

EFEITO ANELÁSTICO DEVIDO AO NITROGÊNIO EM NIÓBIO

A.C. Souza^{1,2*}; C.R. Grandini¹; O. Florêncio³

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

² UEMS, Rodovia Dourados / Itahum Km 12, 79.804-970, Dourados, MS

³ UFSCar, Departamento de Física, 13.565-905, São Carlos, SP

Recebido: 23 de Julho, 2006; Revisado: 20 de Setembro, 2006

Palavras-chave: nióbio, nitrogação, relaxação anelástica.

RESUMO

Defeitos pontuais são responsáveis pelo comportamento anelástico observado em sólidos submetidos a tensões oscilantes, através de um processo conhecido como reorientação induzida por tensão. Uma das manifestações deste comportamento anelástico é o atrito interno, que tem sido utilizado para se obter diferentes tipos de informações em relação às interações matriz-defeitos. Este trabalho apresenta o estudo do efeito do nitrogênio no comportamento anelástico de amostras policristalinas de nióbio. Foram realizadas medidas de atrito interno e de frequência na faixa de temperatura de 300K a 700K, utilizando-se um pêndulo de torção, com frequência de oscilação em torno de 3,0 Hz. Os espectros de relaxação obtidos foram decompostos em picos de Debye, correspondentes a interações da matriz metálica com os solutos intersticiais (oxigênio e nitrogênio). Foram observados processos de relaxações devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio e nitrogênio e “clusters” de átomos de oxigênio e nitrogênio em torno de átomos de nióbio.

ABSTRACT

Point defects are responsible for the anelastic behavior observed in solids submitted to oscillating stress, through a process known as stress-induced ordering. One of the manifestations of this anelastic behavior is the internal friction, which has been used to obtain different types of information regarding the metallic matrix-defects interactions. This paper presents the study of the nitrogen effect in the anelastic behavior of polycrystalline niobium samples. Internal friction and frequency measurements were performed within the temperature range from 300 to 700K, by using a torsion pendulum, with oscillating frequency around 3.0 Hz. The obtained relaxation spectra were decomposed in Debye's peaks, corresponding to interactions of the metallic matrix with the interstitial solutes (oxygen and nitrogen). Relaxation processes due to stress-induced ordering of oxygen and nitrogen atoms and “clusters” of oxygen and nitrogen atoms around niobium atoms were observed.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o Brasil é responsável aproximadamente 94% do cenário mundial na produção de nióbio, um metal de grande aplicação tecnológica no setor energético, nas áreas nuclear e termoelétrica, no setor aeroespacial, e na indústria automobilística [1].

Em metais com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, tais como nióbio, átomos de solutos intersticiais (como nitrogênio, por exemplo) causam uma distorção local de simetria tetragonal. Assim, um átomo intersticial nesta rede forma um dipolo elástico que pode estar ao longo de um dos três eixos cristalográficos. Quando uma tensão externa é aplicada, diferenças na energia livre para orientações diferentes do dipolo ocorrem e estes átomos intersticiais são redistribuídos entre diferentes locais, causando dissipação de energia, isto é, o atrito interno. Cada tipo de átomo intersticial dá origem a um máximo no espectro de relaxação mecânica (atrito interno), o qual pode ser observado a uma temperatura diferente, dependendo da frequência da medida (processo termicamente ativado) e da matriz metálica. Este máximo é chamado de Efeito Snoek [2].

Em amostras contendo solutos intersticiais diluídos, o pico de Snoek pode ser descrito, para cada soluto, como um único pico de Debye [3]. Em amostras com teores de elementos intersticiais mais elevados, os picos são alargados, possivelmente devido a interações entre os átomos intersticiais. Este alargamento foi interpretado supondo configurações de agrupamentos de átomos intersticiais, os quais causariam uma perda adicional no máximo a temperaturas mais altas do que o máximo de Snoek [4-6]. Weller e colaboradores [7-9] questionaram o modelo de agrupamento introduzindo uma distribuição contínua de tempos de relaxação os quais corresponderiam a modelos de interação de longo alcance.

Estudos anteriores mostraram que as interações Gás-Metal, podem alterar propriedades mecânicas e físicas dos metais, causando seu endurecimento ou fragilização [3,10,11] e as medidas de espectroscopia mecânica vêm se mostrando bastante sensíveis para estudar os fenômenos de relaxações anelásticas e determinar os parâmetros termodinâmicos de relaxação em amostras contendo baixas concentrações de elementos intersticiais [6,12].

* armandocirilo@yahoo.com

Este trabalho mostra um estudo da influência do nitrogênio, nas propriedades anelásticas do nióbio, através de medidas de espectroscopia mecânica, quando submetido a diferentes condições de dopagens em atmosfera de nitrogênio.

2. PARTE EXPERIMENTAL

As amostras policristalinas de Nb foram fornecidas pelo Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR), da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL) e possuem forma cilíndrica, com diâmetro de 1,2 mm por 63 mm de comprimento. Os espectros de relaxações mecânicas foram obtidos com auxílio de um pêndulo de torção, operando com frequência de oscilação entre 1,0 Hz e 10,0 Hz, no intervalo de temperatura entre 300 e 700 K, a uma taxa de aquecimento de 1 K/min e vácuo melhor que $2,0 \times 10^{-6}$ Torr [13]. As amostras foram medidas da maneira como foram recebidas (amostra Nb#1) e após dois tratamentos térmicos realizados em vácuo melhor que $5,0 \times 10^{-8}$ Torr, com uma taxa de aquecimento de 10 K/min, mantendo um patamar de 1170 K por duas horas e resfriadas com a mesma taxa (amostra Nb#2 e Nb#3). As dopagens usando atmosfera de nitrogênio foram realizadas com cinco diferentes condições de nitrogenação, mantendo sempre o mesmo patamar de temperatura de 1370 K e pressão parcial na ordem de 10^{-4} Torr, variando apenas os tempos de nitrogenação, ou seja, na primeira condição a amostra permaneceu no patamar de temperatura por uma hora (amostra Nb#4), e sucessivamente por duas horas (amostra Nb#5), três horas (amostra Nb#6), oito horas (amostra Nb#7) e dez horas (amostra Nb#8). Em cada processo de nitrogenação, após o tempo decorrido a amostra foi resfriada com jatos de água. Os espectros de relaxação mecânica (atrito interno em função da temperatura) obtidos para diferentes frequências de oscilação do sistema foram decompostos em picos elementares de Debye, usando o método de subtrações sucessivas, revelando os processos de relaxação presentes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra uma série de espectros de relaxação mecânica como função da temperatura, para as amostras de Nb nas quatro primeiras condições, ou seja, como recebida (amostra Nb#1), com o primeiro (amostra Nb#2) e segundo tratamento térmico (amostra Nb#3) e primeira nitrogenação (amostra Nb#4), para uma frequência de oscilação do sistema de aproximadamente 4,0 Hz. Pode-se observar nestas medidas, aparentemente dois processos de relaxação anelástica, o primeiro e mais intenso, entre a matriz metálica e o soluto intersticial oxigênio (Nb-O) para uma temperatura próxima de 439 K e o segundo, entre a matriz metálica e o soluto intersticial nitrogênio (Nb-N) para uma temperatura próxima de 579 K. Pode-se observar ainda, que houve um aumento na intensidade dos picos, após o primeiro e segundo tratamento térmico, o qual é atribuído à difusão dos átomos aprisionados nos contornos dos grãos para dentro do

grão durante o processo de tratamento térmico [14]. O espectro com a primeira nitrogenação apresenta além do aumento das intensidades dos picos, um alargamento dos mesmos, o que pode ser atribuído ao surgimento de novos processos de interação entre a matriz metálica e pares dos solutos intersticiais oxigênio e nitrogênio. O aumento na intensidade e alargamento do pico de interação Nb-O foi atribuído ainda a átomos de oxigênio presentes nas regiões inter-grãos e que se difundem intra-granularmente. Já o aumento na intensidade e alargamento do pico de interação Nb-N é atribuído ao aumento da concentração de átomos de nitrogênio em solução sólida na amostra durante o processo de nitrogenação.

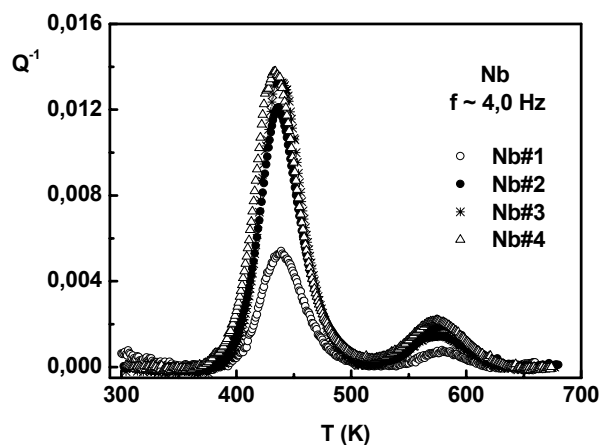


Figura 1 - Espectros de relaxação anelástica como função da temperatura para as amostras de nióbio.

A Fig. 2 mostra os espectros de relaxação mecânica como uma função da temperatura, para a amostra de Nb medida após os tratamentos de nitrogenação (amostras Nb#4 a Nb#8), com frequência de oscilação do sistema em torno de 3,0 Hz. Pode-se observar um pequeno aumento na intensidade do pico de interação Nb-N após a segunda e terceira nitrogenação, ao contrário da quarta e quinta nitrogenação onde o aumento na intensidade é mais expressivo. Esse pequeno aumento na concentração de átomos de nitrogênio em solução sólida introduzido na amostra pode ser atribuído à presença de uma fina camada de óxidos na superfície da amostra durante a segunda e terceira nitrogenação, observada em micrografia mostrada na Fig. 3 e confirmada pelas análises de EDS realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da UFSCar/UNESP (não mostradas aqui). Essa camada de óxido formada na superfície das amostras produziu um acréscimo na barreira de potencial, dificultando a difusão dos átomos de nitrogênio em solução sólida na amostra [11].

O aumento na concentração de átomos de nitrogênio introduzidos na amostra na quarta e quinta nitrogenação foi mais expressivo devido a dois fatores importantes, o primeiro, a retirada da fina camada de óxido da amostra através de uma decapagem química e o segundo e mais

importante foi o aumento do tempo de nitrogenação. O aumento na intensidade e alargamento do pico de interação com oxigênio pode ser atribuído ainda a átomos de oxigênio presentes nas regiões inter-grãos e que se difundem intra granularmente.

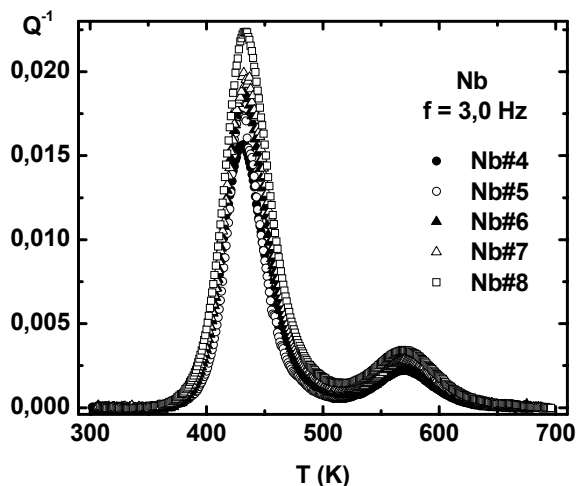


Figura 2 - Espectros de relaxação anelástica como função da temperatura, para as amostras de nióbio após os tratamentos de nitrogenação.

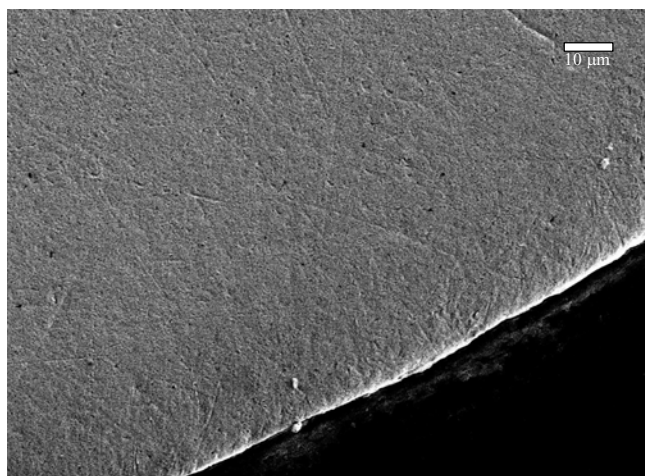


Figura 3 – Micrografia realizada na amostra de Nb após a segunda nitrogenação, mostrando a formação de uma fina camada de óxido na superfície.

Os espectros apresentados nas Figs. 1 e 2 foram decompostos em picos elementares de Debye, representando os processos de relaxação presentes, utilizando o método das subtrações sucessivas. A partir desta decomposição foi possível determinar os parâmetros de relaxação para cada tipo de interação matriz-intersticial, isto é, a temperatura na qual o processo de relaxação ocorre (T_p); a intensidade do processo de relaxação (Q^{-1}), relacionada com a concentração do elemento intersticial; sua entalpia de ativação (E) e o tempo fundamental de relaxação (τ_0). A Tabela 1 mostra os resultados obtidos por esta decomposição, além de

apresentar uma comparação com dados obtidos da literatura [14-17]. Os resultados mostrados na Tabela 1 mostraram grande coerência entre os valores obtidos neste trabalho e os dados da literatura.

Como ilustração, são apresentadas as decomposições para três curvas, os espectros anelásticos obtidos para as amostras Nb#3 (Fig. 4), Nb#4 (Fig. 5) e Nb#8 (Fig. 6). Nos espectros obtidos para as amostras Nb#1 a Nb#3, foram identificados processos de relaxação termicamente ativados, associados à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio e nitrogênio em torno de átomos de nióbio da matriz metálica, os bem conhecidos picos de Snoek, processos Nb-O e Nb-N.

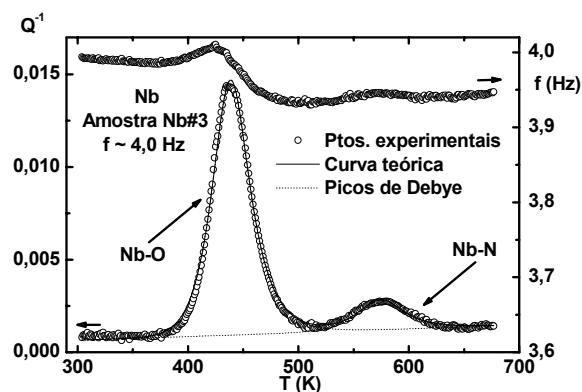


Figura 4 - Decomposição do espectro de relaxação para a amostra Nb#3.

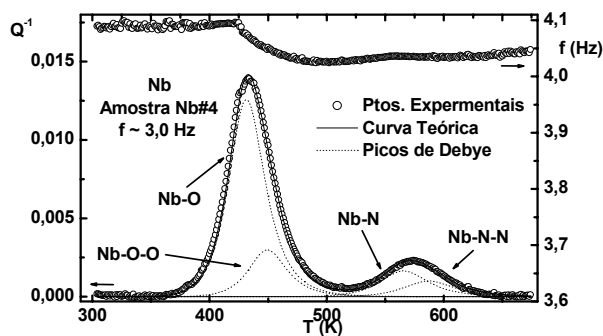


Figura 5 - Decomposição do espectro de relaxação para a amostra Nb#4.

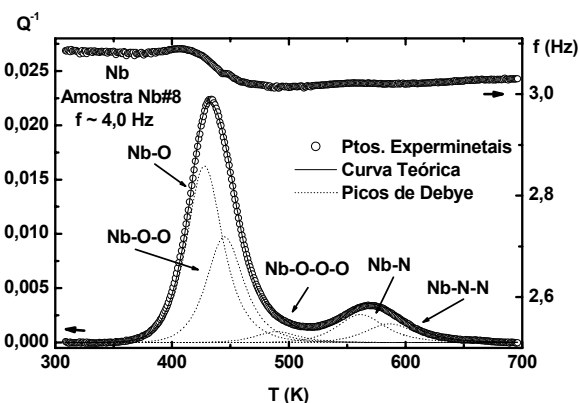


Figura 6 - Decomposição do espectro de relaxação para a amostra Nb#8.

A partir da primeira nitrogenação, os picos apresentaram um alargamento, que foi atribuído ao surgimento de dois novos processos de interação entre a matriz metálica e os solutos intersticiais oxigênio e nitrogênio, os processos de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de pares de átomos de oxigênio em torno de átomos de nióbio da matriz metálica (processo Nb-O-O) e pares de átomos de nitrogênio em torno de átomos de nióbio da matriz metálica (processo Nb-N-N). O espectro de atrito interno medido após a quinta nitrogenação se diferencia dos demais, surgindo um novo processo de interação entre a matriz metálica e o soluto intersticial oxigênio, o processo de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de trios de átomos de oxigênio em torno de átomos de nióbio da matriz metálica (processo Nb-O-O-O).

Tabela 1 - Parâmetros de relaxação anelástica da amostra Nb para uma frequência de oscilação do sistema de 4,0 Hz.

Condição da Amostra/Refs.	Interação	$Q^{-1} \times 10^3$	T_F [K]	E [eV]	$\tau_0 \times 10^{-18}$ [s]
Recebida	Nb-O	5,4±0,2	439±3	1,15±0,06	2,5±0,1
	Nb-N	0,65±0,03	579±3	1,52±0,08	2,3±0,1
1ª T. Térmico	Nb-O	12,01±0,02	438±3	1,15±0,05	2,2±0,1
	Nb-N	1,91±0,01	578±3	1,52±0,07	2,3±0,1
2ª T. Térmico	Nb-O	13,7±0,7	438±3	1,15±0,05	2,3±0,1
	Nb-N	1,62±0,08	574±3	1,52±0,07	1,8±0,1
1ª Nitrogenação	Nb-O	12,6±0,6	431±3	1,15±0,05	1,4±0,1
	Nb-O-O	3,0±0,1	449±3	1,21±0,06	1,0±0,1
	Nb-N	1,6±0,1	565±3	1,52±0,07	1,1±0,1
	Nb-N-N	1,0±0,1	587±3	1,58±0,08	1,1±0,1
2ª Nitrogenação	Nb-O	14,4±0,7	430±3	1,15±0,05	1,3±0,1
	Nb-O-O	4,3±0,2	442±3	1,21±0,06	1,0±0,1
	Nb-N	1,66±0,08	564±3	1,52±0,07	1,0±0,1
	Nb-N-N	1,23±0,06	587±3	1,58±0,08	1,1±0,1
3ª Nitrogenação	Nb-O	16,5±0,8	431±3	1,15±0,05	1,4±0,1
	Nb-O-O	4,5±0,2	449±3	1,21±0,06	1,04±0,05
	Nb-N	2,07±0,1	567±3	1,52±0,07	1,2±0,1
	Nb-N-N	1,01±0,05	586±3	1,58±0,08	1,03±0,05
4ª Nitrogenação	Nb-O	16,0±0,8	432±3	1,15±0,05	1,5±0,1
	Nb-O-O	7,5±0,3	450±3	1,21±0,06	1,1±0,1
	Nb-N	1,71±0,08	568±3	1,52±0,07	1,3±0,1
	Nb-N-N	1,10±0,05	587±3	1,58±0,08	1,1±0,1
5ª Nitrogenação	Nb-O	16,22±0,8	432±3	1,15±0,05	1,5±0,1
	Nb-O-O	10,69±0,5	449±3	1,21±0,06	1,05±0,05
	Nb-O-O-O	0,92±0,05	492±3	1,27±0,06	3,96±0,2
	Nb-N	1,9±0,1	569±3	1,52±0,07	1,40±0,07
	Nb-N-N	1,23±0,06	595±3	1,58±0,08	1,67±0,08
[14]	Nb-O		430	1,15	-
[15]			424	1,12±0,03	3-15
[16]			-	1,11	7,6
[17]			425	1,16	-
[14]	Nb-O-O		443	1,21	-
[14]	Nb-O-O-O		473	1,27	-
[14]	Nb-N		570	1,52	-
[16]			-	1,53	0,3
[14]	Nb-N-N		578	1,58	-

Pode ser observado que as intensidades dos picos de relaxação anelástica mostraram coerência com as condições às quais a amostra de nióbio foi submetida, confirmando que o método de nitrogenação foi bem sucedido, garantindo assim a introdução de átomos de nitrogênio em solução sólida intersticial no metal Nb. O aumento no tempo de relaxação está diretamente relacionado com o aumento de defeitos introduzidos no nióbio quando submetido às diferentes condições experimentais.

Diferente das previsões teóricas [18], as condições pré-determinadas em cada processo de nitrogenação foram bem sucedidas, provando a possibilidade de introdução do nitrogênio em solução sólida no nióbio sob uma temperatura de 1370K e pressão parcial na ordem de $2,5 \times 10^{-4}$ Torr.

A variação nas intensidades dos picos de atrito interno após cada tratamento térmico foi atribuída à difusão de átomos de oxigênio aprisionados nos contornos de grãos para dentro do grão, que fica bem caracterizado após o segundo tratamento térmico onde a variação na concentração se torna pequena comparada com o primeiro tratamento térmico. Isto evidencia que os defeitos puntiformes estão bem distribuídos na amostra, mostrando que o sistema atingiu seu novo estado de equilíbrio após o aumento da temperatura, aliviando as tensões internas como resultado de uma recuperação micro-estrutural da amostra, revelado pela minimização do “background” dos espectros anelásticos.

4. CONCLUSÕES

Foram realizadas medidas de espectroscopia mecânica em amostras de nióbio da maneira como foram preparadas, após recozimentos em vácuo e após cinco tratamentos térmicos em atmosfera de nitrogênio, utilizando um pêndulo de torção.

Os espectros de relaxações obtidos foram analisados em termos de picos de Debye constituintes usando o modelo de agrupamento. Foram identificados picos que foram atribuídos à processos de relaxação devido a reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio e nitrogênio em torno de átomos de nióbio da matriz metálica, processos Nb-O e Nb-N; reorientação induzida por tensão de pares de átomos de oxigênio e nitrogênio em torno de átomos de nióbio da matriz metálica, processos Nb-O-O e Nb-N-N e reorientação induzida por tensão de trios de átomos de oxigênio em torno de átomos de nióbio da matriz metálica, processo Nb-O-O-O.

A grande contribuição deste trabalho foi poder introduzir nitrogênio em solução sólida em nióbio sob uma temperatura de 1370K e pressão parcial na ordem de $2,5 \times 10^{-4}$ Torr, contrariando diversas informações apresentadas na literatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP, FUNDUNESP e UEMS, pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- BRASIL, Ministério de Minas e Energia - *Anuário Mineral Brasileiro*, Brasília, 2001.
- SNOEK, J.L., *Physica* 8 (1941) 711.
- NOWICK, A.S.; BERRY, B.S., *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York (1972).
- POWERS, R.W.; DOYLE, M.V., *Journal of Applied Physics* 30 (1959) 514.
- GIBALLA, R.; WERT, C., *Acta Metallurgica* 14 (1966) 1905
- AHMAD, M.S.; SZKOPIAK, Z.C., *Journal of Materials Science* 7 (1972) 701.
- WELLER, M.; ZHANG, J.X.; LI, G.Y.; KÊ, T.S.; DIEHL, J., *Acta Metallurgica* 29 (1981) 1051.

8. WELLER, M.; DIEHL, J.; HÖRZ, G.; MANN, R.; SCHULZE, K., *Journal de Physique* 43 (1985) C10-47.
9. WELLER, M.; HANCECZOK, G.; DIEHL, J., *Physica Status Solidi B* 172 (1992) 145.
10. ZENER, C., *Elasticity and anelasticity of metals*, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
11. FAST, J.D., *Gases in Metals*, Philips Technical Library, 1976.
12. SZKOPIAK, Z.C., *Journal de Physique* 32 (1971) C2-1.
13. GRANDINI, C.R., *Revista Brasileira de Aplicações e Vácuo* 21 (2002) 13.
14. AHMAD, M.S.; SZKOPIAK, C.Z., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 31 (1970) 1799.
15. INDRAWIRAWAN, H.; BRASCHE, L.J.H.; OWEN, C.V.; REHBEIN, D.K.; CARLON, O.N.; PETERSON, D.T.; BUCK, O., *J. Phys. Chem. Solids* 48 (1987) 535..
16. WELLER, M.; LI, G.Y.; ZHANG, J.X.; KÊ, T.S.; DIEHL, J., *Acta Metallurgica* 29 (1981) 1047.
17. HANECZOCK, G.; WELLER, M., *Journal of the Less-Common Metals* 159 (1990) 269.
18. FROMM, E.; HÖRZ, G., *International Metals Review* 5-6 (1990) 269.