

ESPECTROSCOPIA MECÂNICA NA LIGA Nb-1,09%Zr

O. Florêncio^{1*}; P.S. Silva Jr¹; W.J. Botta F^{o2}; C.R. Grandini³

¹ UFSCar, Depto Física, CP 676, 13565-905, S.Carlos, SP

² UFSCar, Depto de Engenharia de Materiais, CP 676, 13565-905, S.Carlos, SP

³ UNESP, Grupo de Relaxações Anelásticas, 17033-360, Bauru, SP

Recebido: 25 de Julho, 2005; Revisado: 16 de Dezembro, 2005

Palavras-chave: *Atrito Interno, Nb-Zr, Oxigênio, Nitrogênio.*

RESUMO

Metais e ligas de estrutura cúbica de corpo centrado, contendo elementos intersticiais pesados (oxigênio, nitrogênio e carbono) em solução sólida, apresentam picos de relaxação mecânica quando submetidos a tensões cíclicas, devido ao processo denominado migração induzida por tensão. Medidas de atrito interno e frequência como função da temperatura foram realizadas num pêndulo de torção invertido tipo-Kê, operando numa faixa de temperatura de 300K a 650K com taxa de aquecimento de 1K/min, oscilando em frequências entre 1Hz e 8Hz, numa pressão menor que 4×10^{-6} Torr. Os espectros experimentais obtidos foram decompostos, através do método das subtrações sucessivas, em seus picos constituintes pela teoria de Fuoss-Kirkwood, correspondendo às interações matriz-intersticial Nb-O e Nb-N e substitucional-intersticial Zr-O. Os processos de relaxação mecânicos observados apresentam comportamentos termicamente ativados, sendo possível a determinação das energias de ativação para as distintas interações observadas.

ABSTRACT

Metals and alloys of body-centered cubic structure, that contain heavy interstitial elements (oxygen, nitrogen and carbon) in solid solution, present mechanical relaxation peaks when submitted to cyclic tensions, due to the process known stress-induced migration. Internal friction and oscillation frequency measurements as a function of temperature were performed in a type-Kê inverted torsion pendulum operating in a temperature range of 300K of 650K with a heating rate of 1K/min, frequencies oscillation between 1Hz and 8Hz, in a pressure lower than 4×10^{-6} Torr. The experimental spectra obtained were resolved into constituent peaks by the successive subtraction method through the Fuoss-Kirkwood theory, corresponding to matrix-interstitial interactions Nb-O and Nb-N and substitutional-interstitial interaction Zr-O. The mechanical relaxation processes introduce thermally activated behavior, being possible the activation energies determination for the distinct interactions observed.

1. INTRODUÇÃO

A espectroscopia mecânica tem sido bastante utilizada para a obtenção de informações sobre o comportamento de solutos em metais, por exemplo, interações entre matriz-solutos [1], interações entre substitucionais e intersticiais [2-4] e difusão intersticial [2,5,6].

Metais e ligas, contendo solutos dissolvidos intersticialmente, em solução sólida, apresentam comportamento anelástico devido ao processo conhecido como migração induzida por tensão. Solutos intersticiais pesados como oxigênio, nitrogênio e carbono em metais de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) ocupam sítios octaédrais causando uma deformação local de simetria tetragonal [7].

Uma manifestação da anelasticidade exibida por um material é o atrito interno, que foi observado inicialmente por Snoek [1], em Fe contendo carbono e nitrogênio como solutos intersticiais.

Na estrutura cristalina cúbica de corpo centrado da liga Nb1,09%-Zr espera-se que os átomos de oxigênio e nitrogênio ocupem posições similares ao carbono e nitrogênio na estrutura cristalina do Fe [1]. Os sítios intersticiais que oxigênio e nitrogênio ocupam na liga Nb-Zr são do tipo octaedral, que dão origem a um tensor de deformação de simetria tetragonal, de modo que um dos seus eixos principais coincide com uma das três direções $\langle 100 \rangle$ da rede CCC da matriz [7].

Nas ligas CCC, os átomos intersticiais interagem elástica e quimicamente com os átomos substitucionais formando complexos do tipo substitucional-intersticial, que reduzem os picos Snoek e introduzem picos subsidiários [4].

Medidas de relaxações mecânicas nas ligas Nb-Zr [3,4,8,9] têm mostrado que a adição de zircônio reduz e alarga ou remove completamente os picos de relaxação mecânica [10]. Em contraste com o nióbio não ligado, a presença do elemento substitucional zircônio introduz novos picos devido às interações substitucionais-intersticiais.

No presente trabalho, medidas de relaxação mecânica (atrito interno e frequência) em função da temperatura foram realizadas para a liga Nb-1,09%Zr contendo oxigênio e nitrogênio como solutos intersticiais, para frequências distintas de oscilação do sistema.

* odila@power.ufscar.br

2. PARTE EXPERIMENTAL

A liga monocristalina de Nb-1,09%Zr foi proveniente da Universidade de Oxford, Inglaterra, sendo obtida por fusão por feixe de elétrons e zona flutuante, partindo-se de barras de nióbio de 3mm de diâmetro e arames de zircônio de várias diâmetros, dependendo da composição desejada. Os arames de Zr foram fixados em entalhes ao longo do comprimento da barra de Nb, sendo necessários quatro passes de fusão em direções alternadas para homogeneizar a liga. Os três primeiros passes foram realizados com taxa de crescimento de 300 mm/h e o último, iniciado após a colocação do germen de orientação adequada, com taxa de crescimento menor que 30 mm/h, necessária para a obtenção do monocristal. A liga monocristalina foi crescida com orientação próxima ao centro do triângulo estequiométrico padrão, com aproximadamente 250 mm de comprimento e 3mm de diâmetro. Após uniformização do diâmetro por retífica e polimento químico, o monocristal foi purificado por pelo menos 24 horas em temperaturas próximas ao ponto de fusão, obtidas por aquecimento por corrente direta, num forno de ultra-alto-vácuo (UHV) em uma pressão menor que 10^{-9} Torr. A liga monocristalina de Nb-1,09%Zr foi oxidada internamente, no mesmo sistema de UHV, à temperatura de 2470K, durante 30 minutos, com pressão parcial de oxigênio de 6×10^{-6} Torr. A análise química da liga obtida foi realizada por um microanalisador de raios X Cameca Camebax [11].

A liga monocristalina de Nb-1,09%Zr que possuía aproximadamente 60mm de comprimento, foi submetida ao polimento químico até atingir o diâmetro de aproximadamente 1 mm, numa mistura de ácido nítrico e fluorídrico, dimensões estas necessárias para utilização no pêndulo de torção.

Os espectros experimentais de relaxação mecânica em função da temperatura foram obtidas num pêndulo de torção tipo-Kê [12], pertencente ao Grupo de Metalurgia Física do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (DF-UFSCar), operando com frequências entre 1Hz e 8Hz, no intervalo de temperatura entre 300 e 650 K, com taxa de aquecimento de 1K/min e pressão melhor que 4×10^{-6} Torr.

As medidas de atrito interno e frequência foram obtidas a partir da seguinte técnica: um feixe de laser foi defletido num espelho localizado na barra de inércia do pêndulo, sendo o decaimento das oscilações coletados automaticamente por dois fotodiodos conectados a um computador, através de uma interface microcontrolada [13]. O atrito interno (Q^{-1}) foi determinado a partir do decaimento livre das oscilações do pêndulo através do decremento logarítmico (Γ), segundo a seguinte relação [14]:

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi} \Gamma \quad (1)$$

A frequência foi determinada através do período médio de oscilação do sistema, sendo coletada automática e simultaneamente ao atrito interno pelo sistema de aquisição de dados.

Os espectros de atrito interno em função da temperatura foram interpretados a partir da análise com o modelo de distri-

buição de Fuoss-Kirkwood:

$$Q^{-1}(\omega\tau) = \Delta \frac{(\omega\tau)^\alpha}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad (2)$$

A equação (2) representa um atrito interno máximo quando $\omega\tau = 1$, com altura máxima $Q_{\max}^{-1} = \Delta/2$ (Δ é a intensidade de relaxação e $\omega = 2\pi f$) e α é o fator de alargamento do pico. Como o processo de relaxação mecânica é termicamente ativado, e como os saltos dos átomos intersticiais dependem fortemente da temperatura (T), a dependência do tempo de relaxação (τ) com a temperatura pode ser representada por uma equação tipo Arrhenius [7,14]:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T) \quad (3)$$

onde: E é a energia de ativação do processo de relaxação e k_B é a constante de Boltzmann.

A dependência do atrito interno com a temperatura torna-se explícita quando se combinam as equações (2) e (3), resultando na seguinte expressão:

$$Q^{-1}(T) = Q_{\max}^{-1} \sec h \left[\frac{\alpha E}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) \right] \quad (4)$$

Assim, associando o pico de relaxação mecânica, obtido a partir do decremento logarítmico, com o modelo de distribuição de Fuoss-Kirkwood, conforme apresentado pela equação (4), torna-se possível a determinação dos parâmetros característicos de relaxação mecânica, como sendo: altura máxima (Q_{\max}^{-1}), temperatura de pico (T_p) e energia de ativação (E) associada ao processo que a produz.

No fenômeno de relaxação mecânica geralmente o espectro obtido é composto de vários picos superpostos, cada um resultante de um processo de relaxação individual. Dessa forma, a análise do espectro obtido requer uma decomposição em termos de picos individuais que compõem o espectro, e assim obter os parâmetros característicos de cada processo de interação. Logo, as curvas de atrito interno em função da temperatura deste trabalho foram decompostas em seus picos constituintes, usando o método das subtrações sucessivas (através do *PeakFitting Module* do Origin®), podendo ser identificados os processos de relaxação mecânica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise dos teores totais de oxigênio e nitrogênio presente na liga monocristalina de Nb-1,09%Zr foi determinada utilizando-se o equipamento TC-436 DR da marca Leco, e os resultados obtidos são: $(0,5 \pm 0,1)\%$ at do oxigênio e $(0,05 \pm 0,02)\%$ at de nitrogênio.

Os espectros experimentais de relaxação mecânica foram obtidos para a liga Nb-1,09%Zr, para frequências de oscilação do pêndulo entre 1Hz e 8Hz com variação de 0,5Hz.

A Figura 1 apresenta o espectro de relaxação mecânica em função da temperatura, para a liga Nb-1,09%Zr, realizada a

uma frequência de oscilação à temperatura ambiente de 3Hz, apresentando a decomposição em seus picos constituintes correspondendo às interações Nb-O, para a temperatura de 446K, Zr-O em 502K e Nb-N em 578 K.

A Figura 2 apresenta o espectro de atrito interno e frequência de oscilação em função da temperatura, para a liga Nb-1,09%Zr, realizada a uma frequência de oscilação à temperatura ambiente de 7Hz, apresentando a decomposição em seus picos constituintes correspondendo às interações Nb-O para a temperatura de 455K, Zr-O em 517K e Nb-N em 594 K.

A Figura 3 apresenta o comportamento termicamente ativado dos picos de relaxação mecânica obtidos para a liga Nb-1,09%Zr para distintas frequências de oscilação do pêndulo, onde se pode observar o deslocamento da temperatura em ocorre o pico para a região de maior temperatura com o aumento da frequência de oscilação.

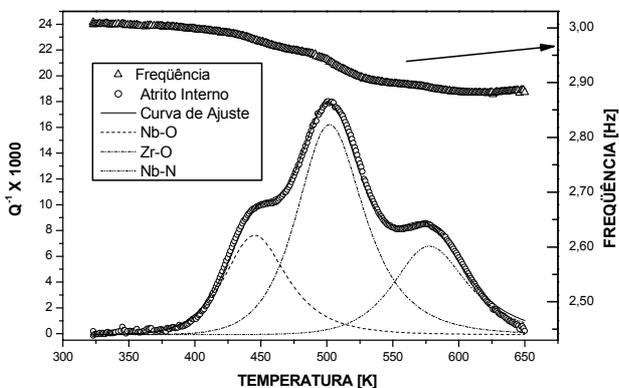


Figura 1 - Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura, para a liga Nb-1,09%Zr, para a frequência de 3Hz, apresentando a decomposição em seus picos constituintes.

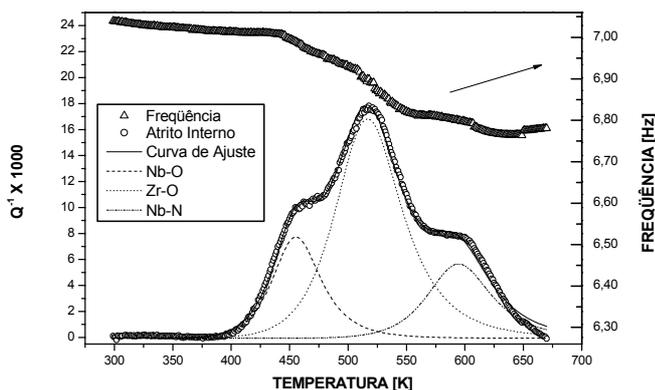


Figura 2 – Atrito interno e frequência de oscilação em função da temperatura, para a liga Nb-1,09%Zr, para a frequência de 7Hz, apresentando a decomposição em seus picos constituintes.

Para processos de relaxação mecânica, termicamente ativados, como os obtidos para a liga Nb-1,09%Zr, a dependência do tempo de relaxação (τ) associado a cada pico de atrito interno com a temperatura de pico obedece à lei de Arrhenius, conforme dado pela equação (3). Assim, é possível a determinação a energia de ativação do processo de relaxação

mecânica, através do coeficiente angular da curva de tempo de relaxação em função do inverso da temperatura de pico.

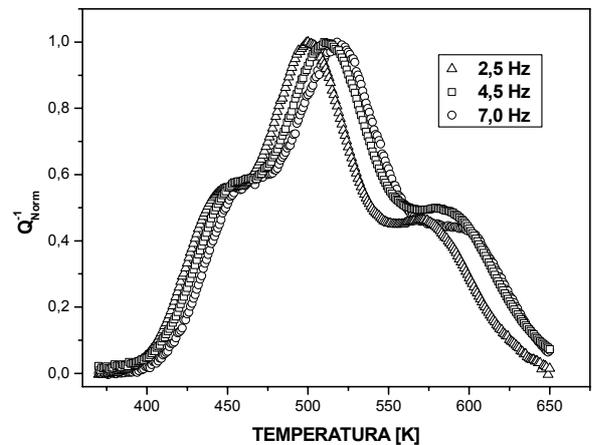


Figura 3 – Comportamento termicamente ativado dos processos de relaxação mecânica observados para a liga Nb-1,09%Zr.

A Figura 4 apresenta as curvas de tempo de relaxação em função do inverso da temperatura de pico, para a liga Nb-1,09%Zr, para as interações Nb-O, Zr-O e Nb-N, onde as linhas tracejadas são as regressões lineares realizadas.

As energias de ativação dos processos de relaxação mecânica Nb-O, Zr-O e Nb-N, da liga Nb-1,09%Zr determinados a partir do deslocamento termicamente ativado dos picos são apresentados pela Tabela A.

Os parâmetros de relaxação mecânica para a liga Nb-1,09%Zr foram determinados a partir da decomposição em em seus picos constituintes, e são apresentados pela Tabela B, onde a energia de ativação (E_{Larg}) foi determinada através da largura à meia altura do pico de atrito interno.

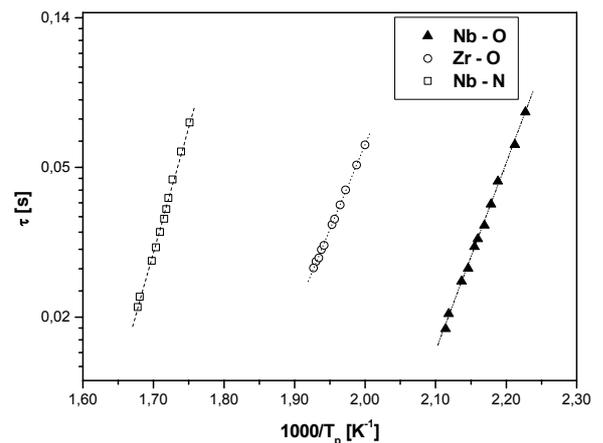


Figura 4 – Tempo de relaxação em função do inverso da temperatura de pico para as interações Nb-O, Zr-O e Nb-N, obtidas para a liga Nb-1,09%Zr.

Como pode ser observado nas Tabelas A e B, as energias de ativação determinadas através de dois métodos distintos (largura à meia altura do pico e deslocamento termicamente

ativado dos picos) apresentam uma boa concordância.

Tabela A – Energias de ativação para os processos de relaxação mecânica Nb-O, Zr-O e Nb-N, determinados a partir do deslocamento termicamente ativado dos picos de relaxação mecânica da liga Nb-1,09%Zr.

$E_{\text{Nb-O}}$ [eV]	$E_{\text{Zr-O}}$ [eV]	$E_{\text{Nb-N}}$ [eV]
1,12±0,05	0,98±0,03	1,42±0,06

Tabela B – Parâmetros característicos de relaxação mecânica, para a liga Nb-1,09%Zr, onde f_{amb} é a frequência de oscilação à temperatura ambiente.

f_{amb} [Hz]	Interação	$Q^{-1}_{\text{máx}} \times 10^3$	T_p [K]	E_{Larg} [eV]
3,012±0,005	Nb – O	7,80±0,06	446±3	1,13±0,02
	Zr – O	16,87±0,08	502±3	0,99±0,06
	Nb – N	5,71±0,07	578±3	1,45±0,04
4,520±0,007	Nb – O	7,85±0,05	448±3	1,09±0,04
	Zr – O	16,82±0,06	506±3	1,01±0,05
	Nb – N	5,65±0,03	582±3	1,41±0,07
7,063±0,002	Nb – O	7,82±0,06	455±3	1,11±0,04
	Zr – O	16,93±0,08	517±3	0,98±0,03
	Nb – N	5,61±0,03	594±3	1,43±0,06

Os resultados obtidos para as energias de ativação calculadas para a liga Nb-1%Zr estão de acordo com os dados da literatura [15].

Observa-se também que o elemento substitucional zircônio afeta a distribuição aleatória dos solutos oxigênio e nitrogênio, presentes em solução sólida na liga Nb-1,09%Zr, pois os átomos de zircônio atraem fortemente os átomos de oxigênio e nitrogênio, sendo esta atração mais intensa entre zircônio e oxigênio do que entre o elemento substitucional zircônio e nitrogênio.

Comparando os dados de energia de ativação para os processos de relaxação mecânica Nb-O e Nb-N, obtidos para a liga Nb-1,09%Zr, com os resultados obtidos pela literatura [9,15,16] para tais processos de relaxação mecânica para o metal nióbio não ligado, observa-se que o elemento substitucional zircônio alarga os picos de relaxação mecânica.

4. CONCLUSÃO

Os espectros de atrito interno para a liga de Nb-1,09%Zr em função da temperatura foram decompostos em seus picos constituintes, utilizando a teoria de Fuoss-Kirkwood, sendo

identificados as seguintes interações: Nb-O, Zr-O e Nb-N, para todas as frequências de oscilação em que a liga Nb-1,09%Zr foi analisada.

Os picos de relaxação mecânica obtidos para a liga Nb-1,09%Zr apresentam comportamento termicamente ativado, pois foi observado o deslocamento da temperatura de pico com a variação da frequência de oscilação do pêndulo. As energias de ativação para os processos de relaxação mecânica Nb-O, Zr-O e Nb-N foram determinados por dois métodos distintos, sendo que os resultados obtidos por ambos os métodos são coerentes.

Comparando os resultados obtidos para as energias de ativação dos processos de relaxação mecânica da liga Nb-1,09%Zr com a literatura [15], verifica-se que os mesmos estão coerentes.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte concedido financeiro pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico -CNPq.

6. BIBLIOGRAFIA

1. SNOEK, J.L., *Physica* 6 (1939) 591.
2. POWERS, R.W.; DOYLE, M.V., *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 514.
3. BUNN, P.M.; CUMMINGS, D.G.; LEAVENWORTH JR, H.W., *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 3009.
4. SZKOPIAK, Z.C.; SMITH, J.T., *J. Phys. D* 8 (1975) 1273.
5. POWERS, R.W.; DOYLE, M.V. *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.* 215 (1959) 655.
6. HANEZCOK, G.; RASEK, J., *Defect and Diffusion Forum* 3 (2001) 188.
7. NOWICK, A.S.; BERRY, B.S., *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York, 1972.
8. BOTTA F°, W.J.; FLORÊNCIO, O.; GRANDINI, C.R.; TEJIMA, H.; JORDÃO, J.A.R., *Acta Metall. Mater.* 38 (1990) 391.
9. FLORÊNCIO, O.; SILVA JR, P.S.; BOTTA F°, W.J.; GRANDINI, C.R., *Materials Research* 6 (2003) 541.
10. HASSON, D.F.; ARSENAULT, R.J., *Treatise on Materials Science*, Academic Press, New York, (1972).
11. W.J. BOTTA F., Ph.D. thesis, Oxford University, 1985.
12. KÊ, T.S., *Phys.Rev.* 71 (1947) 533.
13. GRANDINI, C.R., *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* 21 (2002) 13.
14. FAST, J.D., *Gases in Metals*, Philips Technical Library, 1976.
15. SILVA JR, P.S., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
16. FLORÊNCIO, O.; GRANDINI, C.R.; GUEDES, P.R.; SILVA JR, P.S., *Materials Science and Engineering-A* 370 (2004) 131.