

ESTUDO DE LIGAS Nb-Zr POR MEIO DE ATRITO INTERNO

KEIKO MARIA YIDA
 LUIS FILIPE CARVALHO PEDROSO DE LIMA
 Departamento de Metalurgia Nuclear, IPEN-CNEN/SP

RESUMO

Foram fabricadas ligas de Nb-Zr fundindo-se estes metais num forno de indução sob pressão de $1,33 \times 10^{-3}$ Pa. Constatou-se que, devido às condições experimentais, houve perda de cerca de 40% em peso de Zircônio, para a liga que se pretendia (Nb-1% Zr).

A utilização de diversas técnicas evidenciou as dificuldades que se apresentam na determinação do teor de impurezas nestas ligas. A técnica de atrito interno indicou uma média de 0,01% de Oxigênio em solução sólida.

Amostras deformadas à temperatura ambiente apresentaram no espectro de atrito interno a baixa frequência, um pico a -80°C , dependente da amplitude de deformação da medida.

INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é obter as condições que permitam estudar a interação entre as deslocações (discordâncias) e a rede cristalina em Nióbio contendo aproximadamente 1% em peso de Zr, por meio da técnica de atrito interno. No caso do Nióbio puro, esta interação se traduz na existência de dois picos de relaxação, um a baixa temperatura (deslocações a 71° com as direções compactas, isto é, $\langle 111 \rangle$, portanto com forte caráter em cunha) [1] e, outro próximo à temperatura ambiente (deslocações em hélice) [2]. A diferença em temperatura entre estes picos se deve ao fato de a mobilidade das primeiras ser bem maior do que a das deslocções em hélice [3], sendo estas, portanto, as responsáveis pela deformação a baixa temperatura. Este fato é de fundamental importância quando se estuda a estabilidade da rede de deslocções e explica porque, ao se deformar estes materiais abaixo de uma certa temperatura, a rede resultante apresenta uma densidade importante de deslocções em hélice [4].

A existência de impurezas intersticiais, dependendo da sua concentração, impede a observação destes picos, mas dá origem a outros [5]. Estes picos fornecem, portanto, indicações finas da pureza deste metal e, podem ser utilizados para este fim. No caso de Nióbio de alta pureza são suficientes alguns ppm at de Hidrogênio para que um desses picos seja observado [1].

A introdução de Zircônio na rede do Nióbio provoca um endurecimento [6] e uma consequente elevação no limite de escoamento. Esta variação, decorrente da influência destes átomos solutos na interação das deslocções com a rede cristalina, só pode ser estudada se obtivermos as condições para a observação deste fenômeno.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Obtenção das Amostras. As ligas de Nb-Zr foram obtidas pela fusão de Nióbio nacional produzido na Divisão de Materiais Refratários (DMAR) da Fundação de Tecnologia Industrial (FTI) do Ministério da Indústria e Comércio, por aluminotermia de Nb_2O_5 e refinado em forno de fusão por feixe eletrônico e de Zircônio 99,9 fornecido pela Goodfellows Metals (GB). O Nióbio após a terceira refusão apresentou como teor de intersticiais em ppm peso (H-4, O-70, C-18 e N-20). Estas amostras, em forma cilíndrica com diâmetro de 3 mm, foram pesadas de maneira a se ter uma porcentagem peso de Zircônio de 1% na liga. O forno de indução permite uma varredura da bobina indutora ao longo do eixo das amostras, fundindo-as localmente, num vácuo de $1,33 \times 10^{-3}$ Pa. Após a fusão, as amostras foram laminadas à temperatura ambiente até uma seção reta de 1 mm^2 e, em seguida, trefiladas para 1 mm de diâmetro. Um tratamento térmico subsequente na mesma instalação a 1300°C serviu para eliminar o efeito da conformação.

Técnica de Atrito Interno. A técnica de atrito interno consiste em se medir a defasagem entre a tensão cíclica aplicada à amostra e a deformação decorrente, assim como a frequência de vibração, no nosso caso ambas em função da temperatura. Esta defasagem decorre da absorção de energia pelos defeitos ao se movimentarem dentro da amostra e a frequência está associada ao seu módulo de elasticidade dinâmico, fornecendo portanto informações importantes sobre o estado microestrutural da mesma.

As medidas de atrito interno e da frequência foram realizadas num pêndulo de torção invertido, à frequência aproximada de 0,65 Hz e num intervalo de temperatura entre -130 e 300°C . A amplitude de deformação máxima na superfície da amostra foi de 2×10^{-5} , sendo que nas experiências em função desta amplitude a sua variação se situou entre este valor e 6×10^{-5} . A velocidade de aquecimento foi de $0,02^{\circ}/\text{s}$.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A fig. 1 mostra o espectro do atrito interno em função da temperatura para a liga Nb-Zr 1, após o tratamento térmico subsequente à conformação. Pode-se notar que, a menos da elevação do atrito interno acima de 200°C , o espectro não apresenta nenhum pico importante. Próximo a esta temperatura existe um pico de intensidade reduzida. Nesta figura estão assinalados, um

intervalo de temperatura perto de -100°C , que denominamos α e três temperaturas, por meio de flechas. Estas indicações colocam em evidência as temperaturas em que certos fenômenos de relaxação acontecem no Nióbio de alta pureza, para a mesma frequência de medida. O intervalo α refere-se à relaxação de Snoek-Küster [5] devida à interação das deslocções com os átomos de Hidrogênio, cuja temperatura depende da concentração desta impureza. As letras O, C e N, referem-se aos picos de Snoek [7] devidos ao Oxigênio, Carbono e Nitrogênio, respectivamente. Na figura 2 está apresentado o espectro da frequência em função da temperatura obtido simultaneamente com o da fig. 1. Este tipo de variação da frequência, não monotônica é típico do Nióbio puro policristalino [8].

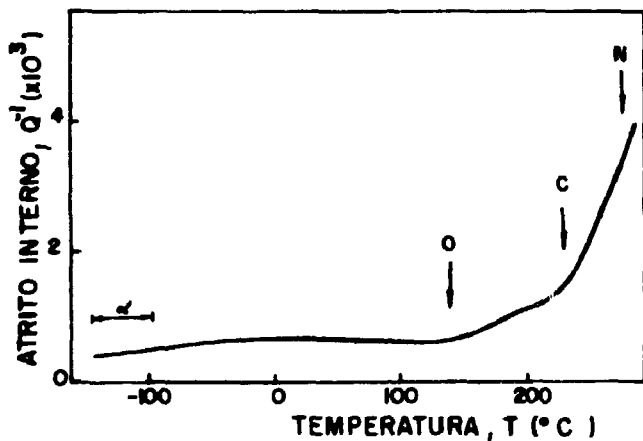


Figura 1. Espectro do atrito interno para a amostra Nb-Zr 1, após o tratamento térmico subsequente à conformação.

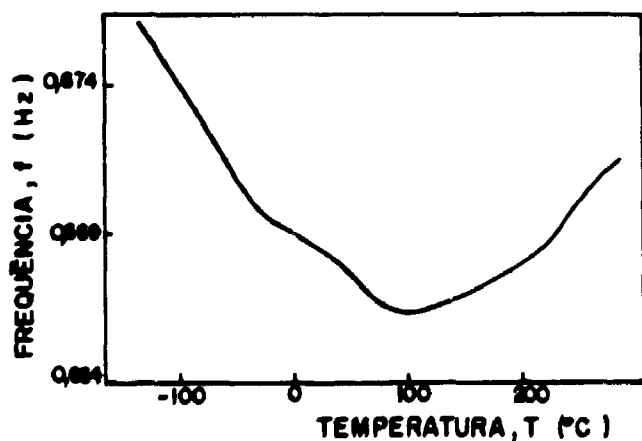


Figura 2. Espectro da frequência obtido simultaneamente ao apresentado na fig. 1.

A fig. 3 mostra dois espectros de atrito interno em função da temperatura para a liga Nb-Zr 2, obtidos após deformação de 3% em tração à temperatura ambiente com velocidade de deformação, $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, curva a, e após recozimento linear a 250°C , curva b. Este recozimento é realizado no decorrer da experiência anterior quando a amostra é aquecida até 250°C com velocidade de $0,02^{\circ}/\text{s}$ e resfriada rapidamente. Os espectros correspondentes da frequência em função da temperatura estão

mostrados na fig. 4. Neste conjunto de curvas, figs. 3 e 4, é importante notar a existência de um pico situado a -80°C e a inversão nos valores da frequência numa temperatura ligeiramente superior à do máximo do referido pico. Aparece também o pico observado a 200°C na amostra Nb-Zr 1.

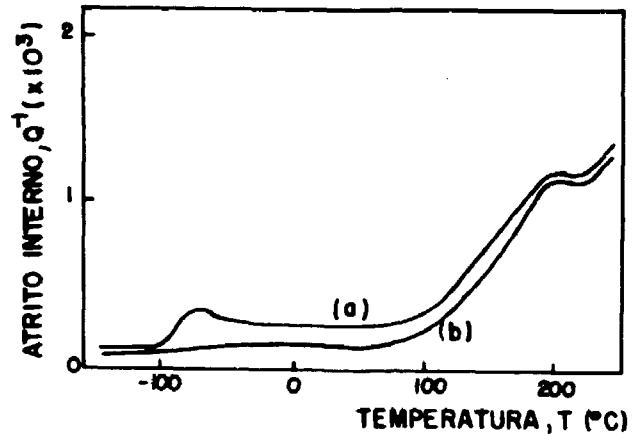


Figura 3. Espectros do atrito interno obtidos com a amostra Nb-Zr 2. a) Após 3% de deformação em tração à temperatura ambiente e, b) após recozimento linear a 250°C .

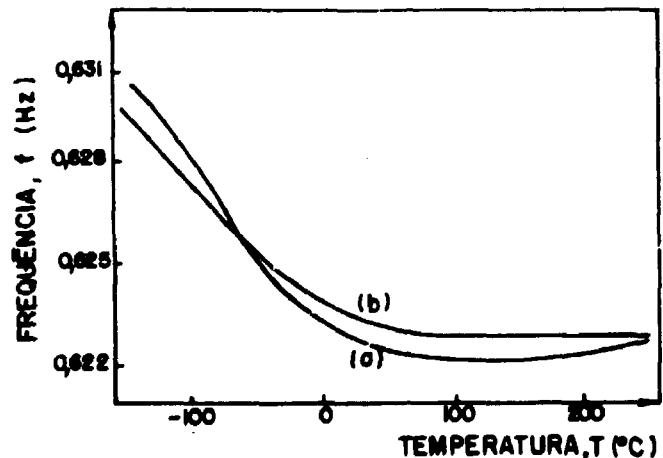


Figura 4. Espectros da frequência obtidos simultaneamente aos apresentados na fig. 3.

Finalmente, nas figs. 5 e 6 estão apresentados os mesmos espectros que nas figs. 3 e 4, realçando o comportamento do pico situado a baixa temperatura, em função da amplitude de deformação da medida. A fig. 5 mostra os espectros de atrito interno em função da temperatura para amplitudes de deformação de 2×10^{-5} , curva a, 4×10^{-5} , curva b e 6×10^{-5} , curva c. Pode-se notar que a influência da amplitude se acentua para amplitudes mais elevadas.

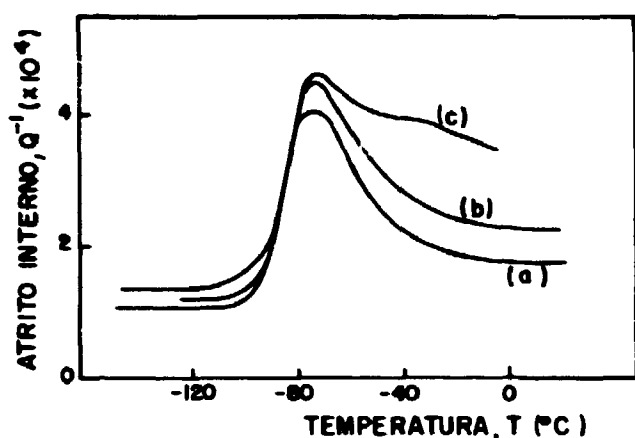


Figura 5. Evolução do espectro de atrito interno em função da amplitude de deformação de medida. a) $\epsilon = 2 \times 10^{-5}$, b) $\epsilon = 4 \times 10^{-5}$ e c) $\epsilon = 6 \times 10^{-5}$.

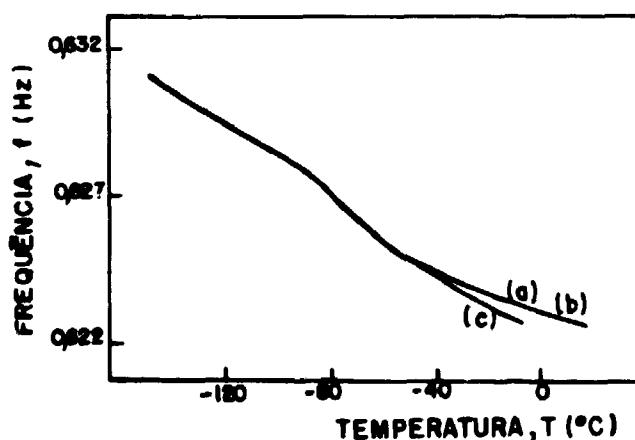


Figura 6. Evolução do espectro da frequência em função da amplitude de deformação de medida. a) $\epsilon = 2 \times 10^{-5}$, b) $\epsilon = 4 \times 10^{-5}$ e c) $\epsilon = 6 \times 10^{-5}$.

DISCUSSÃO

O teor médio de Zr nas amostras obtido por meio da fluorescência de Raios X foi aproximadamente 0,6% em peso. Este dado é importante e é sobre ele que devemos basear-nos para analisar nossos resultados. A primeira constatação é portanto a perda de Zircônio durante a fabricação da amostra, por evaporação. Na fabricação recente de um segundo lote de amostras obtivemos cerca de 1,1% de Zircônio ao aumentar em 50% a massa inicial deste elemento. Infelizmente, esta análise não dá indicação sobre a homogeneidade da distribuição do Zircônio na liga. Medidas de microdureza à temperatura ambiente pareciam ser indicadas já que a literatura fornece valores obtidos para Nióbio em função dos teores de intersticiais, do teor de Zircônio e da quantidade de deformação. No nosso caso, após o tratamento térmico pós-conformação, existe fundamentalmente uma contribuição para os valores de microdureza devido aos 0,6% de Zircônio mais os intersticiais. O valor médio obtido de 170 kg/mm² poderia ser creditado inteiramente às impurezas intersticiais pois a influência do Zircônio, nesta concentração, pode ser mascarada por fatores, tais como, outras impurezas substitucionais,

pré-tratamento térmico, etc [6]. Se admitíssemos que só existe Oxigênio, então a sua concentração seria de aproximadamente 1000 ppm em peso [9]. Uma dificuldade adicional nestas medidas é devida às dimensões das amostras (fio de 1 mm de diâmetro). Fica portanto muito difícil uma análise mais apurada do teor de intersticiais por meio destas medidas. A utilização de um método de análise de gases por extração a quente por gás de arraste, forneceu 10 ppm de Hidrogênio, 200 ppm de Oxigênio e Nitrogênio em quantidade inferior a 10 ppm. Entretanto este método não se presta para a análise de Oxigênio em Nióbio pois este gás à temperatura do teste não é liberado na forma elementar mas sim na forma de óxido (NbO). Finalmente, as medidas de atrito interno podem fornecer uma indicação da quantidade de Oxigênio, Carbono e Nitrogênio, desde que estes elementos estejam dissolvidos na matriz [10]. Na liga Nb-0,9% Zr, até concentrações de Oxigênio de cerca de 1500 ppm este elemento se combina com o Zircônio formando pares Zr-O [11]. Assim, o pico de Snoek devido ao Oxigênio deixa de existir e aparece um outro pico a temperaturas mais elevadas, devido à reorientação do par Zr-O. Este pico aparece a aproximadamente 200°C, fig. 1, e, pela sua altura pudemos calcular a concentração de oxigênio, cerca de 60 ppm. A concentração média de Oxigênio obtida por meio de atrito interno foi de 100 ppm. No que concerne ao Nitrogênio, não foi detectado pico de Snoek e o pico devido ao par Zr-N, que poderia aparecer já que o Zr tem maior atração pelo Nitrogênio que o Nióbio, estaria fora do intervalo de medida [11]. Quanto ao Hidrogênio, que como já foi mencionado só pode ser detectado de forma indireta, pela observação do pico de Snoek-Koster, a conclusão se torna bem mais difícil. Primeiramente, não se sabe qual a influência da adição de Zircônio sobre este pico, embora, pelo endurecimento que esta adição provoca [6] se deva esperar um deslocamento do pico para temperaturas mais elevadas. Na fig. 1 indicamos a região onde este pico deveria aparecer no caso do Nióbio puro e constatamos que ele não aparece na liga deformada 3%, aparecendo um outro pico a temperatura mais elevada, fig. 3. As experiências em função da amplitude de deformação, figs. 5 e 6, mostraram que este fenômeno é dependente da amplitude e que existe um possível desancoramento das deslocações evidenciado na curva c da fig. 6, pela diminuição da frequência em relação às curvas a e b, para temperaturas superiores a -40°C. O valor da concentração de Hidrogênio fornecido pela análise de gases viabiliza esta hipótese, embora seja difícil dizer como este elemento se apresenta na rede. O recozimento linear a 250°C elimina este processo, fig. 5, curva b. Para explicar este fato pode-se citar o bloqueamento das deslocações pela migração dos átomos de Oxigênio ou a modificação do Hidrogênio deixando de interagir com as deslocações, já que não se espera uma eliminação de deslocações. Isto significa que a observação da interação entre as deslocações e a rede sob a influência do Zircônio será possível se tivermos concentrações de impurezas próximas às que obtivemos nestas ligas.

CONCLUSÃO

As medidas efetuadas por meio da técnica de atrito interno, nas ligas de Nb-Zr fabricadas, mostraram que o processo utilizado permitiu a obtenção de amostras adequadas para o presente estudo. Entretanto, é necessário que se utilize a técnica de difratometria de Raios-X para verificar a homogeneidade do Zircônio na matriz do Nióbio, pois só assim teremos uma indicação mais precisa da concentração de impurezas na liga, e uma interação uniforme do Zircônio com as deslocações.

O processo de relaxação observado a baixa temperatura, em amostras deformadas, poderá fornecer as indicações necessárias para o estabelecimento de uma rede de deslocações estável, por meio de um estudo da evolução dos espectros de atrito interno e da frequência, em função de tratamentos termomecânicos convenientes.

REFERÊNCIAS

- [1] Maul, M. and Schultz, H., "Hydrogen - dislocation interactions and intrinsic dislocation relaxation in Niobium", J. Physique, vol. 42, C-5, 1981, pp. 73-78.
- [2] Lima, L.F.C.P. and Benoit, W., "Internal friction study of dislocation mobility in deformed Niobium", phys. stat. sol. (a), vol. 57, 1981, pp. 565-572.
- [3] Escaig, B., "The splitting of Bordoni peak into edge and screw components in B.C.C. structure", Scripta Metall., vol. 5, 1971, pp. 199-206.
- [4] Taylor, G. and Christian, J.W., "Experiments on the deformation of Niobium single crystals. II. Electron Microscope study of dislocation Structures", Phil. Mag., vol. 15, 1967, pp. 893-929.
- [5] Schoeck, G., "Fricción interna debido a la interacción entre dislocaciones y átomos solutos", Acta Metall., vol. 11, 1963, pp. 1-6.
- [6] Prokoshkin, D.A. and Vasil'eva, E.V., "Alloys of Niobium", Ed. Molly Gleiser, Jerusalem 1965, pp. 222.
- [7] Snoek, J.L., "Effect of small quantities of Carbon and Nitrogen on the elastic and plastic properties of Iron", Physica, vol. 8, 1941, pp. 711-733.
- [8] Lima, L.F.C.P., "Etude de la mobilité intrinsèque des dislocations dans le Niobium de haute pureté", Tese de Doutorado, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suíça, Julho 1981.
- [9] Fromm, E. and Gebhardt, E., "Gase und Kohlensloff in Metallen" Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1976, pp. 479.
- [10] Powers, R.W. and Doyle, M.V., "Diffusion of Interstitial Solutes in the Group V Transition Metals", J. of Appl. Phys., vol. 4, 1959, pp. 514-524.
- [11] Bunn, P.M., Cummings, D.G. and Leavenworth, Jr. H.W., "The Effect of Zirconium on Internal Friction in Columbium", J. of Appl. Phys., vol. 33, 1962, pp. 3009-3013.