

ESTUDO DO PROCESSO DE DEHIDROGENAÇÃO EM NÍOBIO POR
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

ISELI ANGÉLICA MARTINS BULHÕES (1)

KAZUYUKI AKUNE (2)

RESUMO

A evolução da micro-estrutura de Nb-H durante o processo de dehidrogenação por tratamento térmico foi estudada por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão. Os resultados foram utilizados para se interpretar a variação de resolução de linha do Diagrama de Tunelagem de Elétrons (DTE) de Nb-H, ~~obtido em recente trabalho~~, como função da temperatura de recozimento isocrônico. Conclui-se que a diminuição da resolução de linha do DTE é consequência da decomposição do hidreto β em Níbio.

ABSTRACT

The evolution of the micro-structure of Nb-H, during the dehydrogenation process through thermal treatment, has been studied by Transmission Electron Microscopy.

The results are used in order to interpret the variation of the line resolution of Electron Channeling Pattern (ECP) of Nb-H ~~obtained in our earlier work~~ as a function of isochronous annealing temperature. It is concluded that the improvement of the ECP line resolution is enhanced by the decomposition of β - hydrate in Nb.

(1) Membro da ABM. Bolsista de Doutorado do CNPq, IFQSC-USP - São Carlos (SP)

(2) Doutor em Ciências, Professor Adjunto do DEMA-UFSCar - São Carlos (SP)

1. INTRODUÇÃO

É conhecido que a resolução de linha do Diagrama de Tunelagem de Elétrons (DTE), obtido por técnica de Difração em Área Seleccionada (DAS) no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), está diretamente relacionada a imperfeições e suas subsequentes consequências no cristal (1). Este fato tem sido utilizado para se estudar vários problemas em Ciências dos Materiais, tais como análise de fratura (2), corrosão sob tensão (3), deformação plástica (4,5) e assim por diante. Os autores têm aplicado esta técnica principalmente ao estudo do campo de deformação causado pelo hidreto β no sistema Nb-H (6). Em trabalho recente (7), a variação de resolução da linha DTE em Nb-H foi estudada como função da temperatura de recozimento isocrônico (FIG. 1). Pode ser visto nesta figura que a resolução de linha melhora progressivamente com o aumento da temperatura de recozimento sendo mais marcante esta tendência em torno de 1000°C . No presente trabalho faz-se um estudo por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão da influência deste recozimento isocrônico em Nb-H, acompanhando-se a evolução da microestrutura que ocorre durante o processo de dehidrogenação do sistema. Estes resultados são utilizados para a interpretação qualitativa dos resultados obtidos pela técnica de DAS.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras utilizadas neste trabalho foram retiradas de um lingote de Niôbio de pureza nominal 99,9%, doado pela Fundação de Tecnologia Industrial de Lorenna. Nessa primeira etapa, o nióbio foi laminado até se atingir a espessura de 5 mm. Desta lâmina foram cortadas pequenas barras, que foram submetidas a tratamento térmico de recozimento, em forno de indução, em vácuo de 10^{-3}Pa , por um período de 4 horas. Por imersão em solução química 1:1 de HF e HNO_3 reduziu-se a espessura das amostras até aproximadamente $120\ \mu$, possibilitando assim o corte por punção de discos policristalinos de nióbio, constituídos de grãos de diâme

tro médio 1,5 mm. Repetiu-se o processo de recozimento para os discos, que a seguir, foram perfurados por ataque químico em solução 3:7 de HF e HNO₃ (8). Somente após a perfuração as amostras foram dopadas com hidrogênio, para se evitar o problema de ataque químico preferencial na fase frágil hidreto β. A dopagem foi feita em fluxo constante de hidrogênio ultra-puro, em condições adequadas de pressão e temperatura (6). A determinação da concentração final, efetuada por técnica de extração a vácuo em um Analisador LECO RH₂, indicou o teor de 600 ppm-p. A micro-estrutura da liga foi examinada em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), marca JEOL 100 CX, utilizando-se potencial de aceleração de elétrons de 100 KV, sendo selecionadas três amostras para serem utilizadas, isoladamente, em cada etapa do recozimento isocrônico feito a seguir. Para o recozimento à temperatura de 500°C, usou-se um forno à resistência, com vácuo de 10⁻³ mm período de 15 minutos; para as temperaturas de 700 e 1100°C substituiu-se este forno por um de indução. Após cada recozimento as ligas tiveram sua microestrutura examinada no MET.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A FIG. 2 mostra uma microestrutura típica obtida no MET para o sistema Nb-H 600 ppm-p. Pode ser notada a presença de placas de hidreto β, crescendo em direções cristalográficas <110> no plano de observação (100). Nesta figura tem-se também a existência de redes de deslocações surgindo nas extremidades dos precipitados. Provavelmente tais deslocações são geradas durante o processo de deformação plástica necessário para permitir a acomodação da fase β, que se precipita da solução sólida α causando uma expansão volumétrica molar de 12%. A ocorrência destas redes só é observada para níveis de tensão na interface α-β suficientemente elevadas para nucleá-las ou seja, no estágio final de crescimento dos precipitados, quando a alteração de volume é considerável (9).

A FIG. 3a mostra o efeito produzido na microestrutura da liga pelo tratamen

to térmico de recozimento efetuado a 500°C. Observa-se a ocorrência de crescimento de alguns hidretos, que tendem a se alinhar na forma de agulhas, segundo direções cristalográficas $\langle 110 \rangle$. Supõe-se que a difusão dos átomos de hidrogênio ocorra para regiões onde exista uma prévia deformação plástica, num comportamento similar ao descrito na literatura para explicar o crescimento de trincas sob tensão, fragilizando o sistema Nb-H (10). Este processo é possibilitado nesta temperatura pela existência de uma camada de óxido na superfície da amostra, que atua como barreira, impedindo a saída do gás para o meio ambiente (11).

Na FIG. 3b, para a liga recozida a 700°C, observa-se o início do processo de decomposição do hidreto. Na FIG. 3c, para o recozimento feito à 1100°C, vê-se sua completa dissolução, deixando placas de raios nos lugares onde originalmente existia a fase β .

Por outro lado pode ser visto na FIG. 1, os dados obtidos por técnica de DAS no MEV, acompanhando a evolução das medidas de resolução da linha mais fina do DTE - linha correspondente à reflexão proveniente dos planos cristalinos de mais alto índice de Miller - , com o tratamento térmico de recozimento isocrônico do sistema Nb-H. Em trabalho anterior (7, 12), foi mostrado que a resolução do DTE está diretamente relacionada ao estado de tensão do retículo cristalino examinado ou seja, a introdução de quaisquer imperfeições tais como deformação elástica, plástica, precipitados, deteriora a figura de difração, ocorrendo um alargamento das linhas de contorno das bandas (linhas DTE). Isto porque as distorções produzidas pelo estado de tensão no cristal podem causar desalinhamento dos planos cristalinos em condição de reflexão de Bragg, efeito este que se traduz no DTE por uma perda de resolução. Em recente trabalho (6), foi estabelecido o gráfico padrão Resolução do DTE x Taxa de Deformação em Nióbio, que fornece a relação quantitativa da resolução da linha do diagrama com o grau de deformação plástica local; este resultado está colocado na FIG. 1. Portanto, tem-se nesta figura, medidas quantitativas da evolução do estado de tensão em Nb-H, como consequência do tratamento térmico de recozimento isocrônico. Para temperaturas até

900°C observa-se uma ligeira, mais progressiva, diminuição do nível de deformação plástica associada ao sistema, em torno de 5%. À temperatura aproximada de 1000°C, ocorre uma sensível melhora da medida de resolução, indicando diminuição da taxa de deformação para 4%.

Comparando-se os resultados obtidos pelas duas técnicas, pode-se dizer que a melhora observada nas medidas de resolução dos DTE com o recozimento isocrônico da amostra Nb-H é consequência da progressiva dissolução do hidreto β , aliviando o estado de tensão da matriz. Em torno de 1000°C, quando a microestrutura da liga mostra total dissolução do precipitado, o DTE acusa marcante diminuição do nível de tensão havendo, portanto, concordância entre os resultados obtidos por meio das duas técnicas.

4. CONCLUSÃO

O exame das microestruturas no MET mostra progressiva dissolução da fase β com o aumento da temperatura do tratamento de recozimento isocrônico do sistema Nb-H, para temperaturas maiores que 600°C. Em torno de 1100°C é observada total dissolução do precipitado, deixando raias na matriz de nióbio. À temperatura de 500°C, a camada de óxido superficial atua como barreira, impedindo a saída do hidrogênio e possibilitando, por difusão, o crescimento de hidretos, que se alinham sob a forma de agulhas segundo a direção cristalográfica $\langle 110 \rangle$. A comparação dos resultados MEV e MET mostra que a melhora de resolução do DTE é causada pela decomposição do hidreto β e consequente alívio do campo de deformação na matriz.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à OEA pelo apoio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho; ao CNPq o suporte financeiro do autor I.A.M.B.

BIBLIOGRAFIA

- | 1| - JOY, D.C. - Quantitative Scanning Electron Microscopy" Eds. Holt, D.B.; Mir, M.D.; Grant, P.R.; Boswarva, I.M.; Academic Press - pp. 131-182, (1974).
- | 2| - DAVIDSON, D.L.; Jornal of Mat. Science 9, pp. 1091-1098, (1974)
- | 3| - DAVIDSON, D.L.; LYLE, F.F. - Corrosion 31, pp. 135-139, (1975)
- | 4| - STICKLER, R. - Proc. Int. Mat. Symp., California, pp. 301-310 (1971)
- | 5| - AKUNE, K.; PINATTI, D.G. - Anais do 4º CBECIMAT, pp. 645-654 (1980)
- | 6| - BULHÕES, I.A.M.; AKUNE, K.; PINATTI, D.G. - Anais do XXXVI Congresso Anual da ABM, Vol. 3, pp. 325-333, (1981)
- | 7| - BULHÕES, I.A.M.; AKUNE, K. - Anais do 5º CBECIMAT, pp. 127-136 (1982)
- | 8| - HIRSCH, P.B.; HOWIE, A.; NICHOLSON, R.B.; PASHLEY, D.W.; WHELAN, M.J. Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, pp. 453-486, (1965).
- | 9| - MAKENAS, B.J.; BIRNBAUM, H.K.; Acta Met., Vol. 28, pp. 979-988, (1980)
- | 10| - RODRIGUES, J.A.; PINATTI, D.G.; ROBERTS, J.M. - Anais do XXXV Congresso Anual da ABM, Vol. 1, pp. 169-185, (1980).
- | 11| - KONIG, H.J.; LANGE, K.W. - Arch. Eisenhüttensweses 46, pp. 237-243, (1975).
- | 12| - BULHÕES, I.A.M.; AKUNE, K.; PINATTI, D.G.; ROBERTS, J.M.; VII Colóquio Brasileiro de Microscopia Eletrônica, pp. 252-253, (1981).

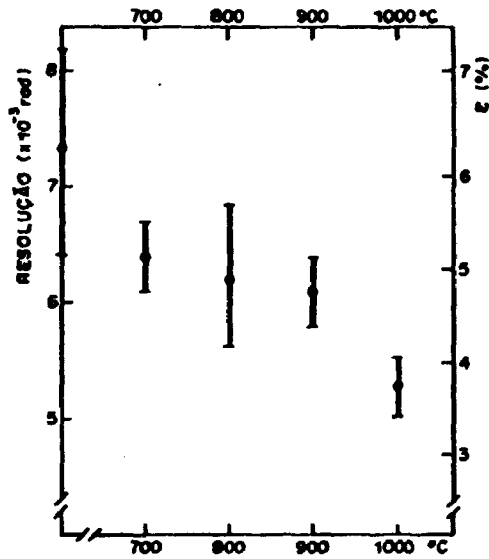


FIG. 1 - Efeito do Recozimento Isocrônico em Nb-H 760 ppm-p.
As resoluções medidas são da linha mais fina do DTE(7)



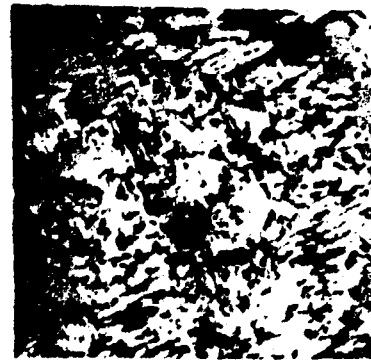
FIG. 2 - Micrografia por MET de Nb-H 600 ppm-p
Aumento: 330X



a)



b)



c)

FIG. 3 - Micrografias por MET de Nióbio Dehidrogenado a diversas temperaturas de recozimento: a) 500°C, b) 700°C e c) 1100°C.

Aumento 33KX