

FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS NÃO ESTEQUIOMÉTRICAS DO TIPO Nb_2O_{5-x} DURANTE A OXIDAÇÃO DA LIGA Nb-1%Zr A BAIXAS PRESSÕES

Oswaldo Schilling e Fernando Rizzo

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - CP 38008

CEP 22451 - Rio de Janeiro - RJ

Amostras retangulares da liga Nb-1%Zr foram submetidas a um tratamento a 800°C, por 1 hora a $8 \cdot 10^{-3}$ atm de O_2 , visando a formação de camadas de Nb_2O_5 compactas e aderentes às matrizes. Essas amostras foram seguidamente tratadas a 780°C e 820°C, por 1h, 3h e 7h, à pressão de 10^{-4} atm, o que resultou na transformação do Nb_2O_5 em NbO e $Nb_{12}O_{29}$. Tais resultados evidenciaram a formação de um par difusor Nb/ Nb_2O_5 , além da maior mobilidade dos íons Nb, em relação aos íons O, através da estrutura da camada oxidada.

Oxidação a altas temperaturas, óxidos não-estequiométricos.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os materiais de grande interesse tecnológico no mundo atual destacam-se o nióbio, suas ligas e seus óxidos. Além da elevada temperatura de fusão do metal (2438°C), sua alta resistência mecânica a altas temperaturas tornam o nióbio, assim como suas ligas, materiais de potencial interesse para a fabricação de revestimentos de elementos combustíveis em reatores nucleares, pás e tubulações para turbinas a gás, etc. ⁽¹⁾. A grande deficiência que as ligas à base de nióbio apresentam é a baixa resistência à oxidação. Este problema foi controlado com o desenvolvimento de revestimentos especiais que permitem o emprego das ligas em atmosferas oxidantes a altas temperaturas ^(2,3).

A temperaturas próximas ao zero absoluto, o nióbio e suas ligas tornam-se supercondutores, havendo um enorme potencial para seu uso na fabricação de materiais supercondutores e nas junções Josephson empregadas em dispositivos como os SQUID ^(4,5).

Outra aplicação do Nb_2O_5 é na indústria ótica, na fabricação de lentes.

No campo da fabricação de junções supercondutoras, uma das dificuldades tecnológicas reside exatamente na existência de diferentes óxidos de nióbio ⁽⁵⁾.

Os óxidos do sistema Nb-O são alguns dos compostos de estruturas mais complexas e de propriedades menos conhecidas. Além dos óxidos NbO e NbO_2 , existe uma série de estruturas não-estequiométricas do tipo Nb_2O_{5-x} ($0 < x < 1$), além do Nb_2O_5 ^(6,7). O próprio Nb_2O_5 já foi obtido em pelo menos sete formas alotrópicas diferentes ⁽⁸⁾, as quais, por sua vez, admitem pequenos desvios de estequiometria resultantes da existência de defeitos planares e de agregados complexos de lacunas e intersticiais em suas estruturas ⁽⁷⁾.

A complexidade dos óxidos de nióbio do tipo Nb_2O_{5-x} decorre de sua unidade constitutiva, um octaedro contendo

um íon Nb no centro com seis íons O nos vértices. As diferentes formas alotrópicas do Nb_2O_5 e estruturas não estequiométricas derivadas resultam da justaposição desses octaedros formando blocos em que os octaedros se unem pelos vértices. As diferentes geometrias possíveis para estes blocos e as diferentes formas pelas quais os blocos se unem dão origem a inúmeros compostos. Uma característica distintiva destes compostos é a possibilidade de se transformarem pelo movimento ordenado de um conjunto de blocos. Este processo de transformação é denominado cisalhamento cristalográfico (crystallographic shear). A figura 1 ilustra as formas M e H do Nb_2O_5 e o óxido $Nb_{12}O_{29}$.

As experiências de oxidação do nióbio e suas ligas, na forma de pó ou em placas, a temperaturas acima de $650^\circ C$ e pressões de oxigênio superiores a $\sim 10^{-8}$ atm, dão como resultado quatro das formas alotrópicas do Nb_2O_5 (9): T, M, B e H (segundo a notação de Schafer et al (10)). Quando se trabalha com placas, além da camada de Nb_2O_5 forma-se uma subcamada quase imperceptível, por microscopia ótica, de NbO_2 e NbO (11). As experiências de oxidação realizadas por Terao com Nb puro (9) na faixa de pressões e temperaturas mencionada, revelaram que as formas alotrópicas do Nb_2O_5 transformam-se com o tempo, segundo a sequência T+B+M+H. Terao observou também que ao se diminuir a pressão de O_2 as transformações ocorriam mais lentamente, revelando que a aquisição de oxigênio é um fator importante para estas transformações de fase. Assim sendo, a sequência acima sugere que a forma H seja mais estequiométrica que a M, e assim por diante. Essa sequência de estequiometria obedecida pelas formas do Nb_2O_5 é também afetada pela adição de elementos de liga ao Nb. Como a estequiometria é diretamente proporcional à concentração de defeitos, e esta é controlada pelo teor de elemento de liga (2), resulta que, dependendo da valência dos cations adicionados, uma ou outra forma do Nb_2O_5 é estabilizada, in

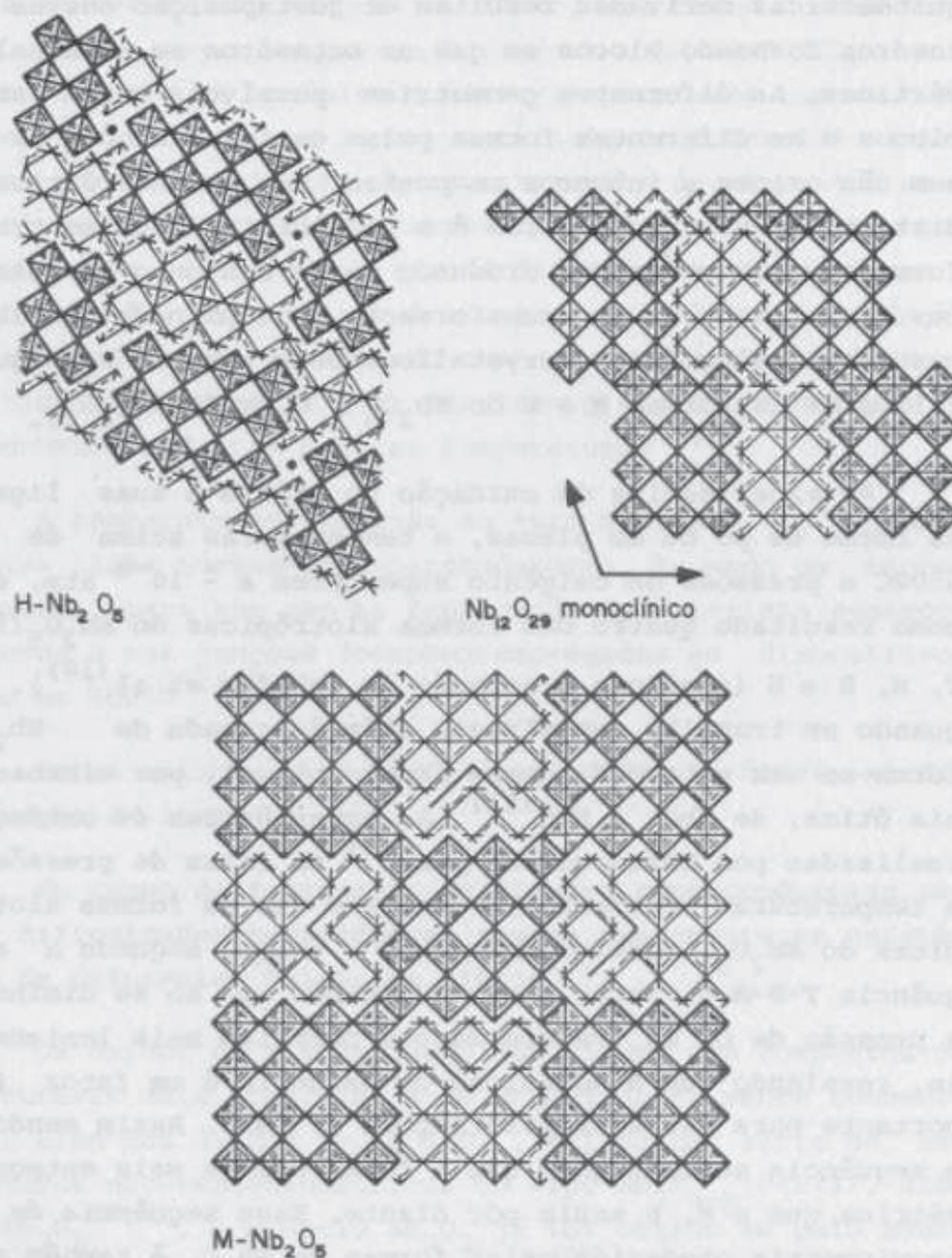


Figura 1 - Projeções ao longo do eixo monoclinico b das estruturas do M-Nb₂O₅, H-Nb₂O₅ e Nb₁₂O₂₉ monoclinico. (ref. 8)

dependente da P_{O_2} . Por exemplo, a adição de Zr estabiliza a forma T⁽¹²⁾ enquanto a adição de Mo estabiliza a forma B⁽¹³⁾. As razões para a existência dessas faixas de estabilidade permanecem, entretanto, desconhecidas. Mesmo a cinética de transformação entre as diversas fases só pode ser acompanhada por microscopia eletrônica de alta resolução⁽¹⁴⁾ (aumentos de mais de 10^6 vezes).

A existência de tantos fatores relevantes torna difícil a previsão para determinadas condições de pressão, temperatura e teor de elemento de liga, das proporções entre as diversas formas alotrópicas de Nb_2O_5 resultantes da oxidação do nióbio e suas ligas. O conhecimento acumulado resulta em grande parte de observações experimentais.

Até o presente, todas as referências a respeito de experiências de oxidação de ligas à base de nióbio a temperaturas acima de 650°C registram como produtos de oxidação as formas alotrópicas do Nb_2O_5 (9,13,15). O presente trabalho apresenta um método experimental através do qual foi produzida sobre amostras de Nb-1%Zr, uma camada de óxido espessa, aderente e rica no composto $Nb_{12}O_{29}$ (ou $Nb_2O_{4,833}$). Os resultados sugerem um modelo de transporte baseado na difusão de íons de Nb através deste óxido.

Como o Nb_2O_5 é um óxido com deficiência de anions, em que o transporte iônico é feito pelo oxigênio⁽²⁾, este resultado, sugerindo transporte de nióbio através do $Nb_{12}O_{29}$, é ilustrativo da complexibilidade do sistema Nb-O, nesta faixa de temperatura.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Amostras de 10x5x0,7mm foram cortadas de uma placa de Nb-1%Zr laminada e recristalizada. Após polimento até alumina de 0,3 microns, cada amostra foi submetida a um

polimento com ataque⁽¹⁶⁾, utilizando uma mistura composta de 1g de CrO_3 , 15g de alumina gama e 100 ml de água, gotejada sobre o pano de napa durante o polimento. Tal preparação deixou a superfície com brilho especular, porém com "etch pits" evidenciando a ocorrência de ataque. Para formar uma camada de óxido compacta e aderente sobre as amostras, estas foram tratadas no aparato descrito anteriormente⁽¹⁷⁾ durante uma hora a 800°C. Foi mantido um fluxo mínimo de O_2 seco, controlado de forma a produzir uma pressão de $8 \cdot 10^{-3}$ atm. As amostras foram analisadas por difração de raios-X para identificar a composição da camada oxidada. Após esse tratamento inicial cada amostra foi submetida a um tratamento sob pressão de 10^{-4} atm de ar, alterando-se de uma para outra amostra a temperatura e o tempo de tratamento. Foram realizados 6 tratamentos à pressão reduzida: a 780°C e 820°C, durante 1,3 e 7 horas. Após os tratamentos foram feitas novas análises por difração de raios-X da superfície oxidada. Nas amostras oxidadas a 820°C ocorreu desprendimento da parte mais externa da camada. O material desprendido foi moído em grão e analisado por difração de raios-X. A radiação utilizada em todos os casos foi $\text{Cu K}\alpha$ com monocromador de LiF . As amostras tratadas a 780°C, após as análises por difração de raios-X, foram fraturadas de modo a permitir o exame de suas seções transversais ao microscópio eletrônico de varredura.

3. ANÁLISE DOS RESULTADOS

A tabela I mostra os resultados da análise por difração de Raios-X. Nas figuras 2 a 4 estão ilustrados os difratogramas obtidos. A figura 2 apresenta o difratograma correspondente ao tratamento durante 1h a 800°C e pressão de 8×10^{-3} atm de O_2 . Este tratamento preliminar, que antecedeu aos tratamentos realizados a 10^{-4} atm, produziu uma camada em que predomina a forma $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$. Na figura 3 estão ilustrados os difratogramas correspondentes à

TABELA I

COMPOSIÇÃO DA CÁMADA DE ÓXIDO APÓS TRATAMEN-
TOS AO AR A 10^{-4} ATM

TEMPERATURAS E TEMPOS		SUPERFÍCIE	INTERIOR
780° C	1h	T - Nb ₂ O ₅ Nb ₁₂ O ₂₉	NÃO INVESTIGADO
	3h	Nb ₁₂ O ₂₉ T - Nb ₂ O ₅	"
	7h	Nb ₁₂ O ₂₉ T - Nb ₂ O ₅	"
820° C	1h	T - Nb ₂ O ₅ Nb ₁₂ O ₂₉	T - Nb ₂ O ₅ Nb ₁₂ O ₂₉
	3h	Nb ₁₂ O ₂₉ Nb O T - Nb ₂ O ₅	Nb O Nb
	7h	Nb ₁₂ O ₂₉ Nb O T - Nb ₂ O ₅	Nb ₁₂ O ₂₉ Nb O Nb

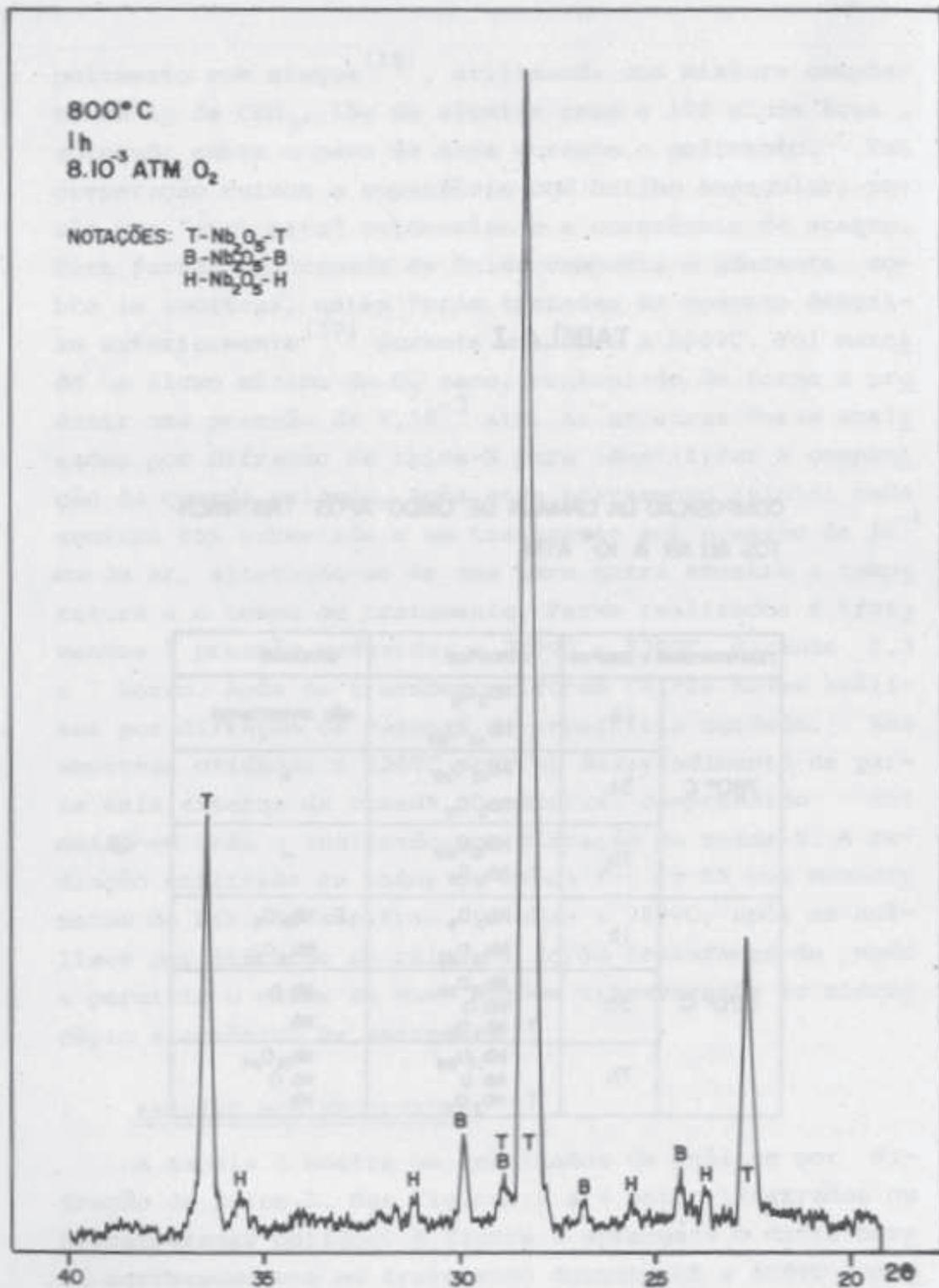


Figura 2 - Difratoograma típico da parte mais externa da camada de óxido crescida sobre uma amostra de Nb-1%Zr após oxidação por 1 hora a 800°C e 8.10^{-3} atm de O_2 .

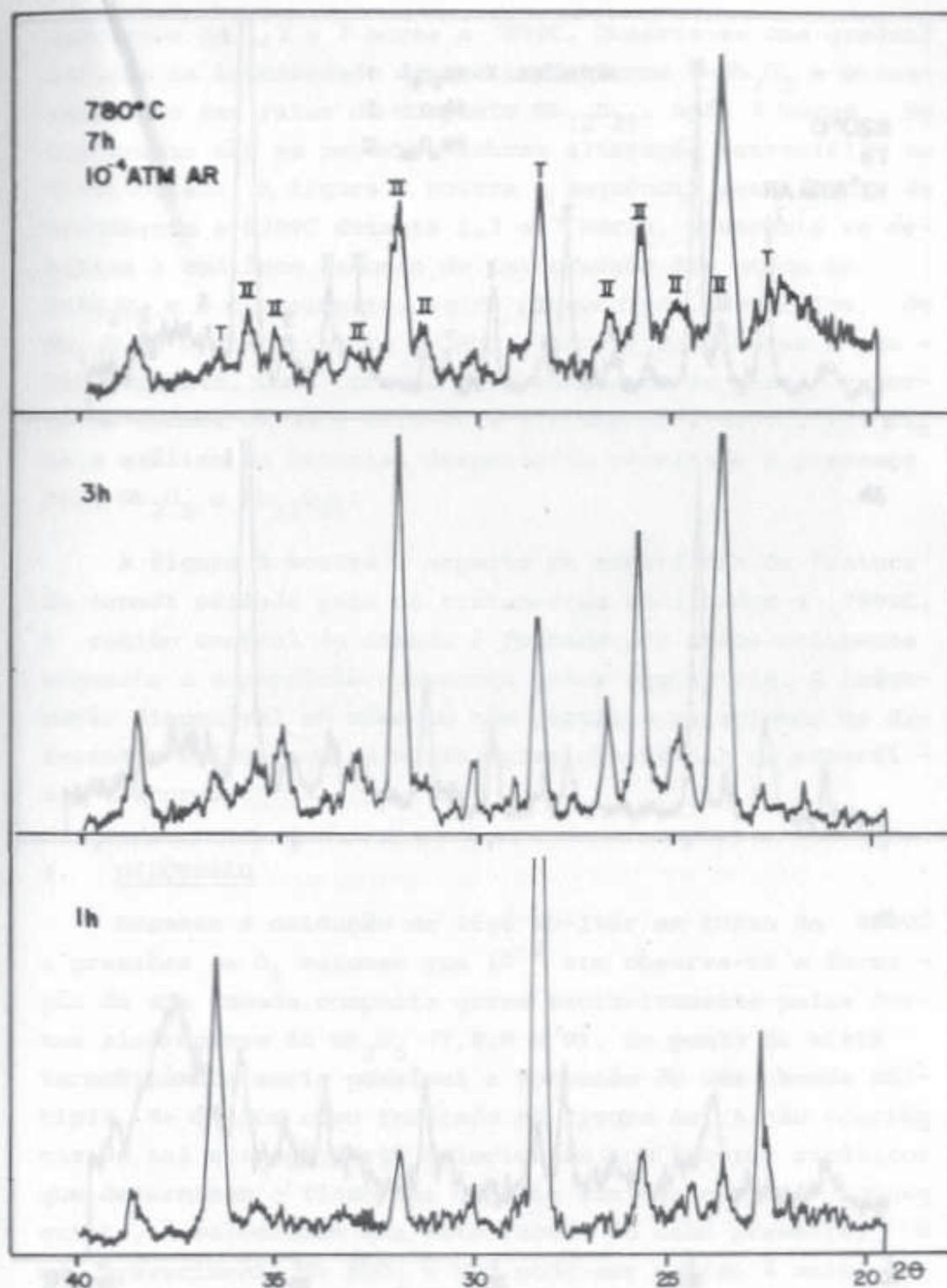


Figura 3 - Difratoogramas das superfícies das camadas de óxido após os tratamentos a 780°C e 10⁻⁴ atm de ar.

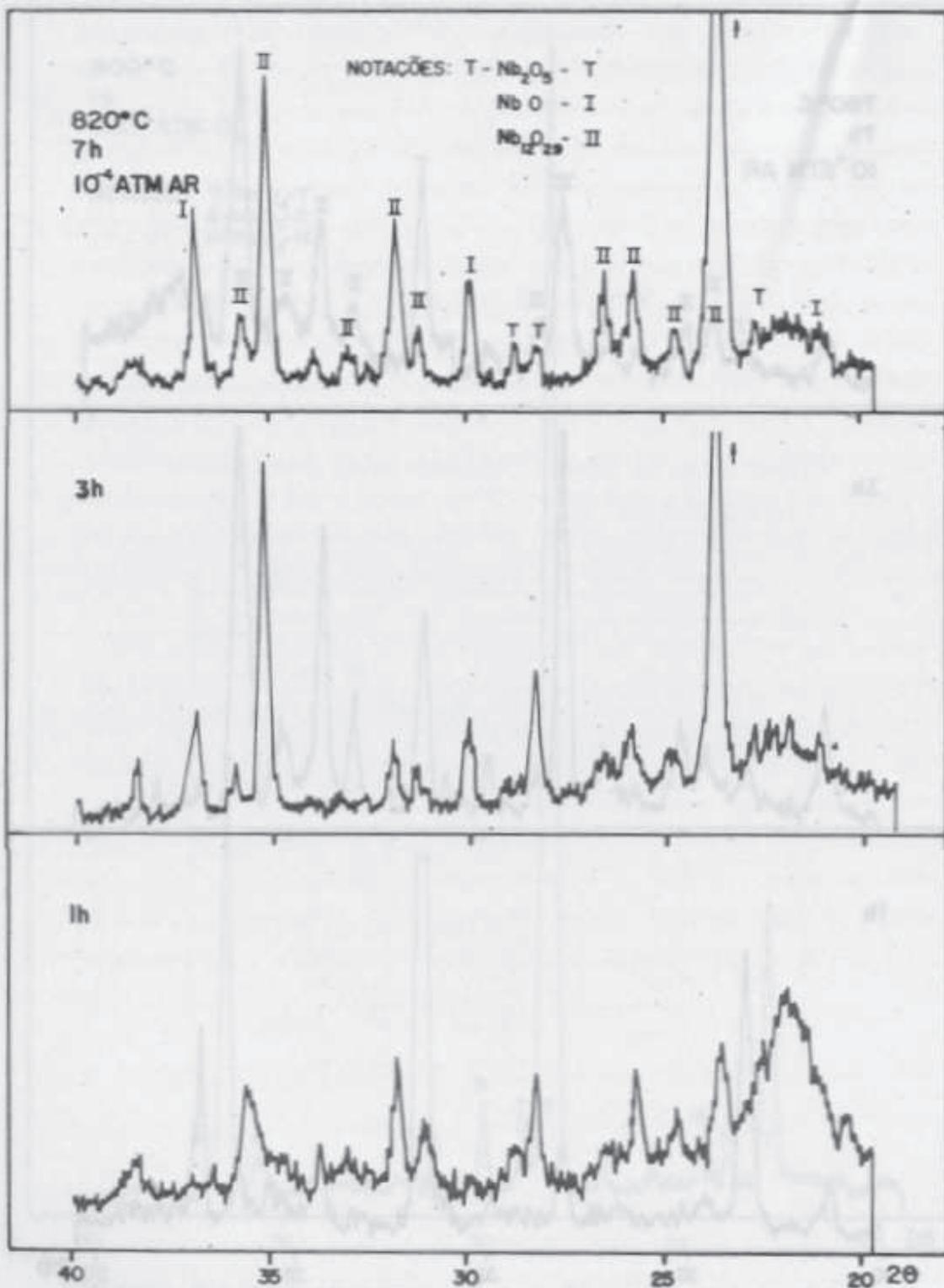


Figura 4 - Difrátogramas das superfícies das camadas de óxido após os tratamentos a 820°C e 10⁻⁴ atm de ar.

sequência de 1,3 e 7 horas a 780°C. Observa-se uma gradual redução na intensidade das raias da forma $T-Nb_2O_5$ e o aparecimento das raias do composto $Nb_{12}O_{29}$. Após 3 horas de tratamento não se percebe nenhuma alteração essencial no difratograma. A figura 4 mostra a sequência resultante do tratamento a 820°C durante 1,3 e 7 horas. Novamente se verifica a contínua redução de intensidade dos picos do $T-Nb_2O_5$ e o crescimento, agora pronunciado, das raias do $Nb_{12}O_{29}$. O aparecimento de NbO a partir de 3 horas é também evidente. Como ocorreu desprendimento da parte externa da camada oxidada durante o tratamento a 820°C, foi feita a análise do material desprendido revelando a presença de $T-Nb_2O_5$ e $Nb_{12}O_{29}$.

A figura 5 mostra o aspecto da superfície de fratura da camada oxidada para os tratamentos realizados a 780°C. A região central da camada é formada por grãos colunares enquanto a superfície apresenta grãos equiaxiais. A informação disponível no momento não permitiu relacionar os diferentes óxidos com as morfologias observadas na superfície fraturada.

4. DISCUSSÃO

Durante a oxidação da liga Nb-1%Zr em torno de 800°C a pressões de O_2 maiores que 10^{-2} atm observa-se a formação de uma camada composta quase exclusivamente pelas formas alotrópicas do Nb_2O_5 (T, B, M e H). Do ponto de vista termodinâmico seria possível a formação de uma camada múltipla de óxidos como indicado na figura 6a. A não ocorrência de tal situação está relacionada com fatores cinéticos que determinam o fluxo das espécie iônicas e, por conseguinte, a velocidade das interfaces. No caso presente, o não aparecimento de NbO_2 e NbO pode ser devido à maior velocidade de crescimento de $T-Nb_2O_5$, consumindo os outros óxidos como indicado na figura 6a, resultando na situação ilustrada na figura 6b. Como a velocidade de crescimento do $T-Nb_2O_5$ depende do fluxo de oxigênio, J_O , a redução de

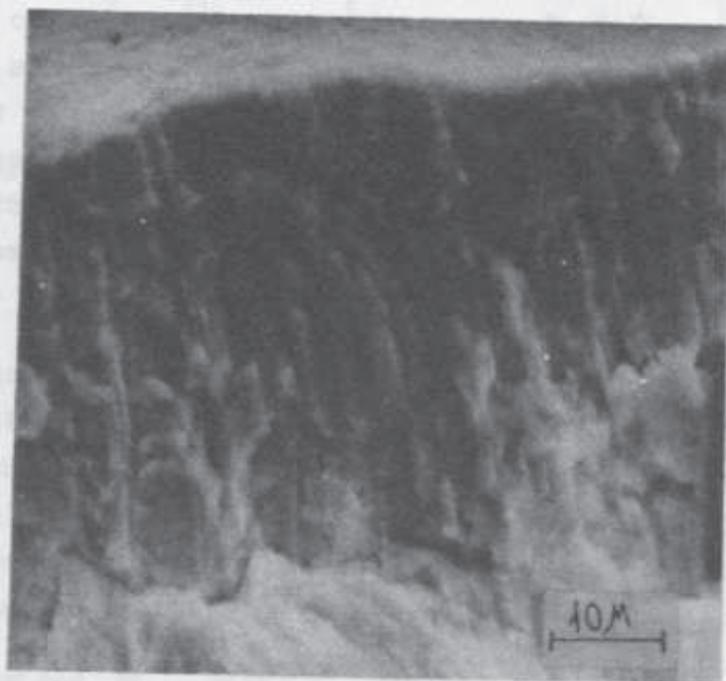


Figura 5 - Aspecto da superfície de fratura da camada oxidada após o tratamento por lh, a 780°C e $P_{\text{ar}} = 10^{-4}$ atm.

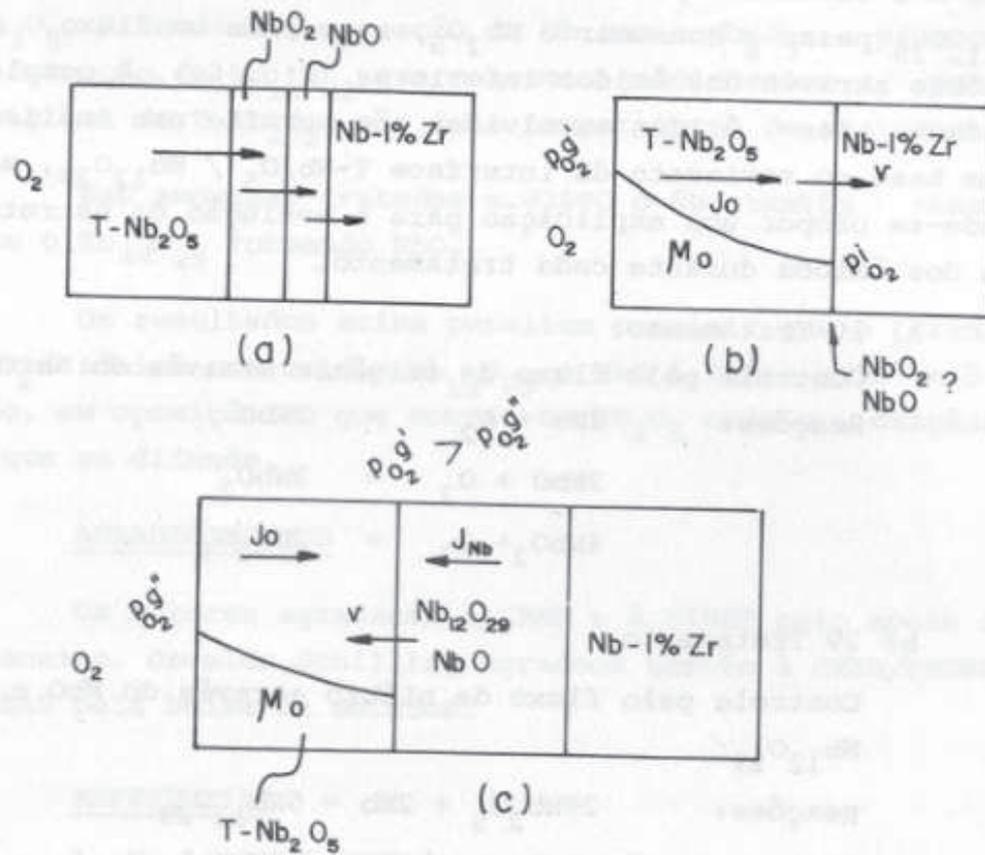


Figura 6: (a) Ilustração de uma camada múltipla de óxidos (esquemático). As setas nas interfaces indicam velocidade de crescimento.

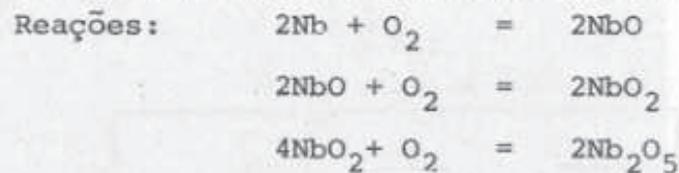
(b) Camada de óxido com $T-Nb_2O_5$ predominando. A pressão de O_2 na superfície, $p_{O_2}^g$, e na interface metal-óxido, $p_{O_2}^i$ estão indicadas, assim como a variação do potencial químico do oxigênio, μ_O , e o fluxo de oxigênio chegando à interface, J_0 .

(c) Aspecto da camada de óxido durante o tratamento a baixa pressão. Observe a redução no fluxo de oxigênio.

pressão no segundo tratamento, afeta o potencial do oxigênio e a interface para de crescer. Por outro lado, o $Nb_{12}O_{29}$ passa a consumir o Nb_2O_5 , sugerindo um fluxo de nióbio através dos óxidos inferiores (fig. 6c). A complexidade dos óxidos envolvidos não permite uma análise com base no movimento da interface T- Nb_2O_5 / $Nb_{12}O_{29}$, mas pode-se propor uma explicação para a evolução da estrutura dos óxidos durante cada tratamento.

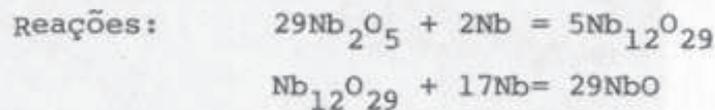
a) 1ª Tratamento:

Controle pelo fluxo de oxigênio através do Nb_2O_5



b) 2ª Tratamento:

Controle pelo fluxo de nióbio através do NbO e $Nb_{12}O_{29}$



A possibilidade de se produzir camadas com diferentes estruturas (espessura e composição) por meio de tratamentos a baixas pressões, oferece um grande número de alternativas para se pesquisar a cinética de oxidação ao ar das ligas à base de Nb. No presente caso, a formação de $Nb_{12}O_{29}$ sugere que, numa oxidação subsequente, a forma H- Nb_2O_5 seria favorável, enquanto a formação de B- Nb_2O_5 seria facilitada pela presença de NbO_2 ⁽¹⁸⁾ e um tratamento a temperaturas menores que 650°C. Em prosseguimento a este trabalho alguns destes itens serão investigados.

5. CONCLUSÕES

Amostras contendo uma camada de óxido do tipo T- Nb_2O_5 foram tratadas a 780°C e 820°C durante 1,3 e 7 horas à pressão de 10^{-4} atm de ar.

A reduzida pressão de oxigênio na superfície externa da camada interrompeu o crescimento da camada de $T-Nb_2O_5$. Além disso, a reação do Nb com o Nb_2O_5 provocou a formação de $Nb_{12}O_{29}$ que consumiu parcialmente a camada original de $T-Nb_2O_5$, nas duas temperaturas de tratamento.

Nas amostras tratadas a 820°C o Nb também reagiu com o $Nb_{12}O_{29}$ formando NbO.

Os resultados acima permitem concluir que o transporte iônico nos óxidos $Nb_{12}O_{29}$ e NbO é feito pelo nióbio, em oposição ao que ocorre no Nb_2O_5 onde o oxigênio é que se difunde.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CBMM e à FINEP pelo apoio financeiro. Osvaldo Schilling agradece também à CNEN/PRONUCLEAR pela bolsa de estudos.

6. REFERÊNCIAS

1. M. Levy, J.J. Falco e R.B. Herring, *J. Less-Common Metals*, 34 (1974) 321.
2. P. Kofstad, "High Temperature Oxidation of Metals", Wiley, New York, 1966.
3. H. Inouye, Proceedings of the Conference "Niobium 81", San Francisco, 1981.
4. D.G. Pinatti, 29 Seminário Mackenzie de Aços Especiais, São Paulo, 1981.
5. A.L. Robinson, *Science*, 215 (1982) 40.
6. S. Iijima, S. Kimura e M. Goto, *Acta Cryst.*, A30 (1974) 251.
7. J.S. Anderson, J.M. Browne e J.L. Hutchison, *Nature*, 237 (1972) 151.
8. A.D. Wadsley e S. Andersson, "Perspectives in Structural Chemistry", vol 3, Wiley, New York ,

- 1970.
9. N. Terao, Japan. J. Appl. Phys., 2(1963) 156.
 10. H. Schäfer, R. Gruehn e F.S. Schulte, Angew. Chem. Internat. Edit. Eng., 5 (1966) 40.
 11. J.S. Sheasby, W.W. Smeltzer e G. R. Wallwork, J. Electrochem. Soc., 113 (1966) 1255.
 12. M. Yamawaki, T. Mukaibo e M. Kanno, Denki Kagaku, 36 (1968) 671.
 13. M. Yamawaki, M. Kanno e T. Mukaibo, J. Less-Common Metals, 37 (1974) 257.
 14. J.M. Browne e J.S. Anderson; Proc. R. Soc. Lond., A339 (1974) 463.
 15. J.S. Sheasby, J. Electrochem, Soc., 115 (1968) 695.
 16. G. Petzow, "Metallographic Etching", ASM, Metals Park, 1978.
 17. J.A.S. Souza, "Dissertação de Mestrado", DCMM, PUC/RJ, 1981.
 18. Comunicação particular do Prof. J.S. Anderson, Research School of Chemistry, The Australian National University, Box 4 P.O., Canberra, Austrália.