

INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS INTERSTICIAIS NO COMPORTAMENTO ANELÁSTICO DE LIGAS Nb - 1,6%p Ti

K.C.C. Pires¹, R.A. Nogueira¹, C.R. Grandini^{1*}, O. Florêncio²

¹ UNESP, Grupo de Relaxações Anelásticas, 17.033-360, Bauru, SP

² UFSCar, Laboratório de Metalurgia Física, Depto. de Física, 13.565-905, São Carlos, SP

Palavras-chave: anelasticidade, intersticiais, atrito interno.

RESUMO

Átomos de impurezas intersticiais presentes em metais causam alterações significativas no comportamento anelástico, que se manifestam sob a forma de picos nos espectros de atrito interno em função da temperatura, conhecidos como picos de Snoek. A amostra utilizada, uma liga de Nb-1,6%Ti, foi submetida a tratamentos térmicos de gaseificação com oxigênio e posteriormente a medidas de espectroscopia anelástica utilizando-se um pêndulo de torção invertido. As medidas foram efetuadas com frequência de oscilação entre 0,2 e 2,6 Hz, numa faixa de temperatura entre 300 a 700 K, com vácuo melhor que 10^{-5} mBar. Os resultados mostram espectros contendo estruturas de relaxação que são decompostos em seus picos de Debye constituintes, representando os diversos tipos de interação da matriz metálica com os solutos intersticiais.

ABSTRACT

Interstitial impurity atoms present in metals cause significant alterations in anelastic behaviour, which is shown in the form of peaks in the internal friction spectrum also known as the Snoek relaxation. The sample used, a Nb-1.6%Ti alloy, was submitted to thermal treatments in oxygen atmosphere and afterwards anelastic spectroscopy measurements, using an inverted torsion pendulum. The measurements were made with oscillation frequencies between 0.2 and 2.6Hz in a temperature range of 300 to 700K, with vacuum better than 10^{-5} mBar. The results show a spectrum containing relaxation structures that were decomposed in its Debye constituent peaks, representing the several types of interaction of the metallic matrix with the interstitial solutes.

1. INTRODUÇÃO

As propriedades mecânicas de metais de transição com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado são fortemente afetadas com a presença de impurezas intersticiais, como por exemplo O, N, H e C. A presença destes intersticiais causam alterações no comportamento anelástico de tais metais[1]. Tais alterações manifestam-se na forma de picos no espectro anelástico, que são associados a processos de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos intersticiais em torno dos átomos da matriz metálica [2].

Em ligas diluídas, com baixa concentração de intersticiais, o processo de relaxação é representado por um pico de Debye. Para altas concentrações de intersticiais, processos de relaxação mais complexos podem ocorrer em razão das possíveis interações entre esses átomos, originadas da reorientação induzida por tensão de pares, tripletos ou aglomerados de átomos intersticiais em torno dos átomos da matriz metálica [3,4]. Neste caso, usa-se a teoria de Fuoss-Kirkwood para representar cada processo de relaxação.

Este trabalho mostra o estudo do comportamento anelástico em uma amostra de Nb-1,6%Ti, contendo 1,0 % p. de oxigênio em solução sólida, através de medidas de atrito interno e frequência como função da temperatura. Os resultados mostram estruturas de relaxação atribuídas à reorientação induzida por tensão de átomos de impurezas em torno de átomos da matriz metálica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

As amostras utilizadas foram policristais da liga Nb-Ti, contendo 1,6% p. de Ti, na forma de lâmina, com dimensões de 30,88 x 3,69 x 0,48 mm³.

Com o objetivo de verificar a influência do soluto intersticial no processo de relaxação, a amostra foi aquecida em vácuo e então submetida a tratamentos térmicos de gaseificação com oxigênio. O sistema utilizado é composto por um tubo de quartzo, conectado a um sistema de ultra-alto-vácuo, ao qual é acoplado um analisador de gás residual.

A gaseificação foi efetuada aquecendo a amostra até 900°C com uma taxa de aquecimento de aproximadamente 10K/min e com um vácuo da ordem de 10^{-9} mBar, onde a amostra permaneceu por 30 minutos. A temperatura foi abaixada para 800°C e introduzimos 1×10^{-5} mBar de oxigênio no tubo de quartzo, alterando desta forma a pressão parcial do tubo. A amostra permaneceu nesta temperatura por aproximadamente duas horas e em seguida, o tubo foi resfriado rapidamente utilizando água.

Após a gaseificação, os teores de O e N foram determinados por meio de um equipamento LECO TC-436 DR. As medidas foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Os resultados obtidos estão expressos em porcentagem em peso e encontram-se na tabela 1.

* e-mail: betog@fc.unesp.br

Tabela 1 – Concentração de oxigênio e nitrogênio na amostra Nb - 1,6%pTi.

Amostra	O (% p.)	N (% p.)
Nb - 1,6%pTi	(1,00 ± 0,06)	(0,0431 ± 0,0002)

Existem diversas técnicas e métodos para se obter dados de atrito interno, adequadas para cada tipo de imperfeição. A técnica do Pêndulo de Torção (baixa frequência), por exemplo, é geralmente a mais indicada para o estudo de interações entre defeitos pontuais e a rede. De acordo com esta técnica, o princípio de medida de atrito interno é muito simples: a amostra é colocada a vibrar em seu modo fundamental, o que causa dissipação de energia sob a forma de calor, devido à existência de atrito interno. No caso do Pêndulo de Torção, esta dissipação de energia por ciclo é medida pelo decremento logarítmico da amplitude das oscilações livres do pêndulo que é, a menos de uma constante, o próprio atrito interno da amostra [5].

Os espectros de atrito interno como função da temperatura foram obtidos em um Pêndulo de Torção invertido com frequência de oscilação entre 0,2 e 2,6 Hz, na faixa de temperatura compreendida entre 300 e 700K. As medidas foram efetuadas utilizando-se uma taxa de aquecimento de aproximadamente 1,0 K/min e vácuo da ordem de 10^{-5} Torr. Os dados relativos ao amortecimento da amplitude de oscilação são coletados automaticamente utilizando-se um laser refletido por um espelho colocado sobre o eixo do pêndulo e atingindo dois fototransistores conectados a um microcomputador [6].

Os resultados obtidos mostram a presença de estruturas de relaxação acompanhadas de defeitos no módulo de elasticidade.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra o espectro de atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 0,6 Hz, no intervalo de temperatura compreendido entre 300 e 700 K, para a amostra da liga Nb - 1,6%pTi após o tratamento térmico de gaseificação.

Observa-se uma estrutura de relaxação, bastante larga e intensa, localizada em torno de 400 K e outra, que se pode dizer complexa, localizada aproximadamente em torno de 490 K.

A figura 2 mostra os espectros de atrito interno em função da temperatura para a amostra Nb - 1,6%pTi, medidos com frequências de 0,6; 0,8 e 0,9 Hz. Observando os espectros contidos na figura 2, nota-se a mesma estrutura de relaxação, porém se percebe que, com o aumento da frequência de oscilação do pêndulo, há um deslocamento da mesma para a região de mais alta temperatura. Com isso podemos concluir que o processo é termicamente ativado.

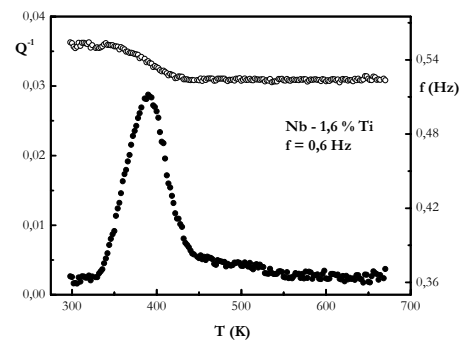


Figura 1 – Espectro de atrito interno e frequência como função da temperatura, após a oxigenação, para a amostra de Nb - 1,6%pTi, medida com frequência de 0,6 Hz.

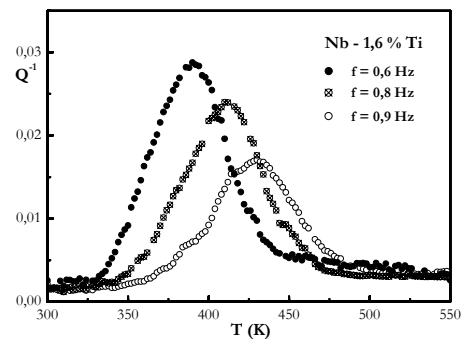


Figura 2 – Atrito interno como função da temperatura para uma amostra de Nb - 1,6%pTi, medida com frequências de 0,6; 0,8 e 0,9 Hz.

Como o processo é termicamente ativado, emprega-se a equação de Arrhenius para representar o tempo de relaxação:

$$\tau = \tau_0 \exp (E/kT) \quad (1)$$

onde: E é a energia de ativação;

k é a constante de Boltzmann;

τ_0 é o tempo de relaxação fundamental.

Assim, o atrito interno e a frequência medidos nas proximidades do pico de Snoek, como função da temperatura, constituem uma ferramenta que pode ser utilizada para a obtenção da energia de ativação, E, e a frequência de reorientação τ_0^{-1} , do processo de relaxação pela da Lei de Arrhenius. Lembrando que $\omega = 2\pi f$ e no pico $\omega\tau = 1$, reescre-se a equação (1) como[5]:

$$\ln (f) = - \ln (2\pi \tau_0) - \frac{E}{kT_p} \quad (2)$$

onde: T_p é a temperatura do pico.

Utilizando os dados da figura 2, obtém-se um valor de $(0,18 \pm 0,04)$ eV para a energia de ativação do processo Ti-O e um valor de $1,632 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para a frequência de reorientação, τ_0^{-1} , para o mesmo processo. Percebe-se claramente que o valor obtido para a energia de ativação está muito abaixo do valor conhecido pela literatura que é de 1,23 eV[7]. Assim, certamente está presente mais de um processo de relaxação o que já era esperado devido ao tratamento térmico intenso com oxigênio efetuado na amostra estudada.

Diante disto, utilizou-se um outro método de análise, que nos permite levar em consideração vários processos de relaxação para analisar os espectros obtidos, a fim de se encontrar os valores das energias de ativação e das frequências de reorientação. Cada processo de relaxação no espectro anelástico é representado por uma distribuição de tempos de relaxação, que leva em consideração o alargamento dos picos devido à interação entre os intersticiais. Esta distribuição é dada pela teoria de Fuoss-Kirkwood [8]. Neste caso, tem-se:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta(\omega\tau)^\alpha}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad (3)$$

onde: $\Delta = \frac{2Q_m^{-1}T_m}{T}$

Usando o módulo “Peak-Fitting” do Software Microcal Origin®, as curvas da figura 2 foram analisadas utilizando a equação 3. Foram propostos quatro processos de relaxação: o primeiro, devido à reorientação induzida por tensão de átomos de O em torno de átomos de Nb da matriz metálica (processo Nb-O); o segundo, devido à reorientação induzida por tensão de átomos de O em torno de átomos de Ti da matriz metálica (processo Ti-O); o terceiro, devido à reorientação induzida por tensão de átomos de N em torno de átomos de Nb da matriz metálica (processo Nb-N); e o quarto, devido à reorientação induzida por tensão de átomos de C em torno de átomos de Nb da matriz metálica (processo Nb-C).

As figuras 3 e 4 mostram os resultados desta análise para frequências de 0,6 e 0,8 Hz.

De um modo geral, pode-se observar, pelas das análises, uma boa concordância entre os pontos experimentais e a curva teórica, que, neste caso, representa uma somatória dos picos de Debye.

A tabela 2 mostra os valores obtidos, através das análises, para a energia de ativação dos processos de relaxação observados.

Fazendo uma análise crítica da tabela 2, pode-se concluir que os resultados obtidos neste trabalho estão em excelente concordância com os resultados apresentados na literatura, mais especificamente nas refs. 9 a 12.

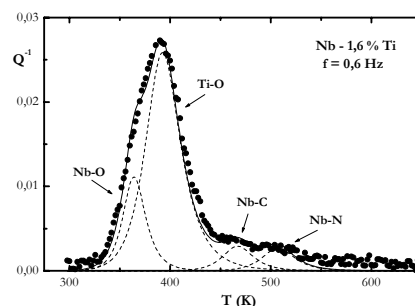


Figura 3 – Análise em termos da teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra de Nb-1,6%Ti medida com frequência de 0,6 Hz.

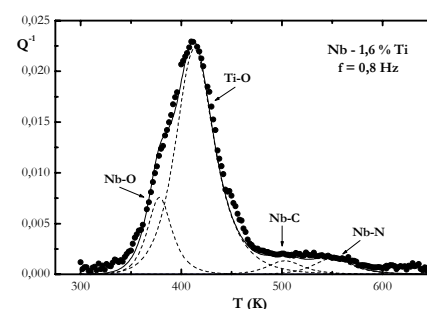


Figura 4 – Análise em termos da teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra de Nb-1,6%Ti medida com frequência de 0,8 Hz.

Tabela 2 – Parâmetros de relaxação para os processos de relaxação obtidos após a oxigenação.

Processo	Frequência (Hz)	Temperatura (K)	Energia de Ativação (eV)	Ref.
Nb-O	0,6	364,2	1,15	Este
	0,8	378,3	1,15	Este
	0,9	388,1	1,15	Este
Ti-O	0,6	392,6	1,23	Este
	0,8	413,0	1,23	Este
	0,9	429,8	1,23	Este
Nb-N	0,6	507,1	1,41	Este
	0,8	549,9	1,41	Este
	0,9	540,2	1,41	Este
Nb-C	0,6	467,1	1,57	Este
	0,8	502,9	1,57	Este
	0,9	492,1	1,57	Este
Nb-O	0,9	426,0	1,15	[9]
Ti-O	1,3	476,0	1,23	[10]
Nb-N	1,0	562,0	1,57	[11]
Nb-C	-	512,0	1,41	[12]

4. CONCLUSÕES

Foram realizadas medidas de atrito interno como função da temperatura com o intuito de verificar a influência de intersticiais no comportamento anelástico de uma liga Nb - 1,6%p.Ti. Esta amostra foi medida com várias frequências de oscilação do pêndulo e os resultados apresentam espectros com a presença de duas estruturas de relaxação, que podem ser atribuídas a quatro processos de relaxação: Nb-O, Ti-O, Nb-N e Nb-C.

Foram encontrados os seguintes valores de energia de ativação: 1,15 eV, para a energia de ativação do processo Nb-O; 1,23 eV, para a energia de ativação do processo Ti-O; 1,41 eV, para a energia de ativação do processo Nb-N e 1,57 eV para a energia de ativação do processo Nb-C;

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL) pela cessão das amostras, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS

1. ZENNER, C., *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, 1948.
2. SNOEK, J.L., *Physica* 8 (1941) 711.
3. AHMAD, M.S.; SZKOPIAK, Z.C., *J. Phys. Chem. Sol.* 31 (1970) 1799.
4. COST, J.R.; STANLEY, J.T., *J. Phys. (Paris)* 46 (1994) C10-35.
5. NOWICK, A.S., BERRY, B.S., *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York, 1972.
6. GRANDINI, C.R., *Rev. Bras. Apl. Vácuo* 21 (2002)13.
7. GRANDINI, C.R., *Estudo do multi espectro de relaxação anelástica devido a defeitos intersticiais em ligas de Nb-Zr e Nb-Ti*. 1988, 114 f. Tese (Mestrado em Física Básica) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
8. WELLER, M. *et al*, *J. Phys. Chem. Sol.* 48 (1987) 535.
9. SCALVI, R.M.F., *Relaxações anelásticas devido à reorientação induzida por tensão de defeitos pontuais em nióbio e tântalo*. 1993. 78 f. Tese (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
10. WELLER, M., *J. Phys IV (Paris)* 6 (1996) C8-63.
11. GRANDINI, C. R. *et al*, *J. Phys IV (Paris)* 6 (1996) C8-135.
12. WELLER, M., *J. Phys.* 46 (1985) C10-71.