

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

KATHERINE SICACHA VELEZ

**DESENVOLVIMENTO DA TÉCNICA DE CEMENTAÇÃO POR PLASMA DO
NIÓBIO**

**CURITIBA
2016**

KATHERINE SICACHA VELEZ

**DESENVOLVIMENTO DA TÉCNICA DE CEMENTAÇÃO POR PLASMA DO
NIÓBIO**

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

Orientador: Prof. Dr. Sílvio Brunatto

**CURITIBA
2016**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e dois dias do mês de fevereiro de 2016, na Sala PGMec - 02 - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. César Augusto Dartora, vice-coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a trecentésima décima segunda 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 e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto (UFPR), Carlos Mauricio Lepienski (UFPR), Rodrigo Perito Cardoso (UFPR) Marcio Mafra (UFPR), Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **KATHERINE SICACHA VELEZ** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“DESENVOLVIMENTO DA TÉCNICA DE CEMENTAÇÃO POR PLASMA DO Nb.”** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVADO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 22 de fevereiro de 2016.

Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto
Orientador

Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepienski
Examinador

Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso
Examinador

Prof. Dr. Marcio Mafra
Examinador

Prof. Dr. César Augusto Dartora
Vice-Coordenador do PIPE

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por suas bênçãos e sabedoria fornecida em cada fase e cada decisão que tomei durante esta etapa da minha vida;

Aos meus pais Edeney e Dario, agradeço pela força e amor e que sempre me ajudaram nos momentos que mais precisei;

À minha avó Isabel por ter-me sempre nas suas orações; e aos meus avós Lia e Uriel (in memoriam);

À minha família, por serem motivação e alegria da minha vida.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Sílvio Francisco Brunatto, por ter-me brindado a oportunidade de trabalhar no seu grupo de pesquisa e por disponibilizar seu tempo para exercer a orientação desta pesquisa;

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso, Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi e o Prof. Dr. Márcio Mafra, que me honraram ao aceitarem participar da avaliação final deste trabalho, pelas suas contribuições para o melhoramento deste;

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos materiais PIPE da Universidade Federal do Paraná, e à Professora Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira pela acolhida;

À OEA-GCUB (Organização dos Estados Americanos - Grupo Coimbra de Universidades Brasileiras) e a CAPES pela concessão da bolsa de estudos;

Aos amigos e técnicos dos laboratórios a mencionar, por terem disponibilizado do seu tempo e explicações para a execução da parte experimental deste trabalho:

- LTPP - Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná*
- Laboratório de Análise de Minerais e Rochas - LAMIR*
- Centro de Microscopia Eletrônica CME da Universidade Federal de Paraná*
- Laboratório LORXI, da Universidade Federal de Paraná.*

A todos os meus amigos colegas da pós-graduação e graduandos do curso de engenharia mecânica da UFPR, pelo companheirismo, pela acolhida, pela troca de conhecimentos e experiências, e pelas amizades construídas ao longo desses 24 meses, pois sem dúvida, tornaram os meus dias de trabalho melhores: Fernando, Adriano, Lauro, Gustavo, Cristiano, Gismar, Breganon, Ricardo, Maressa, Fabiane, Ana Carolina, Guillerme, Leon, Éderson, Edson, Maritza... e em especial aos meus amigos Leonardo Santos e Greici Gubert, por terem me acolhido e ajudado desde o começo do meu mestrado, por a sua compreensão e a sua grande amizade. Aos meus amigos em Curitiba e na Colômbia: obrigada por a sua ajuda, seu apoio, e por todos os momentos vividos.

E ao Patrick Andjasubu, por sua compreensão, motivação, amor e alegria.

Obrigada a todos!

RESUMO

Nitretos e carbonetos dos materiais de transição dos grupos IV, V e VI usualmente apresentam características físico-químicas de interesse como resistência mecânica e elevada dureza, resistência ao desgaste e à corrosão e excelente estabilidade térmica. Devido à estas propriedades, esses materiais são potenciais candidatos para ser modificados através de tratamentos superficiais termoquímicos. Diversas técnicas para obtenção de carbonetos de nióbio têm sido desenvolvidas, porém não existem resultados apresentados na literatura da sua obtenção através do processo de cementação assistida por plasma. Este trabalho teve como objetivo desenvolver o processo de cementação de nióbio por plasma, com o intuito de aumentar a sua dureza superficial, através da difusão de carbono. Para tanto, amostras de nióbio puro foram submetidas ao tratamento de cementação por plasma utilizando uma fonte de potência de corrente contínua pulsada de onda quadrada de 4,16 kHz. As amostras foram preparadas a partir de barras de nióbio com 98,9% de pureza, com 90% de redução na laminação a frio, e que posteriormente foram submetidas ao tratamento de recozimento de recristalização em forno de alto vácuo, em pressão de 1,33 Pa (10^{-3} Torr) e temperatura de 1000 °C, durante 60 minutos. Na condição recristalizada, as amostras foram cortadas nas dimensões 10 x 10 x 4 mm³. O presente trabalho foi desenvolvido em duas etapas: i) realização do estudo preliminar do desenvolvimento do processo de cementação de nióbio por plasma onde se obteve as condições necessárias para a realização dos estudos apresentados, apresentados no anexo do trabalho e ii) o estudo da influência da temperatura e do conteúdo de CH₄ na mistura gasosa. Os tratamentos de cementação foram realizados em temperaturas na faixa de 800 a 1100 °C e mistura gasosa composta de (80% Ar + 20% H₂) e variação em volume do % de CH₄ em 0,25, 0,5 e 1%, sob um fluxo de 300 sccm e pressão de 9 Torr, em uma tensão de pico de 680 V e um período de 240 μs. O aquecimento das amostras foi realizado por bombardeamento pelas espécies rápidas do plasma. Após os tratamentos, as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, ensaios de nanoindentação (dureza e resistência ao risco) e rugosidade 2D e 3D. De forma comparativa ao substrato de nióbio não-tratado, houve um aumento significativo da dureza da superfície cementada, sendo que os valores obtidos por nanoindentação foram da ordem de 21 GPa e o módulo de elasticidade correspondeu a 500 GPa, devido à presença das fases de carboneto de nióbio na superfície cementada.

Palavras chave: Nióbio, Cementação por plasma.

ABSTRACT

Nitrides and carbides of transition metals of groups IV, V and VI usually show physical-chemical characteristics of interest in mechanical field as high hardness, good abrasion wear resistance, corrosion resistance and excellent thermal stability. Due to it, these materials are good candidates to have their surfaces altered by thermochemical treatments. Several techniques for obtaining niobium carbides have been developed, however, too little or nothing has been met on plasma carburizing of niobium in specialized literature. The main goal was to develop a process of niobium carburizing, increasing in this way its hardness through the diffusion of carbon. In order to do that, plasma carburizing was obtained by using a dc square wave pulsed power supply of 4.16 kHz. Samples of 10 x 10 x 4 mm³ dimensions were cut from 90% reduction cold rolled 98.9% purity niobium bar, which was previously subjected to a recrystallization annealing treatment carried out at 1000 °C, for 60 minutes, in vacuum furnace at 1.33 Pa (10⁻³ Torr). The present work was developed in two steps: i) in the initial preliminary stage it was obtained the necessary conditions for development of the process of niobium plasma carburizing (the results are presented in annex), and ii) the study of the influence of the temperature and content of CH₄ in the gas mixture. The carburizing process was performed in temperatures varying from 800 to 1100 °C, using a 80% Ar + 20% H₂ (-based) gas mixture, varying the vol. % CH₄ content for 0.25, 0.50 and 1.00, under a flow of 300 sccm, pressure of 9 Torr, using 680 V voltage, and a period of 240 μs. The sample heating in the plasma treatment was achieved by the plasma species bombardment. After treatment, the samples were characterized by x-ray diffractometry, scanning electron microscopy, 2D and 3D laser interferometry, and nanoindentation techniques (hardness and scratch). Comparing with the non-treated niobium substrate, it was a significant increase in hardness of the carburizing surface, with values of about 21 GPa and elastic modulus of 500GPa, this effect mainly due to the presence of the niobium carbides phases on the carburized surface.

Keywords: Niobium, Plasma carburizing.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Aspectos gerais e motivação	15
1.2 Justificativa	18
1.3 Objetivos da pesquisa.....	18
1.4 Estrutura da dissertação	19
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1. Nióbio e os seus carbonetos.....	20
2.1.1 Nióbio	20
2.1.2 Carbonetos de nióbio	21
2.2 Fundamentos da termodinâmica de formação de compostos.....	24
2.3 Fundamentos de plasma para tratamentos termoquímicos.....	26
2.4 Tecnologia de plasma aplicada em engenharia de superfície - cimentação	31
2.4.1 Determinação da energia de ativação para difusão do carbono - cinética de crescimento.....	34
2.5 Propriedades mecânicas para descrever o desempenho de revestimentos cerâmicos.....	35
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Caracterização da matéria-prima.....	37
3.1.1 Caracterização mecânica e de superfície.....	37
3.2 Descrição do reator utilizado para os tratamentos.....	40
3.3 Procedimentos utilizados para a realização dos experimentos	43
3.4 Caracterização das amostras após o tratamento	45
3.4.1 Preparação metalográfica para medição de espessura de camada	46
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 Caracterização das amostras antes do tratamento	47
4.2 Testes série I - Estudo da influência da Temperatura de Tratamento	51
4.3.1 Caracterização das amostras - série I.....	52
4.3.2 Conclusões parciais da série I	68
4.4. Testes série II - estudo da influência da composição da mistura gasosa (CONTEÚDO de CH ₄)	68
4.4.1 Caracterização das amostras -série II.....	70
4.4.2 Conclusões parciais da série II	82
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTOES TRABALHOS FUTUROS	84
5.1. Conclusões	84
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
LISTA DE APÊNDICES.....	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Fase Nb-C [31]	23
Figura 2 -Gráfico ilustrando as curvas de ΔG em função da temperatura para óxidos, carbonetos e nitretos de Nióbio a partir dos dados apresentados em [33]......	25
Figura 3 -Curva característica corrente-voltagem de uma descarga luminescente em gases (reproduzido de Vossen e Kem, apresentado em [38]).	27
Figura 4-Regiões presentes e distribuição de potencial na descarga luminescente (adaptado de [36]).	28
Figura 5 - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento (adaptado de [36]).	30
Figura 6 -Representação esquemática do funcionamento de uma fonte de potência de tensão pulsada (Adaptado de [41])......	31
Figura 7 - Desenho esquemático do reator de plasma (adaptado de [45])	41
Figura 8 - Representação esquemática da câmara de vácuo e da configuração de suporte de amostra utilizada no tratamento de cementação por plasma	43
Figura 9 - Ilustração dos ciclos empregados nos tratamentos de cementação para Série I.	45
Figura 10 - Aspecto superficial do nióbio recozido atacado quimicamente.....	47
Figura 11 -Valores para ensaio de nanoindentação: a) dureza; b) módulo de elasticidade obtido para o Nióbio no estado recozido.	48
Figura 12 - Difratograma típico obtido das amostras não tratadas	49
Figura 13 - Topografia e perfil de rugosidade obtidos para as amostras não tratadas	49
Figura 14 -Resultado do perfil de penetração e aspecto do risco obtido pelo análise MEV para o nióbio no estado recozido	50
Figura 15- Evolução das variáveis de processamento em função da temperatura de cementação para o tratamento realizado a temperatura de 800°C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H ₂) + 1,0% CH ₄]......	51
Figura 16 - Comparação entre os espectros de DRX obtidos para a) amostra cementadas por plasma à temperatura de 900 e 1000°C; e b) amostra não-tratada e cementada por plasma à temperatura de 800°C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H ₂) + 1,0% CH ₄].	53
Figura 17 - Microestrutura da seção transversal das amostras cementadas por plasma à temperatura de (a) 800; (b) 900; e (c) 1000 °C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H ₂) + 1,0% CH ₄]......	55
Figura 18 - Comparativo dos valores de espessura da camada em função da variação de temperatura. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H ₂) + 1,0% CH ₄].	55
Figura 19 - Gráfico de Arrhenius para a espessura da camada das amostras cementadas por plasma à temperatura de 800, 900 e 1000°C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H ₂) + 1,0% CH ₄].	56
Figura 20 - Medidas de dureza em função da profundidade de penetração obtida para a amostra não-tratada e cementadas por plasma à temperatura de 800, 900 e 1000°C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H ₂) + 1,0% CH ₄].	58

- Figura 21 - Medidas de módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração obtida para a amostra não-tratada e cementadas por plasma à temperatura de 800, 900 e 1000°C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄]. 60
- Figura 22 - Evolução dos perfis 2D de rugosidade da superfície obtidas para as amostras (a) não-tratada e cementadas por plasma à temperatura de (b) 800; (c) 900; e (d) 1000 °C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄]. 61
- Figura 23 - Média aritmética dos valores absolutos de desvios de superfície (Sa) e valor médio das alturas absolutas (Sz) penetração obtidos para a amostra (a) não-tratada e cementadas por plasma à temperatura de (b) 800; (c) 900; e (d) 1000 °C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄]. 62
- Figura 24 - Micrografias de topo da superfície obtidas para a amostra (a) não-tratada e cementadas por plasma à temperatura de (b) 800; (c) 900; e (d) 1000 °C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄]. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 25 - Resultados dos perfis de penetração e aspecto dos riscos obtidos pela análise de MEV para a amostra (a) não-tratada e cementadas por plasma à temperatura de (b) 900; e (c) 1000 °C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄]. 64
- Figura 26 - Seção final dos riscos obtidos para a amostra (a) não-tratada e cementadas por plasma à temperatura de (b) 900; e (c) 1000 °C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄]. 66
- Figura 27 - Evolução das variáveis de processamento em função da temperatura de cementação empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,5% (80% Ar + 20% H₂)+0,5% CH₄]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C. 69
- Figura 28 - Evolução da variável t_{ON} de processamento em função da temperatura de cementação empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,75% (80% Ar + 20% H₂)+0,25% CH₄], [99,5% (80% Ar+20% H₂)+0,5% CH₄] e [99% (80% Ar+20% H₂)+1,0% CH₄]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C. 70
- Figura 29 - Comparação entre os espectros de DRX obtidos para a) amostras cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,5% (80% Ar + 20% H₂)+ 0,5% CH₄] e [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄]; e b) amostra não-tratada e amostra cementada por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,75% (80% Ar + 20% H₂)+0,25% CH₄]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C. 71
- Figura 30 - Microestrutura da seção transversal das amostras cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por (a) [99,75% (80% Ar+20% H₂)+0,25% CH₄]; (b) [99,5% (80% Ar+20% H₂)+0,5% CH₄]; e (c) [99% (80% Ar+20% H₂)+1,0% CH₄]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C. 72
- Figura 31 - Comportamento da espessura da camada em função do conteúdo de CH₄ para as amostras cementadas por plasma. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C. 73

- Figura 32 - Medidas de dureza em função da profundidade de penetração obtidos para a amostra não-tratada e cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4], [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4] e [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C..... 74
- Figura 33 - Medidas de módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração obtidos para a amostra não-tratada e cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4], [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4] e [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C. 75
- Figura 34 - Evolução dos perfis 2D de rugosidade obtida para a amostra não-tratada e cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4], [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4] e [99% (80% Ar + 20% H_2) + 1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 35 - Média aritmética dos valores absolutos de desvios de superfície (S_a) e valor médio das alturas absolutas (S_z) obtidos para a amostra não-tratada e cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4], [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4] e [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C. 77
- Figura 36 - Micrografias de topo da superfície obtidas para (a) amostra não-tratada e cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por (b) [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4]; (c) [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4]; e d) [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C. 78
- Figura 37 - Resultados dos perfis de penetração e aspecto dos riscos obtidos pelo análise MEV obtidas para (a) amostra não-tratada e cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por (b) [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4]; (c) [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4]; e (d) [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h, temperatura de 1000 °C. 79
- Figura 38 - Início dos riscos obtidos pelo análise MEV para as obtidas para (a) amostra não-tratada e cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por (b) [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4]; (c) [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4]; e (d) [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C..... 81

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Propriedades do Nióbio.....</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 2 - Propriedades NbC</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 3 - Valores de espessura, dureza (H), módulo de elasticidade (E), razão H/E a relação o H^3/E^2 do nióbio não-tratado e tratados por plasma à temperatura de 800, 900 e 1000°C.....</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 4 - Valores de espessura, dureza (H), módulo de elasticidade (E), razão H/E a relação o H^3/E^2 do nióbio não-tratado e tratados por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,75% (80% Ar+20%H₂)+0,25% CH₄]; [99,5% (80% Ar+20%H₂)+0,5% CH₄]; e [99% (80% Ar+20%H₂)+1,0% CH₄.....</i>	<i>86</i>

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS.

*AISI American Iron and Steel Institute
(Instituto Americano de Ferro e Aço)*

*ASTM American Society for Testing and Materials
(Sociedade Americana para Testes em Materiais)*

CCC Estrutura cúbica de corpo centrado

CFC Estrutura cúbica de face centrada

*CVD Chemical Vapor Deposition
(Deposição química em fase de vapor)*

*dc Direct current
(Corrente contínua)*

ddp Diferença de Potencial Elétrico

DRX Difração de Raios X

*ISO International Organization for Standardization
(Organização Internacional para Padronização)*

*JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards
(Comissão mista sobre normas em difração de pós)*

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

*PVD Physical Vapor Deposition
(Deposição física em fase de vapor)*

*RF Radio frequency
(Radio frequência)*

*sccm Standard Cubic Centimeter per Minute
(centímetro cúbico normal por minuto)*

t_{ON} Tempo de pulso ligado da fonte

t_{ON+OFF} Tempo de pulso ligado mais tempo de pulso desligado da fonte

V_{pico} Tensão de pico

ΔG Variação a Energia livre de Gibbs

ΔH Variação da Entalpia

ΔS Variação da Entropia

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS E MOTIVAÇÃO

Dentre todos os metais, os metais refratários como nióbio, tântalo, molibdênio e tungstênio apresentam as maiores temperaturas de fusão e menor pressão de vapor. Os metais refratários são facilmente degradados por oxidação em baixas temperaturas, essa propriedade restringe a aplicabilidade destes metais à baixa temperatura ou em ambientes não oxidantes que apresentam alta temperatura [1]. Nesse contexto, nitretos, carbonetos, carbonitretos presentes nestes metais possuem características de interesse metalúrgico como: elevada dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, além de excelente estabilidade térmica. Dessa forma, nitretos e carbonetos desse grupo de materiais são potenciais candidatos para aplicação em ligas especiais e em revestimentos [2].

Em relação aos carbonetos de nióbio, esses materiais são quimicamente inertes, apresentam elevada dureza e condutividade elétrica, além de um alto ponto de fusão. Conseqüentemente, esses materiais têm sido estudados e empregados em processos de microeletrônica, de micro-mecanismos e de supercondutividade [3].

De forma geral, diversas técnicas podem ser utilizadas para aumentar a dureza e a resistência da superfície ao desgaste, e em situações específicas, aumentar a resistência à fadiga, à corrosão e à oxidação em altas temperaturas. Para melhorar as propriedades dos materiais de engenharia, as técnicas de processamento da engenharia de superfície postularam-se como métodos atrativos e econômicos para melhorar as propriedades de superfície dos materiais. Tendo em vista que as propriedades de superfícies dos materiais, geralmente, determinam o desempenho do componente, tais técnicas visam à obtenção de propriedades funcionais que complementam as propriedades do substrato, melhorando o desempenho do componente [4]. No contexto industrial, os processos assistidos por plasma têm sido empregados com o objetivo de melhorar as propriedades de diferentes materiais, buscando modificar características superficiais do componente tratado, de acordo com as

normas ambientais, o que tem ampliado seu campo de aplicação [5,6]. Dessa forma, vários processos de modificação superficial, principalmente tratamentos termoquímicos (cementação, boretção nitretação, e nitrocementação) que utilizam processamento por plasma, têm sido estudados e extensivamente testados com o objetivo de melhorar as propriedades de diferentes materiais [7]. Essa melhora é observada em tratamentos termoquímicos de cementação, que normalmente aumentam a dureza superficial por meio da difusão de átomos de carbono na superfície do material, o que tem sido confirmado em diferentes trabalhos do grupo de pesquisa do LTPP/DEMEC [8-10].

Motivados pelas propriedades de alto ponto de fusão, resistência à corrosão e estabilidade térmica, pesquisadores têm se dedicado à obtenção dos carbonetos de nióbio através de diferentes técnicas. No entanto, aparentemente nada foi publicado em relação ao desenvolvimento de técnicas de cementação do nióbio por plasma. Utilizando a técnica de *magnéton sputtering por radio frequência* [11], filmes de NbC de espessura 6-8 μ m, foram obtidos após deposição de nióbio sobre grafite e tratamento de recozimento na faixa entre 1373 e 2073 K por períodos entre 0,5 e 3h. A partir do estudo dos parâmetros da deposição na estrutura e morfologia, foi possível verificar uma dureza superficial na ordem de 13 GPa, sendo esperado um valor aproximado de 19,6 GPa [33], os autores atribuíram este fato a presença de porosidade na camada (90%).

Autores como [12] obtiveram camadas de Nb e NbC através da técnica (CVD- *Chemical vapor deposition*) utilizando como alvo NbBr₅ e substrato de grafite. De acordo com os resultados obtidos, a fase NbC foi formada apenas com a deposição feita a 1200 °C, porém, para as amostras depositadas em temperaturas menores do que 1200 °C foram obtidas camadas de Nb+Nb₂C. Dessa forma, foi necessário realizar um processo de recozimento entre 900 e 1100 °C durante 10 horas após deposição, observando a formação da fase NbC a partir das fases já formadas de Nb₂C. Dados de dureza foram obtidos na faixa de 11,6 e 14,4 GPa, sendo que esse valor pode ser explicado pela composição não estequiométrica dos compostos obtidos.

Usando a técnica CVD, autores como [13] depositaram nióbio sobre grafite em temperaturas entre 850 e 1100 °C, usando NbCl₅ e hidrogênio como gases reagentes. Os autores confirmam que as reações interfaciais entre o

Nióbio e o Carbono (do grafite) permitem a formação da fase carboneto NbC através da difusão de carbono, que é maior em temperaturas de tratamento de 1100 °C. No caso, para temperaturas de 1100 °C, os autores conseguiram uma maior quantidade de formação da fase do que para temperaturas mais baixas. Não foram realizadas verificações de dureza da fase obtida.

Através da técnica de ablação pulsada por laser sobre substratos de Si e atmosfera de Ar, [14] conseguiu obter camadas compostas por 90% de grafite amorfo e 10% cristalitas de NbC, sendo que esta técnica foi proposta como uma possível alternativa para obtenção de camadas de NbC. Autores como [15] conseguiram realizar a produção de filmes contendo carbonetos de nióbio, a partir da imersão em banho de sal e pós de FeNb, a temperaturas entre 1048 e 1298 K, observando semelhanças na microestrutura, propriedades tribológicas e mecânicas quando comparado com técnicas de deposição de CVD.

Além disso, através da técnica do plasma para tratamentos com nióbio, [16] estudou a nitretação por plasma na faixa de temperatura de 500 a 1080 °C, com o objetivo de alterar as características da superfície do material. Os autores verificaram forte aumento da dureza superficial, que variou na ordem de 2,5 GPa para nióbio puro não nitretado a 21 GPa na condição da camada nitretada, sendo este resultado atribuído à formação de ϵ -NbN e β -Nb₂. Neste mesmo trabalho, foram observadas alterações significativas na morfologia da superfície e rugosidade das amostras tratadas para as condições estudadas.

Em [17], foi realizado um estudo do processo de nitretação por plasma de nióbio com o objetivo de avaliar a influência do tempo, temperatura e composição da mistura gasosa na evolução da camada nitretada de nióbio, bem como, na resistência ao ensaio de cavitação. Os estudos foram realizados na faixa de 1-4h, em temperaturas de 980 - 1180 °C e misturas gasosas compostas de N₂, H₂ e Ar. De acordo com os resultados obtidos, foi possível identificar que a amostra tratada apresenta maior resistência ao desgaste por cavitação, quando comparada à amostra não nitretada.

Tendo em vista os resultados apresentados, vislumbrou-se a possibilidade de desenvolver a técnica de cementação por plasma de nióbio, como meio de formação de uma camada de carbonetos na superfície de

amostras de nióbio. As características e morfologia das fases formadas, o endurecimento e a cinética de crescimento foram avaliadas.

1.2 JUSTIFICATIVA

Pelas pesquisas conduzidas na obtenção de fases carbonetos de materiais refratários, justifica-se o desenvolvimento de um estudo exploratório com o objetivo de investigar o comportamento metalúrgico e mecânico do nióbio pela aplicação da técnica de cementação assistida por plasma em corrente contínua pulsada. As informações levantadas durante a pesquisa permitiram ampliar o leque de aplicações do material/processo estudado, comprovando a possibilidade de sucesso do uso da técnica. O caráter científico da presente dissertação fica garantido na medida em que os ganhos das propriedades mecânicas são devidamente propostos e descritos de forma detalhada e inédita.

1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA

O objetivo geral dessa pesquisa foi verificar a viabilidade do processo de cementação por plasma do Nióbio. Para atender a esse propósito, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Estudar o desenvolvimento da técnica levando em consideração o uso de diferentes arranjos o projetos de cátodos, associados ao uso de diferentes variáveis do processamento, avaliando as potenciais condições adequadas para obtenção de carbonetos de nióbio nas superfícies tratadas.
- Estudar a influência da temperatura de tratamento na microestrutura a traves de técnica de MEV, as fases formadas a traves da técnica de raios X, e demais características tais como dureza, rugosidade e comportamento ao riscamento.
- Estudar a influência do teor de metano (CH_4) da mistura gasosa de tratamento na microestrutura a traves de técnica de MEV, as fases formadas a traves da técnica de raios X, e demais características tais como dureza, rugosidade e comportamento ao riscamento.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho encontra-se estruturado em cinco capítulos:

- No Capítulo 1 foi apresentado o tema de pesquisa, a justificativa para a sua realização e objetivos;
- No Capítulo 2 é apresentada uma fundamentação teórica abordando os assuntos relacionados ao tema de pesquisa: nióbio - carbonetos de nióbio, e os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma;
- No Capítulo 3 é apresentada a abordagem metodológica empregada para a realização da presente pesquisa, sendo descrito o procedimento adotado para o preparo das amostras, os parâmetros aplicados no seu processamento, e as técnicas utilizadas na caracterização;
- No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados da pesquisa e,
- No Capítulo 5, são apresentadas as conclusões e sugestões de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. NIÓBIO E OS SEUS CARBONETOS

2.1.1 NIÓBIO

O Nióbio (Nb) pertence ao grupo dos metais com um ponto de fusão elevado, tem boa ductilidade à temperatura ambiente e possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) [18]. As propriedades físicas e mecânicas do Nb são influenciadas pela pureza do metal, de modo que, mesmo pequenas quantidades de solutos intersticiais, podem promover a alteração das propriedades do metal. As principais impurezas dos produtos de Nb, de acordo com as especificações da Sociedade Americana de Testes e Materiais ASTM, são oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, carbono, ferro, molibdênio e tungstênio [3,19]. A tabela 1 mostra as principais propriedades físico-químicas e mecânicas do Nióbio [3].

Tabela 1 - Propriedades do Nióbio [3].

Propriedades Físico-químicas	Valores
Peso atômico (g/mol)	92,90
Densidade 20 °C (kg/m ³)	8,570
Numero atômico	41
Parâmetro de rede (nm)	0,3294
Eletronegatividade (Pauling)	1,6
Resistividade Elétrica 20 °C	13,2-14,8 (10 ⁻⁶ ohm.m)
Ponto de fusão (K)	2,195
Mecânica	Valores
Dureza HV	80 (0,78 GPa)
Módulo de Young (GPa)	105
Limite de resiliência (MPa)	300
Tensão de escoamento (MPa)	207
Alongamento na ruptura	30%

O seu elevado ponto de fusão permite a sua utilização como um componente de uma variedade de ligas [3]. Com apenas 8,57 g/cm³, a densidade do nióbio corresponde a cerca de metade da densidade do tântalo,

dessa forma o nióbio é considerado um dos materiais mais leves dentre os metais refratários [20].

O nióbio é amplamente aplicado na indústria, como elemento de liga para estabilizar aços inoxidáveis e evitar corrosão intergranular [21]. A maior parte da produção do Nb está relacionada com a sua transformação em portador de liga FeNb, para utilização direta na indústria do aço. Assim, o Nb é empregado no projeto e na produção de ligas especiais, principalmente na fabricação de aços de alta resistência para uso automotivo, naval (plataformas *offshore*, oleodutos) e construção civil (pontes e edifícios e na fabricação de componentes de turbina) [22,23].

No seu estado puro, o nióbio oxida-se facilmente em contato com o ar, por isso seu uso em estado puro não é recomendado em condições de atmosferas oxidantes acima de 200 °C. Porém, quando ligado com o carbono ou nitrogênio, nitretos e carbonetos estáveis são formados, gerando uma grande melhora nas suas propriedades mecânicas e principalmente na resistência à oxidação em altas temperaturas, o que justifica o grande interesse em sua produção [18].

2.1.2 CARBONETOS DE NIÓBIO

Como mencionado, os carbonetos, nitretos, e carbonitretos de metais de transição têm recebido considerável atenção nos últimos anos devido ao conjunto de propriedades, que normalmente inclui elevados pontos de fusão e elevadas durezas, estabilidade térmica e resistência à corrosão [24-26]. Os elementos citados apresentam ligações tipo *metal-metal* e *metal-carbono*, que são caracterizadas por apresentarem ligações fortes da ordem de 16,62 eV [27]. Em particular, tanto os nitretos como os carbonetos de nióbio têm sido estudados devido às suas propriedades elétricas, principalmente porque ambos dos tipos de compostos apresentam supercondutividade a temperaturas da ordem de 20 K [28], elevada resistência à corrosão e elevado ponto de fusão quando comparados com o Nióbio puro. Na Tabela 2 são apresentadas algumas propriedades características dos carbonetos de nióbio. A dureza da fase Nb₂C não em sido reportada na literatura.

Tabela 2 - Propriedades NbC e Nb₂C [27]

Propriedades	NbC
Ponto de fusão (°C)	3623
Dureza (GPa)	19,6
Módulo de Young (GPa)	484-580

Propriedades	Nb₂C
Ponto de fusão (°C)	3015
Dureza (GPa)	--
Módulo de Young (GPa)	220

O carboneto de nióbio possui características semelhantes as do carboneto de titânio, pois ambos são monocarbonetos, isotrópicos e cristalizam-se na estrutura cúbica de face centrada. Cada átomo, metal ou carbono, é rodeado por seis vizinhos próximos da outra espécie atômica na configuração octaédrica [29].

Entretanto a composição real dos carbonetos de metal de transição exibe normalmente baixa estequiometria, podendo ser representada pela relação MC_x , em que M representa o metal e X é a razão carbono - metal. Dentro da faixa de $x = 0,5$ a $0,97$ a estrutura cristalina não se altera, esta deficiência de carbono é devido às vacâncias de átomos de carbono na rede [27]. A concentração de lacunas influencia as propriedades relacionadas à força de ligação, como ponto de fusão, constante elástica, dureza e o comportamento de deformação plástica em altas temperaturas, assim como as propriedades de transporte relacionadas aos defeitos, como a condutividade térmica e difusão [30]. A figura 1 mostra o diagrama de equilíbrio de fases Nb-C.

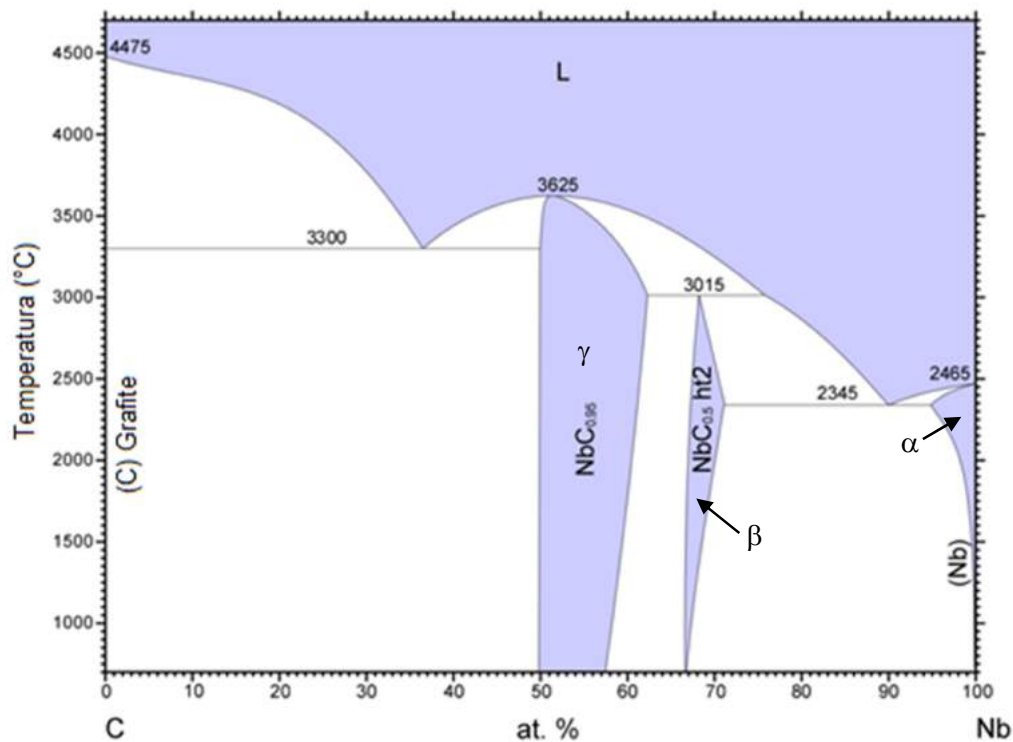


Figura 1 - Diagrama de Fase Nb-C [31]

A fase α (α -Nb) é uma solução sólida de nióbio e apresenta estrutura cúbica de corpo centrado. A curva de solubilidade de carbono nesta fase tem sua porcentagem máxima em átomos de carbono de, aproximadamente, 5,2% C a 2345 °C. A fase com menor quantidade de átomos de carbono, β (β -NbC_{0,5}), é formada a partir de uma transformação peritética a 3015 °C com cerca de 33% de átomos de carbono. Esta fase intermetálica apresenta estrutura hexagonal. A fase γ (γ -NbC_{0,95}) é também uma fase intermetálica que apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado. O ponto de fusão da fase se dá a 3625 °C. Para composições com mais de 50 %C, o carbono atinge o limite de solubilidade no NbC para qualquer temperatura. A partir deste ponto, duas fases são presentes, a fase γ (γ -NbC_{0,95}) e a fase grafito. Ambas as fases, ao coexistirem, sofrem transformação eutética, (γ + grafito \leftrightarrow L), entre 63 e 64% C a 3300 °C [31].

2.2 FUNDAMENTOS DA TERMODINÂMICA DE FORMAÇÃO DE COMPOSTOS

A termodinâmica é amplamente utilizada como base dos cálculos que permitem prever as condições de ocorrência de vários processos e reações, além de prever as condições de obtenção de fases distintas como algumas propriedades predeterminadas. A variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) é uma função de estado utilizada para identificar se uma determinada reação é termodinamicamente possível de ocorrer, a partir da equação (1):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação (1)}$$

- ΔG é a variação de energia livre do sistema, dada em kcal/mol;
- ΔH é a variação de entalpia, dada em kcal/mol;
- T é a temperatura absoluta (K);
- ΔS é a variação da entropia, dada em cal/Kmol.

Nesta equação, a variação de Entalpia (ΔH) do sistema está relacionada com a energia das ligações entre os átomos da rede cristalina e a tensão na rede, enquanto que a Variação de Entropia (ΔS) com o grau de desordem do sistema, com um componente vibracional e configuracional [32]. São espontâneos os processos onde $\Delta G < 0$. Processos não espontâneos são aqueles onde $\Delta G > 0$. O equilíbrio ocorre quando a variação de energia livre do sistema é igual à zero, o seja $\Delta G = 0$.

2.2.1. Variação da energia livre de Gibbs

A análise comparativa da variação da energia livre de Gibbs para os possíveis compostos a serem formados no sistema torna-se efetivamente uma importante ferramenta no sentido de visualizar qual fase de um produto tenderia a se formar preferencialmente em relação ao outro. Os valores da variação da Energia livre de Gibbs de formação de alguns possíveis compostos (óxidos, carbonetos e nitretos de nióbio), são apresentados em [33]. Algumas curvas de tais compostos estão apresentadas na figura 2.

Nota-se que $\Delta G < 0$ para todos os compostos em estudo, logo todos são espontâneos quanto a sua formação. Porém, a formação e a reação dos elementos tende a ocorrer, primeiramente, para onde o valor de ΔG é mais negativo, que é o Nb_2O_5 , e posteriormente para os outros compostos, NbO_2 , NbO , Nb_2N , NbN , Nb_2C , NbC e NbFe_2 . Levando isto em consideração, procurou-se restringir a formação de fases oxidadas através da garantia de estanqueidade da câmara de tratamento, bem como a realização do procedimento sob vácuo, o que é garantido na técnica de plasma utilizado neste trabalho. A presença de hidrogênio na mistura gasosa promoverá a redução deste risco, por ser um elemento fortemente redutor.

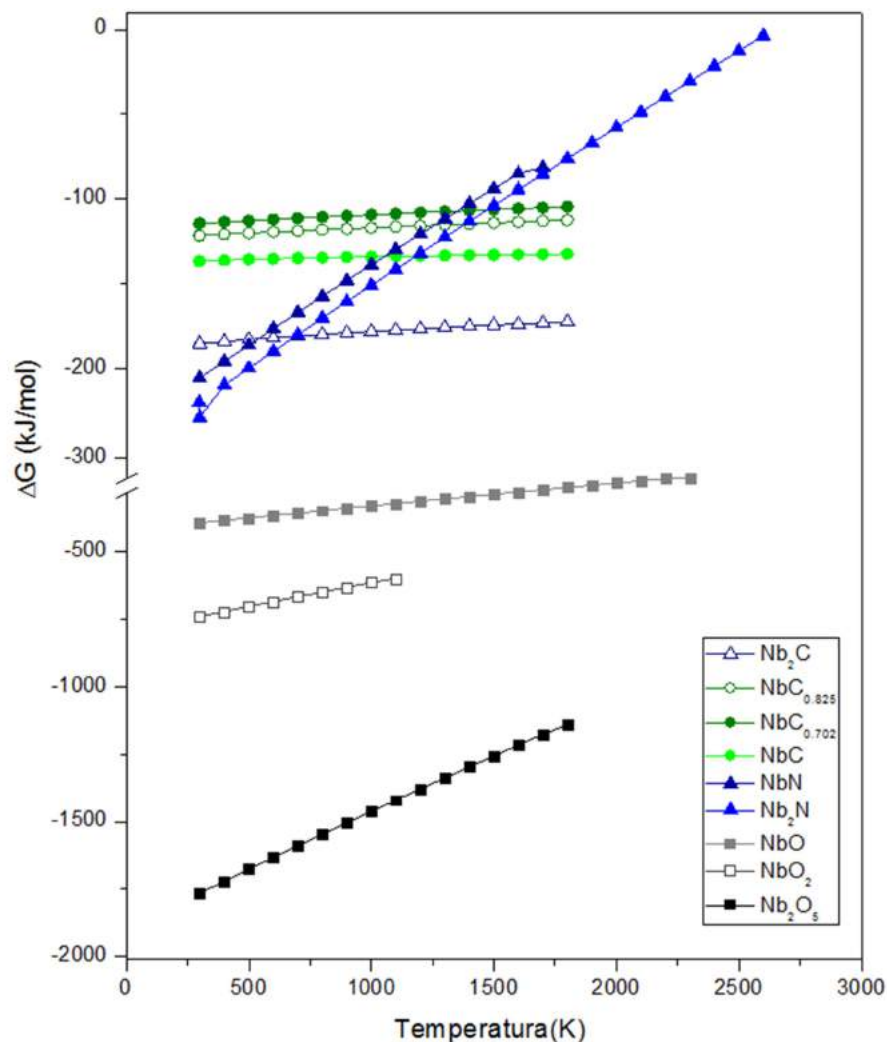


Figura 2 - Gráfico ilustrando as curvas de ΔG em função da temperatura para óxidos, carbonetos e nitretos de Nióbio a partir dos dados apresentados em [33].

2.3 FUNDAMENTOS DE PLASMA PARA TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

O “Plasma” é conhecido como o quarto estado da matéria e a sua criação exige uma quantidade significativa de energia, de modo que esta seja suficiente para ionizar átomos e/ou moléculas formando partículas negativas e positivas. O termo plasma foi introduzido por [35] em 1929, para descrever descargas elétricas geradas na faixa de descargas luminosas (*discharge glow*) pelos estudos que visavam prolongar a vida útil de filamentos de tungstênio em lâmpadas a vácuo.

O Plasma frio é usado em tratamento termoquímico, definido como um gás parcialmente ionizado, que pode ser obtido aplicando-se uma diferença de potencial suficiente (ddp) entre dois eletrodos colocados num meio gasoso sobre baixa pressão para promover a ionização dos átomos e/ou moléculas, formando partículas positivas e negativas, ou seja, íons e elétrons [34,36]. Os elétrons livres presentes no gás são acelerados por uma força elétrica, colidindo com as espécies neutras do gás, formando o gás ionizado.

O grau de ionização de um plasma pode variar dependendo do tipo de plasma: i) Um plasma quente possui grande densidade de íons e elétrons, onde grande parte ou a totalidade dos átomos do gás encontram-se ionizados, e ii) nos plasmas frios, a quantidade de elétrons e íons é muito menor que a quantidade de átomos/moléculas neutras, com um grau de ionização tipicamente de 10^{-4} a 10^{-5} . Geralmente, em tratamentos termoquímicos são utilizados plasmas pouco ionizados, com grau de ionização da ordem de 10^{-5} [36].

O tipo de descarga elétrica utilizado neste trabalho, é o plasma frio obtido através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos num sistema com gás sob baixa pressão, produzindo consequente ionização do gás deste sistema [37]. Em aplicações de plasma, através da aplicação de uma fonte de corrente contínua para aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos, diferentes regimes para uma descarga elétrica luminescente são possíveis. Os regimes de descarga são estabelecidos em função dos parâmetros de descarga: corrente elétrica e da diferença de potência aplicada aos eletrodos (figura 3).

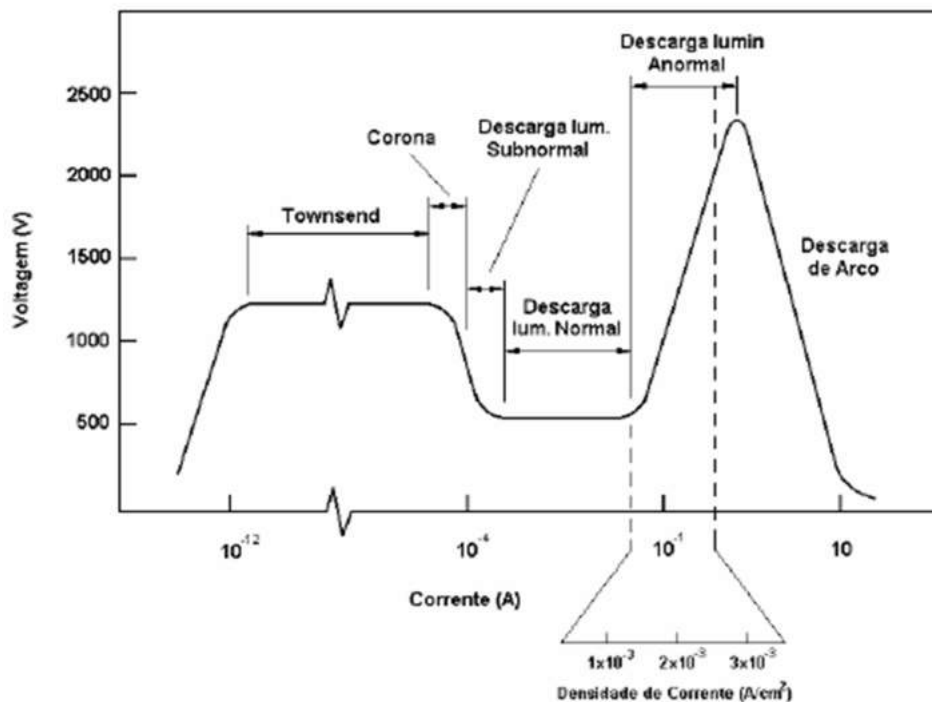


Figura 3 - Curva característica corrente-voltagem de uma descarga luminescente em gases (reproduzido de Vossen e Kem, apresentado em [38]).

No caso desta pesquisa, são de interesse os seguintes regimes de descarga: A *descarga luminescente anormal*, a qual é a mais indicada para processamento de superfícies de materiais, pois, neste regime, a tensão e a corrente crescem seguindo certo grau de proporcionalidade, possibilitando o controle da descarga. Além disso, o cátodo é completamente envolvido pelo plasma fazendo com que o processamento seja uniforme em todo o cátodo. Os regimes anormais de arco são de especial interesse para tratamentos térmicos e termoquímicos de materiais de engenharia [5]; e a *transição para descarga de arco*, que apresenta baixa tensão e elevada corrente, produzindo grande quantidade de calor. No caso da descarga de arco, ter relativa instabilidade não é de interesse para os processamentos dos materiais por tratamento de superfície. No entanto, é usada nas técnicas de soldagem a arco [39].

Para o tratamento de cementação, o regime anormal é de especial importância, devido ao fato de que o cátodo é totalmente envolvido pela descarga, condição essencial para garantir a uniformidade de tratamento. Isto decorre das características deste regime, que permite a aplicação de tensões elevadas resultando numa maior ionização do gás, se comparado aos outros

regimes de descarga luminescente e o adequado controle da corrente e da temperatura do cátodo [7].

Nas descargas elétricas, as colisões entre íons e neutros resulta na manutenção da descarga elétrica. O campo elétrico gerado acelera os elétrons livres que podem causar a ionização e formar um par elétron-íon. Se a taxa de produção de íons for maior do que a taxa de recombinação, haverá o início do plasma (*breakdown*) e o gás se tornará condutor elétrico [36,39]. Quando a descarga atinge o regime permanente, a distribuição de potencial entre os eletrodos mostra três regiões distintas: uma região luminescente central (região equipotencial), e duas regiões escuras próximas ao cátodo e ânodo (bainhas catódicas e anódica, respectivamente). Assim, a descarga luminescente apresenta a distribuição de potencial representada na figura 4 [5,36].

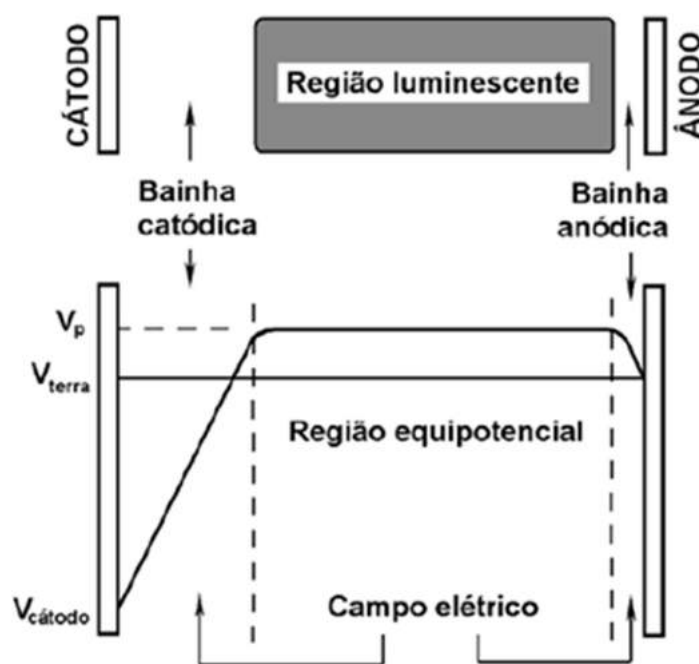


Figura 4 - Regiões presentes e distribuição de potencial na descarga luminescente (adaptado de [36]).

É na região equipotencial que ocorre a maioria das reações do plasma. Nesta região, são formadas as espécies ativas por meio de colisões, principalmente de elétrons energéticos, com as demais partículas presentes no meio. As colisões mais importantes são as inelásticas que produzem ionização, dissociação de moléculas e excitação de átomos. Posteriormente, parte dos

átomos excitados irá sofrer relaxação que leva à luminescência do plasma. Já os átomos ionizados poderão se recombinar voltando ao seu estado neutro [36].

Na região da bainha catódica tem-se um forte campo elétrico, que é responsável pela aceleração das espécies carregadas eletricamente, sendo as negativas aceleradas em direção à região equipotencial e as positivas aceleradas na direção do cátodo [36].

A bainha anódica é caracterizada por apresentar um campo elétrico de baixa intensidade, capaz de aprisionar uma quantidade suficiente de elétrons na região equipotencial, uma vez que, somente os elétrons com elevada energia (maior que a barreira energética relativa ao campo elétrico), conseguem alcançar o anodo. Além disso, existe o bombardeamento iônico que praticamente não produz interação relevante sobre a superfície do ânodo devido à sua intensidade relativamente baixa quando comparada ao bombardeamento iônico do cátodo [36].

Na figura 5, são apresentadas as principais interações do plasma-superfície das amostras que o bombardeamento do cátodo (por espécies neutras, excitadas e íons) pode causar na superfície de um componente localizado sobre o cátodo do sistema. Conforme descrito por [36], uma partícula ao atingir um substrato pode sofrer reflexão, sendo geralmente neutralizada para o caso de um íon; causar a emissão de elétrons secundários, ser implantada na rede cristalina do substrato, causar a pulverização (*sputtering*) de átomos da superfície em tratamento, causar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando a densidade de defeitos cristalinos e proporcionar reações químicas com o substrato considerando a existência de espécies reativas como, por exemplo, C e N, etc. De modo geral, pode-se dizer que as reações apresentadas descrevem um meio físico-químico ativo, que interage com a superfície do componente metálico, sendo responsável pela formação de camadas tratadas nos processos assistidos por plasma.

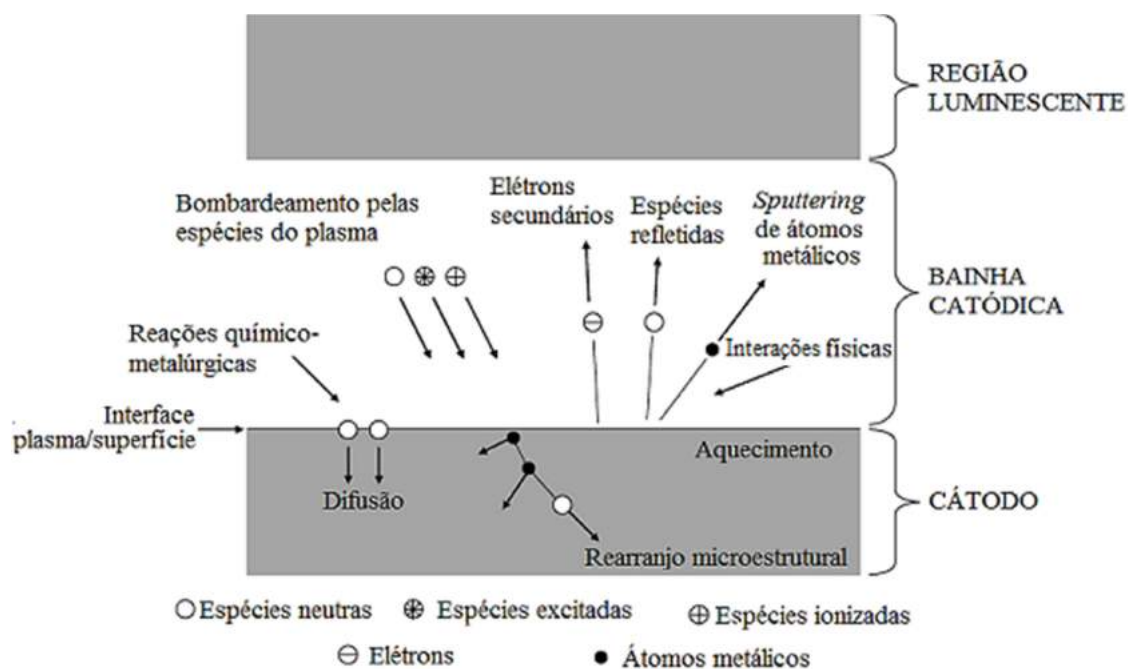


Figura 5 - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento (adaptado de [36]).

O parâmetro geometria da descarga é uma das características a ser verificada no sistema: numa distância maior entre eletrodos, pode ocorrer a formação de regiões de luz positiva e negativa. No caso de uma distância menor entre eletrodos, somente a luz negativa será gerada, onde existe uma dependência proporcional entre a voltagem e a corrente aplicada. Tem-se assim o regime para trabalho no plasma, permitindo a aplicação de tensões elevadas e resultando numa maior ionização do gás e, conseqüentemente, no adequado controle da corrente.

Outro fator importante é não ultrapassar o ponto de transição para arco (característico de cada sistema) uma vez que, neste regime de descarga, o bombardeamento de partículas aumenta a temperatura do cátodo para níveis em que ocorre emissão de elétrons por efeito térmico e não mais apenas por bombardeamento iônico. Este regime de arco deve ser evitado, pois apresenta alta densidade de corrente e alta temperatura que pode afetar o tratamento termoquímico de superfície e danificar o componente levando a fusão total ou parcial podendo ainda danificar o sistema [5, 18].

O bombardeamento de partículas aumenta a temperatura do cátodo. Neste caso, é recomendável utilizar uma fonte de corrente contínua com tensão pulsada, as quais visam controlar a potência fornecida ao sistema

através da interrupção periódica da tensão. Desse modo, a potência fornecida ao sistema é controlada pelo tempo de pulso ligado da fonte (t_{ON}). Para o tempo de pulso desligado (t_{OFF}) a fonte trabalha como se estivesse desligada [5,16]. A figura 6 apresenta o funcionamento de uma fonte de tensão pulsada:

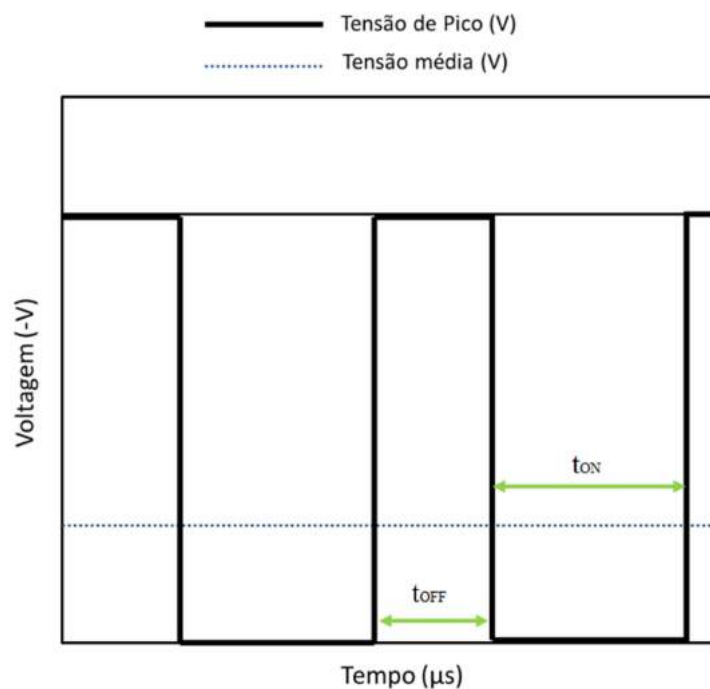


Figura 6 - Representação esquemática do funcionamento de uma fonte de potência de tensão pulsada (Adaptado de [41]).

2.4 TECNOLOGIA DE PLASMA APLICADA EM ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE - CEMENTAÇÃO

A técnica de plasma tem sido utilizada para o endurecimento superficial de materiais, apresentando vantagens quando comparada aos tratamentos termoquímicos convencionais, tais como maior eficiência energética, baixo consumo de gás, obtenção de superfícies sem a necessidade de acabamentos posteriores, entre outras [4]. A otimização das variáveis do processo, em relação a tratamentos por plasma, tem sido estudada por [42], onde se constata que as variáveis não são independentes umas das outras e suas interações são importantes para o sucesso do tratamento.

A cementação é um processo onde os átomos de carbono se difundem através da matriz, criando perfis de difusão, constituindo-se em um processo

dependente do tempo e da temperatura. Normalmente, uma maior difusão é produzida como o aumento da temperatura, resultando em maior fluxo de carbono na superfície, tendo em vista que o coeficiente de difusão obedece a Lei de Arrhenius, onde elevadas temperaturas de tratamentos aumentam a taxa de difusão e a difusão do carbono deverá seguir a raiz quadrada do tempo. Um aspecto importante a ser considerado no sistema de cementação assistida por plasma de corrente contínua pulsada é o modo de aquecimento pela qual é atingida a temperatura de cementação e pelo qual a energia é transferida às peças a serem tratadas. Para as peças atuando como cátodo, o aquecimento até a temperatura de cementação é uma consequência direta do bombardeamento das espécies do plasma na superfície [40].

A *pressão do gás* afeta o *livre caminho médio* das espécies, ou seja, o número de colisões elásticas e inelásticas das espécies no plasma. A energia das espécies rápidas é proporcional à aceleração produzida na bainha catódica. Neste caso, a tensão aplicada é usada para gerar trabalho sobre as cargas tanto positivas (íons) quanto negativas (elétrons) a partir do campo elétrico nas bainhas. Tais efeitos refletem na intensidade da interação entre o plasma e o substrato, e na importância relativa de alguns dos fenômenos que ocorrem durante o processo, tais como: efeito de borda, pulverização catódica (*sputtering*) e implantação iônica [5,36,43,44].

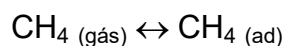
A *composição da mistura gasosa* é um parâmetro relacionado com a reatividade do plasma, pois a taxa de ionização/excitação/dissociação do gás pode ser facilmente modificada, impactando diretamente na reatividade e densidade do plasma. A difusão do carbono para o interior do material não é afetada de maneira significativa pelo plasma, além de algumas camadas atômicas [8]. Assim, é de se esperar que em tratamentos de longa duração a vantagem cinética do processo, decorrente da maior oferta de carbono e das reações com a superfície, não seja mais tão significativa como as encontradas nos tratamentos de curta duração [42]. O argônio (gás neutro) é usado com o propósito de aquecimento e *sputtering*. O hidrogênio (gás redutor) tem um papel importante na interação com a camada de óxido de nióbio presente na superfície das amostras a serem tratadas, podendo facilitar a sua redução.

Deve-se destacar que a cementação por plasma consiste basicamente na difusão do carbono na amostra através de descarga luminescente. O

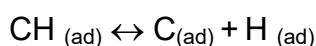
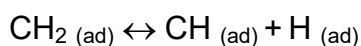
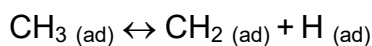
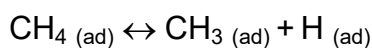
carbono atômico, além de ser o componente reativo em fase gasosa responsável pela cementação da amostra, também é um forte agente redutor que atua diretamente sobre a camada de óxido de nióbio presente no substrato de nióbio durante o processo de cementação [7].

Sendo um processo difusional, a camada cementada é formada a partir da superfície do material em direção ao seu interior. Como descrito por [46], com aplicação de uma mistura gasosa que contenha o hidrocarboneto metano (CH_4), o processo pode ser descrito como segue:

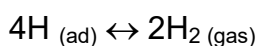
- a) Transporte das moléculas de CH_4 desde a fase gás até a superfície do metal e subsequente adsorção física:



- b) Dissociação das moléculas de CH_4 pelas espécies energéticas do plasma, resultando na formação de espécies ativas (grupos de radicais livres do tipo CH_i - onde $i = 1,2,3$) que, em virtude da proximidade e/ou da atração exercida pelo cátodo, poderão estar disponíveis para a reação com sua superfície, ou para serem adsorvidas e difundidas para o interior da peça em tratamento [7].



- c) Uma vez na superfície, estes radicais se dissociam liberando átomos de hidrogênio e carbono. Os átomos de H adsorvidos são recombinados com moléculas de H_2 e liberados na fase de gás



- d) Transição dos átomos de C desde a superfície adsorvida para o estado dissolvido, com conseqüente difusão do carbono na rede cristalina

O processo de adsorção no plasma é mais eficiente que os processos convencionais, devido à redução dos óxidos superficiais pelo hidrogênio

atômico, e pelo efeito da pulverização catódica (*sputtering*) provocado principalmente pela ação do argônio, quando presente na atmosfera gasosa [35]. É importante observar que os radicais CH_i (onde $i = 1, 2, 3$) são instáveis e podem formar produtos voláteis do tipo C_mH_n ($m=1-2$ e $n=1-6$) que são removidos do sistema, decompostos novamente ou, ainda, depositados como fuligem [47].

2.4.1 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA DIFUSÃO DO CARBONO - CINÉTICA DE CRESCIMENTO

Entendendo que os tratamentos termoquímicos controlados por difusão dependem das reações na superfície do material em tratamento com o meio de processamento, e a difusão, normalmente de um elemento intersticial (C, N, B e O, por exemplo) para o seu interior [48]. O transporte de tais elementos do meio de tratamento no substrato ocorre por difusão, segundo as Leis de Fick (Equação 2 e 3),

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Primeira lei de Fick} \quad \text{Equação (2)}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{Segunda lei de Fick} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde, J corresponde ao fluxo de átomos difundindo, D é o coeficiente de difusão e $\partial C / \partial x$ é o gradiente de concentração. Portanto, o transporte de elementos da liga em solução é influenciado pelo seu gradiente de concentração e pelo coeficiente de difusão, que por sua vez, depende da temperatura, da composição química e da estrutura das fases presentes no substrato [48]. Para uma dada liga mantida em um meio impondo uma atmosfera com concentração constante da substância a ser introduzida na superfície do material, mantendo-se a temperatura constante, a espessura da camada difundida dependerá somente do tempo, de acordo com a Equação (4):

$$x = a(Dt)^{\frac{1}{2}} = Kt^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde, x corresponde à espessura da camada, a é uma constante, D é o coeficiente de difusão, t é o tempo de tratamento e K é um fator determinado por a e D . Sendo o coeficiente de difusão do carbono dependente da temperatura, segundo a lei de Arrhenius Equação (5):

$$D_c = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad \text{Equação (5)}$$

Onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, Q_d é a Energia de ativação para difusão. Introduzindo eq. 5 na eq. 4, podemos obter uma relação para a dependência da espessura da camada cementada pela temperatura (caso esta dependa predominantemente da difusão de C no substrato). Esta expressão, se linearizada (Equação 6), deve apresentar-se como uma reta em um diagrama de Arrhenius [48]. A energia de ativação para difusão do carbono é determinada utilizando os resultados da Série II (Variação da temperatura)

$$\ln(d) = cte - \frac{Q_d}{2RT} \quad \text{Equação (6)}$$

Os parâmetros tempo e temperatura vão influenciar o crescimento da camada obtida, uma vez que se trata de um processo difusivo. Alguns dados experimentais apresentados em [49] confirmam que esta hipótese é válida para cementação por plasma, existindo uma relação linear entre o logaritmo do aumento de peso em uma amostra e o recíproco da temperatura.

2.5 PROPIEDADES MECANICAS PARA DESCREVER O DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

A adesão é definida pela *ASTM* como a condição pela qual duas superfícies estão unidas por forças de valência ou por união mecânica ou por ambos. A adesão do filme ao substrato depende das ligações através da região interfacial, da relação entre as estruturas cristalinas envolvidas na interface e da microestrutura, nesta região. As ligações interfaciais podem ser ligação

química, *van der Waals*, mecânica, ou uma combinação destas. Estes três mecanismos individualmente ou coletivamente determinam a adesão do conjunto filme substrato de qualquer sistema [50].

Frequentemente no desenvolvimento de novos revestimentos para aplicações tribológicas se utilizam as propriedades mecânicas: dureza (H), módulo de elasticidade (E), razão H/E, relação H^3/E^2 e recuperação elástica para relacioná-las com a estrutura, a composição química, o método de preparação e o desempenho final em uma dada aplicação (desgaste e adesão) [51]. A razão H/E está relacionada com a capacidade que o revestimento possui de se acomodar a deformações elásticas sofridas pelo substrato quando submetido ao carregamento. A adesão entre os filmes e o substrato é influenciada pela razão H/E do conjunto filme/substrato. Quando o valor da razão H/E do filme e do substrato se aproximam, há uma melhora na adesão do filme e o substrato. A relação H^3/E^2 é utilizada como um indicador da resistência à deformação plástica do filme. Filmes com elevados valores de dureza e baixos módulos de elasticidade resultam em valores elevados desta relação [52].

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais, procedimentos e aparatos experimentais empregados no decorrer da pesquisa. Inicialmente, a caracterização do material utilizado para confecção das amostras é descrita, bem como o procedimento adotado para o seu preparo. Na sequência, serão apresentados os dispositivos que compõem o sistema de processamento de materiais por plasma utilizado para a realização dos tratamentos de cementação. Em seguida, a metodologia adotada na realização dos tratamentos é detalhada. Por fim, as técnicas utilizadas na caracterização das amostras tratadas serão descritas.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima para a realização dos experimentos de cementação consiste de uma barra de nióbio de 98,9% de pureza, que apresenta 90% de redução na laminação a frio. As amostras foram submetidas ao tratamento de recozimento de recristalização em forno de vácuo, na pressão de 1,33 Pa e temperatura de 1000 °C, durante 60 minutos. De modo mais específico, caso fossem realizados os tratamentos de cementação sem recozimento prévio das amostras, teríamos uma sobreposição dos mecanismos de endurecimento (através da formação de carbonetos) e de recozimento / recristalização das amostras (que provoca a diminuição da dureza do material). O objetivo foi eliminar um segundo processo metalúrgico bem como, modificações no processo devido à estrutura encruada, que pela densidade de discordâncias pode influenciar na difusão do carbono no nióbio, ao menos nos tempos iniciais de tratamento.

3.1.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E DE SUPERFÍCIE

O preparo das amostras na condição recristalizada foi por meio de corte com disco diamantado das dimensões 10x10x4 mm³. As amostras foram lixadas progressivamente em água corrente, utilizando as lixas (SiC) de 220, 320, 400, 600, 800, 1000 e 1200, seguido de polimento em pasta de diamante de granulometria 6,3 e 1µm e alumina com tamanho de partícula de 0,05µm.

3.1.1.1 Determinação das fases presentes no material não tratado - DRX

Com o propósito de identificar as fases presentes na matéria prima, foi aplicada a técnica de difratometria de raios X (DRX), nas configurações Bragg-Brentano (θ - 2θ). Para tanto, fez-se uso de um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XDR 7000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. O tubo de raios X opera em tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 20 mA. O intervalo de varredura para a configuração θ - 2θ foi entre 10 à 120° , com velocidade de varredura de $1 \theta/\text{min}$. As fases foram determinadas através da comparação dos espectros de difração obtidos com cartas do JCPDS (*Joint committee on powder diffraction standards*) utilizando o software Search Match. As cartas do JCPDS apresentam as distâncias interplanares “d”, os ângulos de difração (2θ), as intensidades de reflexão (I) e os índices (h k l) referentes a cada pico de difração de uma fase.

3.1.1.2 Indentação Instrumentada: nanodureza, módulo de elasticidade e nanoriscamento.

Para a determinação das propriedades mecânicas dureza e módulo de elasticidade das amostras sem tratamento foi empregada a técnica de nanoindentação. As medidas foram realizadas utilizando um penetrador piramidal do tipo Berkovich e o equipamento Nano Indenter XP da marca MTS Systems de acordo com a norma ISO 14577 (*Instrumented indentation test for hardness and materials parameters*). A carga máxima utilizada foi de 40 gf ($\approx 400 \text{ mN}$) e 12 carregamentos por indentação efetuada, tendo sido efetuada uma matriz 5×5 e distância de $100 \mu\text{m}$ entre as nanoindentações. A partir dos dados obtidos, determinou-se a razão H/E e a relação H^3/E^2 .

Para os ensaios de resistência ao risco, foram realizados carregamentos máximos de 400 mN e comprimentos de risco de $600 \mu\text{m}$. A velocidade do penetrador durante a realização dos riscos foi de $10 \mu\text{m/s}$. Para cada amostra, foram realizados três ensaios com distância entre risco de $100 \mu\text{m}$.

Em caráter explicativo, realizam-se para cada amostra três ensaios de risco. Cada qual foi composto em três etapas de avaliação:

- A primeira etapa consiste em uma fase onde a ponteira do penetrador realiza um levantamento da rugosidade da amostra ao longo dos 700 μ m avaliados;
- A segunda etapa é a fase onde é efetivamente realizado o risco de 600 μ m na amostra através da aplicação de carga crescente ao penetrador do equipamento (triângulo vermelho);
- Na terceira etapa é realizado um levantamento do perfil superficial da amostra posterior ao risco a fim de determinar os valores de recuperação elástica do material (azul).

Na literatura, é possível encontrar a existência de três tipos principais de riscos [16,43]:

- a) Microrisco: ponteira do indentador provoca um risco onde o material da camada tratada e/ou do substrato escoia plasticamente para as regiões laterais em relação ao movimento da ponteira;
- b) Microcorte: o material da superfície das amostras é arrastado junto com a ponteira do indentador e removido sob a forma de cavacos; e
- c) Microdesplacamento: devido à elevada dureza da camada superficial da amostra, ocorre à quebra e deslocamento de material em função da criação e propagação de trincas.

3.1.1.3 Morfologia da superfície

A morfologia das superfícies das amostras foi caracterizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico de varredura Tescan LMU Vega 3.

3.1.1.4 Rugosidade

As medições de rugosidade das superfícies polidas foram realizadas com o auxílio de um rugosímetro 3D de interferometria de luz branca, modelo CCI Talysurf Lite da Taylor Hobson. Foram realizadas três medições de cada lado da amostra, que resultou em áreas de aproximadamente 0,8 mm x 0,8

mm, em locais aleatórios da superfície de cada amostra. A medição da topografia da superfície foi realizada de acordo com a norma ISO 25178 (*Geometric product specifications - Surface texture*).

A variação da rugosidade da superfície pode ser quantificada, por exemplo, através de dois parâmetros, definidos pela norma ISO 25178:

- S_a (μm): parâmetro de amplitude definido como a média aritmética dos valores absolutos de desvios de superfície acima e abaixo do plano médio dentro da área de amostragem;
- S_z (μm): parâmetro definido como o valor médio das alturas absolutas dos cinco picos mais altos e dos cinco vales mais profundos ou vales dentro da área de amostragem;

3.2 DESCRIÇÃO DO REATOR UTILIZADO PARA OS TRATAMENTOS

Para a realização dos tratamentos de cementação assistida por plasma, foi utilizado um reator constituído de uma câmara de vácuo cilíndrica com dimensões de 350 mm de diâmetro por 380 mm de altura. O material empregado para sua construção foi aço inoxidável, contendo uma janela de formato circular na parte superior, que possibilita a observação da descarga elétrica (luminescência) e das amostras situadas no interior da câmara. A câmara permanece hermeticamente vedada durante o tratamento, através dos anéis de silicone posicionados entre o cilindro e a tampa superior e inferior. O sistema é evacuado até uma pressão de 1,33 Pa (10^{-2} Torr) utilizando uma bomba mecânica de duplo estágio da marca Edwards com capacidade de vazão de $20,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. A descrição de todo o aparato experimental foi realizada utilizando o esquema da figura 7 [45]. A pressão da câmara de vácuo é medida por meio de um manômetro capacitivo da marca Edwards Série 600 com faixa de medição de 0-10 Torr de marca MKS, e seu ajuste é realizado por meio de uma válvula manual Leybold D50968, sendo a leitura da pressão efetuada através de um display digital MKS.

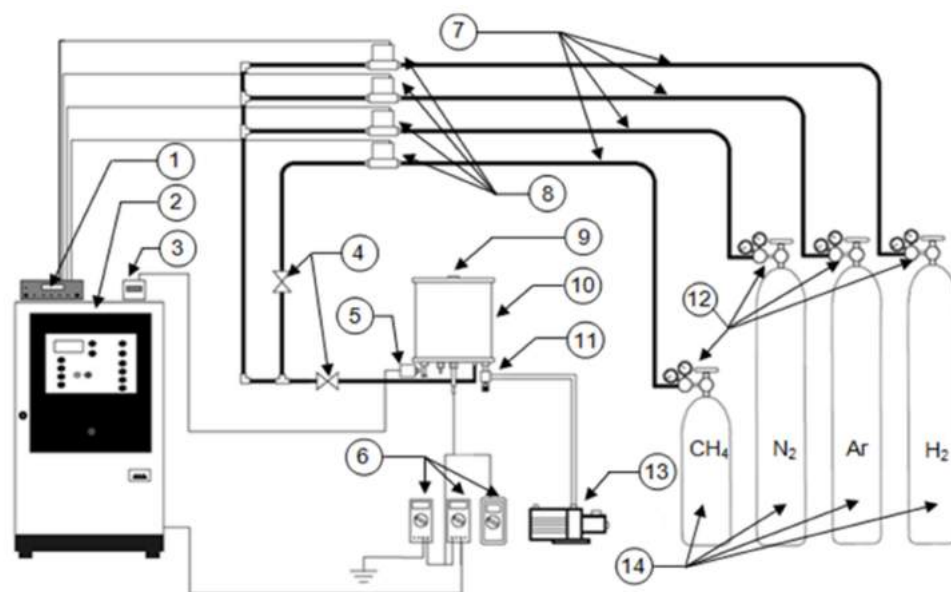


Figura 7 - Desenho esquemático do reator de plasma (adaptado de [45])

1. Painel de controle e ajuste dos fluxímetros
2. Fonte de Tensão
3. Indicador de pressão interna da câmara de tratamento
4. Válvulas
5. Manômetro de capacitivo
6. Multímetros:
 - a. Multímetro atuando como medidor de tensão entre o cátodo central (conectado ao negativo da fonte) e a carcaça do reator (aterrada)
 - b. Multímetro atuando como amperímetro ligado em SÉRIE com a saída da fonte de potencia
 - c. Multímetro atuando como voltímetro conectado ao termopar
7. Tubulação para alimentação dos gases
8. Fluxímetros mássicos
9. Janela para observação
10. Câmara de vácuo
11. Válvula para regulagem da pressão
12. Manômetros
13. Bomba de vácuo
14. Cilindros de gases

A tubulação de alimentação de gases é construída de tubos de cobre com 6,35 mm de diâmetro e as suas conexões são de latão. O controle do fluxo de gases é realizado por três fluxímetros mássicos da marca Edwards modelo 825 Série B. Dois desses fluxímetros apresentam capacidade máxima de fluxo de 500 sccm e um de 5 sccm (*standard cubic centimeter per minute*), ou seja, $8,33 \times 10^{-6}$ e $8,33 \times 10^{-8} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$, respectivamente. Os dois primeiros correspondem à tubulação de Hidrogênio e Argônio, e o último, à de metano (CH_4). O controle e a alimentação destes fluxímetros são realizados através de um controlador de fluxímetros da marca Edwards do tipo 1605. A alimentação

de gás foi realizada por meio de garrafas de hidrogênio, argônio e metano (pureza 99,999% para H₂ e Ar, e 99,995 % para o CH₄), com os reguladores de pressão de ambas as garrafas ajustados em 3 kgf cm⁻² no manômetro de baixa pressão.

O plasma foi gerado a partir de uma fonte de tensão pulsada, da marca SPS com frequência de 4,2 kHz, período de pulso ($t_{ON} + t_{OFF}$) de 240 μ s e o tempo de pulso ligado (t_{ON}) podendo variar entre 10 e 230 μ s, sendo este associado à potência fornecida pela fonte, com tensão de pico (pulso) podendo ser variada entre 400 e 700 V.

A aquisição de dados elétricos foi realizada por multímetros da marca Minipa do modelo ET2045 e ET2700 (respectivamente medindo tensão e corrente). A temperatura foi medida por um termopar do tipo K (chromel-alumel) de diâmetro de 1,50 mm (bitola 14 AWG), com proteção metálica de aço AISI 310 e isolamento cerâmico inserido no suporte das amostras (o mais próximo possível da região de descarga) no interior da câmara (visualizado no esquema da figura 8). O erro máximo destes termopares, na faixa de medição de 0 a 1260 °C é de $\pm 0,75\%$. As leituras de temperatura do termopar foram tomadas através de multímetro da marca Minipa do modelo ET2700, sendo que o valor da temperatura foi obtido através de interpolação do valor da voltagem medido, por meio de uma tabela de conversão de voltagem para temperatura.

Com o objetivo de cementar as amostras, foram testados suportes de nióbio e aço AISI 1008, com diâmetro externo de 22 mm e comprimento total de 39 mm, contendo um furo passante de 1,6mm. Esse porta amostras atuou como cátodo de descarga, e o termopar ficou posicionado a uma profundidade de 8 mm no interior das amostras de nióbio.

Com a intenção de garantir a qualidade da atmosfera de tratamento do reator, a limpeza de seus componentes e avaliação de sua estanqueidade foi realizada antes de cada tratamento. As partes metálicas e cerâmicas do sistema expostas à atmosfera de tratamento foram limpas, através de lixamento, e cada componente foi limpo com álcool e seco.

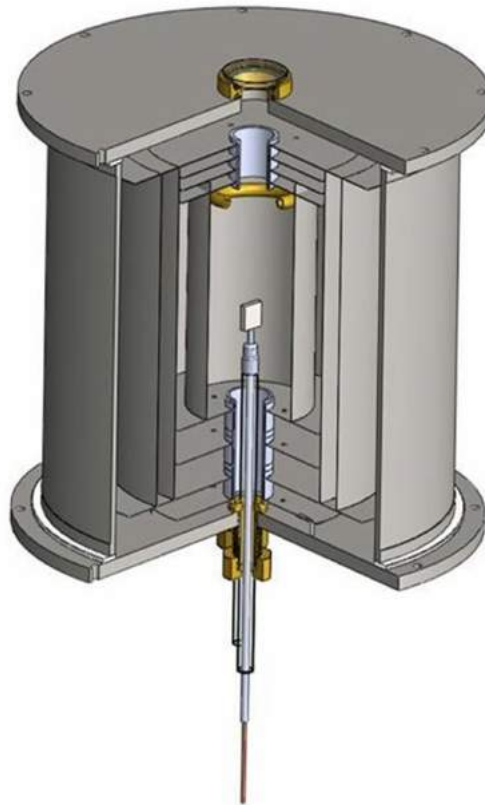


Figura 8 - Representação esquemática da câmara de vácuo e da configuração de suporte de amostra utilizada no tratamento de cementação por plasma

3.3 PROCEDIMENTOS UTILIZADOS PARA A REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Os experimentos projetados para os tratamentos de cementação por plasma foram classificados como segue:

- Série I: Estudo da influência da temperatura de processamento
- Série II: Estudo da influencia da composição da mistura gasosa no processamento.

Os testes iniciais de desenvolvimento da técnica são explicados no Anexo A1.

Cada tratamento compreende as seguintes etapas:

- Aquecimento por plasma a partir da temperatura ambiente até a temperatura de limpeza de 300 °C, por meio do aumento da energia

transferida ao plasma através do aumento do valor do (t_{ON}), sob fluxo de H_2 e Ar (80% Ar + 20% H_2);

- Limpeza sob plasma (*sputter-cleaning*) por 10 min, através do bombardeamento da superfície das amostras pelas espécies rápidas do plasma, para eliminação do filme de óxido passivo, limpeza e ativação das superfícies em tratamento. O argônio, devido ao seu maior peso atômico em relação ao hidrogênio, produz uma transferência de energia mais eficiente com o propósito de remover óxidos e ativar a superfície, além do papel redutor do hidrogênio. O tempo e a temperatura para a limpeza foram os mesmos adotados pelos trabalhos de nitretação e cementação realizados no grupo de pesquisa do laboratório de tecnologia de pós e plasma da UFPR.
- Adição do metano (CH_4) à mistura gasosa e aquecimento até a temperatura de tratamento, ao final da etapa de limpeza, controlando-se o valor do (t_{ON}) e a pressão até um valor de 9 Torr (1200 Pa). O tempo de aquecimento até atingir a temperatura de tratamento variou na faixa entre 15-25 minutos para as três condições de cátodo.
- Tratamento de cementação assistida por plasma; e,
- Desligamento da descarga e interrupção do fornecimento de CH_4 ao final do tratamento, com resfriamento sob a atmosfera de Ar e H_2 até a temperatura ambiente.

Para a Série I (Estudo da influência da variação da Temperatura) os tratamentos foram realizados em períodos de 3 horas, em uma tensão de pico de 700 V, em atmosfera contendo [99% (80% Ar + 20% H_2) + 1% CH_4] sob uma taxa de fluxo de 300 sccm, a uma pressão de 9 Torr (1200 Pa). As amostras foram cementadas por plasma nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C. A figura 9 demonstra o ciclo adotado nos procedimentos da Série II.

Para a Série II (Estudo da influência da variação da composição da mistura gasosa), foram analisadas as atmosferas carbonetantes, que variaram somente no conteúdo de CH_4 entre 0,25% a 1% em volume, numa mistura

contendo (80% Ar + 20% H₂), sob uma taxa de fluxo de 300 sccm, a uma pressão de 9 Torr (1200 Pa) e temperatura de 1000 °C (1173 K), durante um período de 3 horas, sendo aplicada uma tensão de pico de 700 V.

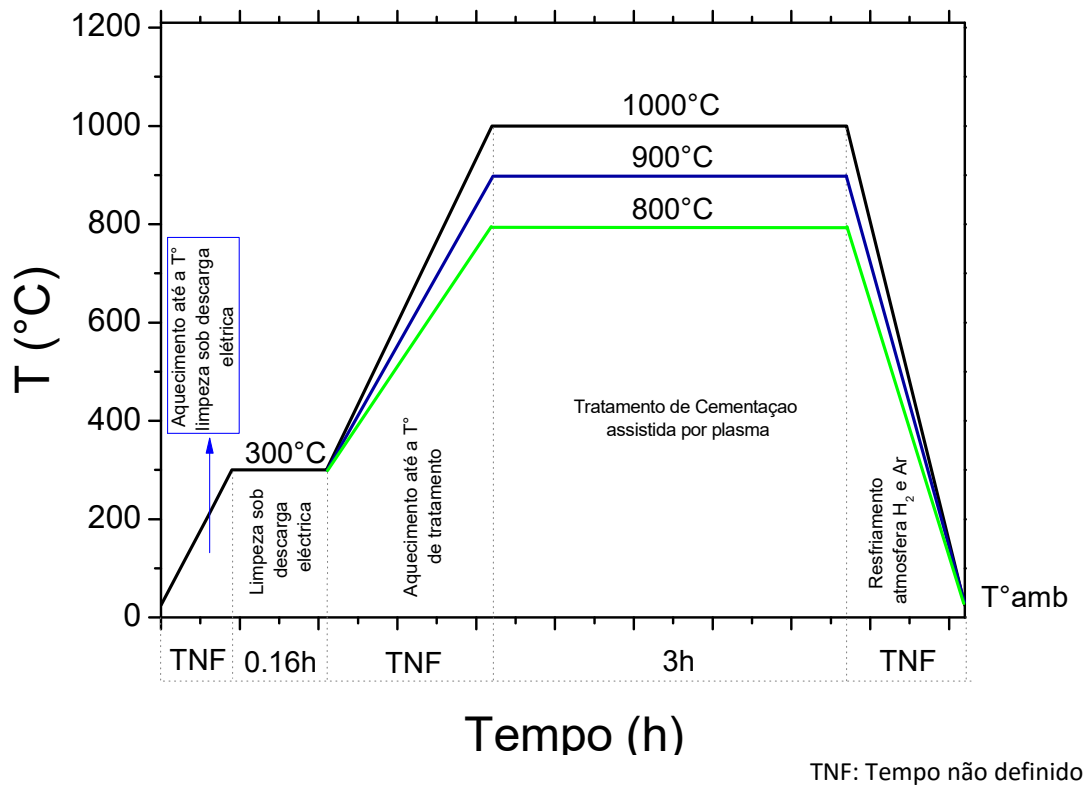


Figura 9 - Ilustração dos ciclos empregados nos tratamentos de cementação para Série I.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS O TRATAMENTO

As amostras cementadas foram caracterizadas microestrutural e mecanicamente através das técnicas de:

- Difratometria de raios X, para a determinação das fases presentes nas amostras cementadas, como descrito na seção 3.1.1.1;
- Nanoindentação instrumentada - dureza, módulo de elasticidade e nanoriscamento, para a caracterização mecânica como descrito na seção 3.1.1.2;
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV), para verificação superficial das amostras, como descrito na seção 3.1.1.3;

- Análise de rugosidade da superfície, como descrito na seção 3.1.1.4.

Além disso, para as amostras da Série I, a energia de ativação para difusão do carbono foi determinada.

3.4.1 Preparação metalográfica para medição de espessura de camada

Para as medições da espessura da camada, foi feita a preparação metalográfica da seção transversal da camada cementada. Essa seção foi posteriormente, embutida em baquelite, sendo na sequência lixada com lixas de carboneto de silício (SiC) nas gramaturas entre 220 a 1200 e polidas mecanicamente utilizando um disco de feltro e uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com partículas de 1 μm . Posteriormente, as amostras foram limpas em banho de ultrassom com álcool etílico durante 10 minutos. As observações microestruturais foram realizadas após as amostras serem submetidas ao ataque químico utilizando o reagente *ASTM 160* (40 ml HS, 30 ml H_2SO_4 , 10 ml HNO_3 e 100 ml H_2O). O ataque foi realizado mergulhando as amostras na solução durante um período de 1 minuto sob agitação manual.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZACAO DAS AMOSTRAS ANTES DO TRATAMENTO

A microestrutura do material no estado recozido e atacado quimicamente é apresentada na figura 10, onde se observam grãos equiaxiais presentes em todo o substrato de nióbio, mostrando que o tratamento de recozimento teve o efeito desejado sobre a amostra, recristalizando-a completamente.

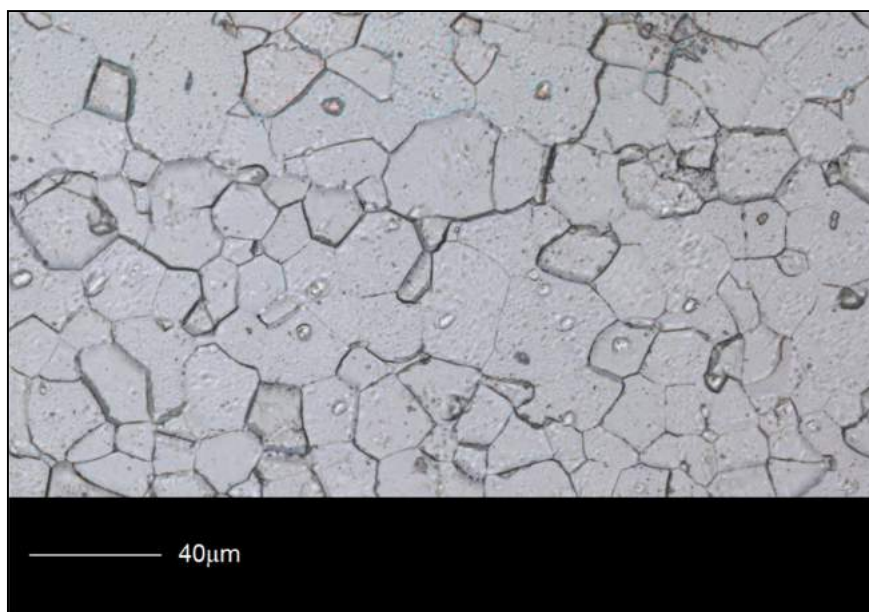


Figura 10 - Aspecto superficial do nióbio recozido atacado quimicamente.

Na figura 11 estão os valores de dureza e do módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração, determinados através da técnica de nanoindentação para a amostra não-tratada na condição recozido. Na análise dos resultados, verificou-se uma variação entre os valores de dureza para profundidades de penetração menores e para profundidades maiores do indentador. As variações de dureza e no módulo de elasticidade são justificadas pelo processo de lixamento e polimento que foram realizados na etapa de preparação das amostras, ocasionando encruamento do material das regiões superficiais do corpo de prova, com conseqüente aumento de dureza. Estes valores encontrados, para o módulo de elasticidade (117 GPa) e para dureza (1,85 GPa), corroboram os valores de dureza relatados na literatura

para o substrato de Nb [17,53]. A partir de seu valor máximo de dureza, este decresce à medida que a profundidade de indentação aumenta, devido a maior carga aplicada, o que é atribuído ao efeito de menor dureza do núcleo do substrato não afetado pelo encruamento decorrente do processo de polimento.

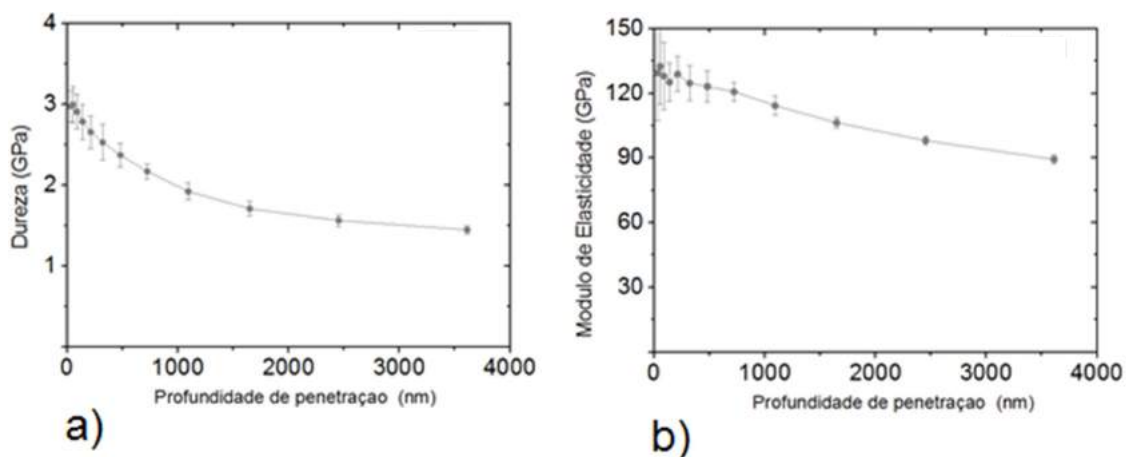


Figura 11 - Valores para ensaio de nanoindentação: a) dureza; b) módulo de elasticidade obtido para o Nióbio no estado recozido.

O espectro de difração de raios X das amostras não tratadas é apresentado na figura 12. Através desse difratograma foi possível verificar a presença de picos de maior intensidade para ângulos de difração de, aproximadamente, $38,47^\circ$, $55,54^\circ$, $94,89^\circ$ (para os planos 110, 200, 310, 211, 310, 220 respectivamente) que caracterizam o material nióbio, confirmado através de comparação entre as intensidades de difração obtidas e os ângulos de difração característicos do nióbio metálico, presentes nas fichas JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Stands*) 02-1108 e 01-1183. Segundo [11], os picos que apresentam maior intensidade do nióbio correspondem aos planos que têm maior densidade (110, 200 e 211) e maior energia de ligação, comparada com os planos que têm menor densidade no nióbio.

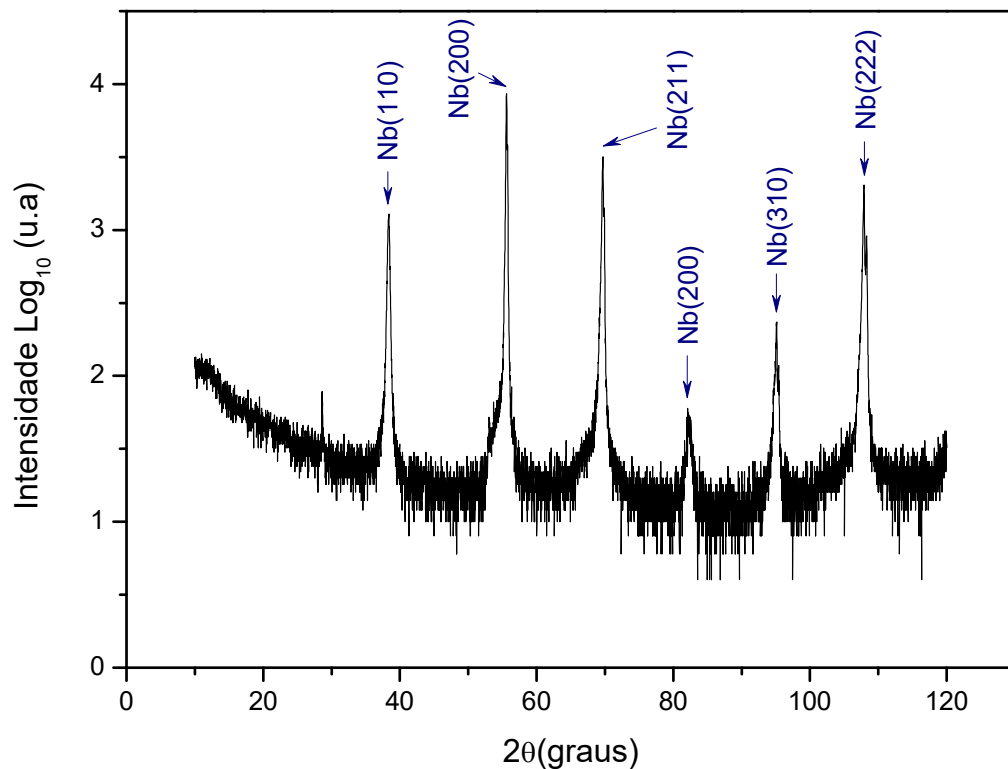


Figura 12 - Difratoograma típico obtido das amostras não tratadas

Na figura 13 é apresentado o perfil de rugosidade para a amostra sem tratamento. De modo geral, percebe-se que a rugosidade é pequena e possui variações em unidades de nanômetros. No caso das amostras sem tratamento, o valor de S_a (nm) é 58,53 nm e o S_z (nm) de 61,99 nm, valores a ser usados como referencia na comparação da superfície após o tratamento de cementação.

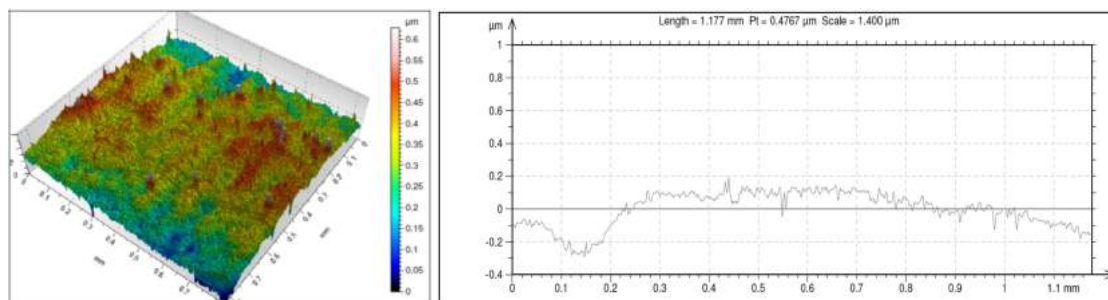


Figura 13 - Topografia e perfil de rugosidade obtidos para as amostras não tratadas

O aspecto do risco obtido e a respectiva curva de penetração, morfologia residual da penetração e de carregamento para o corpo de prova sem tratamento são apresentados na figura 14.

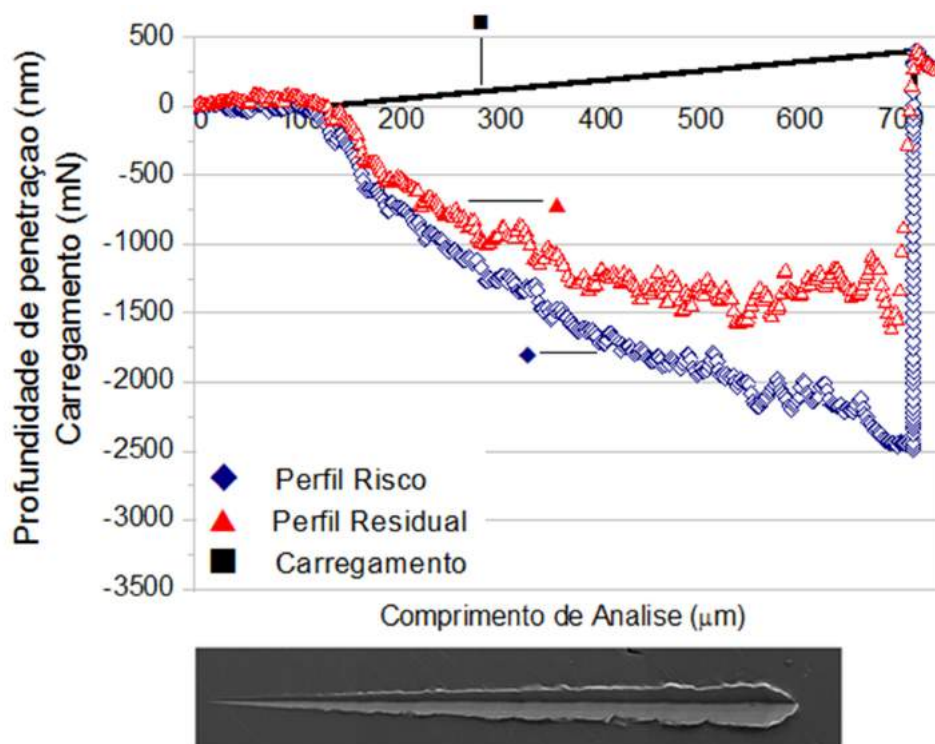


Figura 14 - Resultado do perfil de penetração e aspecto do risco obtido pelo análise MEV para o nióbio no estado recozido

De acordo com a micrografia apresentada na figura 14, o risco pode ser classificado como de tipo microrisco, devido ao escoamento plástico, que é característico de materiais dúcteis como o nióbio. Essa característica é função da baixa dureza do material, o que pode ser observado quando ocorre o deslocamento de material para as regiões laterais em relação ao movimento da ponteira. Além disso, não existem trincas, apenas sulcamentos, devido à deformação plástica causada pela carga aplicada gradualmente durante o teste.

O perfil apresentado na figura 14 indica uma profundidade máxima de penetração no teste de resistência ao risco de aproximadamente 2500 nm para carga máxima de 400 mN e o valor máximo da profundidade do perfil, após o retorno elástico ou deformação elástica, foi de aproximadamente 1400 nm.

4.2 TESTES SÉRIE I - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO

Os tratamentos correspondentes a esta série foram realizados em períodos de 3 horas, pressão de 9 Torr (1200Pa), V_{pico} de 700 V, com fluxo gasoso fixo de 300 sccm e mistura gasosa contendo 1% de CH_4 . As amostras foram cementadas por plasma nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C. Na figura 15 é apresentado o comportamento dos parâmetros de processo para a amostra tratada a 800 °C.

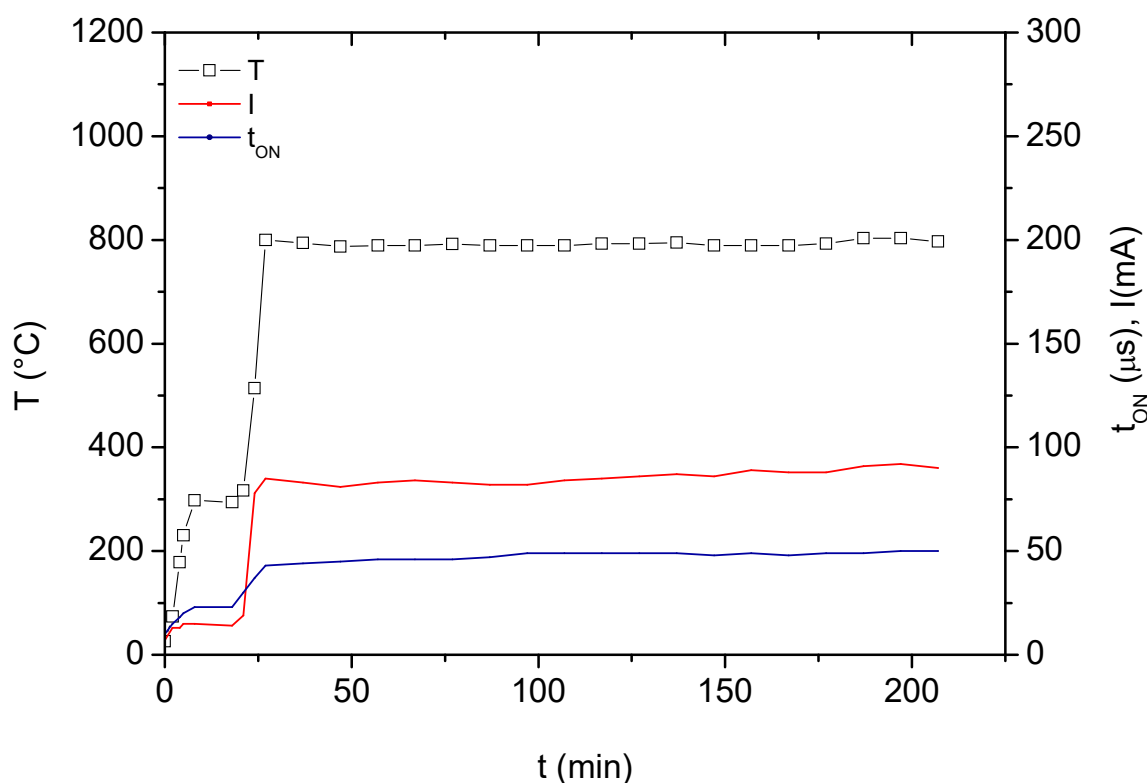


Figura 15 - Evolução das variáveis de processamento em função da temperatura de cementação para o tratamento realizado a temperatura de 800°C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄].

Em análise, na figura 15 pode ser verificado que tanto a intensidade de corrente (I) quanto à temperatura de tratamento assumem valores cada vez maiores à medida que se eleva o tempo de pulso ligado (t_{ON}). A variação do tempo de pulso ligado (t_{ON}) está associada ao tempo efetivo de bombardeamento iônico nas amostras. Sendo a temperatura função direta da

corrente (ou densidade de corrente), esta será controlada pelo ajuste do tempo de pulso ligado (t_{ON}). Para valores de (t_{ON}) e/ou tensão maiores, a corrente média no cátodo aumenta, resultando na elevação da temperatura, uma vez que uma maior temperatura exige maior energia do plasma para aquecer o cátodo (amostra). Em outras palavras, valores de (t_{ON}) médios de ordem de 47, 55 e 111 μ s foram observados para a obtenção das temperaturas de 800, 900 e 1000 °C, respectivamente. Nas três amostras, pequenas zonas de fuligem sobre a superfície do material estavam presentes, o que é indesejável, uma vez que isso pode desestabilizar a descarga. Porém, optou-se por continuar o estudo com os mesmos parâmetros de mistura gasosa devido à ausência de arcos nos tratamentos, evidenciando-se uma boa estabilidade no comportamento da descarga elétrica, já que os respectivos valores de (t_{ON}), corrente e temperatura mantêm-se constantes como uma função do tempo durante o patamar de tratamento.

4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS - SÉRIE I

Na figura 16 são apresentados os difratogramas referentes à série I buscando determinar o efeito da temperatura na modificação da superfície do nióbio. Com o objetivo de comparar as amostras, também são mostrados os resultados obtidos para a amostra de nióbio não-tratada. Observa-se a formação dos picos para ângulos de difração de aproximadamente 34,7°, 40,3°, 58,3°, 69,7°, 73,3°, 87,1°, 97,4°, 100,8 e 115,1° característicos da fase NbC e a formação dos picos para ângulos de difração de aproximadamente 33,2°, 37,5°, 50° e 59,8° característicos da fase Nb₂C tendo uma maior intensidade para a temperatura de 1000 °C. A identificação de picos pode ser verificada através das fichas JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”) 02-1108, 38-1364 e 75-2169 para o Nb, NbC e Nb₂C respectivamente.

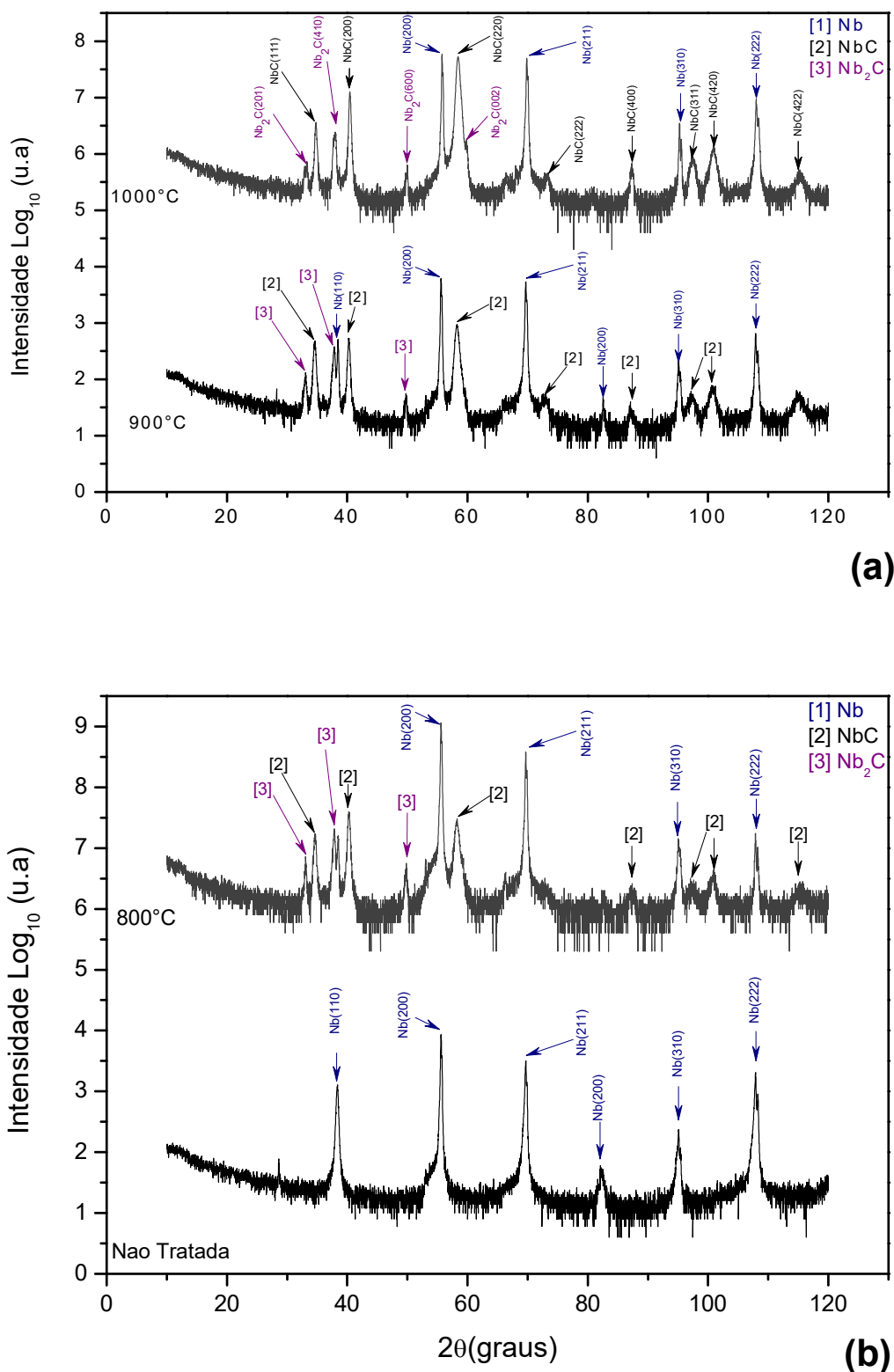


Figura 16 - Comparação entre os espectros de DRX obtidos para a) amostra cementadas por plasma à temperatura de 900 e 1000°C; e b) amostra não-tratada e cementada por plasma à temperatura de 800°C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄].

Através dos resultados mostrados na figura 16 pode-se perceber que a elevação da temperatura de tratamento proporciona o surgimento de uma maior quantidade de picos para as fases de carbonetos encontrados. Também é possível verificar através da figura 16 uma elevação de intensidade para os principais picos de carbonetos de nióbio.

Autores do trabalho [12] estudaram o processo de obtenção de carbonetos de nióbio através da técnica (CVD- *Chemical vapor deposition*) utilizando como alvo NbBr_5 e substrato de grafite. Para as temperaturas de deposição de 1300 °C filmes finos de NbC foram obtidos, mas para as amostras depositadas em temperaturas menores do que 1300 °C, foram obtidas camadas de Nb+Nb₂C ou NbC+Nb₂C dependendo da temperatura utilizada. Dessa forma, foi necessário realizar um processo de recozimento entre 900 e 1100 °C durante 10 horas após deposição, observando a formação da fase NbC a partir das fases já formadas de Nb₂C. Comparativamente ao presente trabalho, pelo processo de deposição, para temperaturas menores que 1300 °C é possível obter picos característicos das fases NbC e Nb₂C, tendo concordância com os picos das fases obtidas nas três temperaturas tratadas, conforme sugerido pelo diagrama de fases apresentado na figura 1.

A obtenção de camadas cementadas na superfície foi confirmada por análise no MEV, apresentadas na figura 17 (a); (b); e (c) para as amostras cementadas a 800, 900, e 1000 °C, respectivamente. A camada cementada é visível e continua, podendo-se verificar também um aumento de espessura da camada à medida que aumenta a temperatura de tratamento. Através das imagens obtidas por MEV, foi feita a medição da espessura média da camada, usando-se medição direta de espessura. As medidas da espessura obtidas foram de $0,52 \pm 0,02$; $1,19 \pm 0,02$; e $1,56 \pm 0,08$ μm para as amostras tratadas a 800, 900, e 1000 °C, respectivamente. A evolução da espessura com a variação da temperatura é apresentada na figura 18. A modo de comparação, foi feita a medição da espessura de camada por área, cujos resultados são apresentados no anexo A.2.

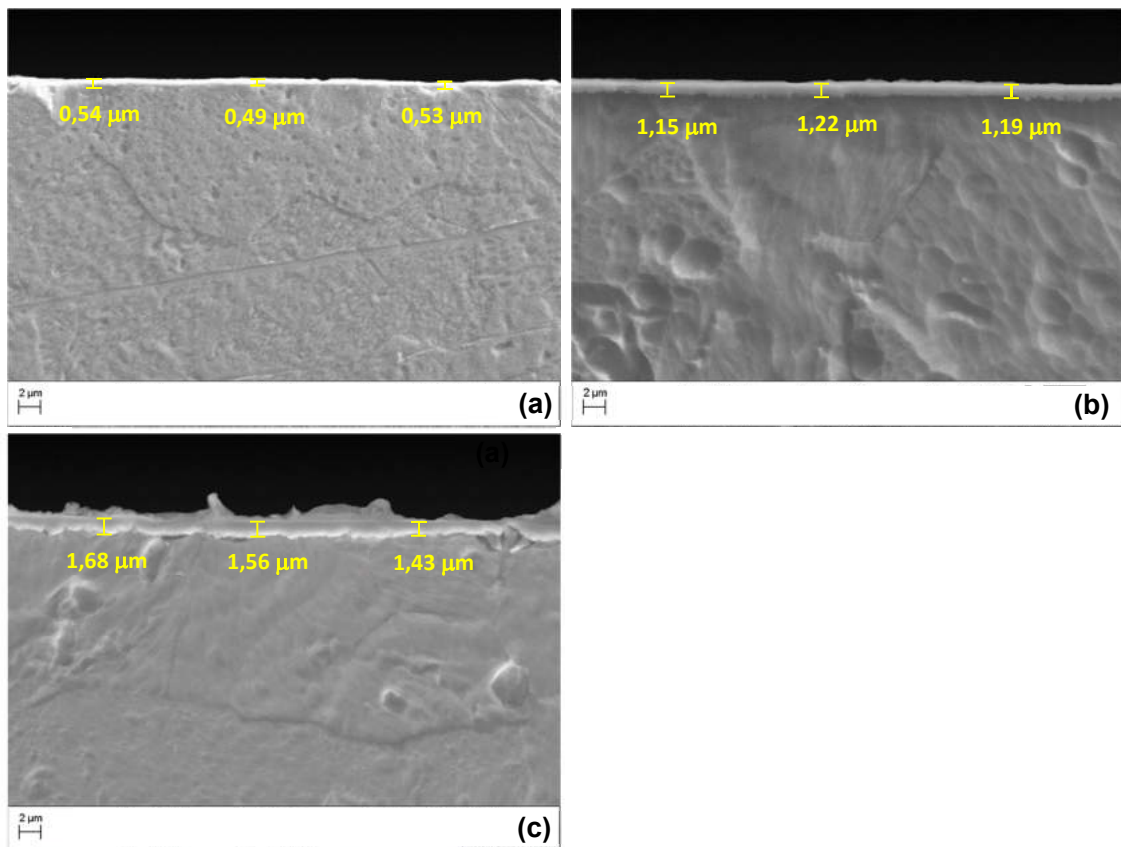


Figura 17 - Microestrutura da seção transversal das amostras cementadas por plasma à temperatura de (a) 800; (b) 900; e (c) 1000 °C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄].

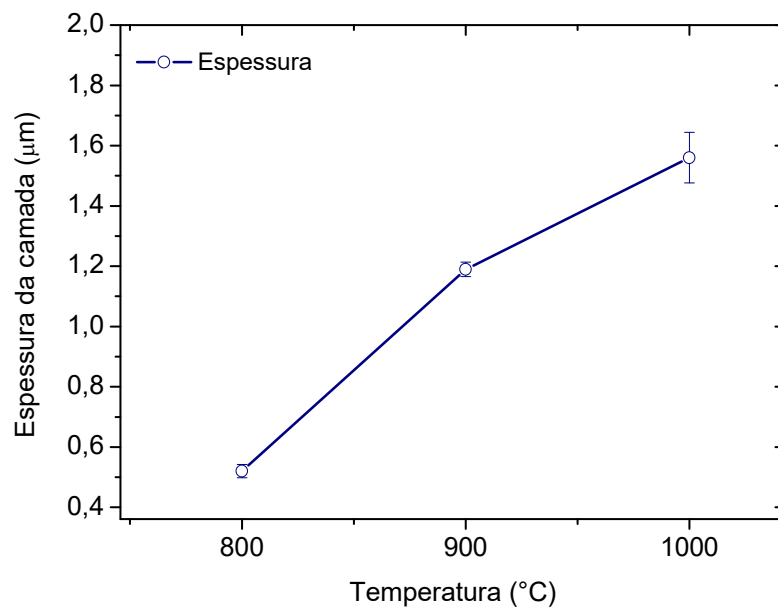


Figura 18 - Comparativo dos valores de espessura da camada em função da variação de temperatura. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄].

4.3.1.1 Determinação da energia de ativação do processo de cementação:

A difusão do carbono no nióbio tem sido estudada para a determinação de parâmetros experimentais como o Q_d e o D_o , mostrando diferentes valores nos diversos métodos de fabricação do carboneto. Segundo [29], estas diferenças podem ser explicadas pelos defeitos como contorno de grão, a porosidade das camadas, impurezas, cálculos feitos em amostras policristalinas, entre outros.

Com a espessura da camada do carboneto, determinou-se a energia de ativação do processo, considerando que a espessura da camada varia com a temperatura de tratamento somente devido à variação do coeficiente de difusão [11]. O gráfico gerado é apresentado na figura 19, onde é possível obter a energia de ativação para a difusão do carbono por meio do coeficiente angular da reta obtida, A é uma constante, Q_d é a energia de ativação para a difusão (Jmol^{-1}), R é a constante dos gases ($8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K). A energia de ativação para a difusão do carbono no NbC (Q_d), calculada para este processo foi de $124,0 \text{ kJmol}^{-1}$.

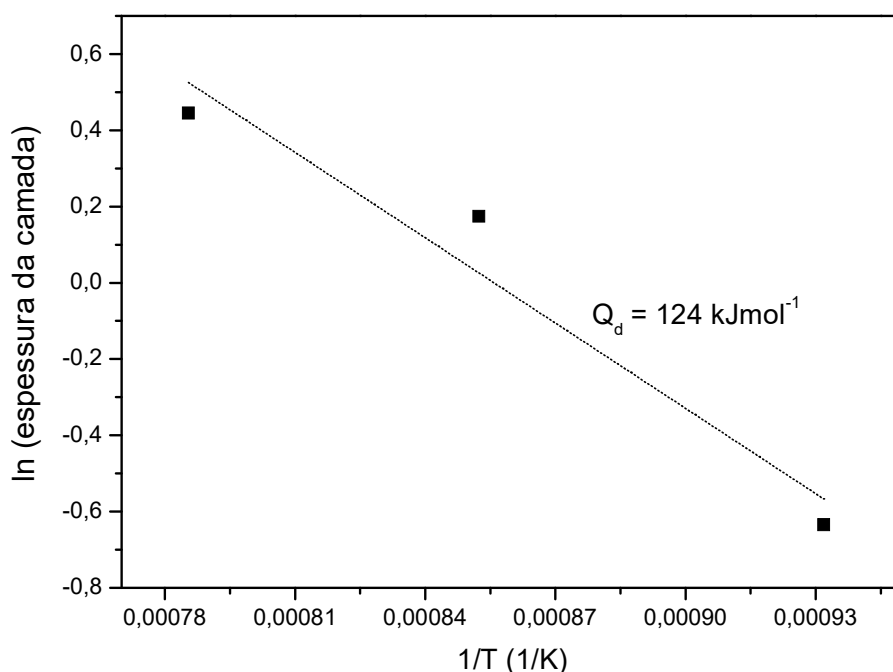


Figura 19 - Gráfico de Arrhenius para a espessura da camada das amostras cementadas por plasma à temperatura de 800, 900 e 1000°C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄].

De acordo com [29] a energia de ativação (Q_d) teórica para o carbono no nióbio é de $159,1 \text{ kJmol}^{-1}$, dados obtidos a partir da medição das reações do nióbio com o carbono, seguindo um processo de decomposição do metano (CH_4) a temperaturas entre 1500 e 2300 °C. Autores como [54] e [55], evidenciaram uma energia de ativação na ordem de $236,4 \text{ kJmol}^{-1}$ para uma faixa de temperatura de 1673 e 1973 K, e de $368,9 \text{ kJmol}^{-1}$ para uma faixa de temperaturas de 1973 e 2573 K, respectivamente. Todos esses valores obtidos de energia de ativação correspondem a medições sobre nióbio sólido.

Autores como [56], os quais estudaram o comportamento da difusão do carbono usando deposição de nióbio sobre grafite, obtiveram uma energia de ativação de $166,5 \text{ kJmol}^{-1}$ para temperaturas entre 1073 e 1773 K e de 133 kJmol^{-1} para temperaturas entre 1873 e 2273 K. Em concordância com o autor, valores de energia de ativação nesta faixa pode ser atribuídos às diferenças no método de obtenção do carboneto, que no caso do processo de deposição, podem apresentar diferenças no crescimento de grão, estrutura e orientação versus medições de energia de ativação feitas sobre material sólido. Tal diferença pode ser atribuída à contribuição dos micro-poros, defeitos e concentrações de poros que podem gerar caminhos preferenciais de difusão de carbono, principalmente em baixas temperaturas, explicando os altos valores obtidos de coeficiente de interdifusão e os baixos valores obtidos para energia de ativação.

A menor energia de ativação encontrada pode estar relacionada aos efeitos do bombardeamento superficial das espécies do plasma. Como sabido, as interações plasma-superfície promovem o aumento da densidade de defeitos cristalinos na superfície do material em processamento. Conseqüentemente, a difusão superficial e a difusão na estrutura próxima a superfície são incrementadas, o que pode explicar o valor baixo da energia de ativação estimada no presente estudo. Essa hipótese é suportada pelo fato da camada externa ser fina o suficiente para ser influenciada pelas interações plasma-superfície [56].

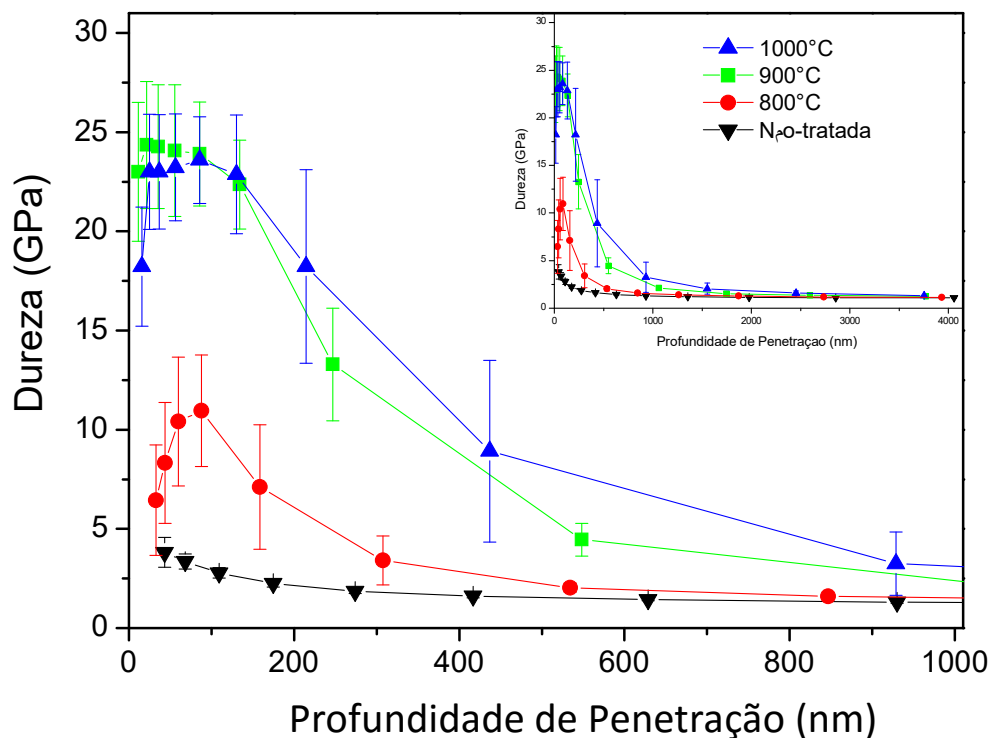


Figura 20 - Medidas de dureza em função da profundidade de penetração obtida para a amostra não-tratada e cementadas por plasma à temperatura de 800, 900 e 1000°C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄].

Testes de nanoindentação foram realizados para verificar a dureza obtida na superfície nas amostras cementadas. Os resultados apresentados na figura 20 demonstram um elevado aumento de dureza nas amostras cementadas, relacionando-se à formação da camada de carbonetos gerados a partir da difusão dos átomos de carbono nos sítios intersticiais octaédricos na rede do nióbio [54]. Comparativamente, as três amostras possuem comportamento semelhante, ou seja, apresentam crescimento nos valores de dureza até cerca de 100 nm passando por um máximo e um decaimento na dureza a partir da profundidade de penetração do indentador. Os maiores valores de dureza estão na faixa dos 23 ± 3 GPa para as amostras tratadas a 900 e 1000 °C, sendo que a amostra não-tratada apresentou dureza em torno de 1,85 GPa.

Um ponto importante para os perfis de dureza refere-se às espessuras das camadas cementadas. As medidas de dureza obtidas por nanoindentação em uma camada dura sobre um substrato macio são influenciadas pelas

propriedades mecânicas do substrato [56]. De modo geral, se a profundidade de penetração de um indentador for menor que 20% da espessura da camada dura, os efeitos do substrato são menos perceptíveis nos valores de dureza medidos. Caso a profundidade de penetração seja superior a esse valor, os valores de dureza começam a decrescer devido à influência do substrato macio [16]. Para a carga testada (40 gF), a profundidade de penetração total sobre as amostras variou na faixa entre 3,6 e 3,9 μm , e, sabendo que as espessuras nas camadas variam entre 0,50 e 1,53 μm , é de se esperar que para uma profundidade maior a dureza seja menor, pelo fato de que a medição vai incluir a camada e o substrato nas três condições de temperatura, o que poderia explicar o valor de 11 GPa observado na amostra tratada a 800°C.

A distorção nos valores de dureza pode ser atribuída ao efeito da rugosidade da superfície: segundo [56] as medições de dureza das regiões de superfície das amostras podem ser fortemente influenciadas pelo aumento da rugosidade devido ao deslocamento do ponto de máxima dureza para o interior dos corpos de prova, verificado nos tratamentos. Ao se realizar as medições em superfícies rugosas, há a possibilidade de não ocorrer um contato adequado entre a ponta do indentador e a superfície da amostra [56].

O acréscimo na temperatura de tratamento pela elevação do (t_{ON}) promove uma maior dissociação de espécies constituintes da mistura gasosa, contribuindo para uma maior difusão das mesmas. Como mencionado na seção 2.1.2, os valores de dureza para a fase NbC esperados são aproximadamente de 19,6 GPa. Segundo reportado por [57], valores de dureza de 17,5 GPa foram observados para camadas de carboneto de nióbio com espessuras de 11,78 μm , obtidas sobre substratos de aço 1040 de dureza 2,76 GPa a temperaturas de trabalho de 800 a 1000 °C.

Os valores do módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração para as amostras tratadas são apresentadas na figura 21.

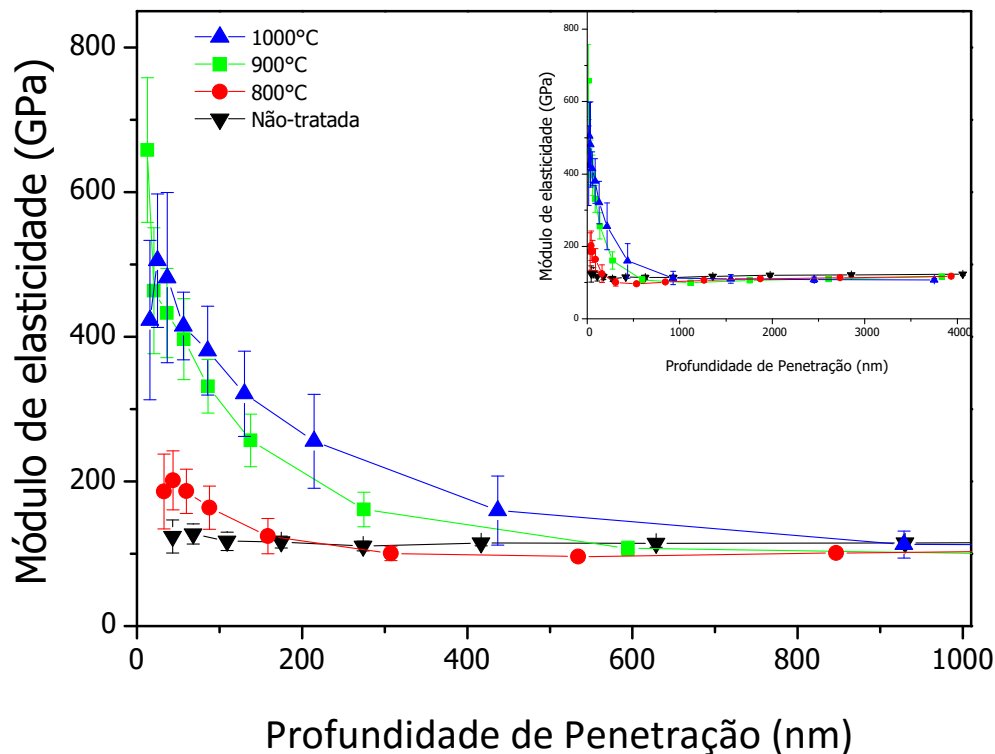


Figura 21 - Medidas de módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração obtida para a amostra não-tratada e cementadas por plasma à temperatura de 800, 900 e 1000°C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄].

Verifica-se que o módulo de elasticidade para as amostras cementadas a 900 e 1000 °C apresentam valores em torno de 396 - 414 GPa, em concordância com os valores esperados na tabela 2 (seção 2.1.2) para profundidades de até 100 nm. Para a amostra tratada a 800 °C foram obtidos valores em torno de 163 GPa para profundidades de até 100 nm, sendo que esses resultados podem ser associados à maior influência do substrato, produto da menor espessura da camada obtida para a amostra tratada a 800 °C.

Os resultados dos perfis 2D e 3D da rugosidade das amostras são apresentados na figura 22. O aumento da rugosidade observado quando confrontados os valores de rugosidade das amostras cementadas com a amostra não-tratada pode ser explicado pelo efeito de pulverização catódica (*sputtering*) promovido pelo bombardeamento das espécies do plasma através do aumento no tempo de pulso ligado (t_{ON}) que conseqüentemente, gera um

maior tempo de bombardeamento das espécies do plasma, necessário para o aumento da temperatura de tratamento. Além disso, o aumento da rugosidade é influenciado pela formação de produtos e re-deposição de nióbio na superfície tratada. Esta característica é típica de tratamentos assistidos por plasma, uma vez que o mecanismo de crescimento da fase de carbonetos tende a compreender a formação de pequenas ilhas ou clusters de Nb e C, sendo nucleadas na superfície tratada, assim como a superfície vai se enriquecendo com átomos de C que se difundem ao substrato.

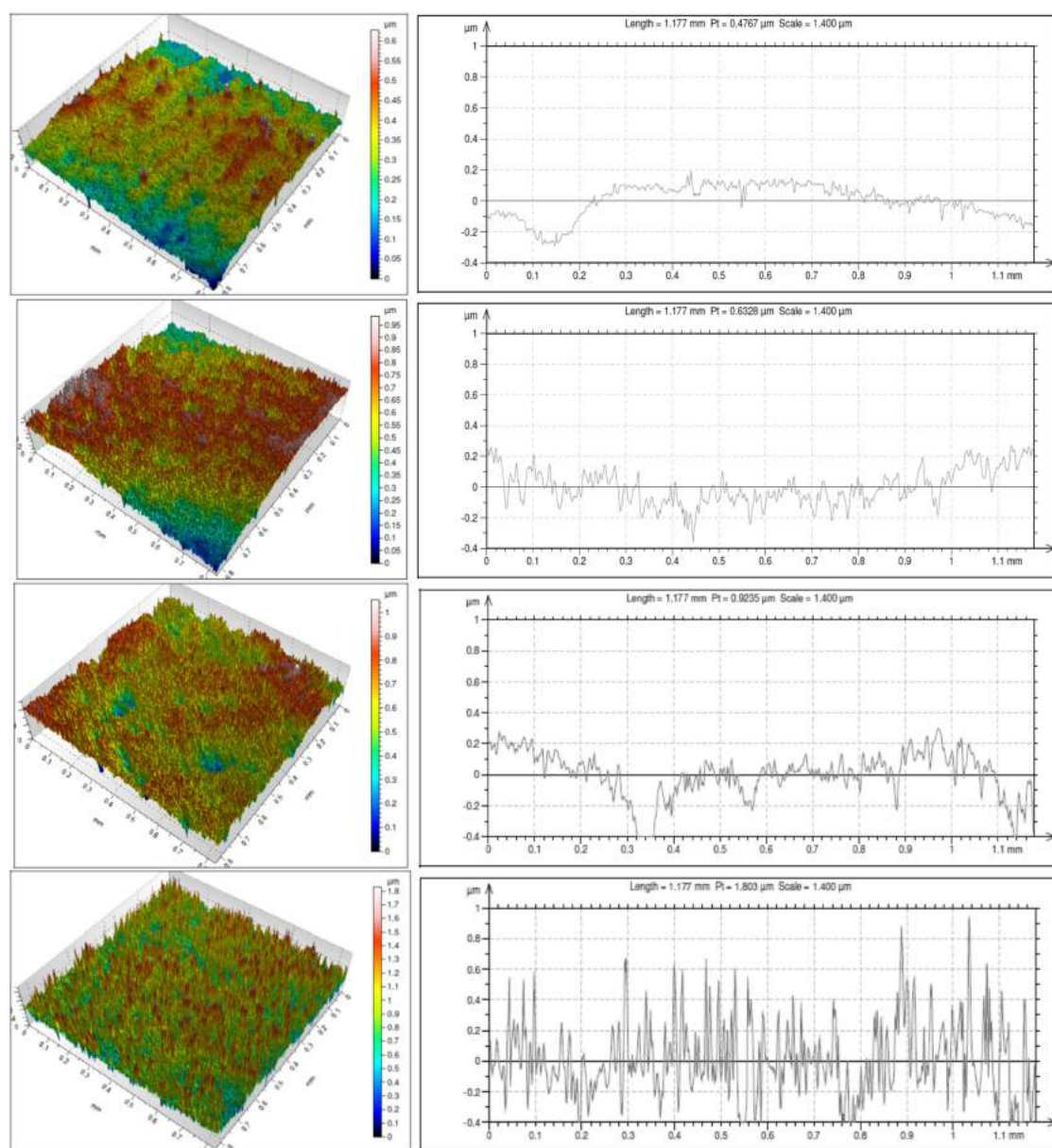


Figura 22 - Evolução dos perfis 2D de rugosidade da superfície obtidas para as amostras (a) não-tratada e cementadas por plasma à temperatura de (b) 800; (c) 900; e (d) 1000 °C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄].

Em complemento, como mostrado na figura 23, os valores crescentes dos parâmetros de rugosidade S_a e S_z , corroboram a variação da rugosidade com o aumento da temperatura, justificado através do aumento da rugosidade das amostras em função do processo de bombardeamento que ocorre ao longo dos tratamentos e da formação das novas fases, uma vez que para esta condição necessita de maior energia para incrementar a temperatura de tratamento, o que é conseguido com o maior valor de (t_{ON}).

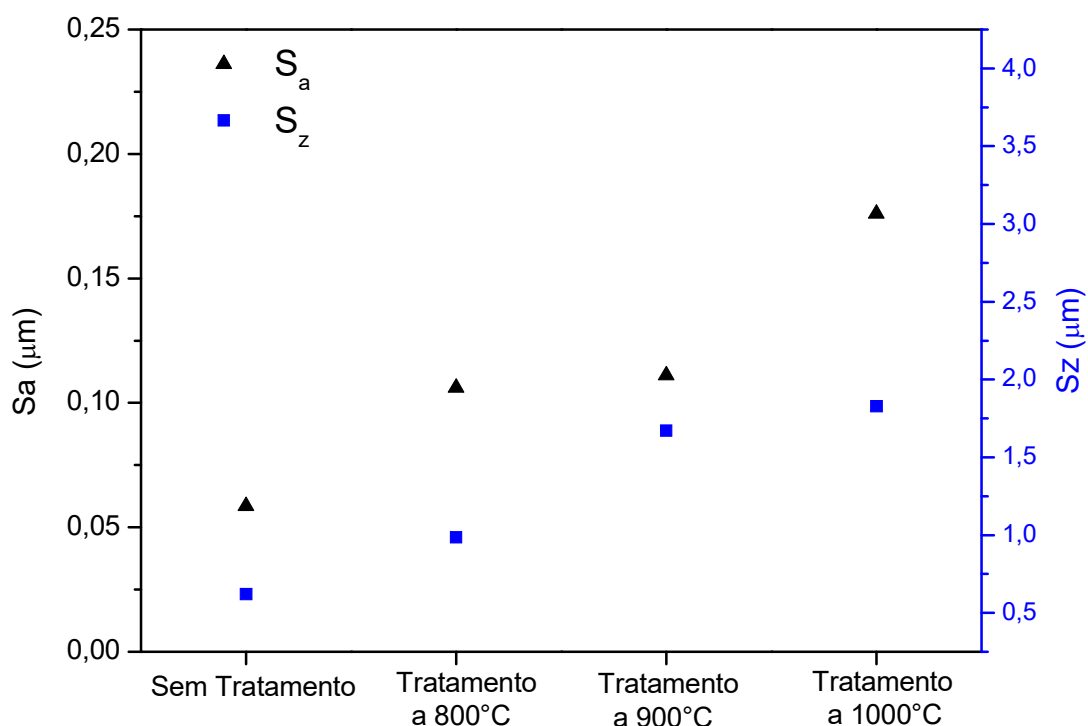


Figura 23 - Média aritmética dos valores absolutos de desvios de superfície (S_a) e valor médio das alturas absolutas (S_z) de penetração obtidos para a amostra (a) não-tratada e cementadas por plasma à temperatura de (b) 800; (c) 900; e (d) 1000 °C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄].

Os aspectos da superfície na condição não-tratada e cementadas por plasma a 800, 900 e 1000 °C são apresentados nas figuras 24. Através das imagens é possível confirmar variações da rugosidade da superfície em função da temperatura de cementação. Com o aumento da temperatura de tratamento o efeito do *sputtering* é acentuado, pelo aumento do T_{ON} , apesar da energia

média de bombardeamento dos íons não se alterar significativamente. Pode-se notar a formação de uma textura diferenciada entre 800, 900 e 1000 °C.

De modo mais específico, quando comparadas as micrografias da figura 24(b) e a da figura 24(d) vê-se que a elevação da temperatura de tratamento de 800 para 1000 °C acarreta em uma evolução da morfologia superficial característica do “*sputtering*” atômico.

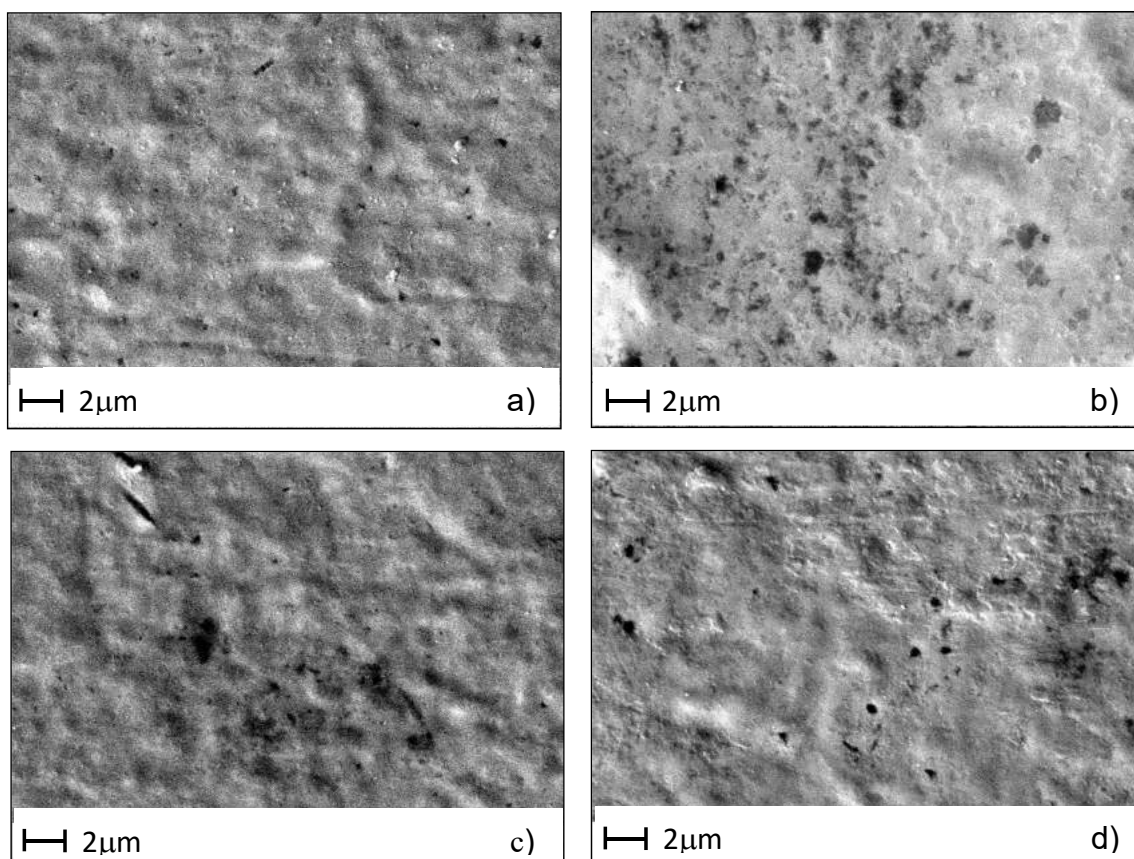


Figura 24 - Micrografias de topo da superfície obtidas para a amostra (a) não-tratada e cementadas por plasma à temperatura de (b) 800; (c) 900; e (d) 1000 °C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄]

O desenvolvimento dessa microestrutura pode se explicar pela própria formação de carbonetos na superfície da amostra através da reação entre o carbono do plasma com os átomos superficiais de nióbio. Essas reações são favorecidas em função do arrancamento de átomos de nióbio pelo bombardeamento iônico. Esse processo gera superfícies quimicamente mais reativas, favorecendo assim o surgimento e o desenvolvimento de núcleos de

carbonetos formados pelo aglomeramento de átomos de nióbio redepositados na superfície.

Realizando o processo de *análise de resistência ao risco* das amostras, é possível constatar o comportamento da camada ao ser solicitada mecanicamente. Ou seja, através dos ensaios de resistência ao risco é possível constatar o comportamento que a camada cementada assume em relação à sua aderência ao substrato [58]. A figura 25 mostra os resultados de riscamento apresentando o perfil de penetração (curva de penetração, morfologia residual da penetração e de carregamento) e o aspecto dos riscos obtidos por análise em MEV para o corpo de prova sem tratar e as amostras cementadas a 900 e 1000 °C (figura 25 (a); (b); e (c) respectivamente).

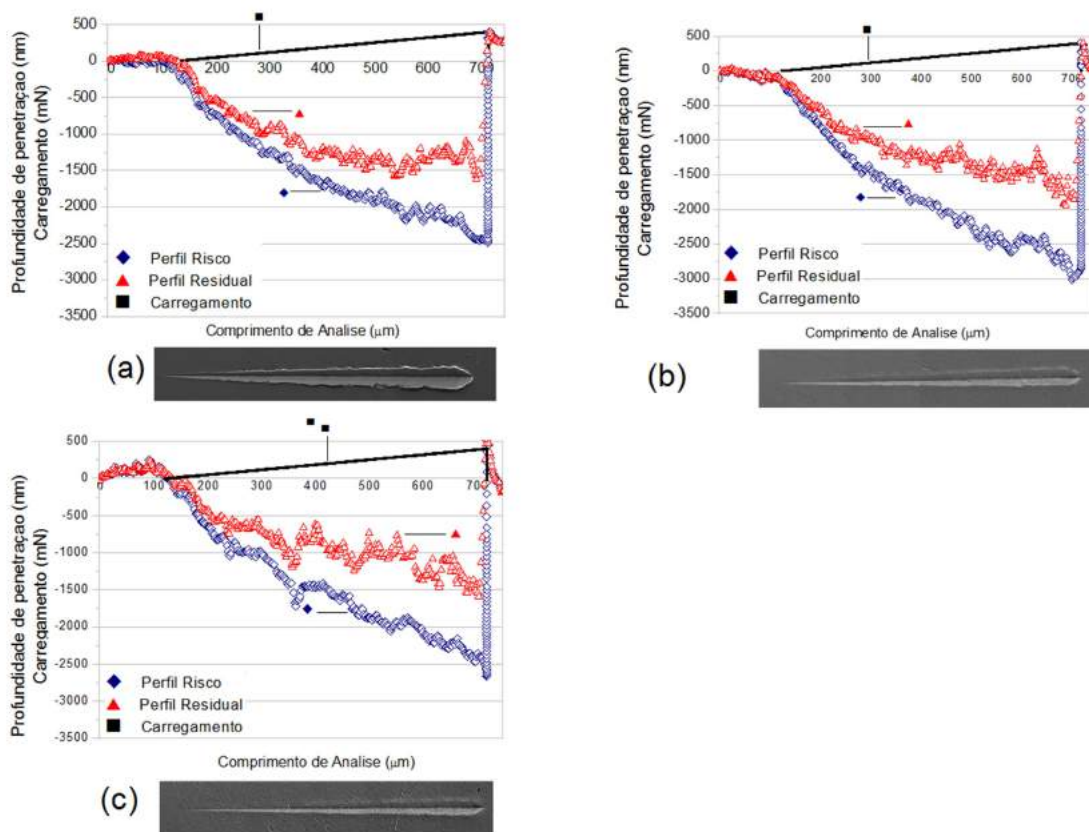
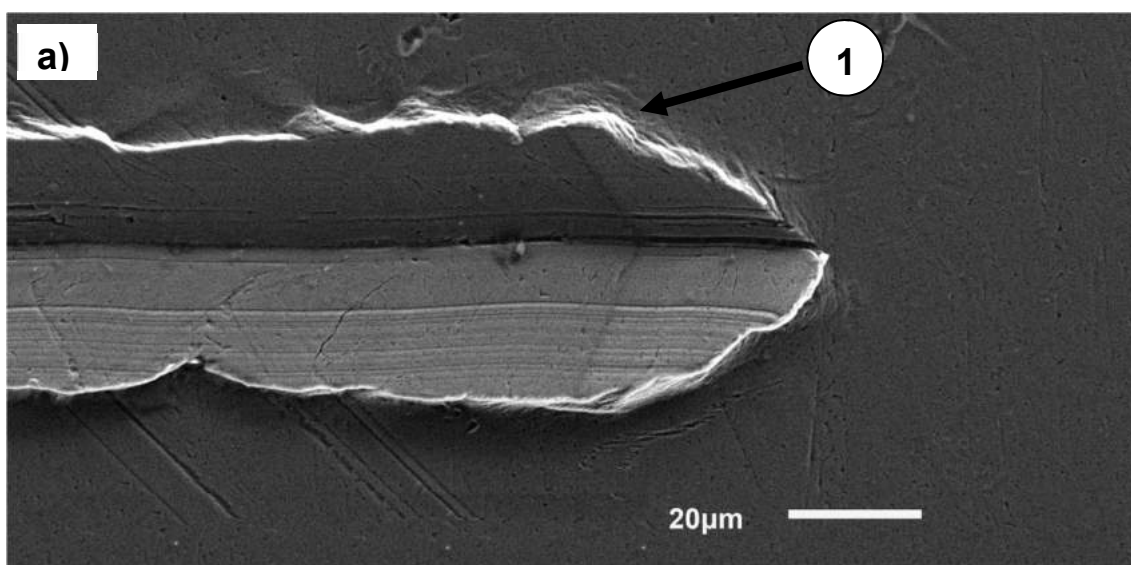


Figura 25 - Resultados dos perfis de penetração e aspecto dos riscos obtidos pela análise de MEV para amostra (a) não-tratada e cementadas por plasma à temperatura de (b) 900; e (c) 1000 °C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄].

As profundidades de penetração observadas para a amostra sem tratamento (figura 25a) e nas condições de 900 e 1000 °C (figura 25 (b); e (c)),

respetivamente) variam na faixa de 2500 a 2700 nm, sendo estes resultados atribuídos ao efeito da ductilidade do substrato. Porém, os resultados de profundidade de penetração residual, após recuperação elástica foram crescentes em relação à variação da temperatura, com valores entre 1300 e 1000 nm (900 e 1000 °C respectivamente). Estes resultados devem-se ao surgimento das fases de carboneto de nióbio obtidas nas superfícies tratadas, que apresentam uma deformação plástica após a remoção da carga, mas menores devido à alta dureza e rugosidade das amostras. Acredita-se que a combinação entre a elevada recuperação elástica do substrato de nióbio e o módulo de elasticidade da camada obtida provocam tais resultados.

Na figura 26, são mostradas em detalhes com maior aumento os aspectos dos riscos no final do percurso do indentedor.



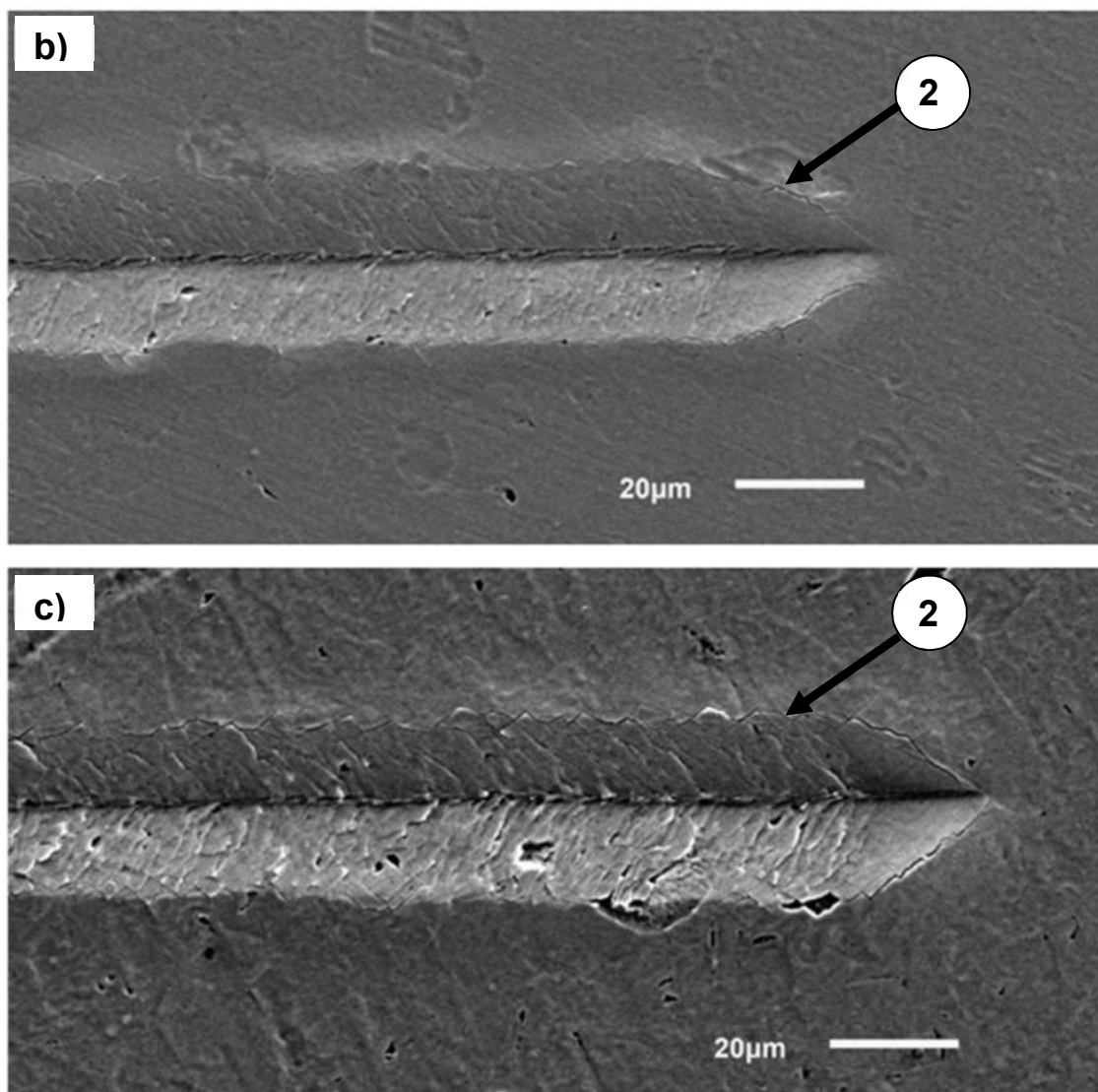


Figura 26 - Seção final dos riscos obtidos para a amostra (a) não-tratada e cementadas por plasma à temperatura de (b) 900; e (c) 1000 °C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄].

O risco da figura 26(a) pode ser classificado como sendo do tipo microrisco (1), em função do deslocamento de material lateral causado pelo movimento da ponteira. Este comportamento está de acordo com a baixa dureza do substrato não tratado. Para as amostras tratadas nas figuras 26 (b); e (c), verifica-se uma mudança no comportamento do risco, onde o material já não escoia tanto plasticamente para as regiões laterais e a área de penetração é visivelmente menor, mostrando um endurecimento da superfície. Em nenhum dos casos estudados se observa desprendimento de camada cementada nem

a formação de cavacos. Estas características poderiam se associar com as propriedades de elasticidade da camada (módulo de elasticidade maior do que o nióbio puro) e o valor da carga aplicada, não sendo suficiente para gerar efeitos de desprendimento. A presença das pequenas trincas observadas nas figuras 26 (b) e (c), ao evoluir o deslocamento do indentador, na área da mudança de plano da superfície original com os planos formados pela passagem do indentador, podem ser atribuídos aos locais em que a tensão de ruptura da camada é superada pela tensão de tração exercida pelo indentador em movimento, quer dizer que a carga aplicada é maior do que a carga crítica onde inicia a formação dos riscos [58,59]. Resultados obtidos por [16] no processo de nitretação por plasma do nióbio mostram comportamento similar respeito à resistência ao deslocamento das camadas, sendo maior para as camadas nitretadas a temperatura de 1080 °C.

Em complemento, a tabela 3 mostra a razão H/E e o valor da relação H^3/E^2 para a amostra não tratada e tratadas a 800, 900 e 1000 °C.

Tabela 3 - Valores de espessura, dureza (H), módulo de elasticidade (E), razão H/E a relação o H^3/E^2 do nióbio não-tratado e tratados por plasma à temperatura de 800, 900 e 1000°C.

Amostra	Espessura (μm)	H (GPa)	(E) GPa	H/E ($\times 10^{-2}$)	H^3/E^2
Nb	-	$1,85 \pm 0,12$	117 ± 12	1,58	1,16E-06
800°C	$0,52 \pm 0,02$	$10,9 \pm 3,0$	163 ± 29	6,69	2,52E-06
900°C	$1,19 \pm 0,02$	$23,9 \pm 3,2$	396 ± 56	6,04	3,85E-07
1000°C	$1,56 \pm 0,08$	$23,6 \pm 2,9$	414 ± 46	5,70	3,32E-07

Observa-se que os valores de H/E das amostras cementadas da série I apresentam valores similares, produto das características de dureza e módulo de elasticidade das fases de carbonetos formadas. A razão H/E das amostras cementadas é maior quando se comparando com a amostra não tratada, o que pode indicar uma baixa adesão do filme no substrato, dado que quando o valor da razão H/E da camada e do substrato se aproximam, há uma melhora na adesão conforme [52]. No caso da razão H^3/E^2 são observados os valores mais altos para as amostras de 900 e 1000°C, o que indica uma maior resistência à deformação plástica da camada.

4.3.2 CONCLUSÕES PARCIAIS DA SÉRIE I

Considerando os resultados apresentados, conclui-se que para as condições validadas:

- A espessura da camada cementada aumenta com o aumento da temperatura de tratamento seguindo a lei de Arrhenius;
- Os espectros de DRX mostram a presença das fases NbC e Nb₂C nas camadas cementadas obtidas, evidenciado pelo aparecimento dos picos característicos das fases, apresentando intensidades maiores à medida que a temperatura é aumentada;
- A dureza medida, não necessariamente da camada, aumentou em função da temperatura de tratamento de 800 a 1000 °C;
- A energia de ativação calculada estimada para a difusão de carbono no carboneto de nióbio foi de 124 kJmol⁻¹

4.4. TESTES SÉRIE II - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA GASOSA (CONTEÚDO DE CH₄)

Neste experimento, foram analisadas as atmosferas carbonetantes, onde foi variado somente o conteúdo de CH₄ da mistura gasosa, 0,25, 0,50, e 1,00% em volume. O estudo foi realizado a temperatura de 1000 °C, em períodos de 3 horas, pressão de 9 Torr (1200 Pa), V_{pico} de 700 V, com fluxo gasoso fixo de 300 sccm. O comportamento das variáveis no processo de cementação por plasma para a amostra processada com 0,5% de CH₄ é apresentado na figura 27. Observa-se que a temperatura aumenta com a variação do tempo de pulso ligado (t_{ON}), bem como, a estabilidade do processo relativa a não ocorrência de arcos. Segundo [60], o aumento da porcentagem de CH₄ numa descarga de argônio e hidrogênio tem como consequência a redução da temperatura média dos elétrons. Um efeito da diminuição da energia média dos elétrons (gasta na excitação do (CH₄) seria uma menor ionização, e conseqüentemente, uma redução da temperatura do cátodo, pois esta temperatura depende da densidade das espécies presentes na descarga e também da transferência de energia, formando íons e neutros rápidos com a superfície catódica. Para manter a temperatura de trabalho, foi necessário

aumentar o tempo de pulso ligado (t_{ON}), quando o uso de uma porcentagem de CH_4 maior.

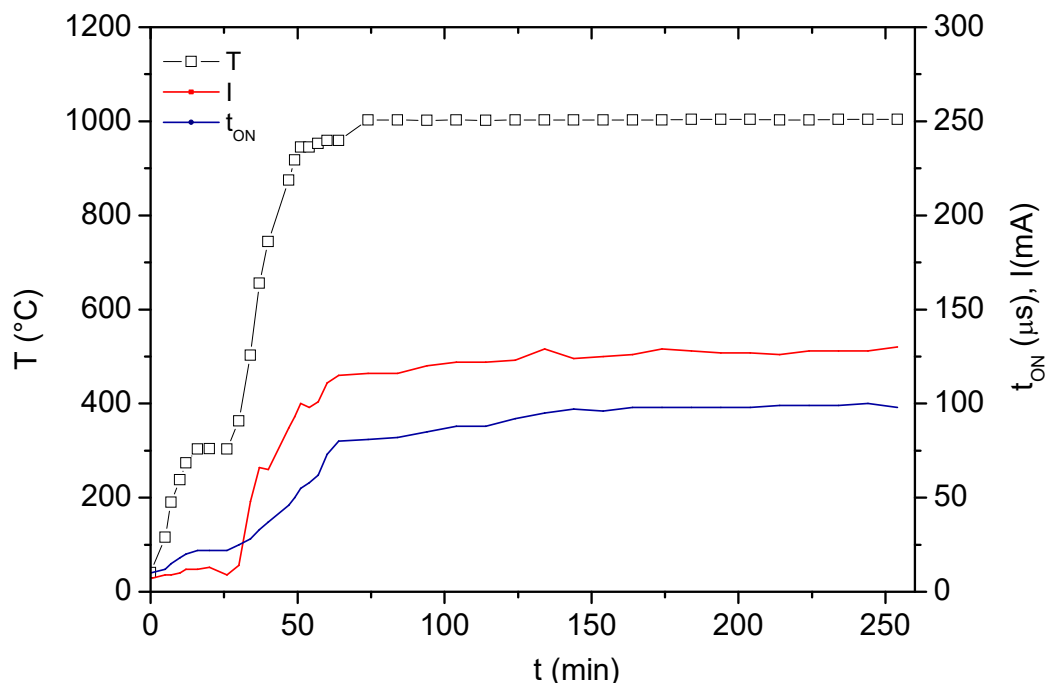


Figura 27 - Evolução das variáveis de processamento em função da temperatura de cementação empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,5% (80% Ar + 20% H_2)+0,5% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C.

A variação do comportamento dos parâmetros temperatura, tempo de pulso ligado (t_{ON}) e corrente para as amostras tratadas são apresentadas na figura 28. Foi observado o aumento dos valores de pulso ligado (t_{ON}), sendo de 52, 94 e 109 μm , para as amostras tratadas com conteúdos de CH_4 na mistura gasosa de 0,25, 0,50, e 1,00%, respectivamente.

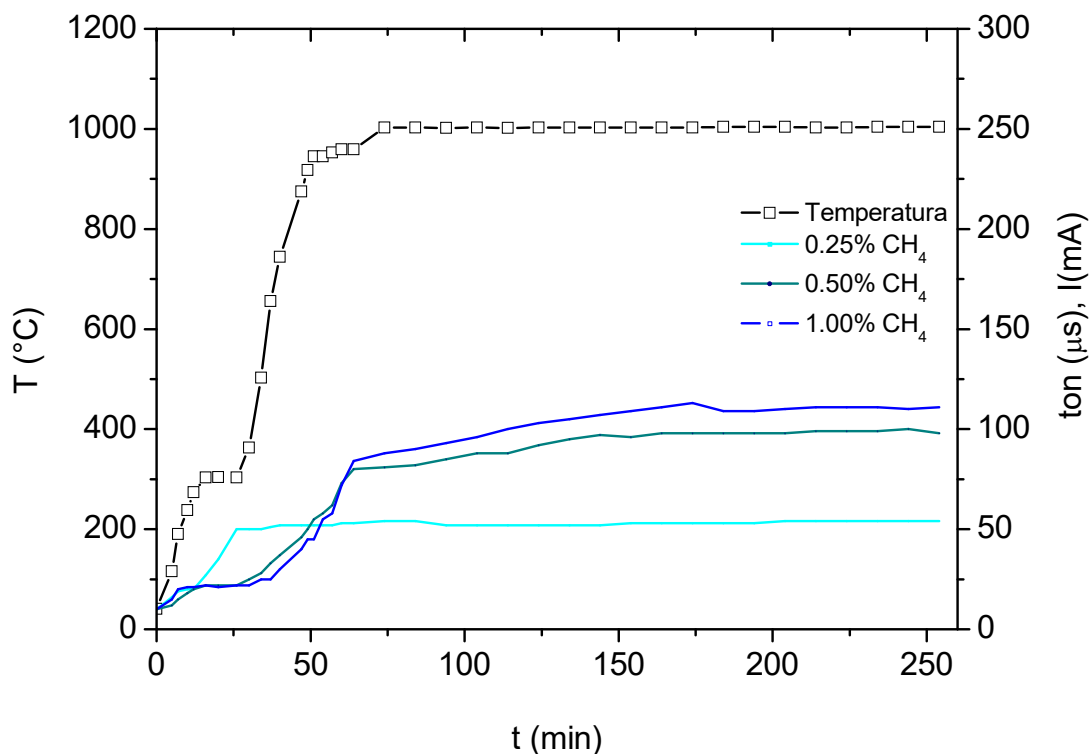


Figura 28 - Evolução da variável t_{ON} de processamento em função da temperatura de cementação empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,75% (80% Ar + 20% H_2)+0,25% CH_4], [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4] e [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C.

4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS - SÉRIE II

Os padrões de DRX obtidos para as amostras de nióbio não-tratada e cementadas a 0,25, 0,5, e 1,0 % de conteúdo de CH_4 em volume são apresentados na figura 29. Para propósito de comparação, são mostrados também os resultados obtidos para a amostra de nióbio não-tratada. Observa-se o aparecimento de picos característicos da fase NbC para ângulos de difração de aproximadamente 34,7°, 40,3°, 58,3°, 69,7°, 87,1°, 97,4°, 100,8 e 115,1° e o aparecimento de picos característicos da fase Nb₂C para ângulos de difração de aproximadamente 33,2°, 37,5°, 50° e 59,8°.

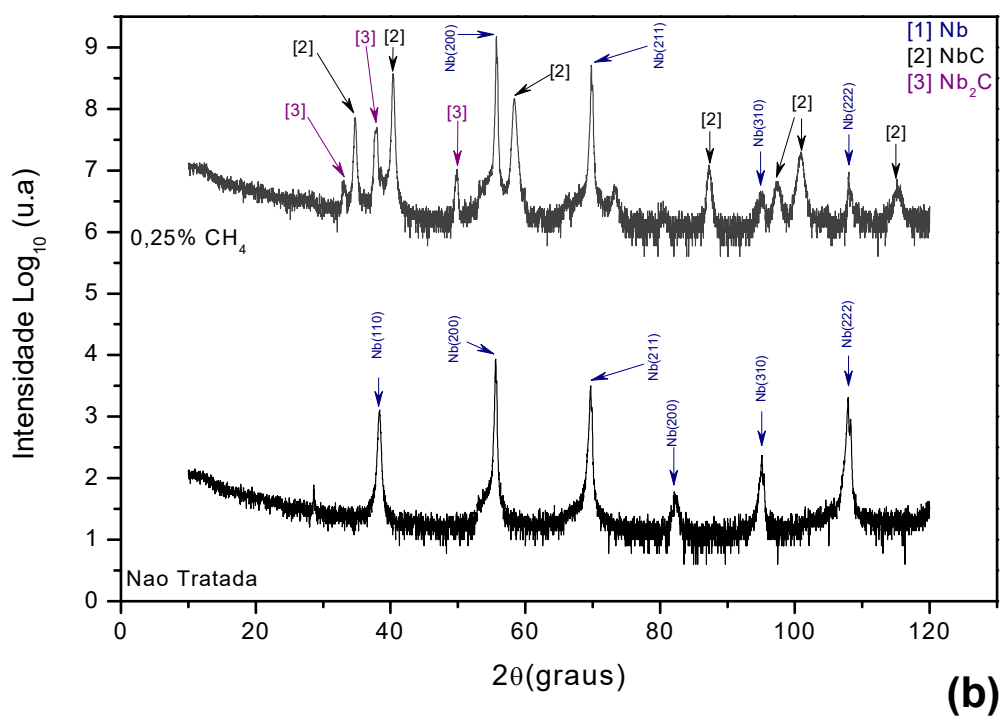
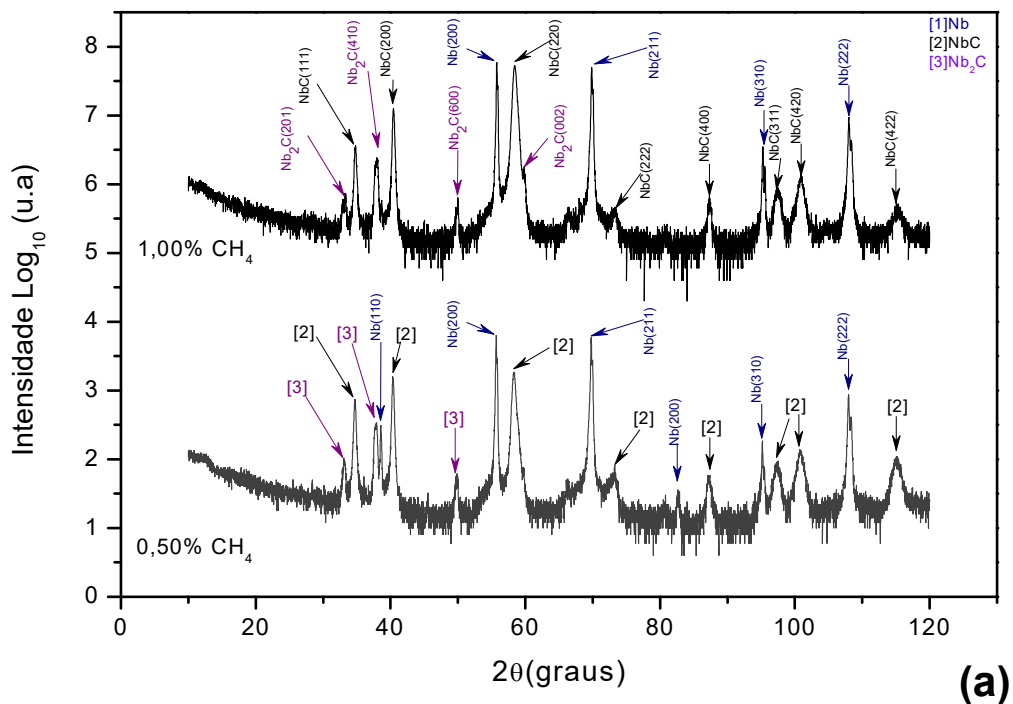


Figura 29 - Comparação entre os espectros de DRX obtidos para a) amostras cimentadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,5% (80% Ar + 20% H_2) + 0,5% CH_4] e [99% (80% Ar + 20% H_2) + 1,0% CH_4]; e b) amostra não-tratada e amostra cimentada por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,75% (80% Ar + 20% H_2) + 0,25% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C.

Essa constatação pode ser verificada através das fichas JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”) 02-1108, 38-1364 e 75-2169 para o Nb, NbC e Nb₂C respectivamente. Através dos resultados mostrados na figura 29 pode-se perceber que à medida que a porcentagem do CH₄ na mistura gasosa é aumentada, não é observado aumento das intensidades dos picos característicos dos carbonetos nem surgimento de uma maior quantidade destes, diferente do comportamento da influencia da elevação da temperatura estudada na série I, onde foi observada uma elevação de intensidade para os principais picos de carbonetos de nióbio.

A figura 30 mostra as micrografias de MEV das amostras cementadas em misturas gasosas contendo 0,25, 0,50, e 1,00% de CH₄, respectivamente.

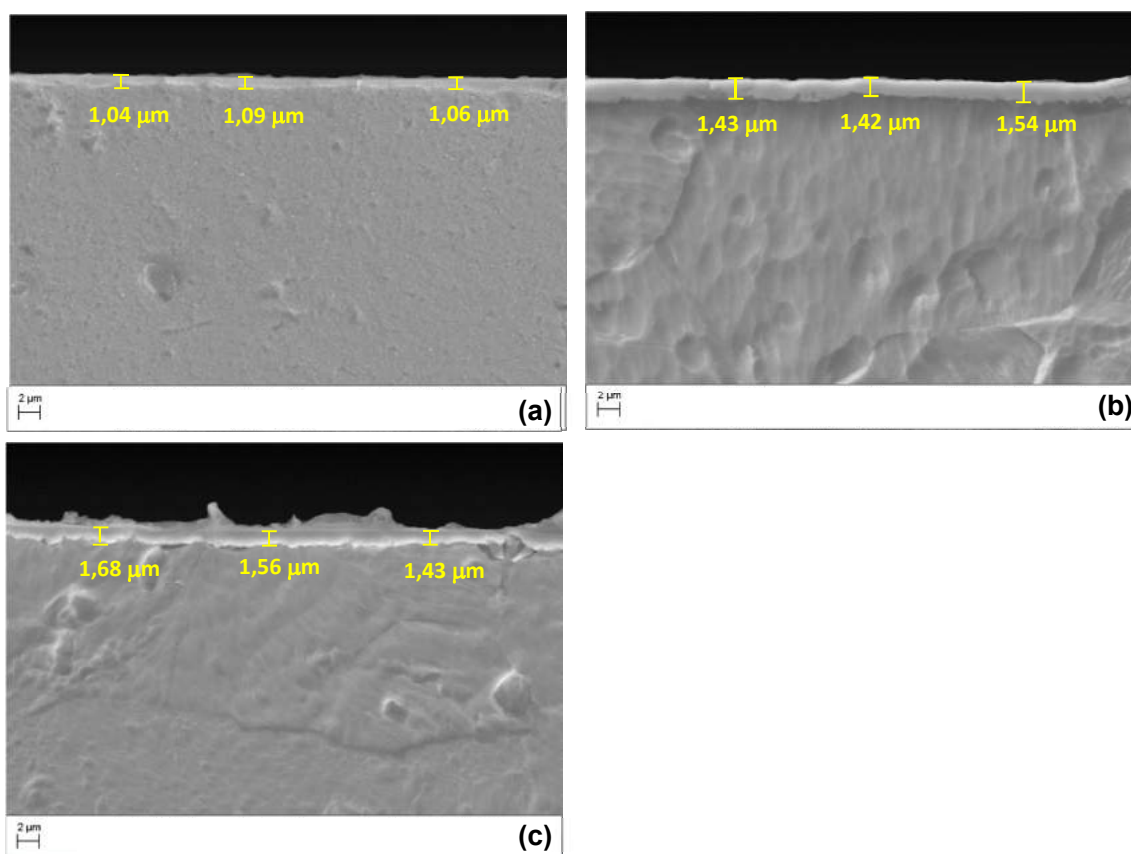


Figura 30 - Microestrutura da seção transversal das amostras cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por (a) [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4]; (b) [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4]; e (c) [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C.

Através das imagens obtidas por MEV, foi possível obter a evolução da espessura da camada cementada em função do teor de CH₄ na mistura

gasosa, apresentadas na figura 31. As espessuras obtidas foram $1,06 \pm 0,02$; $1,46 \pm 0,05$; e $1,56 \pm 0,08 \mu\text{m}$ para as condições de 0,25, 0,50, e 1,00% de CH_4 , respectivamente, demonstrando que a concentração de CH_4 na mistura gasosa exerce influência, mas não apresenta grande diferença nas condições de 0,50 e 1,00 % no que se refere à espessura.

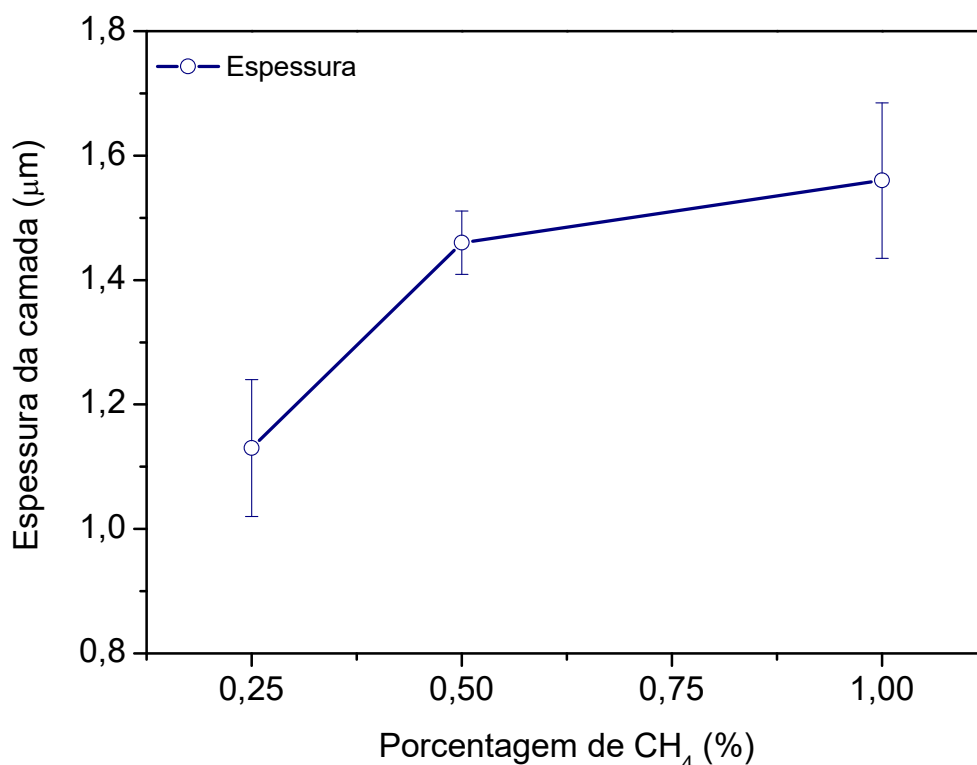


Figura 31 - Comportamento da espessura da camada em função do conteúdo de CH_4 para as amostras cementadas por plasma. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000°C .

Para a condição de 1% de CH_4 observou-se a formação de uma pequena camada de fuligem sobre a superfície do material. Sinais de fuligem após tratamento podem indicar que a oferta de carbono é suficiente para saturar a superfície da amostra, mas não significa que o aumento da oferta de carbono aumente a camada cementada, o que poderia explicar a pouca variação da espessura de 0,50 a 1,00% de CH_4 . Mesmo com a presença de fuligem, não foi evidenciado arcos durante o processo de 1,00% de CH_4 . Para

as porcentagens de 0,25% e 0,50%, não foram observados fuligem nas amostras.

Os resultados obtidos de dureza na superfície são apresentados na figura 32, onde é observado um aumento significativo da dureza das amostras tratadas nas diferentes condições de cementação, em relação à amostra não-tratada.

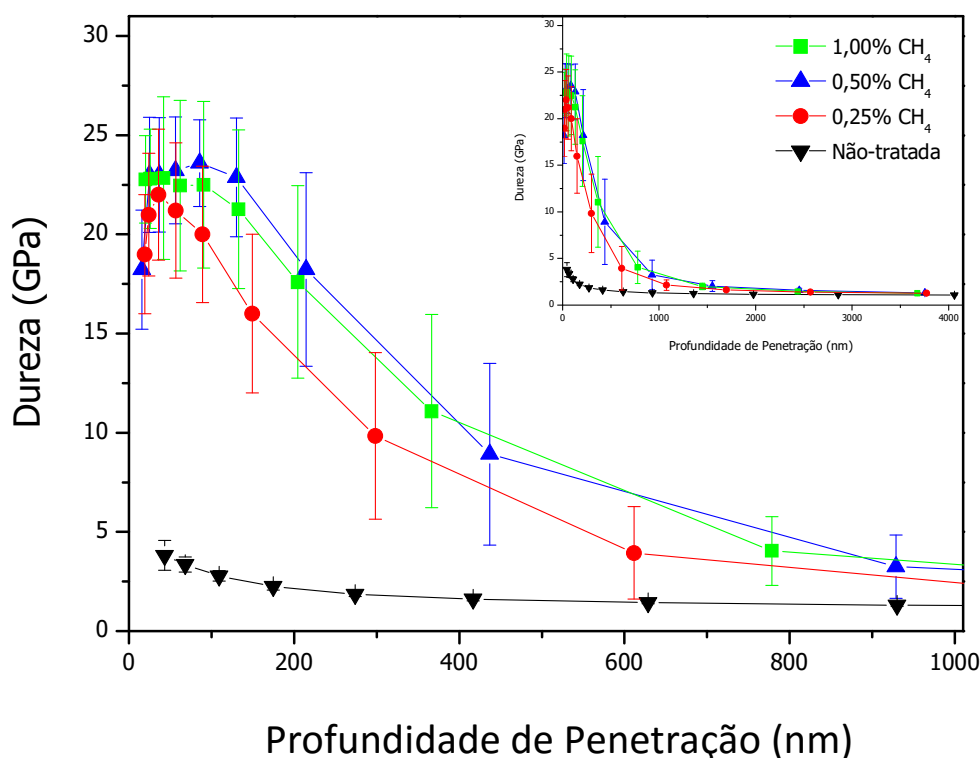


Figura 32 - Medidas de dureza em função da profundidade de penetração obtidos para a amostra não-tratada e cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4], [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4] e [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C.

Comparativamente, as amostras tratadas variando o conteúdo de CH_4 tem um comportamento igual, apresentando crescimento nos valores de dureza até cerca de 100 nm passando por um máximo e um decaimento na dureza, a partir do aumento na profundidade de penetração do indentador. Considerando o desvio padrão da média das medidas de dureza, observa-se que estas apresentam valores equivalentes de $22 \pm 1,35$ GPa. Vale ressaltar, que a dureza de topo das amostras pode ser interpretada como um valor aparente,

uma vez que, a profundidade de indentação não é desprezível quando comparada à espessura da camada obtida. Assim, a variação da dureza superficial com o acréscimo do teor de CH_4 na composição da mistura gasosa, pode ser atribuída à espessura da camada cementada. Considerando o desvio padrão da média das durezas para as condições de 0,50 e 1,00% de CH_4 , observa-se que estas apresentam valores equivalentes e maiores em contraste com a porcentagem de 0,25, por ter uma camada mais fina. As variações das medidas de dureza podem ser atribuídas à rugosidade da superfície, produto do efeito de *sputtering* das espécies do plasma.

Os valores do módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração para a amostra não-tratada e cementadas empregando-se uma mistura gasosa composta entre 0,25, 0,50 e 1,0% de CH_4 , são apresentadas na figura 33.

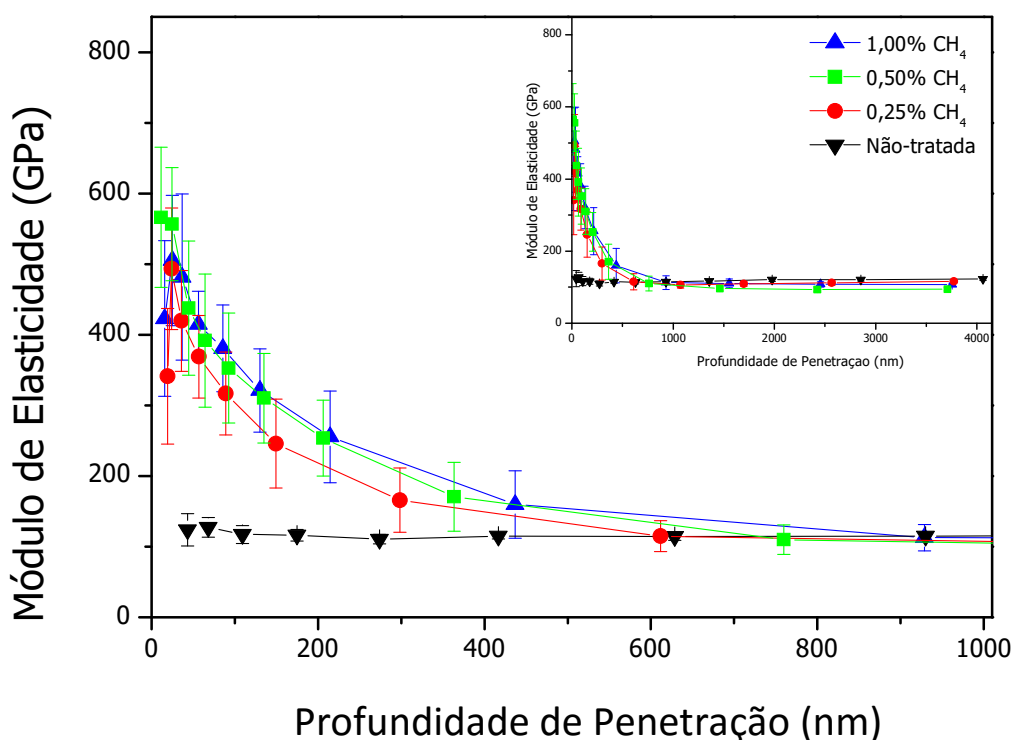
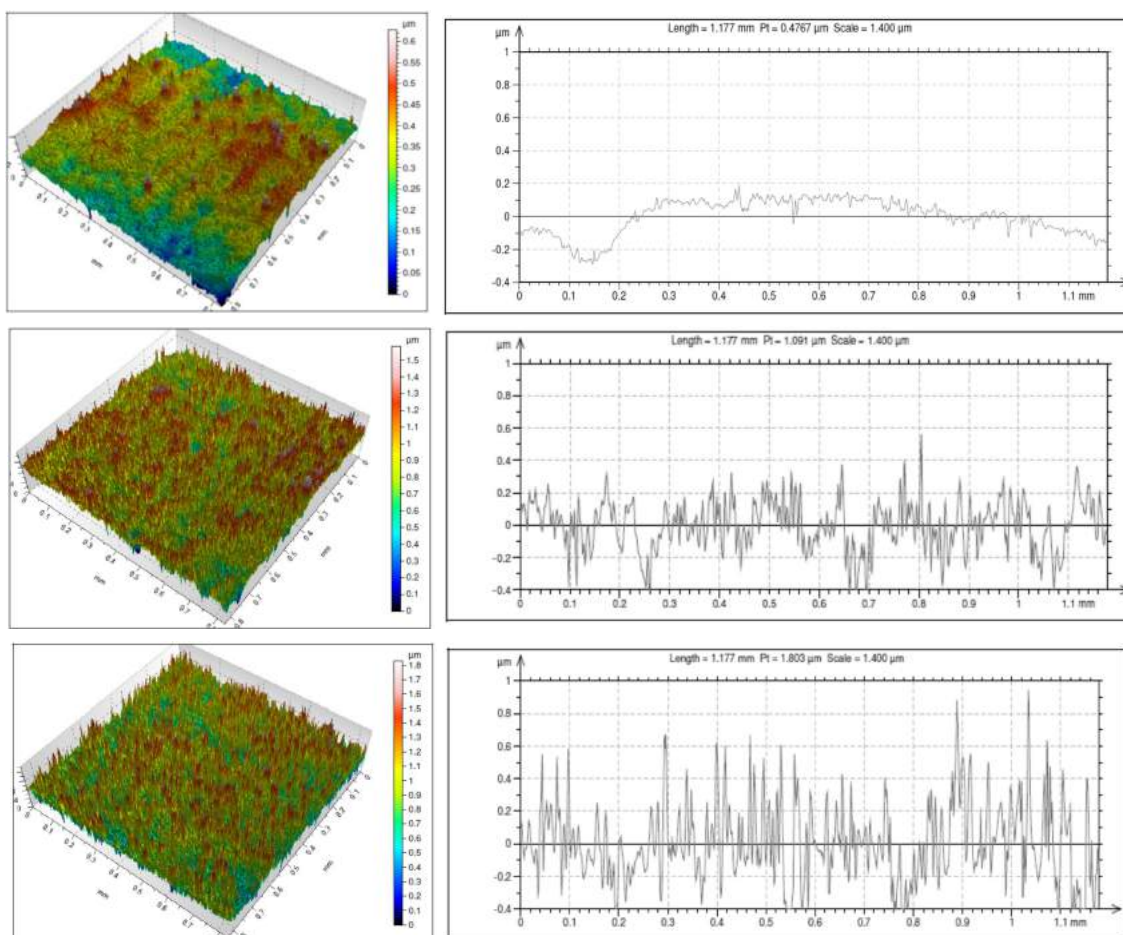


Figura 33 - Medidas de módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração obtidos para a amostra não-tratada e cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4], [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4] e [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C.

Verificam-se para as amostras cementadas, valores de módulo de elasticidade em torno de 390 GPa para profundidades de até 50 nm, associando-se ao comportamento da espessura da camada e aspectos referidos da rugosidade, conforme aos valores esperados apresentados na tabela 2 (seção 2.1.2).

Na figura 34 são apresentados os resultados dos perfis 2D da rugosidade e as imagens do MEV, obtidas para as amostras tratadas, mostrando uma variação nos valores da rugosidade, explicado pelo bombardeamento iônico e neutros rápidos, pelo processo de “*sputtering*”, e pela formação de produtos (crescimento da fase de carbonetos) nas três horas de tratamento. Rugosidades similares são observadas nas três condições



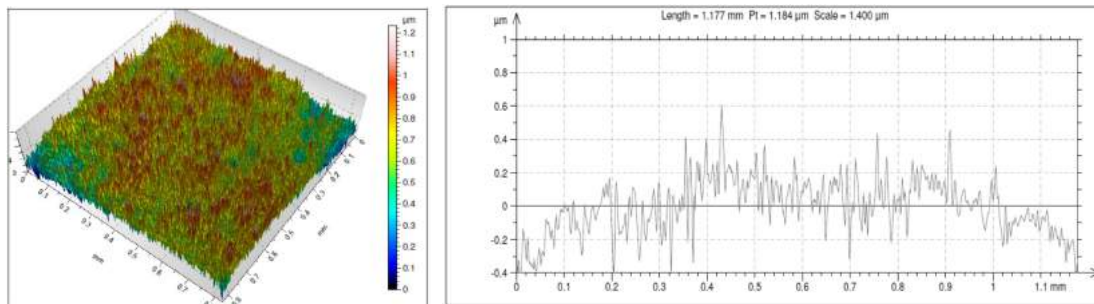


Figura 34 - Evolução dos perfis 2D de rugosidade obtida para a amostra não-tratada e cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por [99.75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4], [99.5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4] e [99% (80% Ar + 20% H_2) + 1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C.

Mesmo com um aumento no valor do (t_{ON}) à medida que o conteúdo de CH_4 aumenta para conservar a temperatura, as espécies do plasma tem energia constante, e o seu efeito no *sputtering* não é influenciado pela variação do CH_4 , o oposto do observado na Série I, onde a o aumento no valor do (t_{ON}) para o aumento da temperatura, influencia notoriamente a rugosidade das amostras, mostrado através dos términos S_a e S_z , na figura 35.

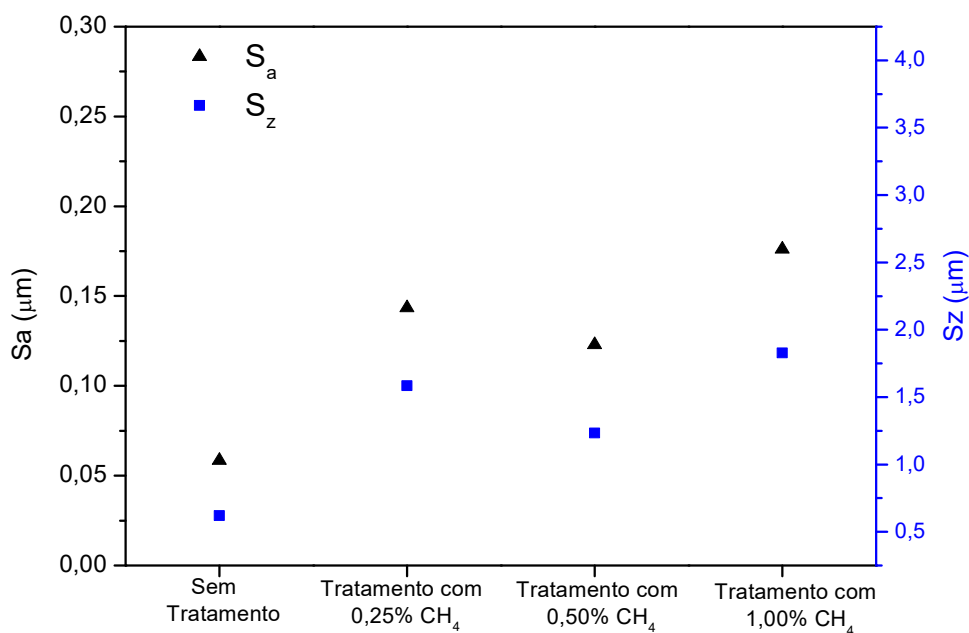


Figura 35 - Media aritmética dos valores absolutos de desvios de superfície (S_a) e valor médio das alturas absolutas (S_z) obtidos para a amostra não-tratada e cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4], [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4] e [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C.

Como complemento ao discutido, na figura 36 são apresentadas as microscopias eletrônicas de varredura, onde é possível verificar a superfície e a influência do conteúdo de CH_4 .

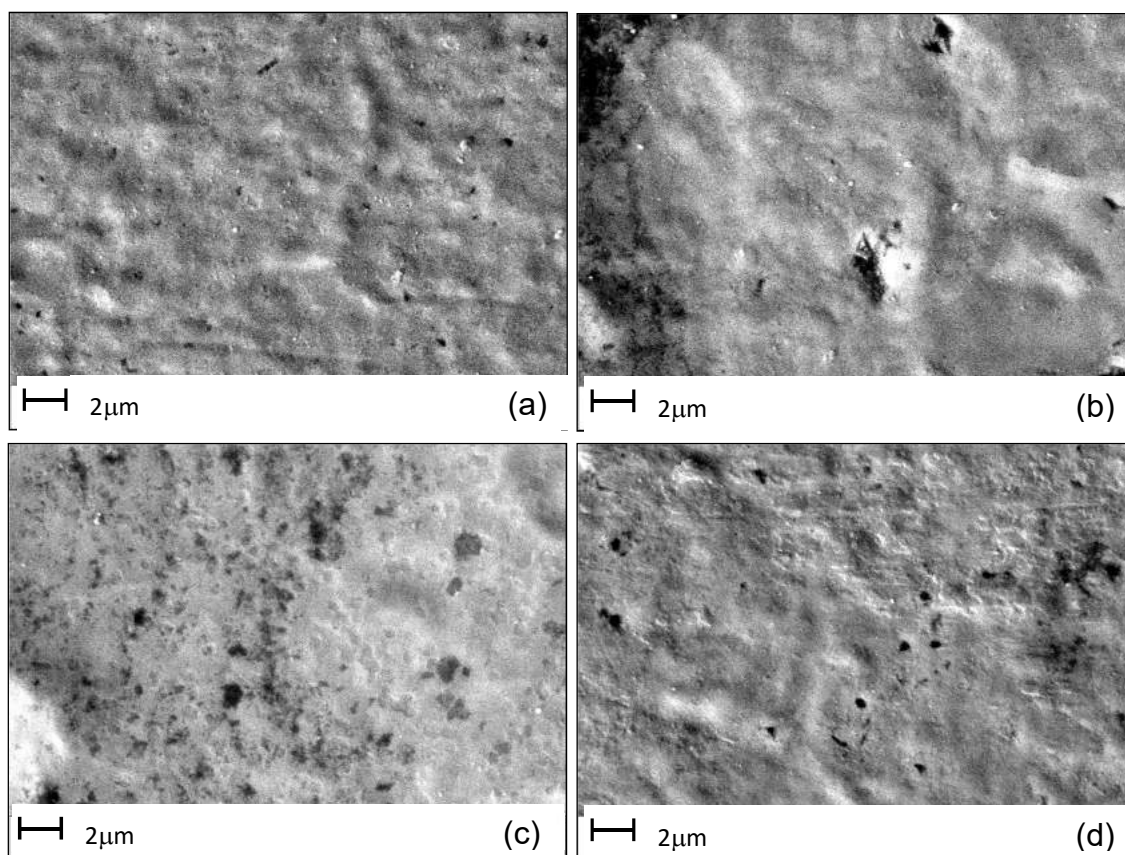


Figura 36 - Micrografias de topo da superfície obtidas para (a) amostra não-tratada e cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por (b) [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4]; (c) [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4]; e d) [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C.

Pode-se constatar uma alteração da morfologia superficial em relação à amostra não-tratada e tratadas, refletida por um aumento da rugosidade, a qual é proporcionada em função do maior tempo de pulso ligado (T_{ON}) o que acarreta em um maior bombardeamento iônico. Conforme já mencionado, o “*sputtering*” tende a alterar a morfologia superficial das amostras de forma efetiva para temperaturas tratadas. Pode-se notar a formação de uma textura diferenciada entre a amostra não-tratada e a condição de 1,00% de conteúdo de CH_4 .

Na figura 37 são apresentados os resultados de ensaios do risco realizados sobre as amostras cementadas a 0,25, 0,50 e 1,00% de conteúdo de CH_4 . Pode-se notar que as profundidades dos riscos permanecem iguais na faixa de 2500-3000 nm, mas são observadas diferenças nos resultados da recuperação residual, que variam de aproximadamente 1500 nm para a amostra não-tratada para resultados em media de 900 nm para as amostras tratadas. Estes resultados podem se associar com uma elasticidade da camada e as propriedades do substrato.

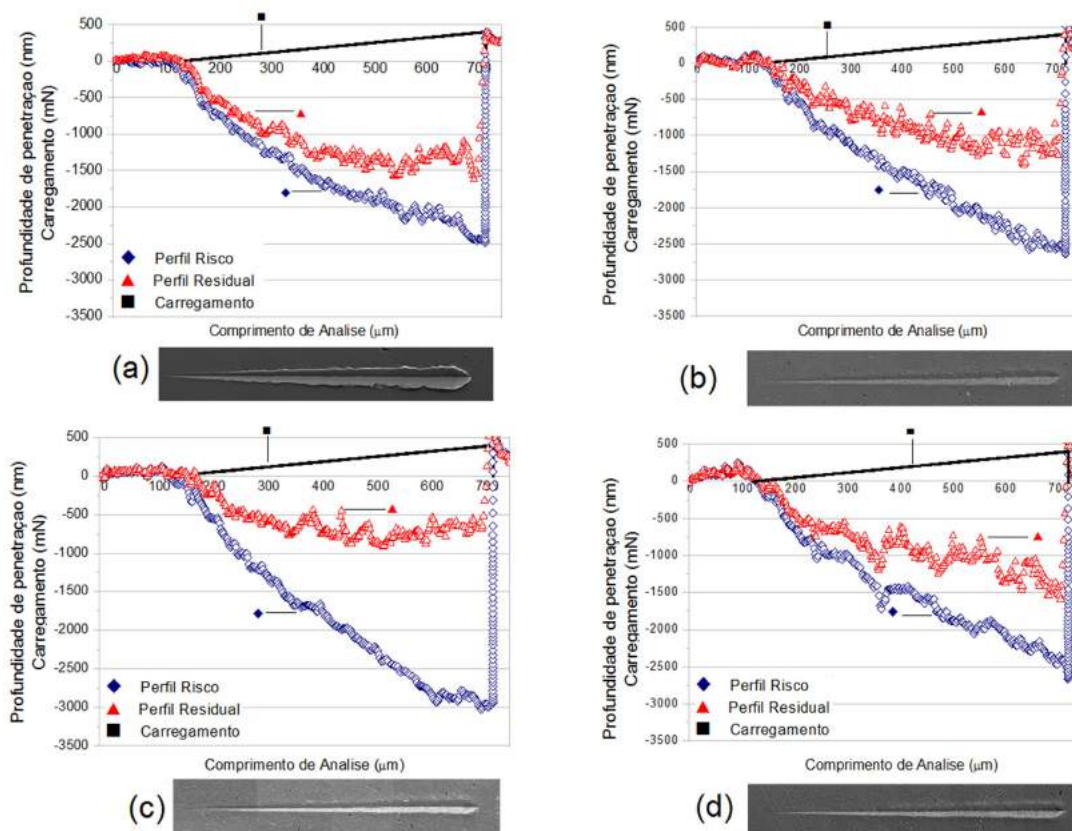
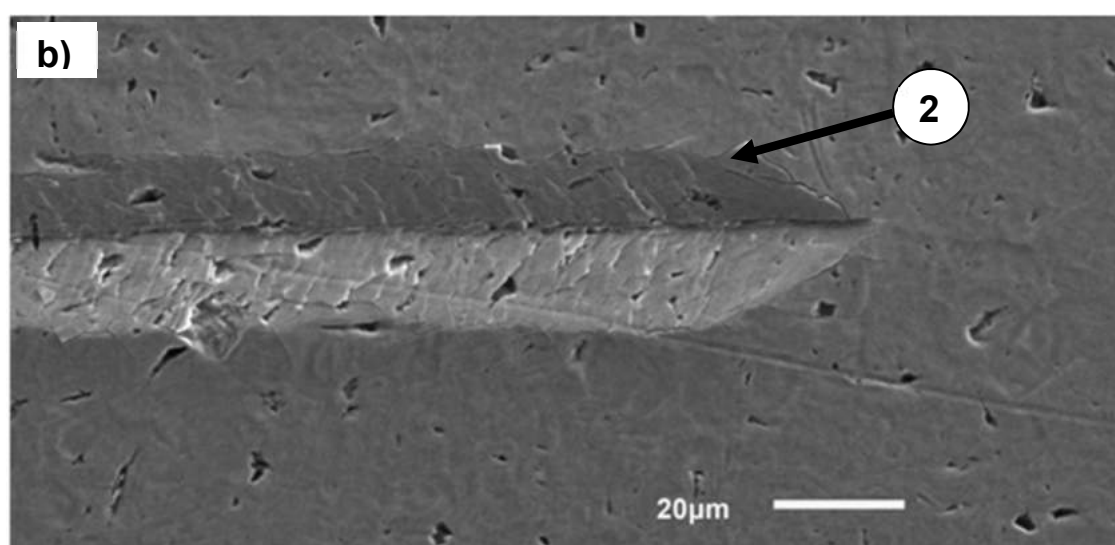
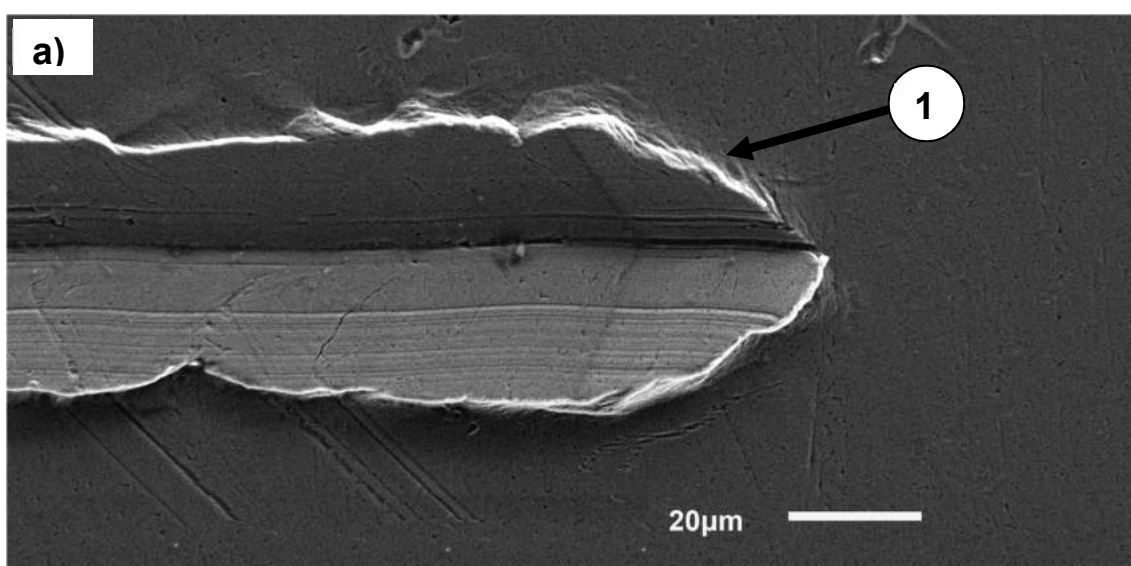


Figura 37 - Resultados dos perfis de penetração e aspecto dos riscos obtidos pelo análise MEV obtidas para (a) amostra não-tratada e cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por (b) [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4]; (c) [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4]; e (d) [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h, temperatura de 1000 °C.

Na figura 38 são mostradas em detalhes com maior aumento os aspectos dos riscos no final do percurso do indentador. Comportamentos similares aos observados na série I são apresentados na série II, onde verifica-se uma mudança no comportamento do risco, devido a que o material já não escoou tanto plasticamente para as regiões laterais (figura 38a) e a área de

penetração do risco é menor, como observado na figura 38 (b); (c); e (d), mostrando um endurecimento da superfície. Verifica-se que ao se evoluir com a penetração do indentador nas amostras tratadas não houve deslocamento de material, podendo ser explicado pela elasticidade da camada no substrato, porém a presença das pequenas trincas (2) ao evoluir o deslocamento do indentador na área da mudança de plano da superfície original com os planos formados pela passagem do indentador, que como foi discutido, pode se atribuir a carga aplicada foi maior do que a carga crítica onde inicia a formação dos riscos [59].



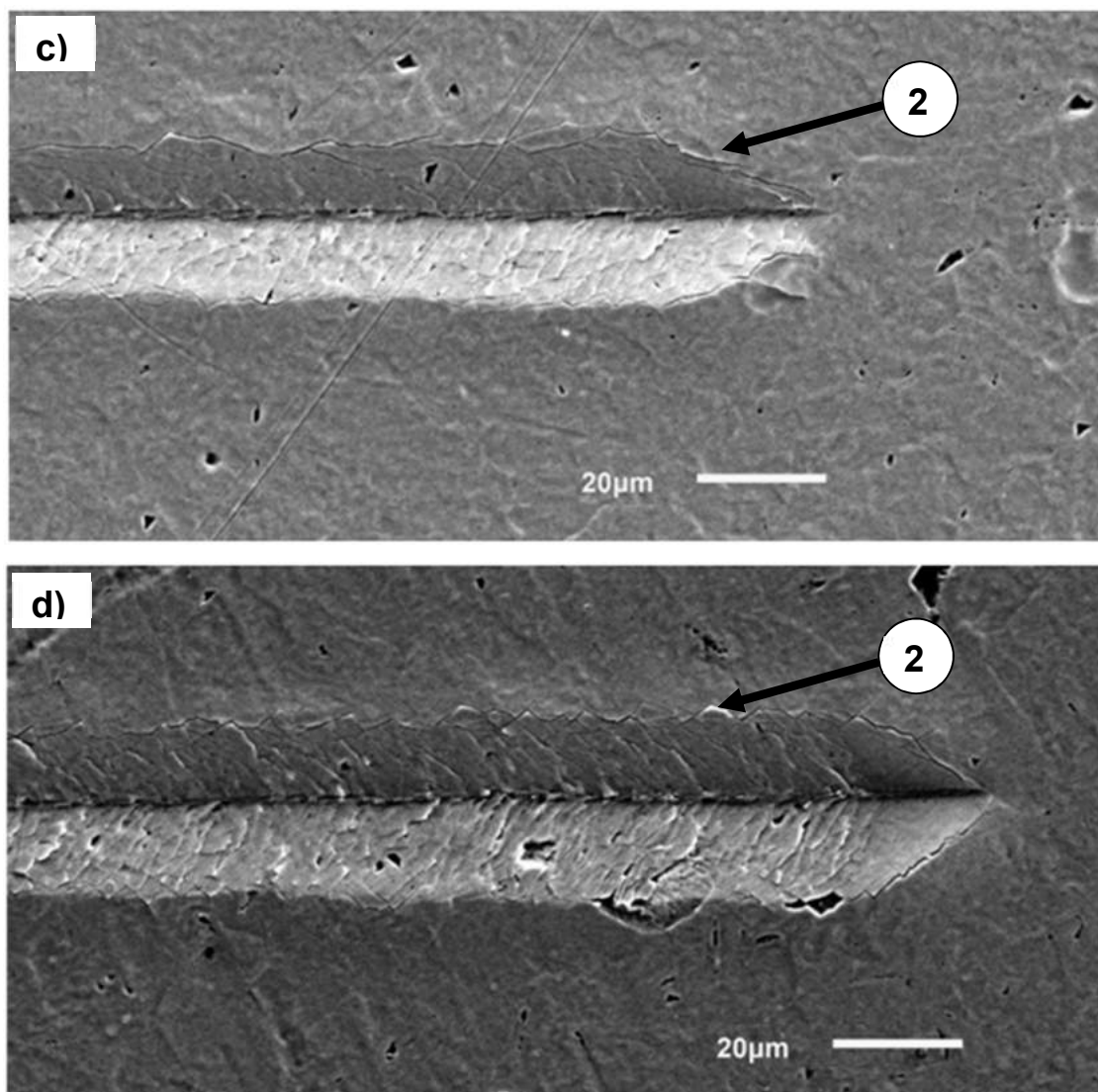


Figura 38 - Início dos riscos obtidos pelo análise MEV para as obtidas para (a) amostra não-tratada e cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por (b) [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4]; (c) [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4]; e (d) [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C.

Em complemento, a tabela 4 mostra a razão H/E e o valor da relação H^3/E^2 para a amostra não tratada e para as amostras tratadas a 0,25, 0,50 e 1,00% de conteúdo de CH_4 .

Observa-se que os valores de H/E das amostras cementadas apresentam valores similares, produto das características de dureza e módulo de elasticidade das fases de carbonetos formadas.

Tabela 4 -Valores de espessura, dureza (H), módulo de elasticidade (E), razão H/E e relação H^3/E^2 do nióbio não-tratado e tratados por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4]; [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4]; e [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4].

Amostra	Espessura (μm)	H (GPa)	E (GPa)	H/E ($\times 10^{-2}$)	H^3/E^2
Nb	-	$1,85 \pm 0,12$	117 ± 12	1,58	1,16E-06
0,25%	$1,06 \pm 0,02$	$20 \pm 3,4$	368 ± 58	5,4	4,01E-07
0,50%	$1,46 \pm 0,05$	$22,5 \pm 4,2$	391 ± 94	5,8	3,76E-07
1,00%	$1,56 \pm 0,08$	$23,6 \pm 2,9$	414 ± 46	5,70	3,32E-07

A razão H/E das amostras cementadas é maior quando se comparando com a amostra não tratada, o que pode indicar uma baixa adesão do filme no substrato, dado que quando o valor da razão H/E da camada e do substrato se aproximam, há uma melhora na adesão. No caso da razão H^3/E^2 são observados os valores mais altos para as amostras de 0,25 e 0,50% de conteúdo de CH_4 , o que indica uma maior resistência à deformação plástica da camada, de acordo com o observado por [52].

4.4.2 CONCLUSÕES PARCIAIS DA SÉRIE II

Considerando os resultados apresentados, conclui-se que para as condições validadas:

- Para todas as condições testadas verificou-se que o processo de cementação por plasma aumentou a dureza superficial do nióbio, confrontando-se os valores medidos na superfície e base;
- A influencia da concentração de CH_4 na mistura gasosa é evidenciado pelas espessuras da camada cementada obtida. Neste sentido, as condições que apresentaram melhores resultados foram as de 0,5 e 1% de CH_4 respeito à espessura obtida a 0,25%. Porém, observou-se que para a condição de 1,00% existe a formação de fuligem, o que leva a um risco de isolamento da amostra, impedindo a difusão de carbono;
- Os percentuais de CH_4 de 0,50 e 1,00% apresentaram valores similares de dureza e espessura da camada, uma vez que a proporção de 0,25% de CH_4 foi a que apresentou valores menos expressivos;

- Com base nos resultados obtidos, observou-se uma elevação do parâmetro (t_{ON}) para conservação da temperatura, à medida que foi aumentado o conteúdo de CH_4 na mistura gasosa;
- Todos os resultados indicam que a variação na proporção de CH_4 na mistura gasosa, leva a mudanças nas propriedades da camada cementada e em menor grau na cinética do processo; e
- Os espectros de DRX mostram a presença das fases NbC e Nb_2C nas camadas cementadas obtidas.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. CONCLUSÕES

A partir das evidências produzidas nesta pesquisa, segundo a análise e discussão dos resultados aqui apresentados, é possível enumerar as seguintes conclusões:

- Comprovou-se a viabilidade de se utilizar a técnica de processamento de materiais por plasma na realização de tratamentos de cementação de amostras de nióbio;
- De modo geral, tendo em vista todos os parâmetros de tratamento empregados neste trabalho, a aplicação da cementação por plasma sobre o nióbio aumenta a dureza e o módulo de elasticidade das superfícies tratadas;
- Com relação à influência da temperatura de tratamento, verificou-se que o seu aumento leva ao aumento na espessura da camada;
- A influência da porcentagem de CH_4 na mistura é pequena quando comparada à dureza da camada obtida. Com 1% de CH_4 pode-se gerar a formação de fuligem, porém, mesmo para tempos de 3 horas, para as condições aqui estudadas, não houve formação de arco;
- Com relação às fases formadas na superfície das amostras cementadas por plasma, para todas as condições de estudo, a camada cementada é constituída pelas fases NbC e Nb_2C ;
- Com relação à rugosidade dos corpos de prova, constatou-se que, à medida que a temperatura levou ao aumento da rugosidade;
- Os resultados de dureza obtidos pela técnica de nanoindentação, chegou a valores de 23 GPa, o que está de acordo com o esperado para as fases de carbonetos de nióbio; e
- O resultado do teste de resistência ao risco apresentou endurecimento da superfície das amostras tratadas, quando comparado ao nióbio não cementado. À medida que a espessura da camada aumenta, observou-se uma recuperação elástica maior depois do processo de riscamento.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros nesta linha de pesquisa podem ser listados:

- Realização do estudo da influência do tempo de tratamento, com as condições testadas de conteúdo de CH₄ na mistura gasosa e temperatura, com o objetivo de determinar a influência do tempo.
- Continuação dos estudos da influência dos parâmetros de tratamento sobre as propriedades da camada cementada, através de tratamentos para verificar a influência de temperaturas mais altas, por exemplo, entre 1000 e 1500 °C. Utilizando um reator de tratamento por plasma dotado de sistema de aquecimento e resfriamento auxiliar, para realizar tratamentos em temperaturas mais altas e com maior duração.
- Desenvolvimento de uma metodologia, através da técnica de nanoindentação, para determinar a carga crítica onde se iniciam as trincas na superfície e o coeficiente de atrito das camadas.
- Estudo da corrosão e desgaste das camadas obtidas.
- Uso a geometria de cátodo de aço de sucesso para o cátodo de nióbio, com o fim de evitar possíveis riscos de fusão do suporte quando forem utilizadas temperaturas superiores a 1000 °C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASM International. Surface Engineering, 10th ed. Ohio; 1990. ASM Handbook 5.
- [2] SEN, U. Wear properties of niobium carbide coatings performed by pack method on AISI 1040 steel. *Thin Solid Films* 483 (2005) p. 152-157
- [3] ASM International. Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials. 10th ed. Ohio; 1990. ASM Handbook 2.
- [4] SCHEUER, C. J. Comportamento tribológico e resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 420 cementado por plasma a baixa temperatura. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2015.
- [5] BRUNATTO, S.F. Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.
- [6] BONIZZONI, G.; VASSALLO, E. Plasma physics and technology. *Industrial applications* 64 (2002) p. 327-336.
- [7] EDENHOFER, B.; GRÄFEN, W.; MÜLLER-ZILLER, J. Plasma-carburising - a surface heat treatment process for the new century. *Surface and Coatings Technology* 142 (2001) p. 225-234.
- [8] SCHEUER, C.J.; CARDOSO R.P.; PEREIRA R.; MAFRA M.; BRUNATTO S.F. Low temperature plasma carburizing of martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A* 539 (2012) p. 369-372.
- [9] SCHEUER C.J.; CARDOSO R.P.; ZANETTI F.I.; AMARAL T.; BRUNATTO S.F. Low-temperature plasma carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate. *Surface and Coatings Technology* 206 (2012) p. 5085-5090.
- [10] SCHEUER C.J.; R.P. CARDOSO.; M. MAFRA.; S.F. BRUNATTO. AISI 420 martensitic stainless steel low temperature plasma assisted carburizing kinetics. *Surface and Coatings Technology* 24 (2013) p. 30-37.
- [11] BARZILAI S; WEISS M; FRAGE N; RAVEH A. Structure and composition of Nb and NbC layers on graphite. *Surface & Coatings Technology* 197 (2005) p. 208- 214
- [12] MIYAKE M; HIROOKA Y; IMOTO R; SANO T. Chemical Vapor Deposition of Niobium on Graphite. *Thin Solid Films* 63 (1979) p. 303-308
- [13] QIAOMU L; LITONG Z; LAIFEI C. Low pressure chemical vapor deposition of niobium coatings on graphite. *Vacuum* 85 (2010) p. 332-337
- [14] DUHALDE S; COLACO R; AUDEBERT F; PERRONE A. Deposition of NbC thin films by pulsed laser ablation. *Applied Physics A Materials Science & Processing* 69 (1999) p. 569-571.
- [15] ARAI T; MORIYAMAB S. Growth behavior of chromium carbide and niobium carbide layers on steel substrate, obtained by salt bath immersion coating process. *Thin Solid Films* 259 (1995) p. 174-180
- [16] BORCZ, C. Estudo do processo de nitretação por plasma de nióbio. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2010.

- [17] KERTSCHER, R. Estudo da resistência a cavitação de nióbio nitretado por plasma, Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2015.
- [18] BRUNATTO S.F.; ALLENSTEIN A.N.; ALLENSTEIN C.L.M. Cavitation erosion behaviour of niobium, *Wear* 274 (2012) p. 220-228.
- [19] RANGEL A.; COUTINHO A. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. *Materials Research* 18 (2015) p. 106-112.
- [20] KEPERT D.L. The early transition metals. London: Academic Press (1972) p. 142.
- [21] OLIVEIRA M; JANSTO S; MOHRBACHER H; PATEL J; STUART M. 30 Years of Niobium steel development in China. *Mat. Res. São Carlos* 18 (2013) p. 1-26.
- [22] AGGARWAL G, PARK SJ AND SMID I. Development of niobium powder injection molding. Part I: feedstock and injection molding. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 24 (2006) p. 253-262.
- [23] TITHER G. Progress in Niobium markets and technology 1981- 2001. *Proceedings of the International Symposium Niobium* (2001).
- [24] LINDE A.; GRACHEV V.; MARIN R. Self-propagating high-temperature synthesis of cubic niobium nitride under high pressures of nitrogen, *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) p. 542-547.
- [25] MUSENICH R.; FABBRICATORE P.; GEMME G.; PARODI R.; VIVIANI M.; ZHANG B.; BUSCAGLIA V.; BOTTINO C. Growth of niobium nitrides by nitrogen-niobium reaction at high temperature. *Journal of alloys and compounds* 209 (1994) p. 319-328.
- [26] AMARAL P.M.; FERNANDES J.C.; ROSA L.G.; MARTÍNEZ D.; RODRÍGUEZ J.; SHOHJI N. X-ray diffraction characterization of carbide and carbonitride of Ti and Zr prepared through reaction between metal powders and carbon powders (graphitic or amorphous) in a solar furnace. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 17 (2000) p. 437-443.
- [27] PIERSON H.O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications. New York, Noyes publications (1996).
- [28] AMRIOU, T.; BOUHAFS, B.; AOURANG, H.; KHELIFA, S.; BRESSON, S.; MATHIEU, C. Investigations of electronic structure and bonding mechanism of NbC and NbN Compounds. *Physica B: Condensed Matter* 325 (2003) p. 43-56.
- [29] GALE W.F., TOTEMEIER T.C. *Smithells Metals Reference Book*. (Eight Edition). Butterworth-Heinemann Oxford (1999) p. 13-76.
- [30] WILLIAMS, W. S. The Thermal conductivity of metallic ceramics. *Overview Thermal Management* 50 (1998) p. 62-66.
- [31] Carbon-Niobium Binary Diagram (1997 Huang W.)
- [32] SWALIN R.A., *Thermodynamics of Solids*. United Kingdom : John Wiley & Sons, 1962.
- [33] BARIN, I. *Thermochemical data of Pure Substances*. New York: Weinheim, 1995.
- [34] PAVANATI, C; PERITO, R. Aspectos básicos sobre plasmas DC fracamente ionizados. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis, 2009
- [35] TONKS L; LANGMUIR I. A general theory of the plasma of an arc. *Physical Review* 34 (1929) p. 876-922.

- [36] CHAPMAN, B. N. Glow Discharge Process. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [37] BRUNATTO, S.F. Nitretação por Plasma de Ferro Sinterizado. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1993.
- [38] FONTANA, L. C. Estudo da Deposição de Filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do Sistema Modificado Triodo Magnetron-Sputtering. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.
- [39] ROTH J. R. Industrial Plasma Engineering, Volume 1-Principles, The Institute of Physics, London, UK, 1995. Disponível a partir de https://books.google.com.br/books?id=woaMsQyfUDEC&pg=PA1&source=gbs_toc_r&cad=3#v=twopage&q&f=false
- [40] MASON R.S.; PICHILINGI M. Sputtering in a Glow Discharge Ion Source - Pressure Dependence: Theory and Experiment. Journal of Physics D: Applied Physics 27 (1994) p. 2363-2371.
- [41] LOURENCO, J.M. Evolução microestrutural de ferro puro e ligas ferrosas sinterizadas por plasma. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- [42] BELL, T.; DEARNLEY, P.A. Environmental issues in surface engineering and related industrial sectors. Surface Engineering 10 (1994) p.123-128.
- [43] SOUZA, R.M.; IGNAT, M.; PINEDO, C.E.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Structure and properties of low temperature plasma carburized austenitic stainless steels. Surface and Coatings Technology 204 (2009) p. 1102-1105.
- [44] BOOTH, M.; FARRELL, T.; JOHNSON, R. H. Theory and practice of plasma carburizing. Materials and Design 5 (1984) p. 139-148.
- [45] SCHEUER, C. J. Cementação a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420 assistida por plasma. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2011.
- [46] HORZ G; LINDENMAIER K. The kinetics and mechanisms of the absorption of carbon by niobium and tantalum in a methane or acetylene stream. Journal of the Less-Common Metals 35 (1974) p. 85-95.
- [47] LI, C.X.; MANORY, R.R. Surface morphology and compound layer pores of plasma nitrocarburized low carbon steel. Metallurgical and Materials Transactions A 27 (1996) p. 135-146.
- [48] MEHRER, H. Diffusion in solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes. Berlin: Springer, 2007.
- [49] AKUTSU, K.; NAKAMURA, M. Practice and experience with plasma carburizing furnace. ASM International conference of ion nitriding/carburizing. Surface Engineering 1 (1985) p. 105.
- [50] WEISS, H. Adhesion of advanced overlay coatings: mechanisms and quantitative assessment. Surface and Coatings. Technology, 71 (1995) p. 201.
- [51] MATTHEWS, A; LEYLAND, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behaviors. Wear. 246 (2000) p 1-11.

- [52] CANDIDO, A.A. Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentas AISI H13 e D2 nitretados e não nitretados. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- [53] KERTSCHER R.; DE MORAES J.; HENKE S.; ALLENSTEIN, A.N.; GONÇALVES E SILVA R.H.; DUTRA J.C.; BRUNATTO S.F. First results of cavitation erosion behavior of plasma nitrided niobium. *Surface Modification. Mat. Res* 18 (2015) p. 1242-1250.
- [54] WOODFORD, J; CHANG, Y. Interdiffusion in the carbides of the Nb-C system. *Metallurgical and Materials Transactions A* 29 (1998) p. 2717-2726.
- [55] BRIZES W; CADOFF L; TOBIN J. Carbon Diffusion in the Carbides Of Niobium. *Journal Of Nuclear Materials* 20 (1966) p. 57-67.
- [56] BORCZ C.; LEPIENSKI C.M.; BRUNATTO S.F. Surface modification of pure niobium by plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology* 224 (2013) p. 114-119.
- [57] SEN U. Kinetics of niobium carbide coating produced on AISI 1040 steel by thermo-reactive deposition technique. *Materials Chemistry and Physics* 86 (2004) p. 189-194
- [58] SEKLER J; STEINMANN P; HINTERMANN H. The Scratch Test: Different Critical Load Determination Techniques. *Surface and Coatings Technology* 36 (1988) 519-529
- [59] BHUSHAN B. *Handbook of Micro/NanoTribology*, New York: Springer, 2010.
- [60] ARAUJO V.B. Estudo das potencialidades do processo de cementação por plasma sem aquecimento auxiliar. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.
- [61] ENGEL V.A. *Ionized Gases*. New York: AVS Classics in Vacuum Science and Technology, 1965.
- [62] VANDERSLICE. Ion Energies at the Cathode of a Glow Discharge. *Physical Review* 1 (1963) p. 131-219.

LISTA DE APÊNDICES

A.1 TESTES INICIAIS - ESTUDO PRELIMINAR DO DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE CEMENTAÇÃO:	94
A.1.1. Arranjos de cátodo e evolução das variáveis	95
a.1.2. Caracterização das amostras - série III	100
a.1.3. Conclusões parciais da série III.....	112
A.2. MEDIÇÃO DE ESPESSURA POR ÁREA.....	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 39 - Ilustração dos ciclos empregados nos tratamentos de cementação para Série III	94
Figura 40 - Tipos de arranjos de cátodos estudados: (a) Arranjo 1; (b) Arranjo 2; e (c) Arranjo 3	95
Figura 41 - Evolução das variáveis de processamento em função da temperatura de cementação para o tratamento realizado na condição de cátodo 1 (tempo total de processo de 90 minutos). Tratamento realizado empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20%H ₂)+1,0% CH ₄].	96
Figura 42 - Evolução das variáveis de processamento em função da temperatura de cementação para o tratamento realizado na condição de cátodo 2 (tempo total de processo de 10 minutos). Tratamento realizado empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20%H ₂)+1,0% CH ₄].	98
Figura 43 - Evolução das variáveis de processamento em função da temperatura de cementação para o tratamento realizado na condição de cátodo 3 (tempo total de processo de 200 minutos). Tratamento realizado empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20%H ₂)+1,0% CH ₄].	99
Figura 44 - (a) Vista da estrutura de cátodo antes do processo de cementação; (b); e (c) vistas da estrutura do cátodo momentos antes da fusão.	100
Figura 45 - Comparação entre os espectros de DRX obtidos para a amostra não-tratada e cementadas por plasma nas condições de cátodo 2, 1 e 3 (10, 90 e 200 minutos, respectivamente). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20%H ₂)+1,0% CH ₄].	101
Figura 46 - Microestrutura da seção transversal para as amostras cementadas por plasma para (a) condição de cátodo 2 (10 minutos); (b) condição de cátodo 1 (90 minutos) e; (c) condição de cátodo 3 (200 minutos). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20%H ₂)+1,0% CH ₄].	102
Figura 47 - Medidas de dureza em função da profundidade de penetração obtidos para a amostra não-tratada e cementadas por plasma nas condições de cátodo 2, 1 e 3 (10, 90 e 200 minutos, respectivamente). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20%H ₂)+1,0% CH ₄].	104
Figura 48 - Medidas de módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração obtidos para a amostra não-tratada e cementadas por plasma nas condições de cátodo 2, 1 e 3 (10, 90 e 200 minutos, respectivamente). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20%H ₂)+1,0% CH ₄].	105
Figura 49 - Evolução dos perfis 2D de rugosidade obtidos para (a) amostra não-tratada; (b) condição de cátodo 2 (10 minutos); (c) condição de cátodo 1 (90 minutos) e; (d) condição de cátodo 3 (200 minutos). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20%H ₂)+1,0% CH ₄].	106
Figura 50 - Média aritmética dos valores absolutos dos desvios de superfície (Sa) e valor médio das alturas absolutas (Sz) obtidos para (a) amostra não-tratada; (b) condição de cátodo 2 (10 minutos); (c) condição de cátodo 1 (90 minutos) e; (d) condição de cátodo 3 (200 minutos). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20%H ₂)+1,0% CH ₄].	107

- Figura 51 - Micrografias de topo da superfície obtidas para (a) amostra não-tratada; (b) condição de cátodo 2 (10 minutos); (c) condição de cátodo 1 (90 minutos) e; (d) condição de cátodo 3 (200 minutos). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. 108
- Figura 52 - Resultados dos perfis de penetração e aspecto dos riscos obtidos para (a) amostra não-tratada; (b) condição de cátodo 2 (10 minutos); (c) condição de cátodo 1 (90 minutos) e; (d) condição de cátodo 3 (200 minutos). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. 109
- Figura 53 - Seção final dos riscos obtidos para (a) amostra não-tratada; (b) condição de cátodo 2 (10 minutos); (c) condição de cátodo 1 (90 minutos) e; (d) condição de cátodo 3 (200 minutos). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. 111
- Figura 54 - Ilustração de medição de espessura pelo método de área da seção transversal para a amostra cementada por plasma para condição de cátodo 3 (200 minutos). 114
- Figura 55 - Microestrutura da seção transversal para as amostras cementadas por plasma para (a) condição de cátodo 2 (10 minutos); (b) condição de cátodo 1 (90 minutos); e (c) condição de cátodo 3 (200 minutos). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. 115
- Figura 56 - Microestrutura da seção transversal para as amostras cementadas por plasma para temperatura de (a) 800; (b) 900; e (c) 1000 °C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H_2) + 1,0% CH_4]. 115
- Figura 57 - Microestrutura da seção transversal para as amostras cementadas por plasma obtidas para (a) amostra não-tratada e cementadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por (b) [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4]; (c) [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4]; e (d) [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C. 116

LISTA DE TABELAS

Tabela 5 - Valores de espessura, dureza (H), módulo de elasticidade (E), razão H/E a relação o H^3/E^2 do nióbio não-tratado e tratados por plasma nas condições de cátodo 1, 2 e 3 (90, 10 e 200 minutos, respectivamente)..... 112

APÊNDICE

A.1 TESTES INICIAIS - ESTUDO PRELIMINAR DO DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE CEMENTAÇÃO: Abrangeu os primeiros testes visando o desenvolvimento do processo de cementação. O melhor resultado obtido durante a realização destes testes foi utilizado para definir as condições básicas para a realização das Séries I e II. Três arranjos distintos de projeto de cátodo foram testados. Para tanto foi usada uma tensão de pico de 700 V, em uma atmosfera contendo [99% (80% Ar + 20% H₂) + 1% CH₄] sob uma taxa de fluxo de 300 sccm, a uma pressão de 9 Torr (1200 Pa). A figura 39 demonstra o ciclo adotado nos procedimentos iniciais

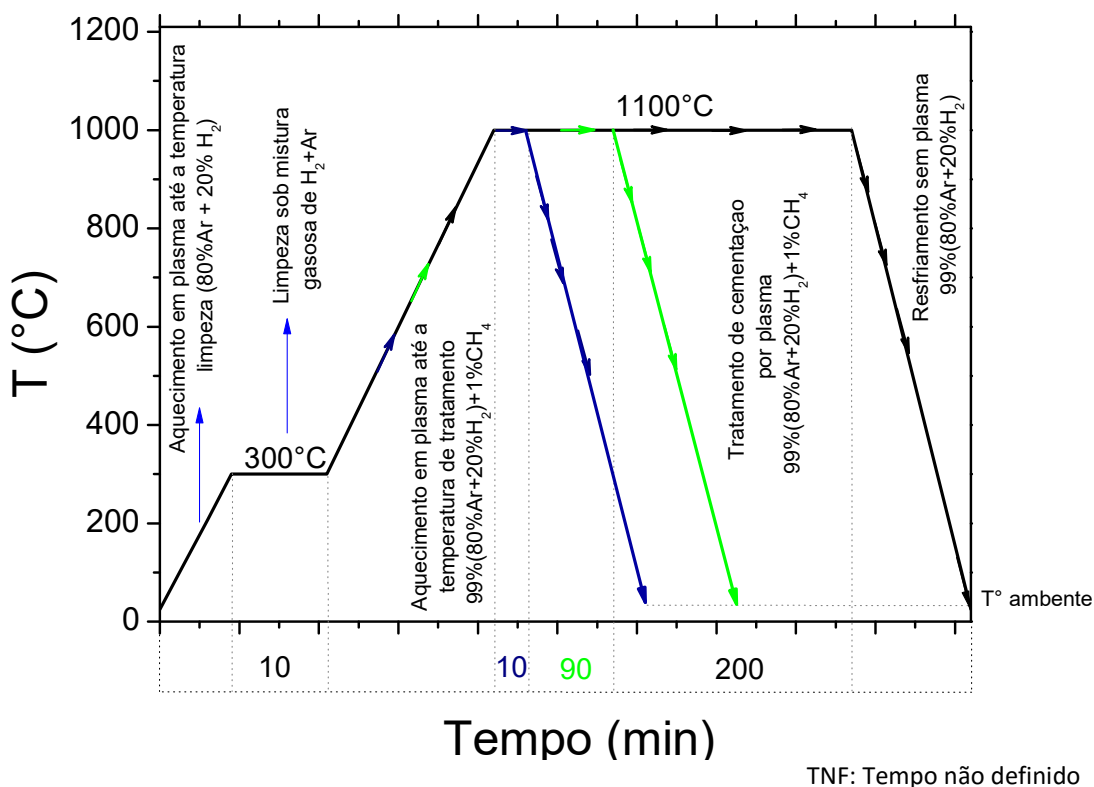


Figura 39 - Ilustração dos ciclos empregados nos tratamentos de cementação para Série I

A figura 40 apresenta os desenhos dos três tipos de suporte utilizados para esta primeira etapa do estudo: o arranjo 1 corresponde ao cátodo de suporte de Nb; o arranjo 2 ao suporte com termopar; e o arranjo 3 ao suporte de aço.

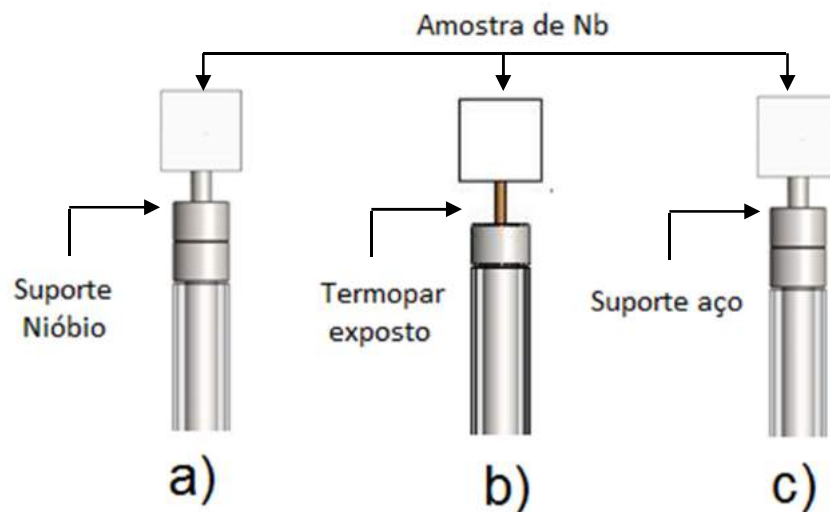


Figura 40 - Tipos de arranjos de cátodos estudados: (a) Arranjo 1; (b) Arranjo 2; e (c) Arranjo 3

A.1.1. ARRANJOS DE CÁTODO E EVOLUÇÃO DAS VARIÁVEIS

Os testes iniciais foram planejados para avaliar as condições mais críticas durante o desenvolvimento do processo, a saber:

- Comportamento do Cátodo: diferentes arranjos de cátodo foram testados, variando o material do suporte (nióbio, aço AISI 1008 e sem suporte) bem como um arranjo sem suporte, onde a amostra era apoiada diretamente no termopar.
- Uso da maior temperatura possível no sistema. Levando em consideração que a temperatura máxima de trabalho do termopar é de 1280 °C, optou-se pela temperatura máxima de 1100 °C, dado que o sistema Fe-C tem eutético com 1148 °C.
- Uso da maior porcentagem de CH₄ na mistura gasosa, procurando-se verificar a formação da fuligem na amostra. No caso, o maior valor usado foi de 1% de CH₄.
- Uso do maior tempo possível para trabalho com as condições citadas, que foi de 3 horas, conforme estudos de nitretação por plasma de nióbio [17], devido ao super aquecimento do sistema.

Tendo em conta os parâmetros mencionados, três testes foram planejados:

A.1.1.1. *Condição Cátodo 1 (suporte Nióbio, mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H_2)+1,0% CH_4] e Temperatura 1100 °C).*

A evolução das variáveis alcançadas no desenvolvimento do tratamento de cementação por plasma da amostra de nióbio para a experiência 1 é apresentada na figura 41, indicando a evolução da temperatura (T), tempo de pulso ligado (t_{ON}) e a corrente (I) como uma função do tempo de tratamento na condição do cátodo testada.

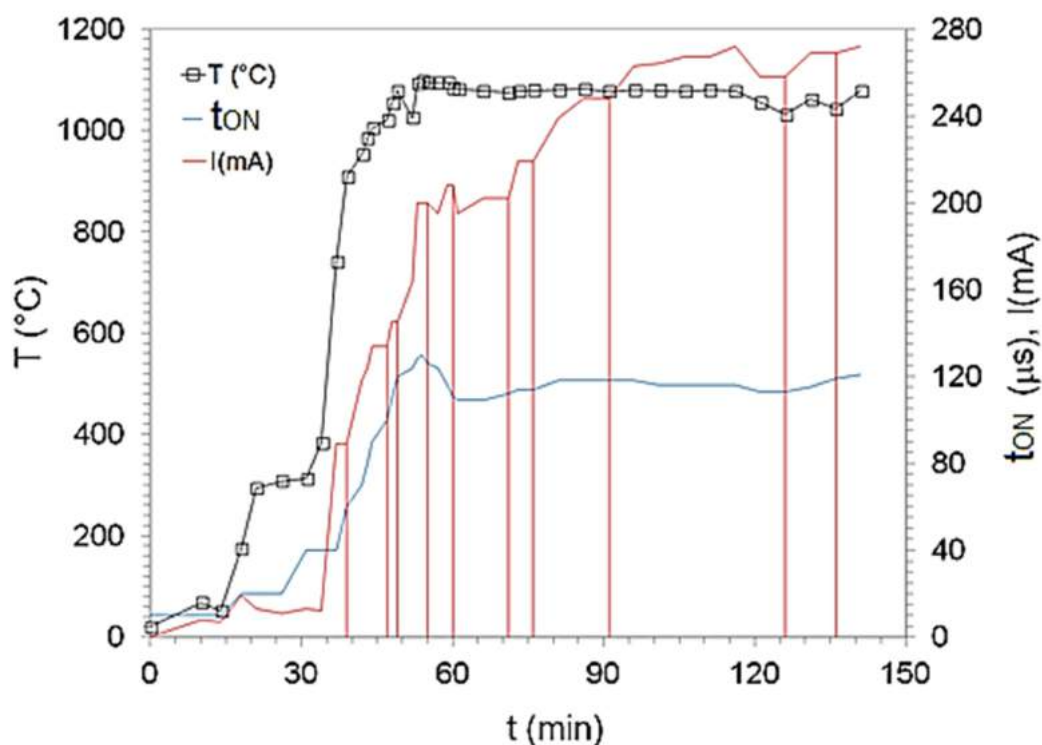


Figura 41 - Evolução das variáveis de processamento em função da temperatura de cementação para o tratamento realizado na condição de cátodo 1 (tempo total de processo de 90 minutos). Tratamento realizado empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4].

Nesta primeira experiência, foram detectados problemas de estabilidade no plasma, evidenciados nos arcos gerados no sistema, indicados pelas linhas vermelhas caindo ao zero de corrente. O sistema desligou-se automaticamente a modo de proteção na fonte de potencia. Este foi o maior desafio na etapa de aquecimento de 300 °C até 1100 °C. Durante 140 minutos de tratamento, foram

gerados 36 arcos. Como mencionado, o regime de descarga elétrica no plasma pode gerar mudanças no regime de descarga anormal para o regime de arco, causando interrupção no tratamento de cementação, além de causar defeitos superficiais na amostra tratada.

A ocorrência dos arcos foi atribuída aos aspectos como a geometria de descarga e a limpeza das superfícies sobre o bombardeamento das espécies de plasma: as cavidades entre o metal (cátodo) e os isolantes refratários podem resultar na formação de efeitos de cátodo oco com elevada densidade de corrente, e, portanto, com grande possibilidade de abertura de arco [60], caso superfícies paralelas estejam dentro da geometria do cátodo. Efeito semelhante pode ser obtido com o aumento da pressão [61] que promove uma redução na espessura da bainha catódica e, assim, a descarga luminescente terá menor estabilidade no processo, devido a que o produto entre a pressão de tratamento (P) e a espessura da bainha catódica (d) é aproximadamente constante ($P \times d = \text{constante}$) [5,62 citado por 36]). Dessa forma, o valor da pressão foi aumentando a cada 1 torr até atingir os 9 torr de pressão tratamento durante o período de aquecimento, até a temperatura de tratamento. Devido à instabilidade da descarga, o tratamento neste caso foi interrompido após 90 minutos.

A.1.1.2. Condição Cátodo 2 (sem suporte, mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H_2)+1,0% CH_4] e Temperatura 1100 °C).

Na figura 42 são mostrados os resultados alcançados no desenvolvimento do processo de cementação das amostras de nióbio para o arranjo do cátodo sem suporte. Este arranjo foi justificado pela eliminação das cavidades estreitas entre o suporte e as cerâmicas. Neste caso, a amostra foi posicionada diretamente sobre o termopar, que ficou exposto ao plasma. A figura 42 indica a evolução da temperatura (T), tempo de pulso ligado (t_{ON}) e a corrente (I) como uma função do tempo de tratamento da amostra cementada por 10 minutos. Basicamente, no início do tratamento foram gerados arcos (indicados pelas linhas vermelhas caindo até zero de corrente). Porém, a principal dificuldade encontrada durante a realização do teste foi o comportamento do termopar exposto, como foi mostrado na figura 40. Ao

atingir a temperatura de tratamento, o termopar fundiu-se, o que pode ser explicado pelo aumento do conteúdo de carbono na superfície de revestimento de aço inoxidável do termopar usado, que gerou uma troca na composição do recobrimento do termopar e a sua conseqüente fusão. O tratamento foi interrompido em 10 minutos de tratamento.

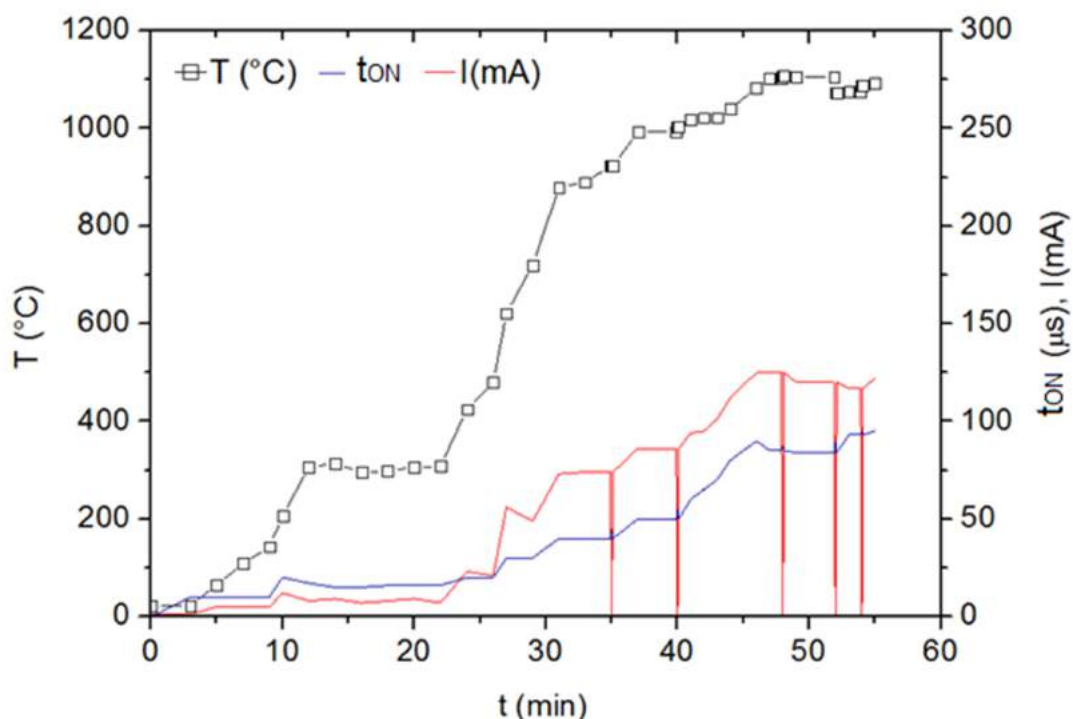


Figura 42 - Evolução das variáveis de processamento em função da temperatura de cementação para o tratamento realizado na condição de cátodo 2 (tempo total de processo de 10 minutos). Tratamento realizado empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4].

A.1.1.3. Condição Cátodo 3 (suporte Aço AISI 1008, mistura gasosa composta por [99% (80% Ar +20% H_2)+1,0% CH_4] e Temperatura 1100 °C).

Na figura 43 são apresentados os resultados alcançados no desenvolvimento do processo de cementação das amostras de nióbio para o arranjo do cátodo 3. A diferença do arranjo do cátodo 1 (nióbio), foram removidas da geometria do suporte os espaços produzidos pelo processo de usinagem do suporte, com o objetivo de eliminar os riscos de arco produzidos pelas cavidades entre o metal e os refratários. Observa-se a evolução da

temperatura (T), tempo de pulso ligado (t_{ON}) e a corrente (I) como uma função do tempo de tratamento da amostra cementada por 200 minutos. No desenvolvimento deste teste foi utilizado um suporte de aço AISI 1008, como foi apresentado na figura 40. Ao final dos 200 minutos a superfície do suporte, sob a influência das espécies de plasma no processo de cementação, foi enriquecida com conteúdos de carbono com valores próximos de 2,06% C (ponto de maior solubilidade do carbono na fase austenítica do aço), atingindo a temperatura eutética do sistema binário Fe-C(1148 °C).

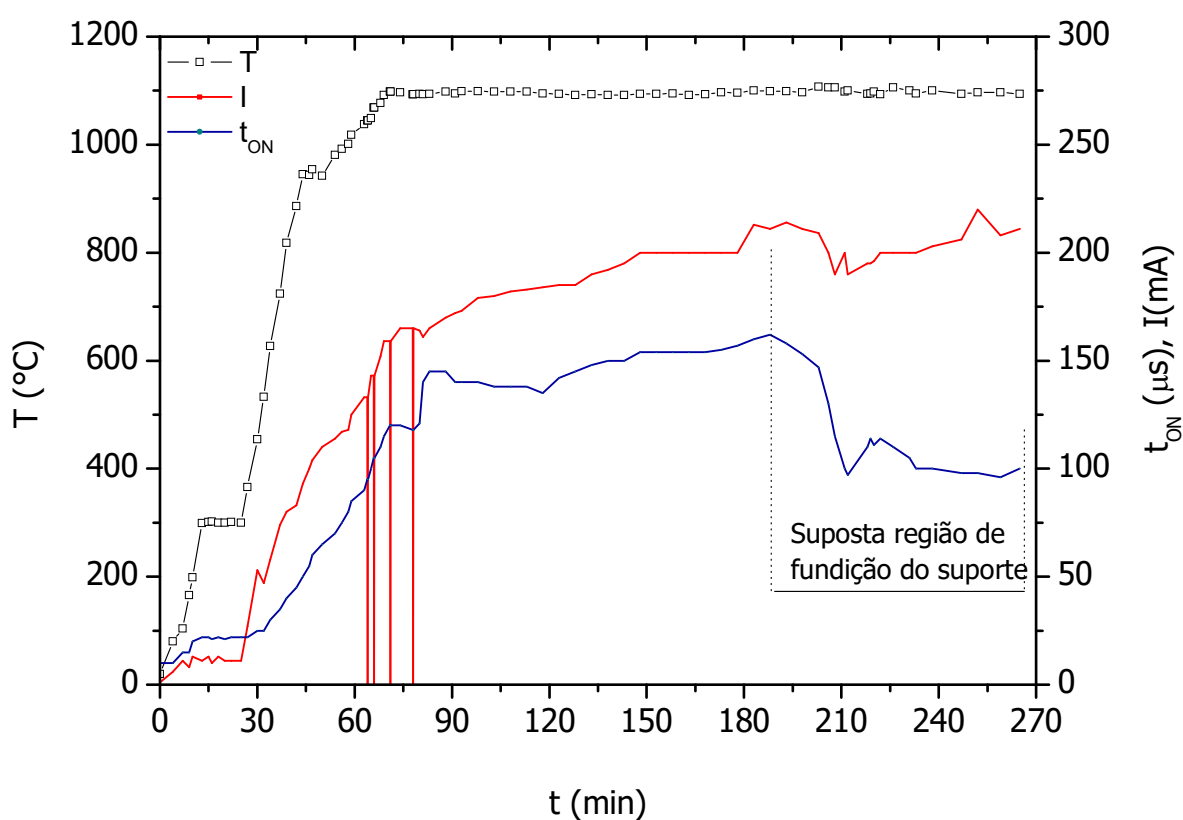


Figura 43 - Evolução das variáveis de processamento em função da temperatura de cementação para o tratamento realizado na condição de cátodo 3 (tempo total de processo de 200 minutos). Tratamento realizado empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20%H₂)+1,0% CH₄].

Sob estas condições, houve fusão parcial do suporte confirmada na figura 44. O tratamento foi interrompido aos 200 minutos. Apesar da fusão, este último arranjo foi o que apresentou o melhor comportamento em toda esta etapa de desenvolvimento do processo, tendo sido o arranjo do cátodo para todos os demais estudos realizados no presente processo, mas a temperatura

foi reduzida. Por fim, deve-se destacar que nos últimos 60 minutos de tratamento, o parâmetro (t_{ON}) começou a cair de 160 para 100 μ s. Esta queda no valor de (t_{ON}) foi atribuído ao início da fusão parcial do cátodo, obtendo-se um subsequente descontrole na temperatura pela fusão do suporte e pelo revestimento do termopar. Este pressuposto pode ser assumido como verdadeiro, uma vez que o revestimento do termopar chromel-alumel do termopar usado em tais experiências fundiu-se, gerando erros na medida da temperatura. Este evento poderia eventualmente provocar medições de temperatura errôneas, sendo que essa seria uma possível explicação para tal temperatura mais elevada ao final do processo de cementação pela fusão do suporte.

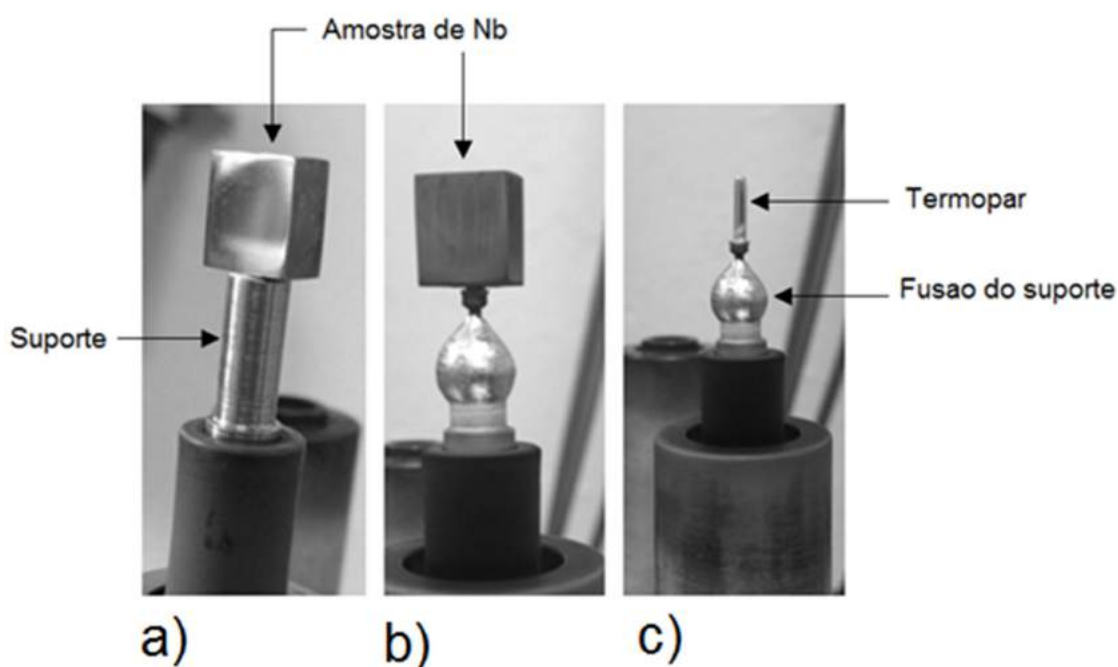
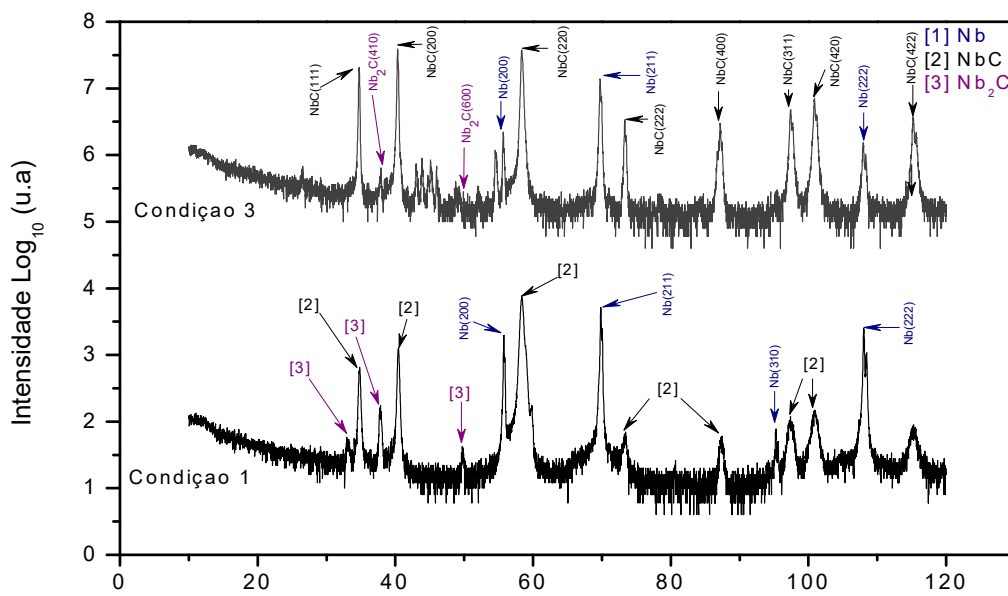


Figura 44 - (a) Vista da estrutura de cátodo antes do processo de cementação; (b); e (c) vistas da estrutura do cátodo momentos antes da fusão.

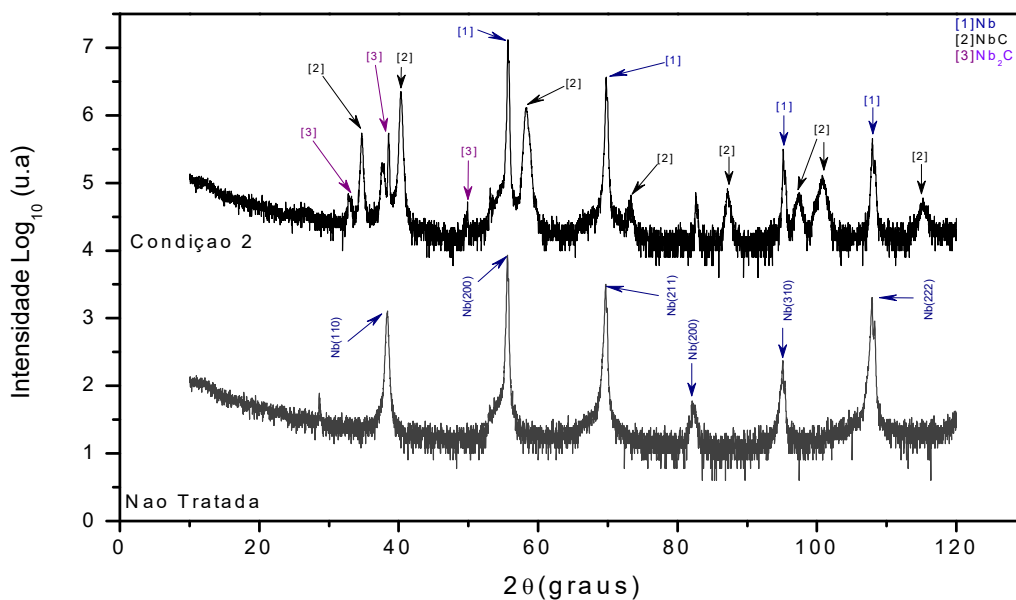
A.1.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS - SÉRIE III

As amostras obtidas na etapa de desenvolvimento do processo de cementação na Série I foram então analisadas e comparadas, detalhando a potencialidade da presente técnica. Deve-se destacar que os valores aqui comparados para as três amostras submetidas (arranjo de cátodo 1, 2 e 3 correspondentes a tempos de tratamento de 90, 10 e 200 minutos,

respectivamente) são meramente ilustrativas, indicando apenas tendências. Já para um estudo da influência relativa ao tempo de tratamento será necessário usar o mesmo arranjo de cátodo, o que não ocorreu aqui.



(a)



(b)

Figura 45 - Comparação entre os espectros de DRX obtidos para a amostra não-tratada e cementadas por plasma nas condições de cátodo 2,1 e 3 (10,90 e 200 minutos, respectivamente). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20%H₂)+1,0% CH₄].

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada para identificar as fases presentes formadas nas condições da Série III. Observa-se o aparecimento de picos característicos da fase NbC para ângulos de difração de aproximadamente $34,7^\circ$, $40,3^\circ$, $58,3^\circ$, $69,7^\circ$, $87,1^\circ$, $97,4^\circ$, $100,8^\circ$ e $115,1^\circ$ e o aparecimento de picos característicos da fase Nb₂C para ângulos de difração de aproximadamente $33,2^\circ$, $37,5^\circ$, 50° e $59,8^\circ$. É possível observar que a intensidade dos picos característicos do Nb tende a diminuir na sequência das condições de cátodo 2, 1 e 3 (10, 90 e 200 minutos, respectivamente) evidenciado com o aumento da intensidade dos picos característicos da fase NbC. Essa constatação pode ser verificada através das fichas JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”) 02-1108, 38-1364 e 75-2169 para o Nb, NbC e Nb₂C respectivamente.

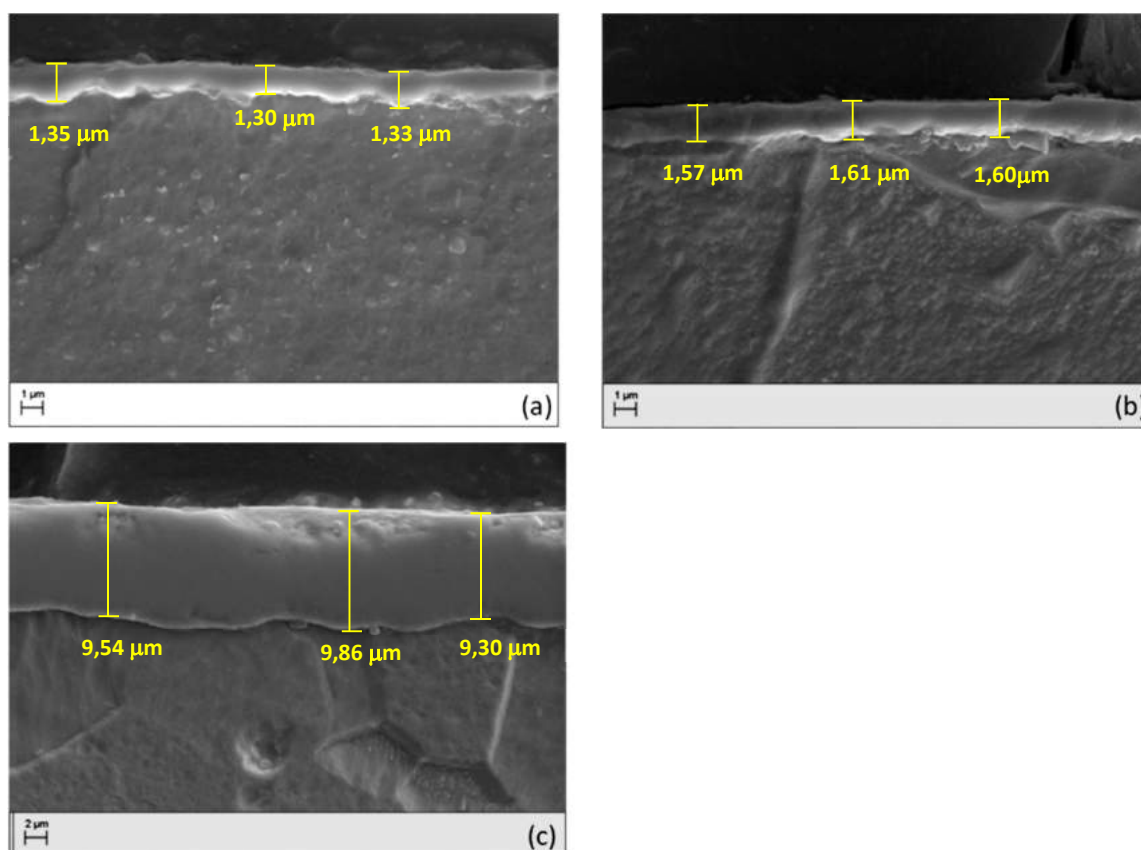


Figura 46 - Microestrutura da seção transversal para as amostras cementadas por plasma para (a) condição de cátodo 2 (10 minutos); (b) condição de cátodo 1 (90 minutos) e; (c) condição de cátodo 3 (200 minutos). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por $[99\% (80\% \text{Ar}+20\% \text{H}_2)+1,0\% \text{CH}_4]$.

A obtenção de camadas cementadas na superfície foi confirmada por análise no MEV, que são apresentadas na figura 46.

A camada cementada é claramente visível, podendo-se verificar também uma variação da camada cementada para as três diferentes condições de cátodo. Através das imagens obtidas por MEV, foi feita a medição da espessura média da camada, usando-se a medição direta de espessura devido à relativa homogeneidade da camada, com resultados na ordem de $1,33 \pm 0,02$; $1,59 \pm 0,02$; e $9,57 \pm 0,20 \mu\text{m}$ para as condições de cátodo 2,1 e 3, respectivamente.

Considerando que o processo de cementação assistida por plasma é controlado por difusão, os resultados obtidos para o tratamento da condição 3 (200 min), foi significativamente maior do que $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Este pressuposto pode ser assumido como verdadeiro, uma vez que o revestimento do termopar dos fios de aço inoxidável chromel-alumel do termopar usado em tais experiências foi derretido. Este evento poderia eventualmente provocar medições de temperatura errôneas, sendo que essa seria uma possível explicação para tal temperatura mais elevada ao final do processo de cementação pela fusão do suporte.

Medidas de dureza de topo foram realizadas para verificar a dureza superficial obtida em cada uma das amostras cementadas. As figuras 47 e 48 apresentam os valores de Nanodureza e módulo elástico respectivamente, como uma função da penetração do indentador ou superfície de contato.

Os resultados apresentados na figura 47 demonstra um elevado aumento de dureza nas amostras cementadas. Os maiores valores de dureza estão na faixa de 22-23 GPa para todas as amostras tratadas. Como mencionado na seção 2.1.2 [27], os valores de dureza para a fase NbC esperados são aproximadamente e 19,6 GPa, Em concordância com os resultados obtidos por [57], valores de dureza de 17,5 GPa foram obtidos para camadas de carbetto de nióbio com espessuras de $11,78 \mu\text{m}$, obtidas sobre substratos de aço 1040 de dureza 2,76 GPa a temperaturas de trabalho de 800-1000C. A diferença nos valores de dureza obtidos mostrados na figura 47 pode ser atribuída ao efeito da rugosidade como foi explicado na série I.

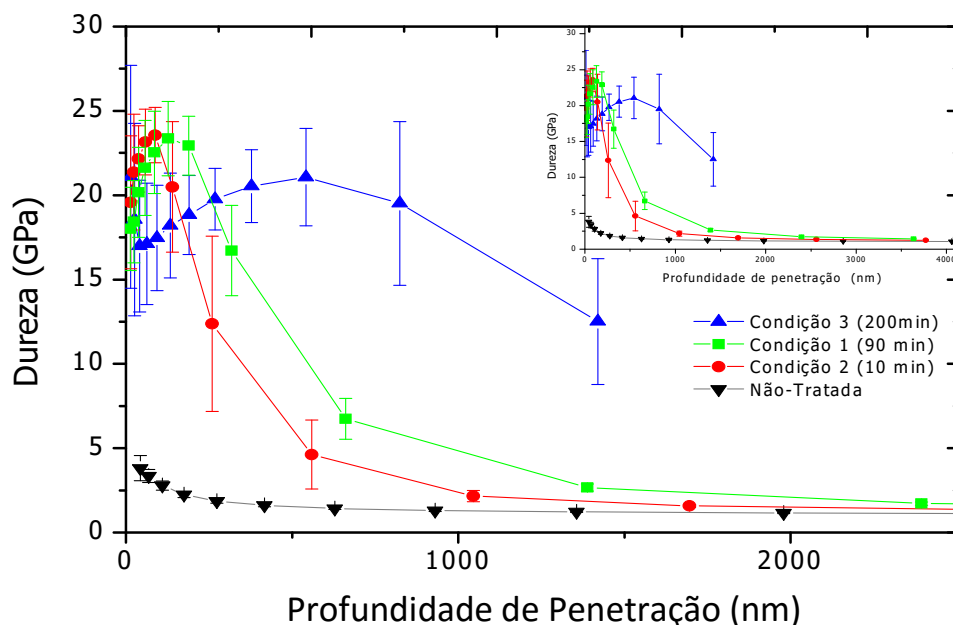


Figura 47 - Medidas de dureza em função da profundidade de penetração obtidos para a amostra não-tratada e cementadas por plasma nas condições de cátodo 2, 1 e 3 (10, 90 e 200 minutos, respectivamente). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4].

Observou-se, para a amostra da condição 3 (200 minutos), uma dureza de 21 GPa para profundidades de até 500 nm e módulo elástico com valores em média de 400-500 GPa. Para uma profundidade de contato pequena (100 nm), é evidenciado um valor de módulo de elasticidade de 800 GPa. Este valor é, pelo menos, 7 vezes maior do que o verificado em nióbio puro (que apresenta um módulo de elasticidade de 117 GPa) como mostrado na tabela 2. O aumento do módulo de elasticidade pode ser atribuído à formação da camada do NbC na superfície das amostras, em comparação com o nióbio puro.

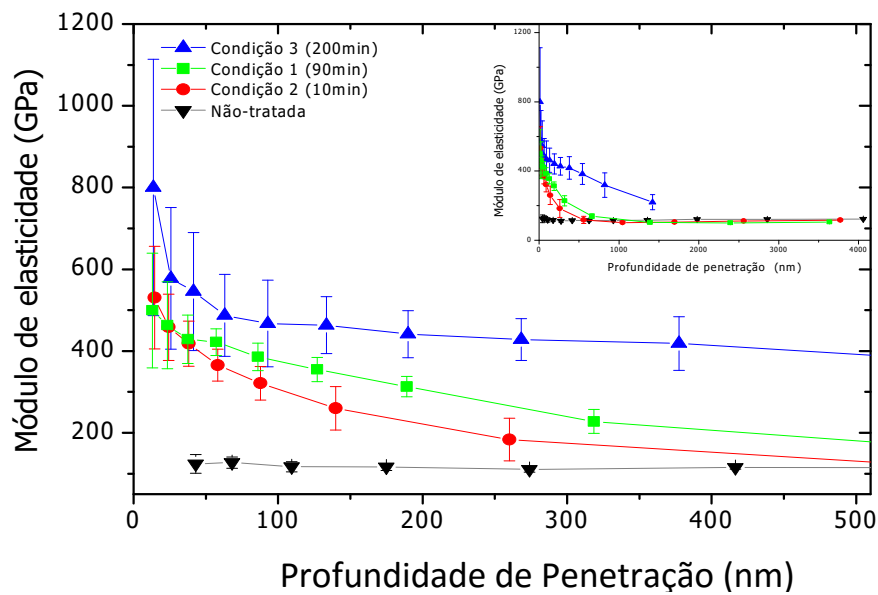
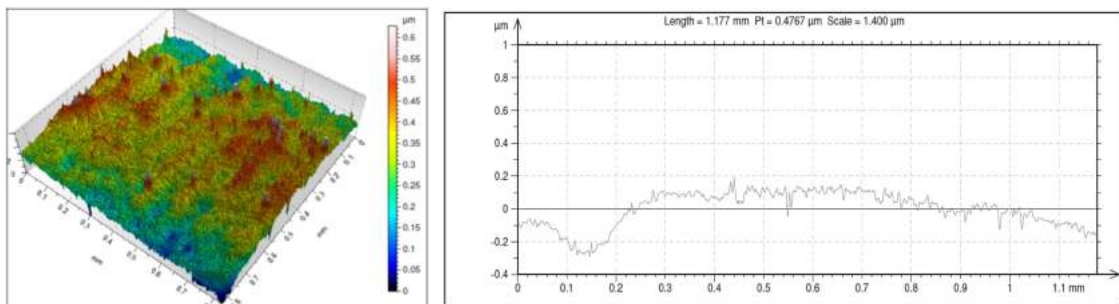


Figura 48 - Medidas de módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração obtidos para a amostra não-tratada e cementadas por plasma nas condições de cátodo 2,1 e 3 (10,90 e 200 minutos, respectivamente). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4].

Na figura 48, são apresentados os resultados dos perfis 2D da rugosidade, obtidos para as amostras da Série III. De modo geral, para a amostra não-tratada, percebe-se que a rugosidade é pequena, tendo variações em unidades de nanômetros; diferente do apresentado para as amostras tratadas, mostrando um aumento da rugosidade nas três condições de cátodo tratadas.



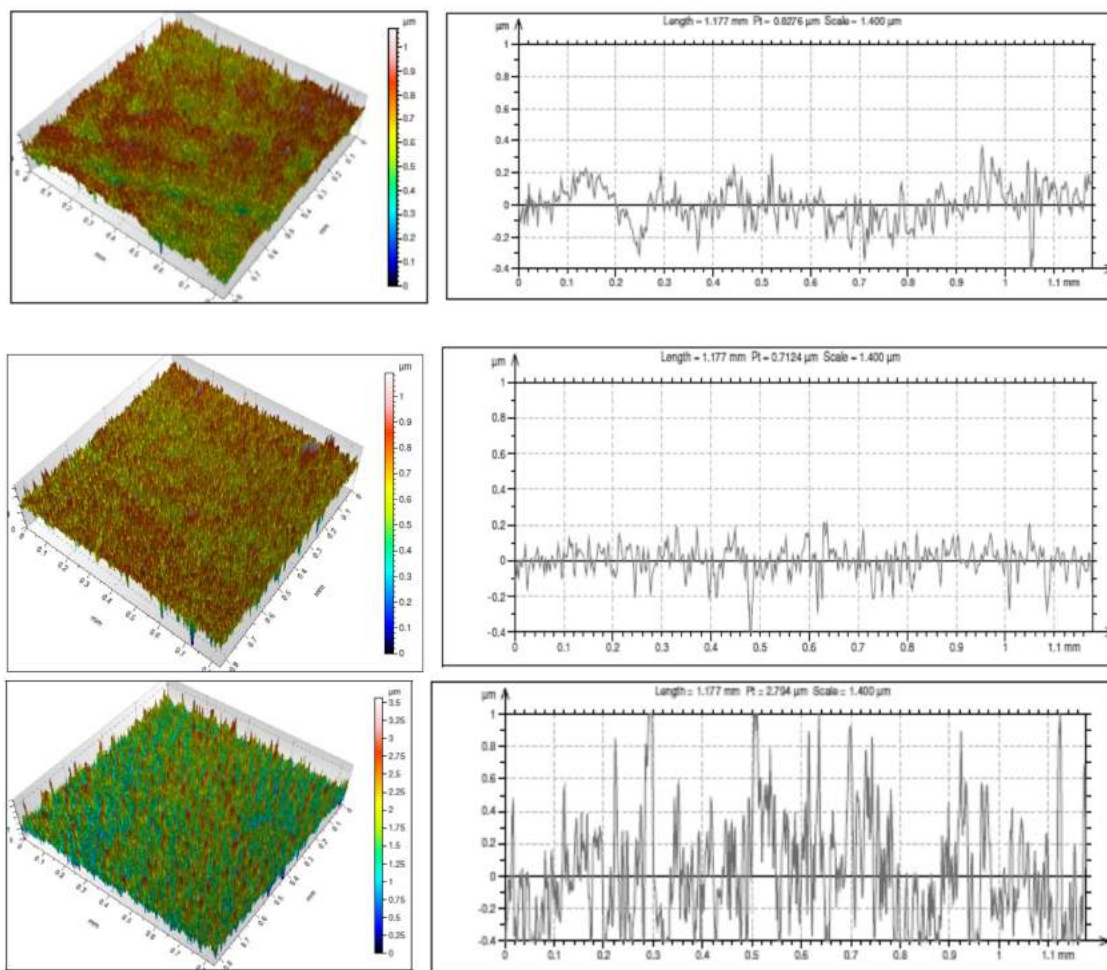


Figura 49 - Evolução dos perfis 2D de rugosidade obtidos para (a) amostra não-tratada; (b) condição de cátodo 2 (10minutos); (c) condição de cátodo 1 (90minutos) e; (d) condição de cátodo 3 (200minutos). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20%H₂)+1,0% CH₄].

O considerável aumento observado quando confrontados os valores de rugosidade das amostras cementadas com a amostra não-tratada pode ser explicado pelo efeito de pulverização catódica (*sputtering*) promovido pelo bombardeamento das espécies do plasma, principalmente o argônio, que apresenta peso atômico superior aos demais elementos constituintes da descarga elétrica, além da formação de produtos e re-deposição de nióbio na superfície tratada. Esta característica é típica de tratamentos assistidos por plasma, uma vez que o mecanismo de crescimento da fase de carbonetos tende a compreender a formação de pequenas ilhas ou clusters de Nb e C, sendo nucleadas na superfície tratada, assim como a superfície vai se enriquecendo com átomos de C que se difundem ao substrato. As variações dos parâmetros Sa e Sz são apresentados na figura 50, onde pode ser

observada a variação da rugosidade com as condições do cátodo, sendo maior para a amostra de condição de cátodo 3 (200 minutos).

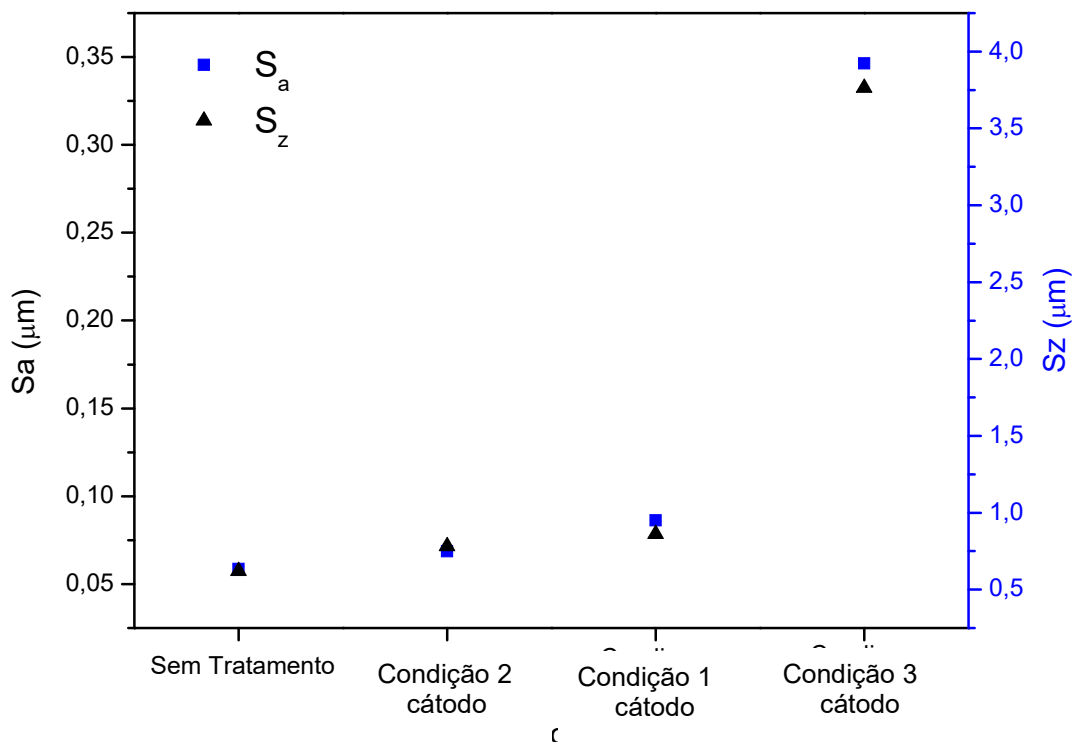


Figura 50 - Média aritmética dos valores absolutos dos desvios de superfície (S_a) e valor médio das alturas absolutas (S_z) obtidos para (a) amostra não-tratada; (b) condição de cátodo 2 (10 minutos); (c) condição de cátodo 1 (90 minutos) e; (d) condição de cátodo 3 (200 minutos). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4].

De forma ilustrativa, na figura 51 são apresentados os aspectos da superfície das amostras tratadas de acordo com os parâmetros da Série I. Verificou-se uma variação de rugosidade nas três condições de cátodo. Se for relacionado com o tempo das três condições de cátodo testadas, a rugosidade foi maior no caso da condição de cátodo 3 (200 minutos), seguido da condição 1 (90 minutos) e menor para a condição de cátodo 2 (10 minutos), correlacionado com um maior tempo de exposição da amostra ao bombardeamento pelas espécies do plasma.

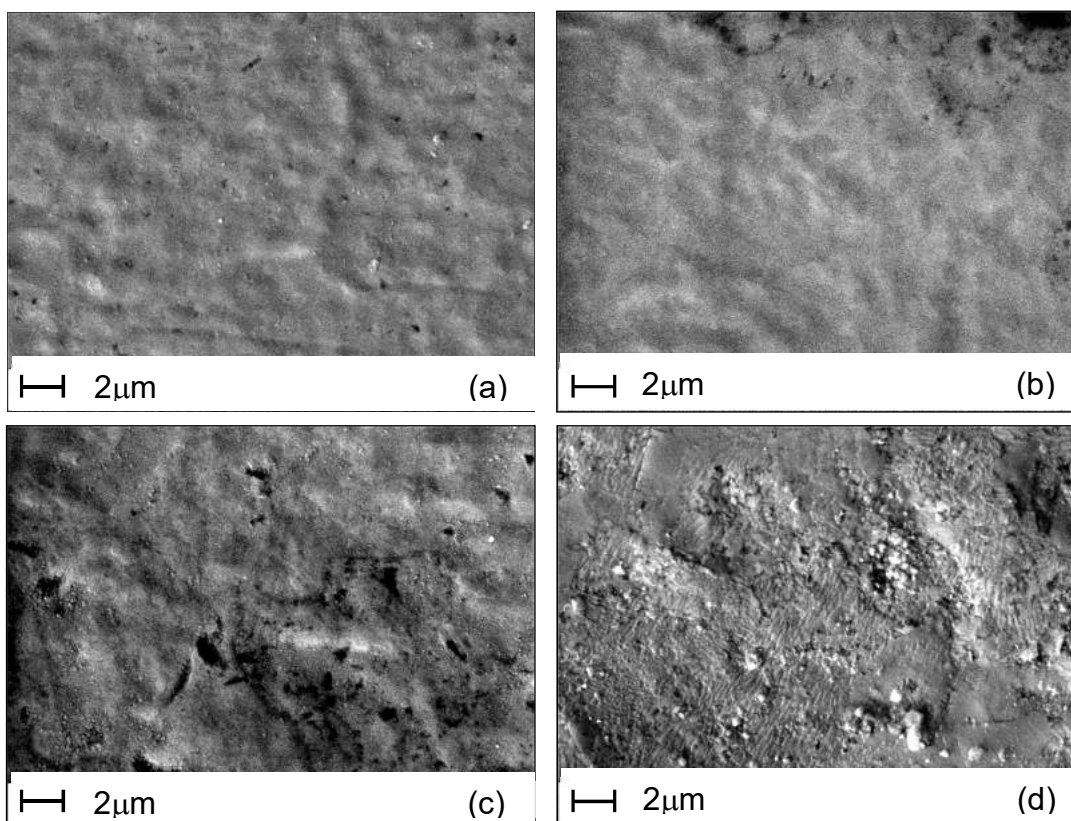


Figura 51 - Micrografias de topo da superfície obtidas para (a) amostra não-tratada; (b) condição de cátodo 2 (10 minutos); (c) condição de cátodo 1 (90 minutos) e; (d) condição de cátodo 3 (200 minutos). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20% H₂)+1,0% CH₄].

Finalmente, a figura 52 mostra os resultados de riscamento apresentando o perfil de penetração (curva de penetração, morfologia residual da penetração e de carregamento) e o aspecto dos riscos obtidos por análise em MEV. Realizando o processo de *análise de resistência ao risco* das amostras, é possível constatar o comportamento da camada ao ser solicitada mecanicamente. As profundidades de penetração observadas para a amostra sem tratamento (figura 52a) e nas condições de cátodo 2, 1 e 3 (figura 52 (b); (c); e (d) respectivamente) variam na faixa de 2500 a 3500 nm, sendo estes resultados atribuídos ao efeito da ductilidade do substrato. Porém, os resultados de profundidade de penetração residual, após recuperação elástica foram maiores em relação à profundidade de penetração residual do nióbio sem tratamento, com valores de 1500, 1200 e 500 nm (condições de cátodo 2,

1 e 3 respectivamente), indicando uma grande recuperação elástica quando comparada com a amostra não-tratada.

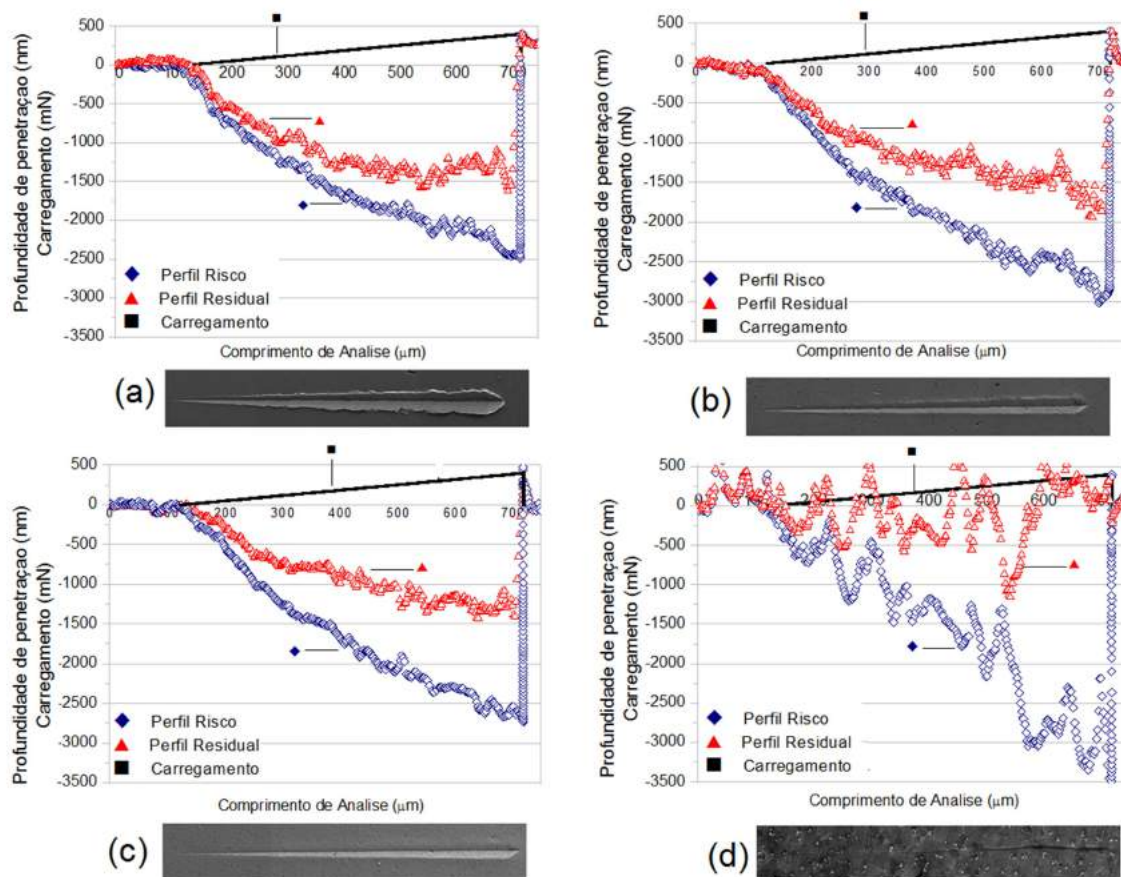
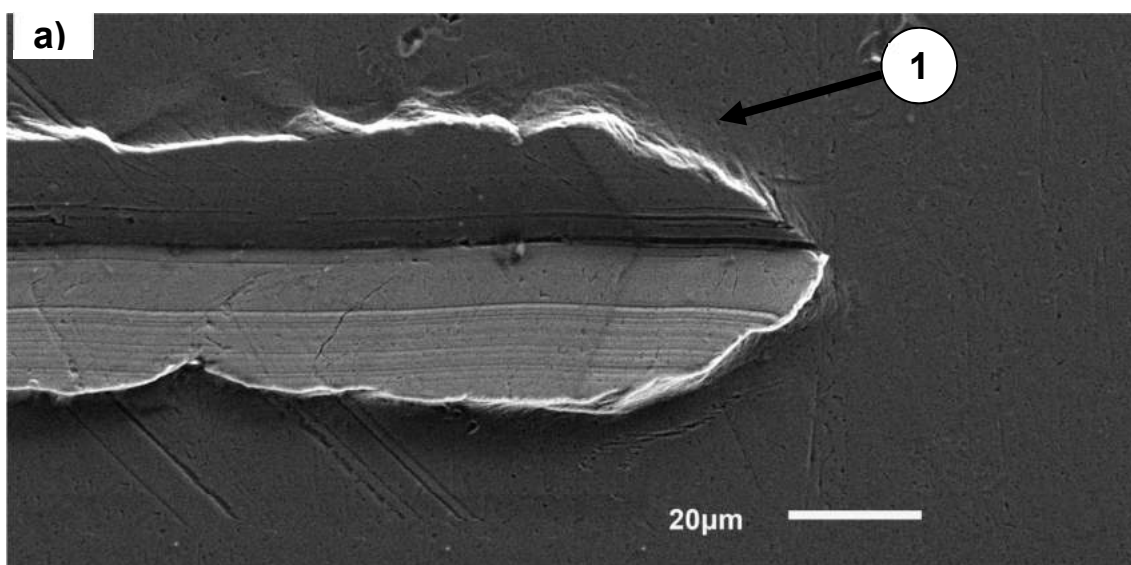


Figura 52 - Resultados dos perfis de penetração e aspecto dos riscos obtidos para (a) amostra não-tratada; (b) condição de cátodo 2 (10 minutos); (c) condição de cátodo 1 (90 minutos) e; (d) condição de cátodo 3 (200 minutos). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20% H₂)+1,0% CH₄].

Estes resultados devem-se ao surgimento das fases de carboneto de nióbio obtidas nas superfícies tratadas, que apresentam uma deformação plástica após a remoção da carga, mas menores devido à alta dureza e rugosidade das amostras. Acredita-se que a combinação entre a elevada recuperação elástica do substrato de nióbio e o módulo de elasticidade da camada obtida provocam tais resultados.

Na figura 53, são mostradas em detalhes com maior aumento os aspectos dos riscos no final do percurso do indentador. O risco da figura 53(a) pode ser classificado como sendo do tipo microrisco (1), em função do deslocamento de material lateral causado pelo movimento da ponteira. Este

comportamento está de acordo com a baixa dureza do substrato não tratado. Para as amostras tratadas nas figuras 53 (b); (c); e (d), verifica-se uma mudança no comportamento do risco, onde o material já não escoia tanto plasticamente para as regiões laterais e a área de penetração é visivelmente menor, mostrando um endurecimento da superfície. Em nenhum dos casos estudados se observa desprendimento de camada cementada nem a formação de cavacos. Estas características poderiam se associar com as propriedades de elasticidade da camada (módulo de elasticidade maior do que o nióbio puro), e o valor da carga aplicada, não sendo suficiente para gerar efeitos de desprendimento. A presença das pequenas trincas observadas nas figuras 53 (b) e (c), ao evoluir o deslocamento do indentador, na área da mudança de plano da superfície original com os planos formados pela passagem do indentador, podem ser atribuídos aos locais em que a tensão de ruptura da camada é superada pela tensão de tração exercida pelo indentador em movimento, quer dizer que a carga aplicada é maior do que a carga crítica onde inicia a formação dos riscos [58,59]. A amostra da figura 53(d) não apresenta quebra de material, além da inexistência de desprendimento de camada, formação de cavacos nem microcorte nessa condição de tratamento (3). Esse fato pode ser atribuído à elevada dureza da camada, onde a carga aplicada deformou plasticamente a camada, mas a deformação foi pequena devido à dureza e ao alto módulo de elasticidade da camada cementada.



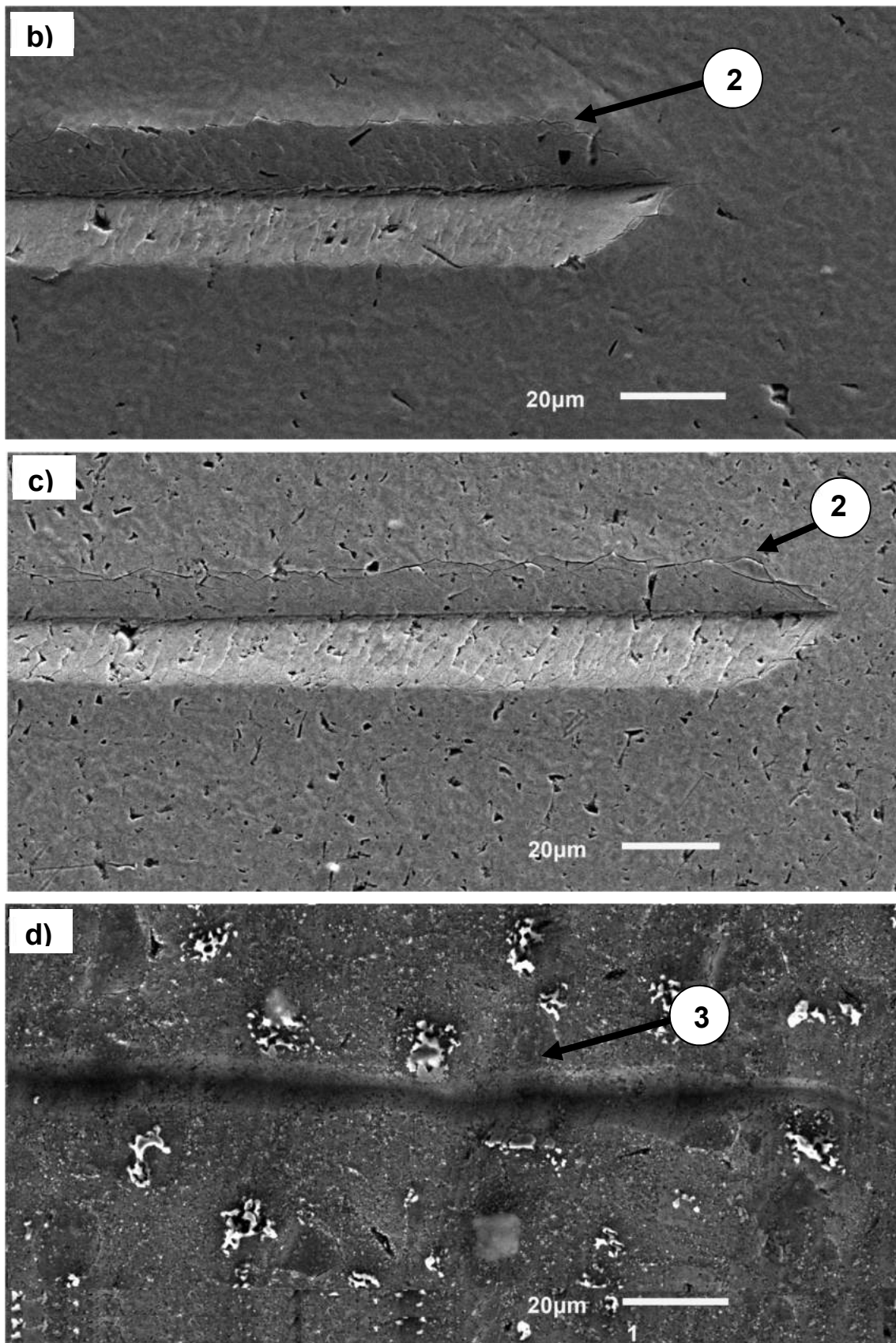


Figura 53 - Seção final dos riscos obtidos para (a) amostra não-tratada; (b) condição de cátodo 2 (10 minutos); (c) condição de cátodo 1 (90 minutos) e; (d) condição de cátodo 3 (200 minutos). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20% H₂)+1,0% CH₄].

Em complemento, a tabela 5 mostra a razão H/E e o valor da relação H^3/E^2 para a amostra não tratada e para as amostras de nióbio cementadas nas condições de cátodo 1, 2 e 3 (90, 10 e 200 minutos, respectivamente).

Tabela 5 - Valores de espessura, dureza (H), módulo de elasticidade (E), razão H/E a relação o H^3/E^2 do nióbio não-tratado e tratados por plasma nas condições de cátodo 1, 2 e 3 (90, 10 e 200 minutos, respectivamente).

Amostra	Espessura (μm)	H (GPa)	(E) GPa	H/E ($\times 10^{-2}$)	H^3/E^2
Nb	-	1,85	117	1,58	1,16E-06
Condição 2	1,33 \pm 0,02	22,0	325	6,8	6,40E-07
Condição 1	1,59 \pm 0,02	23,4	394	5,9	3,82E-07
Condição 3	9,57 \pm 0,20	20,9	421	5,0	2,80E-07

Observa-se que os valores de H/E das amostras cementadas apresentam valores similares, produto das características de dureza e módulo de elasticidade das fases de carbonetos formadas. A razão H/E das amostras cementadas é maior quando se comparando com a amostra não tratada, o que pode indicar uma baixa adesão do filme no substrato, dado que quando o valor da razão H/E da camada e do substrato se aproximam, há uma melhora na adesão. No caso da razão H^3/E^2 são observados os valores mais altos para as amostras de condições de cátodo 1, 2, o que indica uma maior resistência a deformação plástica da camada.

A.1.3. CONCLUSÕES PARCIAIS DA SÉRIE III

- O presente estudo comprovou a viabilidade da utilização da técnica de processamento de materiais por plasma na realização de tratamentos de cementação de amostras de nióbio;
- Os principais desafios relacionados ao desenvolvimento da presente técnica foram: i) risco de formação de arco ii) eventual risco de fusão parcial do suporte por formação de eutético (Fe-C) para o caso do uso de suporte de aço, iii) consequente perda de controle de temperatura durante o processo de tratamento de superfície, este último associado à

ocorrência de fusão do suporte. Para evitar riscos de fusão do cátodo, optou-se por trabalhar a uma temperatura máxima de 1000 °C;

- Com relação à geometria do cátodo, pode ser testado o projeto de cátodo 1 (nióbio) com a geometria utilizada no projeto de cátodo 3 (aço), o qual pode diminuir os riscos de fusão do suporte para testes posteriores;
- Com relação à camada cementada, verificou-se através dos perfis de dureza uma acentuada elevação da dureza dos corpos de prova. As fases de carboneto de nióbio obtidas nas superfícies tratadas podem levar a superfícies duras, apresentando elevada recuperação elástica; e
- Para as condições estudadas inicialmente, verificou-se a formação das fases NbC e Nb₂C.

A.2. MEDIÇÃO DE ESPESSURA POR ÁREA:

A partir de uma área aproximada da camada, calcula-se a espessura com o comprimento da seção selecionada. Na figura 54 observa-se o procedimento para medição

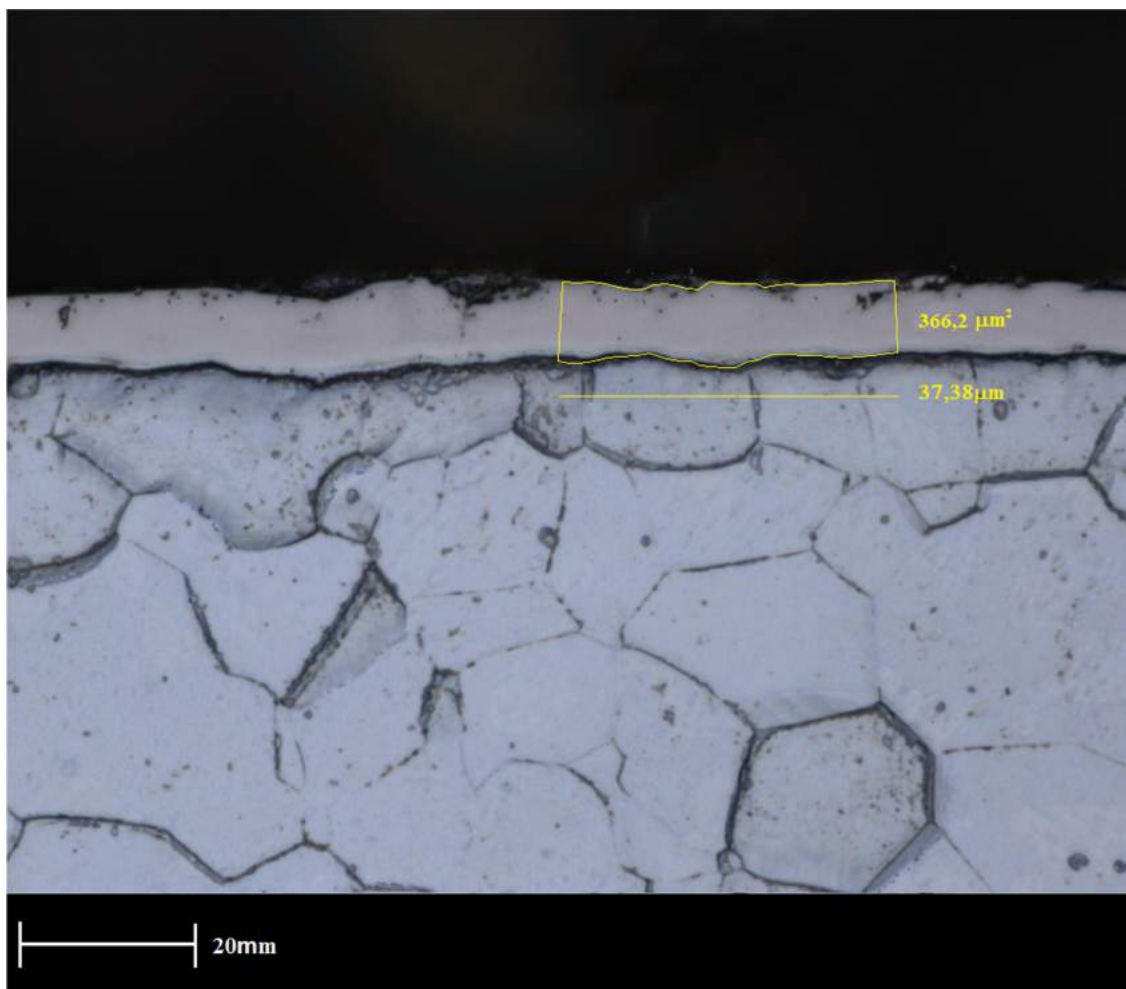


Figura 54 - Ilustração de medição de espessura pelo método de área da seção transversal para a amostra cementada por plasma para condição de cátodo 3 (200minutos).

	Cátodo 3
<i>Área (μm^2)</i>	366,2
<i>Longitud (μm)</i>	37,38
<i>Altura media (μm)</i>	9,79

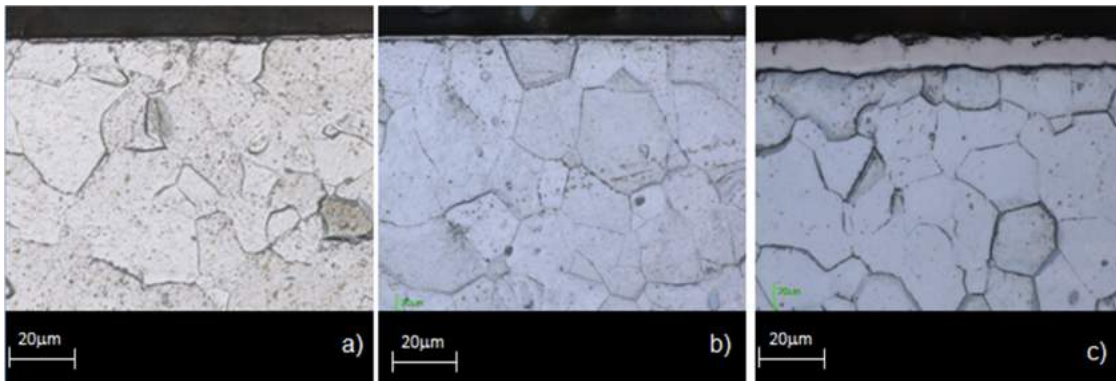


Figura 55 - Microestrutura da seção transversal para as amostras cimentadas por plasma para (a) condição de cátodo 2 (10 minutos); (b) condição de cátodo 1 (90 minutos); e (c) condição de cátodo 3 (200 minutos). Tratamentos realizados empregando-se uma temperatura de 1100°C e mistura gasosa composta por [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4].

	Condição 2	Condição 1	Condição 3
Área (μm^2)	36,77	57,03	366,2
Longitud (μm)	27,65	35,87	37,38
Altura media (μm)	1,33	1,59	9,79

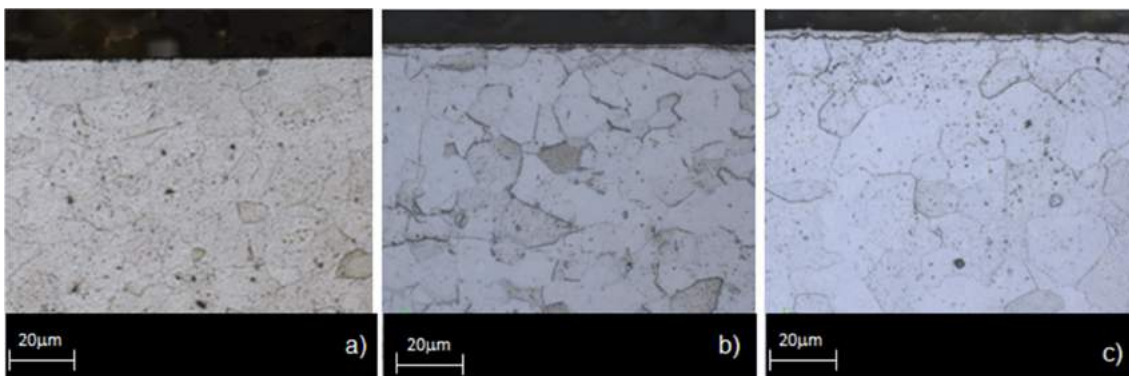


Figura 56 - Microestrutura da seção transversal para as amostras cimentadas por plasma para temperatura de (a) 800; (b) 900; e (c) 1000 °C. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma mistura gasosa composta por [99% (80% Ar + 20% H_2) + 1,0% CH_4].

	800°C	900°C	1000°C
Área (μm^2)	12,22	46,02	29,61
Longitud (μm)	23,5	38,67	18,98
Altura media (μm)	0,52	1,19	1,56

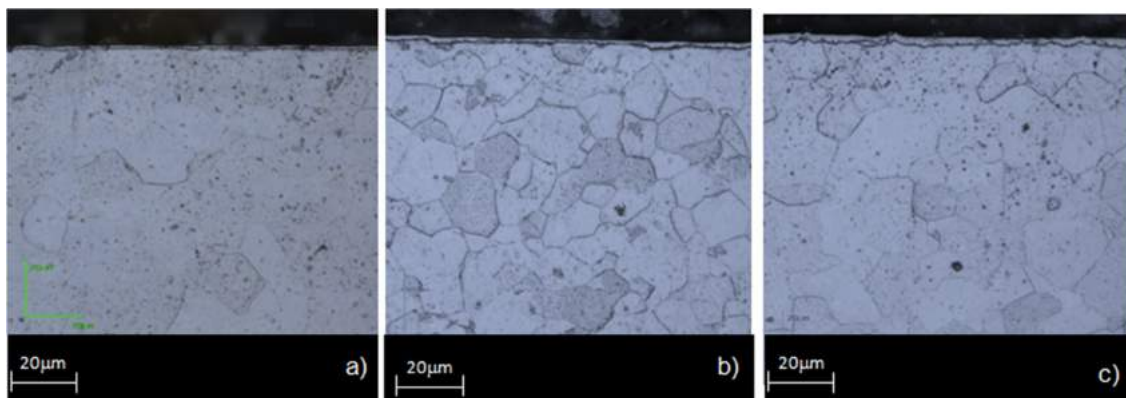


Figura 57 - Microestrutura da seção transversal para as amostras cimentadas por plasma obtidas para (a) amostra não-tratada e cimentadas por plasma empregando-se uma mistura gasosa composta por (b) [99,75% (80% Ar+20% H_2)+0,25% CH_4]; (c) [99,5% (80% Ar+20% H_2)+0,5% CH_4]; e (d) [99% (80% Ar+20% H_2)+1,0% CH_4]. Tratamentos realizados durante 3 h empregando-se uma temperatura de 1000 °C.

	0,25%	0,50%	1,00%
Área (μm^2)	21,02	31,07	29,61
Longitud (μm)	19,81	21,28	18,98
Altura media (μm)	1,06	1,46	1,56