Estudo da relaxação de Snoek em nióbio contendo oxigênio em solução sólida

C. R. Grandini, R. M. F. Scalvi e A. R. G. Oliveira
Departamento de Física, Faculdade de Ciências, UNESP
Caixa Postal 473, 17.033-360, Bauru, SP, Brasil

O. Florêncio, H. Tejima e J. A. R. Jordão
Departamento de Física, UFSCar
Caixa Postal 676, 13.565-906, Saõ Carlos, SP, Brasil

Recebido em 7 de março, 1996

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. Este trabalho apresenta o estudo do comportamento anelástico de amostras de nióbio monocristalino puras e contendo oxigênio dissolvido em solução sólida na matriz metálica. As amostras utilizadas são monocristais de nióbio, produzidas através de fusão por feixe de elétrons. As medidas de atrito interno foram efetuadas utilizando um pêndulo de torção invertido operando com freqüência em torno de 1.0 Hz, num intervalo de temperatura compreendido entre 350 e 550 K, com taxa de aquecimento em torno de 1.0 K min. Os resultados mostram o espectro "limpo", sem a presença de estruturas de relaxação no caso da amostra não possuir elementos intersticiais dissolvidos na matriz, e a presença de uma estrutura de relaxação que foi associada a um pico de Debye no caso da amostra possuir elementos intersticiais dissolvidos na matriz metálica. Foi identificado um processo de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de um átomo de oxigênio em torno de um átomo de nióbio da matriz metálica (processo Nb-O).

Interstitial impurity atoms present in metals cause significant alterations in anelastic behaviour which is shown in the form of peaks in the spectrum of internal friction with temperature also known as the Snoek relaxation. This work presents a study of the anelastic behaviour of samples of the niobium pure and containing oxygen dissolved in solid solution in the metallic matrix. The samples utilized are the single crystal of niobium produced by the electron beam fusion. The internal friction measurements was done by utilizing an inverted torsion pendulum operating with frequency about 1.0 Hz, for the temperature range between 350 to 550 K with the heating rate of 1.0 K/min. The observed results showed a fine spectrum without relaxation structures, in the case of the sample which did not contain interstitial atoms dissolved in the metallic matrix. For the samples containing interstitial elements dissolved in the metallic matrix, we found the presence of a relaxation structure associated with a Debye peak. We also identified a relaxation process due to stress induced ordering of oxygen atoms around the niobium atoms of the metallic matrix (Nb-O process).

I. Introdução

O interesse no estudo de relaxações mecânicas de átomos intersticiais como C, N e O, presentes em metais com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, começou com a descoberta de um pós-efeito elástico em ferro contendo carbono, por Richter[1] em 1938, mas foi Snoek[2] quem estabeleceu a natureza elástica do efeito e postulou que estes átomos reorientam-se sob a ação de uma tensão externa aplicada. Esta reorientação dá origem a um pico no espectro de atrito interno como função da temperatura, chamado Pico de Snoek.

Desde então, vários trabalhos foram feitos para se compreender fisicamente este processo em vários tipos de metais, tais como Tântalo, Nióbio e Vanádio[3−9]. Para a compreensão de todos os fundamentos teóricos envolvendo relaxações anelásticas, os trabalhos de Zener[10] e Nowick[11−13] são de fundamental importância.

Este trabalho mostra o estudo compreensivo da relaxação de Snoek efetuado em amostras monocristalinas de nióbio, com e sem a presença de oxigênio em solução sólida, através de medidas de atrito interno como função da temperatura. Os resultados mostram um espectro limpo no caso da amostra não conter oxigênio e uma estrutura de relaxação devido a reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de nióbio da matriz metálica, no caso da amostra conter oxigênio. Esta estrutura de relaxação foi analisada em termos de um pico de Debye.

II. Parte Experimental

As amostras de nióbio monocristalino foram produzidas através de fusão por feixe de elétrons na Oxford University (Oxford, UK) (amostra Nb #1) e na Rice University (Houston, TX., USA) (amostra Nb #2). A primeira destas amostras (amostra Nb #1), não contém intersticiais, enquanto a segunda (amostra Nb #2) contém oxigênio dissolvido intersticialmente em solução sólida na matriz metálica.

Existem diversas técnicas e métodos para se obter dados de atrito interno, adequadas para cada tipo de imperfeição. Por exemplo, utiliza-se alta freqüência (Técnica do Pulso-Eco Ultra-sônico) para se obter informações a respeito,de linhas de discordância ou defeitos pontuais[14] e baixa freqüência (Técnica do Pêndulo de Torção), para investigar elementos intersticiais pesados[15]. O princípio de medida do atrito interno é muito simples: a amostra é colocada a vibrar em seu modo fundamental (vibrações livres ou forçadas), que causa a dissipação de energia sob a forma de calor, devido à existência de atrito interno. Essa dissipação de energia pode ser medida direta ou indiretamente. No caso do Pêndulo de Torção, esta dissipação de energia por ciclo é medida através do decremento logarítmico da amplitude das oscilações livres do pêndulo de torção, que é, a menos de uma constante, o próprio atrito interno da amostra.

Os espectros de atrito interno como função da temperatura foram obtidos em um Pêndulo de Torção invertido do tipo Kê [16] com freqüência de oscilação em torno de 1.0 Hz na faixa de temperatura compreendida entre 350 e 550 K. As medidas foram efetuadas utilizando-se taxa de aquecimento de 1.0 K/min e vácuo da ordem de 10^{-6} Torr. Os dados relativos ao amortecimento da amplitude de oscilação são coletados automaticamente, utilizando-se um feixe de Laser refletido por um espelho colocado sobre o eixo do pêndulo e atingindo dois fototransistores conectados a um microcomputador. Deste modo é possível a obtenção de dados a cada 0.5 grau de variação da temperatura. Neste trabalho, os dados foram obtidos a cada um grau de variação da temperatura.

As curvas de atrito interno foram associadas a um único processo de relaxação, representado por um pico de Debye, analisadas pelo método de subtrações sucessivas[17] e as intensidades de relaxação foram associadas ao teor do soluto intersticial em solução sólida[9].

III. Resultados Experimentais e Discussão

A Figura 1 mostra o espectro do atrito interno como função da temperatura, medido com freqüência de 1.5 Hz, para a amostra que não contem intersticiais (amostra Nb #1). Podemos observar que o espectro de relaxação se apresenta limpo, sem a presença de qualquer estrutura de relaxação.

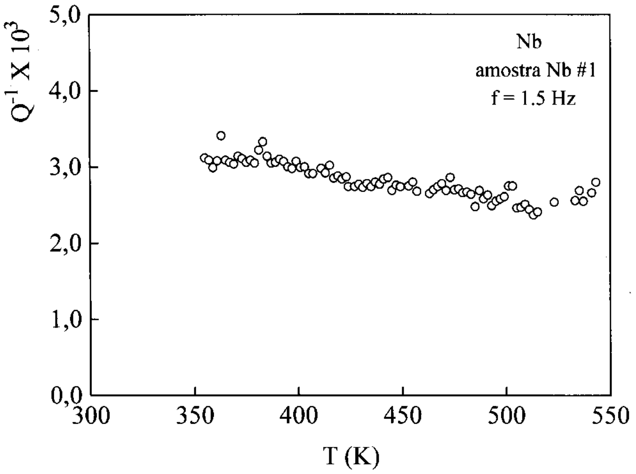

Figura 1 - Atrito interno como função da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino sem a presença de oxigênio, medida com freqüência de 1.5 Hz.

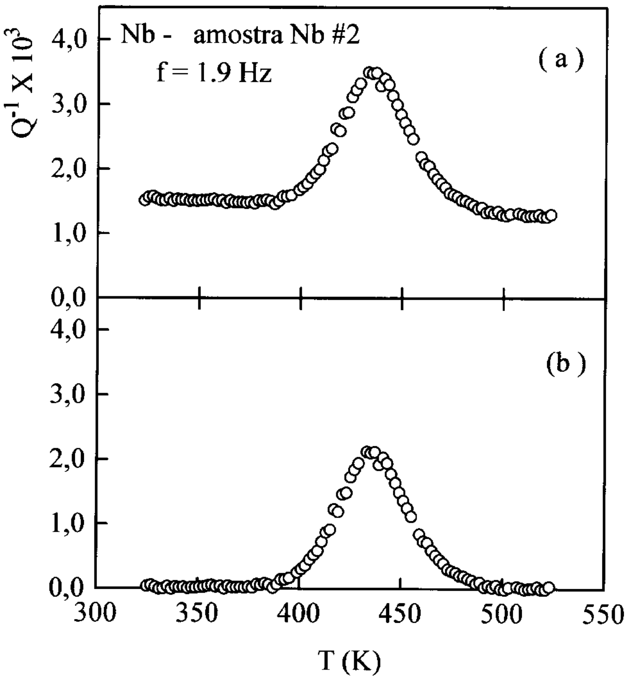

Figura 2 - Atrito interno como função da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino contendo oxigênio dissolvido em solução sólida, medida com freqüência de 1.9 Hz, mostrando o espectro bruto (a) e espectro com o "background" extraído (b).

Um espectro típico de atrito interno como função da temperatura para o caso de uma amostra que contém intersticiais em solução sólida é mostrado na parte (a) da figura 2. Podemos observar claramente a presença de uma estrutura de relaxação (pico) localizada em torno de 435 K. Esta estrutura de relaxação é atribuída à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio, localizados intersticialmente em posições octaedrais da rede em torno de átomos de nióbio da matriz metálica. A parte (b) da figura 2 mostra o mesmo espectro, agora com o "background" extraído. Este espectro foi medido com freqüência de 1.9 Hz.

Para verificar a veracidade desta afirmação, vamos analisar o espectro de atrito interno por intermédio de dois procedimentos. Primeiramente, vamos adotar o procedimento usado por Weller et al. [18]. Admitindo que a relaxação anelástica representada pelo pico no espectro de atrito interno é governada por um único processo de relaxação, a equação básica para o atrito interno é dada por[19]:

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

onde: Δ é a intensidade da relaxação, τ é o tempo de relaxação e $\omega = 2\pi f$, f é a freqüência de oscilação do pêndulo.

Resolvendo a equação (1) para τ, obtemos:

$$\tau = \frac{1}{\omega}\left[\frac{\Delta}{2Q^{-1}} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2Q^{-1}}\right)^2 - 1}\right] \tag{2}$$

De acordo com [18], Δ pode ser escrito como:

$$\Delta = \frac{2Q_p^{-1}T_p}{T} \tag{3}$$

onde Q_p^{-1} e T_p são o atrito interno e a temperatura do pico de Snoek, respectivamente.

Então:

$$\tau = \frac{1}{\omega}\left[\frac{Q_p^{-1}T_p}{Q^{-1}T} \pm \sqrt{\left(\frac{Q_p^{-1}T_p}{Q^{-1}T}\right)^2 - 1}\right] \tag{4}$$

Assim, o atrito interno e a freqüência 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 freqüência de reorientação, τ_0, do processo de relaxação, através da Lei de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT) \tag{5}$$

A figura 3 mostra os espectros de atrito interno em função da temperatura para a amostra Nb #2, medidos com freqüência de 0.9, 1.9 e 3.5 Hz, respectivamente. Portanto, plotando o logaritmo de τ como função do inverso da temperatura a partir dos dados apresentados na figura 3, foi obtida uma linha reta, como é apresentado na figura 4. A energia de ativação obtida através deste procedimento é apresentada na Tabela 1.

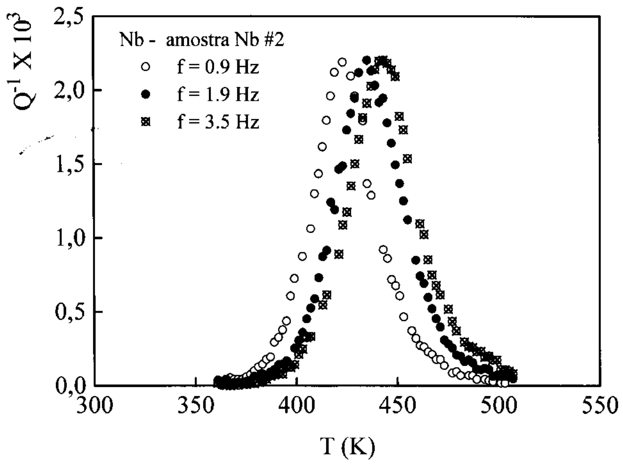

Figura 3 - Atrito interno como função da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino contendo oxigênio dissolvido em solução sólida, medida com freqüência de 0.9 Hz (o), 1.9 Hz (•) e 3.5 Hz (⊕).

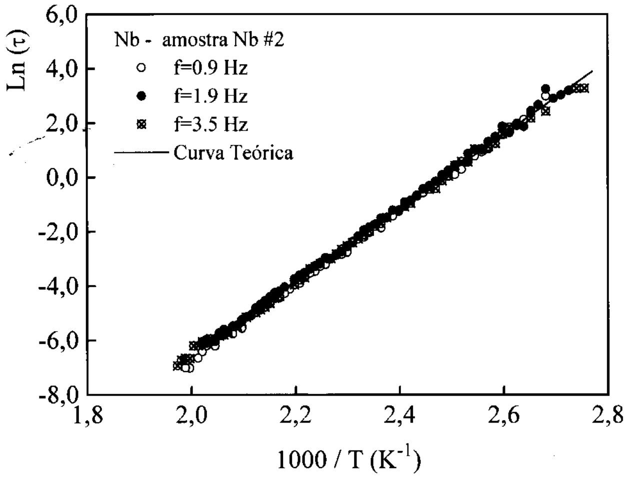

Figura 4 - Logaritmo do tempo de relaxação como função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino contendo oxigênio dissolvido em solução sólida, para a freqüência de 0.9 Hz (o), 1.9 Hz (•) e 3.5 Hz (⊕). A Lei de Arrhenius é representada pela linha cheia.

Na Tabela 1 são mostrados os mesmos parâmetros deste processo de relaxação obtidos por intermédio de outros métodos experimentais. Podemos observar que há uma boa concordância entre o resultado obtido neste trabalho e os apresentados pela literatura.

As figuras 5 a 7 apresentam os espectros de atrito interno com o "background" extraído, plotados como função do inverso da temperatura. A curva teórica representa um pico de Debye, que pode ser obtido através de uma combinação entre a equação (1) e a Lei de Arrhenius (5), isto é [12]:

$$Q^{-1} = Q_p^{-1}\ sech \left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T} \right) \right] \qquad (6)$$

Os parâmetros da relaxação mecânica para o processo Nb-O, obtidos através deste procedimento, são apresentados na Tabela 1 também.

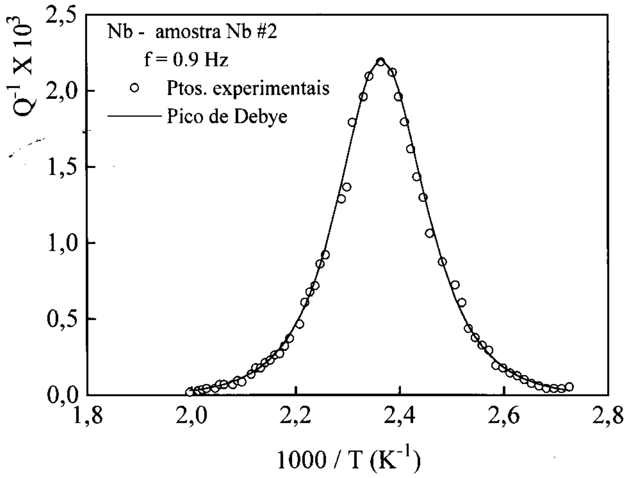

Figura 5 - Atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino contendo oxigênio dissolvido em solução sólida, medida com freqüência de 0.9 Hz. O pico de Debye é representado pela linha cheia.

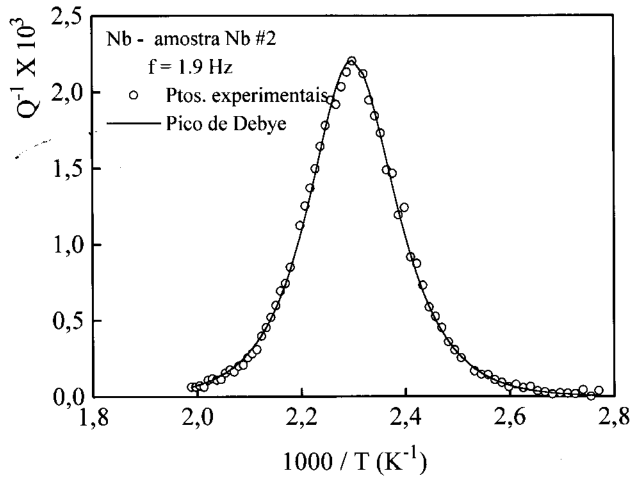

Figura 6 - Atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino contendo oxigênio dissolvido em solução sólida, medida com freqüência de 1.9 Hz. O pico de Debye é representado pela linha cheia.

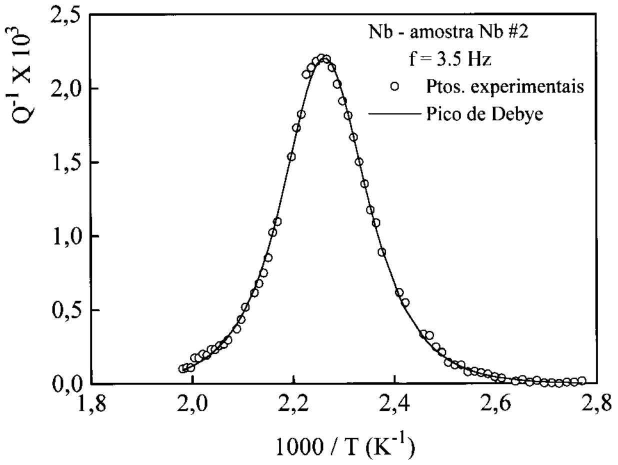

Figura 7 - Atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino contendo oxigênio dissolvido em solução sólida, medida com freqüência de 3.5 Hz. O pico de Debye é representado pela linha cheia.

Tabela 1. Parâmetros de Relaxação para o sistema Nb-O.

Freqüência (Hz)	Temperatura (K)	Energia de Ativação (eV)	Ref.
		1.17	Este (Fig.4)
0.9	423	1.17	Este (Fig.5)
1.9	435	1.17	Este (Fig.6)
3.5	442	1.17	Este (Fig.7)
1.0	429	1.16	[6]
1.0	425	1.15	[18]
1.0	429	1.17	[3]
1.0	430	1.15	[20]
1.0	427	1.17	[21]
1.0	421	1.14	[22]
1.3	424	1.14	[19]
2.4	440	1.15	[8]

Fazendo uma análise crítica da tabela 1, pode-se concluir que os resultados obtidos neste trabalho estão em excelente concordância com os resultados apresentados na literatura e que o processo de relaxação em questão é realmente devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de nióbio.

Através da altura dos picos de Debye constituintes, foi estimada a concentração de oxigênio na amostra, utilizando a Teoria do Dipolo Elástico, desenvolvida por Nowick[11] e o trabalho de Povolo e Lambri[9], resultando em 0.044 % at de oxigênio para a amostra Nb #2.

IV. Conclusões

Foram analisadas, através de medidas de atrito interno em função da temperatura amostras de nióbio: sem a presença de elementos intersticiais e contendo oxigênio em solução sólida dissolvido intersticialmente na matriz metálica.

Os resultados mostraram espectros "limpos", no caso de amostras sem a presença de intersticiais em solução sólida e espectros com a presença de estruturas de relaxação, associadas ao processo de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de nióbio (processo Nb-O), no caso da amostra contendo oxigênio em solução sólida.

Por intermédio de um método de análise computacional dos picos, denominado Método das Subtrações Sucessivas, foi encontrado o valor de 1.17 eV para a energia de ativação da reorientação termicamente ativada (difusão) de oxigênio em nióbio. Este valor está bem próximo daqueles obtidos por outras técnicas de medida de atrito interno e apresentados na literatura, como por exemplo, a técnica de vibrações flexurais (vibration reed), operando com freqüência na faixa de kHz, mostrando ser a técnica do pêndulo de torção bastante útil para o estudo de relaxações mecânicas em materiais.

Através da altura dos picos de Debye, foi estimada a concentração de oxigênio em solução sólida, obtendo-se o valor de 0.044 % at.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos Profs. Drs. Walter José Botta Filho e José Roberto Gonçalves da Silva, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, pela cessão das amostras e ao CNPq, FAPESP e FUNDUNESP pelo suporte financeiro.

Referências

1. G. Richter, Ann. der Phys., **32**, 683 (1938).
2. J. L. Snoek, Physica, **8**, 711 (1941).

3. R. W. Powers and M. V. Doyle, J. Appl. Phys., **30**, 514 (1959).
4. B. S. Berry, Acta Metall., **10**, 271 (1962).
5. C. A. Wert, J. Phys. Chem. Solids, **31**, 1771 (1970).
6. Z. C. Szkopiak, J. Phys. (Paris), **32**, C2-1 (1971).
7. C. A. Wert, J. Appl. Phys., **60**, 1888 (1986).
8. M. Weller; J. X. Zhang; K. Shulze and J. Diehl, J. Phys. (Paris), **48**, C8-341 (1981).
9. F. Povolo and O. A. Lambri - Journal of Alloys and Compounds, **211/212**, 41 (1994).
10. C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, Univ. of Chicago Press, Chicago, 1948.
11. B. S. Berry and A. S. Nowick, *Anelasticity and Internal Friction due to Point Defects in Solids*, in:*Physical Acoustics*, vol. III, part A, Academic Press, New York, 1966.
12. A. S. Nowick and B. S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York, 1972.
13. A. S. Nowick, *Anelasticity: An Introduction*, in: *Physical Acoustics*, vol. XIII, part A, Academic Press, New York, 1977.
14. R. Truel; C. Elbraum and B. B. Chick, *Ultrasonic Methods in Solid State Physics*, Academic Press, New York, 1969.
15. R. de Batist, *Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids*, North-Holland, Amsterdam, 1972.
16. T. S. Kê, Phys. Review, **71**, 533 (1947).
17. C. R. Grandini, Dissertação de Mestrado, USP-IFQSC, São Carlos (SP), 1988.
18. M. Weller; G. Y. Li; J. X. Zhang, T. S. Kê and J. Diehl, Acta Metallurgica, **29**, 1047 (1981).
19. H. Indrawirawan; L. J. H. Brasche; C. V. Owen; D. K. Rehbein; O. N. Carlson; D. T. Peterson and O. J. Buck, Phys. Chem. Sol., **48**, 535 (1987).
20. M. S. Ahmad and Z. C. Szkopiak, J. Phys. Chem. Solids, **31**, 1799 (1970).
21. G. Haneczok and M. Weller, J. Less-Common Metals, **159**, 269 (1990).
22. M. Weller; G. Haneczok and J. Diehl, Phys. Stat. Solid (b), **172**, 145 (1992).