Construção de uma Câmara para Difração de Raios-x em Alta Temperatura: Aplicação no Estudo da Reação NbTi 50%-peso com o ar

Silvio Rainho Teixeira
Departamento de Ciências Ambientais
Universidade Estadual Paulista - UNESP, Cx. Postal 957
19060-900, Presidente Prudente, SP, Brasil

Recebido em 15 de agosto, 1995

Foi construída uma câmara de alta temperatura para acompanhar dinamicamente com o difratômetro de raios-x, as transformações de fases em sólidos, durante o aquecimento destes na presença de gases ou em vácuo. A câmara foi construída em aço inoxidável, é refrigerada com água através de uma serpentina de cobre e possui uma blindagem térmica de cerâmica, que pode ser substituída por um tubo de quartzo coberto por um filme fino de níquel. Ela possui um forno resistivo cuja temperatura é controlada utilizando um termopar de cromel-alumel. Neste trabalho serão mostrados alguns resultados obtidos no acompanhamento da reação da liga NbTi 50%-peso com o ar em baixa pressão (0,05 mbar). Durante a reação observa-se o desaparecimento gradual das reflexões (hkl) da liga, o crescimento e desaparecimento das reflexões de fases meta-estáveis e, posteriormente, o aparecimento dos picos das fases estáveis. Pode-se observar nos dados apresentados a variação temporal da velocidade de crescimento da camada de uma nova fase sobre a amostra. Outros parâmetros de cinética de reação poderão ser calculados com os dados obtidos. Rutilo foi identificado como sendo a camada mais externa e, somente nitretos de titânio foram identificados nas camadas mais internas.

A high-temperature camera to the HZG4/B Carl Zeiss Jena x-ray diffractometer was built to study kinetic of gas-metal reactions. Its operation is very simple and only one alignment of the camera it is necessary to analyze several samples. The oxidation of NbTi 50 wt% in air (at 0.05 mbar) is being studied and the preliminary results permit observe the desappearing of the (hkl) alloy reflections, the formation and growthing of intermediary (metastable) phases and changes in the rate of the new phase layers growth. Rutilo was identified as the most external layer formed on the sample and, beside rutilo, only titanium nitrides were identified by x-ray diffraction.

I. Introdução

As interações de metais com atmosferas gasosas são processos importantes em muitos campos da metalurgia e da ciência dos materiais[1]. Elas desempenham um papel importante na obtenção da maioria dos metais, na purificação, produção de ligas e aplicação destes materiais. Elas também são responsáveis por muitas das mudanças desejáveis e indesejáveis das propriedades físicas ou mecânicas de materiais metálicos. Os gases podem estar presentes em fases condensadas, como componentes de compostos (óxidos, nitretos, carbetos etc.) ou como átomos dissolvidos intersticialmente. Compostos como óxidos ou nitretos podem ser formados em um sistema gás-metal por diferentes mecanismos. Se metais ou ligas são recozidos numa atmosfera gasosa, compostos podem crescer sobre a superfície do metal ou precipitar internamente e nos contornos de grãos. Se camadas de compostos compactas e aderentes são formadas sobre uma superfície metálica, a velocidade de reação depende da difusão do não metal, ou átomos do metal, através do composto e o ganho de peso terá um comportamento temporal parabólico. A formação de compostos porosos sobre a superfície produzirá uma lei temporal linear.

Durante o tratamento térmico de uma amostra muitas transformações podem ocorrer: transformações de fases polimórficas; cristalização de materiais amorfos; recuperação, recristalização e crescimento de grão; formação de solução sólida gás-metal ou metal-metal; reação com uma atmosfera gasosa formando novos compostos como óxidos e nitretos. Em todos estes processos a estrutura cristalina do material sofre alguma alteração que, em geral, pode ser observada num difratograma de raios-x. Assim, a difratometria de raios-x em alta temperatura tem a vantagem de poder acompanhar dinamicamente as transformações de fases em sólidos, permitindo obter uma relação entre a intensidade difratada e a concentração das fases presentes[2]. Portanto, a difratometria em alta temperatura é adequada para uma grande variedade de estudos e sem dúvida de grande interesse no estudo de materiais.

II. Características da Câmara

A câmara foi construída em aço inoxidável 310S, Fig. 1, com uma serpentina de cobre fixada na sua parede interna, para refrigeração com água. Um outro cilindro de chapa de aço inoxidável é posicionado internamente fazendo um sanduiche com a serpentina. Internamente pode-se colocar uma blindagem refratária de cordierita, constituída de dois tubos cerâmicos concêntricos com uma camada de manta de alumina entre eles, ou pode-se utilizar um cilindro de quartzo com parede externa metalizada com níquel, para quando as medidas forem feitas em vácuo. Todos estes cilindros internos possuem uma janela por onde passarão os feixes incidente e difratado. O cilindro externo de aço inoxidável possui uma janela de mylar e uma janela interna de alumínio, o cilindro de cerâmica mais interno, próximo ao forno, possui uma janela fina de níquel. Esta janela permite dispensar o filtro de níquel na janela do tubo de raios-x, que elimina a radiação $\kappa\beta$ do cobre.

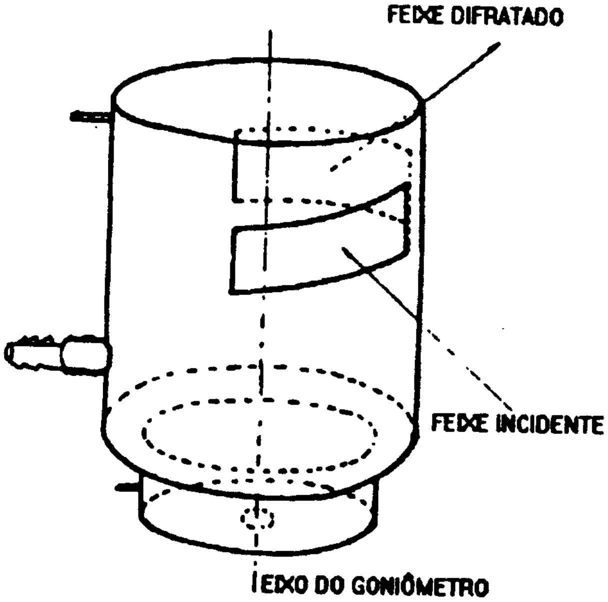


Figura 1: Desenho do corpo da câmara, cilindro de aço inoxidável externo, com suas janelas e o centro do eixo do goniômetro.

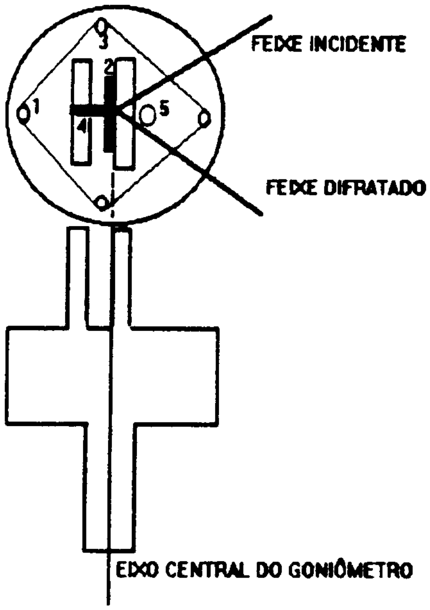


Figura 2: Esboço do porta-amostra com eixo de fixação da câmara ao goniômetro, posição da amostra dentro do forno e pinos de fixação da resistência: 1. Resistência, 2. Amostra na posição de difração, 3. Pino de alumina para fixação da resistência. 4. Base para fixação da amostra e 5. entrada de gás.

A resistência do forno está fixada a quatro pinos de alumina que estão encaixados no porta-amostra de aço inoxidável, de modo que a superfície em estudo da amostra fique no centro de um losango que aquecerá a amostra por irradiação, Fig. 2. Para difratômetro com goniômetro horizontal, a superfície da amostra ficará posicionada verticalmente.

O porta-amostra e o suporte do forno são construídos em uma única peça. Para isolamento elétrico da resistência são utilizadas peças de cerâmica. A parte mais importante da câmara é o porta-amostra, cuja construção simplificou o alinhamento da amostra à geometria do goniômetro e o manuzeio da câmara. Como resultado, a câmara precisa ser alinhada somente uma vez, ao contrário de outras, como a câmara Rigaku modelo A4, na qual toda amostra requer um novo alinhamento.

O alinhamento da amostra (em forma de placa, 10 x 25 mm, ou maior, e espessura de no máximo 4mm) é feito através de rotação da câmara, em torno de seu eixo de fixação ao goniômetro, de modo que a face da amostra à ser analisada fique paralela ao centro do feixe incidente, com o detetor na posição $2\theta = 0°$. Também, pode-se usar um padrão, com o detetor posicionado em um pico conhecido, gira-se a amostra utilizando o parafuso de fixação da câmara ao goniômetro, até obter o valor máximo de contagem daquele pico. Em resumo, o alinhamento é obtido através de um único movimento, ou seja, rotação da câmara.

III. Aplicação da câmara

Ela está sendo utilizada no estudo da reação da liga NbTi 50%-peso com o ar, sob baixa pressão (0,050 mbar), na faixa de temperatura 600-800°C.

III.1 Procedimento Experimental

A pressão interna da câmara (0,050 mbar) corresponde à pressão residual de uma bomba mecânica de dois estágios marca Edwards e é monitorada utilizando um medidor de vácuo P-031 Micronal equipado com célula de medição tipo Pirani, modelo TPR 010 Balzers. Nao foi utilizado um "trap" para bloquear vapores de óleo da bomba.

A temperatura do forno resistivo (kanthall) foi mantida constante, com oscilação inferior a 1% na faixa de temperatura de trabalho, utilizando um controlador de temperatura tipo PID marca Therma, modelo Thermicon TH9020, com indicador digital, equipamento de potência tipo mini-tiristherm e termopar tipo S.

A câmara foi construída para ser acoplada ao goniômetro horizontal do difratômetro de raios-x modelo HZG4/B, fabricado pela VEB Carl Zeiss Jena. Foi utilizada uma ampola para radiação do cobre alimentada com 1,2 kW (40 kV e 30 mA).

Os dados foram coletados e analisados utilizando o programa APX63/POWDER. As condições de trabalho foram: varredura passo a passo com tempo de 2 segundos de contagem por passo de 0,05°. Os difratores foram suavizados (Smooth=2) e o "background" foi corrigido utilizando segmentos de reta. A faixa de ângulo varrida foi de 22 a 73° em 2θ, tendo sido obtidos difratogramas sucessivos de cada amostra com temperatura e pressão mantidas constantes. Quando a reação é rápida são tirados difratogramas somente de regiões pré-determinadas, ou seja, nas faixas de ângulos onde deverão aparecer picos difratados caracterizando novas fases.

III.2 Amostras

A liga NbTi foi produzida pela Fundação de Tecnologia Industrial FTI, em Lorena - SP, utilizando a técnica de fusão em feixe de eletrons[3]. As amostras foram fornecidas na forma de barras cilíndricas com diâmetro de 12 mm. Um pedaço com aproximadamente 20 cm foi laminado a frio, até a espessura aproximada de 1,5 mm e cortado em placas de (25 x 10 x 1,5 mm). Após polimento da superfície a ser estudada com lixas 360, 400, 500 e 600, respectivamente, as placas foram recozidas a 800°C, durante duas horas, em vácuo melhor que 10^{-4} Torr. Após o recozimento as placas apresentaram difratogramas de raios-x com picos finos e boa resolução do dubleto $\kappa\alpha_1/\alpha_2$.

IV. Aplicação na Reação NbTi - ar

Foram realizados testes preliminares para definir as regiões ($\Delta 2\theta$) no difratograma onde surgiriam os picos das novas fases e para determinar o tempo de tomada de dados no início da reação, para diferentes temperaturas.

A Tabela 1, apresenta os espaçamentos interplanares d (em Angstrons) e suas intensidades (contagens por segundo), entre parênteses, para cada tempo de tratamento térmico (em minutos), para a amostra 10 tratada a $725 \pm 3°$C.

As Figs. 3 e 4, representam os sucessivos difratogramas superpostos em duas e três dimensões respectivamente. Estas figuras permitem visualizar as alterações nas posições e nas intensidades dos picos difratados durante a reação.

Nestas figuras pode-se observar o desaparecimento contínuo das reflexões (hkl) da matriz e o aparecimento de picos relativos a fases intermediárias (fases metaestáveis), por exemplo: a formação de um dubleto na posição do pico (110) da matriz, com posterior transformação num tripleto e novamente num dubleto diferente do anterior.

Em amostras tratadas em temperaturas inferiores a 720°C (Fig. 5) observa-se, inicialmente, o desaparecimento dos picos da matriz sem formação de novos picos, caracterizando uma transição por uma fase não cristalina, ou seja, uma desagregação na ordem da estrutura da matriz pelos gases introduzidos e, depois de algum tempo (750 minutos, a 670° C), pode-se observar o aparecimento e crescimento dos picos das novas fases. Felten[4], estudando a reação desta liga, com 25%-peso de Ti, com o ar e oxigênio, também observou a não formação de novas fases na faixa de temperatura 650-800°C. Ele observa essa transição gradual de uma fase amorfa para uma fase cristalina, após 20 horas de reação a 662°C.

Para reações em temperaturas acima de 720° C, Fig. 6, o comportamento da amostra, durante a reação, é diferente do das amostras tratadas em temperaturas inferiores. Nesta temperatura um pico difratado muito intenso e muito fino (largura a meia altura de 0,212 nm) é formado gradativamente na posição 27,17° (0,328 nm). Como, quanto menor for a posição 2θ do pico, mais superficialmente a placa será analisada (menor penetração do feixe incidente), pode-se supor que uma camada fina com planos (hkl) espaçados identicamente, como num monocristal, pode estar sendo formada sobre a superfície da amostra. Isto resultará em picos muito finos e intensos somente para valores pequenos de 2θ. Esta hipótese precisa ser confirmada por análise microscópica da secção reta da amostra reagida. Além deste, outros picos cujas intensidades permanecem constantes são observados em ângulos maiores. Nas amostras reagidas em temperaturas maiores que 750° C forma-se uma camada contínua e porosa amarelo-claro, sobre a amostra, que se solta facilmente na amostra tratada a 800° C. Uma posterior análise deste material (camada mais externa) permitiu identificá-lo como sendo rutilo (TiO_2). Em temperaturas inferiores, as amostras ficam azul-douradas, cores observadas quando ocorria contaminação (oxigênio) durante a nitretação desta liga[15]. Após retirar a camada amarela de rutilo, alguns picos da camada inferior foram identificados como sendo de nitretos de Ti (TiN e Ti_2N). Embora possa ter havido contaminação com óleo da bomba mecânica, não foram identificadas outras fases na superfície das amostras. Carbetos e hidretos não foram formados devido, possivelmente, a forte tendência de reação entre o titânio e oxigênio. As entalpias de formação de hidretos, carbetos, nitretos e óxidos de Ti estão na faixa de -67, -183, -336 e -510 kJ/mol, respectivamente[1]. Mesmo os óxidos e nitretos de nióbio, que possuem entalpias de formação na faixa de -418 e - 272 kJ/mol, respectivamente, não foram detectados por difratometria de raios-x, durante a nitretação[5] e durante a reação com o ar.

Tabela 1: Intensidades difratadas (entre parêntesis, em cps) e valores de d (nm) dos picos observados, em diferentes tempos de reação, para a amostra 10 tratada a 725 $\pm 3°$C.

Matriz ↓	41 min	94 min	245 min	328 min	520 min	1022 min	1295 min	1529 min
							3,289 (15)	3,286 (19)
				2,475 (18)		2,469 (24)	2,469 (23)	2,468 (24)
	2,353 (55)	2,346 (73)	2,343 (155)	2,343 (155)	2,343 (152)	2,344 (119)	2,345 (119)	2,345 (100)
2,333 (114)								
					2,315 (40)	2,315 (41)	2,316 (36)	2,315 (46)
	2,294 (35)	2,289 (34)	2,283 (39)	2,284 (28)	2,283 (26)	2,283 (13)		2,282 (14)
	1,757 (16)		1,761 (15)	1,763 (16)	1,765 (13)	1,764 (16)	1,764 (17)	1,763 (17)
	1,657 (99)	1,656 (107)	1,655 (124)	1,655 (121)	1,655 (117)	1,655 (125)	1,655 (115)	1,655 (124)
1,649 (145)								
	1,493 (9)	1,495 (11)	1,493 (15)	1,494 (19)	1,495 (16)	1,495 (22)	1,494 (15)	1,494 (14)
	1,353 (135)	1,352 (156)	1,351 (173)	1,351 (178)	1,351 (166)	1,351 (176)	1,351 (170)	1,351 (175)
1,344 (256)								

A não identificação de óxidos ou nitretos de nióbio e as mudanças nas posições dos picos da matriz, no início da reação, sugerem que está ocorrendo segregação da liga durante a reação com o ar. Esta segregação está associada à reação preferencial do Ti (maior reatividade do que o Nb) com o ar e, também, com sua maior mobilidade dentro da rede cristalina da liga[6,7]. Estes efeitos foram observados em outros trabalhos envolvendo ligas de Ti[7−10]. Esta segregação também foi observada, nesta liga, durante sua nitretação térmica em nitrogênio puro[5]. A segregação poderá ser confirmada levantando-se o perfil de concentração de Nb e Ti, ao longo da secção reta da amostra, usando uma microssonda eletrônica.

O gráfico da derivada temporal da intensidade pelo tempo de reação, Fig. 7, mostra que a velocidade de crescimento da camada superficial de uma nova fase (rutilo), caracterizada pelo pico difratado em 27,17°, diminui exponencialmente à medida que o tempo de reação aumenta, isto é, à medida que a camada superficial fica mais espessa. Este é um resultado esperado quando a camada superficial, compacta e aderente, isola a liga da atmosfera de reação, fazendo com que a velocidade de reação seja controlada pela difusão do gás através da camada.

A Fig. 8 mostra a variação temporal da intensidade difratada para o pico do rutilo em 27,17° (0,3279 nm), para as amostras tratadas a $750 \pm 3°$C e $769 \pm 3°$C.

A mudança de comportamento da liga durante a reação em temperaturas inferiores ou superiores a 720°C indica uma possível mudança no mecanismo de reação. Este fato, mais o consumo preferencial do titânio com a possível difusão dele para a frente de reação e segregação da liga, alteram o comportamento parabólico esperado para uma reação controlada pela difusão de um gás, através de uma camada superficial que cresce para dentro da matriz. A formação de camadas porosas e/ou não aderentes também podem alterar as intensidades difratadas medidas e, consequentemente, os dados da cinética de reação.

V. Conclusão

Este estudo preliminar mostra que o manuseio desta câmara é muito simples, necessitando apenas de um alinhamento de rotação da primeira amostra a ser analisada. A aplicação no estudo da reação NbTi - ar mostra que é possível acompanhar dinamicamente a reação, observando as transformações ao nível de estrutura cristalina do material, com passagem por fases metaestáveis. A análise da velocidade de crescimento de um pico difratado, da fase em formação na superfície da amostra, permite concluir que a reação está sendo controlada, durante parte do tempo, pela difusão do gás através desta nova fase. Outros parâmetros de cinética poderão ser inferidos dos dados obtidos dinamicamente para amostras tratadas em diferentes temperaturas. Portanto, quando associada com outras técnicas, a difratometria em alta temperatura é uma ferramenta poderosa para estudar os mecanismos de reação durante os estágios iniciais de reações gás-metal/ligas, principalmente se houver disponibilidade de uma fonte monocromática mais intensa de radiação.

Agradecimentos

O autor agradece a FAPESP, ao CNPq e FUNDUNESP, pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste trabalho. Agradece ao Professor Dr. Angel F. V. Pena pela colaboração e sugestões e ao aluno de graduação Rodrigo Zanin pela colaboração na análise dos dados, utilizando o programa APX63/POWDER.

Referências

1. E. Fromm and G. Horz, Hydrogen, Nitrogen, Oxygen and Carbon in Metals, International Metals Reviews, Review **259**, n. 5 and 6, 1980.
2. H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley and Sons, USA, 1974.
3. D. G. Pinatti, J. A. Pimenta Neto, C. A. Baldan and C. Bormio, J. Less-Common Metals, **139**, 29 (1988).
4. E. J. Felten, J. Less-Common Metals, **17**, 199 (1969).
5. S.R. Teixeira, J. A. Rodrigues and Y. P. Mascarenhas, J. of Alloys and Compounds, **194**, 53 (1993).
6. O.T. Sorensen, *Non-stoichiometric Oxides*, Academic Press, U. K., 1981.
7. F. Abe, H. Araki, H. Yoshida and M. Okada, Oxidation of Metals, **27(1/2)**, 21 (1987).
8. Y. S. Chen and C. J. Rosa, Oxidation of Metals, **14(2)**, 147 (1980).
9. A. M. Chaze and C. Coddet, Oxidation of Metals, **27(1/2)**, 1 (1987).
10. V. I. D'yachkov, J. of Appl. Chem. of the USSR, **64(3)**, 423 (1991).

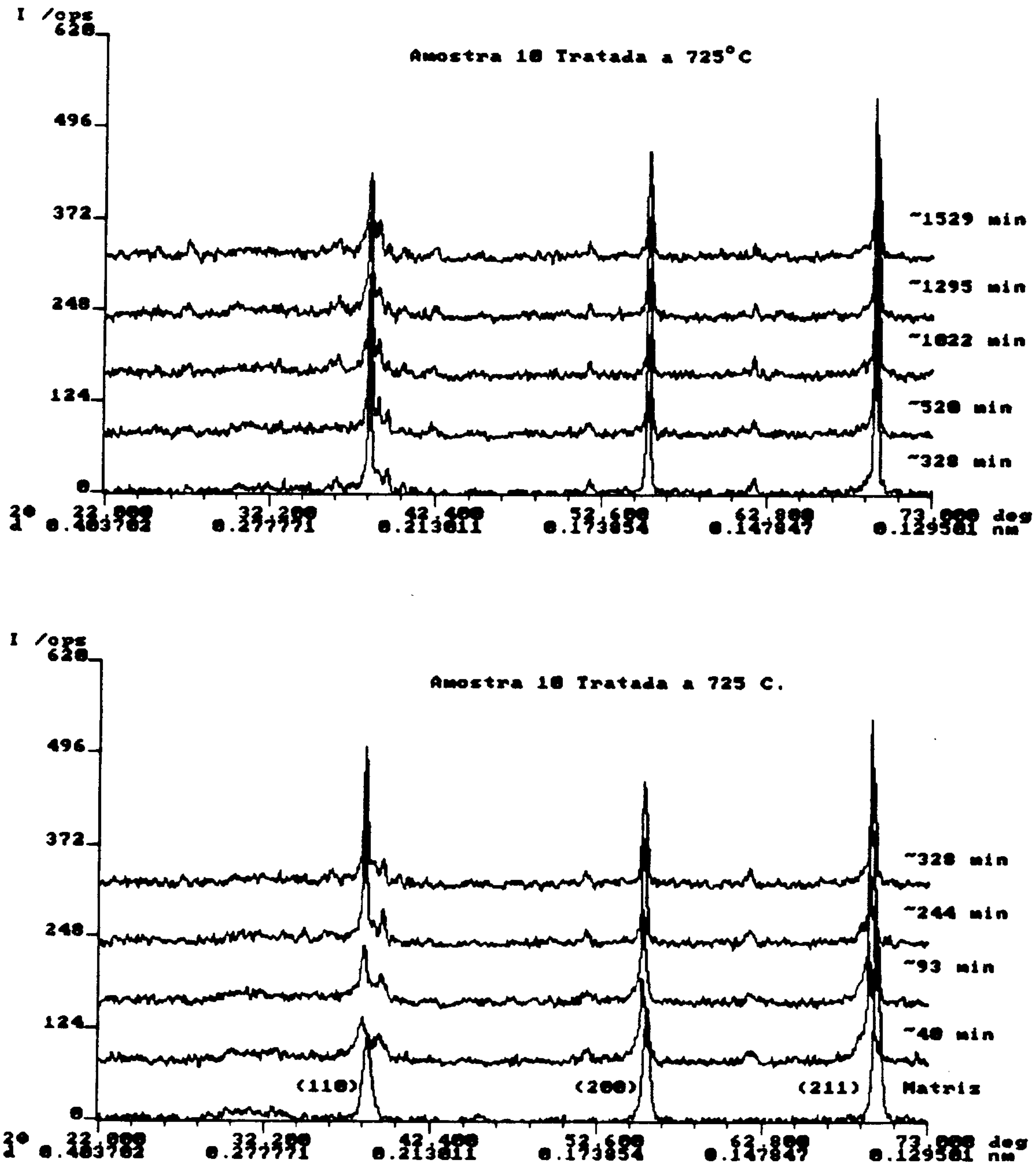
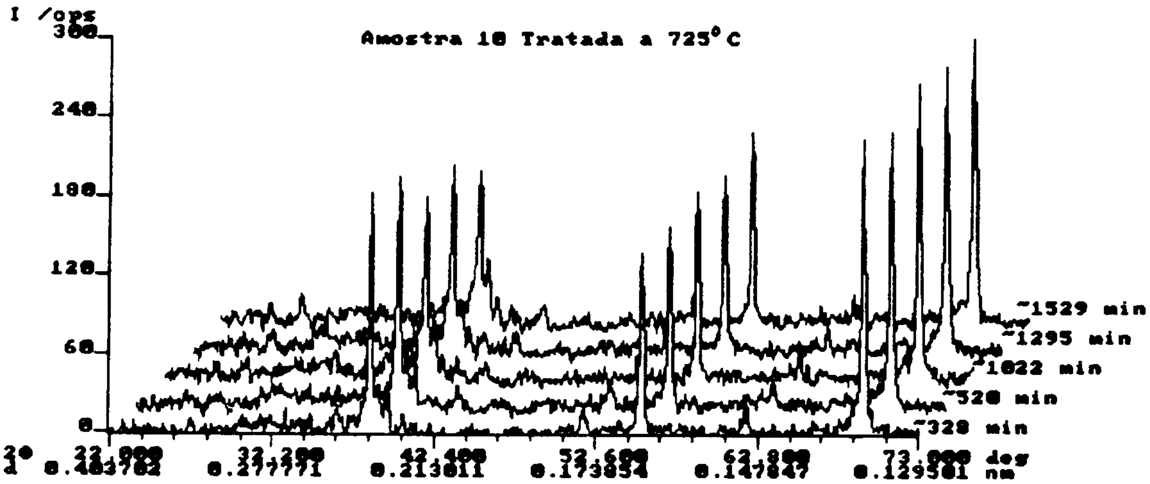


Figura 3: Diagrama bidimensional mostrando a variação das intensidades dos picos difratados, para cada tempo de tratamento térmico (725° C).



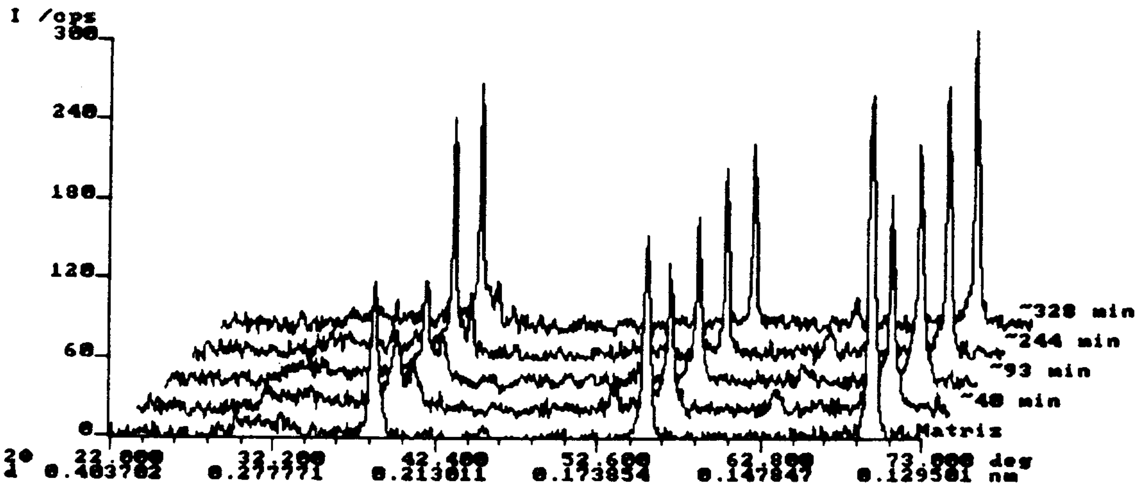


Figura 4: Diagrama tridimensional mostrando a variação das intensidades dos picos difratados, para cada tratamento térmico (725° C).

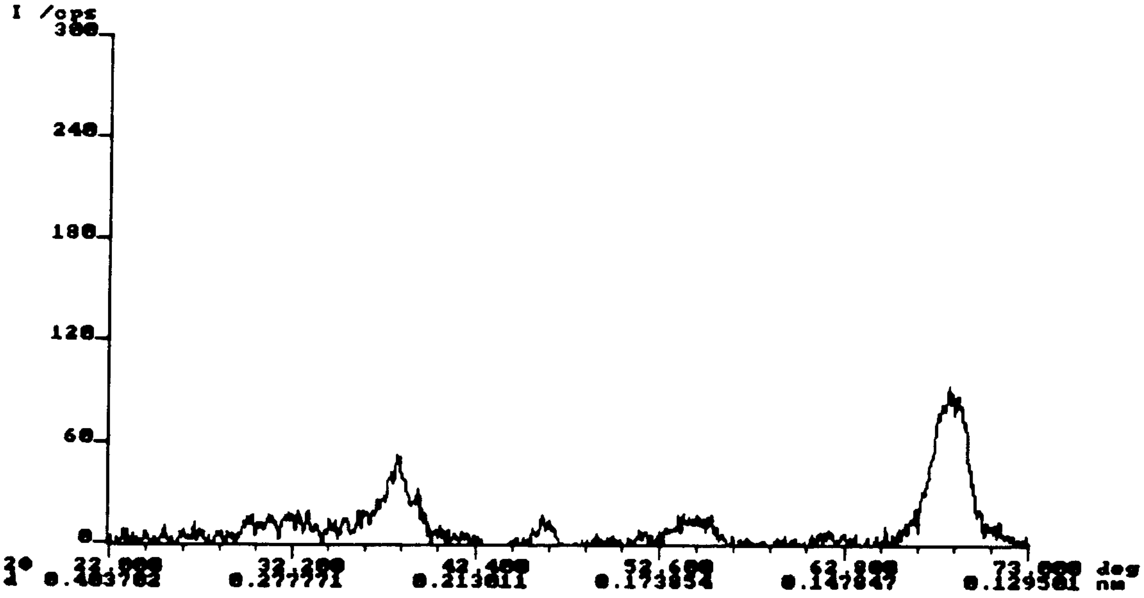
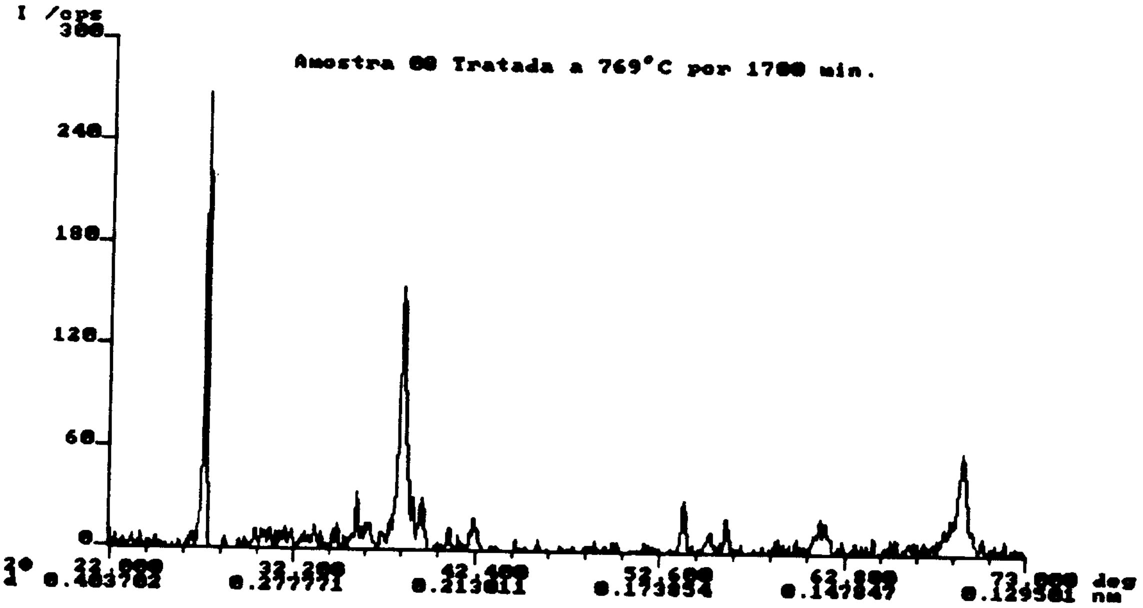


Figura 5: Difratograma da amostra 01 tratada a $669 \pm 3°$ C, durante 750 minutos, em vácuo de 0,052 mbar.



Nº	2θ	*d* (nm)	Intens. (cps)	Larg. ½ alt.
01	27,173	0,3279	196,3	0,2121
02	35,749	0,2510	24,7	0,2275
03	38,265	0,2350	147,3	0,4154
04	39,353	0,2280	25,1	0,3910
05	42,297	0,2135	15,7	0,4922
06	53,878	0,1700	26,6	0,3240
07	55,301	0,1660	9,6	0,2907
08	56,210	0,1635	14,8	0,2689
09	61,453	0,1508	15,0	0,08452
10	69,417	0,1353	54,6	0,5784

Figura 6: Difratograma da amostra tratada a 769° C, durante 1700 minutos, com tabela: da posição do pico, espaçamento d, intensidade e largura a meia altura.

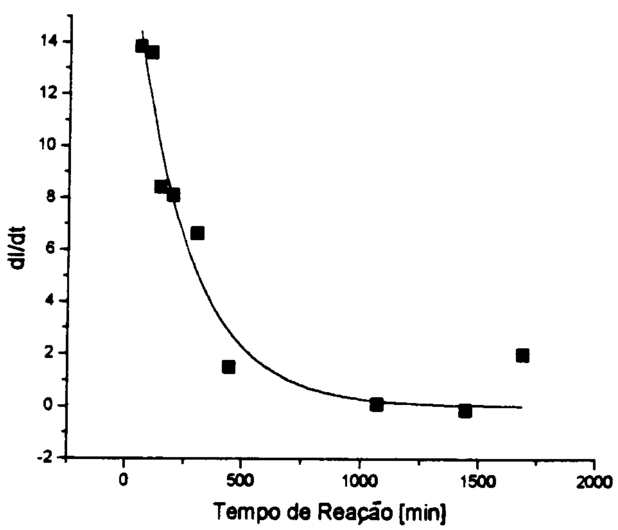


Figura 7: Variação da derivada temporal da intensidade difratada do pico (rutilo) em 27,17°, para a amostra 08 tratada a 769° C, em função do tempo de reação.

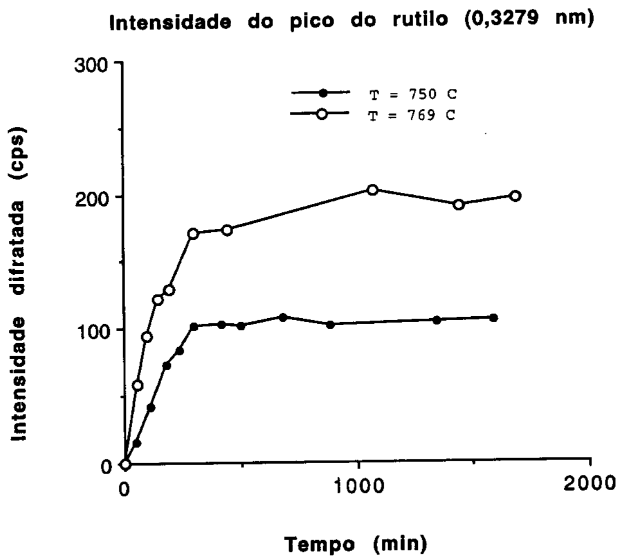


Figura 8: Variação na intensidade difratada do pico do rutilo em 27,17° (0,3279 nm), para as amostras reagidas a 750 $\pm$ 3° C e 769 $\pm$ 3°C.