

EFEITO DO OXIGÊNIO INTERSTICIAL NO ESPECTRO ANELÁSTICO DE UMA LIGA Nb - 0,3%pTi CONTENDO 0,08%p O

T.C. Niemeyer^{1,2}; L.H. Almeida^{1,2}; C.R. Grandini^{2*}, O. Florêncio³

¹Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13.560-970, São Carlos, SP.

²Laboratório de Relaxações Anelásticas, Depto. Física, Faculdade de Ciências, UNESP, 17.033-360, Bauru, SP.

³Laboratório de Metalurgia Física, Depto. Física, UFSCar, 13.565-905, São Carlos, SP.

Palavras-chave: espectroscopia anelástica, ligas de nióbio, elementos intersticiais.

RESUMO

As propriedades mecânicas de metais com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), tais como nióbio e suas ligas, são alteradas de forma bastante significativa com a adição de elementos intersticiais pesados. Estes elementos intersticiais (oxigênio, por exemplo) presentes na matriz metálica ocupam sítios octaédrais e constituem um dipolo elástico de simetria tetragonal, podendo produzir relaxações anelásticas. Este trabalho apresenta estruturas de relaxação termicamente ativadas observadas em uma amostra da liga Nb - 0,3%pTi, contendo 0,08 %p de oxigênio em solução sólida. As medidas de espectroscopia anelástica foram efetuadas usando um pêndulo de torção invertido, operando com frequência da ordem de hertz, em um intervalo de temperatura entre 300 e 700 K, com taxa de aquecimento de 1 K/min. As estruturas de relaxação obtidas foram atribuídas à reorientação induzida por tensão de átomos intersticiais em torno de átomos da matriz metálica. Tais estruturas foram analisadas e foram encontrados os seguintes processos de relaxação: Nb-O, Ti-O e Nb-N.

ABSTRACT

The mechanical properties of metals with BCC crystalline structure such as Nb and its alloys are modified of sufficiently significant form with the addition of heavy interstitial elements. These interstitial elements (oxygen, for example) present in the metallic matrix occupy octahedral sites and constitute an elastic dipole of tetragonal symmetry, being able to produce anelastic relaxation. This work shows thermally activated relaxation structures observed in a sample of the Nb - 0.3wt.%Ti alloy, with 0.08 wt.% in weight of oxygen in solid solution. The anelastic spectroscopy measurements were made using an inverted torsion pendulum, operating with frequency of the order of hertz, in a temperature range between 300 and 700 K, with heating rate of 1 K/min. The relaxation structures were attributed to stress induced ordering of interstitial atoms around the metallic matrix atoms. Such structures were analyzed and were found the following relaxation processes: Nb-O, Ti-O and Nb-N.

1. INTRODUÇÃO

Com o primeiro trabalho de Snoek[1] começou o estudo da relaxação mecânica de átomos intersticiais pesados tais como carbono, nitrogênio e oxigênio presentes em metais com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Snoek postulou neste trabalho que uma reorientação induzida por tensão destes intersticiais dava origem a um pico no espectro de atrito interno, que ficou conhecido como pico de Snoek[1-4].

A interação de elementos intersticiais com os metais do grupo V tem sido muito estudada através de medidas de atrito interno como função da temperatura, mais conhecidas hoje como espectroscopia anelástica[5-9]. Com as medidas de espectroscopia anelástica, pode-se obter informações sobre difusão, concentração de intersticiais, fenômenos de precipitação, limite de solubilidade, interação entre intersticiais e outras imperfeições da rede cristalina.

Este trabalho apresenta o estudo de relaxações anelásticas devido à reorientação induzida por tensão de átomos de intersticiais presentes na matriz metálica, em uma amostra da liga de Nb-Ti contendo 0,3 % em peso de titânio e 0,08% em peso de oxigênio em solução sólida.

2. PARTE EXPERIMENTAL

A amostra utilizada foi um policristal da liga Nb - 0,3%pTi contendo 0,08% em peso de oxigênio, na forma de uma barra cilíndrica com 3,8 mm de diâmetro, fornecida pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL).

A amostra foi obtida por meio da mistura mecânica de pós de Nb e TiO₂, seguida de prensagem isostática a frio (200 MPa) e sinterização em alto vácuo. A mistura dos pós foi efetuada num moinho de bolas confeccionado com Nb, para evitar contaminação. Uma mistura completa foi obtida após 3 horas. A sinterização foi efetuada em um forno resistivo a 2100°C por cerca de 85 minutos, usando um tubo de Nb como elemento aquecedor. Após a sinterização, as barras foram trabalhadas a frio (forjamento rotativo) para chegar às dimensões finais de 3,8 mm de diâmetro.

As medidas de espectroscopia anelástica foram realizadas em um pêndulo de torção invertido, operando na faixa de temperatura entre 300 e 700 K, com uma frequência de oscilação variando entre 3,0 e 10 Hz. A taxa de aquecimento foi

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

de aproximadamente 1,0 K/min, em um vácuo próximo de 10^{-6} mBar.

O princípio da medida do atrito interno é muito simples: a amostra é posta a vibrar em seu modo fundamental (vibrações livres ou forçadas), ocorrendo assim a dissipação de energia sob a forma de calor, por causa do atrito interno. Pode-se medir essa dissipação direta ou indiretamente. No caso do pêndulo de torção, a dissipação de energia por ciclo é medida através do decremento logarítmico que é, a menos de uma constante, o próprio atrito interno da amostra.

Os dados relativos ao amortecimento da amplitude de oscilação foram coletados automaticamente via uma interface conectada a um microcomputador[10].

3. RESULTADOS E ANÁLISES

A figura 1 mostra um espectro típico de atrito interno e frequência em função da temperatura, medido com frequência de 4,5 Hz, no intervalo de temperatura compreendido entre 290 e 700 K, para a amostra Nb - 0,3%pTi contendo 0,08 % em peso de oxigênio dissolvido em solução sólida na matriz metálica. A linha tracejada representa o “background”, admitido do tipo crescimento exponencial ($A + B \exp(C/T)$). Pode-se observar uma estrutura de relaxação (pico) mais intensa localizada em torno de 450 K, e outra estrutura de relaxação (pico) menos intensa em torno de 550 K. Pode-se observar, ainda, um correspondente “degrau” no módulo torsional (frequência), associado aos picos, que é uma característica de processos de relaxação do tipo Snoek[1-3]. Para verificar a suposição acima, a amostra foi medida com outras quatro frequências: 6,1; 9,8; 11,4 e 28,2 Hz. Pode-se observar a mesma fenomenologia observada anteriormente, porém há um deslocamento dos picos para a região de alta temperatura com o aumento da frequência, outra característica de um processo de relaxação do tipo Snoek[2].

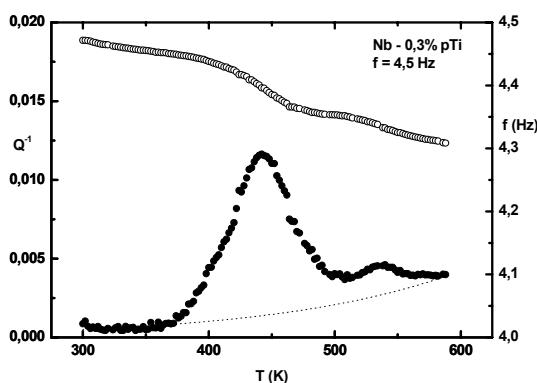


Figura 1 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb - 0,3%pTi, medida com frequência de 4,5 Hz.

A figura 2 mostra o deslocamento dos picos para a região de alta temperatura com o aumento da frequência, indicando que o processo é termicamente ativado.

Um processo de relaxação do tipo Snoek é termicamente ativado, seguindo assim a Lei de Arrhenius[2]:

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

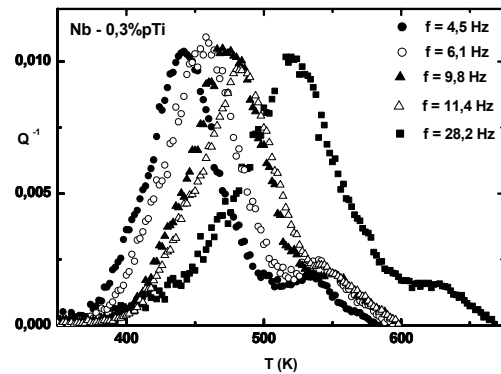


Figura 2 - Deslocamento dos picos para a região de alta temperatura com o aumento da frequência, para a amostra Nb - 0,3%pTi.

Considerando ω constante:

$$\omega\tau = \omega\tau_0 \exp(E/kT) \quad (2)$$

A condição básica para a ocorrência de um pico de relaxação é:

$$\omega\tau = 1 \quad (3)$$

onde: τ é o tempo de relaxação do processo, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular e f é a frequência de oscilação do pêndulo.

Assim:

$$\ln f = -\ln 2\pi\tau_0 - E/kT_p \quad (4)$$

onde: T_p é a temperatura do pico.

Fazendo um gráfico do logaritmo da frequência em função do inverso da temperatura, pode-se obter a energia de ativação do processo de relaxação. Admitindo que os dois picos que aparecem nas figuras anteriores sejam devido a um único processo de relaxação, toma-se a frequência para cada pico com sua respectiva temperatura. Através de uma análise de regressão linear, foram obtidos os parâmetros para as curvas mostradas nas figuras 3 e 4.

No caso da curva da figura 3, a energia de ativação para o primeiro processo é:

$$E = (1,26 \pm 0,06) \text{ eV}$$

No caso da curva da figura 4, a energia de ativação para o segundo processo é:

$$E = (2,4 \pm 0,2) \text{ eV}$$

Estes resultados apresentam uma certa discrepância com os obtidos anteriormente para processos simples de relaxação, 1,15 eV para o processo Nb-O e 1,23 eV para o processo Ti-O. Assim, os processos observados acima não podem ser atribuídos a um único processo de relaxação e sim a uma composição de vários processos.

Quando mais de um processo de relaxação está presente, um comportamento mais complicado do espectro anelástico é esperado e interações de defeitos devem alargar os picos

provocando uma distribuição de tempos de relaxação. Desta forma, o espectro anelástico é uma superposição de vários picos de Debye.

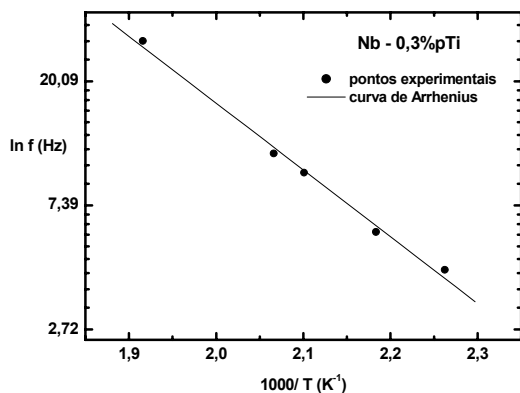


Figura 3 - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 450 K para a amostra Nb - 0,3%pTi.

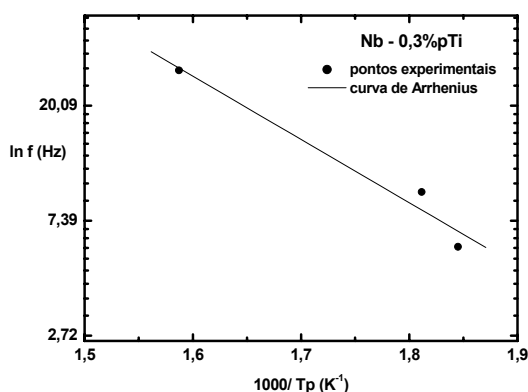


Figura 4 - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 550 K para a amostra Nb - 0,3%pTi.

Usando um método de regressão não linear baseado em subtrações sucessivas, o espectro de atrito interno foi analisado efetuando-se um “fitting” das curvas em termos da teoria de Fuoss-Kirkwood[2]. Foram admitidos três processos de relaxação: um primeiro devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de nióbio da matriz metálica (processo Nb-O), um segundo devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de titânio (processo Ti-O) e um terceiro devido à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio em torno de átomos de nióbio (processo Nb-N).

Os resultados desta análise são apresentados nas figuras 5 a 7. As linhas tracejadas representam os três processos de relaxação propostos e a linha cheia corresponde à soma destes três processos.

Através destas análises pode-se observar que há uma boa concordância entre os pontos experimentais e a curva teórica (linha cheia).

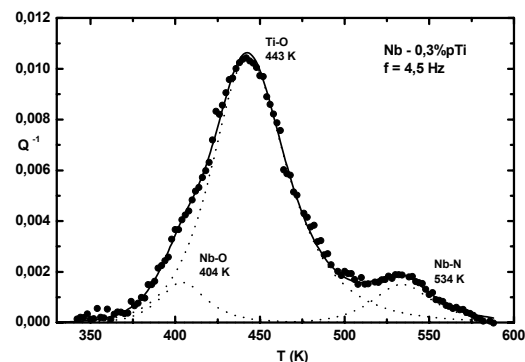


Figura 5 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb - 0,3%pTi, medida com frequência de 4,5 Hz.

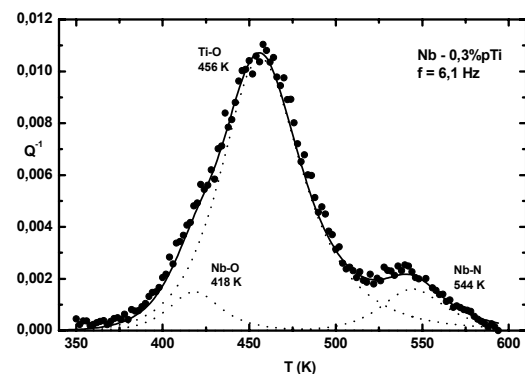


Figura 6 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb - 0,3%pTi, medida com frequência de 6,1 Hz.

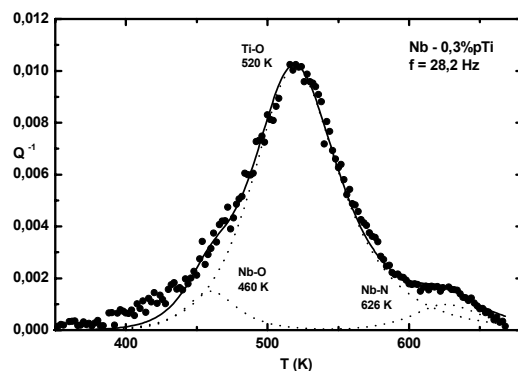


Figura 7 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb - 0,3%pTi, medida com frequência de 28,2 Hz.

As tabelas 1, 2 e 3 mostram os parâmetros obtidos para os processos de relaxação observados na amostra Nb - 0,3%pTi, mostrando também resultados obtidos anteriormente em amostras de nióbio puro. Pode-se observar que há uma boa concordância entre os resultados obtidos neste trabalho e aqueles previamente publicados na literatura.

Tabela 1 - Parâmetros de relaxação para o processo Nb-O.

Processo	f (Hz)	Tp (K)	E (eV)	Ref.
Nb-O	4,5	404,2	1,15	Este
	6,1	418,2		
	9,8	433,1		
	11,4	439,1		
	28,2	459,8		
	1,3	424,0	1,14	[11]
	1,0	422,0	1,15	[12]

Tabela 2 - Parâmetros de relaxação para o processo Ti-O.

Processo	f (Hz)	Tp (K)	E (eV)	Ref.
Ti-O	4,5	442,9	1,23	Este
	6,1	456,4		
	9,8	474,3		
	11,4	482,1		
	28,2	519,6		
		467,0	1,23	[13]

Tabela 3 - Parâmetros de relaxação para o processo Nb-N.

Processo	f (Hz)	Tp (K)	E (eV)	Ref.
Nb-N	4,5	533,8	1,57	Este
	6,1	544,4		
	9,8	553,3		
	11,4	556,7		
	28,2	626,2		
		560,0	1,51	[5]
		562,0	1,57	[12]

4. CONCLUSÕES

Foram efetuadas medidas de espectroscopia anelástica em uma amostra da liga Nb - 0,3%Ti cujos resultados mostraram espectros com a presença de duas estruturas de relaxação (picos), que foram associadas a três processos: um primeiro devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de nióbio (processo Nb-O),

um segundo devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de titânio (processo Ti-O) e um terceiro devido à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio em torno de átomos de nióbio (processo Nb-N) da matriz metálica.

Através de uma análise em termos da teoria de Fuoss-Kirkwood, foram encontrados os valores de 1,15 eV para a energia de ativação da reorientação termicamente ativada (difusão) de átomos oxigênio em torno de átomos de nióbio (processo Nb-O); 1,23 eV para a energia de ativação da reorientação termicamente ativada (difusão) de átomos de oxigênio em torno de átomos de titânio (processo Ti-O); 1,57 eV para a energia de ativação da reorientação termicamente ativada (difusão) de átomos nitrogênio em torno de átomos de nióbio (processo Nb-N).

Estes valores estão bem próximos daqueles apresentados na literatura, mostrando que a técnica do pêndulo de torção é bastante útil para o estudo de relaxações mecânicas em materiais.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAENQUIL pela cessão das amostras e à FAPESP pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS

1. SNOEK, J.L., *Physica* 8 (1941) 711.
2. NOWICK, A.S.; BERRY, B.S., "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids", Academic Press, New York, 1972.
3. DE BATIST, R., "Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids", North Holland Publishing Company, 1972.
4. FAST, J.D., "Interactions of Metals and Gases", Academic Press, 1965.
5. SZKOPIAK, Z.C., *J. de Physique* 32 (1971) C2-1.
6. WELLER, M., *J. de Physique* 46 (1985) C10-7.
7. HANECZOK, G.; RASEK, J., *Defect and Diffusion Forum* 188 (2001) 3.
8. NIEMEYER, T.C. et al., *Materials Research* 5 (2002) 143.
9. ALMEIDA, L.H. et al., *Materials Science and Engineering A* (2003).
10. GRANDINI, C.R., *Rev. Bras. Apl. Vácuo* 21 (2002) 13.
11. INDRAWIRAWAN, H. et al., *J. Phys. Chem. Solids* 48 (1987) 535.
12. WELLER, M., *J. Phys. IV* 5 (1995) C7-199.
13. FLORÊNCIO, O. et al., *Journal of Alloys and Compounds* 211 (1994) 37.