



ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE 1% DE Zr NA MOBILIDADE DAS DISCORDÂNCIAS EM Nb, A BAIXA TEMPERATURA



Luis Filipe Carvalho Pedroso de Lima  
Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros - São Paulo - Brasil

*Foi fabricada liga de Nb-Zr (1% em peso de Zr) que sofreu tratamentos térmicos de purificação. Foram realizadas medidas de atrito interno a baixa frequência (0,6 Hz) com esta liga e com amostra de nióbio, para comparação. As medidas realizadas com a liga após purificação mostraram a eficiência deste tratamento no que concerne aos elementos O, C e N. Já a dificuldade em eliminar o hidrogênio comprometeu a observação do fenômeno de relaxação devido a discordâncias em hélice, criadas por deformação plástica específica.*

INTRODUÇÃO

Metais e ligas cujas estruturas são cúbicas de corpo centrado (ccc) apresentam tensões de escoamento fortemente dependentes da temperatura [1]. Esta característica é devida à baixa mobilidade das discordâncias em hélice, decorrente da sua forte interação com a rede cristalina, que se traduz por um aumento acentuado da tensão de escoamento com a diminuição da temperatura a partir de uma certa temperatura, Tc. Isto já não acontece com as discordâncias com forte caráter em cunha, cujos ângulos com as direções <111> são de 71°, chamadas discordâncias a 71°, e é por esta razão que as primeiras são responsáveis pela deformação a baixas temperaturas.

A observação e o estudo deste fenômeno intrínseco (interação discordância-rede cristalina), podem ser realizados por meio da técnica de atrito interno (medida da defasagem entre a tensão elástica aplicada e a deformação decorrente), desde que sejam satisfeitas duas condições: i) utilização de metais puros e ii) criação de uma rede de discordâncias estável. No caso do nióbio de alta pureza foram observados por atrito interno a baixa frequência (1,2 Hz) dois picos de relaxação devidos às discordâncias a 71° (40K) e às discordâncias em hélice (280K) [2]. A adição de elementos de liga ao nióbio, em particular o zircônio, altera a tensão de escoamento [3], e portanto, deve interferir na interação discordâncias - rede cristalina.

O objetivo deste trabalho é fabricar uma liga de nióbio com aproximadamente 1% em peso de zircônio, introduzir uma rede de discordâncias em hélice para observar o pico de relaxação correspondente e, então determinar os parâmetros associados, energia e tempo de relaxação.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Obtenção das amostras. A liga Nb-Zr foi obtida 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<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e refinado em forno de fusão por feixe eletrônico e de zircônio 99,9 fornecido pela Goodfellow Metals (GB). O nióbio refinado três vezes apresentou o seguinte teor

de intersticiais em ppm at: H-370;O-400;C-140;N-130. O conjunto, amostras cilíndricas de nióbio (diâmetro = 3mm) e pedaços de zircônio, foi fundido num forno de indução à pressão de  $1,33 \times 10^{-3}$  Pa, obtendo-se um tarugo com aproximadamente 40mm de diâmetro. Após forjamento até 4,7mm e trefilação, utilizando-se uma série de fieiras, obteve-se um fio com diâmetro de 1,13mm.

A desgaseificação da liga foi realizada numa instalação a ultra vácuo fazendo-se passar corrente elétrica através do fio e constou de três etapas, apresentadas na tabela 1. Inicialmente, a amostra foi aquecida a 1473K durante sete horas à pressão de  $7 \times 10^{-8}$  Pa, para eliminar o hidrogênio. Após este pré aquecimento, introduziu-se oxigênio até a pressão de  $1,3 \times 10^{-6}$  Pa e aqueceu-se o fio a 2173K, permanecendo a esta temperatura durante três horas, para eliminar o carbono. A etapa final, para eliminar oxigênio, foi realizada à temperatura de 2600K a uma pressão de  $10^{-7}$  Pa por mais três horas. Após este tratamento a liga apresentou uma estrutura de grãos de até 1mm, embora não tivesse desenvolvido a estrutura bambu apresentada pelos fios de nióbio submetidos ao mesmo tratamento de desgaseificação, cujos grãos eram de 1 a 2mm. A concentração de impurezas intersticiais após o tratamento de purificação é de aproximadamente 100 ppm at de H e cerca de 10 ppm at de O+C+N [4].

Tabela 1. Etapas de desgaseificação da liga Nb-Zr

Tempo(min)	Temperatura(K)	Pressão(Pa)	P <sub>O</sub> (Pa)
420	1473	$7 \times 10^{-8}$	
180	2173		$1,3 \times 10^{-6}$
180	2600	$10^{-7}$	

A concentração de zircônio, determinada por meio de microsonda eletrônica em três partes do fio, foi de aproximadamente 1,1% em peso.

Introdução da rede de discordâncias em hélice. A diferença de mobilidade entre os dois tipos de discordâncias, mencionada na introdução, permite que, sob condições particulares, se consiga criar uma rede com alta densidade de discordâncias em hélice. Para isto bas

ta que a deformação seja realizada inicialmente a temperatura superior a  $T_c$  (introdução de uma rede de discordâncias a  $710^\circ$  e mistas) e, em seguida, a temperatura inferior a  $T_c$ , quando o deslocamento das componentes móveis das discordâncias criadas anteriormente propicia a criação de longas discordâncias reticuladas em hélice. Por facilidade experimental escolheu-se o ensaio de tração a temperatura ambiente e o de torção na instalação de atrito interno (pendulo) a temperatura do nitrogênio líquido. A tensão de escoamento média obtida com três amostras da liga Nb-Zr foi de 90 MPa. Embora a distribuição e tamanho de grãos não sejam idênticos aos do nióbio, este valor é o dobro do obtido com o metal puro, 45 MPa.

**Medida de Atrito Interno ( $Q^{-1}$ ).** Para as medidas de atrito interno foram utilizadas amostras de 50mm de comprimento total (-37mm de comprimento útil) e de 1,1mm de diâmetro. As medidas de atrito interno e da frequência foram obtidas com a amostra vibrando em oscilações livres num pendulo de torção tipo Kê [5]. A frequência de vibração foi de aproximadamente 0,6 Hz, num intervalo de temperatura de 100 a 573K, a uma velocidade de aquecimento de  $0,02^\circ/\text{s}$ . A amplitude de deformação máxima na superfície da amostra foi de  $2 \times 10^{-3}$ . As medidas foram realizadas a uma pressão de 1,3 kPa de hélio introduzido na instalação após se efetuar um vácuo primário.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na fig.1 estão apresentados os espectros de atrito interno em função da temperatura para uma amostra de Nb-Zr fabricada e purificada conforme mencionado na seção anterior. A curva a foi obtida após montagem e a curva b, após a realização da medida anterior, ou seja, após recozimento linear a 573K. A curva a apresenta um fundo de cerca de  $3,5 \times 10^{-3}$  a temperaturas inferiores à ambiente, um pico de intensidade

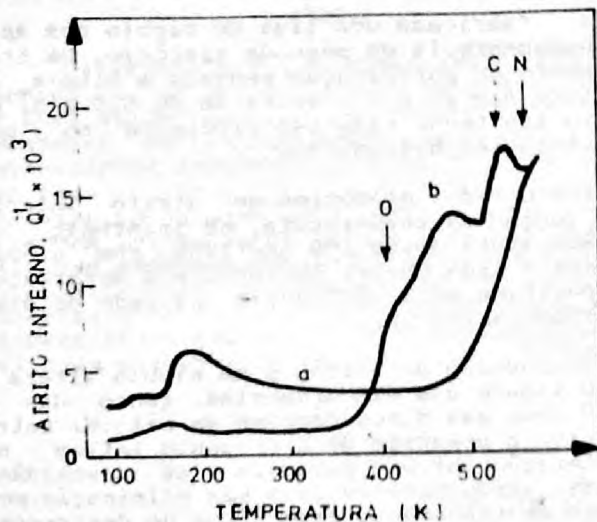


Figura 1. Espectros do atrito interno em função da temperatura obtidos com a liga Nb-Zr. a) Após o tratamento de purificação e b) após recozimento linear a 573K.

reduzida cujo máximo se situa a cerca de 180K e um aumento acentuado do atrito interno para temperaturas superiores a 500K. Já na curva b se observa a influência do recozimento linear a 573K, redução do fundo, desaparecimento do pico a 180K e aparecimento de um pequeno pico a 160K e de um complexo de no mínimo três picos na região de 450 a 573K. Nesta região estão indicadas por setas, as temperaturas cor-

respondentes aos picos de interação entre impurezas intersticiais (O,C,N) e a rede cristalina, conhecidos como picos de Snoek [6], para a frequência de vibração desta medida. A ausência destes picos na curva a, indica a eficiência do tratamento de purificação para estes elementos, como citado na subseção anterior. No entanto, o aparecimento dos picos devidos ao oxigênio e ao carbono na curva b, evidencia a introdução destes elementos durante a realização da medida até 573K. Entre estes picos deve situar-se um outro devido à relaxação dos átomos de oxigênio em posição de primeiro vizinho dos átomos de zircônio [7]. Utilizando os dados obtidos por estes autores para este processo de relaxação, o pico citado deveria situar-se a temperatura de 480K, como se pode observar na curva b, indicação de que boa parte do zircônio se encontra em solução sólida.

Na fig.2 estão apresentados os espectros de atrito interno em função da temperatura obtidos com uma amostra de nióbio submetida ao mesmo tratamento de purificação citado na seção anterior. A curva a foi obtida após 3% de deformação em tração a temperatura ambiente a uma

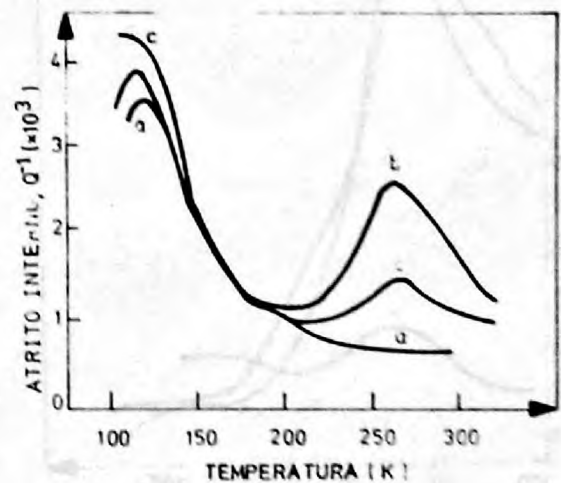


Figura 2. Espectros do atrito interno em função da temperatura para uma amostra de nióbio submetida ao tratamento de purificação idêntico ao da liga Nb-Zr. a) Após 3% de deformação em tração a temperatura ambiente, b) após 1% de deformação em torção a 77K e, c) após recozimento linear a 323K.

velocidade de  $10^{-3}\text{s}^{-1}$ . Após esta medida, a amostra foi novamente deformada, desta vez 1% em torção na própria instalação, a temperatura do nitrogênio líquido. Na curva b pode ser observada a alteração provocada pela deformação a baixa temperatura, em relação à curva a. A curva c foi obtida após um recozimento linear a 323K. Este comportamento do nióbio após os tratamentos termomecânicos mencionados (purificação, deformação e recozimento), já foi descrito anteriormente [4]. Para efeito de comparação citar-se-á simplesmente o fenômeno responsável pelos picos. Na curva a, o único pico presente, a 120K, é devido à interação das discordâncias a  $710^\circ$  com a rede cristalina, na presença do hidrogênio [4]. Na curva b observa-se uma alteração neste pico e o aparecimento de um novo a 260K. Estes dois fatos estão relacionados à criação de uma rede de discordâncias em hélice, sendo que o pico a 260K é chamado pico  $\gamma$ , e é devido à relaxação deste tipo de discordâncias [4]. A curva c evidencia a instabilidade da rede criada desta forma, sendo su-

ficiente um aquecimento a 323K para diminuir a intensidade do pico  $\gamma$ .

Como o objetivo do trabalho era observar e estudar a relaxação responsável pelo pico  $\gamma$  na liga Nb-Zr, foi realizada a mesma sequência experimental que deu origem às curvas da fig.2. Na fig.3 estão apresentadas as três curvas correspondentes, ou seja, curva a, após deformação de 3% à temperatura ambiente, curva b, após 1% a 77K e, curva c, após recozimento linear a 323K. A simples comparação dos espectros correspondentes apresentados nas figuras 2 e 3, evidencia uma influência importante devida à

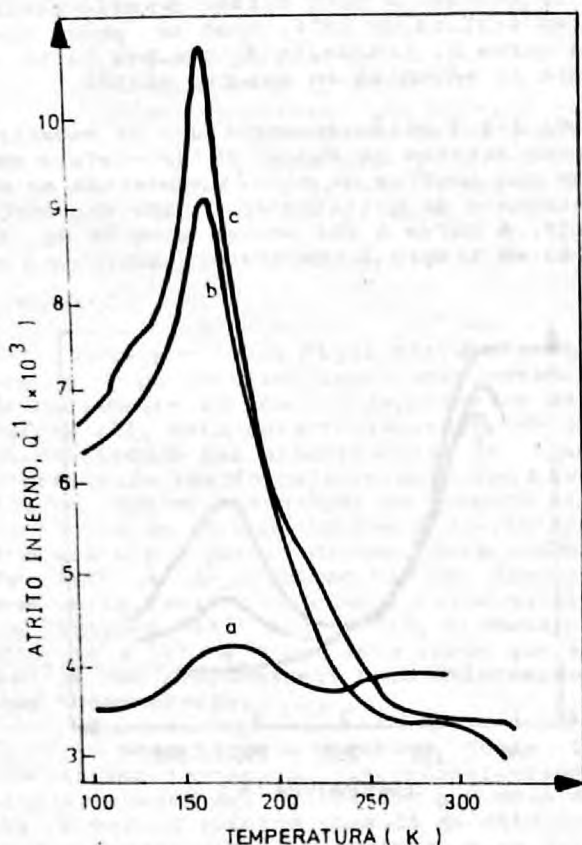


Figura 3. Espectros do atrito interno em função da temperatura obtidos com a liga Nb-Zr submetida a tratamento de desgaseificação. a) Após 3% de deformação em tração à temperatura ambiente, b) após 1% de deformação em torção a 77K e, c) após recozimento linear a 323K.

adição de zircônio ao nióbio. A diferença já é patente após a deformação à temperatura ambiente. O pico a 120K não aparece na amostra Nb-Zr, aparecendo um novo pico a 180K. Como foi citado anteriormente, participam do processo responsável pelo pico a 120K, discordâncias a 71° e átomos de hidrogênio. Como estes defeitos são tão presentes na liga, a ausência da relaxação significa que, pelo menos um está bloqueado a 120K ou então, que não existe interação entre eles. O bloqueio das discordâncias é difícil de explicar pois a deformação foi realizada à temperatura ambiente e os possíveis bloqueadores (átomos de O, N, C, Zr, etc) são praticamente imóveis a baixa temperatura, não conseguindo migrar para as discordâncias. Restaria a possibilidade do hidrogênio não as alcançar devido a seu armadilhamento por qualquer dos defeitos recém-citados. Esta hipótese é mais plausível pois o hidrogênio tem afinidade por defeitos pontiformes e a sua relaxação, quando no estado combinado, pode ocorrer próximo à temperatu-

ra de 200K, como acontece quando se combina com o O [8]. O pico de relaxação a 180K, já observado em trabalho anterior [9], poderia ter portanto a contribuição do hidrogênio, possivelmente associado a um dos elementos, O, N, C ou Zr. Entretanto, como este pico não aparece na amostra de nióbio e a concentração de O, C e N em ambas as amostras é muito baixa, o complexo responsável pelo pico pode ser devido à combinação H-Zr. Os tratamentos mecanotérmicos subsequentes, deformação de 1% em torção a 77K e recozimento linear a 323K, forneceram após medida, as curvas b e c, respectivamente. Destas curvas constata-se que: i) o pico  $\gamma$  devido à relaxação das discordâncias em hélice, também não aparece; ii) existe um pico estreito a 165K; iii) o fundo de atrito interno no lado de baixa temperatura do pico é muito elevado,  $-6 \times 10^{-3}$ , e iv) o recozimento linear a 323K, modifica muito pouco o espectro anterior. Admitindo que o mecanismo responsável pelo pico  $\gamma$ , atualmente aceito, seja a interação das discordâncias em hélice com a rede cristalina, a ausência deste pico significa a inexistência destes defeitos ou o seu completo bloqueio. A primeira hipótese é difícil de explicar pois a deformação plástica específica cria estes defeitos, como já foi mencionado na segunda seção. Resta o bloqueio que deverá ter a participação de átomos de zircônio, único elemento ausente no nióbio, metal no qual foi observado o pico  $\gamma$ , curva b da figura 2. A única possibilidade dos átomos de zircônio ancorarem as discordâncias seria a sua migração ser favorecida pela existência de vacâncias criadas pela deformação, que apresentam um estágio de restauração a temperatura inferior à do pico  $\gamma$  [10]. Esta suposição poderá ser confirmada por medidas em função da amplitude. Quanto ao complexo cujo máximo se situa a 165K serão necessárias experiências sob condições específicas para tentar obter informações sobre o seu mecanismo.

#### CONCLUSÃO

1. Foi fabricada uma liga de nióbio com aproximadamente 1% em peso de zircônio. Um tratamento de purificação reduziu a níveis de alguns ppm at a concentração de O, C e N, em bora não tenha sido tão eficiente no que concerne ao hidrogênio.
2. Foram obtidos espectros de atrito interno em função da temperatura, no intervalo de temperatura desde 100 até 323K, com nióbio e com a liga Nb-Zr, submetidas a deformação específica para introduzir uma rede de discordâncias em hélice.
3. A introdução de zircônio em nióbio altera a mobilidade das discordâncias, tanto das a 71° como das discordâncias em hélice. Entretanto, a presença de hidrogênio influencia na interação entre o zircônio e as discordâncias, sendo necessária a sua eliminação, por meio de tratamento específico de desidrogenação.

#### AGRADECIMENTOS

O autor agradece à Srta. K.M. Yida pela fabricação da liga e a G.D'Anna da Escola Politécnica Federal de Lausanne (Suíça) pela realização do tratamento de desgaseificação.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fantozzi, G., Benoit, W., Esnouf, J. and Perez, J., "Internal Friction and Microdeformation due to Intrinsic Properties of Dislocations". *Ann. Phys.*, V.4(1), 1979, pp. 1-108.

- [2] Schultz, H., Funk, G., Ziebart, U. and Bauer, R., "The Intrinsic Dislocation Relaxation Spectrum of Niobium, Tantalum and Tungsten". J. Physique, V.46, C-10, 1985, pp.73-78.
- [3] Prokoshkin, D.A. and Vasil'eva, E.V., "Alloys of Niobium", Ed. Molly Gleiser, Jerusalem, 1965, pp.222.
- [4] Lima, L.F.C.P. and Benoit, W., "Internal Friction Study of Dislocation Mobility in Deformed Niobium". phys. stat. sol. (a), V.67, 1981, pp.565-572.
- [5] Kê, T.S., "Experimental Evidence of the Viscous Behaviour of Grain Boundaries in Metals". Phys. Rev., V.71, 1947, pp.533-546.
- [6] Snoek, J.L., "Effect of Small Quantities of Carbon and Nitrogen on the Elastic and Plastic Properties of Iron". Physica, V.8, 1941, pp.711-733.
- [7] Botta F., W.J., Florêncio, O., Grandini, C.R., Tejima, H. and Jordão, J.A.R., "Mechanical Multiple Relaxation Spectra in Nb-Zr-O Alloys". Acta Met., V.38(3), 1990, pp.391-396.
- [8] Pfiz, T., Messer, R. and Seeger, A., "Nuclear magnetic Resonance (NMR) Studies of Hydrogen Tunneling and Trapping in Niobium". Z. Phys. Chem., Neue Folge, V.164, 1989, pp.969-974.
- [9] Yida, K.M. e Lima, L.F.C.P., "Estudo de li gas Nb-Zr por meio de Atrito Interno", Anais do VI CBECIMAT, T-4, 1984, pp.15-18.
- [10] Faber, K. and Schultz, H. "The Resistivity Recovery of Niobium Following Low Temperature Electron Irradiation", Radiat. Eff., V.31, 1977, pp.157-168.

#### SUMMARY

*Internal friction measurements have been carried out at low frequency (0.6 Hz) with Nb-Zr (-1% wt Zr) samples submitted to a degassing treatment. Relaxation peaks associated with interstitial impurities like O, C and N, have not been observed after this treatment. Nb-Zr and niobium samples have been plastically deformed initially at RT and after at liquid nitrogen temperature in order to create a screw dislocation network. The relaxation peak observed in niobium due to the interaction between these dislocations and the lattice has not been observed in the Nb-Zr alloy.*