

MEDIDAS DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO DO OXIGÊNIO E NITROGÊNIO EM NIÓBIO ATRAVÉS DE RELAXAÇÕES ANELÁSTICAS

P.S. Silva Junior^{1+*}, O. Florêncio¹; T.F. Stefanini¹; C.R. Grandini²

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

² UNESP, Faculdade de Ciências, CP 473, CEP 17033-360, Bauru-SP

Recebido: 30 de Julho, 2003; Revisado: 25 de Junho, 2004

Palavras-chave: Difusão, Nióbio, Relaxação Anelástica.

RESUMO

Medidas de relaxação anelástica vêm sendo muito utilizadas nas últimas décadas para a obtenção de informações sobre solutos em materiais. Metais de estrutura cúbica de corpo centrado que contêm elementos intersticiais pesados (oxigênio, nitrogênio e carbono) em solução sólida, apresentam picos de relaxação anelástica quando submetidos a tensões cíclicas, devido ao processo denominado migração induzida por tensão. Medidas de atrito interno e frequência em função da temperatura foram realizadas num pêndulo de torção invertido tipo-Kê, operando numa faixa de temperatura de 300 K a 650 K com taxa de aquecimento de 0,7 K/min, oscilando a frequências entre 1 Hz e 5 Hz, sob pressão menor que 2×10^{-5} mbar. Os espectros experimentais obtidos foram decompostos, utilizando o método das subtrações sucessivas, em picos elementares de Debye, correspondendo a diferentes interações s(Nb-O, O-N, Nb-N). A partir dos parâmetros de relaxação anelástica obtidos e do parâmetro de rede do material (determinado por difração de raios-X) foi possível determinar o coeficiente de difusão intersticial de oxigênio e nitrogênio em Nb.

ABSTRACT

Anelastic relaxation measurements have been extensively used in the last decades to obtain information about solutes in materials. Metals of body-centered cubic structure that contain heavy interstitial elements (oxygen, nitrogen and carbon) in solid solution, present anelastic relaxation peaks when submitted to cyclic tensions, due to the process called stress-induced ordering. Internal friction and temperature-dependent frequency measurements were performed in a type-Kê inverted torsion pendulum operating in a temperature range of 300 K of 650 K with a heating rate of 0,7K/min, frequency oscillation between 1 Hz and 5 Hz, under a pressure lower than 2×10^{-5} mbar. The experimental spectra obtained were decomposed by the successive subtraction method in elementary Debye peaks, corresponding to different interactions (Nb-O, O-N, Nb-N). With the anelastic relaxation parameter obtained (determined from X-ray diffraction), the determination of the oxygen and nitrogen interstitial diffusion coefficient in Nb was possible.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas medidas de relaxação anelástica vêm sendo bastante utilizadas para a obtenção de informações sobre o comportamento de solutos em metais e ligas, como interações matriz-intersticial e matriz-substitucional, limite de solubilidade, concentração de solutos intersticiais, difusão intersticial, etc.

Metais contendo solutos dissolvidos intersticialmente 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[1]. Na ausência de tensão os átomos intersticiais se encontram distribuídos aleatoriamente nos sítios. Sob oscilações mecânicas acontece uma migração dos átomos intersticiais para outros interstícios energeticamente mais favoráveis, de forma que parte da energia vibracional do átomo que realiza o salto é dissipada na forma de calor, essa perda de energia é denominada atrito interno (Q^{-1}).

Uma manifestação da anelasticidade é o atrito interno, que foi observado inicialmente por Snoek[2] em Fe contendo carbono e nitrogênio como solutos intersticiais. Várias técnicas podem ser utilizadas para medidas de atrito interno[3-5], sendo que o pêndulo de torção tipo-Kê[6] é útil para o estudo de interações entre metais e solutos intersticiais pesados.

Assim para baixas concentrações, a intensidade de relaxação anelástica para uma dada temperatura é uma função da natureza, da posição e da concentração dos elementos intersticiais presentes[1].

No presente trabalho, espectros de relaxação anelástica (atrito interno e frequência) em função da temperatura foram medidos para uma amostra de Nb contendo oxigênio e nitrogênio como solutos intersticiais, para frequências distintas utilizando um pêndulo de torção.

2. PARTE EXPERIMENTAL

A amostra de Nb foi obtida por fusão por feixe eletrônico e fornecida no formato de barra cilíndrica de 3 mm de diâmetro, pela FAENQUIL/Lorena-SP. Cortada com 60 mm de comprimento a amostra foi submetida ao polimento químico até atingir o diâmetro de 1 mm, numa mistura de ácidos ní-

* psergio@df.ufscar.br

trico e fluorídrico, dimensões estas necessárias para utilização no pêndulo de torção.

Os espectros experimentais de atrito interno e frequência em função da temperatura foram obtidas num pêndulo de torção tipo-Kê, operando a frequências entre 1Hz e 5Hz, no intervalo de temperatura entre 300K e 650K, com taxa de aquecimento de 0,7 K/min e pressão melhor que 2×10^{-5} mbar, sendo que a deformação de torção ficou em torno de 10^{-5} .

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 coletado automaticamente por dois fototransistores conectados a um computador, por uma interface.

O atrito interno (Q^{-1}) foi determinado a partir do decremento logarítmico (Γ), de acordo com o decaimento livre das amplitudes de oscilação, segundo a seguinte relação[7]:

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

Como a razão entre amplitudes de oscilação do sistema é proporcional à razão entre as velocidades de oscilação, segundo [8,9], o atrito interno foi determinado a partir da razão entre velocidades.

A frequência foi determinada a partir do período de oscilação do sistema, sendo coletada automaticamente pelo sistema de aquisição de dados.

O espectro de atrito interno em função da temperatura é interpretado a partir da análise com o modelo de relaxação de Debye, definido por[1]:

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

A equação (2) representa um atrito interno máximo quando $\omega\tau = 1$, com altura máxima $Q_{máx}^{-1} = \Delta/2$ (Δ é a intensidade de relaxação, $\omega = 2\pi f$ e τ é o tempo de relaxação do sistema).

Como o processo de relaxação anelástica é termicamente ativado, uma vez que os saltos dos átomos intersticiais dependem fortemente da temperatura (T), sendo que o tempo de relaxação (τ) pode assumir a forma da Lei de Arrhenius da seguinte maneira[1]:

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

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

A dependência com a temperatura do atrito interno fica explícita quando se combina as relações (2) e (3), resultando na seguinte expressão[1]:

$$Q^{-1}(T) = Q_{máx}^{-1} \cosh^{-1} \left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) \right] \quad (4)$$

Assim associando o pico de relaxação anelástica, obtido a partir do decremento logarítmico com o pico de Debye, conforme a relação(4), pode-se determinar os parâmetros carac-

terísticos de relaxação, como sendo: altura máxima ($Q_{máx}^{-1}$), temperatura de pico (T_p) e energia de ativação (E) associada ao processo que a produz.

No fenômeno de relaxação anelástica às vezes o espectro obtido é composto de vários picos que se sobrepõem, 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.

Desta maneira as curvas de atrito interno em função da temperatura deste trabalho foram decompostas em picos elementares de Debye[1], usando o método das subtrações sucessivas (através do PeakFitting Module do Origin®), podendo ser identificados os processos de relaxação anelástica através da comparação com a literatura[7].

A partir dos parâmetros de relaxação anelástica associados a cada processo individual de interação, da frequência de oscilação do sistema e da relação de Arrhenius, determinouse o tempo de relaxação (τ) para cada interação.

O processo de difusão intersticial também é termicamente ativado, pois sua dependência com a temperatura é evidente, uma vez que diferentes temperaturas proporcionam diferentes energias de ativação necessárias para superar a barreira de potencial entre os interstícios dos sítios octaedrais, podendo ser representada da seguinte forma[7]:

$$D = D_0 \exp(-E/kT) \quad (5)$$

onde D_0 é denominado fator pré-exponencial. Para materiais de estrutura CCC, onde somente os saltos entre sítios octaedrais são possíveis, o fator pré-exponencial é[7]:

$$D_0 = \frac{a^2}{36\tau} \quad (6)$$

onde a é o parâmetro de rede do material.

O coeficiente de difusão intersticial pode ser determinado a partir dos parâmetros de relaxação anelástica associados aos processos de interação matriz-intersticiais, do tempo de relaxação do processo e do parâmetro de rede do material.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A amostra de Nb utilizada neste trabalho possui as seguintes concentrações de impurezas segundo a análise química nominal, 0,016%at de oxigênio e 0,015%at de nitrogênio. Valores estes que, segundo a literatura [10-11], somente seria detectada a presença de um único processo de relaxação anelástica, para cada interação matriz-intersticial.

Os espectros experimentais de relaxação anelástica foram obtidos para a amostra de Nb, para duas frequências de oscilação do pêndulo, 2,81 Hz e 2,93 Hz, valores obtidos à temperatura ambiente.

A Figura 1 mostra o espectro de relaxação anelástica para a amostra de Nb, realizada a uma frequência de 2,81 Hz, apresentando a decomposição em picos elementares de Debye correspondendo às interações Nb-O a 427 K, O-N a 502 K e Nb-N a 579 K.

A Figura 2 apresenta o espectro de relaxação anelástica para a amostra de Nb, realizado a uma frequência de oscilação de 2,93 Hz, mostrando a decomposição em picos elementares de Debye correspondendo às seguintes interações: Nb-O a 428 K, O-N a 466 K e Nb-N a 560 K.

Os parâmetros de relaxação anelástica obtidos a partir da decomposição em picos de Debye estão apresentados na Tabela A onde se pode observar o comportamento termicamente ativado pela variação da temperatura de pico.

A amostra de Nb foi submetida a uma difração de raios-X, realizada num difratômetro universal pertencente ao Instituto de Química de São Carlos-USP, com K_{α} do cobre, onde se pode confirmar a estrutura CCC do Nb, e pode-se calcular o parâmetro de rede como sendo $a = (3,317 \pm 0,007)$ Å. O difratograma é apresentado na Figura 3.

Como se pode observar nas Figuras 1 e 2 os espectros de relaxação anelástica apresentaram somente um processo de relaxação por interação, não se evidenciando a presença de pares, tripletos ou clusters de interação, conforme os resultados apresentados na literatura[10-11]

De posse dos parâmetros de relaxação anelástica obtidos e do parâmetro de rede do material, pode-se calcular o coeficiente de difusão intersticial D de oxigênio e nitrogênio em Nb, apresentados na Tabela B, onde as frequências da primeira coluna se referem aos pontos de inflexão da curva de frequência em função da temperatura.

Comparando os resultados obtidos com os dados da literatura[12], verifica-se a coerência dos valores encontrados para difusão intersticial de oxigênio e nitrogênio em Nb.

Tabela A – Parâmetros característicos de relaxação anelástica, para amostra de Nb, onde Q^{-1}_0 é o atrito interno de fundo, f é a frequência a temperatura ambiente da corrida.

| Interação | $Q^{-1}_{m\acute{a}x} - Q^{-1}_0$ $\times 10^3$ | T_p [K] | E [eV] | f [Hz] |
|-----------|----------------------------------------------------|--------------|-----------|-----------|
| Nb-O | 5,21 | 427 | 1,15 | 2,814 |
| O - N | 0,71 | 502 | 1,35 | 2,801 |
| Nb - N | 1,02 | 579 | 1,52 | 2,800 |
| Nb - O | 5,38 | 428 | 1,15 | 2,927 |
| O - N | 0,95 | 466 | 1,35 | 2,913 |
| Nb - N | 1,12 | 560 | 1,52 | 2,907 |

Este método de determinação do coeficiente de difusão intersticial se mostrou satisfatório conforme se pode observar a partir dos resultados obtidos. Fazendo-se uma comparação deste método com outras técnicas existentes, a determinação do coeficiente de difusão torna-se simples, pois se sabe das dificuldades da determinação do mesmo.

Um fator que deve ser considerado para a utilização desta técnica de determinação do coeficiente de difusão é a concentração das impurezas presentes nas amostras, sendo válida apenas para baixas concentrações.

4. CONCLUSÃO

O espectro de atrito interno para a amostra de Nb em função da temperatura foi decomposto em picos elementares de Debye, sendo identificados as seguintes interações: Nb-O,

O-N e Nb-N, tanto para a frequência de 2,81 Hz quanto para 2,93Hz (à temperatura ambiente).

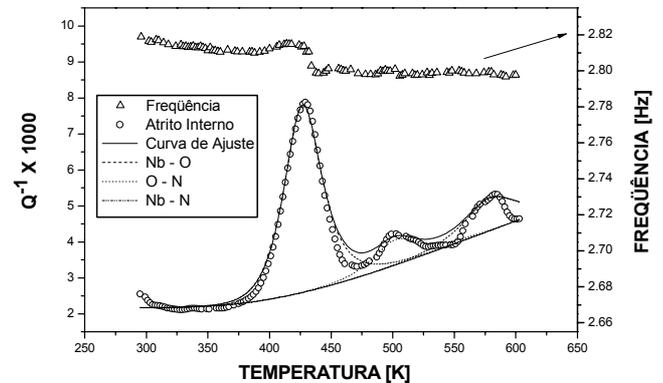


Figura 1 - Espectro de relaxação anelástica em função da temperatura, para a frequência de 2,81Hz, apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.

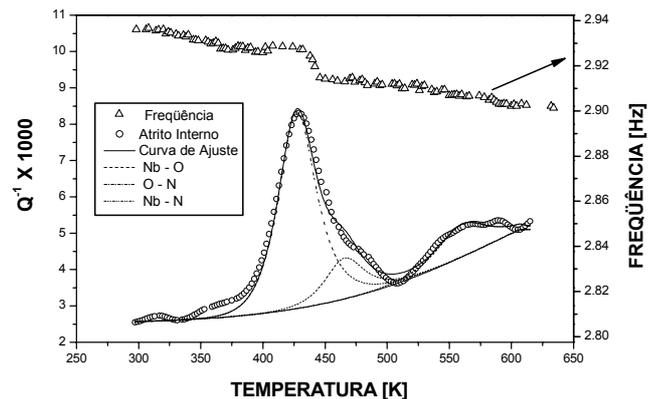


Figura 2 - Espectro de relaxação anelástica em função da temperatura, para a frequência de 2,93Hz, apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.

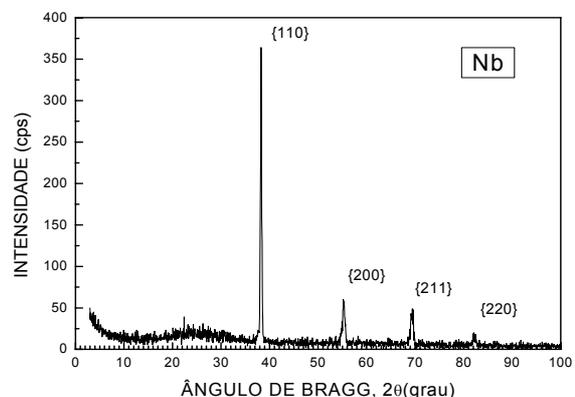


Figura 3 - Difratograma de raios-X para a amostra de Nb em estudo.

Tabela B – Coeficiente de Difusão Intersticial de oxigênio e nitrogênio em Nb.

| Interação | $D \times 10^{16}$ [cm ² /s] | D [12] $\times 10^{16}$ [cm ² /s] |
|----------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Nb – O (2,814 Hz) | 5,403 (T = 427 K) | 3,133 |
| Nb – N (2,800 Hz) | 5,376 (T = 579 K) | 3,566 |
| Nb – O (2,927 Hz) | 5,621 (T = 428 K) | 5,087 |
| Nb – N (2,907 Hz) | 5,583 (T = 560 K) | 1,616 |

Os picos de relaxação anelástica apresentaram o comportamento de processo termicamente ativado.

Comparando os resultados obtidos com a literatura[11], verifica-se que os mesmos estão coerentes, uma vez que para concentrações de oxigênio ou nitrogênio $c < 0,05\%$ at foi detectado apenas um pico de relaxação anelástica.

A partir dos parâmetros característicos dos picos de Debye detectados para cada interação, e da difração de raios-X foi possível determinar o coeficiente de difusão intersticial (D) para cada interação matriz-intersticial e compará-lo com a literatura[12], verificando sua coerência.

Agradecimentos: PIBIC/CNPq/UFSCar e FAPESP

5. BIBLIOGRAFIA

1. NOWICK, A.S.; BERRY, B.S., *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York, 1972.
2. SNOEK, J.L., *Physica* 6 (1939) 591.
3. JORDÃO, J.A.R., Doctor of Physics Thesis, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1982.
4. BOTTA F°, W.J.; FLORÊNCIO, O.; GRANDINI, C.R.; TEJIMA, H.; JORDÃO, J.A.R., *Acta metall.mater.* 38 (1990) 391.
5. FLORÊNCIO, O.; PINATTI D.G.; ROBERTS, J.M., *J. Physique* 46 (1985) C10.
6. KÊ, T.S., *Phys.Rev.* 71 (1947) 533.
7. POWERS R.W.; DOYLE, M.V., *J. Appl.Phys.* 30 (1959) 514.
8. MORTON, M.E.; LOTT, S.A.; STAINSBY, D.F., *J. Sci. Instrum.* 40 (1963) 411.
9. GRANDINI, C.R., *Rev. Bras. Apl. Vácuo* 21 (2003) 13.
10. HANECKZOK, G.; RASEK, J., *Defect and Diffusion Forum* 3 (2001) 188.
11. WELLER, M.; HANECKZOK G.; DIEHL, J., *Phys. Stat. Sol.(b)* 172 (1992) 145.
12. HORZ, G., Gases and Carbon in Metals, In: *Physics Data*, 1981.