulo, são apresentados os resultados e discussões das caracterizações relacionadas às propriedades mecânicas, tribológicas e de resistência à oxidação para amostras de nióbio tratadas por 3IP-AT, buscando compará-las com substratos sem tratamento.

4.1. Identificação de fases de nitretos e óxidos de nióbio por DRX

A implantação de íons de nitrogênio no metal aquecido propicia a formação de distintas fases de nitretos de nióbio, conforme se observa no difratograma apresentado na Figura 4.1. Os seis picos de maior intensidade do nióbio, presentes nas posições 2θ de 38,75°, 55,84°, 69,68°, 82,78°, 95,30° e 106,69° foram detectados para a amostra sem tratamento. Com relação à amostra tratada nota-se a presença das fases de nitreto NbN, Nb₂N, Nb₄N₃ e também de uma fase contendo oxigênio e nitrogênio, correspondendo ao oxinitreto de nióbio. A presença da fase de oxinitreto justifica-se devido à possibilidade de se ter o oxigênio adsorvido na superfície do metal aquecido

e também à presença deste elemento na câmara de descarga, como impureza. É de se ressaltar, inclusive, que as reações de oxidação são preferenciais em relação às de nitretação, envolvendo o elemento nióbio (HANDBOOK, 1992). O oxigênio é uma impureza difícil de ser removida da câmara de descarga. A alta temperatura do substrato durante o tratamento é outro facilitador para difusão do oxigênio. Também, a forte ligação Nb-O e a considerável solubilidade sólida do oxigênio podem explicar a presença do pico de oxinitreto do difratograma. Por outro lado, como a DRX foi realizada com incidência normal do feixe, provavelmente, um eventual pico de óxido de nióbio acabou não sendo detectado, uma vez que sua formação ocorre mais na superfície do metal.

Figura 4.1 - Difratograma evidenciando os picos característicos do nióbio para amostra sem tratamento e de nitretos de nióbio e oxinitreto para amostra implantada com nitrogênio via 3IP-AT



A identificação dos picos no difratograma foi realizada com o auxílio do software HighScore – PANalytical, do equipamento, de acordo com as fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), conforme mostrado na Tabela 4.1

Tabela 4.1 - Especificação do número das Fichas JCPDS utilizadas para identificação dos picos de nióbio, dos nitretos, dos óxidos e do oxinitreto de nióbio.

Elemento	Fichas		Estrutura Cristalina
Nb	35-0789		Cúbica
NbN	20-0801		Hexagonal
Nb₂N	40-1274	01-075-0952	Hexagonal
Nb₂N_{0,88}O_{0,12}	53-1025		Hexagonal
NbO	01-077-0015	43-1290	Cúbica

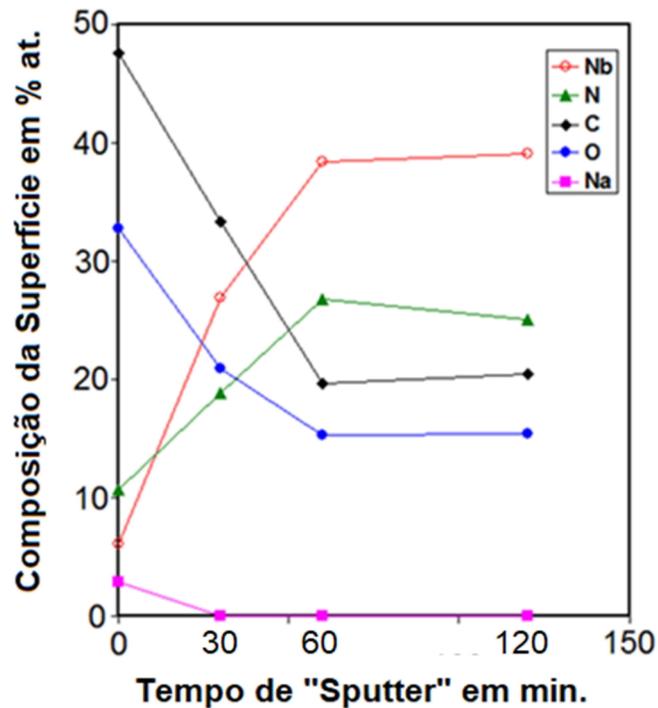
4.2. Identificação dos elementos químicos por XPS

Após a caracterização por DRX, procederam-se com análises de XPS para investigar os elementos químicos presentes na superfície e também em regiões mais internas das amostras, conforme mostrado na Figura 4.2, onde mudanças quantitativas desses elementos podem ser verificadas antes e depois do *sputtering* por argônio.

De acordo com a quantificação, existe na superfície uma quantidade relativamente alta de contaminação de carbono, aproximadamente 47% atômico. Além de 6% atômico de nióbio, 11% atômico de nitrogênio e 33% atômico de oxigênio. A quantidade de carbono diminuiu após duas etapas do *sputtering* (30 min + 30 min) de 47% para 33% e por fim a 20%. Um *sputtering* adicional de 60 min não variou mais a quantidade de carbono. A quantidade de oxigênio diminuiu após as duas etapas de *sputtering* de 33 para 21 e depois para 15% at. Aumento da quantidade de nitrogênio foi observado após as duas primeiras etapas do *sputtering* de 11 para 19 e depois 27% at. Da mesma maneira, a quantidade de nióbio aumentou após duas etapas de *sputtering* de 6 para 27 e depois 38% atômico. Vale ressaltar que mesmo com o uso do *sputtering* com argônio realizado por até 120 minutos, a camada analisada corresponde somente à cerca de 50 nm – muito fina para caracterizar a camada modificada por completo, mas, por

outro lado, suficiente para dar indícios sobre a concentração do nitrogênio e de contaminantes na superfície, de como se ligam estes elementos e de como é a evolução destas ligações para camadas mais internas.

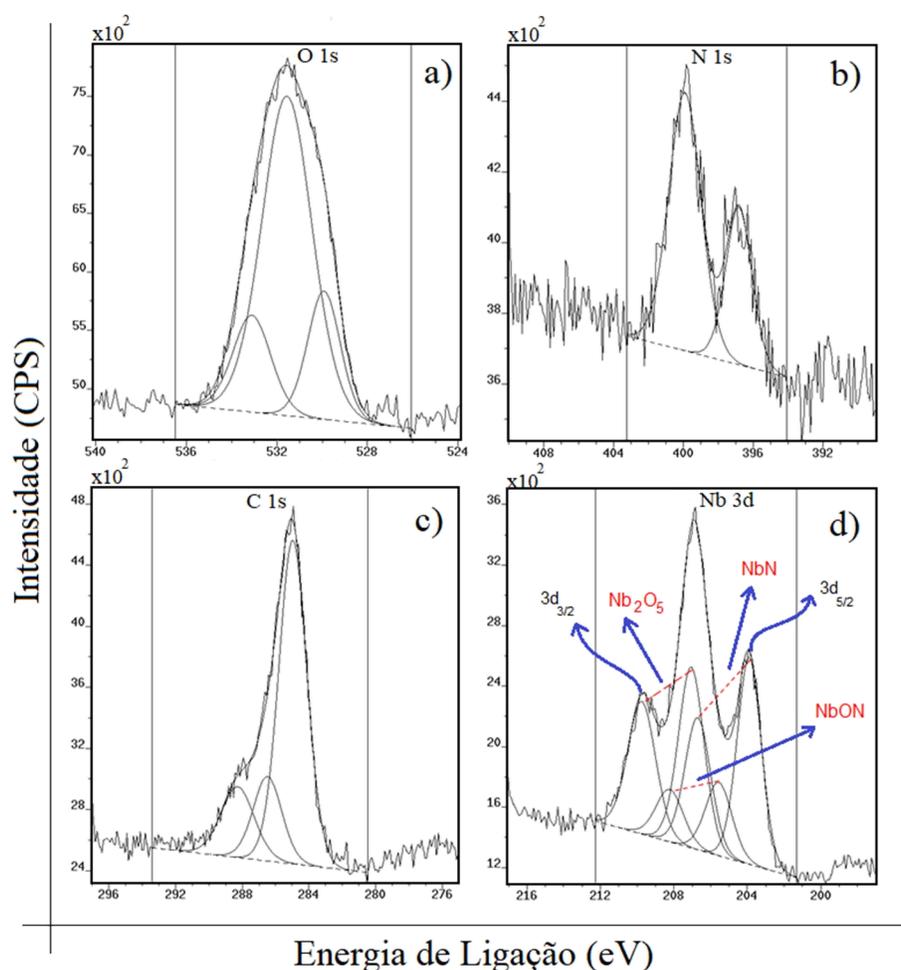
Figura 4.2 - Análise quantitativa por XPS antes e depois do *sputtering* por argônio revelando a variação dos elementos encontrados na superfície do Nb tratado.



As ligações químicas relativas aos picos de O 1s, N 1s, C 1s e Nb 3d, que foram encontrados na superfície das amostras são mostrados na Figura 4.3. Cada pico é complexo, sugerindo a presença de mais de um estado químico para estes elementos encontrados. O pico O 1s pode ser decomposto em três componentes em 529,9 eV, 531,6 eV e 533,1 eV, atribuídos, respectivamente, ao O no grupo do Nb₂O₅ e NbON ao carbono oxidado (BEKERMANN; BARRECA, et al., 2009) ou em espécies OHδ (VEDEL; SCHLAPBACH, 1993) como mostrado na Figura 4.3 a). Na Figura 4.3 b) pode ser verificado que o pico N 1s tem pelo menos duas componentes em 396,8 eV e 399,9 eV. Aquela encontrada em menor valor de energia de ligação pode ser atribuída aos estados de oxinitretos e nitretos, enquanto que a componente encontrada em valores maiores da energia de ligação

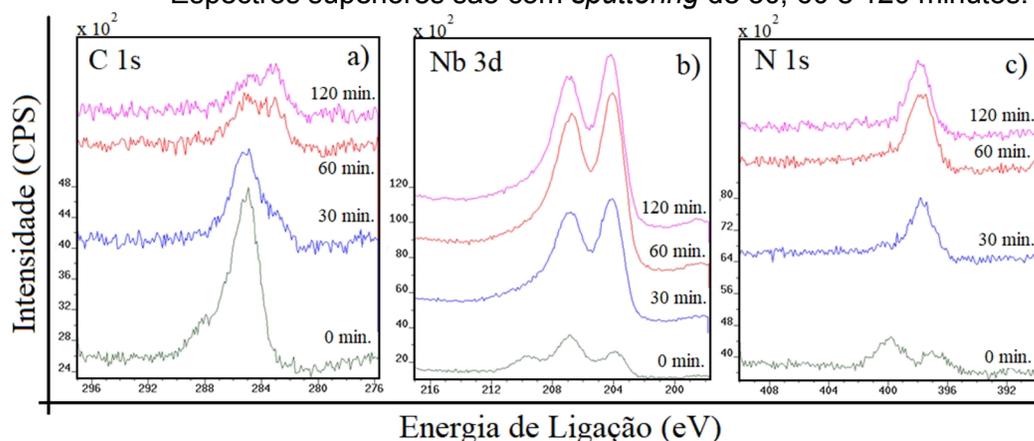
corresponde ao nitrogênio incorporado essencialmente nos contornos de grãos (VEDEL; SCHLAPBACH, 1993). Na Figura 4.3 c) o pico do C 1s reflete a presença de contaminação na superfície por hidrocarbonetos (285 eV). Este pico tem um “ombro” no lado esquerdo bem marcante, que confirma a presença de C ligado a O e N. Na Figura 4.3 d) o complexo pico Nb 3d pode ser decomposto em pelo menos 3 dupletos. Os picos de Nb 3d_{5/2} em 203,9 eV, 205,6 eV e 207,1 eV e as respectivas componentes 3d_{3/2} com uma separação de 2,7 eV na direção dos maiores valores de energia, podem ser atribuídos respectivamente ao NbN, oxinitretos de Nb e Nb₂O₅ (HEAVY; ZABINSKI; WALK, 1997). A julgar pelas intensidades relativas das componentes na Figura 4.3 d), o Nb está presente, principalmente nos estados de nitreto e óxido na superfície, mas oxinitretos podem também ser detectados.

Figura 4.3 - Espectro XPS da amostra tratada por 3IP-AT com detecção de: a) O 1s, b) N 1s, c) C 1s e d) Nb 3d e as respectivas deconvoluções destes picos.



A evolução dos picos característicos dos espectros anteriores é apresentada na Figura 4.4, obtida após realização de *sputtering* com argônio na superfície das amostras, com durações de 30 minutos, 60 minutos e até 120 minutos. O espectro mostrado na parte inferior da Figura 4.4 refere-se ao caso em que não ocorreu o *sputtering*. A Figura 4.4 a) mostra que a intensidade relativa do “ombro” do pico C1s (referente à ligação de C com O e N) diminuiu. Ao mesmo tempo uma nova componente se desenvolve no lado de baixa energia de ligação do pico C1s, sendo mais provável estar relacionada à formação de carbetos (HEAVY; ZABINSKI; WALK, 1997). Como a posição do pico Nb 3d_{5/2} para o NbC é 203,7 eV (DARLINSKI; HALBRITTER, 1987) nela se sobrepõe fortemente o pico do NbN em 203,9 eV. A Figura 4.4 b) mostra claramente que a contribuição da componente de mais alta energia do pico Nb 3d (Nb em Nb₂O₅) diminui enquanto que da componente de mais baixa energia (Nb em NbN) aumenta com o maior tempo de *sputtering* de Ar. Na Figura 4.4 c) a intensidade relativa dos componentes de mais alta energia do N 1s (atribuído ao N incorporado) diminui fortemente com o aumento do tempo do *sputtering*. Observa-se principalmente que a intensidade relativa da componente do nitreto aumenta para BE = 397,7 eV (HEAVY; ZABINSKI; WALK, 1997).

Figura 4.4 - Evolução dos espectros característicos dos fotoelétrons característicos do *sputtering* de Ar. O espectro inferior é da amostra sem *sputtering*. Espectros superiores são com *sputtering* de 30, 60 e 120 minutos.



A deconvolução em componentes foi realizada para os picos C 1s e Nb 3d do Nb, com base nos valores de energia de ligação encontrados na literatura.

Os resultados são apresentados nas Figura 4.5 e Figura 4.6, respectivamente.

Figura 4.5 - Espectros XPS durante *sputtering* de Ar para os picos C 1s e suas respectivas deconvoluções.

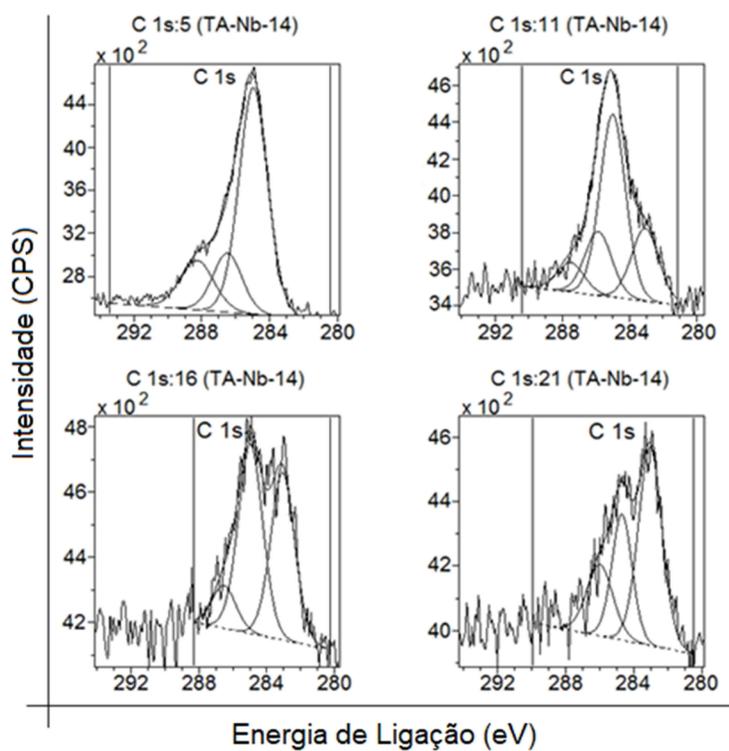
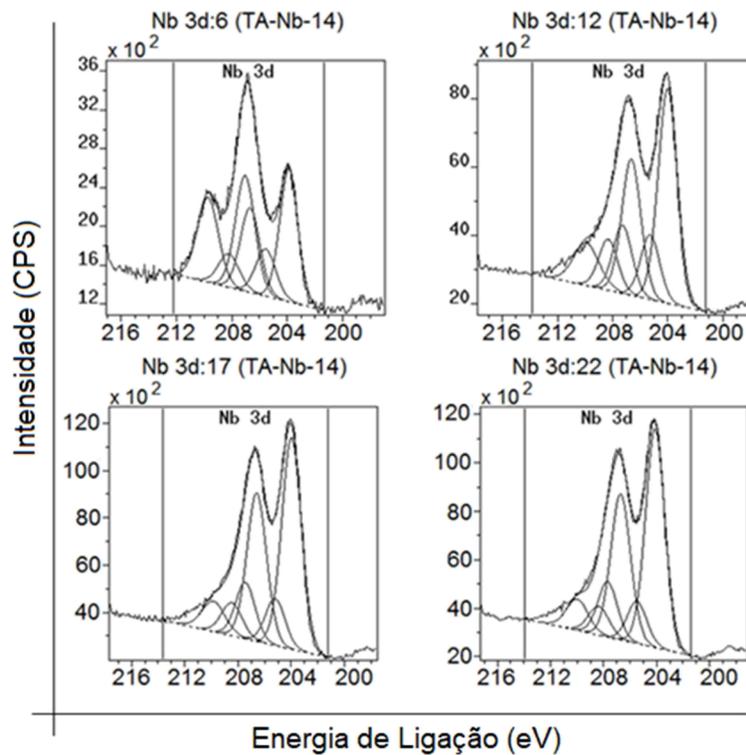
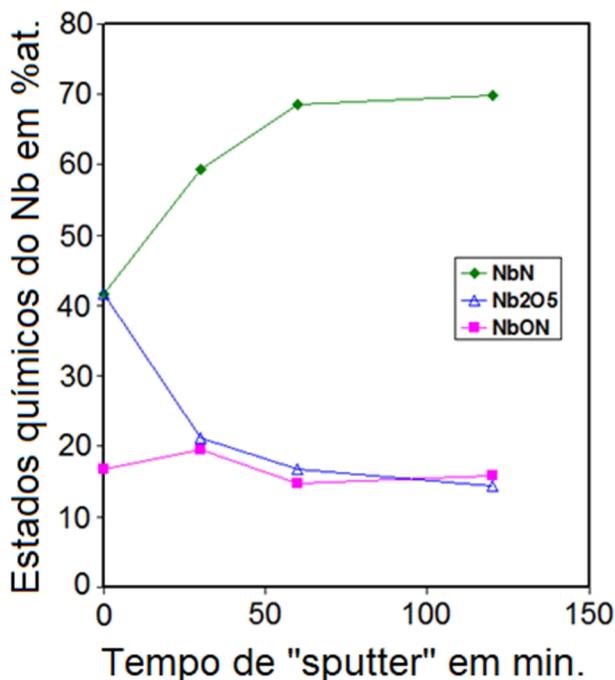


Figura 4.6 - Espectro XPS durante *sputtering* de Ar para o pico Nb 3d e suas respectivas deconvoluções.



Considerando as porcentagens de NbN, NbON e Nb₂O₅, a evolução dos vários estados químicos do Nb após o *sputtering* de Ar são apresentados na Figura 4.7. Esta figura sugere que, após o uso *sputtering* de Ar, a quantidade de Nb no NbN aumenta e no Nb₂O₅ diminui, enquanto que no NbON permanece relativamente estável. O aumento da concentração de NbN observado nesta figura está de acordo com o aumento relativo do componente nitreto do pico N 1s da Figura 4.4 c).

Figura 4.7 - Evolução dos vários estados químicos do Nb durante o *sputtering* de Ar.



Na faixa de profundidade estudada por XPS, de aproximadamente 50 nm, e de acordo com a estimativa da taxa de *sputtering* de Nb na descarga de Ar proposta por Malev e outros (MALEV e WEISSER, 1993), os estados de oxidação estão presentes muito próximos da superfície enquanto os nitretos estão nas regiões mais internas.

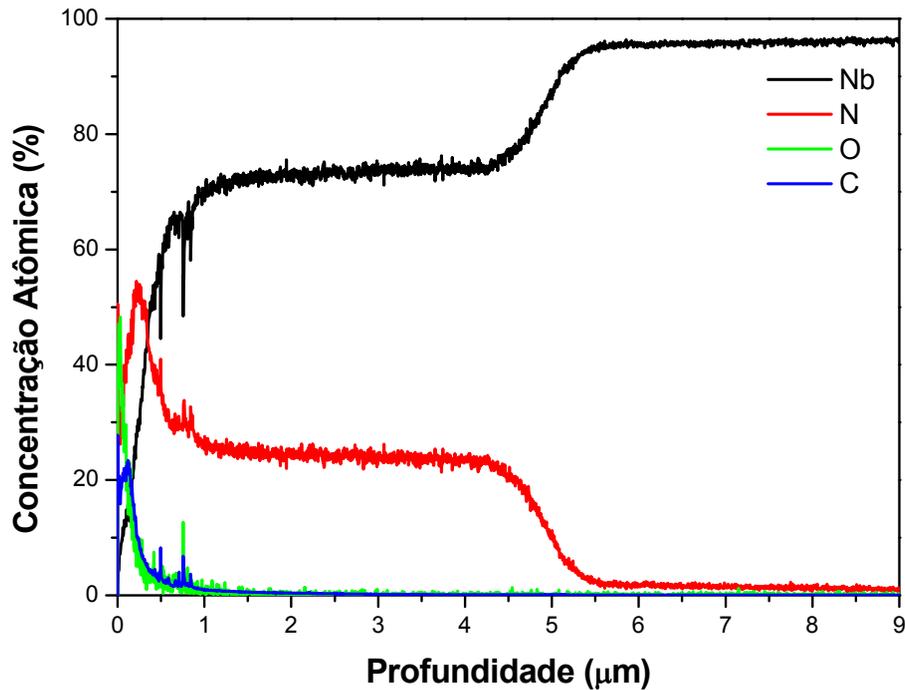
4.3. Análise do perfil de profundidade via GDOES

A fim de corroborar com esta hipótese e ampliar a investigação sobre o perfil em profundidade dos elementos presentes nas regiões mais profundas das amostras tratadas, a análise de GDOES é mostrada na Figura 4.8. Os elementos Nb, N, O e C foram aqueles com significativas concentrações atômicas detectadas, confirmando as análises de XPS.

Notável é a ampla difusão do nitrogênio implantado, alcançando até cerca de 5 μm em profundidade, com concentração inicial de aproximadamente 45%, seguido por um acentuado declínio, atingindo 30% de concentração atômica

em 350 nm, a partir do qual um patamar é estabelecido, ao menos até 4,5 μm em profundidade. Por outro lado, a alta concentração inicial de oxigênio cai rapidamente, tornando-se desprezível após 0,5 μm , assim como ocorreu com o carbono, que está presente como contaminante na superfície.

Figura 4.8 - Perfil de concentração dos elementos.

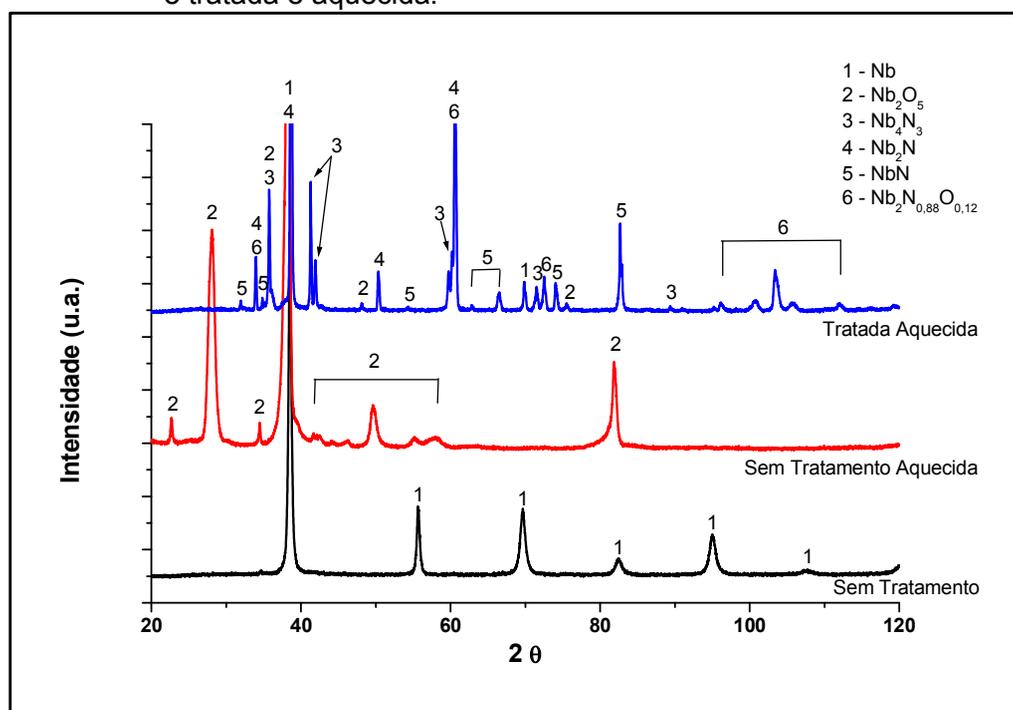


O perfil de concentração inicial de Nb, N, O e C detectados pelo GDOES corrobora com as discussões acerca dos resultados de XPS no que diz respeito à evolução dos estados químicos do nióbio com o tempo de *sputtering*. O XPS neste caso se destinou a realizar uma análise complementar ao GDOES para ajudar a entender as ligações químicas próximas à superfície do nióbio implantado com íons de nitrogênio. No entanto, para as regiões mais profundas, os perfis de concentrações atômicas de nióbio e nitrogênio detectados pelo GDOES dão suporte aos resultados da difratometria de raios-x sobre a detecção de nitretos com diferentes estequiometrias. De fato, a concentração relativamente alta de N medida até aproximadamente 5 μm pode explicar a formação de distintas fases de nitretos de nióbio, conforme mostrada na difratometria de raios-x.

4.4. Avaliação da resistência à oxidação

A difratometria de raios-x também foi utilizada para comparar a detecção de fases de nitretos e de óxido de nióbio em amostras sem tratamento e em amostra tratadas, depois de submetê-las a aquecimento à 450 °C em um forno por 1 hora, no ar, à pressão atmosférica. O respectivo difratograma é mostrado na Figura 4.9, que revela a presença de vários picos de óxido, identificados como Nb₂O₅ para o substrato não tratado.

Figura 4.9 - Difratograma de amostras: sem tratamento, sem tratamento e aquecida e tratada e aquecida.

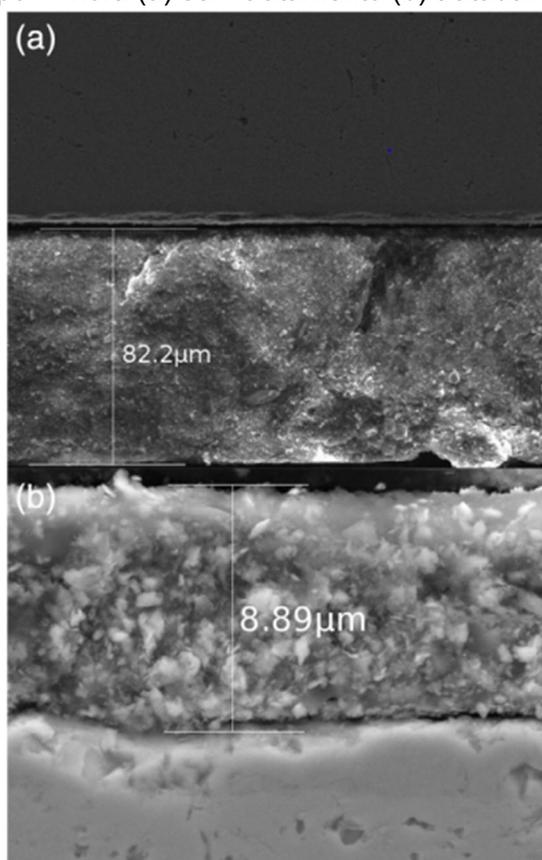


O valor mais negativo para a energia livre de Gibbs do Nb₂O₅ ($\Delta G_{1600K} = -1.215.608$ J / mol) em comparação à do NbO ($\Delta G_{1600K} = -277,111$ J / mol) e NbO₂ ($\Delta G_{1600K} = -515,186$ J / mol) (ROBIE; HEMINGWAY; FISHER, 1978) pode explicar a presença do pentóxido de nióbio no difratograma e a ausência de outros nitretos de nióbio. Por outro lado, a presença de picos de nitreto é preponderante para a amostra tratada e apenas alguns picos de óxido de baixa intensidade podem ser detectados, provavelmente devido à

concentração de nitrogênio ser muito maior que a de oxigênio em camadas mais profundas do nióbio. No entanto, mesmo em concentração relativamente mais baixa, os altos valores de ΔG negativo do Nb_2O_5 em comparação com o NbN ($\Delta G_{1600K} = -85,208 \text{ J / mol}$) e Nb_2N ($\Delta G_{1600K} = -94,715 \text{ J / mol}$) podem explicar a presença de tais picos de óxido no difratograma.

Ao que parece, ao menos até $450 \text{ }^\circ\text{C}$, a camada de nitreto forma uma barreira protetora contra a oxidação da amostra tratada. Para reforçar esta observação, foram realizadas imagens de SEM / FEG da seção transversal, que revelou a formação de distintas camadas de óxido.

Figura 4.10 - Seção transversal das amostras de nióbio aquecidas em $450 \text{ }^\circ\text{C}$ no forno por 1 hora (a) sem tratamento (b) tratada.



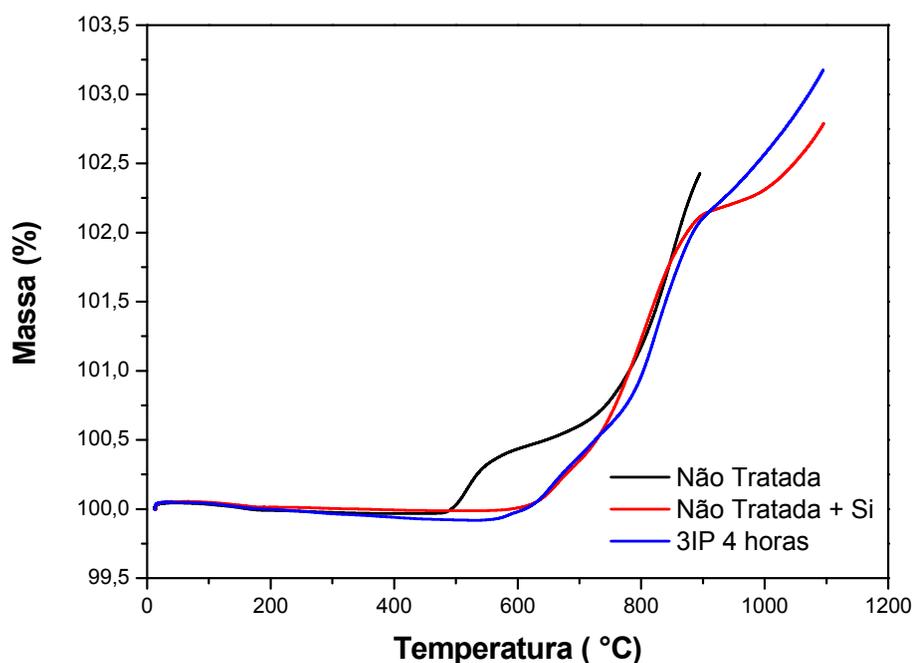
Enquanto para o nióbio sem tratamento, a espessura da camada de óxido foi de aproximadamente $82 \mu\text{m}$, em contrapartida, para a amostra tratada essa espessura teve uma redução de dez vezes, para apenas $8,9 \mu\text{m}$, como

mostrado nas Figura 4.10 a) e b) respectivamente. Essa caracterização também corrobora com os outros resultados indicando o aumento da resistência à oxidação em favor das amostras implantadas.

4.4.1. Análise termogravimétrica

Com o objetivo de ampliar o estudo do comportamento da oxidação do nióbio para um intervalo maior de temperatura e explorar o ganho de massa devido ao consumo de oxigênio, foi realizada a análise de termogravimetria (TGA) até 1100 °C, como pode ser verificado na Figura 4.11.

Figura 4.11 - Análise de TGA de uma amostra sem tratamento, amostra revestida com silício e de uma amostra tratada.



Neste gráfico nota-se que o início da oxidação torna-se mensurável em 480 °C para a amostra não tratada e em 610 °C para a amostra tratada, revelando uma variação de 130 °C a favor da amostra tratada. Isto significa que o nióbio tratado sofre oxidação significativa a uma temperatura mais alta que o nióbio sem tratamento. Logo, após estes diferentes pontos de partida observa-se rápida variação de ganho de massa para o nióbio não tratado (de 480 °C até 540 °C) quando comparada com a variação medida para o

substrato tratado (de 600 °C até 660 °C) em uma taxa mais lenta. Isto pode ser devido à formação de camada modificada enriquecida com nitretos de nióbio. Após a variação acentuada de massa para o nióbio sem tratamento, percebe-se um declínio da inclinação da curva até cerca de 690 °C, que sugere a formação de uma camada protetora de óxido. O crescimento deste óxido até certo limite deve ter reduzido à aceleração da oxidação até cerca de 690 °C, depois os perfis das curvas das amostras tratadas e não tratadas ficaram semelhantes, mas o ganho de massa total medida para a amostra tratada foi sempre menor do que da amostra sem tratamento.

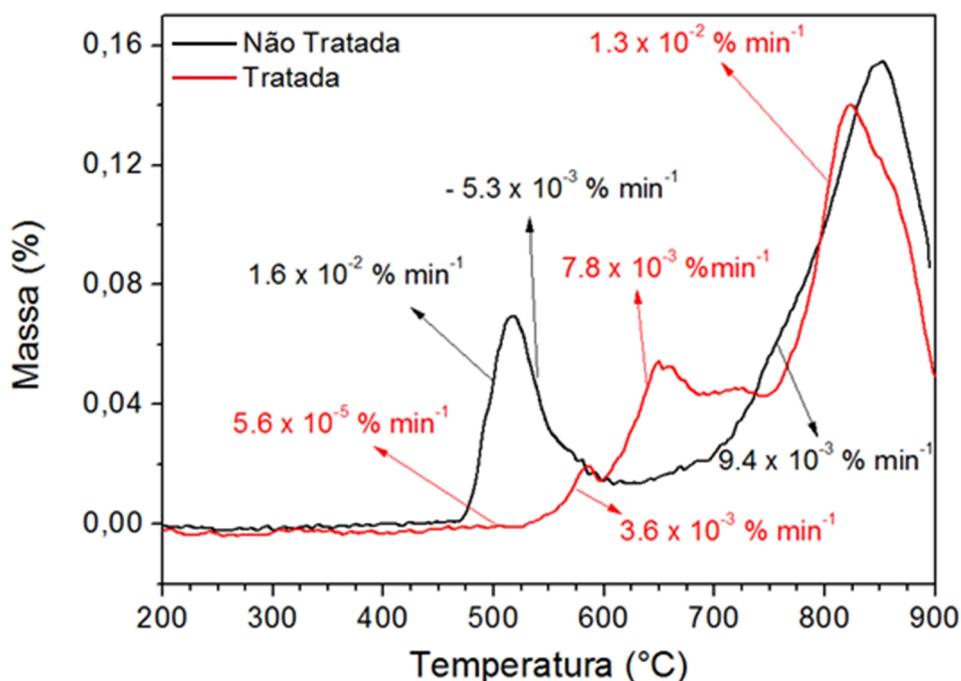
Pode-se observar também na Figura 4.11, uma terceira curva referente a uma amostra de Nb sem tratamento com um filme de Si depositado por CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Neste caso, o objetivo foi comparar a variação de massa com a amostra tratada por 3IP-AT. Como se pode observar, o perfil inicial das curvas até aproximadamente 730 °C é muito semelhante. Depois disso, a oxidação do Nb revestido com Si segue em crescimento linear até 850 °C, contra o crescimento parabólico do Nb tratado até cerca de 830 °C. Estes mecanismos de crescimento de oxidação depois mudam para ambas as amostras. No entanto, o ganho de massa para o Nb tratado permaneceu menor que para a amostra revestida com Si até 900 °C. Este resultado é muito interessante, pois é conhecido que a resistência à oxidação de amostras revestidas com siliceto a altas temperaturas é louvável (SUZUKI; ISHIKAWA; ONO, 2002).

A partir dos dados do TGA, foi obtida a curva de ganho de massa derivada para identificar os pontos nos quais a variação de massa é mais aparente. Essas análises termogravimétricas diferenciais (DTG) foram utilizadas para obter a taxa de variação da massa para amostras tratadas e não tratadas.

Os gráficos da Figura 4.12 revelam significativa incorporação do oxigênio de 470 °C até 517 °C para o nióbio sem tratamento, cuja taxa de variação positiva de massa $1,6 \times 10^{-2} \% \text{ min}^{-1}$ foi atingida. Uma redução na taxa de oxidação foi observada posteriormente (até 610 °C) em uma taxa de $5,3 \times 10^{-3} \% \text{ min}^{-1}$, seguida por uma pequena estabilidade (até 680 °C) e um aumento acentuado até 850 °C em uma taxa de $9,4 \times 10^{-3} \% \text{ min}^{-1}$. Para o nióbio

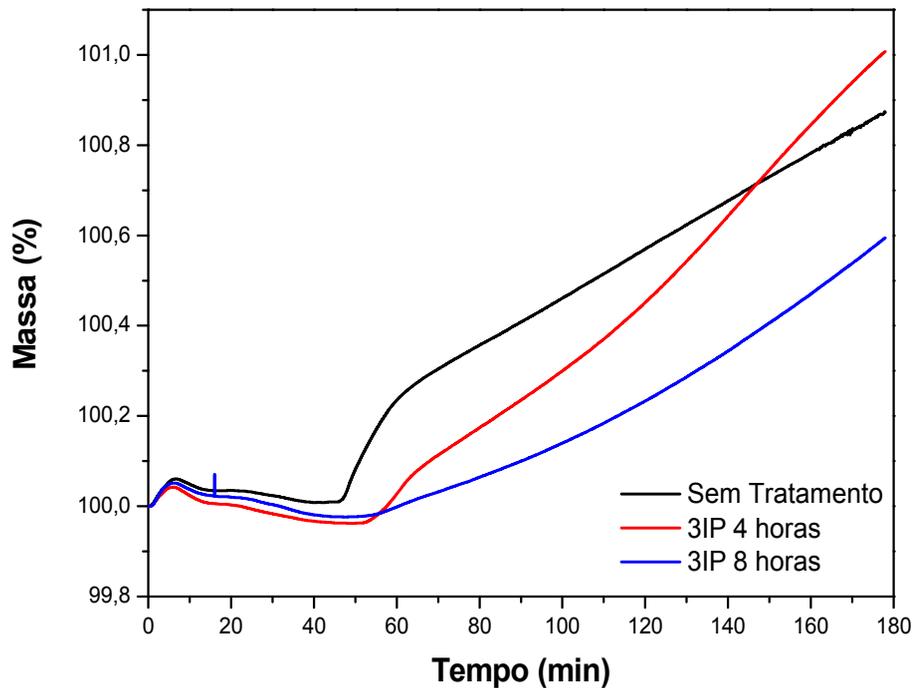
tratado, a oxidação parece ocorrer em dois estágios de decomposição, sendo o primeiro em 550 °C até 600 °C em uma taxa de cerca de $3 \times 10^{-3} \% \text{ min}^{-1}$ e o segundo de 600 °C até 650 °C numa taxa com um aumento de duas vezes (cerca de $7,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Assim como para a amostra não tratada, para a amostra tratada foi observada uma região com taxa de oxidação constante, cerca de $4 \times 10^{-3} \% \text{ min}^{-1}$, neste caso, até cerca de 750 °C, com um aumento subsequente a uma taxa de aproximadamente $1,3 \times 10^{-2} \% \text{ min}^{-1}$. Em suma, a partir dos dados de DTG pode-se notar que a oxidação no início do processo é retardado para o nióbio tratado e ocorre em menor velocidade em comparação com o não tratado. Após 750 °C, este atraso desaparece e ambas as amostras exibem um perfil de oxidação semelhante.

Figura 4.12 - Análise DTG de uma amostra sem tratamento e de uma amostra tratada.



A análise isotérmica foi realizada para comparar o ganho de massa por unidade de superfície (G) para amostra não tratada em relação às amostras tratadas durante 4 e 8 horas, conforme mostrado na Figura 4.13.

Figura 4.13 - Ganho de massa por tempo das amostras sem tratamento e tratada e aquecidas em atmosfera oxidante a 600 °C.



Neste ensaio a temperatura foi gradualmente aumentada em passos de 10 °C por minuto até atingir 600 °C, que conforme mostrado na análise de TGA é suficiente para causar significativo ganho de massa no nióbio sem tratamento. Como era de se esperar, o ganho de massa para o nióbio sem tratamento foi muito maior nos primeiros 60 minutos, uma ordem de magnitude maior em comparação com a amostra tratada por 4 horas. O ganho de massa para a amostra tratada por 8 horas foi bem menor para este intervalo de tempo. Para a amostra sem tratamento o ganho de massa após os primeiros 60 minutos mudou de crescimento parabólico para crescimento linear. No caso da amostra tratada por 4 horas, apesar de bem menor o ganho de massa alcançado no início, após 140 minutos o ganho de massa é quase o mesmo medido para a amostra não tratada. Por outro lado, a grande diferença do ganho de massa medido para a amostra sem tratamento e para aquela tratada por 8 horas parece permanecer, ao menos até 140 min. Para esta análise, o aumento no tempo de tratamento de 4 horas para 8 horas foi benéfico para aumentar a resistência à oxidação do nióbio. Provavelmente o tratamento mais longo produziu uma camada modificada mais espessa

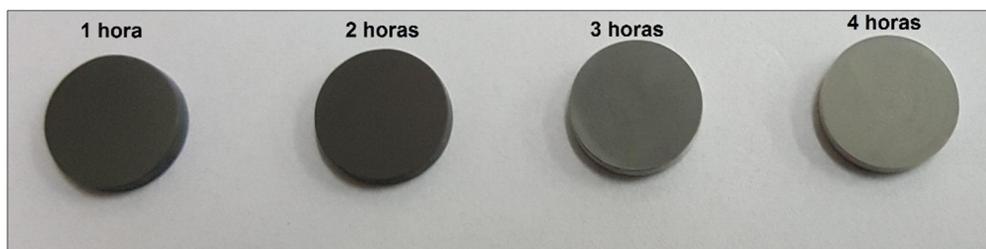
capaz de retardar a oxidação do nióbio, melhorando assim, sua resistência à oxidação.

4.4.2. Análise da oxidação na mufla

Com o objetivo de complementar as caracterizações anteriores, outras propriedades foram avaliadas, tais como: propriedades mecânicas, tribológicas, corrosivas em meio salino e de oxidação na mufla.

Um estudo sobre a oxidação do nióbio foi feito paralelamente para tentar extrair mais informações sobre o que acontece com metal quando aquecido. Desta forma, algumas amostras foram forçadamente oxidadas no forno/mufla do Laboratório de Química do LABAP. Neste estudo, quatro amostras sem tratamento foram aquecidas a 520 °C (temperatura estabelecida conforme resultado de ensaio de termogravimetria) na mufla e retiradas a cada 1 hora. Esta análise colaborou para determinar o tempo em que as amostras deveriam permanecer aquecidas na mufla, para verificar a formação de óxidos. A partir de 3 horas de aquecimento, pode-se notar a presença de uma fina camada esbranquiçada que indicou a formação de óxidos conforme pode ser verificado na Figura 4.14, diferentemente do ensaio de isoterma mostrado anteriormente onde a oxidação começava a partir de 40 minutos. Assim, o tempo escolhido para a oxidação na mufla foi de 3 horas. A temperatura de aquecimento foi de 520 °C.

Figura 4.14 - Fotografia das amostras sem tratamento oxidadas na mufla.

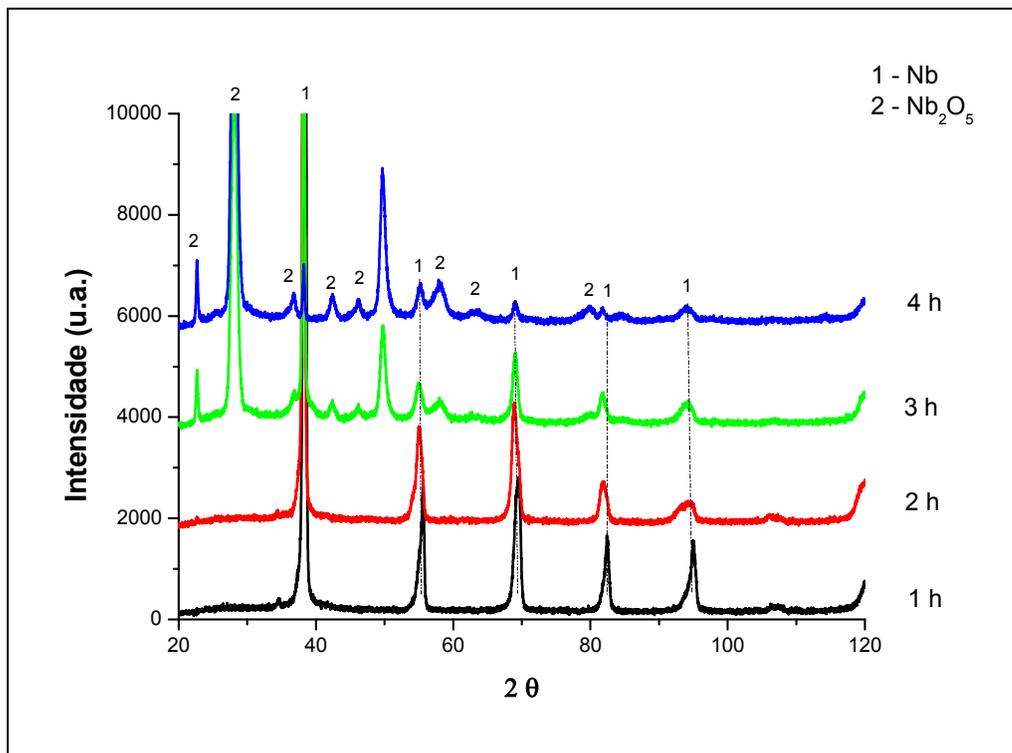


A Figura 4.14 é uma fotografia da superfície das amostras que foram oxidadas. Nota-se a presença de uma camada esbranquiçada após 3 horas

de aquecimento, pois abaixo de 600°C o óxido formado predominante é o Nb_2O_5 , de acordo com a menor energia livre de Gibbs mostrada na Tabela 2.1 sendo este óxido é preto (escuro) e depois ele se torna branco e poroso (PONS; CAILLET; GALERIE, 1986).

Após a retirada das amostras da mufla, estas foram analisadas por difratometria de raios-x conforme mostrado na Figura 4.15. Como já foi citado anteriormente, a formação do Nb_2O_5 ocorre mais facilmente por ele ser termodinamicamente mais estável que os outros óxidos (NICO, MONTEIRO e GRAÇA, 2016).

Figura 4.15 - Amostras sem tratamento aquecidas na mufla.



O difratograma mostra que em 1 hora de aquecimento não houve aparecimento de picos relativos à formação de óxidos. A partir de 2 horas nota-se uma diminuição na intensidade e um leve alargamento dos picos de nióbio e a partir de 3 horas de aquecimento é possível notar a presença de mais picos que podem ser atribuídos aos óxidos.

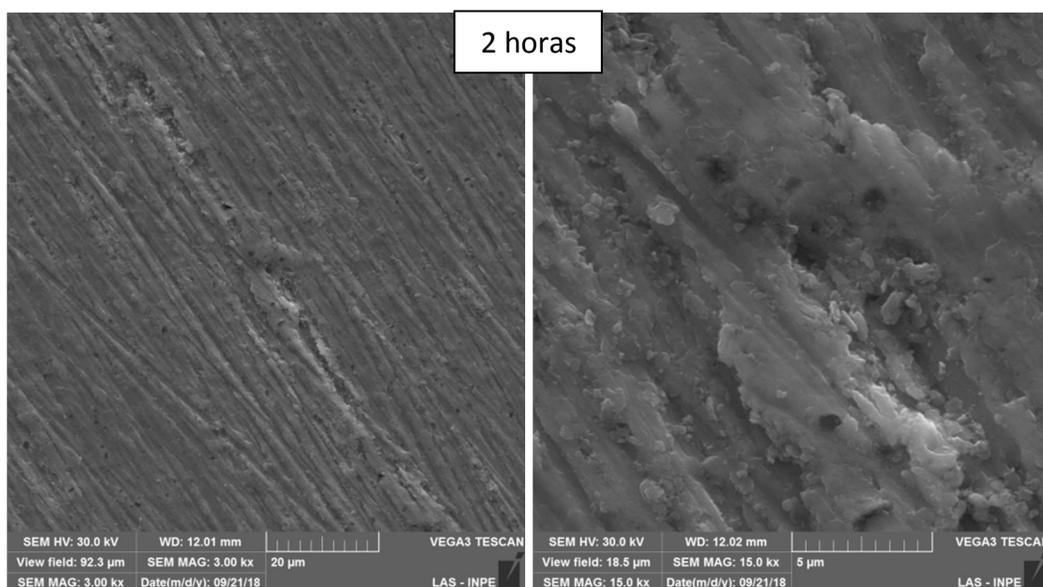
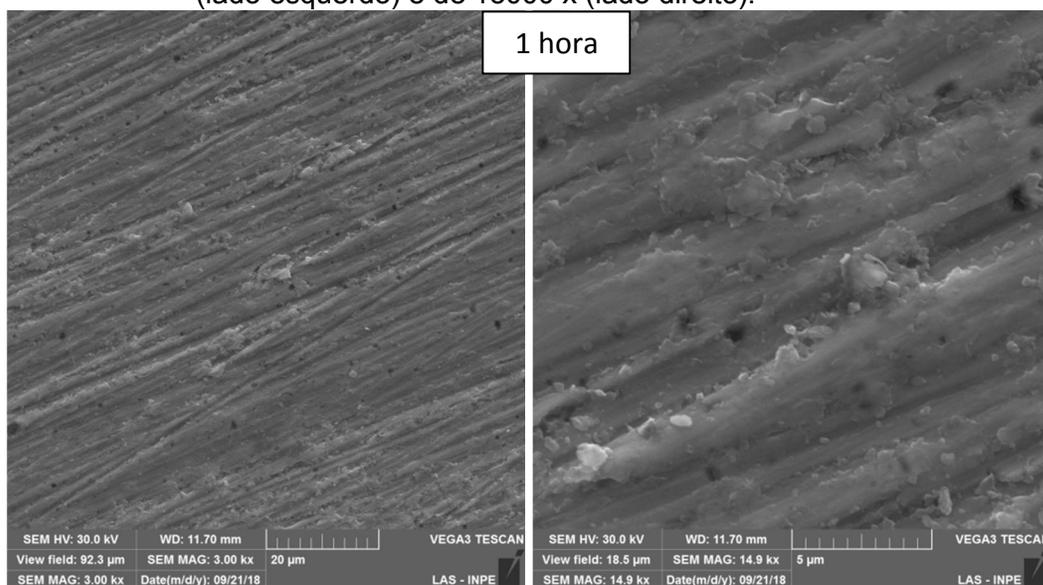
A massa destas amostras foi medida antes e depois da oxidação. As medidas foram realizadas em uma microbalança Sartorius ME5, pertencente ao LIT/INPE. As massas iniciais e finais são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Variação da massa das amostras sem tratamento retiradas a cada uma hora de aquecimento em 520 °C.

Amostra	Massa Inicial (mg)	Massa Final (mg)	Variação %
1 hora	3054,785	3054,904	0,0039
2 horas	3229,677	3229,958	0,0087
3 horas	3492,727	3495,297	0,0736
4 horas	3280,265	3285,824	0,1695

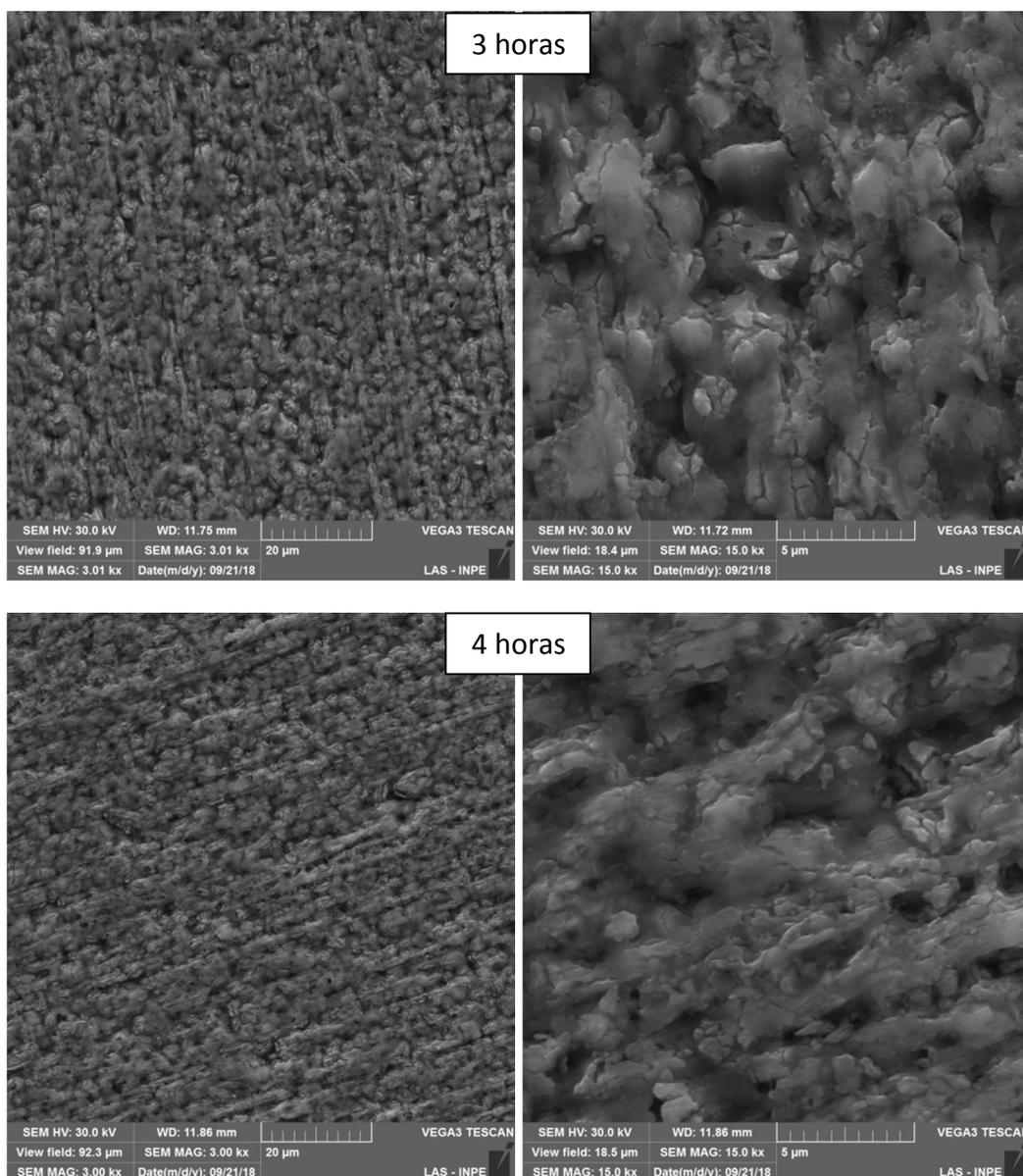
As amostras aquecidas na mufla foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e as imagens da topografia são apresentadas na Figura 4.16. Lembrando que as amostras foram aquecidas e retiradas a cada 1 hora a uma temperatura de aquecimento de 520 °C. As imagens são das amostras retiradas a 1, 2, 3 e 4 horas nesta ordem. O aumento utilizado para as imagens do lado esquerdo foi de 3000 x e as do lado direito de 15000 x.

Figura 4.16 - Imagens das amostras oxidadas na mufla com aumento de 3000 x (lado esquerdo) e de 15000 x (lado direito).



continua

Figura 4.16 – Conclusão.



Observando-se as imagens de MEV da amostra aquecida por 1 hora, percebe-se uma ligeira rugosidade na superfície, no sentido de lixamento da amostra. No decorrer do aquecimento, é notável o aumento desta rugosidade.

Ainda utilizando o equipamento MEV, foi possível fazer análises de EDS para estas amostras oxidadas ajustando a energia do feixe em 5 keV (que faz a análise mais na superfície com uma profundidade estimada de 500 nm para este substrato) e 30 keV (cuja profundidade sondada é de cerca de 2,5 a 3 μm). Foram realizadas as espectroscopias somente para as amostras

oxidadas acima de 3 horas na mufla, pois, como o resultado da difratometria de raios-x para as amostras retiradas na 1ª e 2ª hora não apresentaram picos característicos de óxidos, estes 2 casos não foram considerados. Com as informações obtidas por esta análise, foram feitos os cálculos de fórmula mínima para verificar o tipo de óxido provável de ter sido formado, para o espectro obtido com energia de 5 keV e 30 keV, conforme apresentado na Tabela 4.3.

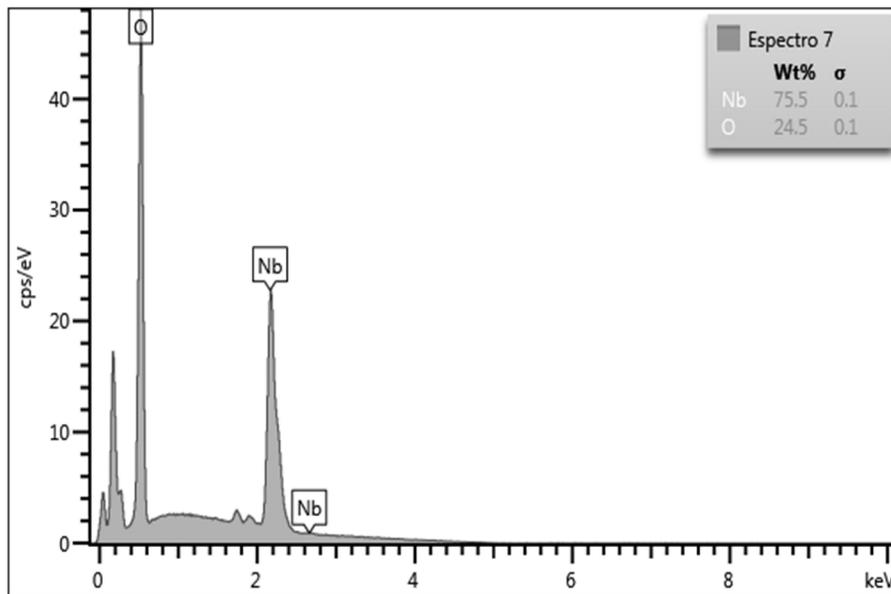
Tabela 4.3 - Composição química (% peso) obtida por análise EDS, de amostras de nióbio sem tratamento, aquecidas a 520 °C por 3 e 4 horas.

	Nb (%)	O (%)	Óxido
3 horas (5 keV)	76,2	23,8	NbO ₂
3 horas (30 keV)	68,5	31,5	Nb ₂ O ₅
4 horas (5 keV)	75,5	24,5	NbO ₂
4 horas (30 keV)	68,3	31,7	Nb ₂ O ₅

Os óxidos encontrados foram o NbO₂ e o Nb₂O₅; o primeiro em camadas mais superficiais e o segundo em camadas mais internas do metal. A explicação mais provável é que o Nb₂O₅ é mais estável em temperaturas mais altas e em temperaturas perto de 746 °C esse óxido é reduzido diretamente em NbO₂ (FORGHANY; ANDERSON, 1981).

A Figura 4.17 mostra um dos espectros EDS obtidos, relativo à medida feita com energia de 5keV para amostra aquecida por 4 horas. Alguns elementos como o C, por exemplo, foram encontrados no espectro mas foram desconsiderado por não ser de interesse para esta análise.

Figura 4.17 - Espectro da amostra sem tratamento oxidada por 4 horas. Energia de análise 5 keV.



$$n(\text{Nb}) = \frac{1 \text{ mol}}{92,9} \times 75,5 = 0,813 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}) = \frac{1 \text{ mol}}{16} \times 24,5 = 1,519 \text{ mol}$$

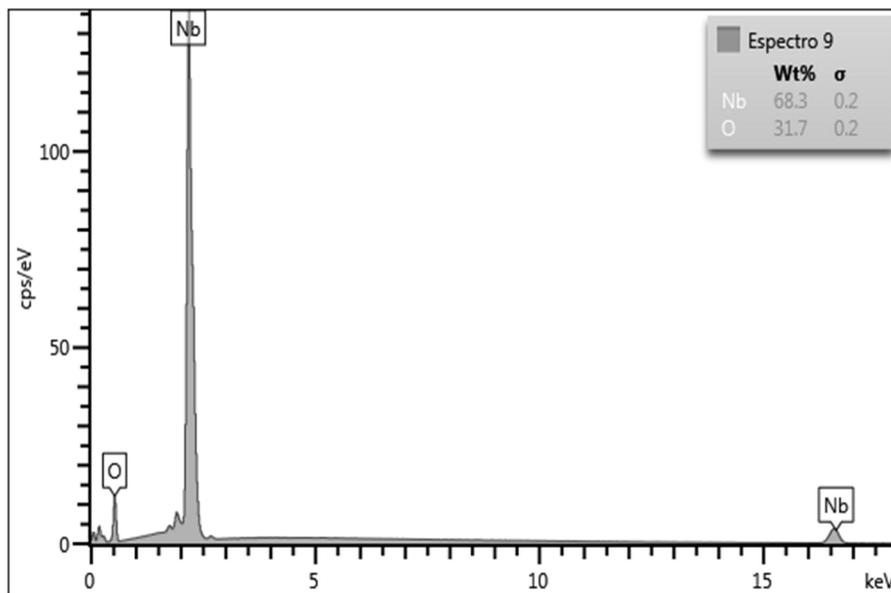
$$n(\text{Nb}) = 0,813 \div 0,813 = 1$$

$$n(\text{O}) = 1,519 \div 0,813 = 1,87$$

De acordo com o cálculo realizado, resultou em $\text{NbO}_{1,87}$, mais aproximadamente à estequiometria do óxido NbO_2 .

A Figura 4.18 mostra outro espectro EDS, neste caso para amostra também aquecida por 4 horas em que a medida foi realizada com energia do feixe ajustada em 30 keV.

Figura 4.18 - Espectro da amostra oxidada por 4 horas. Energia de análise 30 keV.



$$n(\text{Nb}) = \frac{1 \text{ mol}}{92,9} \times 68,3 = 0,735 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}) = \frac{1 \text{ mol}}{16} \times 31,7 = 1,981 \text{ mol}$$

$$n(\text{Nb}) = 0,735 \div 0,735 = 1$$

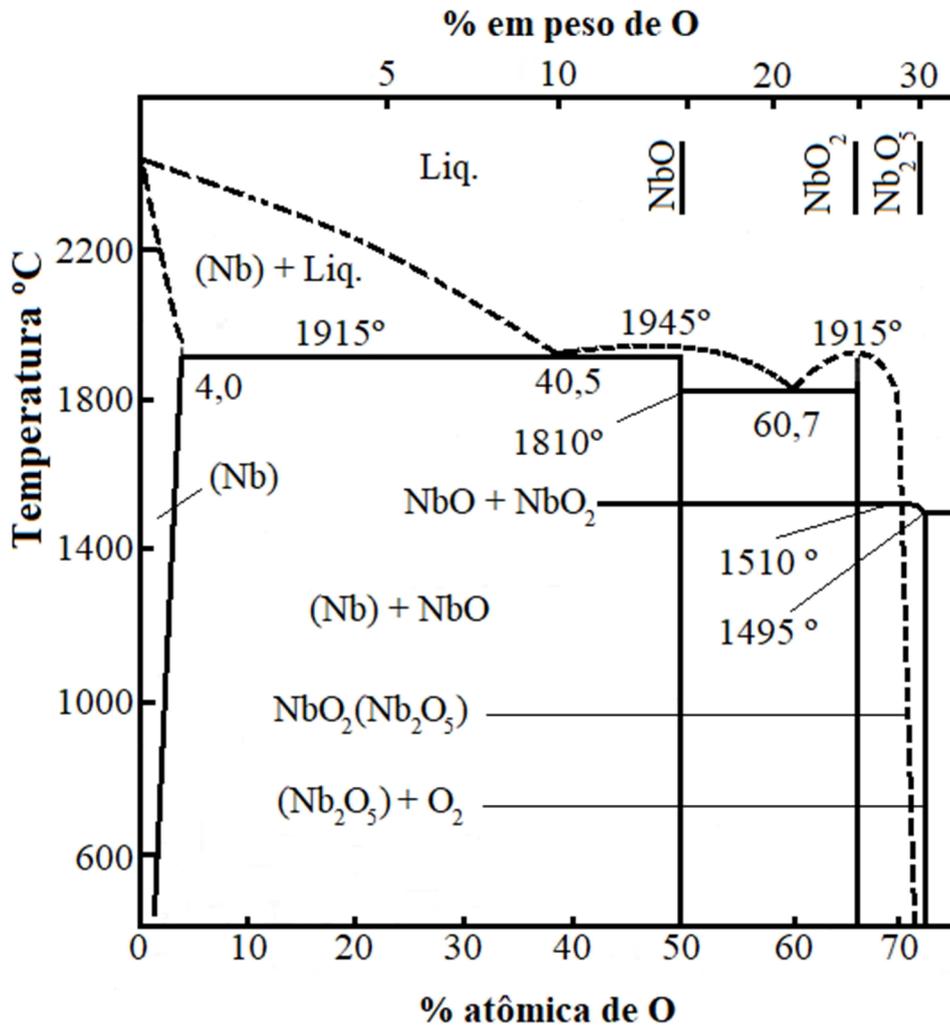
$$n(\text{O}) = 1,981 \div 0,735 = 2,69$$

De acordo com o cálculo realizado, resultou em $\text{Nb}_2\text{O}_{5,38}$, mais aproximadamente à estequiometria do óxido Nb_2O_5 .

As porcentagens em peso atômico do oxigênio, obtidas via análises EDS, de 24,5 % e de 31,7 %, respectivamente identificadas como relativas aos óxidos NbO_2 e Nb_2O_5 , condizem com as porcentagens para estes óxidos segundo o diagrama de fases apresentado na Figura 4.19.

Há, portanto, uma convergência de resultados considerando a estequiometria obtida via análise EDS e os picos presentes nas difrações de raios-x.

Figura 4.19 - Diagrama de fases Nióbio – Oxigênio, evidenciando as porcentagens em peso de oxigênio para a obtenção dos óxidos NbO₂ e Nb₂O₅.



Fonte: Adaptado de Lyakishev (1984).

Com o objetivo de obter comparação em termos quantitativos com relação à resistência à oxidação entre um substrato tratado e outro sem tratamento, realizou-se medida de variação de massa para amostras submetidas a aquecimento em 520 °C por 3 horas. Conforme dados mostrados na Tabela 4.4, verifica-se menor variação para o substrato tratado, representando uma diferença de aproximadamente 51 % (0,0071/0,0047). Para esta condição, portanto, pode-se afirmar que houve redução no ganho de massa de aproximadamente 51%.

Tabela 4.4 - Variação da massa de uma amostra tratada e uma sem tratamento após aquecimento de 3 horas.

Amostra	Inicial (mg)	Final (mg)	Variação %
Sem Tratamento	3034,999	3035,213	0,0071
Tratada	3034,810	3034,954	0,0047

A análise por EDS foi utilizada para realizar quantificação pontual de porcentagem atômica de elementos e respectivos pesos atômicos na superfície de amostras tratadas. Observou-se aumento da rugosidade, que será mostrado adiante, para estas amostras em comparação com aquelas sem tratamento, o que pode ocasionar aumento do erro da quantificação do espectro obtido. A energia do feixe foi ajustada em 5 keV para que a sondagem se desse principalmente na superfície da amostra. Os espectros mostrados nas Figura 4.20 e Figura 4.21 representam a medida realizada em um ponto da amostra, com quantificação em peso atômico e em porcentagem atômica respectivamente.

Figura 4.20 - Quantificação em peso de uma amostra tratada.

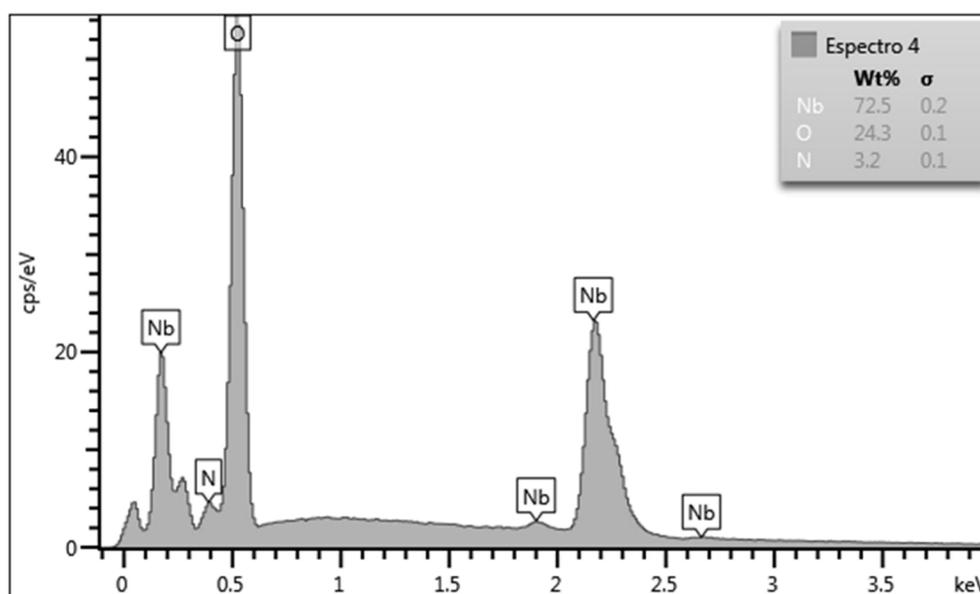
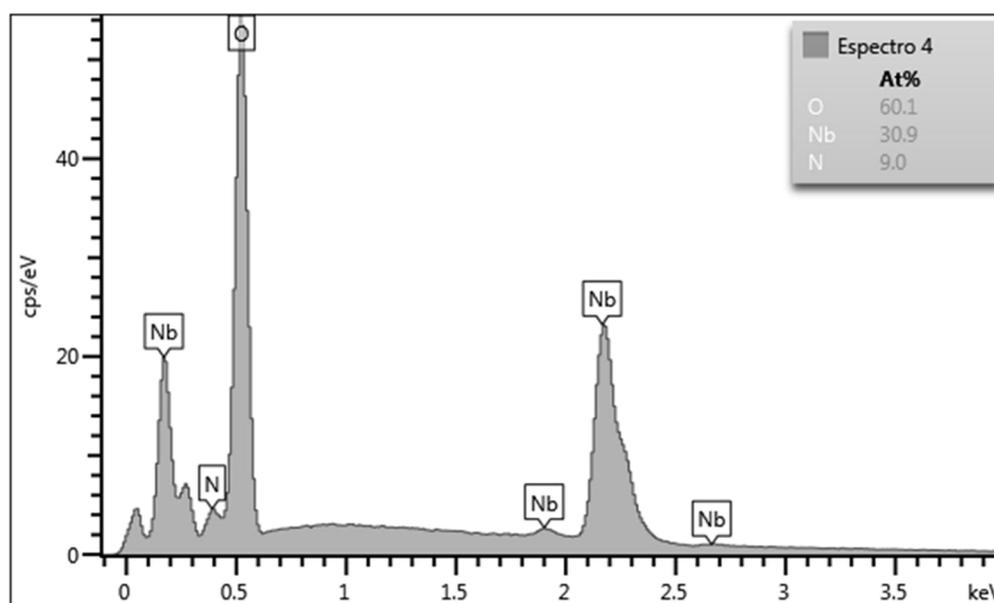


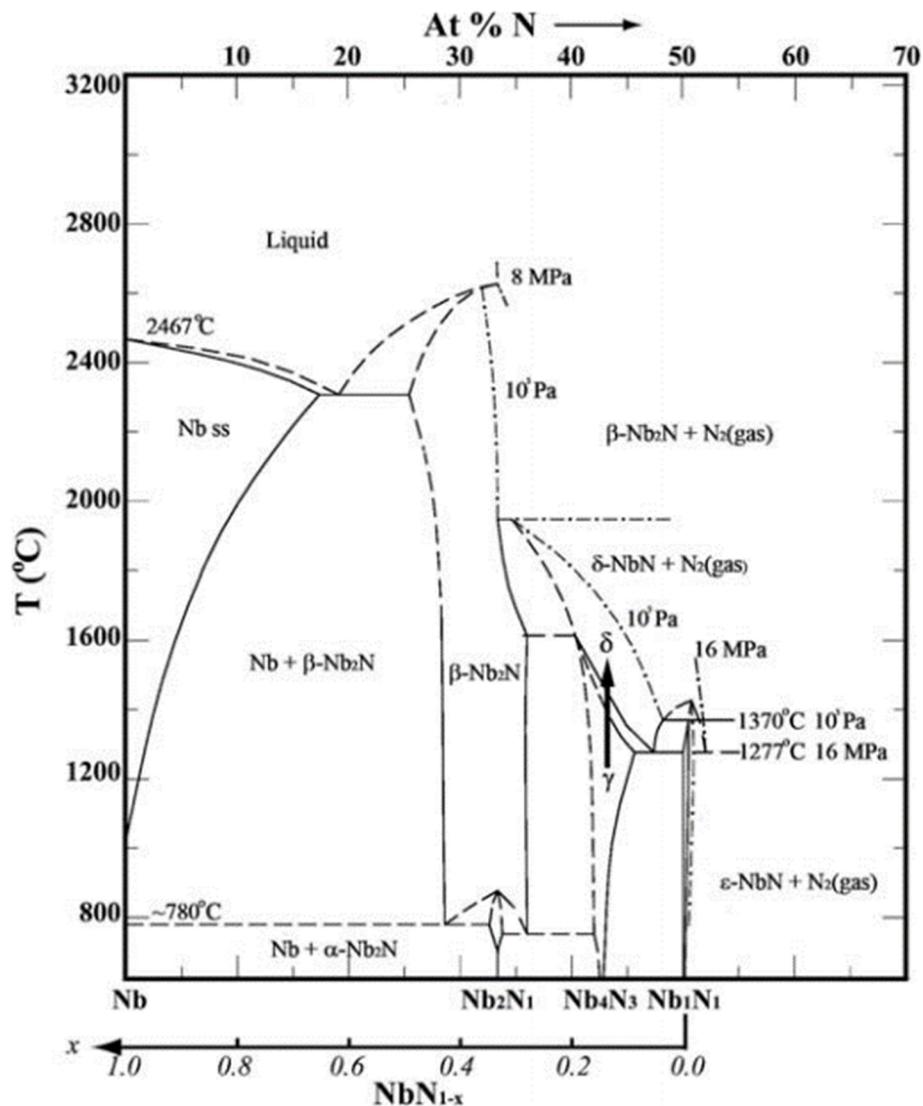
Figura 4.21 - Quantificação em porcentagem atômica de uma amostra tratada.



Observa-se na Figura 4.21 que a porcentagem atômica de nitrogênio medida foi de cerca de 9 %, para a amostra tratada em 1200 °C. Baseando-se no diagrama de fases apresentado na Figura 4.22, a fase de nitreto passível de ser formada para este caso é a β -Nb₂N (hexagonal), também detectada na DRX, de acordo com a ficha JCPDS 01-075-0952. O óxido formado na superfície, segundo estequiometria obtida, é o NbO₂.

Após realização de distintos testes de oxidação, todos revelaram o menor ganho de massa para as amostras tratadas em comparação àquelas sem tratamento. Assim, após clara indicação da melhor resistência à oxidação, foi verificada a influência da implantação iônica em alta temperatura nas propriedades mecânicas, tribológicas e de resistência à corrosão das amostras de nióbio.

Figura 4.22 - Diagrama de fases Nb – N.



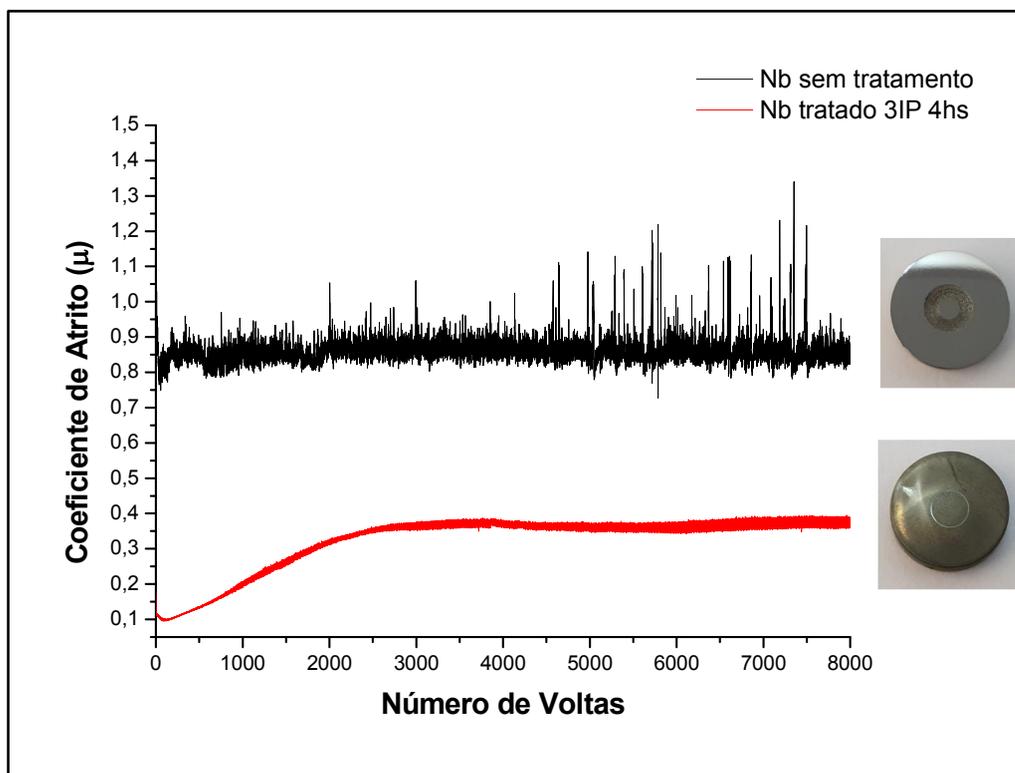
Fonte: Adaptado de ASM International (1990).

4.5. Análises tribológicas e mecânicas

Para avaliação das propriedades tribológicas foram realizados ensaios do tipo esfera sobre disco (*ball-on-disk*) em amostras de Nb tratadas e naquelas que não sofreram tratamento. As amostras foram submetidas a uma carga de 2 N atritadas por uma esfera de Al_2O_3 e o raio da trilha de desgaste ajustado em 2 mm. Resultado direto deste ensaio é a determinação do coeficiente de atrito (μ), conforme mostrado na Figura 4.23.

Nota-se para a amostra sem tratamento que um valor constante de μ , de aproximadamente 0,9, identificado. Por outro lado, o valor de μ sofre drástica redução para a amostra tratada. No início do teste foi encontrado valor de aproximadamente 0,1, com crescimento progressivo, até estabilização em $\mu = 0,4$ após cerca de 2500 voltas, permanecendo constante a partir de então, até o fim do teste.

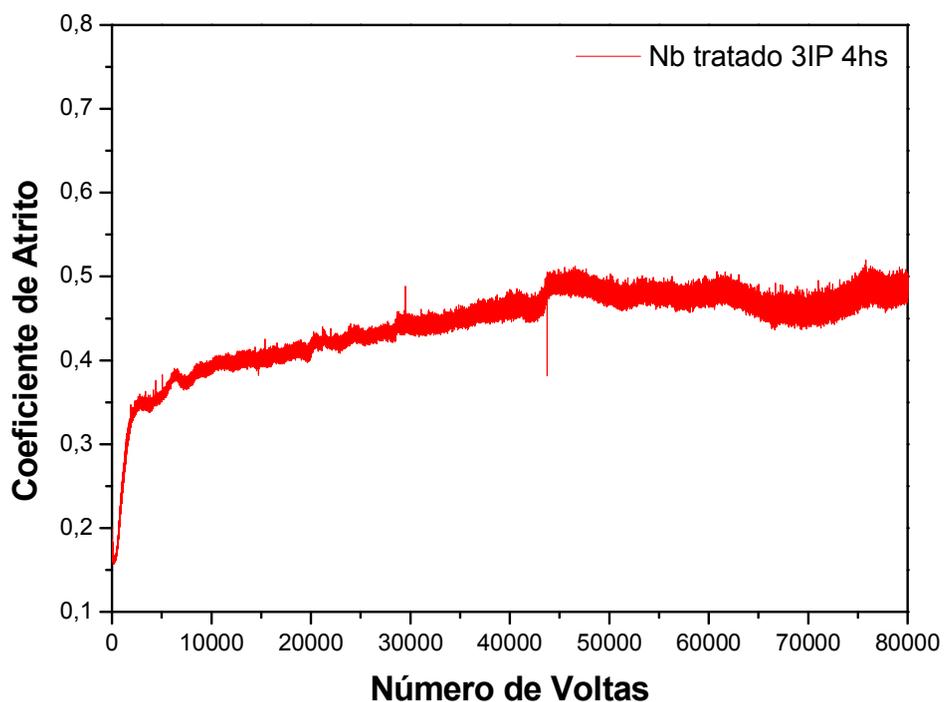
Figura 4.23 - Medidas de coeficiente de atrito para amostra sem tratamento e amostra tratada.



Este resultado explica-se pela formação de camada composta por nitretos de nióbio desde a superfície do material, que notadamente possuem relevantes propriedades mecânicas e tribológicas. Caracterizações anteriormente realizadas via GDOES (Figura 4.8) revelaram concentração atômica de nitrogênio bastante elevada na região mais externa da amostra e redução adicional posterior, com formação de um patamar. Supõe-se, baseado na estequiometria, que houve formação de uma camada mais externa e fina do composto NbN, seguido por camada intermediária de Nb₄N₃ e, mais abaixo, de uma camada mais espessa do nitreto Nb₂N. Pode-se assim, estabelecer uma correlação entre o tipo de nitreto formado com a resposta obtida do coeficiente de atrito.

Devido ao excelente resultado alcançado no ensaio, decidiu-se estender o teste para a amostra tratada até 80.000 voltas, cujo resultado é mostrado na Figura 4.24. O raio da pista de desgaste foi ajustado para 4 mm neste caso. Isto representa uma distância percorrida vinte vezes maior que no ensaio anterior.

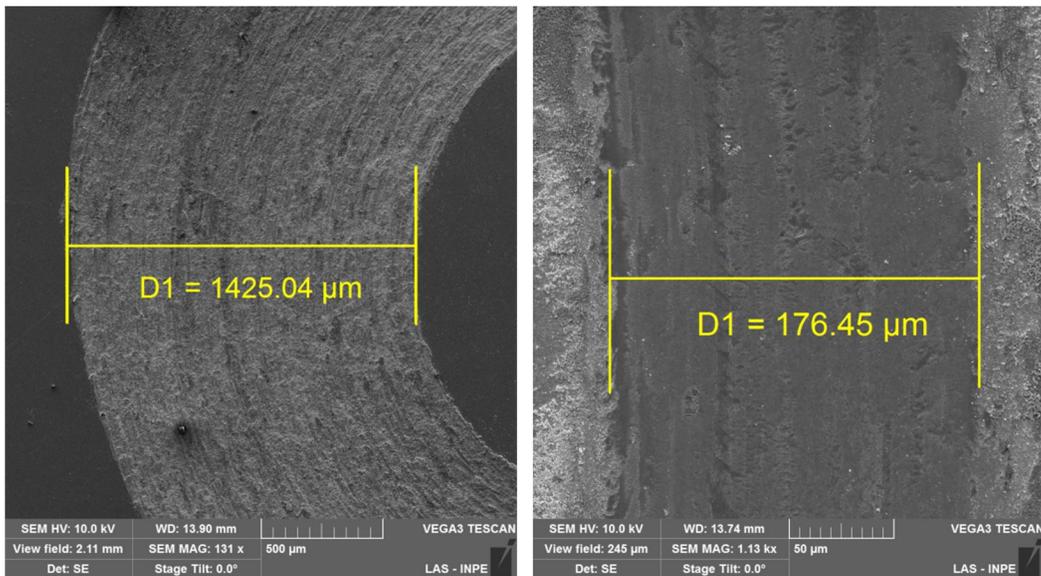
Figura 4.24 - Medida de coeficiente de atrito para amostra tratada.



Nota-se, como no primeiro ensaio, valor extremamente baixo de μ no início, com aumento significativo do coeficiente em seguida. Posteriormente há aumento do valor de μ , mas numa proporção bem menor. Quando foram atingidas 10.000 revoluções, o valor medido de $\mu \sim 0,4$, subindo gradativamente, até atingir $\mu \sim 0,5$ ao final do teste, em 80.000 ciclos.

Foram obtidas imagens das trilhas desgastadas via MEV, conforme mostrado na Figura 4.25, para a amostra sem tratamento (à esquerda) e para a tratada (à direita) do ensaio realizado por 8000 voltas.

Figura 4.25 - Trilhas de desgaste para amostra sem e com tratamento.



As medidas das larguras das trilhas de desgaste foram realizadas em 4 pontos distintos e utilizou-se a média aritmética para os cálculos de volume perdido V_p , que foi obtido segundo a norma ASTM G99. Não foi considerado se houve ou não desgaste da esfera de alumina. E os valores apresentados foram para trilhas obtidas por 8000 voltas.

$$V_p = 2\pi R \left[r^2 \text{sen}^{-1} \left(\frac{d}{2r} \right) - \left(\frac{d}{4} \right) (4r^2 - d^2)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4.1)$$

onde: V_p é o volume perdido de material ocasionado pelo desgaste, R é o raio da trilha em mm, r é o raio da esfera em mm, d é a largura da trilha medida em mm.

Fica evidente a grande diferença da largura das trilhas medidas, de cerca de dez vezes menor para o caso da amostra tratada. Isto significou um volume perdido também significativamente menor em favor da amostra tratada, de $V_p = 3,60 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, contra $V_p = 2,27 \text{ mm}^3$ para a amostra sem tratamento.

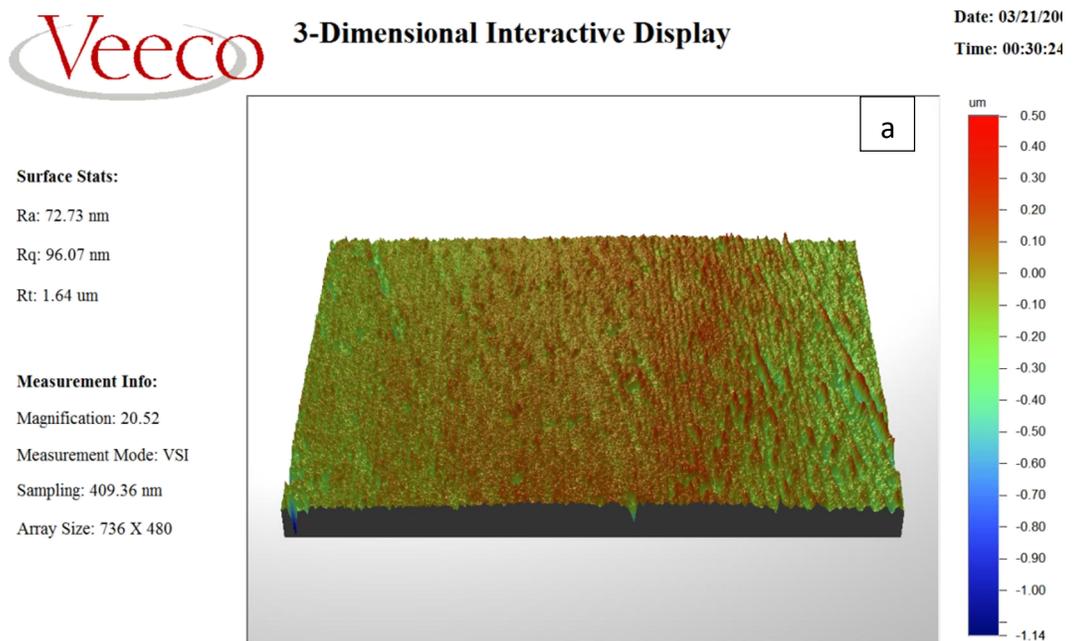
Assim, o coeficiente de desgaste (k), calculado segundo a (4.2), foi de $1,09 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ para o Nb sem tratamento, contra $1,74 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ para o Nb tratado.

$$k = \frac{V_p}{NL} \quad (4.2)$$

onde, N é a carga normal aplicada em Newton e L é a distância percorrida em metros.

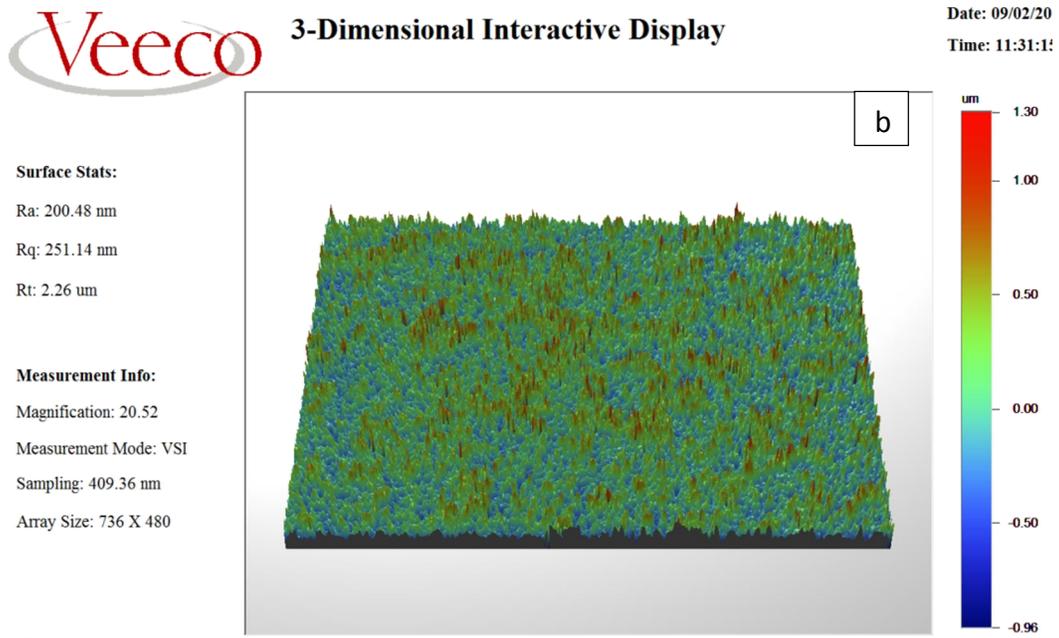
A variação da rugosidade da superfície foi medida via perfilometria óptica. As imagens para a amostra não tratada e para a tratada podem ser vistas nas Figura 4.26 a e b, respectivamente. Foram aferidos valores da rugosidade aritmética $R_a = 72$ nm para a amostra sem tratamento, contra 200 nm para a amostra tratada. Este incremento da rugosidade se deve ao bombardeamento iônico realizado em alta energia. Este efeito é ampliado neste caso também, devido ao aquecimento do substrato. Assim, o efeito do *sputtering* se torna bastante pronunciado, como era de se esperar.

Figura 4.26 - Rugosidade das amostras a) não tratada e b) tratada.



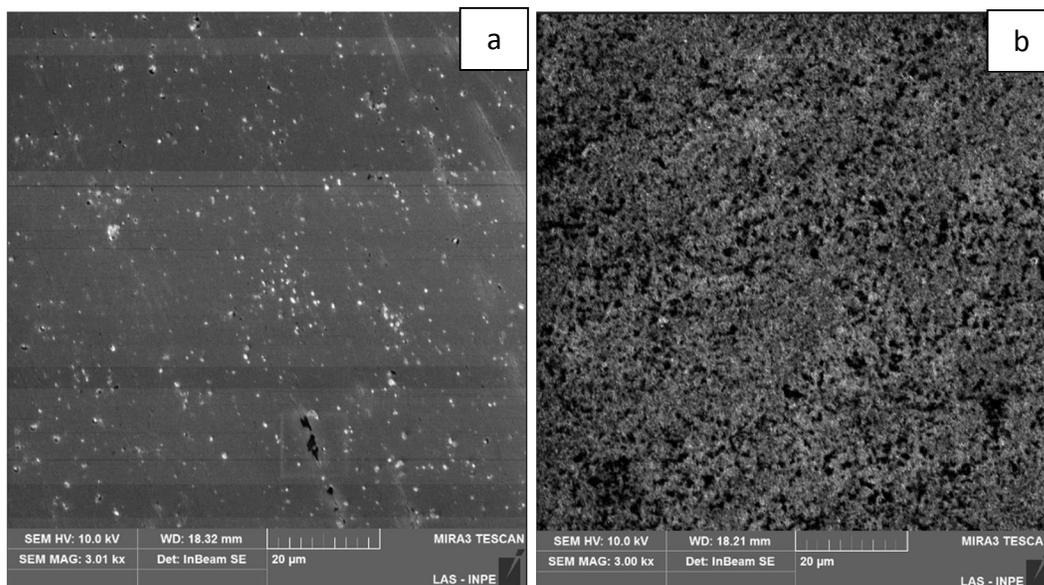
continua

Figura 4.26 –Conclusão.



As imagens da topografia de uma amostra sem tratamento e de uma amostra tratada, obtidas com magnificação de 3000 vezes via MEV, podem ser vistas nas Figura 4.27 a e b, respectivamente. A presença de alguns poros e resto de material de polimento podem ser observadas na amostra sem tratamento. Para a amostra tratada é nítida a superfície rugosa e com a presença de muitos poros.

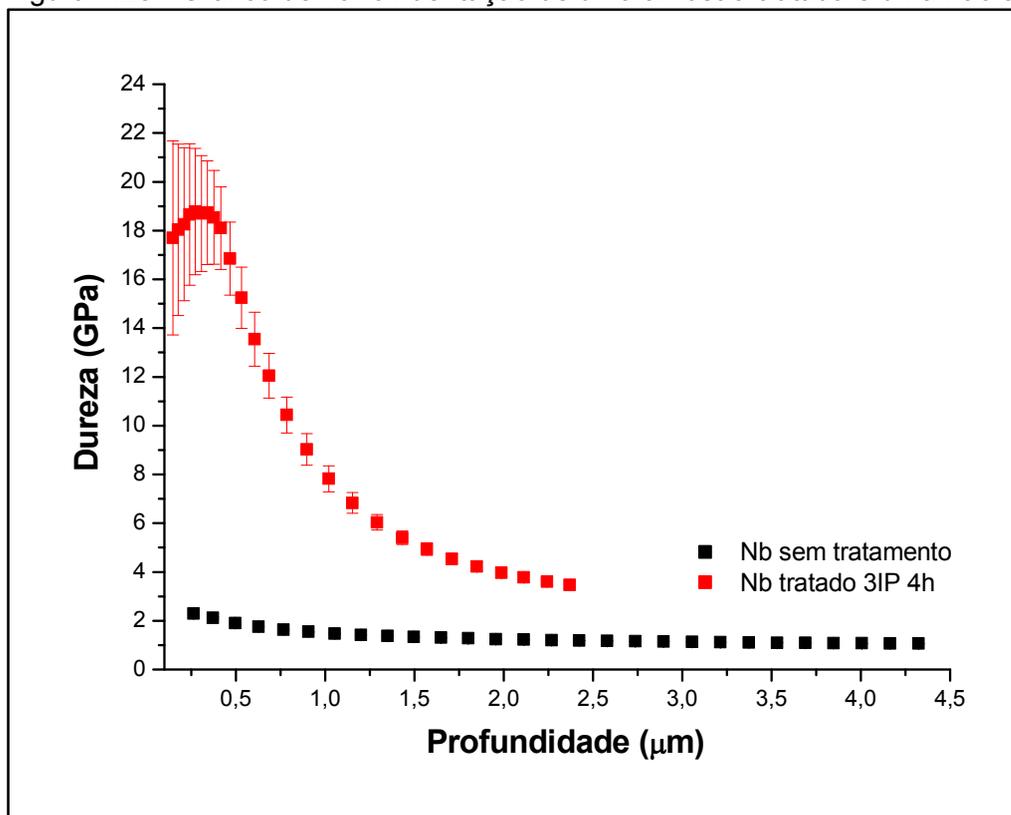
Figura 4.27 - Micrografia para amostra a) sem e b) com tratamento.



As medidas de nanoindentação foram realizadas para avaliação da dureza da superfície das amostras tratadas em comparação com aquelas sem tratamento, conforme mostrado na Figura 4.28. Uma vez mais, a implantação iônica de nitrogênio mostrou ser efetiva, aumentando o valor da dureza em cerca de 9 vezes para o substrato tratado em comparação com a amostra sem tratamento. As grandes barras de erro, referente aos desvios padrão, se devem à alta rugosidade da superfície. Os valores de dureza se mantêm altos até cerca de 500 nm de profundidade, caindo em seguida, como era de se esperar. Mesmo assim, ao final da profundidade atingida no ensaio, de aproximadamente 2,5 μm , o valor da dureza ainda era cerca de duas vezes superior, se comparada à do substrato sem tratamento.

Certamente, este aumento considerável da dureza da superfície é consequência da presença dos nitretos de nióbio, que são encontrados em camadas bastante espessas devido à difusão do nitrogênio implantado nos substratos aquecidos.

Figura 4.28 - Gráfico de nanoindentação de uma amostra tratada e uma não tratada.

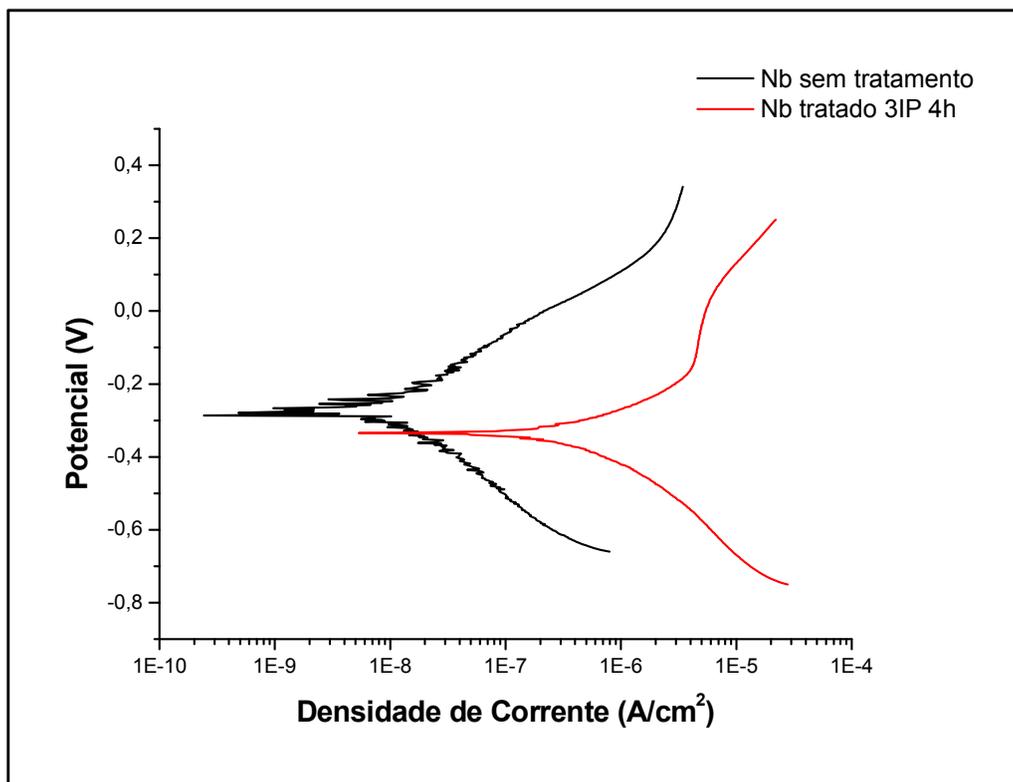


4.6. Resistência à corrosão

Os valores dos parâmetros eletroquímicos foram calculados a partir da extrapolação dos trechos lineares das curvas de Tafel, apresentados na Figura 4.29, sendo mostrados na Tabela 4.5

De fato, tanto o potencial de corrosão quanto a densidade de corrente medida indicaram que o Nb sem tratamento resistiu melhor à corrosão que a amostra tratada. Mais especificamente, a corrosão inicia mais tarde para a amostra sem tratamento e ocorre num passo mais lento em comparação com a amostra tratada.

Figura 4.29 - Curva de polarização para amostra sem e com tratamento.



É conhecido que um dos fatores que leva o Nb a possuir boa resistência à corrosão em meios salinos e em meios ácidos é a facilidade de formação de óxido em sua superfície, sendo este muito estável e difícil de ser rompido. A implantação iônica ocasiona remoção parcial deste óxido e sua substituição por nitretos de nióbio, além de levar à maior porosidade da superfície, fatos

que ajudam a explicar a piora da resistência à corrosão da amostra tratada. Destaca-se, entretanto, que esta foi à única propriedade, dentre as investigadas, em que a amostra sem tratamento apresentou resultados superiores em relação à amostra tratada.

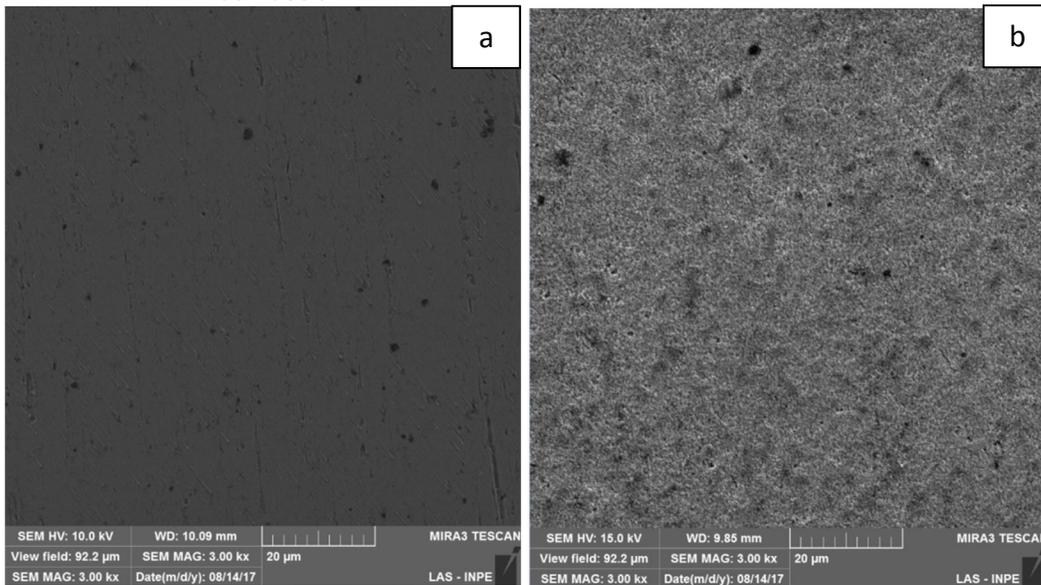
Tabela 4.5 - Parâmetros eletroquímicos para as amostras sem tratamento e tratada.

Amostra	E_{corr} (mV)	J_{corr} (A.cm⁻²)
Sem tratamento	-0,255	5,82 x 10 ⁻⁹
Tratada	-0,336	1,80 x 10 ⁻⁷

A rugosidade pode ser a principal causa na piora da resistência à corrosão da amostra tratada em relação à amostra sem tratamento, como indicaram as curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas em meio salino com concentração de 3,5% de NaCl. Nesta análise, pelo menos três amostras sem tratamento e três amostras tratadas foram analisadas, porém, o resultado final foi sempre semelhante.

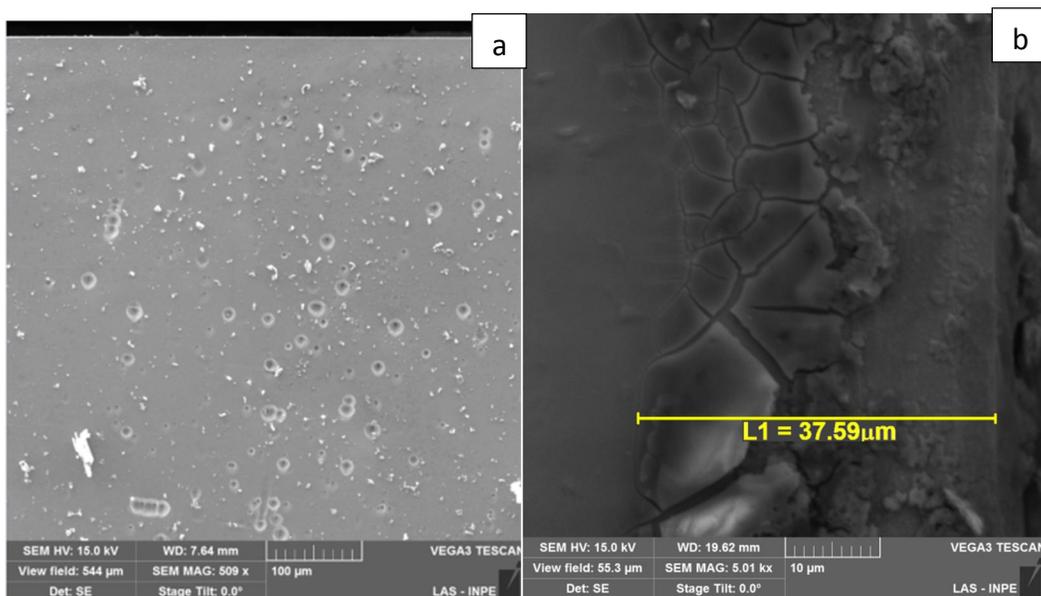
As imagens da Figura 4.30 são da superfície das amostras sem tratamento (a) e tratada (b), após sofrerem corrosão em meio salino. Na imagem (a) observa-se a presença de alguns poros e marca de lixamento somente, enquanto que na imagem (b) a superfície fica evidente que a superfície foi muito mais atacada, com rugosidade aumentada e também com a presença de poros.

Figura 4.30 - Micrografias de amostra: a) sem tratamento e b) tratada após corrosão.



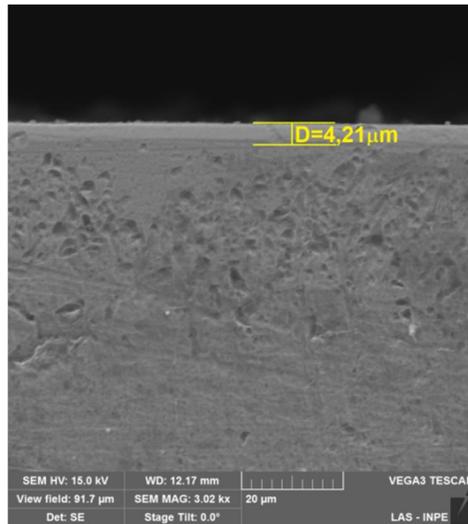
A seguir na Figura 4.31 são apresentadas as micrografias da amostra tratada após o micro ataque. A Figura 4.31a) mostra que na região onde já haviam os pites, estes tenderam a aumentar de tamanho com aumento da imagem em 500 vezes. Na Figura 4.31b) é possível verificar que a largura da área modificada pelo tratamento ou pelo ataque foi de 37,59 μm. E apresentou grande quantidade de trincas.

Figura 4.31 - Micrografia micro ataque de amostra tratada.



A Figura 4.32 apresenta uma imagem com poros maiores e uma área delimitada de 4 μm que parece ser a camada tratada. Essa informação confirma o valor encontrado na análise de GDOES que foi mostrado anteriormente.

Figura 4.32 - Micrografia de macro ataque.



5 CONCLUSÃO

Nesta tese de doutorado foram estudadas as propriedades do nióbio implantado com nitrogênio por meio da técnica de implantação iônica por imersão em plasma em alta temperatura. Esta técnica permite modificar as propriedades de superfície sem alteração do *bulk* dos materiais. O aquecimento do substrato durante a implantação promoveu a formação de camadas espessas de nitretos, que melhoraram as propriedades mecânicas, tribológicas e a resistência à oxidação do nióbio.

Várias análises importantes foram aplicadas para caracterizar o metal tratado, cujos resultados foram comparados em relação ao do nióbio sem tratamento: difratometria de raios-X, GDOES, XPS, MEV, TGA, esfera sobre disco, resistência à oxidação e à corrosão.

A difratometria de raios-x mostrou que após o tratamento, houve o surgimento de novos picos indicando fases de nitretos e oxinitreto de nióbio. Esta análise foi suportada pela técnica de XPS.

As análises de XPS indicaram a concentração de nitrogênio e de contaminantes presentes na superfície. Os espectros obtidos revelaram os estados químicos dos elementos C, N, O e Nb na superfície das amostras tratadas, sugerindo que a concentração de NbN aumentou enquanto que a de Nb₂O₅ diminuiu após etapas com o *sputtering* de Ar. Foram detectados também por esta análise, além de nitretos e óxidos, oxinitretos de nióbio.

As análises de GDOES complementaram as análises de XPS no que diz respeito à concentração dos elementos químicos encontrados na superfície do nióbio implantado e ao perfil de profundidade destes elementos na amostra. A medida de GDOES mostrou que a camada tratada atingiu aproximadamente 5 µm em profundidade.

A melhora na resistência à oxidação das amostras de nióbio tratadas por 3IP-AT foi observada pela difração de raios-x, pela microscopia eletrônica de varredura e pela análise termogravimétrica. A primeira análise detectou somente poucos picos de Nb₂O₅ de baixa intensidade para as amostras de

nióbio tratadas, quando aquecidas a 450 °C no ar, em comparação com a grande quantidade de picos e com maiores intensidades para a amostra não tratada. A imagem da secção transversal da amostra oxidada mostrada por MEV revelou que a espessura da camada de óxido para a amostra sem tratamento foi cerca de dez vezes maior. Além disso, a temperatura na qual a oxidação se tornou mensurável pelo TGA foi de aproximadamente 130 °C maior para o nióbio tratado em comparação com o nióbio sem tratamento. O ganho de massa do nióbio tratado foi similar ao da amostra de nióbio revestido com 4µm de silício até cerca de 730 °C.

As análises de DTG mostraram que as amostras com e sem tratamento, tiveram estágios distintos de oxidação. A análise isotérmica realizada em 600 °C mostrou que a amostra sem tratamento começa a apresentar ganho significativo de massa a partir de 50 minutos, enquanto que na amostra tratada este ganho só é notado a partir de 60 minutos, retardando o início da oxidação do nióbio.

Os ensaios mecânicos e tribológicos mostraram que a camada de nitretos produzida por 3IP – AT melhorou as respectivas propriedades do nióbio tratado em relação ao nióbio sem tratamento. Os resultados dos ensaios mecânicos de nanodureza mostraram que houve um aumento na dureza da superfície tratada em aproximadamente 9 vezes. Os resultados dos ensaios tribológicos mostraram uma redução no coeficiente de atrito 0,8 da amostra não tratada para 0,3 para a amostra tratada. E o coeficiente de desgaste da amostra tratada diminuiu cerca de três ordens de grandeza.

Por outro lado, notou-se piora na resistência à corrosão do nióbio tratado quando em meio salino. Assim, deve-se atentar ao tipo de aplicação a que o material será submetido.

Em suma, o tratamento 3IP-AT mostrou ser eficaz para melhorar importantes propriedades no nióbio, colaborando com a pesquisa científica relacionada a este metal, de inúmeras aplicações tecnológicas, em que o Brasil detém as maiores reservas mundiais.

6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Adequar o sistema de 3IP-AT atual, de maneira que possa tratar um maior número de amostras numa mesma descarga em plasma.

Estender o tempo de tratamento de 4 horas para 6 e 8 horas e comparar os resultados com aqueles obtidos por 4 horas.

Explorar outras condições de tratamento que minimize a rugosidade das amostras, a fim de melhorar também a resistência à corrosão em meio salino.

Realizar corrosão em meio ácido para as amostras tratadas e compará-las com alguns resultados encontrados na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASM INTERNATIONAL. **ASM handbook**. Ohio: ASM, 1990.
- ASM INTERNATIONAL. **ASM handbook: properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials**. Ohio: ASM, 1992. v.2
- ASM INTERNATIONAL. **ASM handbook: alloy phase diagrams**. Ohio: ASM, 1992. v.3.
- ALVES, A. R.; COUTINHO, A. R. The evolution of the niobium production in Brazil. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 106-112, 2015.
- BACH, D. **EELS Investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors**. Dissertation (Maister in Physik) - Universität Karlsruhe, Karlsruhe,DE, 2009.
- BARIN, I. **Thermochemical data of pure substances**. Weinheim: Verlagsgesellschaft, 1995.
- BEDWORTH, R. E.; PILLING, N. B. The oxidation of metals at high temperatures. **Journal of Institute of Metals**, v. 29, n. 3, p. 529-582, 1968.
- BEGLEY, R. T. Evolution of refractory metals and alloys. In: DALDER, E. N. C.; GROBSTEIN, C. S. (Ed.). **Olsen: the minerals, metals and materials society**. [S.l: s.n.], 1994. p. 29-48.
- BEKERMANN, D. et al. Investigation of niobium nitride and oxy-nitride films grown by MOCVD. **Surface and Coatings**, p. 404-409, 2009.
- BHUSHAN, B. **Principles and applications of tribology**. New York: Wiley & Sons, 1999.
- BIRKS, N.; MEIER, G. H.; PETTIT, F. S. **Introduction to the high temperature oxidation of metals**. Pittsburgh: Cambridge University, 2006.

- BORCZ, C. **Estudo do processo de nitretação por plasma de nióbio**. 151p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- BRAUER, G. Nitrides, carbonitrides and oxynitrides of niobium. **Journal of the Less-Common Metals**, p. 131-137, 3 June 1960.
- CARRERI, F. C. et al. Phase formation and mechanical/tribological modification induced by nitrogen high temperature plasma based ion implantation into molybdenum. **Applied Surface Science**, p. 305-310, 2014.
- CASTELLAN, G. **Fundamentos da físico química**. [S.l.]: LTC, 1986.
- CBMM. **CBMM**. mar. 2017. Disponível em:
<<http://www.cbmm.com.br/en/Pages/history-of-niobium.aspx>>. Acesso em: 14 mar. 2017.
- CONTIN, A. **Estudos de interfaces aplicadas por laser cladding para deposição de diamante CVD sobre aço inoxidável**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.
- DARLINSKI, A.; HALBRITTER, J. Angle-resolved XPS studies of oxides at NbN, NbC, and Nb surfaces. **Surface and Interface Analysis**, v.10, n.5, p. 223-237, 1987.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. [S.l.]: EdiPUCRS, 2007.
- DELHEUSY, M. et al. X-ray investigation of subsurface interstitial oxygen at Nb/oxide interfaces. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 10, p. 101911, 2008.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Paulo: USP, 2012.

- FADLEY, C. S. Basic concepts of X-ray photoelectron spectroscopy. In: BRUNDLE, C. R.; BAKER, A. D. (Ed.). **Electron spectroscopy: theory, techniques and applications**. New York: Academic Press, 1978. 156p.
- FAZANO, C. A. T. V. **A prática metalográfica**. São Paulo: Hemus, 1980.
- FORGHANY, S. K. E.; ANDERSON, J. S. Reduction and polymorphic transformation of B-Nb₂O₅. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n.1, p.255-261, 1981.
- FORLERER, E. Tribologia e recubrimientos. In: COMISIÓN NACIONAL DE ENERGIA ATÔMICA (CNEA); AGÊNCIA DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL DEL JAPÓN (JICA) (Org.). **Processamiento de materiales por plasma**. Buenos Aires: CNEA, 2005. p. 277-293.
- FRIEDBACHER, G.; BUBERT, H. **Surface and thin film analysis**. Weinheim, Germany: Wiley-Verlag, 2011.
- GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. **Handbook of spectroscopy**. Weinheim, Germany: Wiley-Verlag, 2003.
- GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2014.
- GERÍBOLA, G. A. **Influência de um revestimento de nióbio sobre a resistência à sulfetação das ligas FeCr e FeCrY**. 2014. 83p. Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2014.
- GOMES, L. S. M. Tribologia de superfícies articulares protéticas. In: KONDA, E. K. (Ed.). **Artroplastia total do quadril**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2009. p. 25-40.
- GONÇALVES, J. A. N.; SANDONATO, G. M.; NETO, C. M. Characterization of a carbonate coating for oxide cathodes. **Vaccum**, v.49, n.1, p. 9-15, 1998.
- GRAHAM, R. A.; SUTHERLIN, R. C.; CHANG, W. Niobium and niobium alloys in corrosive applications. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM NIOBIUM, 2001, Orlando, FL. **Proceedings...** Bridgeville: Niobium, 2001. p. 337-355.

- GRIGOROVICH, V. G.; SHEFTEL, E. N. Physicochemical fundamentals of the development of heat-resistant niobium alloys. **Metal Science and Heat Treatment**, v.24, n.7, p. 472-478, 1982.
- GRUNDNER, M.; HALBRITTER, J. XPS and AES studies on oxide growth and oxide coatings on niobium. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 1, p. 397-405, 1980.
- GUPTA, C. K.; SURI, A. K. **Extractive metallurgy of niobium**. [S.I.]: CRC Press, 1993.
- HALBRITTER, J. On the oxidation and on the superconductivity of niobium. **Applied Physics A**, v.43, p. 1-28, 1987.
- HATANO, Y. et al. Measurement of deuterium and helium by glow-discharge optical emission spectroscopy for plasma-surface interaction studies. **Fusion Engineering and Design**, n. 87, p. 1091-1094, 2012.
- HEAVY, K. S.; ZABINSKI, J. S.; WALK, S. D. The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered NbN thin films. **Thin Solid Films**, v.303, n1/2, p. 238-245, 1997.
- HUEBSCHEN, G. et al. **Materials characterization using Nondestructive Evaluation (NDE) methods**. [S.I.]: Woodhead, 2016.
- HURLEN, T. Oxidation of titanium. **Journal of the Institute of Metals**, p. 128-136, 1960.
- IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz, 2005.
- JARDIM, D. **Estudo da obtenção de NbN por moagem reativa**. 2007. 85p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- KNEISEL, P. et al. Review of ingot niobium as a material for superconducting radiofrequency accelerating cavities. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 774, p. 133-150, 2015.

KOVACS, K. et al. Anodic oxidation of niobium sheets and porous bodies. **Journal Electrochemical Society**, v. 150, n. 8, p. B361-B366, 2003.

LEPIENSKI, C. M.; ODO, G. Y.; KUROMOTO, N. K. **Introdução às modernas técnicas de medida de propriedades mecânicas de superfícies**. Curitiba: [s.n.], 1998. Apostila.

LICCARDO, V. et al. Study of the effect of NbN on microwave Niobium cavities for gravitational wave detectors. **Journal of Instrumentation**, v. 11, p. P07004 - P07004, 2016.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v.38, n.1, p.106-117, 2015.

LYAKISHEV, N. P. **Niobium in steels and alloys: metallurgical aspects of niobium from mineral deposits to alloy production and applications**. São Paulo: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 1984.

MA, J.; DU, Y.; QIAN, Y. Low-temperature synthesis of nanocrystalline niobium nitride via a benzene-thermal route. **Journal of Alloys and Compounds**, v.389, n.1/2, p. 296-298, 2005.

MALEV, D.; WEISSER, D. Performance of Nb-coated 150 MHz QWR crippled by electron stimulated desorption. In: WORKSHOP ON RF SUPERCONDUCTIVITY, 6., 1993, Newport News, Virginia, USA. **Proceedings...** 1993. p. 542 - 555.

MARTIN-ROJO, A. B.; GONZÁLEZ, M.; TABARÉS, F. L. **Glow Discharge Emission Spectrometry (GDOES): introducción teórica, aspectos generales y aplicabilidad en el marco del Programa Technofusion**. Madrid, España: CIEMAT, 2013.

MASSALSKI, T. B. et al. **Binary alloy phase diagrams**. [S.I.]: International ASM, 1990.

MELLO, C. B. **Deposição de filmes finos baseada em implantação iônica por imersão em plasma com descarga luminescente e magnetron**

sputtering. 2011. 145p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais; Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

MENDES, F. M. T. **Introdução à técnica de espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS)**. Rio de Janeiro: FAPERJ, 2011. 116p.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. **Química Nova na Escola**, n.19, p.11-14, 2004.

MIKI, M.; YAMASAKI, T.; OGINO, Y. Preparation of nanocrystalline NbN and (Nb,Al)N powders by mechanical alloying under nitrogen atmosphere. **Materials Transaction**, v.33, p. 839 - 844, 1992.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.

MUSENICH, R. et al. Growth of niobium nitrides by nitrogen-niobium reaction at high temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v.209, p. 319-328, 1994.

NASCENTE, P. A. P. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 17, n. 1, p. 15 - 22, 1998.

NASCENTE, P. A. P. Caracterização de materiais por espectroscopia de fotoelétrons. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19., 2010, Campos do Jordão, SP. **Anais...** 2010.

NETZSCH. **NETZSCH**. out 2018. Disponível em: <<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/produtos-solucoes/termogravimetria-calorimetria-exploratoria-diferencial-simultaneas/sta-449-f3-jupiter/>>. Acesso em: 20 out 2018.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects. **Progress in Materials Science**, v.80, p. 1-37, 2016.

OLIVEIRA, A. C. et al. Effect of nitrogen high temperature plasma based ion implantation on the creep behavior of Ti-6Al-4V alloy. **Applied Surface Science**, v.311, p. 239-244, 2014.

OLIVEIRA, R. M. et al. A new high-temperature plasma immersion ion implantation system with electron heating. **Surface and Coatings Technology**, v.204, n.18/19, p. 3009 - 3012, 2010.

OLIVEIRA, R. M. et al. Improved properties of Ti6Al4V by means of nitrogen high temperature plasma based ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v.205, supp. 2, p. S111 - S114, 2011.

OLIVEIRA, R. M. et al. Detailed surface analyses and improved mechanical and tribological properties of niobium treated by high temperature nitrogen plasma based ion implantation. **Applied Surface Science**, v.283, p. 382-388, 2013.

OLIVEIRA, R. M. et al. Evaluation of the resistance to oxidation of niobium treated by high temperature nitrogen Plasma Based Ion Implantation. **Surface and Coatings Technology**, v.312, p. 110-116, 2017.

ASCHOAL, J. O. A. **Cinética e mecanismos de oxidação do nióbio policristalino**. São Paulo: USP, 1978.

PEREIRA JÚNIOR, R. F. Nióbio. In: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. **Sumário mineral**. Brasília: DNPM, 2012. p. 129-147.

POLIAKOV, V. **Introdução à termodinâmica dos materiais**. Curitiba: UFPR, 2004.

PONS, M.; CAILLET, M.; GALERIE, A. Oxidation of ion-implanted niobium in the 300-700 °C temperature range. **Materials Chemistry and Physics**, v. 15, p. 45-60, 1986.

ROBIE, R. A.; HEMINGWAY, B. S.; FISHER, J. R. **Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298. 15 K and 1 bar**

(10/sup 5/pascals) pressure and at higher temperatures. Washington, DC (USA): US Geological Survey, 1978.

RODRIGUES, J. G. **Caracterização por espectroscopia de fotoelétrons de nanotubos funcionalizados.** 2011. 141 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SAVONOV, G. D. S. **Implantação iônica por Imersão em Plasma em materiais metálicos leves.** 2011. 149p. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2011.

SHAMRAI, V. F. et al. Structural states and electrical conductivity of oxidized niobium nanopowders. **Russian Metallurgy (Metally)**, v. 2007, n.4, p. 322-326, 2007.

SUZUKI, R. O.; ISHIKAWA, M.; ONO, K. NbSi₂ coating on niobium using molten salt. **Journal of Alloys and Compounds**, v.336, n.1/2, p. 280-285, 2002.

TOTH, L. **Transition metal carbides and nitrides.** New York: Academic Press, 1971.

UEDA, M. et al. Recent experiments on plasma immersion ion implantation (and deposition) using discharges inside metal tubes. **Surface and Coatings Technology**, v.355, p. 98-110, 2018.

VEDEL, I.; SCHLAPBACH, J. Surface reactivity of Zr–V–Fe getter alloys exposed to H₂O, CO, and O₂ at 300 and 700 K. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v.11, p. 539, 1993.

WALLWORK, G. R. The oxidation of alloys. **Reports on Progress in Physics**, v.39, n.5, p. 401, 1976.

WALLWORK, G. R.; HED, A. Z. Some limiting factors in the use of alloys at high temperature. **Oxidation of Metals**, v.3, n.2, p.171-184, 1971.

WANG, Q. G.; Shang, J. X. First-principles study on the incipient oxidization of Nb (110). **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.24,n.22, p. 225005, 2012.

WHITTLE, D. P. Oxidation mechanism for alloys in single oxidant gases. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH TEMPERATURE CORROSION, 1981. **Proceedings...** 1981.

WIKIPEDIA. **Pilling bedworth ratio**. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Pilling%E2%80%93Bedworth_ratio>. Acesso em: 12 nov. 2017.

WIKIPEDIA. **X-ray photoelectron spectroscopy**. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy>. Acesso em: 12 nov. 2017.

WU, A. T. Investigation of oxide layer structure on niobium surface using a secondary ion mass spectrometry. **Physica C: Superconductivity**, v. 441, n. 1, p. 79-82, 2006.

ZHITOMIRSKY, V. N. et al. Structure and mechanical properties of vacuum arc-deposited NbN coatings. **Thin Solid Films**, v.326, n.1/2, p. 134 - 142, 1998.

ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. **The stopping and range of ions in matter**. New York: Pergamon, 1985.

APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos Publicados em Revistas Internacionais

OLIVEIRA, ROGERIO M.; HOSHIDA, LILIAN; OLIVEIRA, ALINE C.; SILVA, MATHEUS M.N.F ; PICHON, LUC; SANTOS, NAZIR M. Evaluation of the resistance to oxidation of niobium treated by high temperature nitrogen Plasma Based Ion Implantation. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, v. 312, p. 110-116, 2017.

Trabalhos Apresentados ou Publicados em Anais de Congressos

HOSHIDA, L.; ARAUJO, M. F. L.; OLIVEIRA, R. M. Tribological behavior of niobium treated by high temperature nitrogen plasma based ion implantation. In: XXXVIII CBRAVIC, 2017, São José dos Campos, SP. Livro de Resumos 2017.

ARAUJO, M. F. L.; HOSHIDA, L.; AGUIAR, O. D.; MELLO, C. B.; SAVONOV, G. S.; LICCARDO, V.; OLIVEIRA, R. M. Obtaining niobium nitride for reentrant niobium cavities via plasma immersion ion implantation and HiPIMS. In: XXXVIII CBRAVIC, 2017, São José dos Campos, SP. Livro de Resumos 2017.

ARAUJO, M. F. L.; HOSHIDA, L.; FORNARI, C. I.; OLIVEIRA, R. O. – O uso da implantação iônica por imersão em plasmas e HiPIMS para tratamento de cavidades ressonantes de nióbio. In: VIII Escola de Física da UFBA, 2017.

ARAUJO, M. F. L.; HOSHIDA, L.; OLIVEIRA, R. M. - Obtenção do Nitreto de Nióbio (NbN) via High Power Impulse Magnetron Sputtering. 2016.

HOSHIDA, L.; OLIVEIRA, R. M. – Estudo do nióbio tratado por implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio em alta temperatura. In: XXXVI CBRAVIC, 2015, Vitória - ES. Anais CBRAVIC 2015.

ARAUJO, M. F. L.; HOSHIDA, L.; OLIVEIRA, R. M. - Estudo Comparativo do Crescimento de Filme Fino de Nióbio por DC-Magnetron Sputtering e High

Power Impulse Magnetron Sputtering. In: XXXVI CBRAVIC, 2015, Vitória - ES. Anais do CBRAVIC 2015.

OLIVEIRA, R. M.; HOSHIDA, L.; OLIVEIRA, A. C.; SILVA, M. M. N. F.; AGUIAR, O. D.; FRANCA, E. K.; SANDONATO, G. M.; GONCALVES, J. A. N. - Surface Treatment of Refractory Metals by High Temperature Plasma Based Ion Implantation. 2015.

OLIVEIRA, R. M.; HOSHIDA, L.; OLIVEIRA, A. C.; SILVA, M. M. N. F.; PICHON, L.; SANTOS, N. M. - Evaluation of the Resistance to Oxidation of Niobium treated by High Temperature Nitrogen Plasma based Ion Implantation. 2015.

OLIVEIRA, R. M.; OLIVEIRA, A. C.; CARRERI, F. C.; HOSHIDA, L. Treatment of Refractory Metals by High Temperature Plasma Based Ion Implantation. In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa. Anais do XIII SBPMat, 2014, 2014.