NÍCOLAS VIRGILLI GUIMARÃES

ESTUDO DO EFEITO DO BOMBARDEAMENTO IÔNICO NA EVOLUÇÃO DO RECOZIMENTO DE NIÓBIO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador:
Prof. Sílvio Francisco Brunatto, Dr. Eng.

CURITIBA

2006

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

NÍCOLAS VIRGILLI GUIMARÃES

ESTUDO DO EFEITO DO BOMBARDEAMENTO IÔNICO NA EVOLUÇÃO DO RECOZIMENTO DE NIÓBIO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador:
Prof. Sílvio Francisco Brunatto, Dr. Eng.

CURITIBA

2006

UFPR

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e dois dias do mês de agosto de 2006, na sala do PGMEC, no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Fernando Wypych coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a centésima décima primeira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Augusto José de Almeida Buschinelli (UFSC), Silvio Francisco Brunatto (UFPR) e René Robert (UFPR). Ás 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **NICOLAS VIRGILLI GUIMARÃES** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **" Estudo do Efeito do Bombardeamento Iônico na Evolução do Recozimento de Nióbio".** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes.

Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 22 de agosto de 2006.

Prof. Dr. Augusto J. de Almeida Buschinelli

Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto

Prof. Dr. René Robert

A Deus, que é a luz do meu caminho e sempre abençoa meus estudos. Ao Prof. Dr. Sílvio Francisco Brunatto, com carinho agradeço toda a atenção e conhecimento que foram fundamentais para a realização desse trabalho. Aos meus familiares e amigos, pela compreensão e carinho que sempre tiveram comigo.

AGRADECIMENTOS

- A toda minha família, a minha namorada Michelle e a Deus;
- Ao meu orientador Dr. Eng. Silvio Francisco Brunatto pela oportunidade, orientação, apoio, paciência, dedicação e tudo mais que contribuiu para a realização deste sonho;
- Ao bolsista e amigo Gustavo Galdi Heidinger, por todo o auxílio técnico e dedicação dispendidos ao longo da execução desse trabalho;
- A professora Dr. Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira, agradeço a atenção e conhecimento que foram fundamentais para a realização desse trabalho;
- Ao amigo Cláudio Borcz, pelo auxílio técnico;
- Ao PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia da UFPR;
- Aos colegas e amigos da CMI Brasil e da Vega do Sul, pela compreensão e apoio a este projeto;
- A Metalus, em especial a Ricardo Canestraro, pelo auxílio no corte das amostras;
- Ao LaMaTs-LTPP – Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, por ter dispozado as instalações para a execução da parte experimental e das análises metalográficas e microscópicas desse trabalho;
- Ao LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, em especial à Unidade Tecnológica de Mecânica, por disponibilizar as instalações para a análise microscópica e para a preparação metalográfica das amostras;
- Ao Laboratório de Caracterização e Ensaios de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, por disponibilizar as instalações para os ensaios de dureza das amostras;
- Aos meus amigos que sempre me ajudam, encorajam e participam da minha jornada, dos meus projetos e da minha vida - e aos quais eu devo parte do que me tornei;
- E por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14

2 O NIÓBIO 17

2.1 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO NIÓBIO 18

3 FUNDAMENTOS DO RECOZIMENTO 21

3.1 ENCRUAMENTO 21

3.1.1 ENERGIA ARMAZENADA NO ENCRUAMENTO 23

3.1.2 FATORES QUE AFETAM A MICROESTRUTURA DO METAL DEFORMADO 25

3.1.3 HETEROGENEIDADES DE DEFORMAÇÃO NA MICROESTRUTURA 27

3.2 RECOZIMENTO 29

3.2.1 RECUPERAÇÃO 30

3.2.2 RECRISTALIZAÇÃO 32

3.2.3 CRESCIMENTO DE GRÃO E RECRISTALIZAÇÃO SECUNDÁRIA 41

3.2.4 COMPETIÇÃO ENTRE OS EVENTOS DE RECUPERAÇÃO E RECRISTALIZAÇÃO 44

3.2.5 VELOCIDADE DE NUCLEAÇÃO VERSUS VELOCIDADE DE CRESCIMENTO 46

3.3 RECOZIMENTO DO NIÓBIO 47

4 ASPECTOS BÁSICOS DA DESCARGA ELÉTRICA 53

4.1 O REGIME DE DESCARGA ANORMAL 53

4.2 POTENCIAL DO PLASMA EM DESCARGAS EM REGIME ANORMAL 55

4.2.1 DESCARGA ELÉTRICA LINEAR 55

4.2.2 DESCARGA ELÉTRICA DE CÁTODO OCO 58

4.3 REGIÃO LUMINESCENTE 61

4.4 ASPECTOS METALÚRGICOS RELACIONADOS AO EFEITO DE BOMBARDEAMENTO IÔNICO 62

4.4.1 CASOS DE PROCESSOS TERMICAMENTE ATIVADOS ASSISTIDOS POR PLASMA 66

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 71

5.1 MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL 71

5.1.1 PREPARO DAS AMOSTRAS DE NIÓBIO E ELETRODOS CENTRAIS 72

5.1.2 PROJETO E CONSTRUÇÃO DOS CÁTODOS EXTERNOS 74

5.1.3 CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA ELÉTRICO 74

5.1.4 CONTROLE DO FLUXO DE GASES 75

5.2 ESTUDO DO PROCESSO DE RECOZIMENTO DAS AMOSTRAS 75

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS RECOZIDAS 78

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO 82

6.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA 82

6.2 EVOLUÇÃO DOS PARÂMETROS DA DESCARGA ELÉTRICA PARA AS DIFERENTES CONDIÇÕES DE AQUECIMENTO 83

6.3 AQUECIMENTO EM DESCARGA ELÉTRICA DE CÁTODO OCO COM BOMBARDEAMENTO IÔNICO (DECO COM BI) 87

6.4 AQUECIMENTO EM DESCARGA ELÉTRICA EM CÁTODO OCO SEM BOMBARDEAMENTO IÔNICO (DECO SEM BI) 90

6.5 AQUECIMENTO EM DESCARGA ELÉTRICA LINEAR COM BOMBARDEAMENTO IÔNICO (DEL COM BI) 94

6.6 AQUECIMENTO EM DESCARGA ELÉTRICA LINEAR SEM BOMBARDEAMENTO IÔNICO (DEL SEM BI) 97

6.7 AQUECIMENTO CONVENCIONAL EM FORNO A PLASMA 100

6.8 ESTUDO COMPARATIVO DA EVOLUÇÃO DOS MECANISMOS DE BOMBARDEAMENTO IÔNICO PARA A DESCARGA ELÉTRICA LINEAR E DE CÁTODO OCO 103

6.9 ESTUDO COMPARATIVO DA EVOLUÇÃO DOS PARÂMETROS DE DESCARGA ELÉTRICA PARA AS DIFERENTES CONDIÇÕES DE AQUECIMENTO. 105

6.10 EVOLUÇÃO DA TAXA DE RECRISTALIZAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PARCIALMENTE RECRISTALIZADAS 110

6.11 DETERMINAÇÃO DA MICRODUREZA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS 111

7 CONCLUSÕES 113

8 PROPOSIÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 116

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 118

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Influência do trabalho a frio sobre o comportamento tensão-deformação para um aço com baixo teor de carbono (Tomando por base Figura 7.2 [30]).....22

FIGURA 3.2 – Arranjo esquemático de discordâncias homogeneamente distribuídas em grão encruado (Tomando por base a Fig. 2.1, [34]).....25

FIGURA 3.3 – Arranjo celular esquemático de discordâncias em grão encruado (Tomando por base a Fig. 2.2, [34]).....26

FIGURA 3.4 – Bandas de transição em grão deformado com subestrutura celular (Tomando por base Fig. 2.3 [34].....28

FIGURA 3.5 – Representação esquemática do processo de recuperação, (a) arranjo ao acaso de discordâncias em monocristal deformado por flexão (b) rearranjo de discordâncias originando os subcontornos após o recozimento, segundo Cahn [38].....31

FIGURA 3.6 – Cinética de recristalização representada pela curva de fração recristalizada (X) em função do tempo de recozimento (Tomando por base a Fig. 14, [37]).....33

FIGURA 3.7 – Representação esquemática da nucleação por migração de contornos de grão induzida por deformação (Tomando por base Fig. 24, [37]).....35

FIGURA 3.8 – A seqüência mostra a formação de um grão recristalizado a partir de um subgrão. (a) subestrutura inicial; (b) o subgrão central (maior) cresce sobre os outros (menores) e; (c) uma região livre de defeitos associada um contorno de alto ângulo é formada (Tomando por base Fig. 3 [1]).....37

FIGURA 3.9 – Coalescência de dois subgrãos pela rotação de um deles: a) estrutura original encruada; b) rotação do grão representado por CDEFGH; c) estrutura do subgrão subseqüente à coalescência; e d) estrutura final de migração de subcontornos (Tomando por base Figura 7.22 [32]).....38

FIGURA 3.10 – Representação esquemática da recristalização primária. (a) início da recristalização. (b) 30% de recristalização. (c) Recristalização completa [20].....41

O crescimento de grão é definido como o crescimento de determinados grãos à custa de outros de modo a diminuir a área total de contornos. Segundo Padilha [35] o potencial termodinâmico para o crescimento de grão cresce com a diferença de tamanhos entre grãos vizinhos.....41

FIGURA 3.11 Representação esquemática da cinética do processo de recristalização secundária (Tomando por base Fig. 2.2 [20]).....43

FIGURA 3.12 – Evolução da microdureza em função do grau de deformação por redução em área do nióbio para valores de 63,5%, 79,7%, 92,3% e 98,6%. Carga: 0,2 kg (Tomando por base Fig. 4.7 [20]).....49

FIGURA 3.13 – Efeito do grau de deformação por laminação do nióbio na temperatura de recristalização (Tomando por base Fig. 17, [44]).....52

FIGURA 4.1 – Curva característica tensão x corrente de uma descarga elétrica em corrente contínua (Tomando por base Fig. 3.1, [45]).....54

FIGURA 4.2 - Distribuição do potencial do plasma (parte inferior da figura) e o mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos (parte superior da figura) [45]. 56

FIGURA 4.3 - Representação esquemática do efeito de cátodo oco para dois cilindros concêntricos e independentes (parte superior da figura) e a respectiva distribuição de potencial ao longo da descarga para uma mesma tensão aplicada de - 460 V (parte inferior da figura) (Tomando por base Fig. 3.7, [45]). 59

FIGURA 4.4 - Interação plasma – superfície (Tomando por base Fig. 3.5, [45]). 62

FIGURA 4.5 – Representação esquemática: a) dos defeitos cristalinos do tipo pontuais conhecidos por vazios, átomos do tipo substitucionais e átomos do tipo intersticiais; e b) dos mecanismos de difusão por vazios e intersticial. 65

FIGURA 4.6 - Micrografias da seção transversal de amostra de ferro sinterizada: (a) em DECO; e (b) da amostra sinterizada convencionalmente. Ataque químico: Nital-2% (reproduzido de [57]). 69

FIGURA 5.1 – Representação esquemática do aparato experimental utilizado para o presente trabalho. 72

FIGURA 5.2 – Tipos de amostras para a montagem do aparato experimental; a) amostra de 10 mm de diâmetro com 10 mm de altura; b) amostra de 5 mm de diâmetro e 5 mm de altura. ..73

FIGURA 5.3 – Tratamento de recozimento usando as diferentes configurações de aquecimento: a) descarga de cátodo oco com bombardeamento iônico; b) descarga de cátodo oco sem bombardeamento iônico; c) descarga linear com bombardeamento iônico; d) descarga linear sem bombardeamento iônico; e e) aquecimento convencional usando um forno a plasma. Atentar para a polarização dos eletrodos. 77

FIGURA 6.1 – Microestrutura na seção longitudinal da amostra recozida na condição de aquecimento em DECO com BI. 83

FIGURA 6.2 – Comparação entre as curvas de aquecimento para cada configuração de aquecimento DECO com BI, DECO sem BI, DEL com BI, DEL sem BI e Aquecimento convencional em forno a plasma. 85

FIGURA 6.3 – Representação esquemática e evolução dos parâmetros da descarga elétrica, para a condição de aquecimento em DECO com BI. 87

FIGURA 6.4 - Microestrutura na seção longitudinal da amostra recozida na condição de aquecimento em DECO com BI. 88

FIGURA 6.5 – Representação esquemática e evolução dos parâmetros da descarga elétrica, para a condição de aquecimento em DECO sem BI. 91

FIGURA 6.7 – Representação esquemática e evolução dos parâmetros da descarga elétrica, para a condição de aquecimento em DEL com BI. 94

FIGURA 6.8 – Microestrutura na seção longitudinal da amostra recozida na condição de aquecimento em DEL com BI. 96

FIGURA 6.9 – Representação esquemática e evolução dos parâmetros da descarga elétrica, para a condição de aquecimento em DEL sem BI. 97

FIGURA 6.10 – Microestrutura na seção longitudinal da amostra recozida na condição de aquecimento em DEL sem BI. 99

FIGURA 6.11 – Representação esquemática e evolução dos parâmetros da descarga elétrica, para a condição de aquecimento convencional em forno a plasma. 100

FIGURA 6.12 – Microestrutura na seção longitudinal da amostra recozida na condição de aquecimento convencional em forno a plasma. 101

FIGURA 6.13 - Representação esquemática da produção de vazios pelo efeito de bombardeamento iônico junto a superfície de uma amostra exposta a uma descarga elétrica, resultando na formação de um gradiente de concentração de vazios entre o núcleo e a superfície da amostra e o conseqüente fluxo de vazios para o interior da amostra. 104

FIGURA 6.14 – Caracterização da microestrutura através de microscopia ótica com aumento de 500X para as condições: a) descarga de cátodo oco com bombardeamento iônico; b) descarga de cátodo oco sem bombardeamento iônico; c) descarga linear com bombardeamento iônico; d) descarga linear sem bombardeamento iônico; e) aquecimento convencional usando um forno a plasma e; f) microestrutura encruada. 109

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Resultados dos tratamentos térmicos das amostras de nióbio puro. Para as amostras não recristalizadas (NR) são dadas as porcentagens de amolecimento e respectivos desvios padrão. Para as amostras parcialmente recristalizadas (RP) são dadas as frações volumétricas porcentuais recristalizadas e respectivos desvios padrão. Para as amostras totalmente recristalizadas (RT) são dados os diâmetros médios de grão (em μm) e os respectivos desvios padrão [20, 43]. 50

TABELA 6.1 – Valores médios e desvios padrões amostrais dos parâmetros de processamento para cada condição de aquecimento. 84

TABELA 6.2 – Valores médios e desvios padrões amostrais de microdureza para cada amostra. 111

TABELA 6.3 – Valores médios do grau de amolecimento para cada amostra recuperada. ... 112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Parâmetro dependente do material e da temperatura
A_o	Área original da seção transversal que experimenta deformação
A_d	Área da seção transversal após a deformação
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ar	Argônio
ASTM	*American Society for Testing and Materials Standards*
BI	Bombardeamento iônico
CC	Corrente contínua
CCC	Cúbico de corpo centrado
CE	Cátodo externo
$CV_{Superfície}$	Concentração de vazios na superfície
$CV_{Núcleo}$	Concentração de vazios no núcleo
$CV_{Equil.Térm.}$	Concentração de equilíbrio térmico de vazios
$CV_{Bomb.Ion.}$	Concentração de vazios decorrente de bombardeamento iônico
ΔCV	Gradiente de concentração de vazios
d	Diâmetro do grão
D	Coeficiente de difusão
Di	Média das diagonais da impressão
Ddp	Diferença de potencial
DECO	Descarga elétrica de cátado oco
DEL	Descarga elétrica linear
E	Energia interna ou de deformação armazenada
EDE	Energia de defeito de empilhamento
G	Energia livre associada ao encruamento
HV	Microdureza Vickers
$h\nu\downarrow$	Quanta de luz
Icc	Corrente no cátodo central
Ice	Corrente no cátodo externo

k	Constante de Boltzmann
K	Constante independente do tempo
Ki	Parâmetro dependente do material e da temperatura
n	Constantes independente do tempo
no	Número de átomos
n_v	Número de vazios
N^+	Íon de nitrogênio
Ni	Número de pontos incidentes em regiões recristalizadas
Nt	Número total de pontos do reticulado utilizado
NR	Não recristalizadas
Q	Carga aplicada
Qa	Calor de ativação empírico do processo
RP	Parcialmente recristalizadas
RT	Totalmente recristalizadas
S	Entropia
Símbolo $^+$	Espécie ionizada
Símbolo *	Espécie excitada
t_{on}	Tempo de pulso ligado
t_{rec}	Tempo de recozimento após o término da recristalização primária
Ta	Temperatura absoluta
Tf	Temperatura de fusão
Tg	Tamanho de grão
%TF	Porcentagem de trabalho a frio
Vpico	Tensão de pico
V_{PL}	Tensão da bainha catódica
X	Fração recristalizada
Xs	Fração volumétrica de grãos secundários
Wv	Trabalho para formar um vazio

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo determinar o efeito do bombardeamento iônico na evolução da recristalização de amostras de nióbio laminadas a frio com um grau de deformação plástica de 90% de redução em área. Para tanto, foi realizado um estudo comparativo de recozimento de nióbio utilizando diferentes meios de aquecimento, com o objetivo de isolar o efeito do bombardeamento iônico. Cinco diferentes modos de aquecimento foram concebidos visando a realização do tratamento do recozimento, tendo sido especificado uma condição única de tempo e temperatura, no caso 60 minutos e 900 °C respectivamente, a saber: a) aquecimento em descarga elétrica de cátodo oco com bombardeamento iônico; b) aquecimento em descarga elétrica de cátodo oco sem bombardeamento iônico; c) aquecimento em descarga elétrica linear com bombardeamento iônico; d) aquecimento em descarga elétrica linear sem bombardeamento iônico; e e) aquecimento de modo convencional usando um arranjo experimental de forno a plasma. A influência dos parâmetros elétricos e do plasma na recristalização do nióbio foi analisada. As amostras foram caracterizadas por meio de microscopia ótica. A caracterização da microestrutura foi realizada ao longo do sentido de laminação e através da seção transversal. Os resultados são apresentados e discutidos em termos da evolução do processo de recristalização, da determinação do tamanho de grão e da microdureza das amostras submetidas às diferentes técnicas de aquecimento. Evidencia-se neste trabalho que a utilização de descarga elétrica de cátodo oco no processo de recozimento pode ser empregada como um meio de se otimizar o processo de evolução da microestrutura do material pela adequação dos parâmetros da descarga elétrica, sendo que esta forma de aquecimento também pode ser explorada no sentido de se diminuir o tempo efetivo e a temperatura de tratamento, possibilitando assim o desenvolvimento de um processo alternativo altamente eficaz para a prática de recozimento de metais e ligas.

ABSTRACT

This work comprises a comparative study of niobium annealing utilizing plasma and conventional devices. Annealing treatments (at 900 ºC and 60 minutes) in niobium samples cold-rolled 90 percent were performed in five different heating ways: a) hollow cathode discharge with ion bombardment; b) hollow cathode discharge without ion bombardment; c) abnormal glow discharge with ion bombardment; d) abnormal glow discharge without ion bombardment; and e) conventional heating using a plasma oven. The influence of electrical and plasma parameters on niobium recrystallization was investigated. The samples were characterised by means of light optical microscopy. Microstructure characterisation was carried out along the rolling direction and at cross-section of the specimens. Results are presented and discussed in terms of the recrystallization evolution, the grain size measurements and the hardness.

1 INTRODUÇÃO

A produção de materiais metálicos não é somente expressiva devida a quantidade fabricada, mais de 10^9 tons/ano, mas também devido a sua diversidade. Estima-se que há mais de 40.000 ligas metálicas. Por outro lado o forjamento, a laminação e a extrusão correspondem a aproximadamente 90% da produção dos metais e das ligas [1]. O conhecimento dos fenômenos de deformação, recuperação, recristalização e crescimento de grão são de fundamental importância não somente para trabalhar corretamente estes materiais, mas também para controlar suas microestruturas e otimizar suas propriedades. Assim a utilização do plasma como uma técnica alternativa para se promover o tratamento de recozimento, de forma inédita, deve-se ao fato do processamento de materiais assistido por plasma ter como característica básica a possibilidade de um controle completo dos parâmetros e das variáveis de processamento, aliado à elevada confiabilidade da reprodutibilidade dos resultados, além da possibilidade do plasma ativar as transformações metalúrgicas em que a difusão atômica está presente [2-4].

As descargas elétricas luminescentes são aplicadas em vários processos metalúrgicos, como a nitretação por plasma [5, 6] e a sinterização por plasma [2, 7]. As descargas elétricas em cavidades de cátodos planos e paralelos, cilíndricos, ou ainda, apresentando arranjo anular, conduzem ao efeito conhecido de descarga elétrica de cátodo oco [8]. Utilizando-se da vantagem da elevada taxa de ionização, descargas de cátodo oco com misturas de gases contendo hidrogênio, nitrogênio e metano têm sido também usadas no tratamento superficial de aços carbonitretados [9] e nitretados [10]. Esta configuração de descarga despertou um crescente interesse tecnológico, visto que pode ser utilizada também em aplicações de deposição uniforme de filmes finos em grandes áreas [2, 11-12].

Com o desenvolvimento da técnica de sinterização em descarga elétrica de cátodo oco, em corrente contínua (CC), no regime de descarga anormal, com mistura gasosa de hidrogênio e argônio (plasma), foi verificada a possibilidade de se aquecer amostras metálicas à temperaturas elevadas, suficientes para se processar com sucesso a sinterização de compactados de pós a base de ferro. Neste caso, o princípio de aquecimento é baseado no bombardeamento da amostra pelos íons e nêutrons, os quais ao se colidirem com a superfície do material transferem sua energia cinética gerando calor [13-14].

Assim sendo, poder-se-ia vislumbrar uma técnica alternativa de recozimento de materiais metálicos baseada no uso do plasma. Considerando-se, ainda, a elevada versatilidade do aparato experimental tipicamente utilizado no processamento de materiais por plasma, de acordo com as características observadas em [13-16], diferentes maneiras de se processar o aquecimento de um material podem ser projetadas, bastando para tanto, proceder à mudança da polarização e da configuração geométrica dos elétrodos. Pode-se evidenciar, portanto, um novo e promissor campo de pesquisa envolvendo a aplicação de plasma para fins de aquecimento.

Cabe ressaltar, ainda, conforme sabido, que tanto a corrente elétrica como a presença de campo elétrico tende a exercer influência sobre os processos de transformação de fase no estado sólido, envolvendo difusão em metais. Neste sentido, estudos enfatizando a evolução do processo de recristalização e de crescimento de grão de metais trabalhados a frios têm sido realizados, procurando-se determinar de modo mais claro o papel destes parâmetros elétricos sobre os referidos processos de transformação [17-19].

Por outro lado, o nióbio constitui-se em um importante metal refratário, apresentando aplicações potenciais nas indústrias nuclear, espacial e de bioengenharia. Estudos envolvendo o comportamento de recristalização de amostras de bi-cristais de nióbio laminado a frio, em diferentes temperaturas de recozimento (800 e 900 °C, durante 60 minutos) têm mostrado que

o processo de recristalização tende a começar predominantemente em regiões heterogêneas de deformação e na região do contorno de grão [1, 20]. É importante ressaltar que o processo de recozimento de nióbio empregando-se técnicas convencionais de aquecimento já é dominado conforme se pode observar em [20, 21].

Por fim, estudos envolvendo a produção de carbeto de nióbio (NbC) através do processo de recozimento de revestimentos de nióbio depositados sobre substratos de grafite, uma vez que a fase NbC apresenta grande interesse no setor metal-mecânico devido à combinação de suas propriedades físicas e mecânicas e à grande gama de suas aplicações, em larga escala, em ambientes corrosivos, erosivos e de desgaste [22, 23].

O presente trabalho compreende um estudo comparativo do recozimento de nióbio utilizando diferentes meios de aquecimento, a saber: a) sob descarga elétrica de cátodo oco com bombardeamento iônico; b) sob descarga elétrica de cátodo oco sem bombardeamento iônico; c) sob descarga elétrica linear com bombardeamento iônico; d) sob descarga elétrica linear sem bombardeamento iônico; e e) sob aquecimento de modo convencional usando um arranjo experimental de forno a plasma, procurando-se determinar a influência dos parâmetros elétricos e de plasma na recristalização do nióbio. Os resultados são apresentados e discutidos em termos da evolução do processo de recristalização, da determinação das medidas de tamanho de grão, da morfologia da microestrutura e da microdureza do material. Por fim, foram revisados nos primeiros capítulos deste trabalho os principais aspectos relacionados ao nióbio, a teoria do recozimento do ponto de vista clássico, procurando-se dar um enfoque especial aos mecanismos de recuperação e de recristalização, bem como uma breve fundamentação da teoria de descargas elétricas, objetivando-se, assim, uma melhor compreensão do trabalho como um todo.

2 O NIÓBIO

São chamados de metais refratários todos os metais que apresentam ponto de fusão superior a 2000 °C. Enquadram-se neste caso o nióbio, o tântalo, o molibdênio, o tungstênio e o rênio. Por serem facilmente degradados em meios oxidantes, em temperaturas moderadamente baixas, a aplicabilidade desses metais neste tipo de meio tem sido restringida a baixas temperaturas. Seu uso a altas temperaturas fica limitado, portanto, apenas a meios não oxidantes [24].

O nióbio é um material dúctil e fácil de ser conformado em temperatura ambiente por práticas convencionais de conformação [24-25]. Suas ligas normalmente apresentam combinações com zircônio, háfnio, tungstênio, tântalo, e molibdênio, o que é realizado para melhorar suas propriedades mecânicas em alta temperatura. Essas ligas têm aplicação na área aeroespacial por serem relativamente leves e devido à elevada resistência em altas temperaturas [25]. Aplicações em corrosão/abrasão estão sendo descobertas para ligas de nióbio com elementos do Grupo IV (titânio, zircônio, e háfnio) e do Grupo VI (molibdênio e tungstênio) os quais associados ao carbono, oxigênio, e nitrogênio tendem a formar uma superfície muito dura. Nióbio, ligas de nióbio-titânio e nióbio-estanho são usados também como materiais supercondutores [26]. Deve-se ressaltar, por fim, que o nióbio é comumente usado como elemento de liga nas superfícies de níquel e cobalto assim como em alguns aços inoxidáveis e aços baixa-liga, do tipo microligados.

O nióbio oxida, e rapidamente se torna contaminado por absorção de oxigênio em temperaturas acima de 400°C. Em atmosferas normalmente consideradas neutras ou redutoras, ele absorve hidrogênio em temperaturas entre 250°C e 950°C [24, 27-28]. A combinação com elementos intersticiais resulta em uma perda de ductilidade em temperatura ambiente. O alto nível de impurezas gera conseqüências no material, prejudicando a fabricação, aumentando a

temperatura de transição dúctil-frágil, intensifica o efeito de envelhecimento após deformação ou encruamento a frio em temperaturas levemente elevadas [24].

2.1 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO NIÓBIO

A estrutura cristalina do nióbio é cúbica de corpo centrado, apresenta parâmetro de rede (a) 0,3294 nm, diâmetro atômico de 0,294 nm e plano de escorregamento [110]. Possui peso atômico de 92,9064 e densidade a 20°C de 8,57 g/cm^3 [24, 27].

Suas propriedades físicas, como ponto de fusão 2468°C, ponto de ebulição 4927°C, calor latente de fusão 290 kJ/kg e calor latente de vaporização 7490 kJ/kg classificam o nióbio como um metal refratário [24].

A condutividade térmica do nióbio está diretamente relacionada à temperatura, quanto maior a temperatura, mais alta é a condutividade térmica. O nióbio possui representativas propriedades elétricas. Sua condutividade elétrica na temperatura de 18°C é de 7,66.10^6 S/m, relativamente baixa se comparada à condutividade do cobre de 5,98.10^7 S/m [29].

O nióbio possui de moderada a alta resistência à corrosão na maioria dos meios aquosos os quais são, em geral, considerados altamente corrosivos como ácidos minerais diluídos, ácidos orgânicos, e líquidos orgânicos [27]. Exceção é feita pela solubilização em meio alcalino à base de flúor, os quais atacam o metal rapidamente. Gases atmosféricos em altas temperaturas também atacam o nióbio rapidamente, primeiramente por oxidação, mesmo com baixo teor de oxigênio do meio. Nióbio e suas ligas são notavelmente resistentes à corrosão por certos metais líquidos, particularmente o metal lítio e liga de sódio-potássio, em altas temperaturas (900 a 1010°C) [24, 27].

As propriedades mecânicas do nióbio são altamente dependentes da sua pureza, particularmente do teor de elementos intersticiais. Sua resistência à tração varia também em função da temperatura. Para temperatura de 250°C o nióbio apresenta resistência à tração de aproximadamente 280 MPa e em temperatura de 1000°C a sua resistência diminui para aproximadamente 60 MPa, considerando-se uma elevada pureza comercial (somente 100 a 200 ppm de contaminantes intersticiais) [24].

Na condição de forjado este metal apresenta resistência à tração de 585 MPa e alongamento de 5%. Se for na condição de recozido, sua resistência à tração diminui para 275 MPa, seu escoamento é de 207 MPa, seu alongamento aumenta para 30% e a estricção é de 80%.

O nióbio apresenta dureza de 80 HV no estado recozido. A razão de Poisson na temperatura de 25°C é de 0,38. Seu expoente de encruamento é de 0,24, sendo similar a do aço de baixo carbono. O módulo de elasticidade na temperatura de 25°C é de 103 GPa (tensão), e em 870°C o módulo de elasticidade diminui para 90 GPa (tensão). A temperatura de transição dúctil-frágil é de 147 K (-126°C), sendo que essa pode aumentar com a diminuição da pureza do nióbio [24].

Existem vários métodos de fabricação de ligas de nióbio. Na prática de formação de liga, a técnica de sinterização em fornos de alto vácuo, na metalurgia do pó, pode ser utilizada eficazmente. A técnica de fusão a arco de eletrodos consumíveis no vácuo e a técnica de fusão em forno de feixe de elétrons são também comumente usadas para as ligas propostas. As técnicas de alto vácuo purificam o nióbio em temperaturas acima de 1980°C através da vaporização do óxido NbO_2 [29].

Para fins de recristalização, recomendam-se temperaturas que podem variar entre 900 °C e 1200 °C. O nióbio apresentando redução a frio de 70 a 80% é completamente

recristalizado em 1 hora na temperatura de 1090ºC [29]. A faixa de temperatura recomendada para trabalho a quente fica em torno de 800 e 1100ºC.

Por fim, devido à alta probabilidade de empenar e de ter escoriação quando da aplicação de métodos de pressão extrema, como o forjamento, a seleção correta de lubrificante e do material da matriz é de alta relevância. Tetracloreto de carbono (para usinagem) ou ceras (para repuxamento e estampagem profunda) são lubrificantes preferíveis. Bronze ao alumínio polido tem sido recomendado como material de matriz para processos de pressão extrema [24].

3 FUNDAMENTOS DO RECOZIMENTO

3.1 ENCRUAMENTO

O encruamento é o fenômeno pelo qual um metal dúctil se torna mais duro e mais resistente quando ele é submetido a uma deformação plástica. Algumas vezes esse fenômeno também é chamado de endurecimento por trabalho de deformação a frio. O termo a frio se aplica pelo fato da temperatura em que a deformação é efetuada ser muito inferior à da temperatura de fusão do metal, sendo normalmente próxima da temperatura ambiente [30].

Na maioria das vezes, é conveniente expressar o grau de deformação plástica como um percentual de trabalho a frio, em vez de expressar como uma deformação. O percentual de trabalho a frio (% TF) é definido pela Equação (3.1):

$$\%TF = \frac{(A_o - A_d)}{A_o} \times 100 \qquad (3.1)$$

Onde:

A_o = representa a área original da seção transversal que experimenta deformação; e

A_d = representa a área da seção transversal após a deformação.

A influência do trabalho a frio sobre o comportamento da tensão-deformação de um material metálico, está retratada de maneira clara na Figura 3.1. Pode-se observar que à medida que o percentual de trabalho a frio cresce em um material, seus limites (tensões) de escoamento, de resistência à tração e de ruptura aumentam, resultando na diminuição da sua

capacidade de deformação. Pode-se evidenciar, dessa forma, que o metal se torna mais resistente e menos dúctil durante o processo de encruamento.

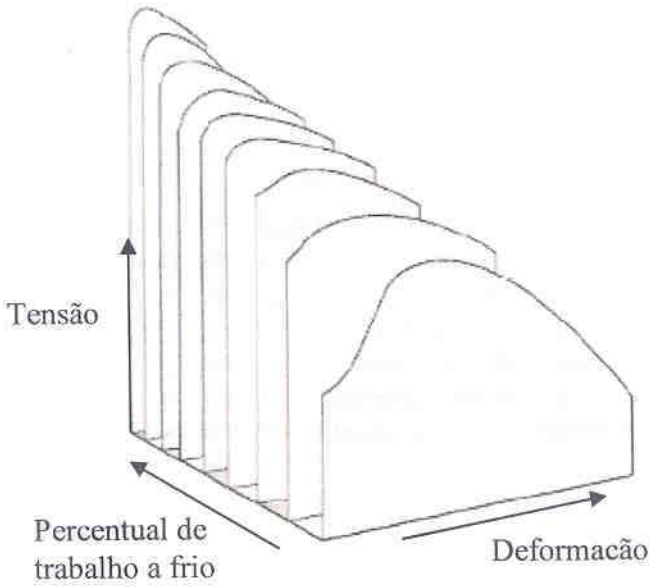


FIGURA 3.1 – Influência do trabalho a frio sobre o comportamento tensão-deformação para um aço com baixo teor de carbono (Tomando por base Figura 7.2 [30]).

O endurecimento do material por deformação a frio ou o chamado encruamento é um dos métodos mais eficazes e práticos para aumentar a resistência mecânica de alguns metais, principalmente no caso de metais puros ou quase puros, apresentando fragilização e redução da tenacidade dependendo do grau de deformação do material. Esse meio de endurecimento é originado pela deformação plástica do material que devido à presença de imperfeições cristalinas em seu interior origina discordâncias no reticulado. A densidade de discordâncias em um metal aumenta com a deformação plástica a frio ou com o encruamento, devido a interações entre discordâncias e com outras barreiras, tais como contornos de grão e imperfeições, que impedem a movimentação das discordâncias através da rede cristalina. Essas interações levam a uma redução na mobilidade média das discordâncias, dessa forma a tensão imposta, necessária para deformar um metal, aumenta com o aumento do encruamento [31].

Cabe enfatizar que o efeito do encruamento sobre o material metálico é reversível, podendo ser removido mediante a aplicação do tratamento térmico de recozimento, conforme apresentado na seqüência.

3.1.1 ENERGIA ARMAZENADA NO ENCRUAMENTO

A maior parte da energia gasta no trabalho a frio se dissipa na forma de calor, mas uma fração finita é armazenada no metal como energia de deformação associada aos defeitos cristalinos criados pela deformação. A quantidade de energia retida depende do processo de deformação e de outras variáveis, tais como composição do metal, velocidade e temperatura de deformação. Alguns pesquisadores afirmam que a fração de energia armazenada no metal varia de baixas porcentagens até acima de 10% da energia total empregada para deformá-lo [32]. Além disso, tem sido evidenciado que a energia armazenada aumenta com a deformação, porém com uma velocidade decrescente, de forma que a fração de energia armazenada diminui com o aumento da deformação. A quantidade de energia armazenada pode crescer bastante pelo aumento da severidade de deformação, diminuição da temperatura de deformação e pela passagem de um metal puro para uma liga [33].

Considerando-se a natureza da energia armazenada na deformação plástica, sabe-se que o encruamento aumenta muito o número de discordâncias de um metal. Um metal recozido completamente tem uma densidade de discordâncias da ordem de 10^6 a 10^8 cm^{-2} e, quando fortemente encruado, pode ter aproximadamente 10^{12} cm^{-2}. Conseqüentemente, a deformação a frio é capaz de aumentar o número de discordâncias de um metal de um fator da ordem de 10^4 a 10^6. Como cada discordância é um defeito cristalino com uma deformação do reticulado associada, o aumento da densidade de discordâncias torna maior a energia de

deformação do metal, caracterizando-se como uma importante fonte de retenção de energia nos metais encruados [32].

É importante ressaltar, ainda, que a energia livre de um metal encruado é maior que a do metal recozido, diferindo de um valor aproximadamente igual à energia de deformação armazenada (energia interna). Pode-se dizer que o aumento da energia livre, em um metal encruado, se relaciona diretamente com a energia armazenada, pois o efeito da deformação plástica no aumento da entropia do material tende a ser desprezível quando comparado com o aumento da sua energia interna, visto que o tipo de defeito que mais contribui para o aumento de energia interna são as discordâncias e que elas pouco influenciam na variação da entropia [32]. Assim a equação clássica da energia livre (Equação 3.2) pode ser escrita como:

$$G = E - Ta.S = E \qquad (3.2)$$

Onde:

G = energia livre associada ao encruamento;

E = energia interna ou de deformação armazenada;

S = aumento de entropia devido ao encruamento; e

Ta = temperatura absoluta.

A densidade e distribuição dos defeitos gerados na deformação plástica dependem de fatores tais como: a estrutura cristalina do metal; a temperatura, quantidade e velocidade de deformação, a pureza do metal e sua energia de defeito de empilhamento (EDE) [20, 34].

3.1.2 FATORES QUE AFETAM A MICROESTRUTURA DO METAL DEFORMADO

Os principais fatores que afetam a microestrutura do metal no estado encruado são a energia de defeito de empilhamento, tamanho de grão inicial, temperatura e velocidade de deformação. Na presente revisão, ênfase será dada apenas nos dois primeiros fatores.

i) Energia de defeito de empilhamento (EDE)

A distribuição de discordâncias em um metal ou liga encruado é fortemente dependente da energia de defeito de empilhamento (EDE). Quando um metal de baixa EDE é deformado, suas discordâncias têm baixa mobilidade devido as discordâncias parciais estarem afastadas. Isso implica em dificuldade para a ocorrência de fenômenos de escorregamento com desvio e a escalada de discordâncias. Uma vez tendo baixa mobilidade, as discordâncias geradas tenderão a se distribuir de maneira homogênea na microestrutura, como mostrado esquematicamente na Figura 3.2 [34].

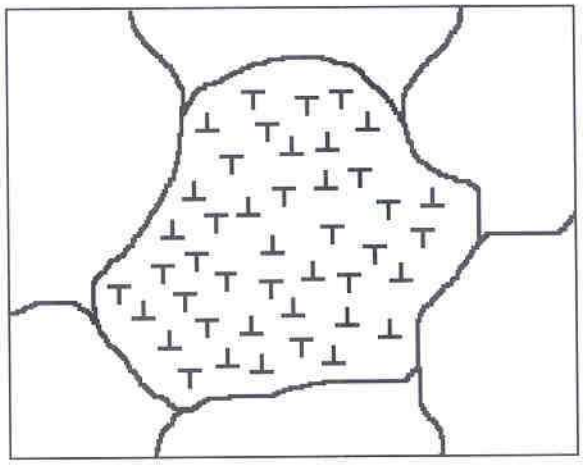


FIGURA 3.2 – Arranjo esquemático de discordâncias homogeneamente distribuídas em grão encruado (Tomando por base a Fig. 2.1, [34]).

Por outro lado, metais com alta EDE apresentam discordâncias dissociadas parciais próximas umas das outras, facilitando o escorregamento com desvio e a escalada. Isso implica em discordâncias com alta mobilidade, que tendem a aniquilar-se com discordâncias próximas de sinal oposto. Devido a esses fatores, metais com alta EDE tendem a apresentar uma distribuição heterogênea de discordâncias como mostrado na Figura 3.3 onde é representado esquematicamente um grão com células de deformação no seu interior [34].

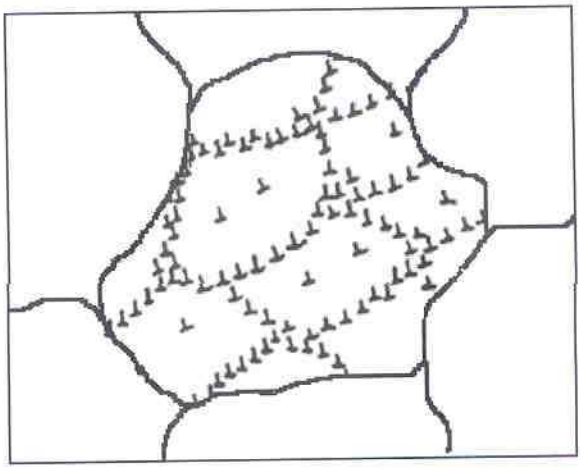


FIGURA 3.3 – Arranjo celular esquemático de discordâncias em grão encruado (Tomando por base a Fig. 2.2, [34]).

Para um dado grau de deformação, um metal de alta EDE apresenta menor densidade de discordâncias que um metal de baixa EDE. A explicação para isto é que em metais de alta EDE, as discordâncias têm maior mobilidade e a ocorrência de aniquilação e rearranjo de discordâncias são mais freqüentes. Cabe destacar que o nióbio é um metal que apresenta alta EDE [20, 34].

ii) Influência do tamanho de grão inicial

De acordo com Padilha [34], amostras com diferentes tamanhos de grão submetidos a um mesmo grau de deformação tendem a apresentar densidades de discordâncias diferentes, sendo que a densidade de discordâncias assume valores maiores para amostras com tamanho de grão menor.

Normalmente as diferenças de densidade de discordâncias causadas por diferenças de tamanho de grão são pequenas para altos graus de deformação se comparadas com amostras com baixo grau de deformação. Sendo de interesse maiores informações podem ser encontradas em [1, 21, 34].

3.1.3 HETEROGENEIDADES DE DEFORMAÇÃO NA MICROESTRUTURA

Conforme sabido a distribuição de defeitos cristalinos em um metal encruado é geralmente bastante heterogênea, podendo ocorrer variações significativas dentro de um mesmo grão do material. As duas principais heterogeneidades de distribuição de defeitos cristalinos em metais encruados são as chamadas bandas de transição e bandas de cisalhamento.

i) Bandas de transição

As bandas de transição ou bandas de deformação são heterogeneidades frequentemente encontradas em uma estrutura deformada e são caracterizadas por deformações heterogêneas do reticulado cristalino. São formadas entre partes diferentes de

um mesmo grão que sofreram rotações relativas diferentes durante a deformação devido à atuação de diferentes sistemas de escorregamento. Essa região de fronteira entre as duas partes do grão é a banda de transição, como ilustra esquematicamente a Figura 3.4 [34]:

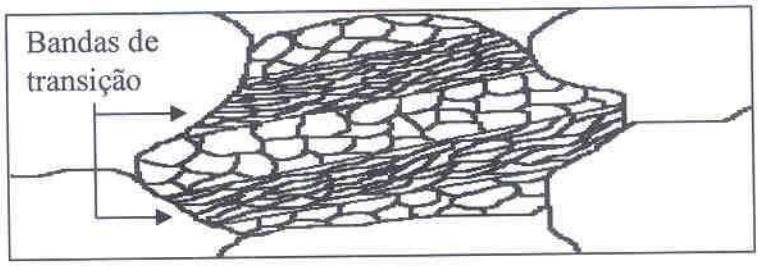


FIGURA 3.4 – Bandas de transição em grão deformado com subestrutura celular (Tomando por base Fig. 2.3 [34].

A banda de transição pode apresentar diferenças de orientação de até dezenas de graus entre regiões vizinhas, distantes entre si poucos micrômetros. As células de deformação dentro da banda são menores e mais alongadas como mostrado esquematicamente na Figura 3.4. As bandas de transição são confinadas no interior dos grãos, não ultrapassando seus contornos [34]. É importante destacar que o início de recristalização está muitas vezes associado às altas diferenças de orientação locais do reticulado, e as bandas de transição são locais preferenciais para início de recristalização [1, 21, 34].

ii) Bandas de cisalhamento

Ainda segundo Padilha [34] se resume em concentrações de escorregamento em planos favoráveis no qual a deformação encontra pequena resistência. Essas direções são inclinadas entre 30 e 60° em relação à direção de deformação. A característica principal das bandas de cisalhamento é o fato de não se limitarem a um determinado grão, atravessando vários grãos. As bandas de cisalhamento também são heterogeneidades importantes no início

de recristalização. Sua ocorrência está associada a metais altamente deformados a frio, à metais com tamanho de grão grosseiro e à presença de deformações com predominância de componentes de compressão.

De forma bem resumida pode-se dizer que as bandas de cisalhamento são formadas no material como um todo, independente da estrutura de grãos e dependente do modo e quantidade de deformação. Por sua vez as bandas de transição são formadas por diferenças de deformação a nível microestrutural e ficam delimitadas no interior de grãos individuais.

3.2 RECOZIMENTO

O termo recozimento se refere a um tratamento térmico no qual um material é exposto a uma temperatura elevada por um período de tempo prolongado, sendo ele então resfriado lentamente [37]. Normalmente, o recozimento é realizado com os objetivos de: a) aliviar tensões; b) tornar o metal mais mole ou dúctil; e c) produzir uma microestrutura específica. É possível realizar diferentes tratamentos térmicos de recozimento, os quais são normalmente distinguidos pelas mudanças microestruturais que causam no material tratado, resultando assim na alteração das propriedades mecânicas. São exemplos de tratamentos de recozimento, o recozimento para alívio de tensão, o recozimento intermediário entre outros [30].

Como todo tratamento térmico, qualquer processo de recozimento consiste em três etapas, ou seja: a) aquecimento a uma taxa definida até a temperatura desejada; b) manutenção por um determinado período na temperatura estabelecida; e c) resfriamento a uma taxa muito lenta até a temperatura ambiente. Como já visto, a temperatura de recozimento é um importante fator a ser considerado, pois o processo de recozimento pode ser acelerado pelo aumento da temperatura, devido ao caráter difusivo do processo.

Por outro lado, estudos relacionando a liberação da energia armazenada em função da temperatura, quando um material encruado retorna ao seu estado original, indicam que as mudanças microestruturais que ocorrem no recozimento, acontecem de maneira a diminuir a energia armazenada na deformação. Essa diminuição de energia se dá por mecanismos de redução e rearranjo de defeitos cristalinos [1, 34, 37]. Esses mecanismos são relacionados com os processos de recuperação, de recristalização e de crescimento de grão no recozimento. Na recuperação podem ocorrer três mecanismos de modificações microestruturais, os quais podem ser caracterizados pela reação entre defeitos pontuais e lacunas levando a diminuição dos mesmos; a aniquilação de discordâncias de sinais opostos e o encolhimento dos anéis de discordâncias; e o rearranjo das discordâncias de modo a formar configurações de menor energia (por exemplo, contornos de grande ângulo). Na recristalização está associado o mecanismo de absorção de defeitos pontuais e discordâncias por contornos de alto ângulo em migração e por fim, no crescimento de grão, verifica-se a redução na área total média de contornos de grãos [34, 35-37].

3.2.1 RECUPERAÇÃO

No processo de recuperação, as propriedades físicas (condutividade elétrica e térmica) e mecânicas (variações de densidade e tensões residuais) que sofreram modificações pelo encruamento, tendem a retomar seus valores originais. Durante a recuperação, uma parte da energia interna armazenada de deformação é liberada em virtude do movimento das discordâncias (na ausência da aplicação de uma tensão externa), como resultado de uma melhor difusão atômica a uma temperatura mais elevada. Verifica-se também, neste estágio,

alguma redução no número de discordâncias e a produção de configurações de discordâncias que possuem normalmente baixas energias de deformação [36].

Os processos de recuperação podem ser caracterizados segundo Padilha [34] pelo percentual da temperatura de fusão (Tf), ou seja, para temperaturas maiores que 0,2xTf, ocorre principalmente a recombinação e a aniquilação de intersticiais e vazios e a migração de defeitos pontuais para junto dos contornos de grão e discordâncias. Temperaturas a partir de 0,2 a 0,3xTf acontece a aniquilação de discordâncias de sinais opostos assim como o rearranjo das mesmas, delineando subcontornos de grão. A formação de subgrãos requer maior ativação térmica devido à necessidade de ocorrência de escorregamento com desvio e escalada, acontecendo geralmente em temperaturas maiores que 0,4xTf.

Para um melhor entendimento do processo de formação de subgrãos em um metal deformado, parte-se de um processo simplificado que é a poligonização. Dos processos de recuperação mencionados, a poligonização é o que ocorre em maior temperatura. Durante o aquecimento de um metal deformado, as discordâncias são reagrupadas, havendo aniquilação de discordâncias de sinais opostos. Discordâncias de mesmo sinal movimentam-se nos planos de escorregamento e sofrem escalada de modo a se agrupar em subcontornos, minimizando os campos de tensão elástica e formando os subgrãos [37, 38]. O mecanismo de poligonização é apresentado na Figura 3.5.

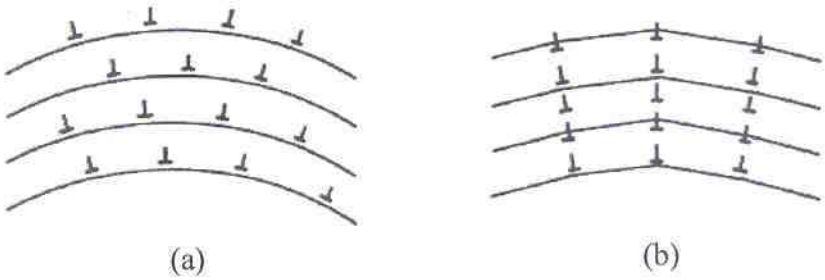


FIGURA 3.5 – Representação esquemática do processo de recuperação, (a) arranjo ao acaso de discordâncias em monocristal deformado por flexão (b) rearranjo de discordâncias originando os subcontornos após o recozimento, segundo Cahn [38].

Em metais de alta EDE como o nióbio, o papel da recuperação torna-se importante, pois o rearranjo de discordâncias causa uma considerável diminuição na energia interna associada a esses defeitos [20, 34], conforme será visto à frente.

3.2.2 RECRISTALIZAÇÃO

Recuperação e recristalização são dois fenômenos basicamente diferentes, pois a cinética da recristalização ocorre por processos de nucleação e crescimento dos novos cristais e a recuperação, conforme já visto, pelo processo de rearranjo e redução de defeitos cristalinos. Mesmo após o processo de recuperação estar completo, os grãos ainda se apresentam em um estado de elevada energia de deformação, não apresentando grãos definidos na microestrutura do material [30, 37, 38].

A recristalização é o processo de formação de um novo conjunto de grãos livres de deformação, os quais passam a apresentar um formato equiaxial (isto é, possuem dimensões aproximadamente iguais em todas as direções), com baixas densidades de discordâncias, e que são característicos das condições que existem antes do processo de trabalho a frio. A força motriz para produzir essa nova estrutura de grão é dada pela diferença existente entre as energias interna do material submetido à deformação plástica e do material isento de deformação. Os novos grãos se constituem primeiramente na forma de núcleos estáveis muito pequenos devido ao processo de nucleação, os quais promovem a recristalização pela eliminação dos defeitos cristalinos através da migração de contornos de grande ângulo [34-38].

Cronologicamente o processo de recristalização se situa após a poligonização e a cinética de recristalização pode ser descrita por uma curva do tipo sigmoidal como mostrado na Figura 3.6 que relaciona a fração recristalizada e o tempo de recozimento [34, 37, 38].

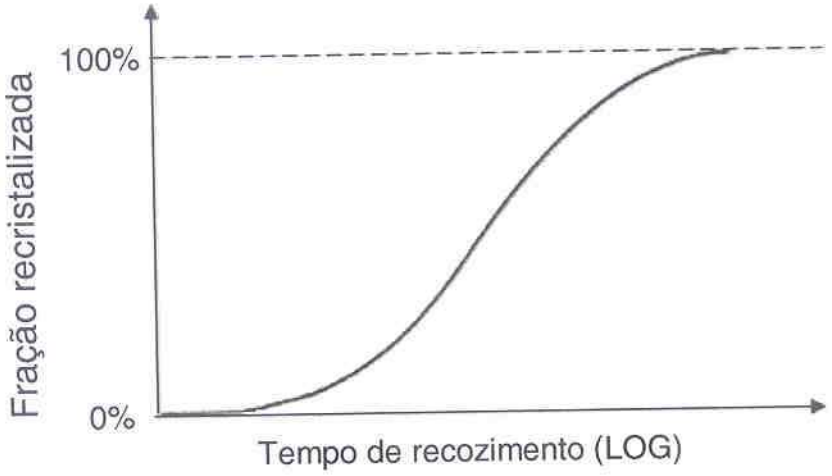


FIGURA 3.6 – Cinética de recristalização representada pela curva de fração recristalizada (X) em função do tempo de recozimento (Tomando por base a Fig. 14, [37]).

Para recozimentos isotérmicos, a curva da Figura 3.6 pode ser escrita pela equação (3.3):

$$X = 1 - e^{\left(-B.t^{n}\right)} \qquad (3.3)$$

Onde:

X = fração recristalizada;

t = tempo de recozimento; e

B, n = coeficientes dependentes da temperatura e do material.

i) NUCLEAÇÃO

A nucleação que indica o início da recristalização pode ser definido como o conjunto dos mecanismos de rearranjo de discordâncias de modo a formar uma região livre de defeitos associada a um contorno de alto ângulo com alta mobilidade e, portanto, capaz de migrar rapidamente sobre a matriz encruada [34, 35].

Os núcleos que originaram os novos grãos recristalizados não são formados durante o recozimento, mas passam a existir assim que o material é deformado [1, 34]. Como já visto no item 3.1.3, subestruturas de deformação com altas diferenças de orientação locais podem constituir núcleos pré-formados. Nesse tipo de análise, bandas de transição e cisalhamento são locais propícios para conter esses núcleos para o início da recristalização.

Vários modelos foram propostos para mostrar como é possível formar-se um núcleo, ou um pequeno volume de material sem deformação, o qual pode crescer e eliminar a matriz deformada ao seu redor [32]. Em geral, esses modelos concordam em dois pontos: a) o primeiro é que uma região do cristal pode tornar-se um núcleo e crescer somente se o seu tamanho exceder um certo valor crítico; e b) a segunda condição para a formação de um núcleo estável é que ele seja rodeado, pelo menos em parte, por um contorno de grão de grande ângulo. Esta condição é necessária porque a mobilidade de um contorno de grão de pequeno ângulo é normalmente muito baixa merecem destaque os seguintes modelos de nucleação:

- **Migração de Contornos Pré-existentes Induzida por Deformação**

Este modelo aplicável aos policristais e proposto por Bailey e Hirsch [40], envolve a migração de um contorno de grão pré-existente para o interior de um grão mais deformado como mostrado na Figura 3.7.

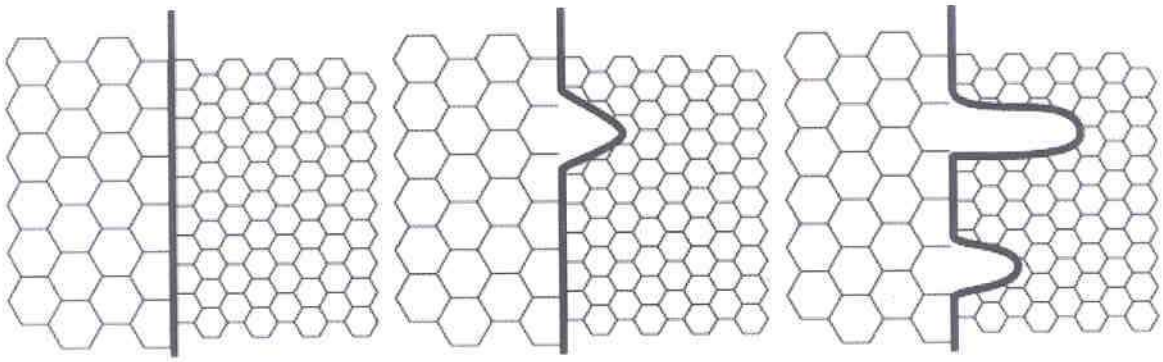


FIGURA 3.7 – Representação esquemática da nucleação por migração de contornos de grão induzida por deformação (Tomando por base Fig. 24, [37]).

A condição para que esse processo ocorra é devido ao balanço energético favorável entre a redução da energia armazenada pela eliminação de defeitos e o aumento da superfície total do contorno de grão devido ao embarrigamento, ou seja, a formação de uma protuberância do contorno de grão, balanço este que resulta na diminuição da energia livre, como um todo.

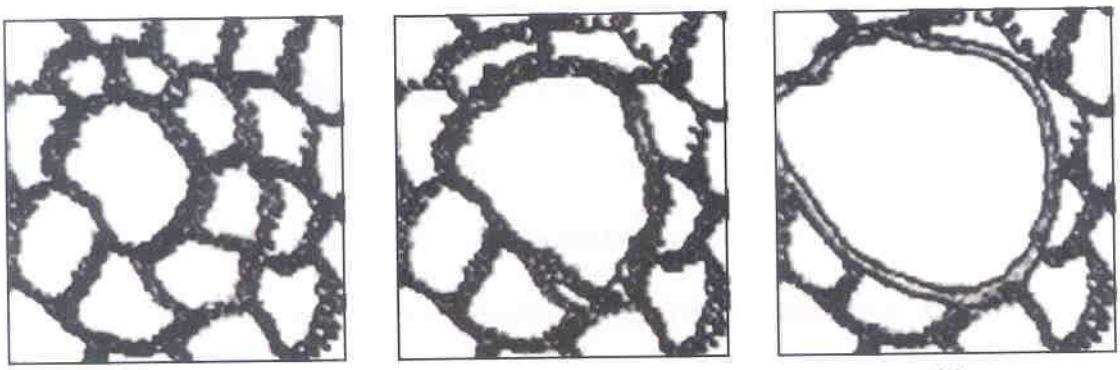
Em outras palavras, se existir uma diferença de densidade de discordâncias ao redor de um contorno de grão de um metal encruado, então, durante o recozimento, uma parte do grão mais perfeito poderia migrar para o grão menos perfeito, sob ação da força motriz associada à diferença de energia de deformação através do contorno. Isto se dá pela movimentação do contorno de grão, quando a formação do referido abaulamento, como o mostrado na Figura 3.7. Esta movimentação do contorno de grão eliminaria grande parte das discordâncias que estão em sua trajetória, criando um volume de cristal relativamente pequeno e isento de

deformação. Se esse abaulamento exceder o tamanho crítico, estariam satisfeitas as duas condições para a formação de um núcleo, devido ao favorecimento da energia de balanço evidenciado pela diminuição da energia armazenada, quando da eliminação dos defeitos causados pela passagem do contorno, e pelo aumento da superfície total do contorno de grão devido ao seu aumento.

- **Nucleação por Crescimento de Subgrão**

Este modelo é conhecido como Modelo de Cahn-Cottrell [20]. O modelo é baseado no fenômeno de poligonização onde são formadas regiões com baixa densidade de discordâncias circundadas por subcontornos ou contornos de baixo ângulo. Uma vez formado o subgrão, este é capaz de crescer sobre seus vizinhos por migração de seus subcontornos assistida termicamente. Dessa forma, ocorrerá uma diminuição da energia armazenada pela eliminação e rearranjo de defeitos da microestrutura. Analogamente, o subcontorno em migração absorve discordâncias e, em condições onde são aumentadas sua desorientação, energia e mobilidade, este se transforma em um contorno de grande ângulo, caracterizando a nucleação. Este mecanismo tem sido observado em alumínio puro para temperaturas maiores que 0,6xTf. A ocorrência do mecanismo de nucleação por migração de subcontornos associado a bandas de transição tem sido observado também em ligas Fe-3%Si, conforme apresentado em [34].

A Figura 3.8 mostra esquematicamente o mecanismo de início de recristalização por migração de subcontornos.



(a) (b) (c)

FIGURA 3.8 – A seqüência mostra a formação de um grão recristalizado a partir de um subgrão. (a) subestrutura inicial; (b) o subgrão central (maior) cresce sobre os outros (menores) e; (c) uma região livre de defeitos associada um contorno de alto ângulo é formada (Tomando por base Fig. 3 [1]).

- **Nucleação por Coalescimento de Subgrãos**

Um outro mecanismo conhecido, na formação de núcleos, envolve o conceito de coalescência de subgrãos, isto é, a combinação de subgrãos para formar uma região isenta de deformação, de tamanho suficiente para poder crescer, essa teoria foi inicialmente postulado por Smith e estudada posteriormente por Hu [41]. A eliminação de um contorno de subgrão (subcontorno) pode resultar de uma rotação relativa de um ou dos dois subgrãos adjacentes, conforme representado esquematicamente na Figura 3.9, extraída do trabalho de Li [42], no qual analisou a teoria de coalescência de subgrãos do ponto de vista cinético e termodinâmico.

Como resultado da energia superficial, os trechos côncavos *BCD* e *GHI* das partes superior e inferior do grão combinado se endireitam, como mostra a Figura 3.9(d), sendo que a coalescência do subgrão pode ser considerada como uma movimentação efetiva das discordâncias, do contorno original *CH* que separa os dois subgrãos para a superfície remanescente dos subgrãos combinados.

Deve-se ter em mente, ainda, que tanto a ascensão de discordâncias como o escorregamento de discordâncias estão envolvidos nesse processo. Como a ascensão envolve difusão de lacunas, são necessárias temperaturas relativamente elevadas. Uma conseqüência deste processo é que eventualmente resultará em pequenos grãos, rodeados por contornos de ângulo grande, de tamanho suficiente para crescer progressivamente para dentro da matriz que ainda os envolve.

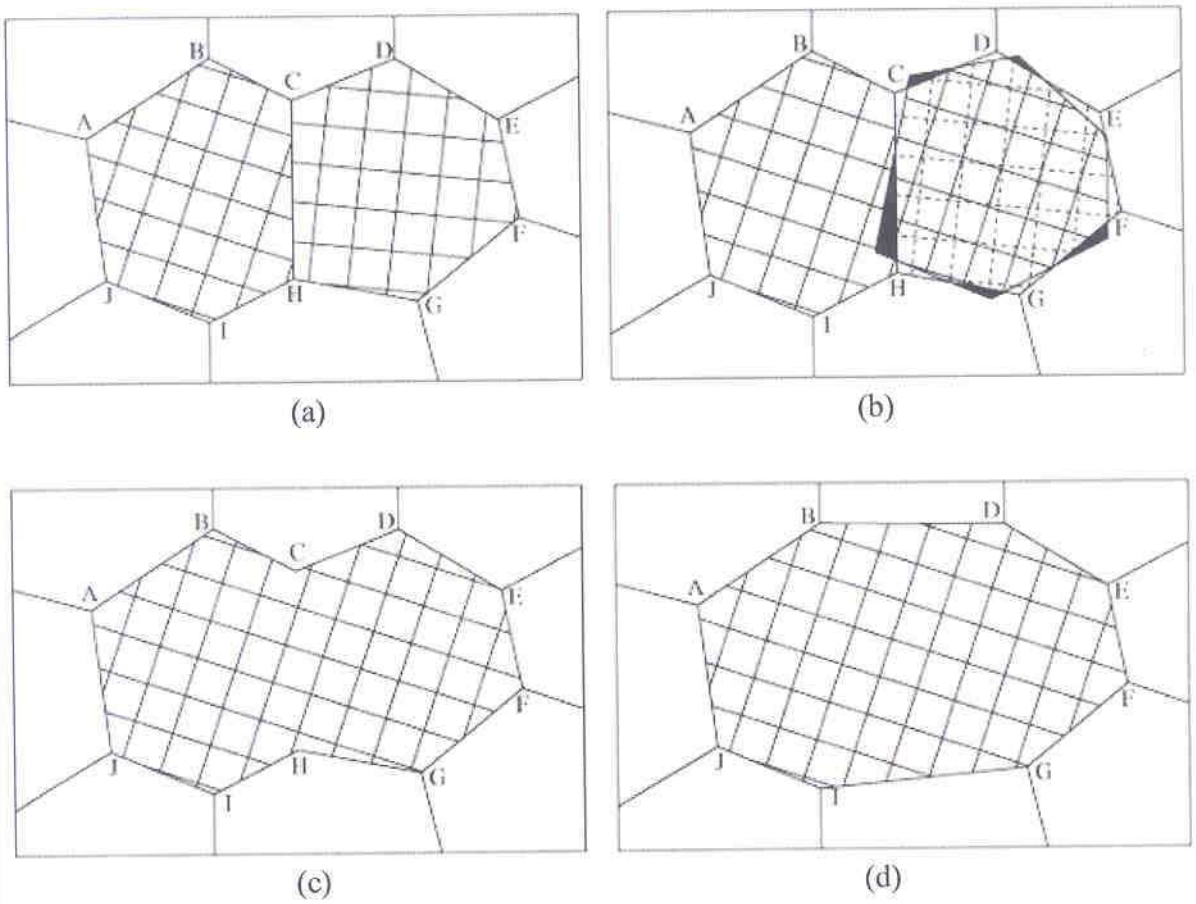


FIGURA 3.9 – Coalescência de dois subgrãos pela rotação de um deles: a) estrutura original encruada; b) rotação do grão representado por CDEFGH; c) estrutura do subgrão subseqüente à coalescência; e d) estrutura final de migração de subcontornos (Tomando por base Figura 7.22 [32]).

Em outras palavras, o coalescimento é um mecanismo que promove o crescimento de subgrão, a eliminação de subcontornos (diminuindo a energia armazenada) e a alteração das diferenças de orientação do reticulado entre o grupo que sofreu coalescimento e os subgrãos

vizinhos. O aumento dessas diferenças de orientação leva ao aparecimento de um contorno de alto ângulo capaz de migrar com alta velocidade, constituindo um núcleo de recristalização. É importante destacar que o balanço energético global, que leva em conta tanto o desaparecimento de subcontornos como o aumento de diferença de orientação e de energia, é favorável, ou seja, leva a uma diminuição de energia livre.

ii) O PAPEL DA DEFORMAÇÃO HETEROGÊNEA NA NUCLEAÇÃO

Na maioria dos casos, a deformação plástica raramente ocorre de uma maneira homogênea. Particularmente, os casos envolvendo o estudo de monocristais com orientações especiais, bem como amostras apresentando coalescimento de grão tendem a mostrar estruturas de deformações heterogêneas. Em muitos casos, esta heterogeneidade é causada pela subdivisão macroscópica dos grãos. As heterogeneidades da deformação devido às faixas de deformação e/ou de transição de orientação subdividem os grãos individualmente em regiões distintas. Assim, pode-se afirmar que dentro de cada região, a deformação plástica ocorre de uma maneira completamente homogênea, mas diferente nas regiões vizinhas.

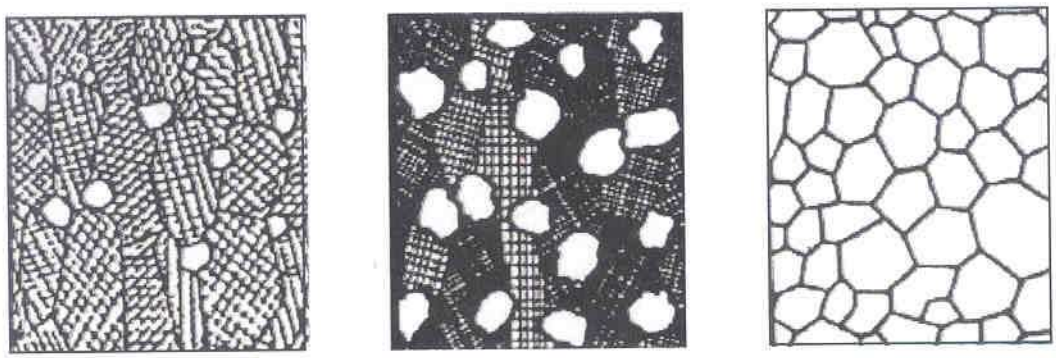
As heterogeneidades na deformação são caracterizadas pela presença de regiões que contêm quantidades diferentes de defeitos cristalinos por volume, as quais também apresentam uma variação maior na orientação do reticulado (curvatura do reticulado). Em um bicristal de nióbio deformado por laminação a frio, a título de exemplo, uma elevada diferença de orientação do reticulado dos cristais foi encontrada na microestrutura, devido às bandas de deformação, sendo que muitas alcançavam cerca de 55° [21].

Quando o número de defeitos é maior em uma determinada região, comparativamente às demais regiões de um metal plasticamente deformado, locais preferenciais para a ocorrência da nucleação na recristalização são criados. Estas regiões contêm "núcleos

potenciais" ou "embriões", formados durante a deformação plástica. Nos metais onde ocorrem planos de maclação, formação de bandas de transição, bem como bandas de cisalhamento, a nucleação começará inicialmente perto ou nas interseções destas heterogeneidades. As áreas próximas dos contornos de grão pré-existentes, antes da deformação, são também locais preferenciais. A observação microscópica de amostras parcialmente recristalizadas, apresentando baixa fração volumétrica de defeitos, revela que a distribuição homogênea de núcleos de recristalização é muito rara.

iii) CRESCIMENTO DOS NOVOS CRISTAIS OU RECRISTALIZAÇÃO PRIMÁRIA

De acordo com Siciliano e Padilha [20, 35], quando há a formação de uma região livre de defeitos circundada por um contorno de alto ângulo, a recristalização prossegue por crescimento desse núcleo sobre a matriz encruada. Em condições isotérmicas, a recristalização primária geralmente apresenta um tempo de incubação, associado ao processo lento de formação do núcleo. A ausência do período de incubação geralmente está relacionada a "nucleação" do tipo migração de contornos pré-existentes e com metais de alta pureza, não havendo necessidade de tempo para a formação de um contorno com alta mobilidade. O crescimento das regiões recristalizadas pela migração de contornos de alto ângulo continua até que os grãos recristalizados se toquem mutuamente. Este mecanismo é ilustrado na Figura 3.10 [20]. A recristalização primária termina quando as frentes de reação se encontram.



(a) (b) (c)

FIGURA 3.10 – Representação esquemática da recristalização primária. (a) início da recristalização. (b) 30% de recristalização. (c) Recristalização completa [20].

3.2.3 CRESCIMENTO DE GRÃO E RECRISTALIZAÇÃO SECUNDÁRIA

Após a recristalização estar completa, a estrutura de grãos recristalizados ainda não é totalmente estável. A energia dos contornos de grãos passa a atuar como potencial termodinâmico para o crescimento de grão de modo a diminuir o número de grãos por unidade de volume, ou seja, diminuir a área total desses contornos. Assim como a recristalização primária, o crescimento de grão é assistido por ativação térmica. A migração de contornos de alto ângulo é o mecanismo fundamental durante a recristalização e o crescimento de grão, sendo que a principal diferença é o potencial termodinâmico envolvido nos dois fenômenos, o qual é cerca de duas ordens de grandeza maior para o caso da recristalização primária [34, 35].

O crescimento de grão é definido como o crescimento de determinados grãos à custa de outros de modo a diminuir a área total de contornos. Segundo Padilha [35] o potencial termodinâmico para o crescimento de grão cresce com a diferença de tamanhos entre grãos vizinhos.

Para muitos materiais policristalinos, o diâmetro do grão d varia em função do tempo t de acordo com a Equação (3.4):

$$d^n - d_o^n = K.t \qquad (3.4)$$

Onde:

d_o = representa o diâmetro inicial do grão em t = 0;

K e n são constantes independentes do tempo (o valor de n é geralmente igual ou maior que 2).

Deve-se enfatizar que, sendo a difusão dos átomos através dos contornos de grão considerada um processo termicamente ativado, demonstra-se que a constante K da equação pode ser substituída pela Equação (3.5) [32],

$$K = K_o.e^{\left(\frac{-Q}{R.T}\right)} \qquad (3.5)$$

Onde:

Qa = calor de ativação empírico do processo;

T = temperatura em Kelvin; e

R = constante universal dos gases perfeitos.

Assim, a lei do crescimento de grão pode ser escrita como uma função da temperatura e do tempo, através da equação (3.6):

$$d^n - d_o^n = k_o.t.e^{\left(\frac{-Qa}{R.T}\right)} \qquad (3.6)$$

Durante a evolução do processo de recozimento, quando a recristalização primária termina, o crescimento normal de grão subseqüente pode ser interrompido pelo crescimento

exagerado de determinados grãos que consomem os que permanecem com seu tamanho aproximadamente constante. Este fenômeno é chamado de recristalização secundária e está associado a fatores que limitam o crescimento normal de grão [20].

A cinética de recristalização secundária regida pela Equação (3.7) originando também uma curva do tipo sigmoidal, é ilustrada na Figura 3.11.

$$Xs = 1 - e^{\left(-A.t^{ki}\right)} \qquad (3.7)$$

Onde:

Xs = fração volumétrica de grãos secundários;

t = tempo de recozimento após o término da recristalização primária; e

A, ki = parâmetros dependentes do material e da temperatura.

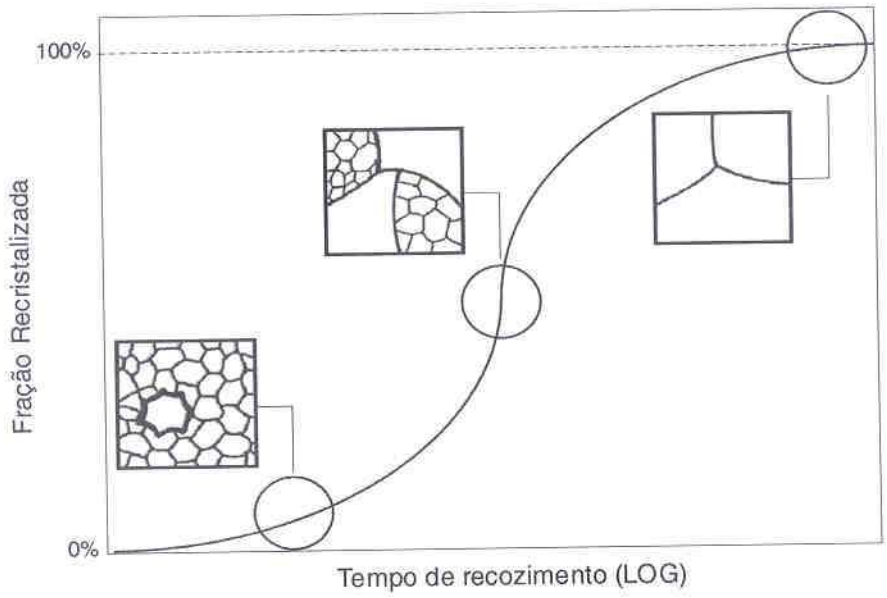


FIGURA 3.11 Representação esquemática da cinética do processo de recristalização secundária (Tomando por base Fig. 2.2 [20]).

É importante ressaltar que em seus estágios intermediários, a recristalização secundária leva a uma distribuição bimodal de tamanhos de grão, terminando ao final do processo novamente com uma distribuição normal de grãos.

3.2.4 COMPETIÇÃO ENTRE OS EVENTOS DE RECUPERAÇÃO E RECRISTALIZAÇÃO

Durante a ocorrência da recristalização em um material, o potencial termodinâmico para a migração de contornos de alto ângulo está em constante diminuição, sendo que os processos de recuperação e recristalização se superpõem cronologicamente em uma mesma amostra [34, 37].

Como a distribuição de defeitos cristalinos em uma amostra é em geral heterogênea, enquanto uma micro-região (mais deformada) passa pelo processo de recristalização, outra micro-região vizinha (menos deformada) sofre recuperação.

No contexto do presente trabalho os principais fatores que influenciam a competição, entre recuperação e recristalização são a energia de defeito de empilhamento (EDE), o grau de deformação, a temperatura de recozimento e a velocidade de aquecimento.

Como sabido, a EDE e a mobilidade das discordâncias de um metal apresentam uma estreita relação. Pode-se dizer que em metais com alta EDE, no qual se enquadra o nióbio, a recuperação ocorre com grande facilidade, diminuindo a quantidade de defeitos cristalinos e, portanto o potencial termodinâmico para a recristalização, nas regiões ainda não recristalizadas. Por outro lado, em metais com baixa EDE, a recuperação é lenta, não competindo de maneira acentuada com a recristalização [34].

Com relação ao grau de deformação, quando este é elevado, aumenta-se a quantidade de núcleos formados, bem como o potencial termodinâmico para a recristalização, sendo que quando é baixo tem-se dificultado a recristalização, dando-se lugar à ocorrência da recuperação. É importante ressaltar que devido ao elevado número de núcleos formados em material altamente deformado, estes tendem à migrar distâncias menores, à velocidades maiores, para que a recristalização se complete. O oposto ocorre para materiais com baixos

graus de deformação, pois neste caso os núcleos em menor quantidade tendem a migrar distâncias maiores à velocidades menores, sendo que a ocorrência de recuperação diminui o potencial termodinâmico para a recristalização [34, 37].

Quanto à temperatura de recozimento, maior é a participação da recuperação no processo global de amolecimento à medida que se diminuí a temperatura referida. A explicação para isto é que os mecanismos de recuperação têm, em geral, energias de ativação menores que os mecanismos de recristalização. Se os dois processos são ativados termicamente e competem entre si, temperaturas menores favorecem o de menor energia de ativação, ou seja, a recuperação [34]. Conseqüentemente, o potencial termodinâmico para a recristalização será diminuído pela diminuição da quantidade de defeitos cristalinos e pelo rearranjo dos mesmos, atrasando a recristalização [34, 37].

O porcentual de amolecimento do material após a realização do recozimento pode ser definido pela Equação (3.8) [43].

$$A = \frac{(H_e - H_x)}{(H_e - H_r)} \qquad (3.8)$$

Onde:

H_e = dureza do material encruado;

H_r = dureza do material recristalizado; e

H_x = dureza da amostra em questão.

3.2.5 VELOCIDADE DE NUCLEAÇÃO VERSUS VELOCIDADE DE CRESCIMENTO

A velocidade com que um metal se recristaliza depende tanto da velocidade com que os núcleos se formam como da velocidade com que crescem. Essas duas velocidades determinam o tamanho de grão final de um metal recristalizado. Se os núcleos se formam rapidamente e crescem devagar, muitos cristais se formarão, antes de se tocarem mutuamente, quando o processo de recristalização se completa. Nesse caso, o tamanho de grão final será pequeno. Por outro lado, o tamanho de grão médio final será grande se a velocidade de nucleação for pequena com relação à velocidade de crescimento. Como a cinética de recristalização pode, muitas vezes, ser descrita em termos dessas duas velocidades, vários pesquisadores as têm medido em condições isotérmicas, objetivando um melhor entendimento do mecanismo da recristalização. Isto requer a introdução de dois parâmetros: *N*, velocidade de nucleação, e C, velocidade de crescimento.

Define-se a velocidade de nucleação, *N*, como o número de núcleos formados por segundo, em um centímetro cúbico da matriz não-recristalizada. Este parâmetro se relaciona com a matriz não-recristalizada, porque a parte recristalizada é inativa em relação a uma nucleação posterior. A velocidade linear de crescimento, C, é definida como a variação do diâmetro do grão recristalizado em relação ao tempo. Na prática, a velocidade C pode ser facilmente determinada pelo recozimento de várias amostras idênticas, a uma certa temperatura, por diferentes intervalos de tempo. O diâmetro do maior grão de cada amostra é medido metalograficamente após o resfriamento até a temperatura ambiente. A variação do diâmetro dada em função da variação do tempo, sob condições de recozimento isotérmico, fornece a velocidade de crescimento. Já a velocidade de nucleação pode ser facilmente determinada, nos mesmos corpos de prova metalográficos, pela contagem do número de grãos

por unidade de área. Estas medidas obtidas por unidade de área da seção transversal, podem depois ser usadas para o cálculo do número de grãos recristalizados por unidade de volume. Obviamente, cada determinação deverá ser corrigida para o volume da matriz recristalizada. Várias equações têm sido derivadas a partir dos parâmetros N e C, expressando o grau de recristalização em função do tempo. Contudo, os conceitos de velocidades de nucleação e de crescimento podem ser úteis também na explicação dos efeitos de outras variáveis sobre o processo de recristalização [32].

3.3 RECOZIMENTO DO NIÓBIO

Conforme pode-se observar em [20], apesar dos primeiros trabalhos de recristalização de nióbio terem surgido no final dos anos 50, poucos estudos sobre esse assunto têm sido feitos. Porém nesta revisão, merecem destaque dois principais trabalhos [20, 21]. O primeiro [21] estuda detalhadamente a evolução da recristalização em uma amostra bicristalina de nióbio de alta pureza, para temperaturas de 800 e 900 °C e tempo de 1 hora, sendo que a heterogeneidade na recristalização é predominantemente relacionada à orientação inicial de cada um dos cristais do par, bem como à deformação prévia do material e que a diferença nos tamanhos de grãos no estado recristalizado é relacionada com a nucleação, principalmente devido à razão entre a taxa da velocidade de nucleação e a taxa de crescimento de grão. O segundo [20], por apresentar um estado detalhado da recristalização do nióbio para diversas condições de deformação a frio do material e diversas temperaturas e tempos de recozimento, torna-se no contexto do presente trabalho uma referência chave, não obstante ser também uma referência padrão para qualquer outro trabalho no qual o estudo da recristalização de nióbio esteja envolvido.

Com o intuito de fundamentar melhor o presente trabalho, é importante ressaltar os seguintes resultados obtidos por [20]:

- As impurezas intersticiais têm forte interação com as discordâncias, diminuindo acentuadamente a ductilidade do nióbio;
- Átomos substitucionais e intersticiais aumentam a temperatura de recristalização do nióbio;
- O nióbio e suas ligas refinadas em forno de feixe de elétrons apresentando deformações a frio de até 99% de redução em área, não necessitam realização de recozimentos intermediários entre os passes de deformações;
- A alta ductilidade do nióbio é relacionada aos numerosos sistemas de escorregamento da estrutura CCC, a alta energia de defeito de empilhamento do nióbio e o baixo teor de intersticiais do material;
- A formação de estrutura celular de discordâncias é comum para o nióbio após deformação a frio, bem como a ocorrência de heterogeneidades de deformação onde a presença de bandas de deformação tem uma pronunciada influência na recristalização;
- O nióbio na condição recozido apresenta microdureza de 76 $HV_{0,2}$ e deformado a frio a 92,3% apresenta microdureza média de 120 $HV_{0,2}$, de acordo com os resultados apresentados na Figura 3.12;

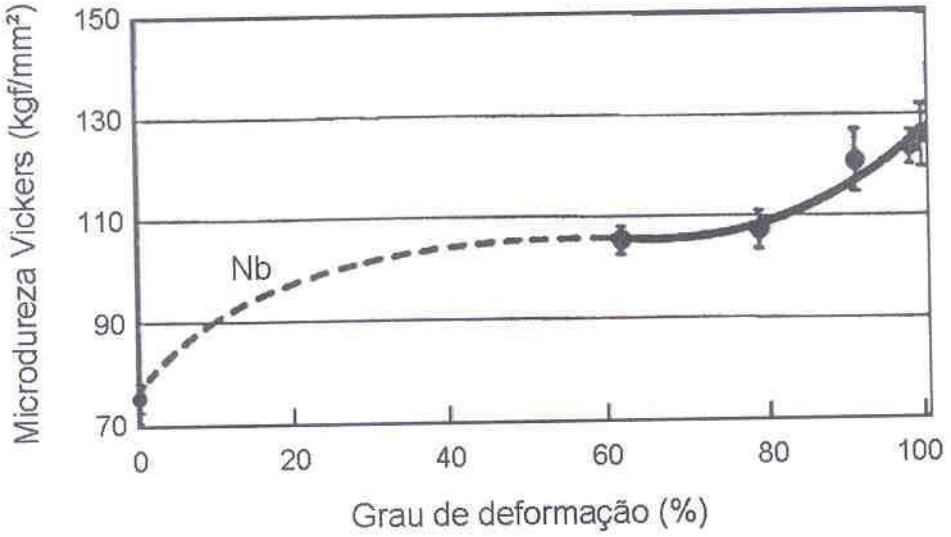


FIGURA 3.12 – Evolução da microdureza em função do grau de deformação por redução em área do nióbio para valores de 63,5%, 79,7%, 92,3% e 98,6%. Carga: 0,2 kg (Tomando por base Fig. 4.7 [20]).

- E, por fim, os resultados dos tratamentos térmicos de recozimento, os quais foram realizados para as temperaturas de 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C, nos tempos de 2, 4 e 6 horas para as amostras de nióbio deformados a frio a 63,5%, 79,7%, 92,3% e 98,6%, de acordo com a Tabela 3.1; merecendo destaque as observações i, ii, e iii.

  i) as amostras que não recristalizaram, apresentaram considerável amolecimento por processos de recuperação, o que é explicado pela alta EDE do nióbio que permite que os defeitos cristalinos, principalmente as discordâncias, sejam rearranjados e parcialmente eliminados, diminuindo assim o potencial termodinâmico do material para a recristalização (fato evidenciado para amostras deformadas a 92,3% e tratadas a 800°C para tempos de 2, 4 e 6 horas; as quais apresentam porcentagem de amolecimento de 23,5%, 29,3% e 30,5%, respectivamente).

TABELA 3.1 – Resultados dos tratamentos térmicos das amostras de nióbio puro. Para as amostras não recristalizadas (NR) são dadas as porcentagens de amolecimento e respectivos desvios padrão. Para as amostras parcialmente recristalizadas (RP) são dadas as frações volumétricas porcentuais recristalizadas e respectivos desvios padrão. Para as amostras totalmente recristalizadas (RT) são dados os diâmetros médios de grão (em μm) e os respectivos desvios padrão [20, 43].

DEF (%)	TEMPO (h)	TEMPERATURA (°C)						
		700	800	900	1000	1100	1200	1300
63,5	2			NR 25,5 +/- 26,4	RP 14,3 +/- 5,6	RP 69,4 +/- 19,4	RT 88,2 +/- 8,5	RT 562,9 +/- 68,3
	4			NR 24,3 +/- 27,3	RP 47,4 +/- 13,8	RP 88,2 +/- 18,3	RT 114,3 +/- 13,8	RT 818,3 +/- 88,6
	6			NR 31,3 +/- 17,3	RP 59,4 +/- 10,4	RT 50,3 +/- 6,8	RT 165,2 +/- 17,0	RT 1199,8 +/- 253,4
79,7	2			RP 7,8 +/- 4,6	RP 55,8 +/- 17,2	RT 35,3 +/- 5,3	RT 86,1 +/- 6,3	RT 569,8 +/- 50,9
	4			RP 15,8 +/- 5,5	RP 70,3 +/- 25,2	RT 41,0 +/- 6,2	RT 113 +/- 9,1	RT 816,3 +/- 61,1
	6			RP 21,8 +/- 7,2	RP 84,7 +/- 10,6	RT 42,3 +/- 7,5	RT 155,3 +/- 19,9	RT 1207,1 +/- 202,7
92,3	2		NR 23,5 +/- 8,0	RP 23,9 +/- 10,2	RP 32,0 +/- 10,0	RT 35,2 +/- 16,2	RT 78,2 +/- 4,8	RT 609,4 +/- 42,9
	4		NR 29,3 +/- 4,8	RP 40,7 +/- 10,4	RT 33,0 +/- 11,9	RT 43,9 +/- 16,1	RT 117,6 +/- 11,8	RT 919,4 +/- 85,3
	6		NR 30,5 +/- 11,3	RP 51,2 +/- 16,6	RT 34,5 +/- 8,5	RT 43,3 +/- 13,3	RT 175 +/- 15,3	RT 1274,5 +/- 164,0
98,6	2	NR 37,7 +/- 9,1	RP 9,6 +/- 4,2	RP 49 +/- 10,4	RT 16,8 +/- 2,5	RT 24,2 +/- 2,1	RT 83 +/- 3,6	RT 743,1 +/- 37,6
	4	NR 40,5 +/- 9,3	RP 24,4 +/- 8,2	RP 64,6 +/- 9,6	RT 18,1 +/- 2,1	RT 25,3 +/- 3,0	RT 107,8 +/- 8,1	RT 1024,4 +/- 86,5
	6	NR 40,8 +/- 10,2	RP 38 +/- 13,6	RP 72,6 +/- 10,4	RT 21,3 +/- 1,4	RT 28,2 +/- 3,5	RT 186,8 +/- 18,6	RT 1267,4 +/- 137,8

ii) Nas amostras recristalizadas parcialmente, a porcentagem de amolecimento dos materiais foi sempre maior que a fração volumétrica porcentual recristalizada o que indica a ocorrência significativa de recuperação e a conseqüente diminuição do potencial termodinâmico para a migração de contornos durante a recristalização. A ocorrência de recuperação diminuindo o potencial termodinâmico para a recristalização e a insuficiente ativação térmica para a migração de contornos de alto

ângulo possibilita explicar o porquê da recristalização não ter sido completa. Cabe destacar que é enfatizada neste caso, a importância do fenômeno de recuperação na recristalização de metais de alta EDE, caso do nióbio (fato evidenciado para as amostras deformadas a 92,3% e tratadas a 900°C para os tempos de 2, 4 e 6 horas, os quais apresentam frações volumétricas de recristalização de 23,9%, 40,7% e 51,2%, respectivamente).

iii) As amostras totalmente recristalizadas apresentaram ampla faixa de tamanhos de grão, verificando-se tamanhos de grãos menores para graus de deformação maiores, tempos de recozimento mais curtos e temperaturas de recozimento mais baixas (fato evidenciado para temperaturas maiores ou iguais a 1000°C, para as amostras deformadas à 92,3% e tratadas por 4 e 6 horas, as quais apresentam tamanho de grão de 33 μm e 34,5 μm, respectivamente).

Por fim, na Figura 3.13 têm-se a curva da evolução da temperatura de recristalização do nióbio em função do grau de deformação a frio do material para recozimentos em 1 hora. Evidencia-se através dessa curva e conforme marcado na figura que para uma deformação de 90% o nióbio apresenta uma temperatura de recristalização da ordem de 1050°C.

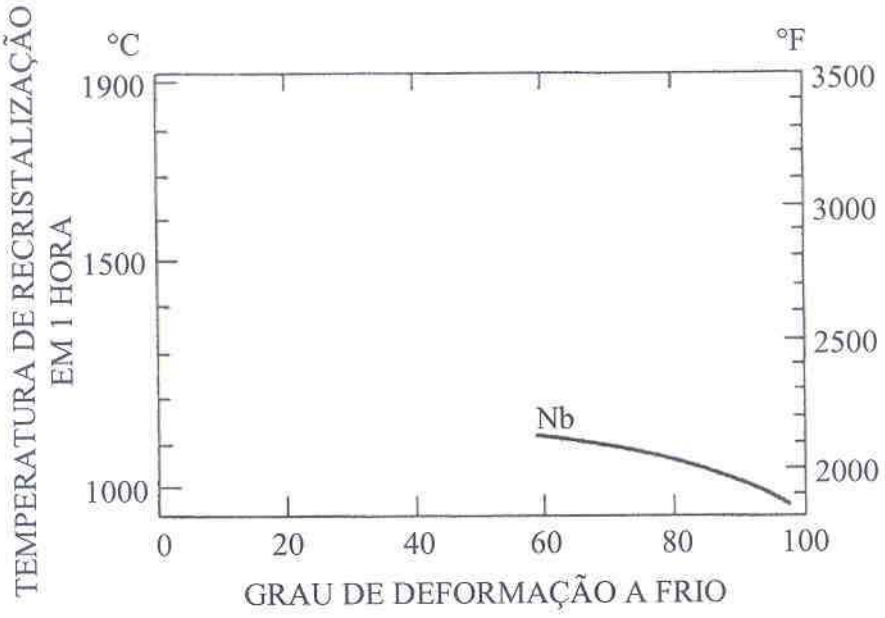


FIGURA 3.13 – Efeito do grau de deformação por laminação do nióbio na temperatura de recristalização (Tomando por base Fig. 17, [44])

A título de informação as barras de pó de nióbio podem por laminação a frio ser reduzidas de 10 a 15% por passe de deformação até uma redução total de 99%, mas recozimentos intermediários são recomendados após reduções de 70 a 80% para refinar a estrutura do grão e prevenir o efeito de bordas ("banding"). O recozimento abaixo da temperatura de 600°C não afeta significativamente a tensão de 70% de deformação do nióbio [29].

4 ASPECTOS BÁSICOS DA DESCARGA ELÉTRICA

Segundo Brunatto [45], a obtenção de uma descarga elétrica luminescente pode ser realizada de modo simples, bastando aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos situados em um meio gasoso, a baixa pressão. Os elétrons acelerados pelo campo elétrico darão início a processos de colisões com as espécies neutras do gás (átomos e/ou moléculas) promovendo a ionização deste. A ionização do gás origina uma descarga elétrica de aspecto brilhante que caracteriza a formação do plasma [46].

No processo de aquecimento de materiais metálicos por meio do uso de descargas elétricas, tais quais os utilizados na sinterização por plasma, bem como no presente estudo, o qual aborda o uso de diferentes configurações de descargas para fins de realização do recozimento de nióbio, o gás utilizado geralmente consiste de uma mistura de argônio e hidrogênio.

Os plasmas usados no processo de aquecimento são caracteristicamente pouco ionizados, apresentando um grau de ionização da ordem de 10^{-5}. Estes plasmas são também chamados de plasmas frios, devido à baixa energia dos elétrons, os quais podem atingir de 2 a 5 eV (1 eV = 11600 K) [15]. Detalhes adicionais podem ser encontrados em [45, 46].

4.1 O REGIME DE DESCARGA ANORMAL

Na Figura 4.1 estão indicados os principais regimes de descarga que podem ser estabelecidos em função do comportamento da corrente elétrica na medida em que se aplica a tensão nos eletrodos.

O regime de descarga luminescente anormal ocorre quando um determinado nível de potência é aplicado ao sistema elétrico, fazendo com que a descarga (a "glow") envolva totalmente a superfície do cátodo. Quando isto ocorre, o aumento da tensão aplicada resulta em um incremento proporcional na corrente, o que caracteriza o regime de descarga anormal.

Este regime é de especial interesse para a prática de tratamentos térmicos e superficiais por ser o único em que o cátodo é totalmente envolvido pela descarga, condição, esta, essencial para se aquecer e se poder realizar tratamentos de forma uniforme nos referidos processos. É no cátodo que normalmente são dispostos os componentes (ou amostras) a serem tratados. Isto decorre das características básicas deste regime, que permite a aplicação de tensões elevadas resultando numa maior ionização do gás e, consequentemente, no adequado controle da corrente e, portanto, da temperatura do material. A descarga mantém-se no regime anormal para valores de densidade de corrente iguais ou superiores a 2 mA/cm^2 e tende a operar neste regime para pressões variando entre 10^{-2} e 10^{2} Torr [45].

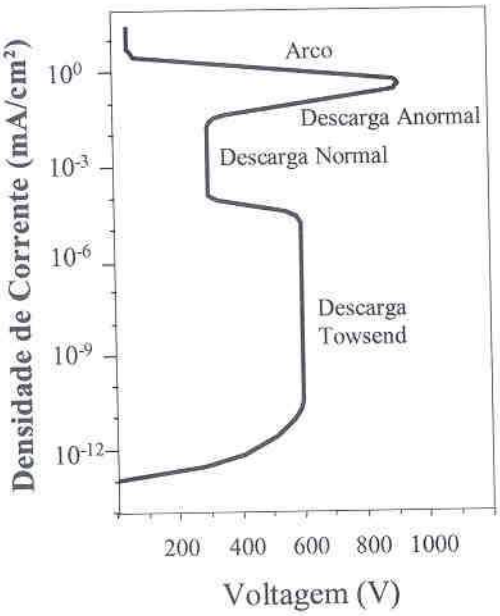


FIGURA 4.1 – Curva característica tensão x corrente de uma descarga elétrica em corrente contínua (Tomando por base Fig. 3.1, [45]).

Analisando a Figura 4.1, o trabalho em regime anormal apresenta o risco de entrada da descarga em regime de arco, se a tensão crítica para o sistema for ultrapassada, impossibilitando a prática do tratamento quando da mudança de regime. Para diminuir este risco, na prática, pode-se recorrer ao uso de fontes de corrente contínua com tensão pulsada.

A explicação detalhada dos principais eventos que ocorrem na formação de uma descarga elétrica luminescente, bem como dos possíveis diferentes regimes de descarga, a partir do uso de uma fonte de potência de corrente contínua pulsada, pode ser encontrada em [45, 46].

4.2 POTENCIAL DO PLASMA EM DESCARGAS EM REGIME ANORMAL

4.2.1 DESCARGA ELÉTRICA LINEAR

A Figura 4.2 apresenta a distribuição típica de potencial ao longo de uma descarga elétrica do tipo linear. Pode-se observar que o potencial na região luminescente de uma descarga em regime anormal é constante, sendo que os campos elétricos, no sistema, ficam restritos ao redor dos eletrodos, definindo os espaços conhecidos por bainha, no caso, as bainhas catódica e anódica.

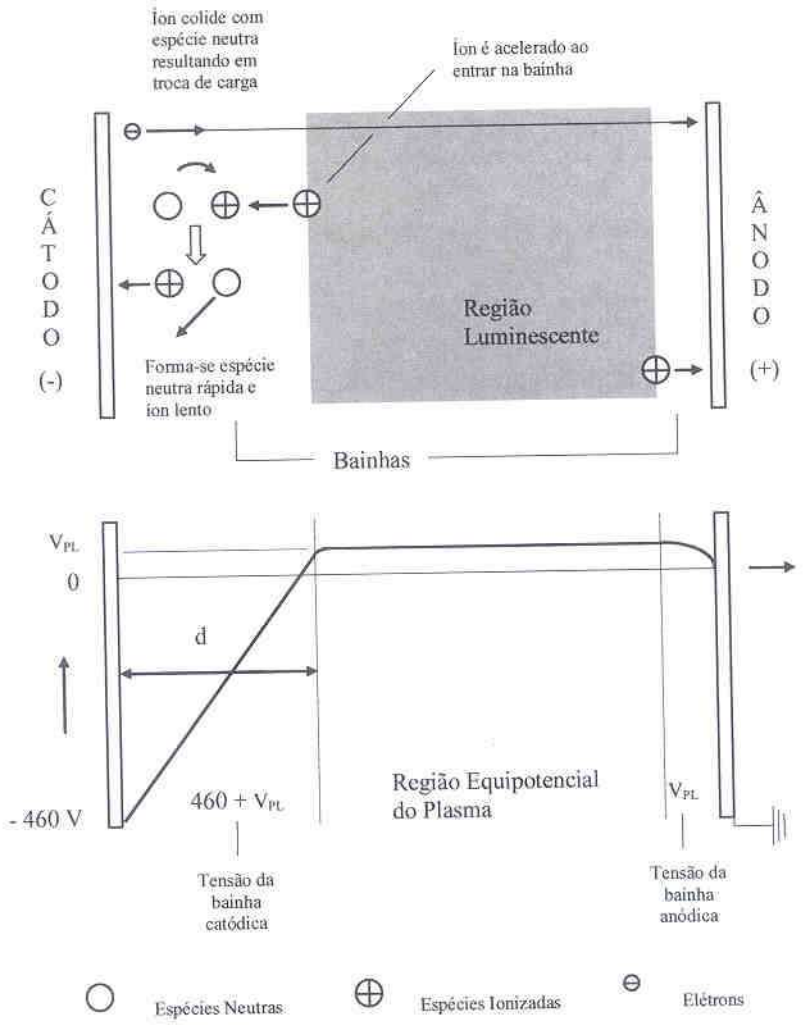


FIGURA 4.2 - Distribuição do potencial do plasma (parte inferior da figura) e o mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos (parte superior da figura) [45].

Uma vez que o ânodo (carcaça do reator), ligado ao positivo da fonte é aterrado, o potencial da bainha anódica decresce de + V_{PL} até zero. Já o cátodo, conectado ao negativo da fonte, apresenta um potencial correspondente à tensão nela aplicada, sendo que a diferença de potencial na bainha catódica é da ordem de - (460 V + V_{PL}). Na prática, o potencial aplicado pela fonte geralmente varia entre 300 e 800 V [45].

Ainda na Figura 4.2, pode-se observar os processos de colisões envolvendo espécies neutras lentas e íons rápidos, os quais são acelerados pelo campo elétrico presente na bainha catódica. Estas colisões caracterizam o fenômeno típico de troca de carga que ocorre nesta região. A importância deste fenômeno reside no fato de que não são somente os íons que

atingem o cátodo, com elevada energia, mas também átomos e moléculas neutras, excitadas ou não [2, 47].

O aquecimento do cátodo, ou das amostras nele posicionadas, no processamento por plasma, resulta do conjunto das espécies com elevada energia cinética que nele colidem, gerando calor, através da transferência de energia quando da colisão com a superfície do cátodo.

Por fim, visando um melhor entendimento dos efeitos dos parâmetros da descarga elétrica sobre os fenômenos envolvidos na bainha catódica, Davis e Vanderslice (1963), ao estudarem a distribuição da energia dos íons colidindo com o cátodo para um plasma de argônio, concluíram principalmente que [2, 45]:

- O efeito da pressão do gás sobre a distribuição de energia dos íons tende a ser pequena se a tensão da descarga é mantida constante. Este é um resultado do produto d x p (espessura da bainha catódica vezes pressão, respectivamente) o qual é aproximadamente constante para descargas de corrente contínua, de modo que o número médio de colisões por íon atravessando esta distância (d) é praticamente constante (ver Figura 4.2);
- O aumento da tensão do cátodo (para uma pressão constante) causa a diminuição da espessura da bainha, de modo que uma proporção relativamente maior de íons de elevada energia alcançam o cátodo.

Um importante resultado prático disso é que o bombardeamento do cátodo por íons (ou espécies) de maior energia resulta num aquecimento mais efetivo do mesmo, além de aumentar significativamente a taxa de átomos metálicos arrancados da superfície, fenômeno conhecido por "sputtering".

Cabe ressaltar que os estudos recentes realizados por Mason e Pichilingi (1994) [48], possibilitaram concluir que a regra empírica d x p = cte. é apenas aproximada, uma vez que em seus estudos, para pressões maiores variando entre 1 e 3,5 Torr e d < 0,1 cm, foram constatadas evidências de que a energia média das espécies que bombardeiam o cátodo (ions e neutros) diminui com o aumento da pressão. Segundo os autores, para estas condições de elevada pressão, a espessura da bainha catódica (d) não contrai linearmente com o aumento da pressão [45].

4.2.2 DESCARGA ELÉTRICA DE CÁTODO OCO

A DECO [12] em regime anormal se diferencia da descarga luminescente linear neste regime em função da geometria do cátodo. O efeito de cátodo oco ocorre em cátodos (ou peças) que apresentam furos ou cavidades. Para determinadas condições, regidas pelo produto axp (onde a = espaço entre-cátodos e p = pressão), verifica-se o confinamento geométrico da descarga no interior da cavidade, resultando em um aumento significativo da densidade de corrente.

Na Figura 4.3 têm-se representado esquematicamente (em um corte parcial) o efeito de cátodo oco para dois cilindros concêntricos (cátodos independentes) e a respectiva distribuição de potencial ao longo da descarga para uma mesma tensão aplicada de - 460 V. A parte externa aos cátodos, quando não isolada eletricamente, possui as mesmas características de uma descarga linear (ilustrada na Figura 4.2) e devido a isso não é aqui repetida [45].

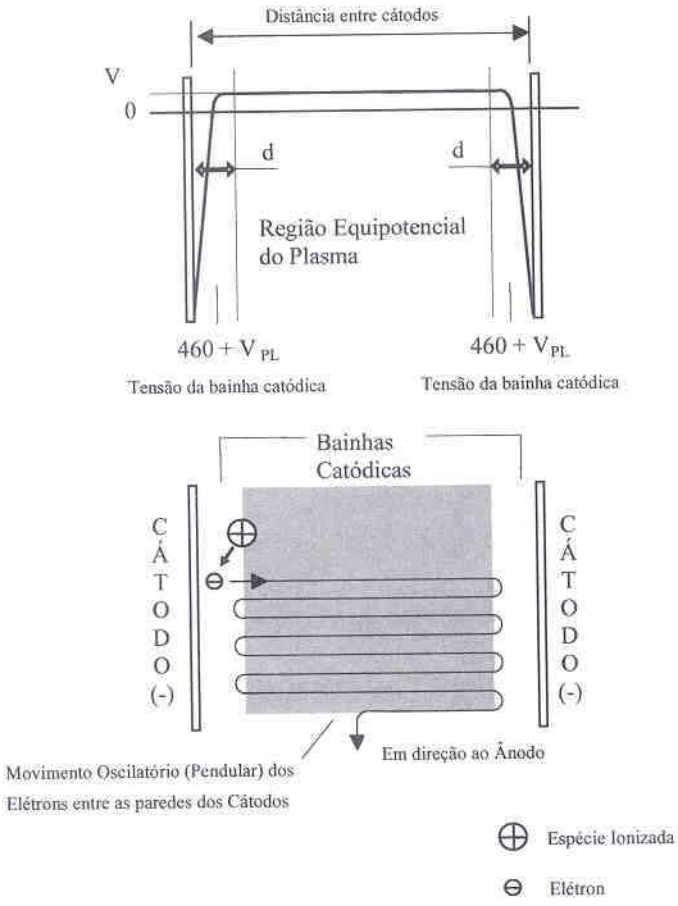


FIGURA 4.3 - Representação esquemática do efeito de cátodo oco para dois cilindros concêntricos e independentes (parte superior da figura) e a respectiva distribuição de potencial ao longo da descarga para uma mesma tensão aplicada de - 460 V (parte inferior da figura) (Tomando por base Fig. 3.7, [45]).

O confinamento da descarga elétrica resulta em ionização e excitação muito mais intensas, levando a uma redução relativa das espessuras das bainhas catódicas. Este fato deve-se ao potencial negativo das bainhas, nas superfícies opostas do cátodo, que agem no sentido de repelir os feixes de elétrons secundários emitidos em cada uma das faces. Dá-se o nome de elétron secundário àqueles originados quando um íon ao colidir com a superfície do cátodo arranca um elétron do material que o constitui. Conseqüentemente, estes elétrons atravessam toda a região luminescente mantendo-se altamente energizados e realizando um movimento tipicamente pendular ao longo de toda a descarga, por ação do potencial negativo das respectivas bainhas (Figura 4.3).

Somente após ter perdido a maior parte de sua energia cinética, em função das colisões de ionização e de excitação, o elétron secundário se dirige para o ânodo por difusão. Este efeito, caracterizado pelo aprisionamento dos elétrons de alta energia entre as paredes do cátodo, distingue basicamente a DECO de uma descarga elétrica linear [49-51].

Na prática, considerando as diversas geometrias e arranjos possíveis, este efeito é verificado para produtos a x p variando entre 0,375 e 3,75 cm.Torr, sendo que descargas homogêneas têm sido mantidas com sucesso para comprimentos superiores a 1200 mm. Para gases monoatômicos, a faixa para a qual o efeito de cátodo oco é verificado pode ser alargada para até 10 cm.Torr. Estudos utilizando descargas anulares têm sido realizados para espaço radial entre-cátodos variando entre 0,3 e 3,0 cm. Para valores do produto a x p pequenos, tendendo ao limite inferior, o efeito de cátodo oco torna-se bastante pronunciado, com os elétrons realizando um grande número de oscilações entre as bainhas ao longo da região luminescente [12].

Em termos de aquecimento, quando da prática de um tratamento térmico qualquer, ao se comparar os parâmetros típicos de uma descarga elétrica linear com os de uma descarga elétrica de cátodo oco, para um mesmo potencial aplicado na fonte, para se atingir uma mesma temperatura de tratamento, por exemplo 900ºC, verificar-se-á para o primeiro caso a necessidade de se utilizar uma pressão de gás bem mais elevada, que no segundo caso, conforme será visto na seqüência deste trabalho. Este fato é um resultado prático do efeito de cátodo oco no processo de aquecimento de amostras, pois para uma descarga linear é necessário aumentar a oferta de átomos neutros disponíveis para serem ionizados, os quais incidirão com menor energia na superfície do cátodo, o que está de acordo com o visto anteriormente. Detalhes adicionais podem ser encontrados em [2, 12, 45].

4.3 REGIÃO LUMINESCENTE

É na região luminescente, ou no plasma propriamente dito que ocorre a formação das espécies ativas do gás, as quais são de grande importância nos tratamentos assistidos por plasma. Os principais responsáveis pela criação destas espécies são os elétrons, que pela ação do campo elétrico aplicado junto aos eletrodos, possuem energia suficiente para provocar uma série de processos colisionais com átomos e moléculas do gás. Na criação das espécies ativas destacam-se os seguintes processos colisionais [45, 46]:

- Ionização: $e + Ar \rightarrow e + e + Ar^{+}$;
- Excitação: $e + Ar \rightarrow e + Ar^{*}$;
- Dissociação: $e + H_2 \rightarrow e + H + H$;
- Relaxação: $Ar^{*} \rightarrow Ar + h\nu\downarrow$;
- Recombinação: $e + Ar^{+} + parede \rightarrow Ar$;

Sendo:

Ar = argônio; H = hidrogênio; símbolo $^{+}$ = espécie ionizada; e = elétron;

símbolo * = espécie excitada; $h\nu\downarrow$ = quanta de luz.

Nos processos utilizando o princípio de aquecimento por plasma, o argônio é utilizado como principal integrante da mistura gasosa em função de sua elevada massa atômica, o que permite um aquecimento mais efetivo do componente, quando do bombardeamento do cátodo. A introdução do hidrogênio no plasma, justifica-se pelo seu caráter redutor, além de ser um facilitador do processo de ionização, aumentando assim a estabilidade do plasma.

4.4 ASPECTOS METALÚRGICOS RELACIONADOS AO EFEITO DE BOMBARDEAMENTO IÔNICO

A Figura 4.4 mostra as possíveis modificações que o bombardeamento do cátodo (por espécies neutras, excitadas e íons) pode causar na superfície de um componente em tratamento.

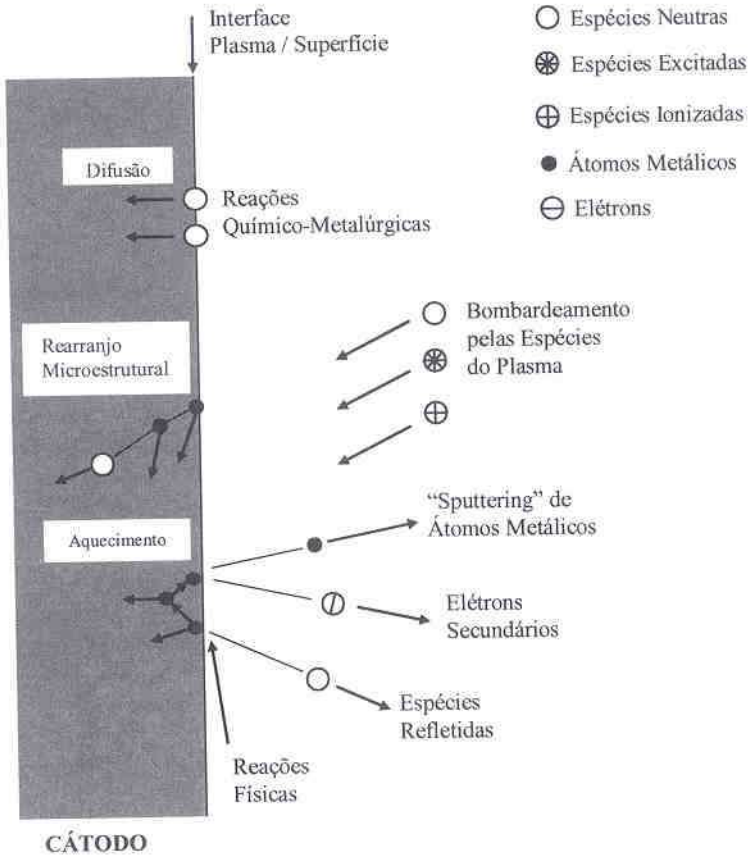


FIGURA 4.4 - Interação plasma – superfície (Tomando por base Fig. 3.5, [45]).

Dentre os diversos eventos ilustrados na Figura 4.4 [45], quando da colisão de uma espécie do plasma com a superfície do material, três deles merecem destaque no presente trabalho, podendo:

- Causar o aquecimento do cátodo;

- Causar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando sua densidade de defeitos;
- Ser implantada no interior das camadas atômicas superficiais do substrato, podendo-se difundir para o interior do material no caso de haver temperatura suficiente;

É interessante ressaltar que dos três eventos acima citados, todos apresentam relação direta com o fenômeno metalúrgico conhecido por difusão.

Difusão

A difusão atômica é um processo termicamente ativado e, portanto fortemente dependente da temperatura. No estado sólido, em metais, consiste no fenômeno de transporte de material através do movimento dos átomos ao longo do reticulado cristalino do mesmo [30, 32, 37]. Vários modelos diferentes têm sido propostos para explicar o movimento atômico. Dois modelos, porém, são dominantes para o estudo da difusão em metais, a saber: a) o modelo de difusão por vazios; e b) o modelo de difusão intersticial [32, 37].

De uma forma simplificada, pode-se dizer que o mecanismo de difusão por vazios apresenta papel importante no presente trabalho. Isto decorre do fato de que o mesmo está presente em todos os eventos metalúrgicos termicamente ativados em metais e ligas. No caso de metais puros, nióbio no presente trabalho, a difusão dos átomos de nióbio em seu próprio reticulado cristalino, cúbico de corpo centrado (CCC), é conhecida por autodifusão. A autodifusão ocorre pelo mecanismo de difusão por vazios [32, 37] e de acordo com Fountain [52], a dependência do coeficiente de difusão em relação à temperatura, para o caso da autodifusão do Nióbio é dada pela Equação (4.1), para o intervalo de temperatura indicado.

$$D = 12{,}4.e^{\left(\frac{-105000}{R.Ta}\right)} \quad \text{(para temperaturas entre 1535 – 2120°C)} \quad (4.1)$$

Onde:

D = coeficiente de difusão (cm^2/s)

R = constante universal dos gases 1,987 cal/mol-K;

Ta = temperatura absoluta (K)

O mecanismo de difusão por vazios envolve o deslocamento de um átomo de uma posição normal da rede cristalina para uma posição adjacente não-ocupada por um átomo no reticulado. A esta posição não-ocupada no reticulado dá-se o nome de vazio, vacância ou lacuna, conforme pode ser visto na Figura 4.5, onde se tem a representação esquemática dos defeitos cristalinos do tipo pontuais conhecidos por vazios, átomos do tipo substitucionais e átomos do tipo intersticiais (Fig. 4.5a), bem como a representação dos mecanismos de difusão por vazios e intersticiais (Fig. 4.5b).

O mecanismo de difusão por vazios é também o atuante no caso de ligas metálicas, quando um átomo metálico (soluto) diferente do metal de base da liga (solvente) se difunde para o interior do reticulado deste último, fenômeno este conhecido por interdifusão. Os átomos de soluto, neste caso, são chamados de átomos substitucionais (ver Figura 4.5), pelo fato de substituírem os átomos do metal de base em suas posições normais do reticulado cristalino [32, 37]. Esse mecanismo exige a presença de vazios, e a extensão segundo a qual a difusão por vazios pode ocorrer é uma função do número desses efeitos que estão presentes. Podem existir concentrações significativas de vazios em metais à temperaturas elevadas, sendo que a Equação (4.2) possibilita a determinação da concentração de equilíbrio através da conhecida relação entre a densidade de vazios e a temperatura [32]. Uma vez que os átomos

em difusão e os vazios trocam de posições, a difusão dos átomos ocorre em uma direção oposta correspondente à direção de movimentação dos vazios.

$$n_v = n_o.e^{\left(\frac{-w_v}{k.T}\right)} \qquad (4.2)$$

Onde:

n_v = número de vazios;

n_0 = número de átomos;

w_v = trabalho para formar um vazio;

k = constante de Boltzmann; e

T = temperatura absoluta em K.

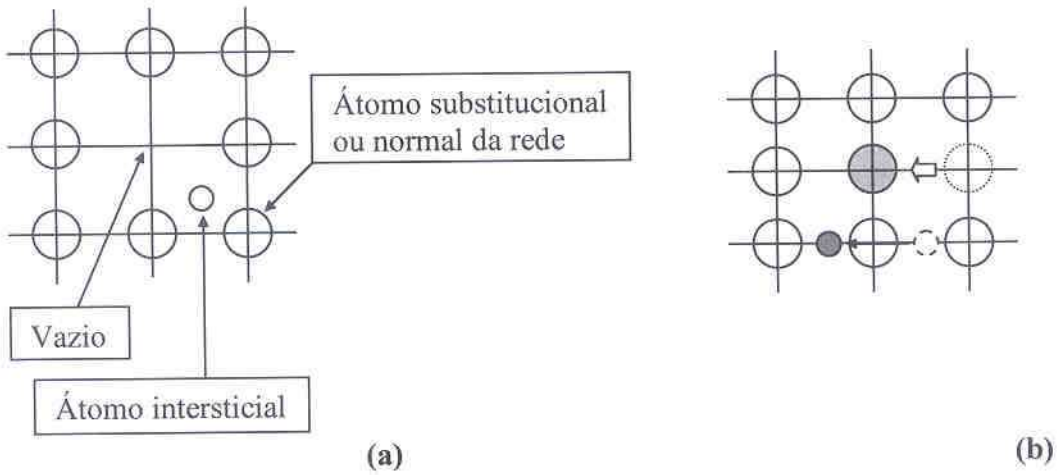


FIGURA 4.5 – Representação esquemática: a) dos defeitos cristalinos do tipo pontuais conhecidos por vazios, átomos do tipo substitucionais e átomos do tipo intersticiais; e b) dos mecanismos de difusão por vazios e intersticial.

Por outro lado, o mecanismo de difusão intersticial, envolve átomos que migram de uma posição intersticial para outra vizinha que esteja vazia e é chamado apropriadamente de difusão intersticial. Esse mecanismo é encontrado para a interdifusão de átomos de soluto de

hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio e, eventualmente, boro, os quais possuem diâmetros atômicos pequenos e tendem a se alojar nas posições intersticiais do reticulado cristalino de um determinado metal (ver Figura 4.5). Os átomos de um metal de base e os átomos de impurezas substitucionais raramente alojam-se em posições intersticiais e normalmente não se difundem através deste mecanismo [37].

Sendo de interesse do leitor, informações adicionais podem ser encontradas nas seguintes referências [32, 37, 52].

4.4.1 CASOS DE PROCESSOS TERMICAMENTE ATIVADOS ASSISTIDOS POR PLASMA

Um estudo do ano de 1981 merece destaque na presente revisão [53]. Neste trabalho foi formulada uma teoria na qual um novo mecanismo de nitretação iônica, também chamada de nitretação por plasma, foi apresentado. O mecanismo proposto é baseado na formação e difusão de pares de N^+(íons de nitrogênio)-vazios, o qual permite explicar a acelerada formação de uma camada nitretada obtida no processo de nitretação iônica, quando comparada com a nitretação convencional. No referido estudo, amostras de aço AISI 304 foram nitretadas por plasma na presença de um campo magnético com o objetivo de aumentar o número de pares íons-vazios. Os experimentos confirmaram a teoria, tendo sido mostrado que para densidades de corrente variando entre 100 e 1000 A/m^2, o coeficiente local de difusão efetivo é proporcional à densidade de corrente elétrica.

De forma resumida, a teoria apresenta que o bombardeamento iônico é uma fonte de danos por radiação junto à superfície de metais [53]. Assim sendo, para o caso da nitretação

iônica, onde a queda de potencial na bainha catódica é da ordem de 500 V, a profundidade de danos por radiação é da ordem de algumas dezenas de camadas atômicas. Cerca de dois a três pares de Frenkel (desequilíbrio energético de cargas positivas e negativas, podendo envolver vazios e intersticiais, tipicamente verificado em cristais iônicos [32]), são formados dentro da região danificada por um íon que atinge a superfície. O fato de que o processo de difusão de nitrogênio é sensível à mudança do fluxo de íons permitiu aos autores postular que as espécies de difusão primárias são íons de nitrogênio. É postulado também que os únicos íons estáveis dentro da superfície do metal são aqueles que se apresentam conjugados com as forças eletrostáticas dos vazios formados pelo bombardeamento iônico. Assim, os pares íons-vazios migram para dentro do núcleo do material por meio de um mecanismo de difusão substitucional de vazios, ao contrário do esperado mecanismo de difusão intersticial envolvendo átomos de nitrogênio. Os autores afirmam, ainda, que esse processo de difusão é muito mais rápido que o da difusão intersticial. Visando o modelamento do processo de difusão N^+-vazio, foi considerado que a concentração de vazios dentro do metal é maior que a referida concentração de equilíbrio térmico devido ao elevado equilíbrio dinâmico na concentração de vazios da superfície do metal, o qual resulta do bombardeamento iônico. Os vazios são formados pelo bombardeamento iônico à uma taxa constante e uma grande porção destes deixam a superfície também a uma razão constante. Assim sendo, a concentração de vazios na superfície assume um valor constante, uma vez que os vazios que partem para o interior do material são continuamente repostos por outros novos vazios. Uma fonte permanente de vazios existe na superfície, ocorrendo, assim, um processo de difusão de vazios para dentro do material. Esta maior concentração de vazios na superfície contribui tanto para a difusão de vazios livres como para a difusão de pares íons-vazios. Estes pares são estáveis (pois o N^+ apresenta um longo tempo de vida no estado ligado) e difundem-se para o núcleo devido ao vazio possuir uma certa probabilidade para isto ocorrer ou simplesmente

devido ao gradiente de concentração de nitrogênio. A difusão de vazios apresenta uma menor energia de ativação que a difusão do par íon-vazio. Conseqüentemente, para qualquer tempo e qualquer distância a partir da superfície, a concentração de vazios que um par íon-vazio "enxerga" é maior que a referida concentração de equilíbrio térmico. As colocações acima fundamentam a teoria proposta, sendo que todo o modelamento matemático é realizado considerando-se que as perdas de vazios junto às discordâncias bem como nos demais tipos de sumidouros são desprezíveis [53].

Por outro lado, recentemente, em um estudo relacionado à sinterização de ferro por plasma, utilizando descarga elétrica linear [54], foi observado um arredondamento mais efetivo dos poros quando da sinterização de amostras de ferro por plasma. Cabe destacar que o arredondamento de poros em amostras metálicas sinterizadas é característico de amostras que atingiram o último estágio de sinterização, ou seja, o estágio de arredondamento e isolamento de poros, onde a difusão atômica é o principal mecanismo de transporte de matéria [55, 56]. Na tentativa de explicar este resultado, os autores sugerem um possível mecanismo adicional de transporte de matéria incrementando a difusão junto à região de contato entre as partículas de pó do compactado ("necks"). Tal mecanismo seria atribuído à propagação de fônons ao longo do material, sendo estes produzidos por transferência de momento quando do bombardeamento da amostra pelas espécies do plasma. Cabe destacar que no referido trabalho não é feita qualquer menção sobre tamanho de grão médio dos materiais sinterizados pelas duas técnicas.

Por fim, em um outro estudo importante para a fundamentação teórica do presente trabalho, foi evidenciado que o processamento por plasma, em descarga elétrica de cátodo oco (DECO), apresenta influência significativa nos resultados da evolução do tamanho de grão médio final de amostras de ferro sinterizadas [57]. Nesse trabalho procurou-se comparar qualitativamente o tamanho de grão médio de amostras sinterizadas em descarga elétrica de

cátodo oco e pela técnica convencional, conforme mostram as Figuras 4.6(a) e (b), respectivamente. A amostra processada em DECO foi sinterizada a 1150 °C, durante 60 min, com espaço a = 5,8 mm, pressão de 3 Torr, fluxo de 5 cm^3/s e cátodo externo de aço ABNT 310. A amostra processada de modo convencional foi sinterizada nas mesmas condições de temperatura e tempo, em forno resistivo, dentro de um tubo de alumina. A atmosfera consistiu de um fluxo de H_2 pré-purificado a uma pressão ligeiramente superior a 760 Torr (1 atm). Segundo os autores, este comportamento pode estar relacionado à ativação dos mecanismos de sinterização quando do uso da técnica de sinterização por plasma, indicando que a hipótese apresentada em [14] pode ser válida também na tentativa de explicar o efeito de crescimento de grão verificado na Figura 4.6(a).

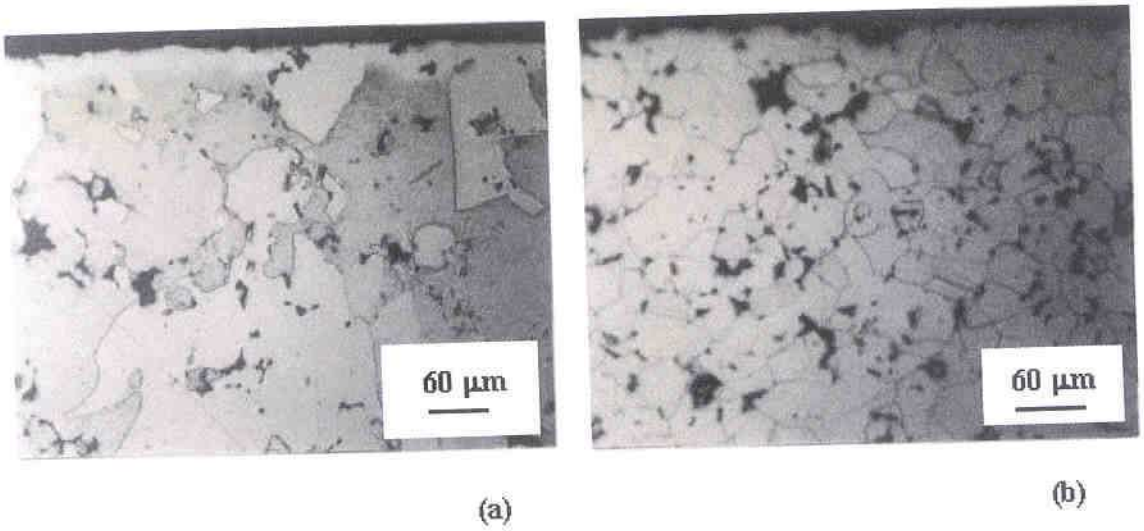


FIGURA 4.6 - Micrografias da seção transversal de amostra de ferro sinterizada: (a) em DECO; e (b) da amostra sinterizada convencionalmente. Ataque químico: Nital-2% (reproduzido de [57]).

Estes casos, acima apresentados, são exemplos práticos de como o plasma pode ativar os processos metalúrgicos envolvendo difusão atômica. Como o processo de recozimento de metais é basicamente um processo termicamente ativado, onde as transformações no metal ocorrem devido à difusão atômica, procurou-se neste trabalho, de forma inédita, comparar a evolução do processo de recozimento em amostras de nióbio previamente deformadas a frio,

aquecendo-as por diferentes técnicas e diferentes configurações de descargas elétricas, conforme abordado na seqüência, procurando-se comprovar, por fim, a influência do bombardeamento iônico também no processo de recristalização de amostras de nióbio metálico.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os procedimentos adotados para a realização dos experimentos e a caracterização dos corpos de prova são tratados a seguir. Para a realização dos objetivos propostos, foi utilizado o processo por descarga elétrica luminescente em regime anormal em cinco diferentes configurações vislumbrando a investigação e a análise dos parâmetros relacionados ao processo de plasma na realização do processo de recozimento de nióbio. O procedimento experimental foi dividido nas seguintes etapas:

- Montagem do aparato experimental;
- Estudo do processo de recozimento das amostras para as diferentes configurações de aquecimento;
- Caracterização das amostras recozidas.

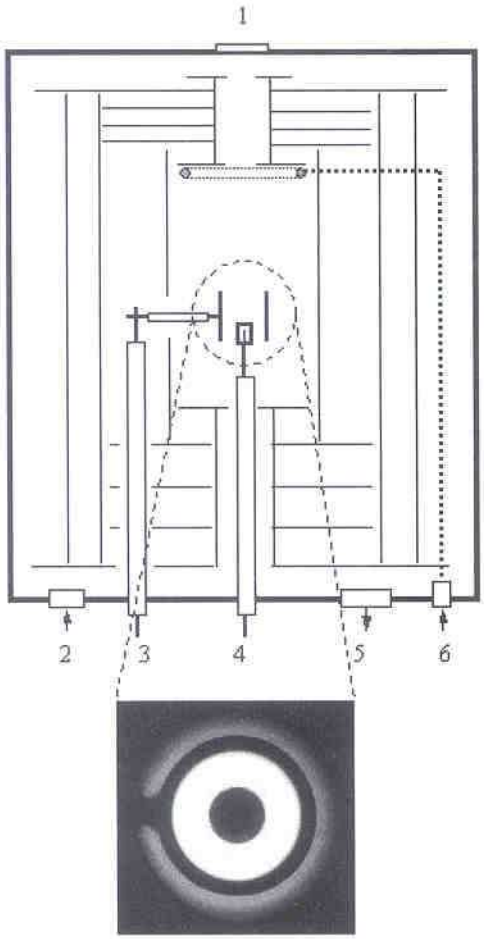
5.1 MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL

O sistema presente no Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná (LaMaTs-LTPP), utilizado para a realização dos experimentos, consiste no mesmo equipamento utilizado por Brunatto [19] em seus estudos relacionados ao processo de sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial simultâneo de elementos de liga em descarga elétrica de cátodo oco (DECO). Na Figura 5.1 é apresentada uma representação esquemática do aparato experimental, onde são identificados os seus principais componentes.

Contudo, o reator a plasma foi adequado para possibilitar a realização dos experimentos pretendidos em descarga linear, de cátodo oco e a configuração de aquecimento

simulando um forno convencional, no qual foi denominada de forno convencional a plasma, para o processamento do recozimento por plasma.

Para tanto, foi necessário projetar novos arranjos geométricos para cada condição de estudo, conforme apresentado na sequência, bem como proceder à seleção e montagem dos respectivos revestimentos cerâmicos a fim de adequá-los às novas condições de trabalho.



1. Janela para observação;
2. Válvula para entrada de ar e tomada para medida de pressão da câmara de processamento;
3. Conjunto de sustentação do cátodo externo cilíndrico (oco);
4. Conjunto de sustentação do cátodo central (suporte da amostra);
5. Saída para bomba de vácuo;
6. Entrada de alimentação da mistura gasosa;

No detalhe: a descarga elétrica de cátodo oco.

FIGURA 5.1 – Representação esquemática do aparato experimental utilizado para o presente trabalho.

5.1.1 PREPARO DAS AMOSTRAS DE NIÓBIO E ELETRODOS CENTRAIS

As amostras de nióbio foram feitas de uma barra cilíndrica de nióbio de 10 mm de diâmetro que apresenta uma pureza de 98.9%. A barra de nióbio foi fabricada pela fusão em forno de feixe de elétrons, obtendo-se um lingote de 250 mm de diâmetro, forjado a quente no

diâmetro de 100 mm, e laminado a frio até uma redução total de 90%, utilizando-se a técnica de laminação cruzada. Essa elevada redução é permitida devido a alta ductilidade do nióbio puro e, conforme já visto no Capítulo 3 da revisão bibliográfica essa alta ductilidade é relacionada aos numerosos sistemas secundários de escorregamento da estrutura CCC, a alta energia de defeito de empilhamento e o baixo teor de intersticiais do material.

Dois tipos diferentes de amostras de nióbio foram preparadas, a saber: a) amostras de 10 mm de diâmetro e 10 mm de altura, as quais foram colocadas em um suporte do mesmo material nas dimensões de 10 mm de diâmetro e 12 mm de altura, de forma a atuar como elétrodo central (Figura 5.2a); e b) amostras de 5 mm de diâmetro e 5 mm de altura, as quais foram posicionadas como insertos dentro de um suporte especial de sustentação, apresentando as dimensões de 10 mm de diâmetro externo e 22 mm de altura, atuando também como eletrodo central (Figuras 5.2b).

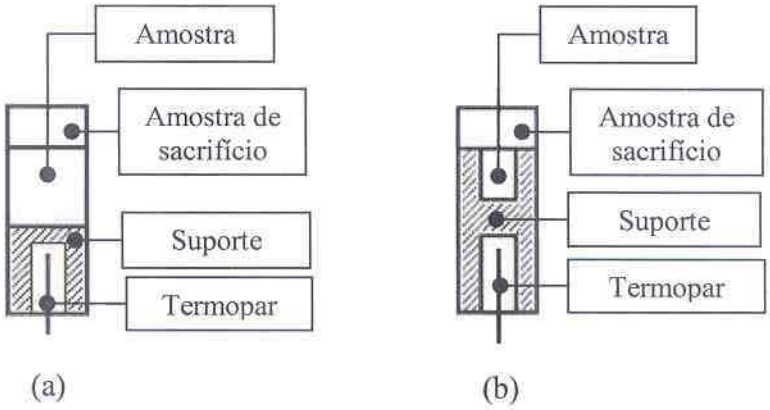


FIGURA 5.2 – Tipos de amostras para a montagem do aparato experimental; a) amostra de 10 mm de diâmetro com 10 mm de altura; b) amostra de 5 mm de diâmetro e 5 mm de altura.

A preparação das amostras se deu por meio de usinagem em torno convencional, sendo que o processo de acabamento foi efetuado através de lixamento progressivo nas lixas 400, 600 e 1000, com uma limpeza posterior através de aparelho de ultra-som em álcool, por um tempo de 10 minutos.

5.1.2 PROJETO E CONSTRUÇÃO DOS CÁTODOS EXTERNOS

Os cátodos externos foram feitos de tubos laminados a quente de aço inoxidável ABNT 310 (composição atômica: 25% Cr, 16% Ni, 1,5% Si, 1,5% Mn, 0,03% C e balanço em Fe). A haste metálica de sustentação foi soldada pelo processo TIG junto à lateral do tubo apresentando a mesma composição química do tubo correspondente. O processo de acabamento dos cátodos foi efetuado através de lixamento progressivo nas lixas 400, 600 e 1000.

Na condição de aquecimento representada pelas Figuras 5.3(a) e 5.3(b), ou seja, aquecimento usando a configuração de descarga elétrica de cátodo oco, o cátodo externo foi fabricado com um diâmetro interno de 21 mm, com 2 mm de espessura de parede e de 25,4 mm de altura, tendo por resultado uma distância radial entre-cátodos de 5,5 mm. Na condição de aquecimento representada pela Figura 5.3(e), ou seja, aquecimento de modo convencional usando um arranjo experimental de forno a plasma, o elétrodo externo (cátodo) foi fabricado com um diâmetro interno de 13 mm, com 2 mm de espessura de parede e com 25,4 mm de altura, resultando em uma distância radial entre-cátodos de 1,5 mm.

5.1.3 CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA ELÉTRICO

O sistema elétrico utilizado para os experimentos e esquematizado na Figura 5.1 é formado por uma fonte de potência pulsada, com forma de onda quadrada, de 5,0 kW. A tensão de pico foi fixada em 600 V e a energia transferida ao plasma foi ajustada variando o tempo de pulso ligado (t_{on}). Esta forma de alimentação do plasma tem a vantagem de diminuir a possibilidade da descarga elétrica entrar em regime de arco. Para assegurar a ocorrência de uma descarga estável, uma resistência elétrica de 50Ω foi conectada em série entre a fonte de

alimentação e a câmara de descarga. O tempo de pulso ligado (t_{on}) pode ser variado de 10 a 200 μs, sendo o tempo total de pulso de 240 μs. A temperatura da amostra é controlada ajustando-se a relação entre o tempo de pulso ligado/desligado da tensão pulsada.

5.1.4 CONTROLE DO FLUXO DE GASES

Conforme referido na Figura 5.1 (saída 5), a instalação apresenta ainda uma bomba mecânica de vácuo de dois estágios com pressão residual de 1,33 Pa (10^{-2} Torr), responsável pela manutenção do fluxo da mistura gasosa durante o processamento.

Os ajustes da pressão na câmara foram realizados através de uma válvula manual e a medida foi determinada por um medidor de pressão absoluta, da marca Baratron, para a faixa de 0 a 100 Torr, e calibrado em uma bomba turbomolecular com vácuo limite de 10^{-6} Torr.

O fluxo de mistura gasosa foi controlado por dois fluxímetros sendo que suas aberturas se deram através da utilização de dois controladores de fluxo mássico, modelo Datametrics, apresentando valor de fundo de escala de 8.33×10^{-6} m^3s^{-1}.

A alimentação dos gases foi realizada por meio de cilindros de argônio e hidrogênio ultrapuros (99,999%), com reguladores de pressão de dois estágios, em ambas as garrafas, apresentando ajuste de 3 kgf/cm², no manômetro de baixa pressão.

5.2 ESTUDO DO PROCESSO DE RECOZIMENTO DAS AMOSTRAS

O tratamento de recozimento a 900ºC durante 60 min das amostras de nióbio, nas diferentes configurações de aquecimento, foi realizado visando-se uma taxa de aquecimento

de 0,375 $K.s^{-1}$ ($°C.s^{-1}$) e resfriamento sob fluxo de gás de $5x10^{-6}$ m^3s. A relação de mistura gasosa foi de 48 cm^3/s de Ar (99.999% puros) e de 12 cm^3/s de H_2 (99.998% puros). O cálculo do fluxo da mistura gasosa foi realizado considerando a relação em volume de ambos os gases de 80% de Ar e 20% de H_2.

As medidas de temperaturas dos conjuntos amostra/suporte durante os tratamentos foram efetuadas usando-se um termopar cromel-alumel do tipo K, introduzido a 10 mm no suporte da amostra, o qual possui faixa de medição entre 0 e 1260°C e apresenta limite de erro da ordem de ± 0,75% da temperatura medida, conforme especificação do fabricante. O termopar é protegido com um revestimento de aço inoxidável de 1.5 mm de diâmetro, isolado eletricamente com Al_2O_3. Para assegurar um bombardeamento uniforme dos íons, conduzindo a um equilíbrio térmico entre as peças, a amostra e o suporte foram feitos do mesmo material.

As pressões aproximadas de 400 Pa (~3 Torr) e 1200 Pa (~9 Torr) foram utilizadas de acordo com o tipo de condição de aquecimento, descarga elétrica linear e descarga elétrica em cátodo oco, respectivamente.

Os tratamentos de recozimento foram realizados de cinco maneiras diferentes de aquecimento: a) descarga de cátodo oco com bombardeamento iônico (DECO com BI - Figura 5.3a); b) descarga de cátodo oco sem bombardeamento iônico (DECO sem BI - Figura 5.3b); c) descarga linear com bombardeamento iônico (DL com BI - Figura 5.3c); d) descarga linear sem bombardeamento iônico (DLsemBI - Figura 5.3d); e e) aquecimento convencional em forno a plasma (Figura 5.3e). Cada condição da experiência foi repetida três vezes para garantir a reprodutibilidade dos resultados. Uma peça cilíndrica de nióbio (10 mm de diâmetro e 3.5 mm de altura) foi colocada na parte superior da amostra a fim de gerar um campo elétrico uniforme e conseqüentemente uma descarga anular homogênea.

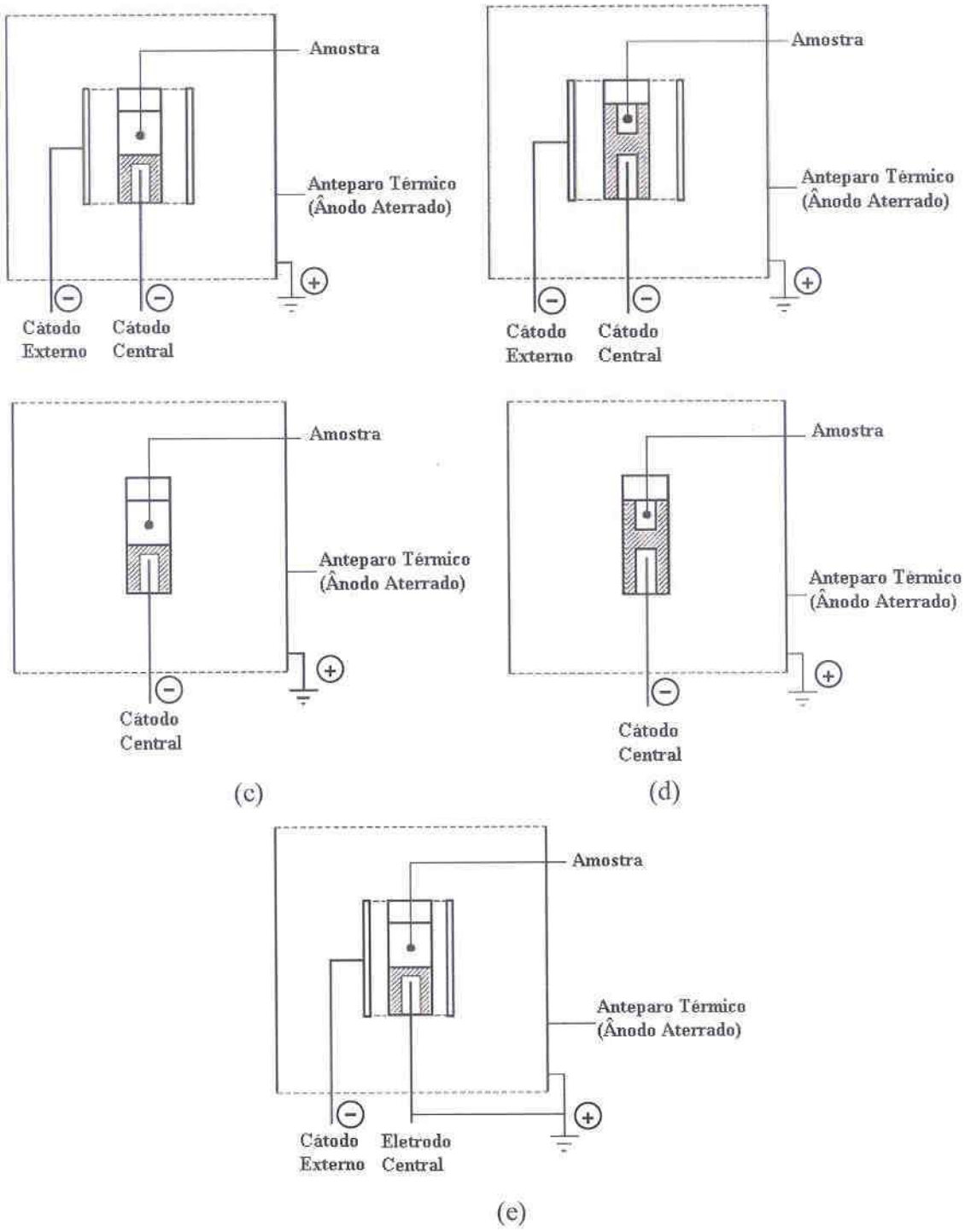


FIGURA 5.3 – Tratamento de recozimento usando as diferentes configurações de aquecimento: a) descarga de cátodo oco com bombardeamento iônico; b) descarga de cátodo oco sem bombardeamento iônico; c) descarga linear com bombardeamento iônico; d) descarga linear sem bombardeamento iônico; e e) aquecimento convencional usando um forno a plasma. Atentar para a polarização dos eletrodos.

Nas condições de aquecimento representadas pela Figura 5.3(a) e pela Figura 5.3(c), a superfície lateral cilíndrica das amostras de 10 mm de diâmetro foi exposta ao plasma, e seu

aquecimento à temperatura de recozimento foi uma conseqüência direta do efeito de bombardeamento iônico. Entretanto, nas condições de aquecimento representadas pela Figura 5.3(b) e pela Figura 5.3(d), as superfícies das amostras de 5 mm de diâmetro não foram expostas diretamente ao plasma ou ao efeito do bombardeamento iônico. Assim, o aquecimento das mesmas à temperatura de recozimento foi uma conseqüência do efeito da condutibilidade térmica do suporte especial para a amostra em seu interior, pois somente a superfície lateral deste suporte é exposta ao plasma. Observe-se que para as condições de aquecimento da Figura 5.3(b) e 5.3(d) todos os eletrodos (centrais e externos) são negativamente polorizados, agindo como cátodos. Assim sendo, essas amostras processadas nesta condição sofrem apenas a influência direta da corrente elétrica ao longo de todo o período de processamento, pois fazem parte do arranjo elétrico. Finalmente, nas condições de aquecimento representadas pela Figura 5.3(e), uma mudança significativa da configuração elétrica foi executada. O eletrodo central, e portanto, a amostra, são aterrados e polarizados positivamente, agindo como o ânodo. Neste caso, o aquecimento da amostra é uma conseqüência direta do calor irradiado do eletrodo externo, que se comporta como um cátodo, apresentando assim, uma condição de aquecimento similar à verificada para forno resistivo tipo mufla, o que explica o fato dessa configuração de aquecimento ser chamada de aquecimento por forno convencional a plasma.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS RECOZIDAS

A caracterização da microestrutura foi feita utilizando procedimentos metalográficos padrões para a preparação das amostras: corte, embutimento em baquelite das seções longitudinal e transversal das amostras, lixamento progressivo nas lixas 240, 320, 400, 600, 1200 e 2000; polimento em pasta diamantada de 1 μm; e polimento em alumina 0,05 μm. A

revelação da microestrutura das amostras se deu através de ataque químico utilizando como solução 30 ml de HF, 15 ml de HNO_3 e 30 ml de HCl (de acordo com a ASTM 66). Após o ataque, os corpos de prova foram submetidos a lavagem com água, seguida pela lavagem por álcool e posterior secagem com ar aquecido.

A observação das microestruturas se utilizando de um microscópio ótico Olympus BX51 com câmera digital para aquisição de imagens, foi realizada para aumentos de 100, 200, 500 e 1000x, em ambas as seções, transversais e longitudinais, na parte central e superficial de cada amostra. Através desse procedimento procurou-se evidenciar, especificamente, a evolução da microestrutura das amostras processadas para as diferentes condições de aquecimento, acompanhando-se a evolução da recristalização das mesmas.

Ainda em termos de metalografia, procurou-se estimar, de forma qualitativa a fração recristalizada, após o tratamento de recozimento.

A caracterização do tamanho de grão médio das amostras de nióbio recristalizadas foi realizada tomando-se por base a norma ASTM E-112, a qual determina os seguintes passos:

- Definição da área a ser observada. A partir da imagem obtida delimita-se uma área de 1 pol² (polegada quadrada);
- Contagem do número de grãos (n), podendo ser considerado valores parciais. O valor obtido deve ser substituído na fórmula indicada pela equação (5.1):

$$N_{100} = 2^{n-1} \qquad (5.1)$$

- O valor de N_{100} obtido é o valor de "n" equivalente em uma ampliação de 100X;
- O valor de N_{100} é substituído em outra fórmula, representada pela Equação (5.2) na qual obtém-se o tamanho de grão (Tg) correspondente;

$$Tg = \frac{\ln(N_{100})}{\ln(2)} + 1 \qquad (5.2)$$

- Para ampliações diferentes de 100x pode-se utilizar outro modelo para a determinação de tamanho de grão. A Equação (5.3) é utilizada para este procedimento:

$$N_{100} = \frac{N_X(M^2)}{10000} \qquad (5.3)$$

Onde:

N_x = número de grãos contados em uma certa ampliação; e

M = ampliação na qual foi realizada a contagem.

O valor de N_{100} obtido é assim substituído na Equação (5.4) mostrada abaixo:

$$Tg = \frac{\ln(N_{100})}{\ln(2)} + 1 \qquad (5.4)$$

Foi utilizado o método da contagem de pontos, que consiste em uma rede de pontos superposta na imagem da microestrutura. A fração volumétrica recristalizada é calculada pela relação:

$$X = \frac{N_i}{N_t} \qquad (5.5)$$

Onde:

X = fração recristalizada ;

N_i = número de pontos incidentes em regiões recristalizadas; e

N_t = número total de pontos do reticulado utilizado.

A determinação da microdureza foi feita em aparelho Shimadzu – Modelo HMV-2T, após polimento das amostras, utilizando-se cargas de 0,1 kg e 0,2 kg, tendo sido feitas 15 indentações uniformemente distribuídas em ambas as seções, longitudinais e transversais para cada amostra. O valor da microdureza foi calculado pela Equação (5.6):

$$HV = 1{,}8544.\frac{Q}{Di^2} \qquad (5.6)$$

Onde:

HV = valor da microdureza em kgf/mm²;

Q = carga aplicada em kg; e

Di = média das diagonais da impressão em mm.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A Figura 6.1 apresenta o detalhe da microestrutura na seção longitudinal das amostras de nióbio em sua condição inicial, ou seja, estado encruado na condição de fornecimento. Pode-se observar de forma bem definida a estrutura típica de deformação plástica a frio, a qual apresenta as bandas de deformação caracteristicamente alinhadas no sentido de laminação (Figura 6.1).

O valor médio de microdureza obtido para as amostras encruadas com deformação de 90% na condição de fornecimento foi de 127 ± 3 $HV_{0,2}$. Esse valor apresenta uma boa concordância se comparado com o valor de 120 $HV_{0,2}$ verificado para a condição do material encruado com uma deformação de 92,3%, conforme visto no Capítulo 3. Este resultado apresenta significativa relevância, uma vez que confirma através de dados obtidos em diferentes trabalhos, o grau de deformação plástica a frio inicial do material utilizado no presente estudo a partir da microdureza esperada para esta condição.

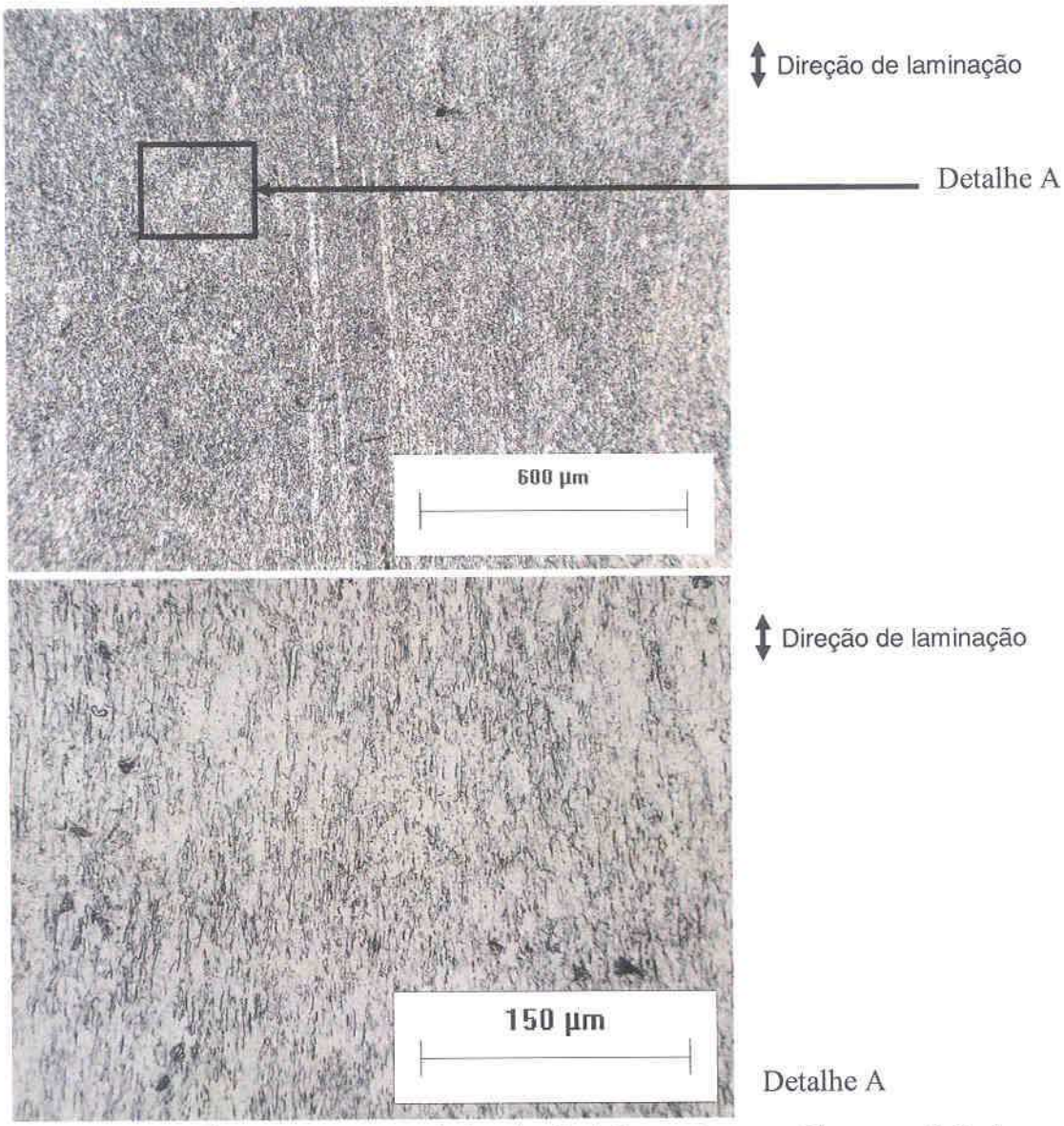


FIGURA 6.1 – Microestrutura na seção longitudinal da amostra recozida na condição de aquecimento em DECO com BI.

6.2 EVOLUÇÃO DOS PARÂMETROS DA DESCARGA ELÉTRICA PARA AS DIFERENTES CONDIÇÕES DE AQUECIMENTO

Esta etapa foi realizada com o objetivo de mapear as condições de processamento que possibilitou a realização do tratamento de recozimento de nióbio, na temperatura de 900°C durante 60 minutos, para as diferentes configurações de aquecimento.

A análise da evolução dos parâmetros elétricos para as diferentes configurações estudadas, envolvendo o processamento das amostras por plasma, se faz necessária no sentido de demonstrar a repetibilidade dos parâmetros de processo e, portanto, a reprodutibilidade de resultados da presente pesquisa, em função das medidas de temperatura, tensão, corrente, tempo de pulso ligado e pressões evidenciadas para cada condição de aquecimento do presente trabalho.

A Tabela 6.1 apresenta os valores médios e de desvio padrão dos parâmetros da descarga elétrica indicados para cada configuração de aquecimento, para medidas tomadas a cada 1 minuto, ao longo dos 60 minutos, no patamar de 900ºC. Os resultados indicam variações muito pequenas nos valores médios de cada parâmetro, o que garante o adequado controle do processo. Além disso, a análise dos valores médios e de desvios calculados a partir das três experiências feitas para cada condição de aquecimento, confirma a conhecida reprodutibilidade típica das técnicas de processamento de materiais assistido por plasma.

TABELA 6.1 – Valores médios e desvios padrões amostrais dos parâmetros de processamento para cada condição de aquecimento.

Configuração de aquecimento	Experimentos	P (Torr)	Icc (mA)		t_{on} (μs)		Vpico (V)		It (mA)	
DECO com BI	Experimento 1	3	191	±2	70	0	519	±2	478	±4
	Experimento 2	3	170	±4	60	0	542	±4	424	±8
	Experimento 3	3	176	±4	63	±1	536	±5	438	±9
	Média Total	3	179	±3	64	0	532	±4	447	±7
DECO sem BI	Experimento 1	3	113	±3	45	±1	533	±1	282	±7
	Experimento 2	3	127	±14	46	±2	549	±0	317	±13
	Experimento 3	3	121	±12	46	±3	542	±2	301	±9
	Média Total	3	120	±10	46	±2	541	±1	300	±10
DEL com BI	Experimento 1	9	194	±3	61	±1	552	±3	-	-
	Experimento 2	9	183	±2	61	±1	546	±2	-	-
	Experimento 3	9	188	±3	62	±1	549	±3	-	-
	Média Total	9	188	±3	61	±1	549	±3	-	-
DEL sem BI	Experimento 1	9	189	±3	64	±1	542	±4	-	-
	Experimento 2	9	189	±4	61	±1	555	±3	-	-
	Experimento 3	9	188	±4	62	±2	548	±4	-	-
	Média Total	9	189	±4	62	±1	548	±4	-	-
Aquecimento convencional em forno a plasma	Experimento 1	9	732*	±21	87	±3	642	±3	-	-
	Experimento 2	9	735*	±15	85	±4	651	±4	-	-
	Média Total	9	734*	±18	86	±4	647	±4	-	-

*Corrente elétrica (Icc) medida no cátodo externo.

A Figura 6.2 apresenta a comparação entre as curvas de aquecimento de cada condição ao longo dos 40 minutos iniciais de aquecimento das amostras, evidenciando-se os valores de temperaturas medidos para cada condição ao longo da rampa de aquecimento.

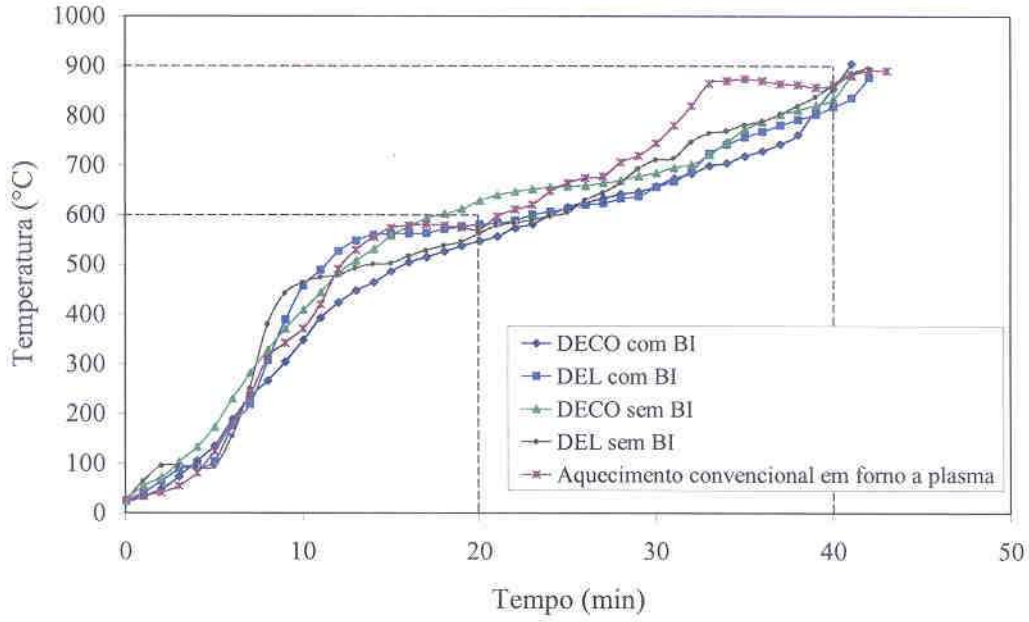


FIGURA 6.2 – Comparação entre as curvas de aquecimento para cada configuração de aquecimento DECO com BI, DECO sem BI, DEL com BI, DEL sem BI e Aquecimento convencional em forno a plasma.

É importante ressaltar, dos resultados observados, o período de tempo no qual as amostras ficaram expostas às temperaturas entre 600 e 900ºC, no caso cerca de 20 minutos.

A permanência prolongada nesta faixa de temperatura pode influenciar significativamente no processo de recozimento, dependendo do tipo de material, conforme visto no Capítulo 3, devido à competição entre os eventos de recuperação e recristalização. Como as amostras do presente trabalho se constituem de nióbio e esse material apresenta grande facilidade para a recuperação conforme visto, pode-se esperar uma diminuição do potencial termodinâmico para a recristalização, apresentando, assim, uma influência significativa na cinética de recristalização das presentes amostras, como um todo.

Considerando-se que todas as cinco configurações de aquecimento estudadas apresentaram um comportamento muito similar em termos de aquecimento, conforme

observado na Figura 6.2, pode-se com segurança confirmar que a etapa de aquecimento até a temperatura de 900°C, não apresenta qualquer influência nos resultados do presente trabalho, garantindo-se assim o objetivo principal de se determinar, de forma isolada, o efeito do bombardeamento iônico na evolução do processo de recozimento de nióbio.

Uma única exceção deve ser enfatizada, pois para o caso da amostra processada em aquecimento convencional em forno a plasma, verifica-se na rampa de aquecimento que a mesma ficou cerca de 10 minutos num patamar acima de 800°C. Conforme será visto à frente, este fato provavelmente influenciou devidamente o resultado obtido em termos do grau de amolecimento da amostra.

No sentido de se obter uma rampa uniforme para a taxa de aquecimento para eliminar possíveis diferenças de aquecimento na utilização da técnica do processamento a plasma em trabalhos futuros é aconselhável a utilização de um sistema automatizado que possibilite otimizar o controle do tempo e da tensão média de pulso ligado/desligado em conjunto com a temperatura efetiva em cada instante do processo.

6.3 AQUECIMENTO EM DESCARGA ELÉTRICA DE CÁTODO OCO COM BOMBARDEAMENTO IÔNICO (DECO COM BI)

A Figura 6.3 ilustra a evolução dos parâmetros e variáveis de tratamento para a presente condição, de acordo com os dados obtidos da Tabela 6.1. Neste caso, a temperatura de 900°C foi conseguida utilizando-se como variáveis de processo, corrente no cátodo central (Icc) de 179 mA, corrente total (It) de 447 mA, tempo de pulso ligado (t_{ON}) de 64 μs e tensão de pico (Vpico) de 532 V.

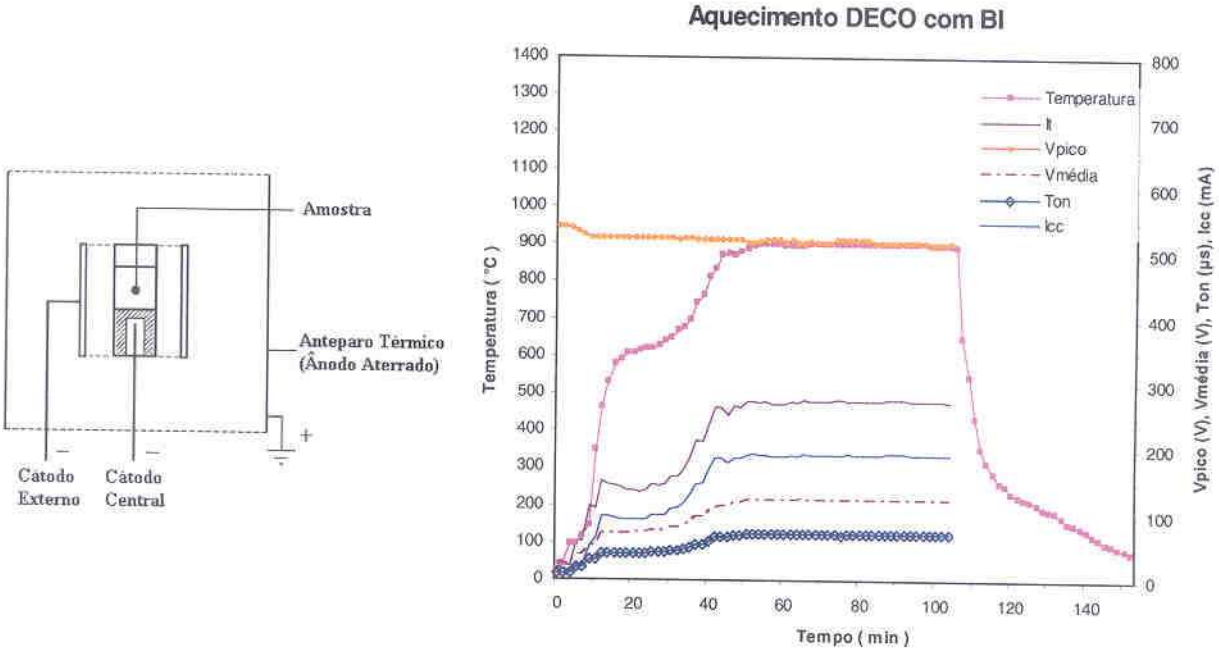


FIGURA 6.3 – Representação esquemática e evolução dos parâmetros da descarga elétrica, para a condição de aquecimento em DECO com BI.

É importante ressaltar que para esta condição de aquecimento, em função do efeito de cátodo oco, pode-se esperar um intenso bombardeamento iônico em toda a superfície da amostra exposta ao plasma.

Na Figura 6.4 são apresentadas metalografias, obtidas para diferentes aumentos (50 e 200x), da seção longitudinal da amostra de nióbio submetida ao tratamento de recozimento

em DECO com BI. Os resultados da análise da microestrutura indicam qualitativamente que as amostras apresentaram completa recristalização. Este fato fica mais bem evidenciado através da comparação com a Figura 6.1, a qual apresenta as bandas de deformação plástica bem definidas caracterizando o alinhamento típico da microestrutura encruada, e que na Figura 6.4 desapareceram completamente. Além disso, evidencia-se a obtenção de uma estrutura de grãos equiaxiais aleatória e homogeneamente distribuída, a qual é típica para amostras submetidas ao processo de recozimento.

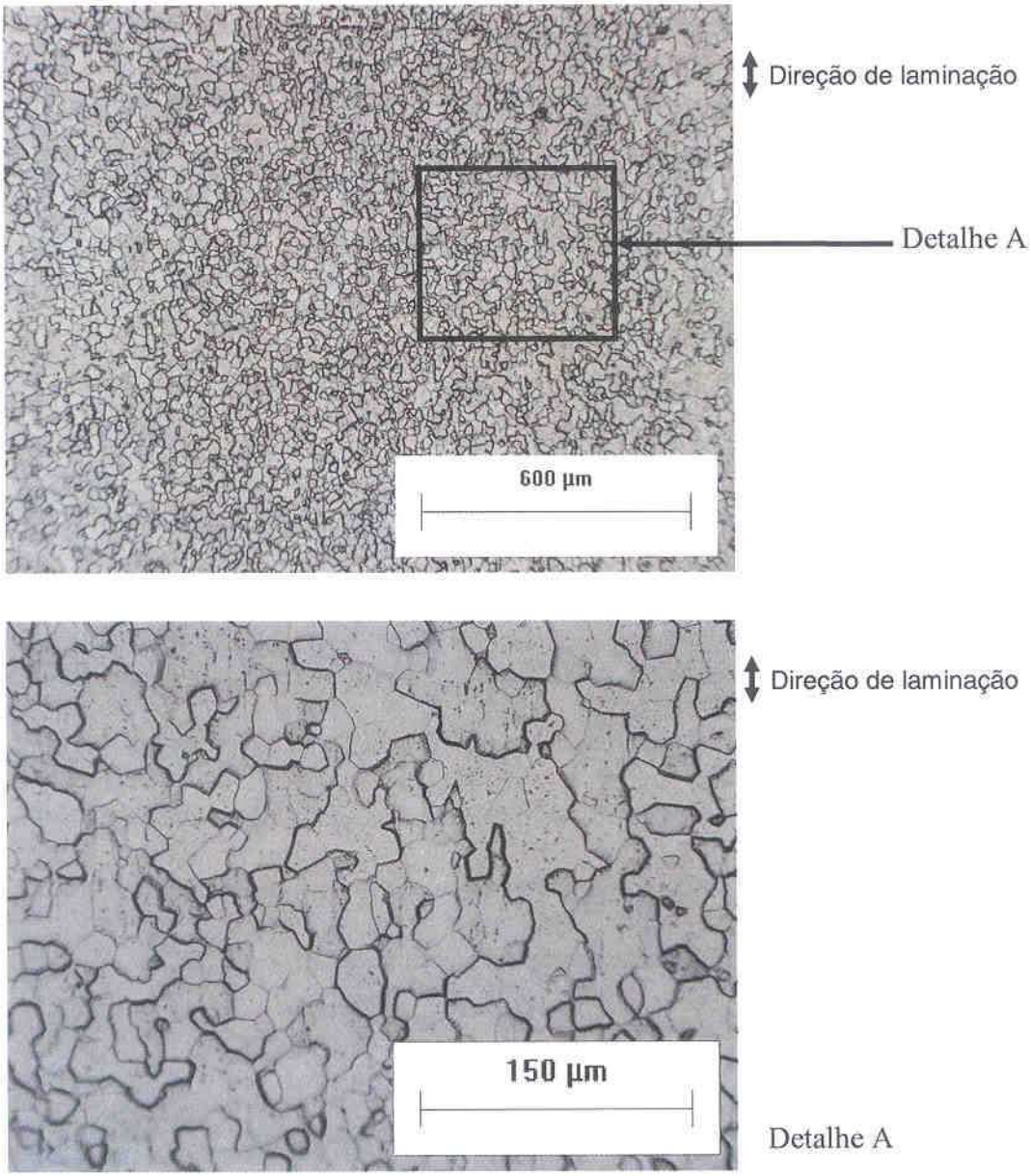


FIGURA 6.4 - Microestrutura na seção longitudinal da amostra recozida na condição de aquecimento em DECO com BI.

Destaca-se ainda na Figura 6.4 o detalhamento, para um maior aumento (200x), de uma região representativa da microestrutura, ilustrando de forma mais clara a morfologia dos grãos recristalizados. O tamanho de grão obtido para esta condição de aquecimento apresenta um valor compreendido entre 6,5 e 7, segundo a norma ASTM E-112. Estes resultados indicam que ocorreu completa recristalização com significativo crescimento de grão para a amostra recozida. Esta afirmação é fundamentada na determinação do tamanho de grão médio deste material, cujas medições obtidas indicam um tamanho de grão equivalente de 35,4 μm. Voltando à Tabela 3.1 [43], dois resultados daquele trabalho devem ser enfatizados:

a) as amostras de nióbio deformados a 92,3% e recozidas em forno convencional a 900°C durante 2 horas, indicam a obtenção de microestrutura parcialmente recristalizada com uma fração recristalizada de 23,9% em volume;

b) as mesmas amostras recozidas a 1000°C durante 2 horas, indicam a obtenção de microestrutura totalmente recristalizada com um tamanho de grão médio de 32 μm.

De forma comparativa, evidencia-se que a microestrutura obtida para a presente condição apresentou características similares àquelas obtidas para as amostras de Siciliano [20], recozidas em forno convencional a 1000°C durante 2 horas, a qual foi realizada para o dobro do tempo e 100°C a mais do que a temperatura utilizada para a amostra processada na configuração de aquecimento em DECO com BI.

Voltando a Figura 6.4, a hipótese de que no último estágio do recozimento da presente condição, ou seja, o início da recristalização secundária, não pode ser totalmente descartada. Esta afirmação decorre do fato de que se pode observar ao longo de todas as amostras que as regiões na microestrutura onde o tamanho de grão é significamente maior, o que levaria necessariamente à ocorrência da presença de uma distribuição bimodal de tamanho de grão no

material estudado conforme visto no item 3.2.3 (recristalização secundária). Enfatiza-se que apesar de possível, esta hipótese não foi considerada no presente trabalho.

Por fim, a eficiência da configuração de aquecimento em DECO com BI em relação a técnica convencional de recozimento, utilizando-se de temperaturas de recozimento mais baixas, pode ser verificada através da comparação com os resultados de um outro trabalho [58], no qual a partir de chapas de nióbio de 5 mm de espessura, laminadas a frio com redução de 90% e recozidas na temperatura de 1000°C, por uma hora, em forno industrial a vácuo (vácuo limite de 10^{-3} Torr), foi verificada obtenção de um material plenamente recristalizado, cujo o tamanho de grão médio foi de 8 μm (ASTM 11). Portanto, evidenciando que a configuração de DECO com BI possibilitou um crescimento do grão de cerca de 4 vezes mais rápido que o observado para uma temperatura de processo de 100 °C superior, porém para um mesmo tempo de tratamento.

Com relação aos valores médios de microdureza obtidos para as amostras recozidas para a presente condição de aquecimento cujo o dado é apresentado à frente (ver Tabela 6.2, item 6.11) foi obtida uma dureza média de 79 $HV_{0,2}$. Esse valor se comparado com o valor de microdureza estimada para o nióbio recozido, conforme visto no Capítulo 2, a qual é de 80 HV, confirma a hipótese acima, ou seja, da ocorrência de completa recristalização da amostra recozida e o significativo crescimento de grão com tamanho médio equivalente entre ASTM 6,5 e 7,0 para a presente condição.

6.4 AQUECIMENTO EM DESCARGA ELÉTRICA EM CÁTODO OCO SEM BOMBARDEAMENTO IÔNICO (DECO SEM BI)

Na Figura 6.5 é apresentada à evolução dos parâmetros e variáveis de tratamento da DECO sem BI da amostra. Neste caso, a temperatura de 900°C foi conseguida utilizando-se

como variáveis de processo, corrente no cátodo central (Icc) de 120 mA, corrente total (It) de 300 mA, tempo de pulso ligado (t_{ON}) de 46 ms e tensão de pico (Vpico) de 541 V.

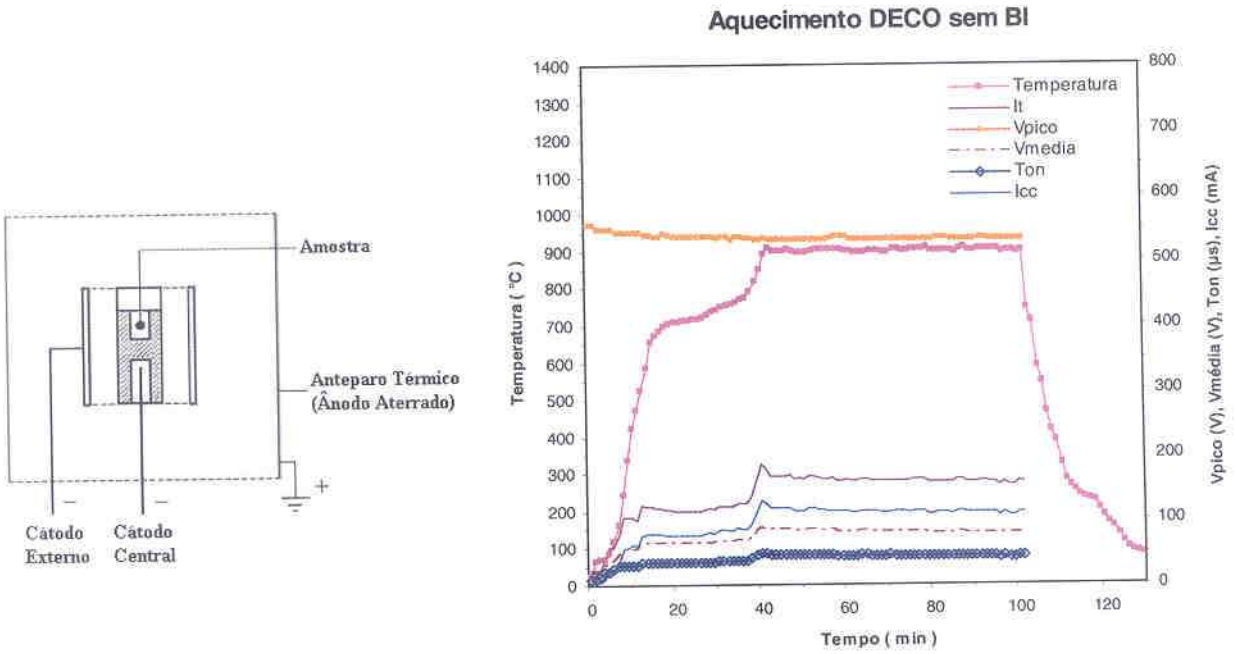


FIGURA 6.5 – Representação esquemática e evolução dos parâmetros da descarga elétrica, para a condição de aquecimento em DECO sem BI.

É importante ressaltar que para esta condição de aquecimento a amostra, no caso apresentando 5 mm de diâmetro, não foi submetida ao efeito de bombardeamento iônico, sendo aquecida, portanto, apenas pelo efeito de condução térmica.

Na Figura 6.6 tem-se representada a caracterização da microestrutura obtida para esta condição. Os resultados obtidos a partir da observação da microestrutura evidenciam que o processo de recozimento ocorreu de forma heterogênea na amostra, pois de acordo com o detalhamento da microestrutura para maior aumento, podem-se notar regiões tipicamente distintas, onde a recristalização apresenta-se razoavelmente iniciada, porém com a manutenção de uma textura de alinhamento (Detalhe A) e onde a evolução do processo de recristalização praticamente não se iniciou (Detalhe B). Neste último caso, as bandas de deformação alinhadas no sentido de laminação continuam evidentes em algumas regiões, ou seja, praticamente inalteradas, indicando que o material mantém-se parcialmente encruado.

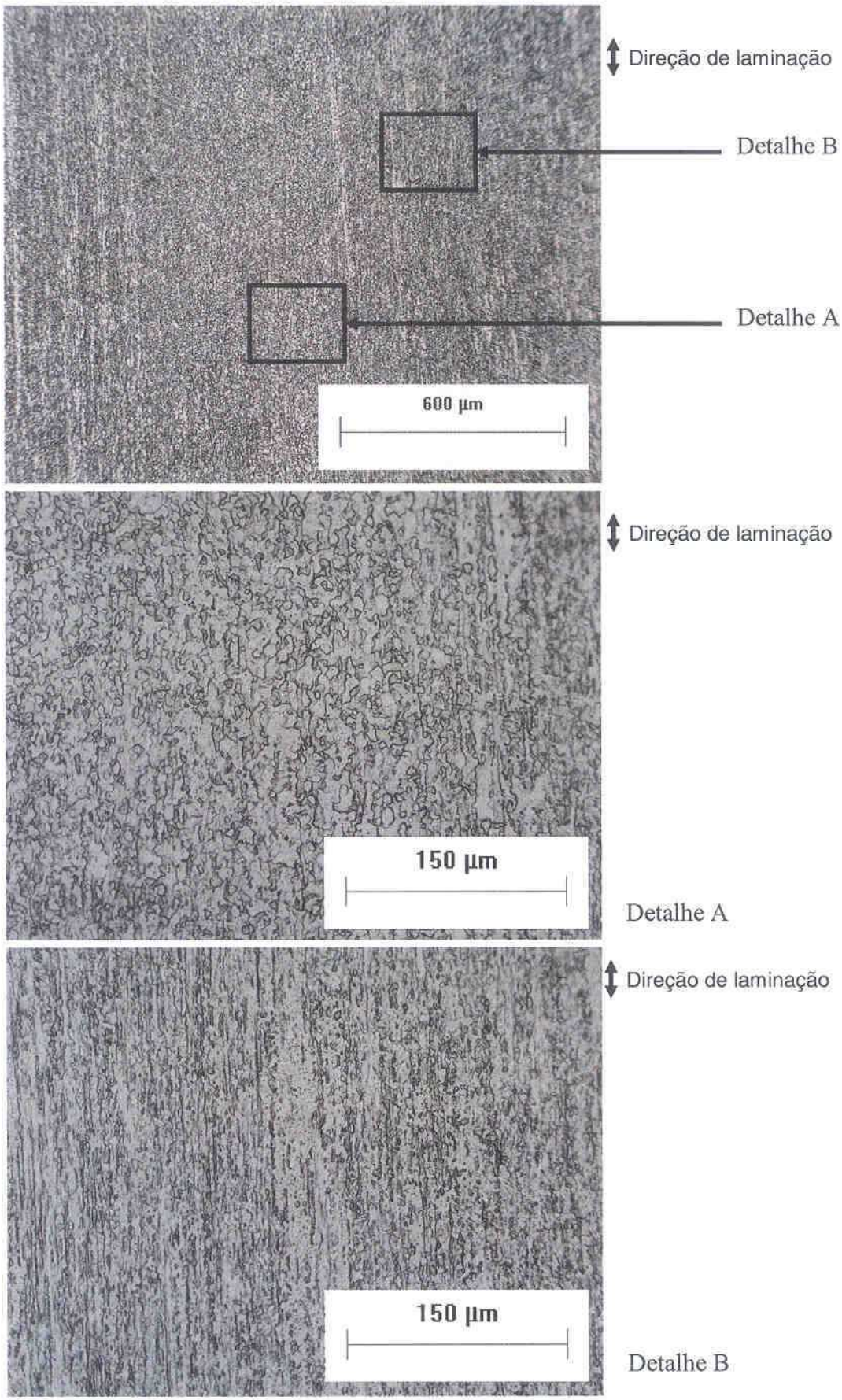


FIGURA 6.6 – Microestrutura na seção longitudinal da amostra recozida na condição de aquecimento em DECO sem BI.

Este resultado pode estar relacionado com o papel da deformação heterogênea no processo de nucleação e na competição entre recuperação e recristalização, nas quais heterogeneidades na estrutura deformada são caracterizadas pela presença de regiões que contêm diferentes graus de deformação e com isso diferentes quantidades de defeitos cristalinos no material encruado, o que aliado as características da cinética de recristalização pode resultar num comportamento não-homogêneo em termos de recristalização do material, conforme visto no Capítulo 3.

O valor médio de microdureza obtido para esta condição de aquecimento foi de 105 $HV_{0,2}$. A comparação com os valores do material na condição inicial (encruado) de 127 $HV_{0,2}$ e do material recozido com valor de 80 HV, conforme apresentado na Tabela 6.2 à frente, confirma a tendência observada na Figura 6.6 de que houve recristalização parcial nas amostras assim processadas.

O grau de recristalização pode ser evidenciado pela verificação do grau de amolecimento do nióbio, calculada através da Equação 3.8, no qual apresentou para a presente condição o valor de 47%. Em relação às características iniciais do material encruado, pode-se constatar que houve uma elevada recuperação para as amostras processadas nesta condição. Comparando-se os valores do grau de amolecimento com os resultados do estudo de Siciliano [20], para as amostras de nióbio deformados a 92,3% e recozidas em forno convencional a 900°C durante 2 horas, em que se verificou obtenção de microestrutura parcialmente recristalizada com amolecimento de 60% e fração recristalizada de 23,9%, os resultados apresentados são relativamente similares em termos de grau de amolecimento, mas destaca-se diferenças significativas com relação as características de processamento, ou seja, uma hora a mais de recozimento por meio da utilização do processamento de forma convencional.

No presente trabalho não foi determinada a fração percentual de recristalização, ficando como sugestão para trabalhos futuros. Porém, em termos qualitativos valores entre 20 e 30% de fração recristalizada poderiam ser estimados a partir dos resultados da Figura 6.6.

6.5 AQUECIMENTO EM DESCARGA ELÉTRICA LINEAR COM BOMBARDEAMENTO IÔNICO (DEL COM BI)

Na Figura 6.7 é apresentada à evolução dos parâmetros e variáveis de tratamento da DEL com BI da amostra. Neste caso, a temperatura de 900°C foi conseguida utilizando-se como variáveis de processo, corrente no cátodo central (Icc) de 188 mA, tempo de pulso ligado (t_{ON}) de 61 ms e tensão de pico (Vpico) de 549 V.

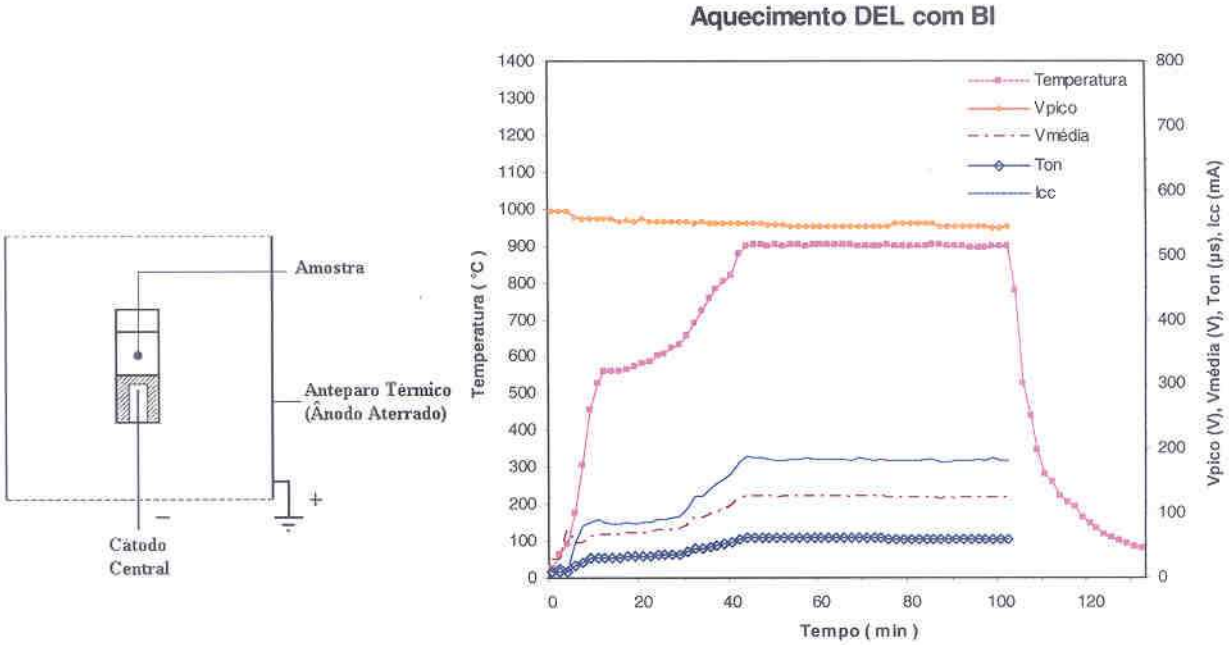


FIGURA 6.7 – Representação esquemática e evolução dos parâmetros da descarga elétrica, para a condição de aquecimento em DEL com BI.

Esta condição de aquecimento apresenta o efeito de bombardeamento iônico efetivo na superfície da amostra, porém numa intensidade bem menor que a verificada quando o aquecimento em descarga elétrica de cátodo oco.

A caracterização da microestrutura da amostra para a condição de aquecimento em DEL com BI é observada na Figura 6.8, a qual indica claramente que o processo de recristalização da amostra como um todo praticamente não se iniciou. Este fato é melhor observado quando do detalhamento da microestrutura com maior aumento (200x), onde pode-se evidenciar a manutenção da estrutura deformada, indicando que o processo de nucleação e,

portanto, de recristalização praticamente não foi verificado para a presente condição. Um aprofundamento da discussão deste resultado é apresentado á frente, no item 6.9, no qual a comparação dos resultados obtidos para cada condição de processamento é devidamente discutida.

O valor médio de microdureza obtido para esta condição de aquecimento foi de 115 $HV_{0,2}$. Esse resultado se comparado com o valor do material na condição inicial (encruado) de 127 $HV_{0,2}$ e com o valor estudado do material recozido de 80 $HV_{0,2}$ de acordo com a Tabela 6.2. a frente, confirma a tendência observada na Figura 6.8 de que praticamente não houve nucleação nem tão pouco recristalização da amostra processada.

O grau de recuperação apresentado para a presente condição foi 23%, evidenciando que as amostras assim processadas tiveram pouca recuperação, quando comparada com a amostra processada na configuração de aquecimento em DECO sem BI.

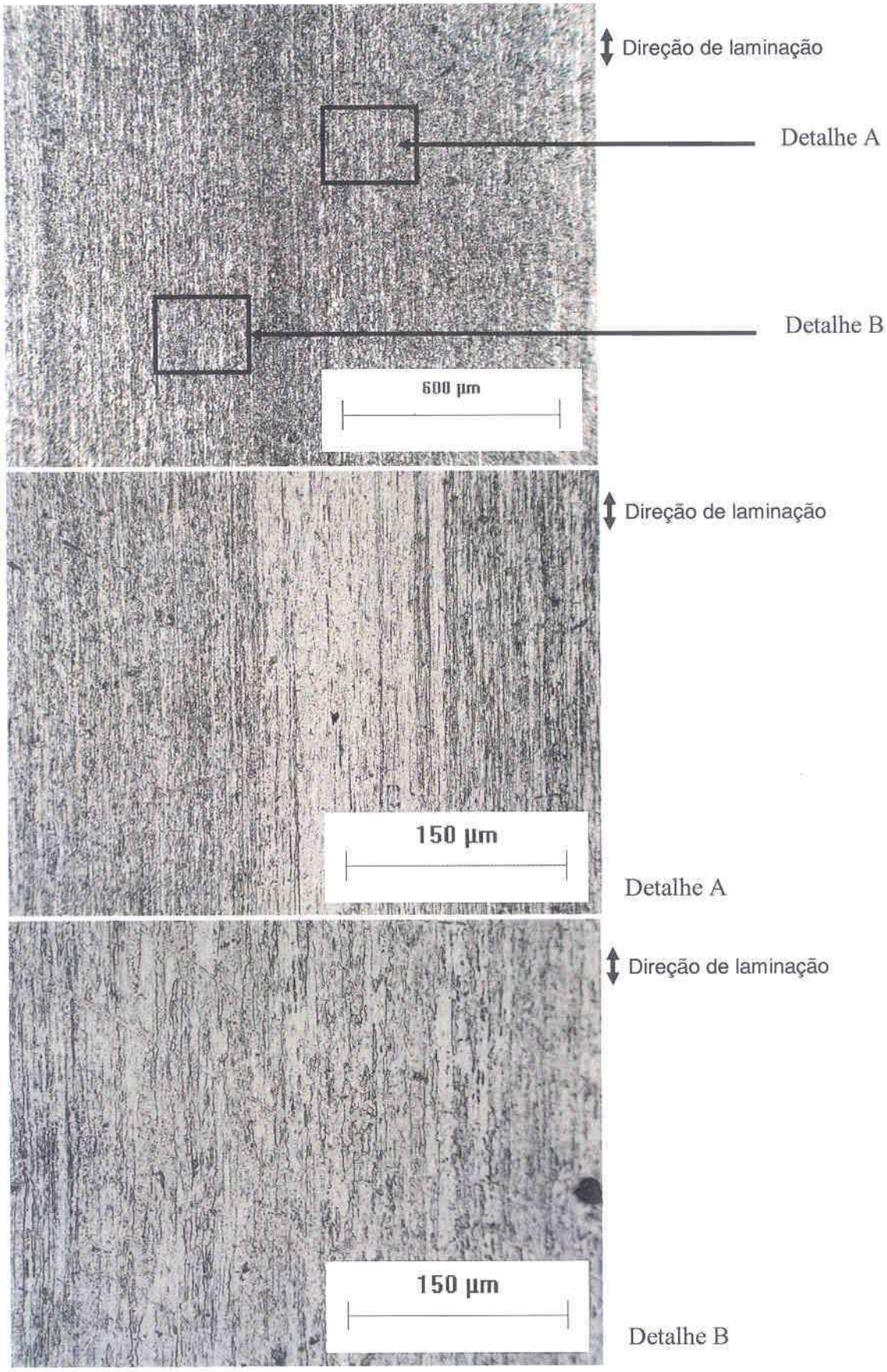


FIGURA 6.8 – Microestrutura na seção longitudinal da amostra recozida na condição de aquecimento em DEL com BI.

6.6 AQUECIMENTO EM DESCARGA ELÉTRICA LINEAR SEM BOMBARDEAMENTO IÔNICO (DEL SEM BI)

Na Figura 6.9 é apresentada à evolução dos parâmetros e variáveis de tratamento da DEL sem BI da amostra. Neste caso, a temperatura de 900°C foi conseguida utilizando-se como variáveis de processo, corrente no cátodo central (Icc) de 189 mA, tempo de pulso ligado (t_{ON}) de 62 ms e tensão de pico (Vpico) de 548 V.

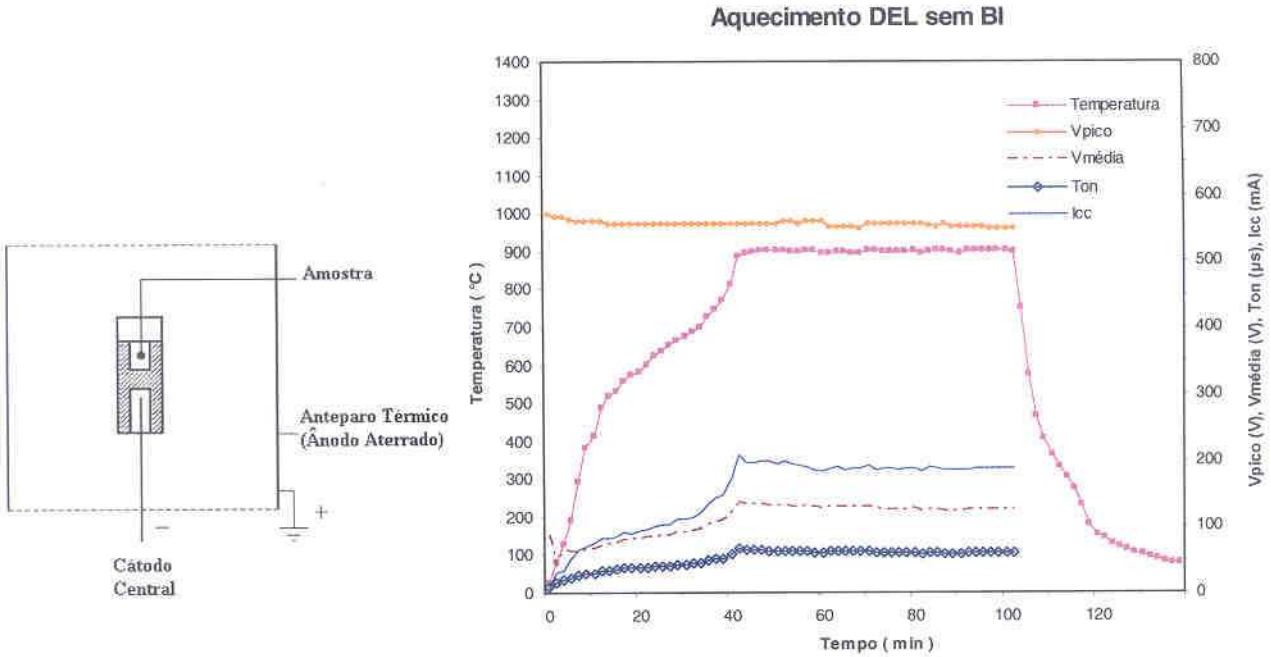


FIGURA 6.9 – Representação esquemática e evolução dos parâmetros da descarga elétrica, para a condição de aquecimento em DEL sem BI.

Deve-se ressaltar que para esta condição de aquecimento a amostra de 5 mm não é submetido ao efeito de bombardeamento iônico, sendo aquecido apenas pelo efeito da condução térmica.

Na Figura 6.10 tem-se representada a caracterização da microestrutura obtida para esta condição de aquecimento. Os resultados apresentados nessa figura, para a amostra de nióbio recozida na condição de aquecimento em DEL sem BI, indicam a ocorrência de uma microestrutura heterogênea, muito semelhante àquela verificada para a condição de

aquecimento em DECO sem BI. Assim pode-se notar a presença de duas regiões distintas na microestrutura, região na qual a recristalização se apresenta iniciada, porém com a presença do alinhamento da textura do material encruado inicial (Figura 6.10 - Detalhe A) e região na qual o processo de recristalização praticamente não se iniciou (Figura 6.10 - Detalhe B), continuando evidentes as bandas de deformação alinhadas no sentido de laminação em algumas regiões, indicando que o material mantém-se parcialmente encruado. As diferenças microestruturais ao longo da seção das amostras, conforme já visto, são provavelmente decorrentes de heterogeneidades de deformação presentes nas amostras.

O valor médio de microdureza obtido para esta condição de aquecimento foi de 119 $HV_{0,2}$. Esse valor se comparado com o valor do material na condição inicial (encruado) de 127 $HV_{0,2}$ e com o valor do material recozido da literatura 80 HV, confirma a tendência observada na Figura 6.10 de que houve recristalização parcial e também heterogeneidade microestrutural.

Além disso, o grau de amolecimento apresentado para a presente condição de aquecimento foi de 20% evidenciando que as amostras assim processadas tiveram recuperação em níveis similares à DEL com BI. Este resultado é importante, pois evidencia que para uma descarga linear, nas condições estudadas, o efeito de bombardeamento iônico é praticamente desprezível no processo de recozimento.

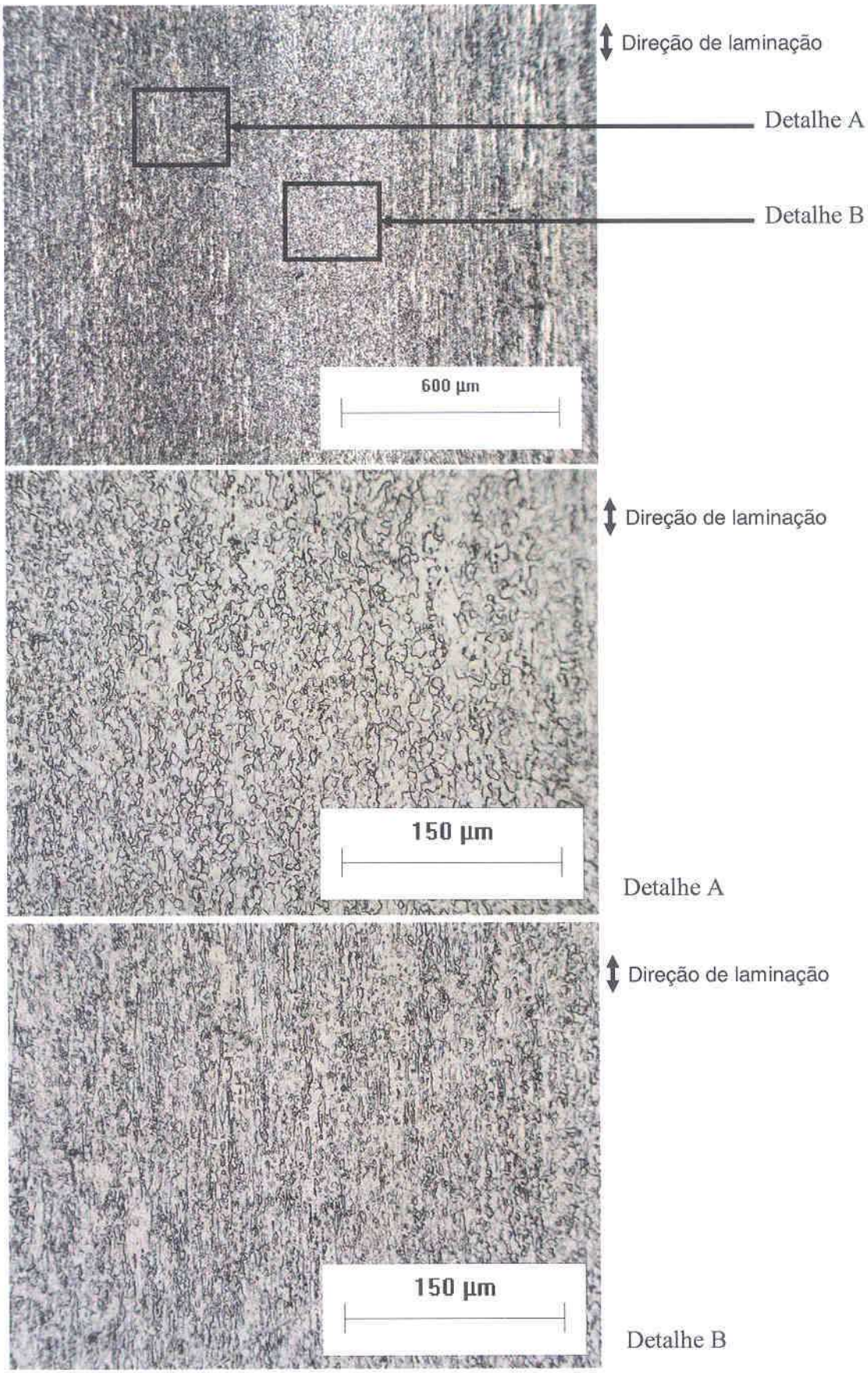


FIGURA 6.10 – Microestrutura na seção longitudinal da amostra recozida na condição de aquecimento em DEL sem BI.

6.7 AQUECIMENTO CONVENCIONAL EM FORNO A PLASMA

A amostra 10 mm de diâmetro, processada na condição de aquecimento convencional em forno a plasma foi recozida a 900°C, durante 60 minutos, tendo sido adotado um espaço radial entre-cátodos (a) de 1,5 mm, pressão de 9 Torr e cátodo externo (CE) de aço ABNT 310. A atmosfera consistiu de um fluxo de 5 cm^3/s, utilizando-se uma mistura gasosa de 80% de Ar e 20% de H_2, de acordo com procedimento detalhado no capítulo 5. Nesta condição, o aquecimento é similar ao verificado em um forno convencional.

Na Figura 6.11 é apresentada à evolução dos parâmetros e variáveis de tratamento da condição de aquecimento convencional em forno a plasma. Neste caso, a temperatura de 900°C foi conseguida utilizando-se como variáveis de processo, corrente no eletrodo central (Icc) de 734 mA, tempo de pulso ligado (t_{ON}) de 86 ms e tensão de pico (Vpico) de 647 V, de acordo com a Tabela 6.2.

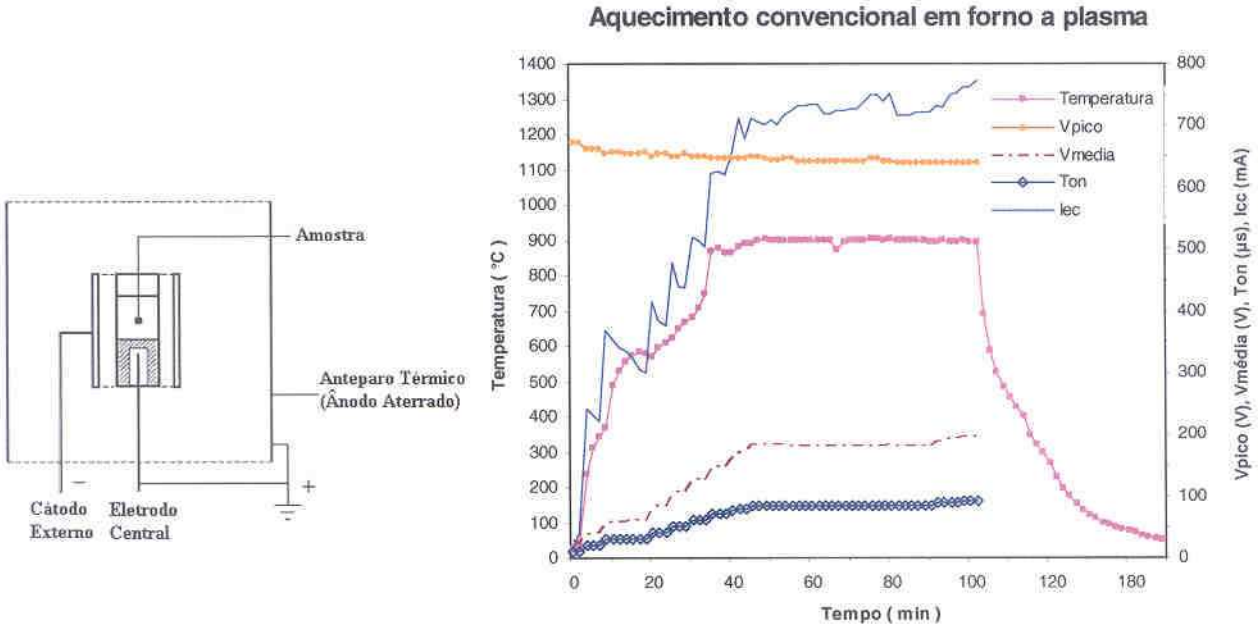


FIGURA 6.11 – Representação esquemática e evolução dos parâmetros da descarga elétrica, para a condição de aquecimento convencional em forno a plasma.

Na Figura 6.12 tem-se representada a caracterização da microestrutura obtida por microscópio ótico com aumento de 50x. Os resultados apresentados na Figura 6.12, para a

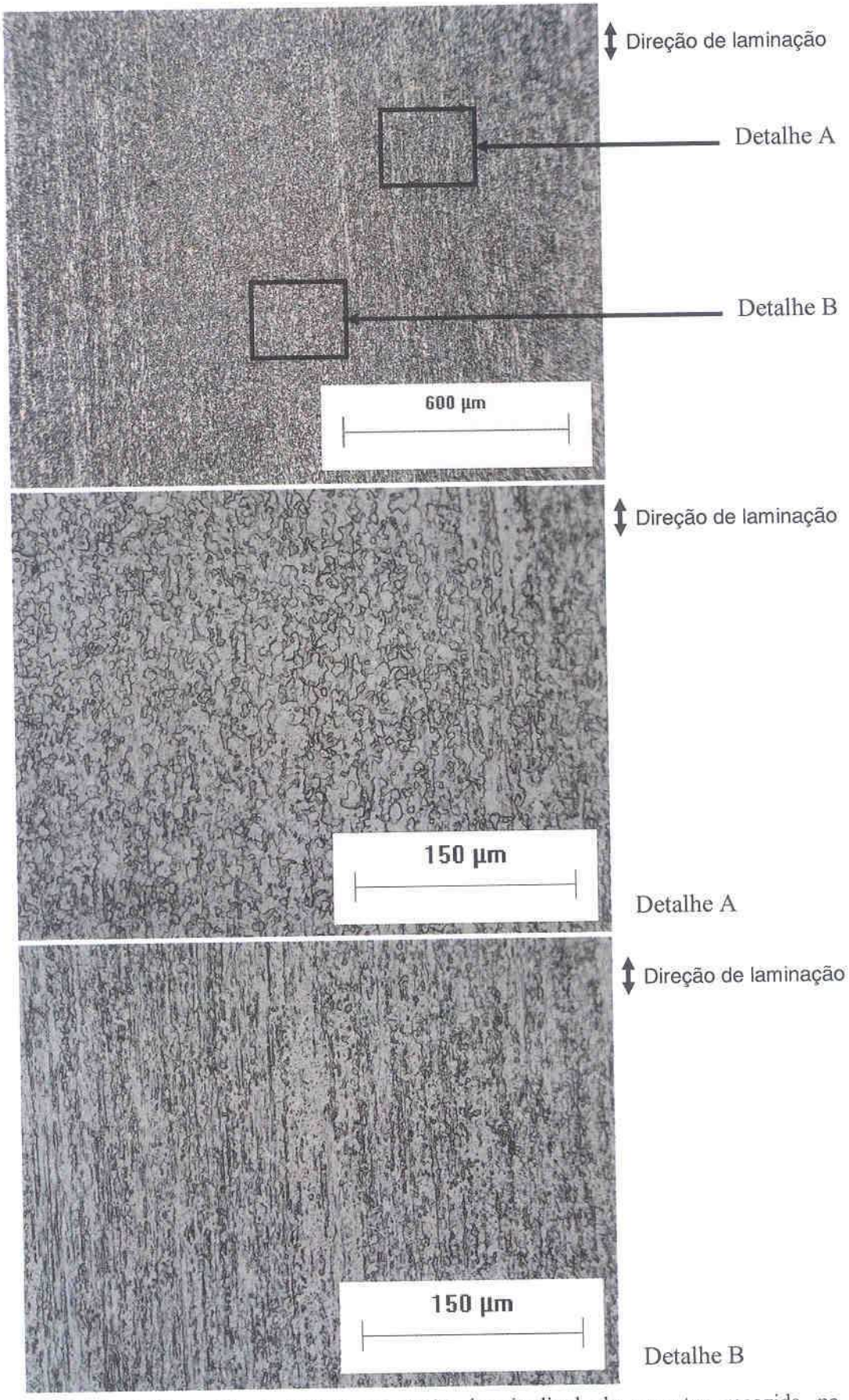


FIGURA 6.12 – Microestrutura na seção longitudinal da amostra recozida na condição de aquecimento convencional em forno a plasma.

amostra de nióbio recozida na condição de aquecimento convencional em forno a plasma, indicam também a ocorrência de uma microestrutura muito semelhante àquela verificada para a condição de aquecimento em DECO sem BI e DEL sem BI.

Os resultados obtidos a partir da observação da microestrutura evidenciam que o processo de recozimento ocorreu de forma heterogênea na amostra, pois de acordo com o detalhamento da microestrutura para maior aumento, pode-se notar regiões tipicamente distintas, onde a recristalização apresenta-se razoavelmente iniciada porém com a manutenção de uma textura de alinhamento (Detalhe A) e onde a evolução do processo de recristalização praticamente não se iniciou (Detalhe B). Neste último caso, as bandas de deformação alinhadas no sentido de laminação continuam evidentes em algumas regiões, ou seja, praticamente inalteradas, indicando que o material mantém-se parcialmente encruado. A explicação para este fato já apresentado anteriormente é também baseado no papel da deformação heterogênea na nucleação, pois conforme visto, heterogeneidades na deformação são caracterizadas pela presença de regiões que contêm quantidades diferentes de defeitos cristalinos por volume, no material encruado, o que resultaria num comportamento não-homogêneo em termos de recristalização do material, caracterizando a obtenção de uma grande heterogeneidade microestrutural ao longo das seções da amostra, conforme constatado.

O valor médio de microdureza obtido para esta condição de aquecimento foi de 100 $HV_{0,2}$. Esses valores se comparado com os valores do material na condição inicial (encruado) de 127 $HV_{0,2}$ e com os valores do material recozido da literatura de 80 HV, confirmam a tendência observada na Figura 6.12 de que houve recristalização parcial e de heterogeneidade microestrutural.

Em termos de grau de amolecimento apresentado para a presente condição de aquecimento foi de 45% evidenciando que as amostras assim processadas tiveram recuperação em níveis similares a DECO sem BI. Este resultado é importante, pois evidencia

a importância da taxa de aquecimento do material, visto que para a presente condição as amostras ficaram por cerca de 10 minutos num patamar acima de 800°C, promovendo assim grande influência na cinética de recristalização.

6.8 ESTUDO COMPARATIVO DA EVOLUÇÃO DOS MECANISMOS DE BOMBARDEAMENTO IÔNICO PARA A DESCARGA ELÉTRICA LINEAR E DE CÁTODO OCO

O fato de não ter havido recristalização total nas amostras processadas em descarga elétrica linear provavelmente deve-se a maior intensidade de energia de bombardeamento iônico na descarga de cátodo oco, pode-se esperar que a produção de vazios junto à superfície, acima da concentração de equilíbrio térmico de vazios, predita pela Equação (4.2) (apresentada no Capítulo 4.4) é muito maior para as amostras processadas para essa última condição. Assim, poder-se-ia esperar um gradiente de concentração de vazios (ΔCV) entre a superfície ($CV_{Superfície}$) e o núcleo ($CV_{Núcleo}$) muito maior para as amostras processadas em descarga elétrica de cátodo oco. No referido caso, a concentração de vazios junto ao núcleo seria sempre ligeiramente superior à concentração de equilíbrio térmico de vazios ($CV_{Equil.Térm.}$) e a concentração de vazios junto à superfície da amostra seria resultante da soma da concentração de equilíbrio térmico de vazios ($CV_{Equil.Térm.}$) e da concentração adicional de vazios, a qual é decorrente da produção destes devido ao bombardeamento iônico ($CV_{Bomb.Ion.}$), de acordo com o ilustrado na Figura 6.13. Esta hipótese, bastante plausível, é suportada pelos estudos de Brokman [53], conforme apresentado no item 4.4.1. Em decorrência do acima exposto, poder-se-ia esperar, portanto, o aumento do fluxo de vazios da superfície para o núcleo da amostra, no sentido de minimizar o gradiente de vazios, processo

este espontâneo em decorrência da diminuição da energia livre associada a este evento, intensificando deste modo o processo de difusão atômica em toda a amostra. Por fim, como o efeito de bombardeamento iônico é significativamente menor para uma amostra processada em descarga linear, a produção adicional de vazios é menor e, no mesmo sentido, o referido gradiente de vazios entre a superfície exposta a esta descarga e o respectivo núcleo.

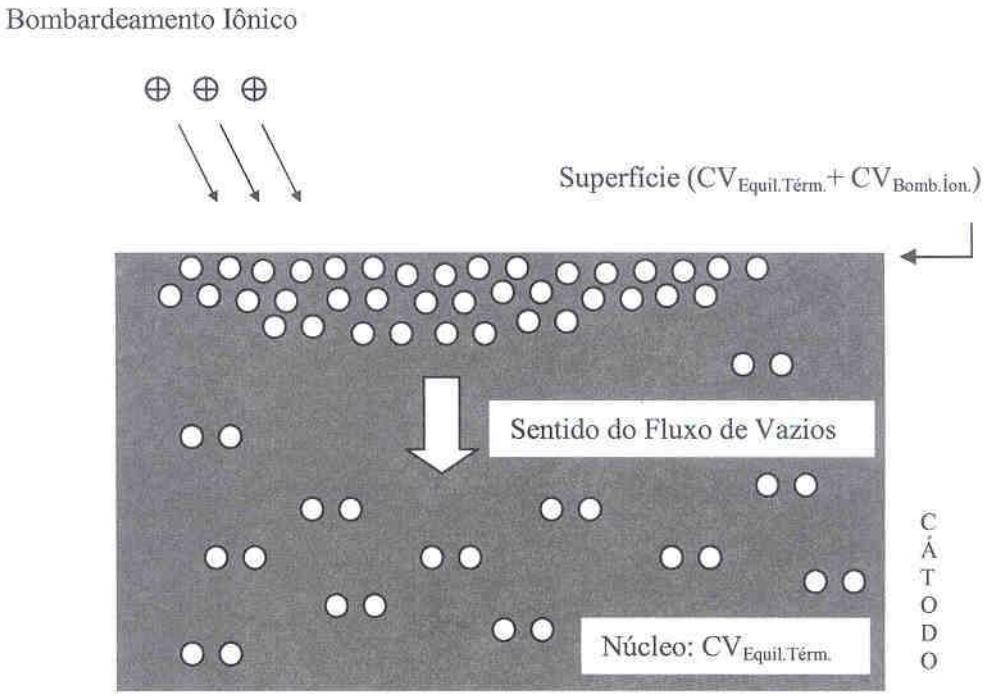


FIGURA 6.13 - Representação esquemática da produção de vazios pelo efeito de bombardeamento iônico junto a superfície de uma amostra exposta a uma descarga elétrica, resultando na formação de um gradiente de concentração de vazios entre o núcleo e a superfície da amostra e o conseqüente fluxo de vazios para o interior da amostra.

Como o principal mecanismo de transporte de matéria no processo de recristalização de um metal puro envolve o mecanismo de difusão por vazios, poder-se-ia, também, esperar a ativação do processo de difusão junto às amostras expostas ao intenso bombardeamento iônico, típico da descarga elétrica de cátodo oco, o que justificaria inclusive o crescimento de grão bastante significativo das amostras de nióbio.

6.9 ESTUDO COMPARATIVO DA EVOLUÇÃO DOS PARÂMETROS DE DESCARGA ELÉTRICA PARA AS DIFERENTES CONDIÇÕES DE AQUECIMENTO

Conforme já visto, as condições de aquecimento apresentadas na Tabela 6.2 indicam, de um modo geral, uma excelente repetibilidade de processamento para cada uma das diferentes configurações estudadas. O mesmo pode ser dito considerando-se as quatro condições que utilizam o plasma como meio de aquecimento direto dos cátodos nos quais as amostras são tratadas, ou seja: DECO com e sem BI e DEL com e sem BI. Neste sentido, uma variável extremamente importante e diretamente relacionada com o processo de aquecimento do cátodo é a corrente elétrica. Segundo Brunatto [45] a temperatura das amostras aquecidas em função da energia transferida pelas espécies em colisão na superfície do cátodo é proporcional à densidade de corrente elétrica, a qual é expressa pela relação de unidade de corrente elétrica por unidade de área efetivamente exposta ao plasma. Os resultados apresentados na Tabela 6.1 indicam haver uma boa concordância para os valores médios de corrente elétrica medidos para as três condições de aquecimento estudadas, as quais foram de 179 mA para a condição de aquecimento em DECO com BI, 188 mA para DEL com BI e de 189 mA para DEL sem BI. Também se obtiveram valores muito semelhantes para as demais variáveis e parâmetros elétricos para essas três condições de aquecimento aqui comparadas. Para estas três condições de aquecimento, foram verificadas variações da ordem de apenas 5% para a corrente elétrica e diferenças inferiores a 2% para os valores de tempo de pulso ligado (t_{ON}) e tensão de pico (Vpico), de acordo com os resultados apresentados na Tabela 6.1.

Merece destaque à comparação dos resultados para as configurações de aquecimento em DECO com e sem BI, pois se verificou uma diferença significativa nos valores médios das variáveis e dos parâmetros da descarga. Provavelmente essa diferença se deve a concepção do

projeto do cátodo central (Figuras 5.2a e 5.2b), pois para a configuração de aquecimento em DECO com BI, a amostra de 10 mm de diâmetro é apenas apoiada no suporte, apresentando com isso uma interface de contato entre ambos, a qual atua como um isolador térmico, associada à característica refratária do material utilizado, no caso, o nióbio. Deve-se enfatizar que esta interface atua também como isolante elétrico, tornando necessária a transferência de uma maior energia do plasma para manter a temperatura do conjunto como um todo, o que é conseguido aumentando-se o valor do tempo de pulso ligado (t_{ON}) e conseqüentemente o valor da corrente elétrica (I_{cc}). Já na configuração de aquecimento em DECO sem BI, a amostra de 5 mm de diâmetro é totalmente envolvida pelo suporte, não apresentando esta interface. Pode-se evidenciar assim, que o conjunto amostra/suporte para a configuração de aquecimento em DECO sem BI apresenta um arranjo geométrico mais favorável para o aquecimento da amostra o que está diretamente relacionado com o seu total confinamento dentro do suporte.

Esta diferença também pode estar relacionada às características intrínsecas da descarga elétrica de cátodo oco, visto que apresenta um grau de ionização mais elevado e, portanto resultando em um efeito de bombardeamento iônico muito mais intenso. Um estudo de Timanyuk e Tkachenko [8], realizado em uma descarga elétrica anular, apresenta o resultado de que o efeito de bombardeamento iônico é mais intenso no cátodo central do que no cátodo externo. Este resultado é explicado em termos da espessura da bainha catódica, também chamada de espaço escuro, tendo sido verificado que a espessura da bainha no cátodo central é menor que a verificada para a superfície interna do cátodo externo. Conseqüentemente, uma menor quantidade de colisões entre os íons e as espécies neutras tende a ocorrer na bainha do cátodo central, tendo por resultado uma energia cinética mais elevada tanto dos íons como das demais espécies que alcançam sua superfície, resultando assim numa eficiência mais elevada em termos de aquecimento. Esta eficiência de aquecimento pode facilmente ser verificada

quando os valores da pressão do gás usado em uma DECO e em uma DEL são confrontados. Nos resultados apresentados na Tabela 6.1, pode-se verificar que uma eficiência de aquecimento semelhante foi conseguida para a condição de aquecimento em DECO utilizando-se um valor de pressão três vezes menor do que o utilizado na descarga linear. Por sua vez, quanto menor a pressão de gás, menor é a sua densidade, tendo por resultado um livre caminho médio mais elevado [2], o que resulta em uma maior energia transmitida à amostra, quando do seu bombardeamento iônico. Todos estes aspectos confirmam a maior eficiência da DECO em termos de aquecimento dos cátodos. Além disso, ajudam a fundamentar o porque das amostras recozidas em DECO com BI terem apresentado recristalização total.

Resta, por fim, discutir se a temperatura real das amostras processadas, para as quatro configurações onde o aquecimento é assistido por plasma, corresponderia à temperatura de 900°C especificada para o processamento. Neste sentido, um estudo experimental [45] de determinação da distribuição de temperaturas ao longo de um cátodo central, em uma descarga elétrica de cátodo oco, utilizando 4 termopares, evidenciou que a temperatura tende a aumentar, da base para o topo da amostra em cerca de 25°C. Esse resultado estaria provavelmente associado ao fato de que o cátodo central e, portanto, a amostra, tenderia a perder calor através da base do suporte, por meio de condução térmica. Assim, poder-se-ia prever uma região de temperatura mais baixa, junto à base da amostra visto que junto ao topo da amostra, a mesma está em contato direto com o plasma, não tendo por onde perder calor pelo processo de condutibilidade térmica. Fica assim evidenciado, que, na pior das hipóteses, a temperatura das amostras processadas, no mínimo são iguais à temperatura medida pelo termopar.

Por outro lado, um resultado importante da experiência em descarga elétrica linear clássica de Davis e de Wanderslice [2], diz que o efeito da pressão de gás na descarga linear

na distribuição de energia dos íons que bombardeiam o cátodo é pequeno, se a tensão da descarga for mantida constante. Este é um resultado do produto pressão-espessura do espaço escuro que é razoavelmente constante para uma descarga de corrente contínua, de modo que o número médio de colisões do íon ao atravessar esta distância é razoavelmente constante. Um outro resultado importante [2] é aquele que aumenta a tensão no alvo, à pressão constante, devido à diminuição da espessura da bainha catódica, de modo que uma proporção relativamente maior de íons de elevada energia alcança o cátodo. Observe na Tabela 6.1 que a tensão aplicada na configuração de aquecimento de DECO com BI foi ligeiramente menor do que a configuração de aquecimento de DECO sem BI. Todas estas suposições aliadas às características do projeto do cátodo central em ambas as configurações (Figuras 5.3a e 5.3b) explicam a diferença nos parâmetros da descarga elétrica no processo de aquecimento. Finalmente, em ambas as configurações que foram utilizadas na descarga elétrica linear (Figuras 5.3c e 5.3d), os parâmetros da descarga foram razoavelmente idênticos indicando claramente que o aquecimento, sendo uma função do projeto do cátodo central, é pouco sensível às características da descarga elétrica linear, devido à menor taxa de ionização e à menor energia de bombardeamento iônico. A título de ilustração na Figura 6.13.

Na Figura 6.14 são apresentadas, para fins de comparação, as micrografias obtidas para as amostras de nióbio processadas em DECO com BI (Figura 6.14a), em DECO sem BI (Figura 6.14b), em DEL com BI (Figura 6.14c), em DEL sem BI (Figura 6.14d), e aquecimento convencional em forno a plasma (Figura 6.14e). A Figura 6.14(f) apresenta uma microestrutura típica da amostra de nióbio na condição encruada.

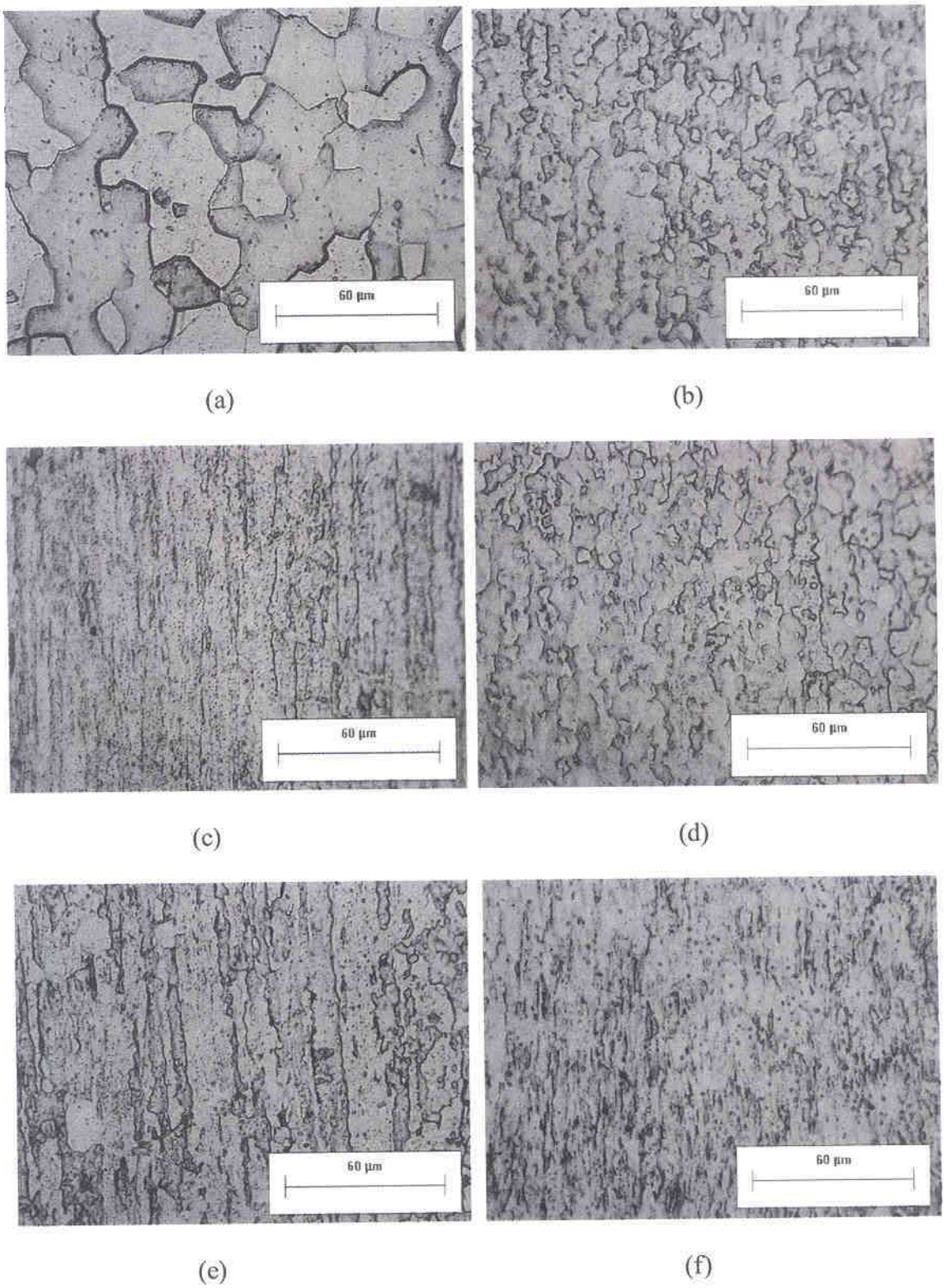


FIGURA 6.14 – Caracterização da microestrutura através de microscopia ótica com aumento de 500X para as condições: a) descarga de cátodo oco com bombardeamento iônico; b) descarga de cátodo oco sem bombardeamento iônico; c) descarga linear com bombardeamento iônico; d) descarga linear sem bombardeamento iônico; e) aquecimento convencional usando um forno a plasma e; f) microestrutura encruada.

6.10 EVOLUÇÃO DA TAXA DE RECRISTALIZAÇÃO PARA AS AMOSTRAS PARCIALMENTE RECRISTALIZADAS

Os estágios adiantados de recristalização podem ser investigados em detalhe quando o recozimento é executado em temperaturas moderadas (intermediárias) [1], como a temperatura de recozimento utilizada para o nióbio de 900°C, qual foi adotada para o presente trabalho. Os primeiros grãos que sofrem recristalização nessas temperaturas crescem e podem ser visualizados, facilitando assim a identificação de locais preferenciais de nucleação. Se o recozimento de recristalização for executado em temperaturas muito mais altas, esta informação não poderá ser extraída de uma maneira coerente nas observações metalográficas. Com isso, a microestrutura das regiões recuperadas e recristalizadas parcialmente merecem uma atenção especial.

A heterogeneidade em termos da microestrutura recristalizada presente em materiais que não obtiveram completa recristalização também foi observada para três condições distintas de aquecimento, a saber: DECO sem BI, DEL sem BI, e aquecimento convencional em forno plasma (Figuras 6.14b, d ,e). Merece destaque o fato de que estas três condições de aquecimento apresentam em comum a ausência efetiva de bombardeamento iônico, levando à obtenção de resultados bastante similares em termos de evolução do processo de recristalização das amostras de nióbio encruadas. A exceção ocorreu para a condição de aquecimento convencional em forno a plasma a qual apresentou maior grau de amolecimento e microestrutura similar à DECO sem BI. Este fato deve-se a permanência das amostras durante 10 minutos num patamar acima de 800 °C, a qual provavelmente é responsável por ter acrescentado papel da recuperação das amostras assim tratadas. Este resultado permite evidenciar a importância do efeito do bombardeamento iônico nas transformações

termicamente ativadas, conforme evidenciado para as amostras aquecidas em DECO com BI (Figura 6.2a).

Este resultado, é similar aos resultados apresentados em trabalho recente, o qual estuda detalhadamente a evolução da recristalização em uma amostra bicristalina de nióbio de alta pureza, para temperaturas de 800 e 900 °C durante 1 hora de recozimento [21]. Fica a sugestão, como tema para trabalhos futuros, o desenvolvimento de um estudo visando o melhor entendimento de tais efeitos, no qual se pode estudar a evolução da recristalização para diferentes patamares de temperatura ao longo do tempo, visando o mapeamento do grau de recristalização do material.

6.11 DETERMINAÇÃO DA MICRODUREZA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS

Na Tabela 6.2 são apresentados os valores médios de dureza para cada amostra.

TABELA 6.2 – Valores médios e desvios padrões amostrais de microdureza para cada amostra.

Condição de aquecimento	Dureza Média	
Dureza estimada para o Nb recozido	80	
Amostra sem tratamento (encruada)	127	±3
DECO com bombardeamento	79	±7
DECO sem bombardeamento	105	±2
DEL com bombardeamento	117	±6
DEL sem bombardeamento	118	±5
Aquecimento convencional em forno a plasma	100	±6

Verifica-se através da análise das medidas de microdureza que as amostras processadas na configuração de DECO com BI apresentam valor de dureza idêntico ao referenciado na literatura para o nióbio totalmente recozido e nos estudos de Siciliano [20,

43]. Assim essa característica confirma os resultados da análise anterior da microestrutura evidenciando que as amostras processadas na configuração de DECO com BI foram totalmente recozidas, apresentando, por fim significativo crescimento de grão.

Os resultados de análise da microestrutura para as amostras tratadas com a configuração de aquecimento em DECO sem BI, DEL com e sem BI e aquecimento convencional em forno a plasma, as quais evidenciaram recristalização parcial, são também confirmados quantitativamente a partir das medições de microdureza, apresentando valores intermediários entre os valores de microdureza do nióbio totalmente recozido e da amostra encruada original.

Na Tabela 6.3 são apresentados os valores médios calculados a partir da Equação 3.8 para o grau de amolecimento das amostras.

TABELA 6.3 – Valores médios do grau de amolecimento para cada amostra recuperada.

Condição de aquecimento	Grau de Amolecimento
DECO com bombardeamento iônico	100%
DECO sem bombardeamento iônico	47%
DEL com bombardeamento iônico	23%
DEL sem bombardeamento iônico	20%
Aquecimento convencional em forno a plasma	45%

Verifica-se através do grau de amolecimento das amostras que para a configuração de aquecimento em DECO sem BI, DEL com e sem BI e Aquecimento convencional em forno a plasma se evidencia a recuperação parcial decorrente do amolecimento das amostras. Entretanto para as amostras da configuração de aquecimento DECO com BI se evidencia a recuperação total decorrente da completa recristalização do material da amostra.

7 CONCLUSÕES

Conclui-se que as transformações metalúrgicas termicamente ativadas, as quais ocorrem através de difusão atômica, casos típicos dos processos de recristalização e de crescimento de grão, são fortemente dependentes do efeito do bombardeamento iônico.

Evidencia-se que a utilização de descarga elétrica de cátodo oco no processo de recozimento pode ser empregada como um meio de se otimizar o processo de evolução da microestrutura do material, adequando-se os parâmetros da descarga elétrica. Além disso, esta forma de aquecimento pode ser explorada também no sentido de se diminuir não somente o tempo efetivo, como também a temperatura de tratamento, possibilitando-se assim o desenvolvimento de um processo alternativo altamente eficaz para a prática de recozimento de metais e ligas.

As principais conclusões relacionadas a cada um dos meios de aquecimento estudados podem ser agrupadas da seguinte forma:

i) Aquecimento em Descarga Elétrica de Cátodo Oco com Bombardeamento Iônico

- O mecanismo de bombardeamento iônico na configuração de aquecimento em DECO exerce grande influência na cinética de recristalização de amostras de nióbio deformadas a frio;
- A configuração de aquecimento em DECO com BI promoveu a recuperação total da microestrutura, a completa recristalização da amostra, bem como um significativo crescimento de grão do material. Merece destaque que isso foi evidenciado utilizando-se uma temperatura 100 °C inferior àquela usada para a obtenção de um efeito similar

quando do recozimento de amostras de nióbio pelo processo convencional, referenciado em trabalhos anteriores;

- Esta configuração apresenta alta eficiência no processo de recozimento do nióbio em comparação com o recozimento de modo convencional e demais configurações de aquecimento aqui estudadas.

ii) Aquecimento em Descarga Elétrica de Cátodo Oco sem Bombardeamento Iônico

- A ausência do bombardeamento iônico para a configuração de aquecimento em DECO apresentou menor influência na cinética de recristalização do material com relação à amostra processada pela configuração de aquecimento em DECO com BI;
- Esta condição resulta na obtenção de amostras apresentando grande heterogeneidade microestrutural, recristalização parcial e um elevado grau de recuperação;

iii) Aquecimento em Descarga Elétrica Linear com Bombardeamento Iônico

- O efeito do bombardeamento iônico para a condição de aquecimento em DEL não apresentou influência na cinética de recristalização, devido à menor energia transferida à amostra quando das colisões das espécies do plasma com a superfície das amostras, neste tipo de descarga elétrica;
- O processo de recristalização apenas teve início, sendo que a estrutura deformada das amostras praticamente foi mantida inalterada, observando-se apenas uma pequena recuperação do material, para a presente condição.

iv) Aquecimento em Descarga Elétrica Linear sem Bombardeamento Iônico

- A ausência do bombardeamento iônico para esta configuração de aquecimento não apresentou as mesmas características metalográficas do material da configuração de

aquecimento em DEL com BI, ou seja, para a presente condição o processo de recristalização praticamente não se iniciou, apresentando apenas uma pequena taxa de recristalização parcial, bem como recuperação do material da amostra, para níveis similares aos verificados para a condição em DEL com BI.

v) Aquecimento Convencional usando um Forno a Plasma

- Foi observado uma importante influência da etapa de aquecimento sobre a cinética de recristalização do material, decorrente de variações significativas no controle do aquecimento, quando da comparação com as demais condições estudadas. Neste caso, foi observado um elevado grau de amolecimento, indicando no mesmo sentido, um elevado grau de recuperação do material, para valores similares aos obtidos para a configuração em DECO sem BI. Foi verificado, por fim, a recristalização parcial do material. Fica como sugestão, o aperfeiçoamento da técnica de controle de aquecimento para esta condição de estudo;

8 PROPOSIÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo do recozimento em descarga elétrica para outros materiais;

- Estudo da evolução do material associando de forma simultânea o tratamento de recozimento com o tratamento superficial pela introdução de gases reativos, tais como CH_4 para o tratamento de cementação e N_2 para o tratamento de nitretação;

- Estudo da evolução do recozimento para diferentes tempos de processamento, procurando-se quantificar através do tempo de processamento os ganhos relativos ao incremento dos mecanismos de difusão evidenciados através do efeito do bombardeamento iônico, quando do aquecimento da amostra em cátodo oco;

- Estudo da influência de diferentes taxas de aquecimento na evolução do processo de recozimento para o material estudado;

- Estudo da evolução do recozimento do material em função da variação de parâmetros elétricos da descarga para cada condição distinta de aquecimento;

- Adequação do arranjo experimental da descarga elétrica em cátodo oco para um arranjo industrial;

- Estudo da taxa de nucleação e da taxa de crescimento de grão em condição isotérmica no processamento a plasma; e

- Modelamento matemático da distribuição de temperaturas ao longo do cátodo para as diferentes geometrias estudadas com a respectiva otimização das técnicas de controle de temperatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Rios, P. R., Siciliano Jr., F., Sandim, H. Z., Plaut, R. L. and Padilha, A. F.: Nucleation and Growth During Recrystallization. **Materials Research**, v. 8, n. 3, p. 225-238, 2005.

[2] Chapman, B.: **Glow Discharge Processes**. New York, USA, Jonh Wiley & Sons, p. 406, 1980.

[3] Batista, V. J., Binder, R., Klein, A. N. and Muzart, J. L. R.: Sintering iron using an abnormal glow discharge. **The International Journal of Powder Metallurgy**, v. 34, n. 8, p. 55-62, 1998.

[4] Brunatto, S. F.: Nitretação por Plasma de Ferro Sinterizado. **Dissertação de Mestrado**, UFSC, Florianópolis, 1993.

[5] Shohet, J. L.: Plasma Aided – Manufacturing. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 19, n. 5, p. 725-733, 1991.

[6] Hirvonen, J. P., et alli.: A Barometer of Plasma- and Ion- Assisted Methods of Surface Modification. **Surface and Coatings Technology**, v. 84, p. 600-604, 1996.

[7] Muzart, J. L. R., Batista, V. J., Franco, C. V. and Klein, A. N.: **Proceedings of Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials**, MPIF, v. 3, p. 77-84, 1997.

[8] Timanyuk, V. A., Tkachenko, V. M.: Study of a Glow Discharge in an Annular Cathode Cavity. **Sov. Phys. Tech. Phys.**, v. 34, n. 7, p. 832-834, 1989.

[9] Terakado K., et alli.: Simultaneous Plasma Treatement for Carburising and Carbonitriding using Hollow Cathode Discharge. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, p. 401-405, 1996.

[10] Benda M., Vlcek J., Cibulka V. and Musil J.: **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v.15, n. 5, p. 2636-2643, 1997.

[11] Koch, H., Friedrich, L. J. et alli: **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 9, n. 4, p. 2374-2377, 1991.

[12] v. Engel, A.: Ionized Gases, 2nd ed., **American Institute of Physics**, New York, USA, p. 325, 1965 (ed.1994).

[13] Brunatto, S. F., Kühn, I. and Muzart, J. L. R.: Influence of the Radial Spacing Between Cathodes on the Surface Composition of Iron Samples Sintered by Hollow Cathode Electric Discharge. **Materials Research**, v. 4, n. 4, p. 245-250, 2001.

[14] Brunatto, S.F., Klein, A.N., Arroyo, I.K., Muzart, J.L.R., Sintering iron using a hollow cathode discharge, **Materials Science And Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure And Processing**, v. 343, p. 163-169, 2003.

[15] Brunatto, S. F., Kühn, I. and Muzart, J. L. R.: Surface modification of iron sintered in hollow cathode discharge using an external stainless steel cathode. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, p. 2198-2203, 2005.

[16] Brunatto, S. F., Kühn, I. and Muzart, J. L. R. . Influence of the Gas Mixture Flow on The Processing Parameters of Hollow Cathode Discharge Iron Sintering (in review). **Surface and Coatings Technology**, 2005.

[17] Conrad, H.: Influence of an electric or magnetic field on the liquid—solid transformation in materials and on the microstructure of the solid. **Materials Science and Engineering A**, v. 287, p. 205-212, 2000.

[18] Conrad, H.: Effects of electric current on solid state phase transformations in metals. **Materials Science and Engineering A**, v. 287, p. 227-237, 2000.

[19] Liu, W., Wu, T. K., Godfrey, A., Liu, Q.: Effect of electric field treatment on recrystallization of copper single crystal. **Scripta Materialia**, v. 52, p. 495-499, 2005.

[20] Siciliano Jr., F.: Estudo comparativo entre a recristalização do nióbio puro e da liga Nb-1%Zr. **Dissertação de mestrado**, USP, São Paulo, 1993.

[21] Sandim, H. R. Z., Lins, J. F. C., Pinto, A. L., Padilha, A. F.: Recrystallization behavior of a cold-rolled niobium bicrystal. **Materials Science and Engineering A**; v. 354(1-2), p. 217-228, 2003.

[22] Barzilai, S., Frage, N., Raveh, A.: Niobium layers on graphite: Growth parameters and thermal annealing effects. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 4646-4653, 2006.

[23] Barzilai S., Frage N., Raveh, A.: Annealing of niobium coatings deposited on graphite. **Vacuum**, v. 79, n. 3-4, p. 171-177, 2005.

[24] ASM International Handbook Committee, **ASM Handbook**, 10th ed, v. 2-4, 1990.

[25] Hebda, J., Chang, W: Niobium alloys and high temperature applications. In: Proceedings of the International Symposium Niobium 2001, **Niobium Science and Technology**, Orlando, Florida, USA, 2001, p. 243-259, 2002.

[26] Krauth, H: Fabrication and application of NbTi and Nb3Sn superconductors. In: Proceedings of the International Symposium Niobium 2001, **Niobium Science and Technology**, Orlando, Florida, USA, 2001, p. 207-219, 2002.

[27] Graham, R. A., Sutherlin, R. C., Chang, W: Niobium and niobium alloys in corrosive applications. In: Proceedings of the International Symposium Niobium 2001, **Niobium Science and Technology**, Orlando, Florida, USA, 2001, p. 337-355, 2002.

[28] Menon, E. S. K., Mendiratta, M. G., Dimiduk, D. M.: Oxidation behavior of complex niobium based alloys. In: Proceedings of the International Symposium Niobium 2001, **Niobium Science and Technology**, Orlando, Florida, USA, 2001, p. 121-145, 2002.

[29] Wilkinson, W. D.: **Fabrication of Refractory Metals**, New York - London – Paris, Gordon and Breach Science Publishers, Inc., p. 168-195, 1970.

[30] Callister Jr., W. D.: **Materials Science and Engineering: An Introduction**, 5th ed, 2000.

[31] Meyers, M. A., Chawla, K. K.: **Princípios de Metalurgia Física**, Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo – SP, Brasil, p. 290, 1982.

[32] Reed-Hill, R. E.: **Princípios de Metalurgia Física**, 2ª ed., Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1983.

[33] Gordon, P., Microcalorimetric Investigation of Recrystallization of Copper, **Jornal of Metals**, Transations AIME, v. 203, p. 1043-1052, 1955.

[34] Padilha, A. F., Siciliano Jr., F.: **Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura**, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 3° ed., São Paulo, 2005.

[35] Padilha, A. F., Siciliano Jr., F.: Crescimento das regiões recristalizadas. **Workshop sobre textura e relações de orientação, deformação plástica, recristalização, crescimento de grão**, São Paulo, Brasil, v. 5, p. 71-85, 2003.

[36] Haessner, F.: Systematic survey and basic problems of recrystallization. **Recrystalization of metallic materials**. Stuttgart: Dr. Riederer-Verlag, p. 1-10, 1978.

[37] Cahn, R. W.: **Physical Metallurgy**, 2ª ed., Elsevier North-Holland Published Company, New York, 1970.

[38] Cahn, R. W.: Recrystallization of single crystal after plastic bending, **Jornal of the Institute of Metals**, v. 76, p. 121-143, 1949.

[39] Cahn, R. W.: Recrystallization, Grain Growth and Texture, **ASM Seminar Series, American Society for Metals,** Ohio, p. 99-128, 1966.

[40] Bailey, J. E., Hirsch, P. B.: The recrystallization process in some polycrystatline metals. **Proc. Roy. Soc.**, v. 267, p. 11-30, 1962.

[41] Hu, H.: Recovery and Recrystallization of Metals, **AIME Conference Series**, Interscience Publishers, New York, p. 311-362, 1963.

[42] Li JCM.: Possibility of subgrain rotation during recrystallization. **Journal of Applied Physics**.; v. 33, n. 10, p. 2958-2965, 1962.

[43] Siciliano Jr., F., Tenório, J. A. S., PADILHA, A. F.: Recristalização de nióbio policristalino produzido por refino em forno de feixe eletrônico. **Anais do Seminário de Metalurgia Física e Tratamentos Térmicos, ABM**, p.295-308, 1992.

[44] Wilkinson, W. D.: **Fabrication of Refractory Metals**, New York - London – Paris, Gordon and Breach Science Publishers, Inc., p. 67, 1970.

[45] Brunatto, S. F.: Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro Puro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco. **Tese de Doutorado**, UFSC, Florianópolis, 1999.

[46] Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R, Mullen, J. V. D.: Gas discharge plasmas and their applications. Spectrochimica Acta Part B, v. 57, p. 609–658, 2002.

[47] Mason, R. S., Allott, R. M.: The Theory of Cathodic Bomdardment ina Glow Discharge by Fast Neutrals. **J. Phys.** D: Appl. Phys., v. 27, p.2372-2378, 1994.

[48] Mason, R. S., Pichiling, M.: Sputtering in a Glow Discharge Ion Source – Pressure Dependence: Theory and Experiment. **J. Phys.** D: Appl. Phys., V. 27, p.2363-2371, 1994.

[49] Chaudhri, R. M., et alli: Role of Photons in the Glow Discharge in Hollow Cylindrical Cathodes. **Int. J. Electronics**. v. 62, n. 5, p. 679-683, 1987.

[50] Kolobov, V. I., Tsendin, L. D.: Analytical Model of the Hollow Cathode Effect. **Plasma Sources Sci. Technol.**, V. 4, p. 551-560, 1995.

[51] Hashiguchi, S., Hasikuni, M.: Theory of the Hollow Cathode Glow Discharge. **Japanese Journal of Apllied Physics**, v. 26, n. 2, p. 271-280, 1987.

[52] Fountain, R. W., Mckinsey, C. R.: Physical and Mechanical Properties of Columbium and Tantalum and Their Alloys, **Columbium and Tantalum,** ed. Frank T. Sisco e Edward Epremian, Jonh Wiley & Sons, p. 247, 1963.

[53] Brokman, A., Tuler, F. R.: A study of the mechanisms of ion nitriding by the application of a magnetic field. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 1, p. 468-471, 1981.

[54] Batista, V. J. et alli.: Sintering Iron Using na Abnormal Glow Discharge. **The International Journal of Powder Metallurgy**, v. 34, n. 8, p. 55-62, 1998.

[55] Lenel, F. V.: Powder Metalurgy – Principles and Applications. **New York, USA, Metal Powder Industries Federation**, p. 588, 1980.

[56] Thummler F., Oberacker R.: Introduction to Powder Metallurgy. **1ª ed., London, UK, The Institute of Materials**, p. 332, 1993.

[57] Brunatto, S. F., Guimarães, N. V.: Grain size characterization procedure of iron sample sintered in HCD. **18th International Congress of Mechanical Engineering**, Ouro Preto, 2005.

[58] Brunatto, S. F., Allenstein, A. N., Buschinelli, A. J. A.: Niobium cavitation analysis by SEM. **18th International Congress of Mechanical Engineering**, Ouro Preto, 2005.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo