

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física
Departamento de Física

Espectroscopia Mecânica em Tântalo

Geovani Ferreira Barbosa

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Odila Florêncio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

São Carlos - SP

Março - 2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B238em

Barbosa, Geovani Ferreira.

Espectroscopia mecânica em tântalo / Geovani Ferreira
Barbosa. -- São Carlos : UFSCar, 2009.
107 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2007.

1. Física. 2. Espectroscopia mecânica. 3. Tântalo. 4.
Difusão. 5. Gases em metais. I. Título.

CDD: 530 (20^a)

GEOVANI FERREIRA BARBOSA

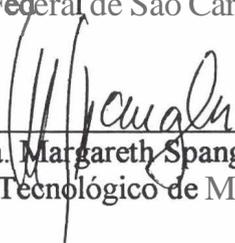
Dissertação de **Mestrado** submetida a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física

Aprovado em: 15/03/2007

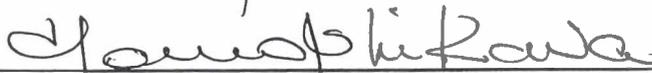
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. **Odila Florêncio (orientadora)**
Universidade Federal de São Carlos – DF/UFSCar



Profa. Dra. **Margareth Spangler Andrade**
Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais -CETEC



Prof. Dr. **Tomaz Toshimi Ishikawa**
Universidade Federal de São Carlos – DEMa/UFSCar

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela força e perseverança. Aos meus pais, Robeval e Tereza, pela confiança, apoio e incentivo.

Agradeço ao Prof. Dr. Tomaz Ishikawa pelas análises de teores de gases e carbono, pela preparação das amostras para análises metalográficas e, pelas discussões que foram fundamentais para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini pelas facilidades oferecidas para o tratamento térmico e dopagens gasosas no laboratório de Relaxações Anelásticas da Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru.

Ao Prof. Dr. Walter José Botta Filho pelas análises de EDS realizadas nas amostras.

Aos meus amigos de república (Jota, Alce e Danilo) pelos momentos de lazer e diálogos ao longo desses anos.

À Escola de Engenharia Química de Lorena - USP, em particular, ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Jr pelo fornecimento das amostras de tântalo.

Ao DF-UFSCar pela utilização da infraestrutura para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao PPGFis pelo apoio e pelas facilidades oferecidas para a conclusão do mestrado.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

À Prof.^a Dr.^a Ducinei Garcia pelo treinamento no Microscópio Eletrônico de Varredura

(MEV) - modelo JSM JEOL5800LV. Agradecimento aos técnicos do Departamento de Materiais - DEMa: Maria Helena e Beto, pelas facilidades oferecidas para o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos Paulo Sergio, Fábio Xavier e Rosane pela amizade, apoio e trabalho em equipe realizado no laboratório de Metalurgia Física.

E o agradecimento muito especial, à Prof.^a Dr.^a Odila Florêncio pela orientação deste trabalho, pela confiança, incentivo e amizade.

Resumo

A técnica de espectroscopia mecânica tem sido utilizada para estudar o processo de difusão em metais que possuem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), como o tântalo.

Metais de transição com estrutura (CCC) podem dissolver quantidades apreciáveis de solutos intersticiais pesados, como por exemplo, oxigênio. Para o caso de baixas concentrações, existe uma relação direta entre a altura máxima dos picos de atrito interno (Q_{max}^{-1}) e a concentração do elemento intersticial presente em solução sólida. Contudo, para maiores concentrações destes elementos intersticiais, observa-se um alargamento assimétrico dos picos de relaxação anelástica devido a mais de um processo de relaxação seguido por uma variação da temperatura que caracteriza a interação matriz metálica-elemento intersticial.

Neste trabalho, observou-se que os picos de atrito interno devido a interação Ta-O, não eram estáveis e poderia estar ocorrendo a formação de precipitados durante o ciclo de temperatura. Para comprovação desta hipótese, uma série de medidas em diferentes frequências foram realizadas na amostra de tântalo produzidas pela Escola de Engenharia Química - USP/Lorena.

Os espectros de relaxação mecânica foram obtidos utilizando o pêndulo de torção invertido - Tipo Kê - operando numa faixa de frequência de oscilação entre 2Hz a 8 Hz, entre as temperaturas de 300 K a 700 K, com taxa de aquecimento de 1K/min, pressão da ordem de 2×10^{-6} Torr. Estes espectros experimentais foram decompostas em picos elementares de Debye através do método computacional de subtrações sucessivas, sendo identificados e calcula-

dos os processos de relaxações mecânicas e os parâmetros (tipos de interações, intensidade do pico de atrito interno, temperatura de pico, energia de ativação e tempo de relaxação) de cada processo envolvido.

Para auxiliar o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas as seguintes análises complementares: - medidas de difração de raios X; - análises da concentração total de nitrogênio, carbono e oxigênio; - análises metalográficas, utilizando os microscópios ótico e microscópio eletrônico de varredura e espectroscopia de dispersão de energia (EDS).

Abstract

The mechanical spectroscopy technique applied to diffusion studies in body-centered cubic (BCC) metals, such as tantalum.

Transition metals, as the tantalum, that has a crystalline structure (BCC), can dissolve large amounts of heavy interstitial solutes, oxygen being an example. In the case of low concentrations, a direct linear relation exists between the maximum height of peaks of internal friction (Q_{max}^{-1}) and the concentration of present interstitial solid solution. However, when it is have high concentration of these interstitial elements, an anti-symmetrical broadening of the peak of anelastic relaxation is observed due to the multiple relaxation processes followed by a variation of the temperature which characterizes the metallic matrix-element interstitial interaction. In the present work was observed that the peaks of internal friction which had the Ta-O interaction were not steady and could be occurring the formation of precipitated during the temperature heating cycle. To prove this hypothesis, a large amount of measures were done in different frequencies with a sample of tantalum produced by Escola de Engenharia Química-USP/Lorena. The experimental specters of mechanical relaxation were obtained using the inverted torsional pendulum-type Ke, having an oscillation frequency in the range of 2Hz-8Hz, temperature heating 300K-700K, with a rate of heating of 1K/min, in better vacuum of 2×10^{-6} Torr. These experimental specters Debye elementary peaks through the computational method of successive subtractions making it possible to identify and calculate the mechanical

relaxation processes and its parameters (type of interactions, strength of the internal friction peak, temperature of peak, energy of activation and time relaxation). Finally, the following complementary analysis were also used to: X-ray diffraction measures, analysis of the oxygen concentration, metallographic analysis using optical and scanning electronic microscope, and energy dispersive spectroscopy (EDS).

Conteúdo

1	Introdução	16
2	Fundamentos Teóricos	19
2.1	Defeitos em Sólidos Cristalinos	19
2.2	Interações entre Solutos Intersticiais	21
2.3	Interação de Elementos Intersticiais com Discordâncias	23
2.4	Interação Gás-Metal	24
2.5	Diagrama de Fases	27
2.5.1	Sistema Tântalo-Oxigênio	29
2.6	Difusão Atômica	32
2.7	Relaxação de Defeitos Pontuais em Materiais	35
3	Materiais e Métodos Experimentais	46
3.1	Origem das Amostras	46
3.2	Pêndulo de Torção do Tipo-Kê	47
3.3	Tratamento Térmico e Dopagem com Oxigênio	50
3.4	Análises de Oxigênio	50
4	Resultados e Discussões	52

4.1	Análise dos Espectros de Relaxações Mecânicas	53
4.2	Caracterização das Amostras	70
4.2.1	Análise da Concentração de Oxigênio e Difração por Raios-X	70
4.2.2	Análises Metalográficas e Espectroscopia de Dispersão de Energia	72
5	Conclusões	88
6	Sugestões para Trabalhos Futuros	90
A	Apêndice	91
A.1	Difração de Raios X	91
A.2	Análises Metalográficas	95
A.2.1	Microscópio Ótico	97
A.2.2	Microscópio Eletrônico de Varredura	99
	Referências Bibliográficas	102

Lista de Figuras

2.1	(a) Representação da rede espacial contínua, (b) Cella Unitária ¹⁸	20
2.2	Esquema representando alguns defeitos pontuais na rede cristalina ¹⁸⁻²⁰	20
2.3	Pico ilustrando múltiplos processos de Relaxação Anelástica ¹³	22
2.4	Esquema representando interação-gás metal ²¹	26
2.5	Representação baseada no modelo de esferas rígidas ilustrando os sítios intersticiais na estrutura cristalina CCC ³	28
2.6	Representação da temperatura em função da concentração dos átomos de gás com as isobáricas de um sistema metal-gás ³³	29
2.7	Diagrama de equilíbrio com as isobáricas do sistema Ta-O ³³	30
2.8	Migração Induzida por Tensão numa Rede Cristalina Cúbica de Corpo Centrado ²⁰ . . .	37
2.9	Representação de uma tensão oscilante periódica e a deformação que surge como resposta ⁴	39
2.10	Relação de fase entre tensão, deformação e flexibilidade complexa ⁴	40
2.11	Modelo representativo do pico de Debye ⁴	43
3.1	Pêndulo de Torção do tipo-Kê.	48
3.2	Modelo representativo do sistema de aquisição de dados do Pêndulo de Torção ⁴⁷	49

4.1	Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta - condição A (como recebido), frequência de 3,0 Hz (a temperatura ambiente), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.	54
4.2	Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta - condição B (após primeiro ensaio), frequência de 3,0 Hz (temperatura ambiente), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.	55
4.3	Comparativo entre os picos de atrito interno em função da temperatura para a amostra Ta, condições A e B, frequência de 3,0 Hz (temperatura ambiente).	56
4.4	Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, condição A (como recebido), frequência de 4,0 Hz (temperatura ambiente), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.	57
4.5	Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, condição B (após primeiro ensaio), frequência de 4,0 Hz (temperatura ambiente), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.	57
4.6	Comparativo entre os picos de atrito interno em função da temperatura para a amostra Ta, condições A e B, frequência de 4,0 Hz (temperatura ambiente).	58
4.7	Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, condição A (como recebido), frequência de 6,0 Hz (temperatura ambiente), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.	59
4.8	Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, frequência de 6,0 Hz (temperatura ambiente), condição B (após primeiro ensaio), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.	59
4.9	Comparativo entre os picos de atrito interno em função da temperatura para a amostra Ta, condições A e B, frequência de 6,0 Hz (temperatura ambiente).	60

4.10	Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, condição A (como recebido), frequência de 7,5 Hz (temperatura ambiente), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.	60
4.11	Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, condição, frequência de 7,5 Hz (temperatura ambiente), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.	61
4.12	Comparativo entre os picos de atrito interno em função da temperatura para a amostra Ta, condições A e B, frequência de 7,5 Hz (temperatura ambiente).	61
4.13	Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, apresentando a decomposição em picos elementares de Debye, após o tratamento térmico (300K - 680 K), seguido de resfriamento lento.	63
4.14	Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, apresentando a decomposição em picos elementares de Debye, após o tratamento térmico (300K - 680 K), seguido de resfriamento lento, frequência de 3 Hz (temperatura ambiente).	64
4.15	Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, apresentando a decomposição em picos elementares de Debye, condição C (após tratamento térmico) frequência de 6 Hz (temperatura ambiente).	66
4.16	Comparativo entre o pico de atrito interno devido a interação Ta-O para as condições A e C, frequência de oscilação do sistema de 6 Hz (temperatura ambiente).	67
4.17	Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, condição C, frequência de 6 Hz (temperatura ambiente).	68

4.18	Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, apresentando a decomposição em picos elementares de Debye, condição D, frequência de 6 Hz (temperatura ambiente).	69
4.19	Pico de interação matriz- intersticial(Ta-O) para a amostra Ta, condição A (como recebido), condição B (após o primeiro ensaio) e condição C (após tratamento térmico), frequência de oscilação 6 Hz (temperatura ambiente).	69
4.20	Difratograma de raios-X para a amostra de Ta - condição A, B, C e D.	71
4.21	Microscopia ótica da amostra de Ta, condição A.	73
4.22	Microscopia ótica da amostra de Ta, condição A.	73
4.23	Microscopia ótica da amostra de Ta, condição B.	74
4.24	Microscopia ótica da amostra de Ta, condição B.	74
4.25	Microscopia ótica da amostra de Ta, condição C.	75
4.26	Microscopia ótica da amostra de Ta, condição C.	75
4.27	Microscopia ótica da amostra de Ta, condição D.	76
4.28	Microscopia ótica da amostra de Ta, condição D.	76
4.29	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição A (como recebido), modo SEI.	77
4.30	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição A (como recebido), modo BEI.	77
4.31	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição A (como recebido), modo SEI.	78
4.32	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição A (como recebido), modo BEI.	78
4.33	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição B, modo SEI.	79
4.34	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição B, modo BEI.	79
4.35	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição B, modo SEI.	80
4.36	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição B, modo BEI	80
4.37	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição C (após tratamento térmico), modo SEI.	82

4.38	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição C (após tratamento térmico), modo BEI. . .	83
4.39	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição C (após tratamento térmico), modo SEI. . .	83
4.40	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição C (após tratamento térmico), modo BEI. . .	84
4.41	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição D (após dopagem com oxigênio), modo SEI. . .	85
4.42	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição D (após dopagem com oxigênio), modo BEI. . .	85
4.43	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição D (após dopagem com oxigênio), modo SEI. . .	86
4.44	Fotomicrografia da amostra de Ta, condição D (após dopagem com oxigênio), modo BEI. . .	86
A.1	Modelo ilustrando a incidência de duas ondas ²⁰ em fase (a) e fora de fase (b).	92
A.2	Modelo a difração de raios X por planos atômicos (A-A' e B-B'). ²⁰	93
A.3	Diagrama esquemático ²⁰ de um difratômetro de raios X, T = fonte, A = amostra, C = detetor, O = eixo em torno do qual a amostra e o detetor giram.	95

Lista de Tabelas

2.1	Comparativo ⁴ entre os raios atômicos do tântalo e o elemento intersticial, oxigênio. . .	27
2.2	Comparativo entre o raio do Ta e o raio dos sítios intersticiais ⁴ octaedral (r_6) e tetraedral (r_4) em (Å).	28
2.3	Composição e estrutura dos óxidos TaO_x , TaO_y , TaO_z , TaO_w no sistema Ta-O ⁴² . . .	31
4.1	Comparativo entre a solubilidade de oxigênio na estrutura cristalina do ferro- α e tântalo ^{33,46}	53
4.2	Parâmetros característicos de relaxação mecânica para a amostra de Ta - condição A (como recebido), frequência de 3,0 Hz (a temperatura ambiente), referente a figura 4.1.	54
4.3	Parâmetros característicos de relaxação mecânica para a amostra de Ta- condição B (após primeiro ensaio), frequência de 3,0 Hz (temperatura ambiente), referente a figura 4.2.	55
4.4	Parâmetros característicos de relaxação mecânica para a amostra de Ta, onde f_p representa a frequência de oscilação, T_p representa a temperatura de pico e a energia de ativação foi determinada pela largura à meia altura do pico de atrito interno.	62
4.5	Parâmetros característicos de relaxação mecânica para a amostra de Ta, após o tratamento térmico (300K - 680 K), seguido de resfriamento lento, frequência de 3 Hz (temperatura ambiente), referente a figura 4.13.	64

4.6	Parâmetros característicos de relaxação mecânica para a amostra de Ta, após o tratamento térmico (300K - 680 K), seguido de resfriamento lento, frequência de 3 Hz (temperatura ambiente), referente a figura 4.14.	65
4.7	Parâmetros característicos de relaxação mecânica para a amostra de Ta, condição C (após tratamento térmico) frequência de 6 Hz (temperatura ambiente), referente a figura 4.15.	66
4.8	Parâmetros característicos de relaxação mecânica para a amostra de Ta, condição D (após o tratamento térmico), referente a figura 4.18.	68
4.9	Concentração de oxigênio nas amostras Ta.	70
4.10	Parâmetros de rede para a amostra Ta, para diferentes condições de ensaio.	72
4.11	Resultados semi-quantitativos (EDS) da varredura superficial da amostra Ta, condição A.	81
4.12	Resultados semi-quantitativos (EDS) da varredura da amostra Ta, condição B.	81
4.13	Resultados quantitativos (EDS) da varredura da amostra Ta, condição C.	84
4.14	Resultados semi-quantitativos (EDS) da varredura da amostra Ta, condição D.	87

Capítulo 1

Introdução

No século XVII, R. Hooke observou que submetendo um material a uma pequena tensão, ele se estendia elasticamente e retirando a tensão, o material recuperava a sua configuração original. Se a relação entre tensão-deformação é linear, ela pode ser definida como lei de Hooke. No entanto, C. A. Coulomb (no fim do século XVIII) e W. E. Weber (no início do século XIX) notaram que a deformação do material não era instantânea quando a tensão era aplicada, ou seja, dependia de um certo tempo. Este comportamento é observado em todos os materiais sólidos. Porém, quando a deformação dependente do tempo é muito pequena, o material pode ser considerado como elástico ideal¹⁻⁵.

A deformação que surge como resposta à tensão pode ser dividida em duas componentes: deformação elástica instantânea e uma deformação elástica dependente do tempo (ou deformação anelástica). A deformação anelástica resulta de movimentos de defeitos estruturais, tais como: defeitos pontuais (vacâncias, átomos intersticiais, átomos substitucionais), deslocções (discordâncias), contornos de grãos etc².

A técnica do atrito interno é bastante usada para estudar a migração destes defeitos cristalinos na microestrutura dos materiais sólidos.

Em 1939, J. L. Snoek⁶, propôs que o atrito interno em ferro- α era devido à presença de carbono e nitrogênio como solutos intersticiais em solução sólida. Posteriormente, ele refinou a teoria e mostrou que o pico de atrito interno era devido à *migração induzida por tensão* de átomos de carbono ou nitrogênio presentes nos sítios intersticiais octaédrais ($\frac{1}{2}00$). Assim sendo, considerando que os picos de relaxação em ferro α , que possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), são devidos à migração induzida por tensão dos átomos de carbono ou nitrogênio nos sítios intersticiais; esperar-se-ia que outros metais de transição com estrutura CCC, contendo elementos intersticiais pesados (carbono, nitrogênio, oxigênio) em solução sólida também poderiam apresentar picos de relaxação mecânica. T. S. Kê⁷⁻⁹ foi um dos pesquisadores pioneiros no estudo da influência de impurezas intersticiais, na altura máxima dos picos de atrito interno, em metais com estrutura CCC.

R. W. Powers¹⁰, R. W. Powers e M. V. Doyle¹¹⁻¹³ estudaram o pico de atrito interno, devido à interação matriz metálica (tântalo) com os elementos intersticiais oxigênio, nitrogênio, carbono e, observou um alargamento assimétrico com concentrações mais altas, destas impurezas na estrutura cristalina do tântalo.

O tântalo foi descoberto em 1802 pelo cientista sueco A. G. Ekeberg que estava estudando minerais oriundos da região de Kimito na Finlândia e da região de Ytterby na Suécia. J. J. Berzelius, em 1824, produziu pela primeira vez tântalo metálico, mas o material era extremamente frágil devido à grande contaminação com óxidos.

Após a I Guerra Mundial (1915 - 1918) iniciou-se o desenvolvimento gradativo da metalurgia do tântalo onde vários países se interessaram pelo estudo do metal e seu campo de aplicação. Porém, foi somente a partir da II Guerra Mundial (1939 - 1945) devido à grande versatilidade de aplicações e excelentes propriedades do tântalo que impulsionou a exploração e produção de columbita-tantalita $[(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6]$ das jazidas conhecidas¹⁴.

A importância do Brasil no cenário mundial como grande produtor e exportador de tântalo verificou-se a partir desta época, quando as jazidas de tantalita supriam em quantidades suficientes ao consumo dos Estados Unidos para fazer frente às solicitações bélicas. Atualmente, o tântalo é usado numa grande variedade de aplicações, como por exemplo: superligas para fabricação de produtos laminados e fios resistentes à corrosão e a altas temperaturas, em lâminas de turbinas para as indústrias aeronáutica e aeroespacial e, como carbeto (TaC) é usado em ferramentas de corte¹⁵. Nas últimas décadas, têm sido intensas, as investigações acerca de sistemas metal-gás que apresentam interesse teórico (modelos de soluções sólidas intersticiais, de cinética de dissociação de gás na superfície metálica, difusão de impurezas intersticiais²⁻⁴, de interação solvente-intersticial, de interação deslocamentos - intersticiais, entre outros), bem como de interesse prático (técnica de preparação e purificação de metais, estudo de fragilidade mecânica na presença de elementos intersticiais, precipitação de fases).

Convém ressaltar que entre as diferentes técnicas que podem ser usadas para medir atrito interno em materiais¹⁶, o pêndulo de torção é bastante aplicado para estudar a interação matriz-intersticial pesado (como oxigênio, nitrogênio e/ou carbono), interação intersticial-discordâncias.

No Laboratório de Metalurgia Física da UFSCar¹⁷, constatou-se que nas amostras de tântalo fornecidas pela Escola de Engenharia Química USP/Lorena existia uma dependência da altura máxima dos picos de atrito interno com o de ciclo de temperatura. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar as possíveis causas da redução da altura máxima dos picos de interação matriz - intersticial (Ta-O), buscando elucidar e caracterizar a influência deste soluto intersticial, nas medidas de relaxações mecânicas (atrito interno e frequência de oscilação) em função da temperatura, com o número de ciclos de medidas, nas amostras policristalinas de tântalo.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Defeitos em Sólidos Cristalinos

Nesta seção será apresentada uma breve introdução à teoria de defeitos presentes na estrutura cristalina dos metais. A razão para tal introdução reserva-se ao fato de que é de fundamental importância entender como estes defeitos cristalinos influenciam nos espectros de relaxações anelásticas.

Primeiramente, postula-se que nos cristais idealmente perfeitos os átomos estão distribuídos em um arranjo tridimensional de modo que uma unidade fundamental denominada de cela unitária seja repetida periodicamente nas três dimensões, conforme pode ser observado na figura (2.1)¹⁸.

Contudo, nos cristais reais este arranjo periódico é perturbado por imperfeições na estrutura sendo denominadas de *defeitos cristalinos*. O conceito de defeito cristalino é designado como sendo uma irregularidade na rede cristalina. Estas irregularidades são classificadas como: - *defeitos pontuais*, - *defeitos lineares*, - *defeitos interfaciais e os defeitos volumétricos*.

Os *defeitos pontuais* são imperfeições de dimensões atômicas presentes na estrutura cristalina

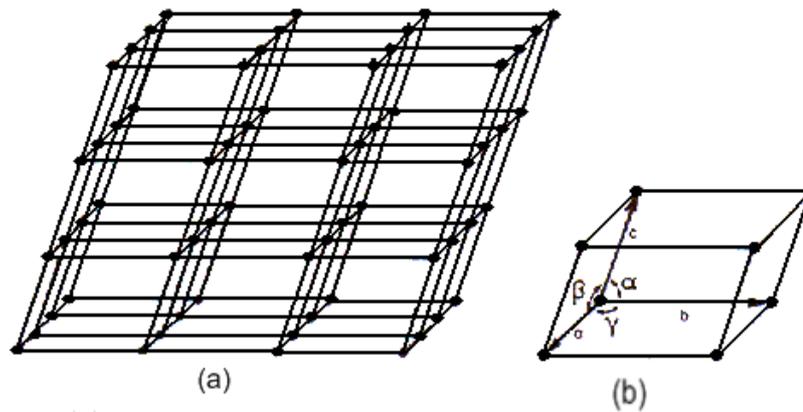


Figura 2.1: (a) Representação da rede espacial contínua, (b) Cella Unitária¹⁸.

podendo ser intrínsecos ou extrínsecos. Os *defeitos pontuais intrínsecos* podem ser divididos em: - vacância, que é a falta de átomo no sítio de ocupação regular da rede e, o - auto-intersticial, que é um átomo do cristal que se encontra comprimido no interior de um sítio intersticial. Os *defeitos pontuais extrínsecos* são: as impurezas intersticiais - que são átomos *diferentes* ocupando os sítios intersticiais da rede ou, - impurezas substitucionais - que são os átomos *diferentes* que ocupam posições regulares da rede. A figura (2.2) é um esquema representativo de alguns defeitos pontuais encontrados em metais¹⁸⁻²⁰.

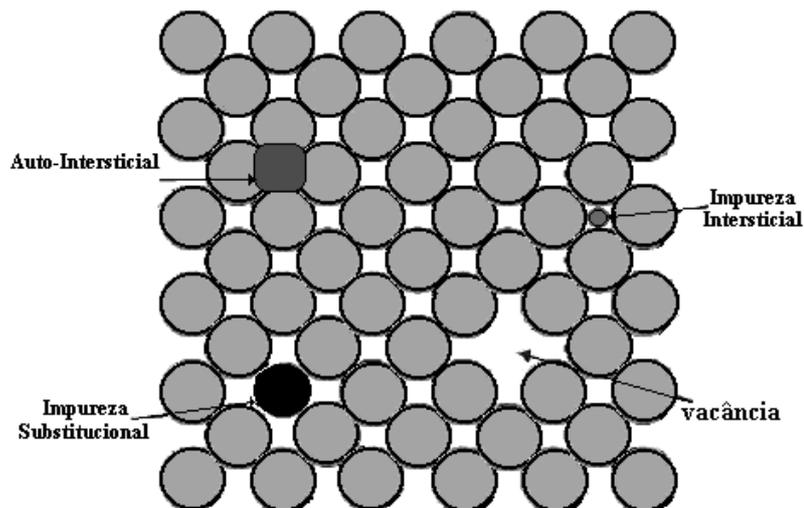


Figura 2.2: Esquema representando alguns defeitos pontuais na rede cristalina¹⁸⁻²⁰.

Devido aos processos de cristalização e processamento dos materiais sólidos podem surgir

os *defeitos lineares* (discordâncias) que são defeitos unidimensionais, que provocam uma deformação localizada na rede. Estes defeitos são classificados como discordâncias em cunha e discordâncias em hélice. A *discordância em cunha* pode ser definida como se um semiplano extra de átomos fosse introduzido (retirado) na estrutura cristalina gerando zonas de compressão e tração ao longo da linha de discordância. A *discordância em hélice* pode ser definida como se uma tensão de cisalhamento fosse aplicada ao longo de uma região do cristal perfeito, de modo que, ocorra deslocamento de um parâmetro de rede. Em geral, grande parte das discordâncias encontradas nos materiais possuem características de ambos tipos de discordâncias, sendo por isso denominadas de *discordância mista*^{18,19}.

Na microestrutura dos sólidos existem também os defeitos bidimensionais que são os *defeitos interfaciais* como por exemplo os contornos de grãos e os defeitos tridimensionais que são os *defeitos volumétricos* como por exemplo a formação de precipitados, poros.

Quando uma onda externa de tensão é aplicada ao material ocorre a interação desta onda com os defeitos presentes na microestrutura. Devido a esta interação pode ocorrer a dissipação de energia dando origem ao atrito interno^{1-5,21}.

No entanto, é importante ressaltar que o interesse deste trabalho é estudar a influência do elemento intersticial (oxigênio) nos espectros de relaxações mecânicas e a interação destes elementos com as discordâncias presentes na microestrutura metálica do tântalo.

2.2 Interações entre Solutos Intersticiais

Nesta seção apresenta-se uma breve discussão teórica sobre a influência de elementos intersticiais pesados (carbono, nitrogênio e oxigênio) dissolvidos em metais com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC).

Para o caso de baixas concentrações, existe uma relação direta entre a altura máxima dos

picos de atrito interno (Q_{max}^{-1}) e a concentração do elemento intersticial presente em solução sólida.

Contudo, para maiores concentrações destes elementos intersticiais observa-se um alargamento assimétrico dos picos de relaxação mecânica devido a mais de um processo de relaxação seguido por uma variação da temperatura que caracteriza a interação matriz metálica-elemento intersticial.

Segundo R. W. Powers e M. V. Doyle^{10,13} para concentrações maiores os espectros de relaxações que aparecem no sistema Ta-O podem ser representados como a sobreposição de dois picos, cada um correspondendo a diferentes processos de relaxação. A figura 2.3, apresenta o pico de relaxação anelástica devido às interações matriz metálica-intersticial (curva b), matriz metálica-intersticial-intersticial (curva c). Conforme pode ser visualizado, estes picos se sobrepõem resultando num pico que apresenta um alargamento assimétrico (curva a).

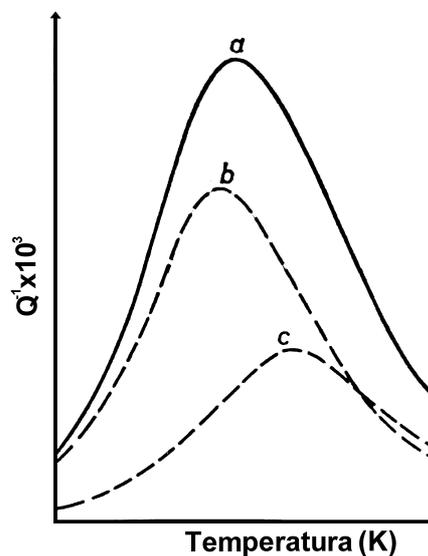


Figura 2.3: Pico ilustrando múltiplos processos de Relaxação Anelástica¹³.

T. S. KÊ⁷⁻⁹ fez um estudo sobre a influência da concentração de carbono, nitrogênio e oxigênio na altura máxima dos picos de atrito interno, devido às interações (Ta-O, Ta-C e Ta-N). Ele observou uma redução na altura máxima do pico de interação Ta-N e, concluiu que durante

à medida poderia ocorrer a formação de precipitados de nitretos, reduzindo a concentração de nitrogênio dissolvido em solução sólida.

R. W. Powers¹⁰ e posteriormente, R. W. Powers and M. V. Doyle¹¹⁻¹³ fizeram um estudo sistemático dos espectros de relaxações anelásticas, devido a interação de tântalo com os elementos intersticiais pesados. Deste estudo, concluiu-se que para altas concentrações de elementos intersticiais, poderia existir mais de processo de relaxação mecânica, devido à interação entre os solutos intersticiais, dissolvidos em solução sólida da matriz metálica (tântalo) e, também foi observado uma instabilidade na altura máxima do pico de atrito interno devido à interação Ta-C. Esta instabilidade na altura foi associada à formação de precipitados de carbeto de tântalo durante o ciclo de medidas.

No laboratório de Metalurgia Física do Departamento de Física da UFSCar observou-se que os picos de atrito interno devido a interação Ta-O, também não eram estáveis e poderia estar ocorrendo a formação de precipitados durante o ciclo de medidas¹⁷. Para comprovação desta hipótese, uma série de medidas em diferentes frequências foram realizadas na amostra de tântalo produzidas pela Escola de Engenharia Química - USP/Lorena.

2.3 Interação de Elementos Intersticiais com Discordâncias

Devido às observações precedentes feitas por J. L. Snoek⁶ pode-se supor que ocorre interações entre os átomos intersticiais dissolvidos em solução sólida e os defeitos lineares (discordâncias).

Um metal com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado deformado a frio pode exibir um grande número de discordâncias presentes na microestrutura. Estas discordâncias podem interagir com elementos intersticiais dissolvidos em solução sólida.

J. L. Snoek⁶ estudou a influência de pequenas quantidades de carbono e nitrogênio nas

propriedades elásticas e plásticas do $Fe - \alpha$ deformado a frio e notou uma instabilidade na altura dos picos de atrito interno, devido à interação matriz metálica-elemento intersticial ($Fe - \alpha - C$ ou N). Ele concluiu que esta redução era devido à deformação plástica presente nas amostras.

Posteriormente, uma série de pesquisadores²²⁻²⁸ estuda a interação de elementos intersticiais-discordâncias presentes em $Fe - \alpha$, comprovando as observações feitas anteriormente por J. L. Snoek. A explicação para a redução na altura máxima (Q_{max}^{-1}) dos picos de relaxação é o aprisionamento de elementos intersticiais pelas discordâncias durante o ciclo de aquecimento.

D. J. Van Ooijen e A. S. Van Der Goot²⁹, propuseram um mecanismo de substituição entre os elementos intersticiais oxigênio-nitrogênio que são aprisionados pelas discordâncias para o nióbio e tântalo.

Z. C. Szkopiak e W. Eliaz³⁰ avaliaram a estabilidade dos picos de Snoek nas amostras de tântalo após o tratamento térmico e deformado a frio. Eles concluíram que poderia estar ocorrendo aprisionamento de elementos intersticiais dissolvidos em solução sólida pelas discordâncias, reduzindo desta forma a altura máxima dos picos de relação devido à interação matriz metálica-elemento intersticial.

2.4 Interação Gás-Metal

As interações de gases com metais são de grande interesse tecnológico visto que a presença de impurezas na microestrutura dos sólidos pode alterar as propriedades dos mesmos.

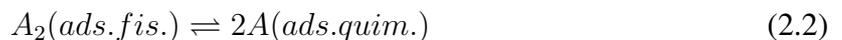
Nesta seção, apresenta-se uma breve descrição qualitativa, dos processos envolvidos nas interações de gases com metais.

Primeiramente, as moléculas do gás são transportadas para a superfície do metal e são adsorvidos fisicamente, a baixas temperaturas, por forças fracas de Van der Waals. A seguir,

ocorre a adsorção química, onde as moléculas do gás são dissociadas e permanecem ligadas quimicamente à superfície metálica²¹.

Um aspecto importante a ser considerado nesta primeira etapa é a cinética de reação dos processos de adsorção física e química. A cinética é governada pelos mecanismos de reação envolvidos durante o processo de interação gás-metal e a soma de todos os mecanismos fornece a reação global do processo.

Para exemplificar melhor o que foi exposto acima, considere uma interação de uma molécula gasosa diatômica com a superfície metálica. Esta reação pode ser representada da seguinte forma:



Após os átomos serem adsorvidos quimicamente na superfície acontece a segunda etapa da interação gás-metal, que pode ser dividida em dois processos: - primeiro, os átomos do gás adsorvidos quimicamente transpõem a superfície metálica, superando a barreira de potencial:



O segundo processo é a difusão dos átomos de gás no metal e está fortemente relacionado com o tipo de estrutura cristalina. Frequentemente, a difusão dos átomos na rede é o mecanismo principal da cinética de interação gás-metal. A figura 2.4 é um esquema representativo do processo descrito acima.

No sistema Ta-O não é possível atingir o equilíbrio termodinâmico, para as condições de alto

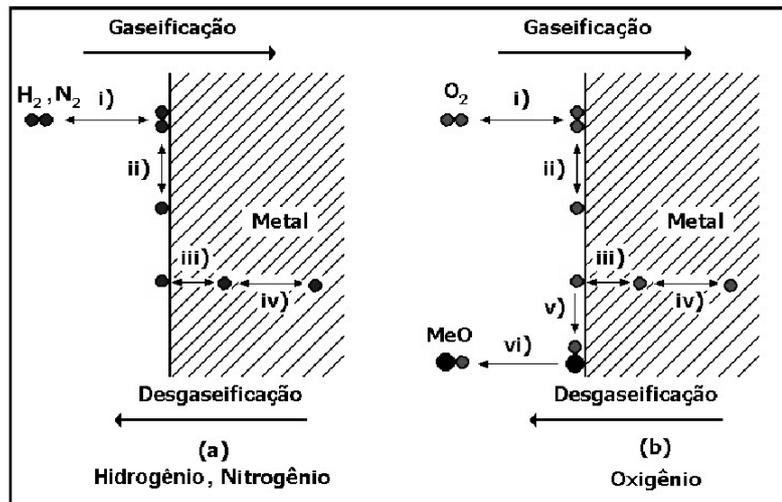


Figura 2.4: Esquema representando interação-gás metal²¹.

vácuo e ultra alto vácuo, devido à baixa pressão de vapor do oxigênio dissolvido em solução^{31,32}, da ordem de 10^{-11} torr e temperaturas superiores a 1800°C . Deste modo, a reação que ocorre entre o oxigênio e o metal é de natureza irreversível, sendo processada somente no sentido direto da reação, conforme pode ser visualizado na equação:



Portanto, a remoção de oxigênio da matriz metálica somente é possível através da formação de óxidos metálicos, com conseqüente perda de massa do metal (tântalo), conforme foi apresentado na figura 2.4.

Freqüentemente, a adição de impurezas à matriz metálica pode levar à formação de solução sólida e/ou aparecimento de precipitados de segunda fase. Basicamente, uma solução sólida pode ser definida quando os átomos do soluto estão completamente dissolvidos na estrutura cristalina (solvente).

A solubilidade terminal e a formação de compostos intermediários podem ser levantadas com o auxílio do diagrama de fases do sistema de interesse. Neste trabalho, o sistema de interesse³³ é o tântalo-oxigênio (Ta-O).

2.5 Diagrama de Fases

O tântalo pode dissolver quantidades apreciáveis de elementos intersticiais pesados quando comparado com o ferro α que também possui estrutura cristalina CCC. Resultados experimentais, atestam que tais elementos, podem estar dissolvidos nos interstícios ou formar precipitados na estrutura cristalina¹⁻⁵.

Os átomos de oxigênio são relativamente pesados quando comparados com o hidrogênio, mas, o raio atômico deste elemento é relativamente pequeno quando comparado com o raio atômico dos átomos que compõem a matriz metálica (tântalo). Tais comparações podem ser visualizadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Comparativo⁴ entres os raios atômicos do tântalo e o elemento intersticial, oxigênio.

Átomos	Ta	O
Raio (Å)	1,43	0,70

Assumindo, que os átomos podem ser aproximados ao *modelo de esferas rígidas*, estima-se que o empacotamento atômico máximo^{4,18,19} entre essas esferas, para a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) é da ordem de 68%.

Os "espaços vazios" entre o empilhamento dos planos atômicos são chamados de sítios intersticiais, podendo ser de simetria *octaedral* ou *tetraedral*^{3,4}. A figura 2.5 ilustra as possíveis localizações destes sítios na estrutura CCC.

Os sítios intersticiais octaedrais estão localizados no meio das arestas e no centro das faces da estrutura CCC, formando octaedros irregulares com os átomos da rede hospedeira. Já os sítios intersticiais tetraedrais na estrutura CCC, estão localizados no centro de tetraedros irregulares que têm como arestas; duas arestas e dois centros da cela unitária⁴. A tabela 2.2 mostra o tamanho relativo dos sítios intersticiais presentes na estrutura cristalina do tântalo.

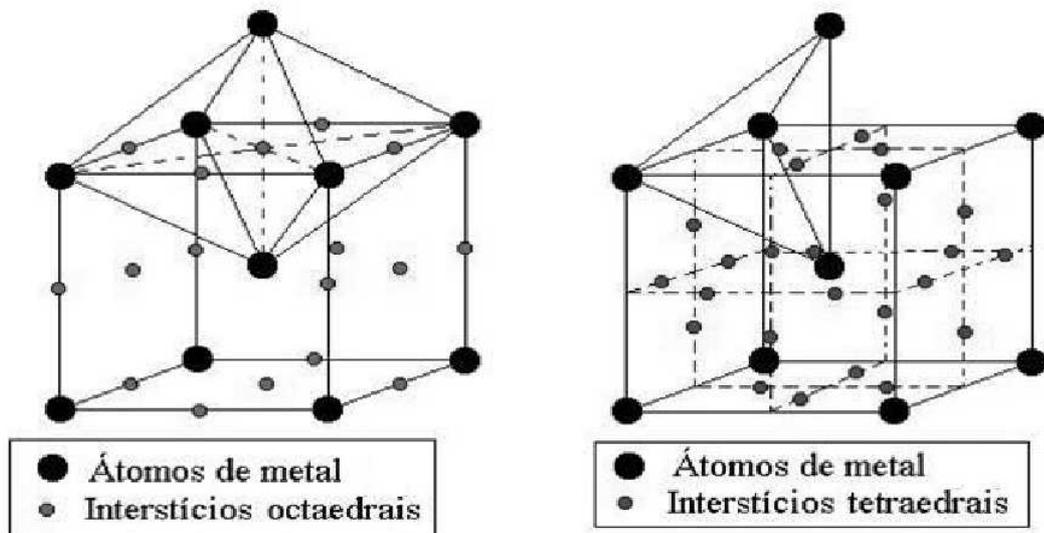


Figura 2.5: Representação baseada no modelo de esferas rígidas ilustrando os sítios intersticiais na estrutura cristalina CCC³.

Tabela 2.2: Comparativo entre o raio do Ta e o raio dos sítios intersticiais⁴ octaedral (r_6) e tetraedral (r_4) em (Å).

Ta	sítio octaedral	sítio tetraedral
1,43	0,22	0,42

Diante do que foi exposto acima, é conveniente afirmar que o tamanho dos interstícios possui uma importância significativa para o fato de alocação de solutos intersticiais em solução sólida.

De posse dos dados apresentados nas tabelas 2.1, 2.2 pode-se observar que o raio atômico dos átomos de oxigênio são relativamente grandes e provocam uma distorção assimétrica na rede cristalina afetando a sua solubilidade em solução sólida. De fato, a maioria das fases metaestáveis que surgem da interação dos metais refratários com elementos intersticiais pesados forma-se quando a solubilidade terminal destes elementos em solução sólida é ultrapassada. Deste modo, a formação de precipitados está diretamente relacionada com a concentração de impurezas dissolvidos na matriz metálica.

Com o auxílio do diagrama de fases pode-se estimar a máxima solubilidade destes elementos em solução bem como os possíveis compostos metaestáveis formados.

Os diagramas de fases binários do sistema metal-gás são mais complexos de serem interpretados, visto que eles apresentam os seguintes parâmetros: pressão (p), temperatura (T) e concentração (x). Muitas vezes é conveniente descrever o sistema através de cortes ou projeções adequadas. A figura 2.6 apresenta um exemplo esquemático da representação da projeção da temperatura em função da concentração através das isobáricas³³.

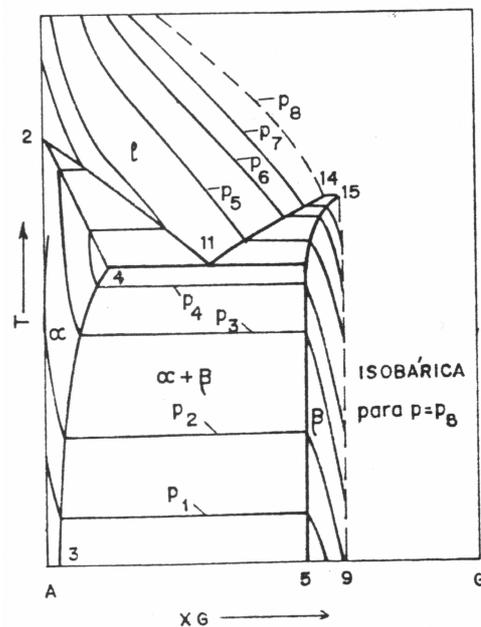


Figura 2.6: Representação da temperatura em função da concentração dos átomos de gás com as isobáricas de um sistema metal-gás³³.

2.5.1 Sistema Tântalo-Oxigênio

No sistema Ta-O existe uma série de óxidos metaestáveis³⁴⁻⁴² com concentração de oxigênio menor do que no pentóxido de tântalo (Ta_2O_5), que é o óxido mais estável.

A figura 2.7 ilustra o diagrama de fase simplificado do sistema Ta-O, apresentando a projeção da temperatura em função da concentração (%at-O) com as isobáricas (em torr).

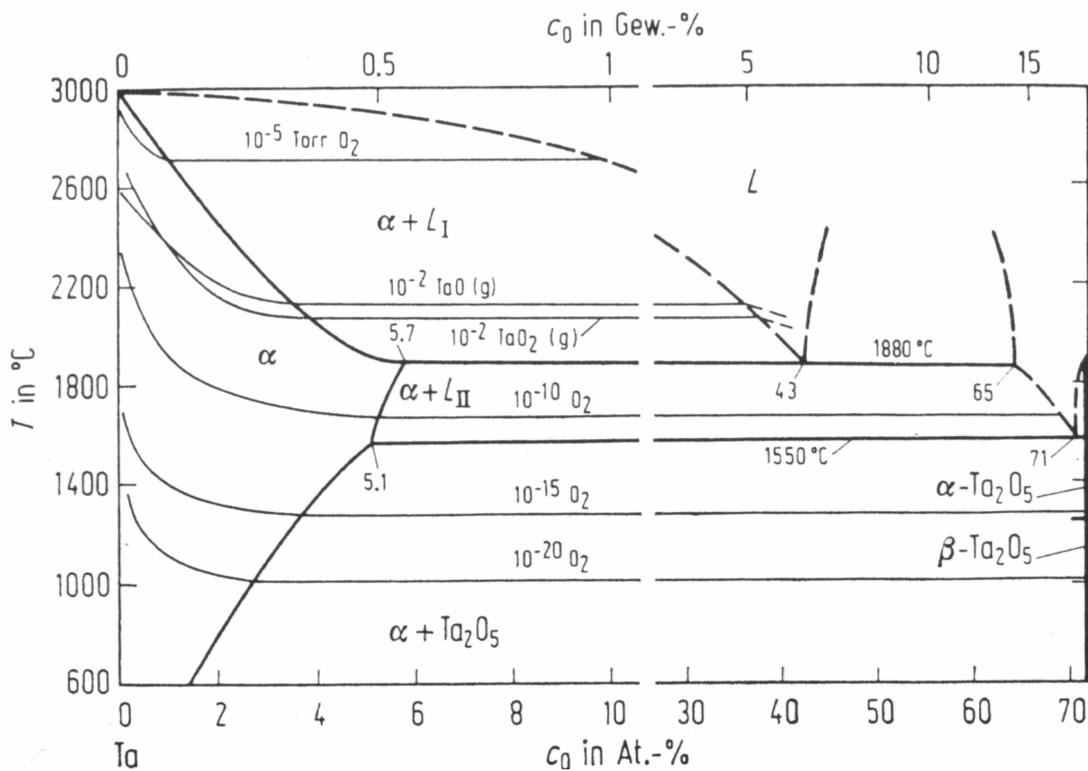


Figura 2.7: Diagrama de equilíbrio com as isobáricas do sistema Ta-O³³.

Existem algumas discrepâncias entre os dados de diferentes pesquisadores³⁴⁻³⁷ para a formação de óxidos intermediários. Esta discrepância pode ser devido a diferentes condições experimentais para a formação dos óxidos e, além disso, pode ser devido a diferentes técnicas experimentais usadas na investigação da estrutura destes óxidos.

Segundo S. Lagergren and A. Magnéli³⁴ não era possível formar nenhuma fase de óxido metaestável entre a faixa composicional Ta- α - (Ta_2O_5).

R. J. Wasilewski³⁵ relatou que poderia ser formado um óxido com uma composição (Ta_2O) com simetria ortorrômbica e os parâmetros de rede possuíam os seguintes valores: $a = 5,29 \text{ \AA}$, $b = 4,92 \text{ \AA}$, $c = 3,05 \text{ \AA}$. Posteriormente, N. Schönberg³⁷ efetuou um estudo detalhado do sistema Ta-O e identificou as fases: β , γ , δ , ϵ .

A fase β é ortorrômbica e a composição desta fase varia até um limite máximo da concentração de oxigênio atingir a concentração necessária para a formação do óxido Ta_4O . A fase γ ,

provavelmente, tem composição do TaO e estrutura do tipo do NaCl. A fase δ tem a fórmula TaO_2 e a estrutura é do tipo do rutilo e pode ser formada entre a faixa de composição $TaO_2 - Ta_2O_5$, mas, sua estrutura não foi identificada segundo a literatura^{38,41,45,46}.

A tabela 2.3 apresenta as possíveis estruturas para os óxidos formados e os respectivos parâmetros de rede.

Tabela 2.3: Composição e estrutura dos óxidos TaO_x , TaO_y , TaO_z , TaO_w no sistema Ta-O⁴².

Composição	Temperatura ($^{\circ}C$)	Estrutura (Å)	referência
$TaO_x - Ta_6O$	≈ 300	Tetragonal a=3,363 c=3,262	36
$TaO_y - Ta_4O$	< 500	Ortorrômico a=3,61 b=3,27 c=3,20	36
$TaO_z - Ta_2O$	350-1200	Tetragonal a=6,68 c=4,743	36
$TaO_w - ?$	> 1500	?	36
TaO	600-1500	tipo NaCl a=4,422-4,429	37
TaO_2	600-1500	Tetragonal a=4,709 c=3,065	37

A estrutura cristalina da matriz é (CCC) com parâmetro de rede igual a 3,3020 Å (temperatura de 20°C). Para baixas concentrações de oxigênio (0 - 3,6%at-O) existe uma relação linear entre a expansão do parâmetro de rede com a dissolução de oxigênio na estrutura da matriz³³:

$$a = 3,3020 + 0,0039c \quad (2.5)$$

onde a é dado em Å, c é a concentração de oxigênio em %at-O.

O limite de solubilidade sólida intersticial de oxigênio na estrutura cristalina do tântalo varia de 3 %at-O na temperatura de 1100°C até 5,7%at-O na temperatura de 1880°C. Conforme pode ser visualizado na figura 2.7, na fase α , a linha solvus apresenta um degrau nas proximidades da temperatura de 1550°C que corresponde à concentração de 5,1%at-O.

O sistema Ta-O apresenta um ponto de transformação monotético, correspondendo à temperatura de 1880°C e, observa-se que as seguintes fases estão em equilíbrio³⁵: Ta- α (5,7%atO), L_I (\approx 43%atO) e L_{II} (\approx 65%at-O).

Pode ser observado que também existe um ponto de transformação eutético na temperatura de 1550°C e, as seguintes fases estão em equilíbrio: Ta- α (5,1%at-O), L_{II} (71%at-O) e Ta_2O_5 .

A. Reismann *et al*³⁸, relatou que era possível a formação de ($Ta_2O_5-\beta$), sendo formado em baixa temperatura e, ($Ta_2O_5-\alpha$), sendo formado em temperaturas mais elevadas. A temperatura de transição é 1350°C e a reação é reversível.

2.6 Difusão Atômica

O fenômeno da difusão é um processo muito importante na metalurgia e Ciência dos Materiais^{4,21}, como exemplo de processos onde a difusão é essencial, pode-se reportar: - endurecimento de superfícies de certos aços através da migração interna de carbono ou nitrogênio,

fabricação de ligas através da sinterização de pós metálicos, oxidação externa e interna de ligas e, permeação de gases e carbono na superfície metálica.

Difusão é um processo em que a matéria é transportada de uma região de grande concentração para outra região de baixa concentração. A primeira tentativa de modelar este processo, remonta ao século XIX, quando A. Fick^{3,4} - 1855 - propôs que o transporte de massa de uma região de grande concentração para outra região de baixa concentração poderia ser explicada pela equação (2.6), conhecida como a *primeira Lei de Fick*^{3,4}:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.6)$$

onde J é conhecido como o fluxo constante de matéria, através de uma seção transversal separados por uma distância x, D é o coeficiente de difusão e, (dC/dx) é o gradiente de concentração ao longo da direção x.

No *estado estacionário* da difusão, pode-se provar que existe uma dependência linear entre a concentração C(x) e a distância de difusão x. Por outro lado, o *estado não-estacionário* da difusão é considerado se existe uma variação, temporal e de ponto a ponto, no gradiente de concentração, mas, mantendo o coeficiente de difusão constante. Assim sendo, para encontrar a relação entre a taxa de variação da concentração e o gradiente de concentração, deve ser considerada a solução da *segunda Lei de Fick*^{3,4}, apresentada pela equação:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (2.7)$$

Devido à energia térmica os átomos estão em constante movimento, em torno de suas posições de equilíbrio e nos sítios intersticiais. Aumentando a temperatura, a frequência de

salto aumenta, resultando em migrações atômicas aleatórias ao longo da rede cristalina. Conseqüentemente, ocorre uma redistribuição de átomos entre os sítios intersticiais⁴.

Nas últimas décadas, a técnica de relaxação mecânica vem sendo usada para obter informações sobre a taxa de difusão de átomos intersticiais nos metais cúbicos de corpo centrado.

A anelasticidade devido a elementos intersticiais na rede CCC é uma forma conveniente de medir o coeficiente de difusão destes átomos. Este coeficiente pode ser obtido a partir da seguinte equação:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.8)$$

onde D_0 é um fator pré-exponencial conhecido como fator de frequência, E é a energia de ativação, R é a constante dos gases^{3,4}.

Os átomos de soluto difundem por saltos simples entre as posições intersticiais equivalentes, onde cada átomo salta para um sítio intersticial particular que possui menor energia.

Freqüentemente, o coeficiente de difusão para átomos intersticiais na rede cúbica pode ser estimado^{3,4}, baseado na seguinte equação:

$$D = \alpha \left(\frac{a^2}{\tau}\right) \quad (2.9)$$

onde a é o parâmetro de rede, τ é uma constante de dimensão de tempo, α é uma constante que depende da geometria do cristal^{3,4}.

Deste modo, conhecendo o parâmetro obtido pela técnica de difração de raios-X, a constante de dimensão de tempo τ que pode ser obtida via medidas de relações mecânicas. Pode-se estimar experimentalmente a possível ocupação dos átomos intersticiais na rede hospedeira. A

relação entre a constante de dimensão de tempo (τ) e o tempo de relaxação (τ_R) é dado pela seguinte equação^{3,4}:

$$\tau_R = \frac{2}{3}\tau \quad (2.10)$$

Então, substituindo este valor na equação 2.9 e levando em consideração o valor de α para rede CCC, obtém-se uma equação para a difusão de átomos nos sítios octaedrais equivalentes^{3,4}:

$$D = \frac{a^2}{36\tau_R} \quad (2.11)$$

De outra forma, para o mecanismo de difusão devido ao movimento dos solutos intersticiais entre os sítios tetraedrais equivalentes pode ser estimado pela equação^{3,4}:

$$D = \frac{a^2}{72\tau_R} \quad (2.12)$$

2.7 Relaxação de Defeitos Pontuais em Materiais

Nesta seção será apresentada uma breve introdução à teoria de relaxação de defeitos pontuais em materiais. Como foi mencionado anteriormente, qualquer defeito presente na estrutura cristalina pode dissipar energia dando origem ao atrito interno. O conhecimento dos mecanismos que levam ao fenômeno da relaxação é uma condição importantíssima para a análise dos espectros de relaxação mecânica.

O comportamento anelástico de um material é um processo reversível caracterizado por uma dependência temporal entre tensão-deformação. Para a caracterização do comportamento

anelástico do material deve-se primeiramente partir do comportamento elástico ideal que é caracterizado pelo alcance de forma instantânea do seu estado de equilíbrio, ou seja, quando submetido a uma tensão, o material deforma-se instantaneamente e retirando a tensão aplicada, o material no mesmo instante retorna à sua configuração inicial. Este comportamento elástico é reversível desaparecendo quando a tensão aplicada ao material é removida¹⁻⁵. Matematicamente, esse fenômeno pode ser explicado pela Lei de Hooke:

$$\sigma = M\epsilon \quad (2.13)$$

onde σ é a tensão uniaxial aplicada, ϵ a deformação sofrida pelo material e M uma constante de proporcionalidade denominada módulo elástico de rigidez ("*stiffness*") do material. A equação 2.13 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\epsilon = J\sigma \quad (2.14)$$

onde $J = M^{-1}$ é denominado de módulo elástico de flexibilidade ("*compliance*").

As condições necessárias para que exista o *comportamento elástico ideal* são:

1. **a cada nível de tensão aplicada existirá uma única deformação de equilíbrio (vice-versa);**
2. **alcance instantâneo do equilíbrio;**
3. **a relação tensão-deformação é linear.**

Em um grande número de situações, a deformação elástica é um processo que independe do tempo. Contudo, para os materiais reais, existirá também uma componente da deformação

elástica que é dependente do tempo, ou seja, a deformação elástica irá continuar após a aplicação da tensão e, com a liberação da carga será necessário um certo tempo para que se dê a recuperação completa. Este comportamento elástico do material dependente do tempo é denominado de **comportamento anelástico** e o tempo necessário para o material alcançar o estado de equilíbrio é denominado **tempo de relaxação** (τ).

Pode-se dizer que a anelasticidade é uma manifestação externa da relaxação (passagem de um estado fora do equilíbrio para um estado de equilíbrio). Este termo, *anelasticidade*, surgiu em 1948 com o trabalho de C. Zener, intitulado "*Elasticidade e Anelasticidade de Metais*"^{3,4}.

No estado de equilíbrio, os átomos intersticiais encontram-se distribuídos de forma aleatória nos sítios intersticiais da rede. Devido a uma tensão uniaxial externa aplicada, ocorre uma alongação na aresta da rede paralela à tensão e, simultaneamente, uma contração nas arestas perpendiculares à tensão, fazendo com que estes átomos intersticiais saltem para posições energeticamente mais favoráveis^{1-5,20}. Este fenômeno pode ser visualizado na figura 2.8.

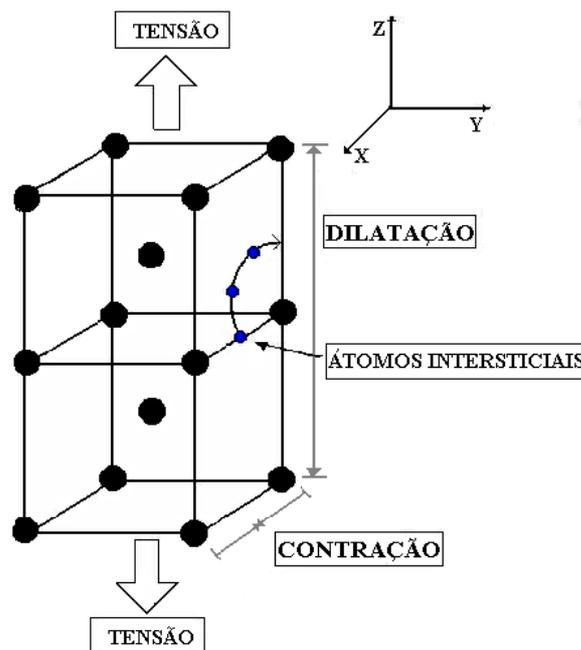


Figura 2.8: Migração Induzida por Tensão numa Rede Cristalina Cúbica de Corpo Centrado²⁰.

Quando a tensão externa é retirada, os átomos intersticiais retornam às suas posições inici-

ais. Esse processo é denominado *migração induzida por tensão*¹⁻⁵, dando origem à relaxação anelástica.

A determinação de atrito interno, a partir, do comportamento anelástico é importante para o fornecimento de informação sobre o comportamento de solutos dissolvidos em solução sólida como: difusão intersticial, concentração de soluto intersticial, limite de solubilidade, interações entre matriz-intersticial, interações entre elementos intersticiais-discordâncias.

A princípio, esse tipo de medida é simples: a amostra metálica é colocada para oscilar e a dissipação de energia (*transformação de energia vibracional para energia térmica*), que ocorre, resultado de mudanças internas, pode ser medida.

Para o caso mais simples, quando uma tensão de tração ou compressão uniaxial é aplicada ao metal, estes átomos podem migrar para um sítio intersticial de menor energia e, com a liberação da tensão, os átomos retornam aos sítios intersticiais de origem, conforme foi visto na seção anterior. Este tipo de experimento é denominado de estático e, é útil para observações que exigem um certo tempo para análise do comportamento do material, como por exemplo, ensaios de tração e compressão. Em contra partida, ou seja, quando uma tensão oscilante periódica e temporal é aplicada ao material; a deformação que surge como resposta a esta tensão, também será oscilante periódica e temporal apresentando-se defasada de um ângulo (ϕ) denominado *ângulo de perda*, conforme está mostrado na figura 2.9.

A tangente do ângulo de perda é definida como atrito interno, conforme está representado pela seguinte equação:

$$\tan(\phi) = Q^{-1} \quad (2.15)$$

Os experimentos dinâmicos são úteis para a obtenção de informações sobre o comporta-

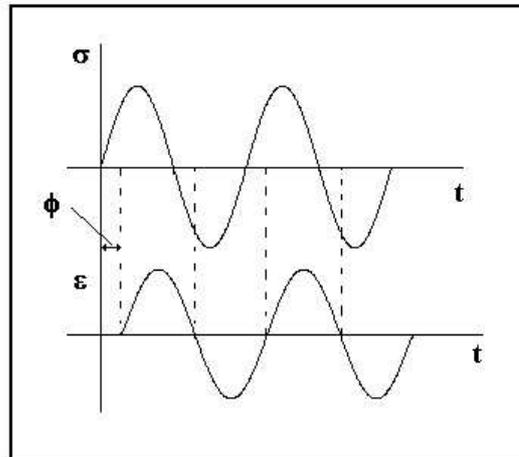


Figura 2.9: Representação de uma tensão oscilante periódica e a deformação que surge como resposta⁴.

mento de materiais em pequenos intervalos de tempo.

A seguir será feito uma introdução ao tratamento matemático necessário para obtenção das funções dinâmicas que modelam a teoria de relaxação de defeitos pontuais.

Deste modo, considere uma tensão oscilante periódica ($\sigma(t)$) que é dada pela seguinte equação:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp[i(\omega t)] \quad (2.16)$$

onde σ_0 é a amplitude de tensão e ω é a frequência angular de oscilação do sistema. Da exigência da linearidade entre tensão-deformação, pode-se assegurar que a deformação sofrida pelo material também é periódica e pode ser representado pela equação:

$$\epsilon(t) = (\epsilon_1 - i\epsilon_2) \exp[i(\omega t)] \quad (2.17)$$

onde ϵ_1 é a amplitude de deformação em fase com a tensão aplicada (*componente elástica*) e ϵ_2 é a amplitude de deformação defasada com a tensão (*componente anelástica*).

A razão entre as equações anteriores é denominada de flexibilidade complexa e representada por:

$$J^*(\omega) = \frac{\epsilon(t)}{\sigma(t)} = \frac{\epsilon_1}{\sigma_0} - i \frac{\epsilon_2}{\sigma_0} = J_1(\omega) - iJ_2(\omega) \quad (2.18)$$

onde $J_1(\omega)$ é a parte real denominada de *flexibilidade armazenada* e $J_2(\omega)$ é a parte imaginária denominada de *flexibilidade de perda*.

Existe uma relação importante entre $J_1(\omega)$, $J_2(\omega)$ e o ângulo de perda (ϕ) que pode ser visualizado na figura 2.10.

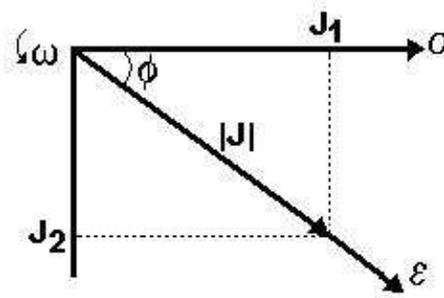


Figura 2.10: Relação de fase entre tensão, deformação e flexibilidade complexa⁴.

Na figura 2.10 e na equação 2.19, pode ser observado a relação entre a tangente do ângulo de fase entre $J_2(\omega)$ e $J_1(\omega)$.

$$\tan(\phi) = \frac{J_2}{J_1} \quad (2.19)$$

As quantidades $J_1(\omega)$ (*flexibilidade armazenada*) e $J_2(\omega)$ (*flexibilidade de perda*) podem ser interpretadas a partir do cálculo da energia armazenada e da energia dissipada em um ciclo de oscilação. A energia dissipada (Δw) por unidade de volume em um ciclo completo é dada por:

$$\Delta w = \oint \sigma d\epsilon = \int_0^{(2\pi/\omega)} \sigma \frac{d\epsilon}{dt} dt = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (2.20)$$

Procedendo de forma análoga, a energia armazenada em um ciclo pode ser calculada pela equação:

$$w = \int_0^{\omega t} \sigma d\epsilon = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \quad (2.21)$$

Uma relação importante é a razão entre a energia dissipada e a máxima energia armazenada que pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\frac{\Delta w}{w} = 2\pi \frac{J_2}{J_1} = 2\pi \tan \phi \quad (2.22)$$

Deste modo, observa-se que $\tan(\phi)$ fornece uma medida da fração de perda de energia por ciclo, devido ao comportamento anelástico do material.

Como já foi mencionado no texto, o amortecimento (ou atrito interno) está associado ao processo de migração induzida por tensão de átomos intersticiais presentes no material. Se a frequência de oscilação do sistema, é muito grande ($\omega\tau \gg 1$) ou, muito pequena ($\omega\tau \ll 1$), não é observado nenhum amortecimento. No entanto, quando a frequência de saltos dos átomos intersticiais for da mesma ordem de magnitude da frequência de oscilação do sistema (**condição de ressonância**), observa-se o amortecimento máximo do sistema, dando origem ao atrito interno. Então, conclui-se que o atrito interno é fortemente dependente da frequência de oscilação^{1,4}.

No caso de oscilações livres, a amplitude diminui com o tempo (decaimento livre da amplitude) e o *decremento logarítmico* (Γ) é usado como uma medida do amortecimento, que é definido^{1,4} como o logaritmo natural da relação entre uma amplitude A_n e a sucessiva A_{n+1} , dado por:

$$\Gamma = \ln \left(\frac{A_n}{A_{n+1}} \right) \quad (2.23)$$

Dessa forma, a partir do decremento logarítmico pode-se determinar o atrito interno a partir da seguinte equação:

$$Q^{-1} = \left(\frac{\Gamma}{\pi} \right) \quad (2.24)$$

O pico de interação matriz metálica-elemento intersticial (Ta-O) pode ser caracterizado pelas seguintes grandezas: - energia de ativação (E) associada ao tipo de interação que a produz, podendo ser obtida a partir da largura à meia altura (δ); - a temperatura de pico (T_p), na qual ela ocorre e; - a sua altura máxima (Q_{max}^{-1}) que é proporcional a concentração do elemento intersticial⁵. Estas grandezas podem ser observadas na figura (2.11), que representa um *pico de Debye*.

Das propriedades de simetria, observadas para o pico de Debye, é possível obter a relação entre energia de ativação (E) e a largura à meia altura (δ), a partir da seguinte equação:

$$\delta(T^{-1}) = (2,634) \left(\frac{\kappa_B}{E} \right) \quad (2.25)$$

onde (κ_B) é a constante de Boltzmann.

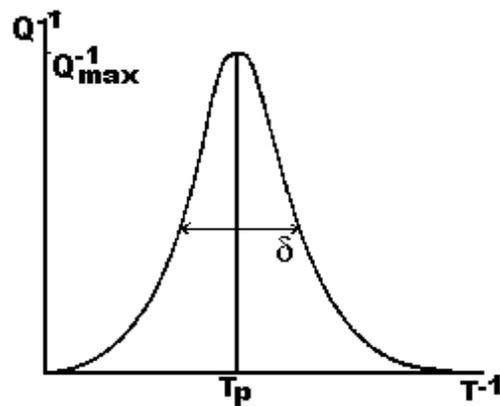


Figura 2.11: Modelo representativo do pico de Debye⁴.

O comportamento anelástico de um material real, não pode ser observado, a partir, das equações 2.13 e 2.14, pois, estas expressões não possuem explicitamente a dependência temporal. Assim sendo, usa-se o *modelo do sólido linear padrão*, que é descrito por uma equação diferencial de primeira ordem que generaliza a lei de Hooke:

$$J_R \sigma + \tau J_U \frac{d\sigma}{dt} = \epsilon + \tau \frac{d\epsilon}{dt} \quad (2.26)$$

onde τ é uma constante de dimensão de tempo, J_U é denominado de *flexibilidade não-relaxada* (valor inicial da "compliance" dependente de $J(t)$), J_R é denominado de *flexibilidade relaxada* (valor de equilíbrio de J após um transiente de tempo t)^{1,3}. Deste modo, usando as equações (2.16), (2.17) na equação diferencial (2.26) pode-se obter as equações:

$$J_R = J_1 + \omega \tau J_2 \quad (2.27)$$

$$\omega \tau J_U = J_2 + \omega \tau J_1 \quad (2.28)$$

Resolvendo o sistema de equações acima e reagrupando os termos, pode-se obter as seguintes equações:

$$J_1 = J_U + \frac{\delta J}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.29)$$

$$J_2 = \delta J + \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.30)$$

onde $\delta J = (J_R - J_U)$ é denominado relaxação de flexibilidade.

As equações (2.29) e (2.30) são consideradas **equações de Debye**³ e, a partir destas, obtém-se uma equação que relaciona o atrito interno (Q^{-1}), a frequência de oscilação do sistema (ω), o tempo de relaxação (τ). Finalmente, usando as expressões acima pode-se obter a seguinte equação:

$$Q^{-1} = \Delta \left(\frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right) \quad (2.31)$$

onde $\Delta = \delta J/J_U$ é denominado intensidade de relaxação, sendo que (Q^{-1}) é máximo para a condição de ressonância ($\omega\tau = 1$).

As curvas que caracterizam um pico de Debye podem ser obtidas de duas maneiras distintas: - variando-se a frequência e mantendo a temperatura constante, - mantendo fixa a frequência e variando-se a temperatura. Porém, experimentalmente, a segunda maneira é mais simples de ser reproduzida em laboratório e, portanto mais utilizada experimentalmente. Para a determinação de tal comportamento, supõe-se que os processos de relaxação anelástica são termicamente ativados, sendo explicados pela lei de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{\kappa_B T}\right) \quad (2.32)$$

onde τ é o tempo de relaxação, E é a energia de ativação do processo de relaxação, κ_B é a constante de Boltzmann e, τ_0 é a taxa de saltos dos defeitos entre os sítios intersticiais equivalentes¹⁻⁵.

Usando a representação de Arrhenius para o tempo de relaxação e, sendo ω constante para uma dada temperatura, pode-se determinar que a relação para o atrito interno é representada por:

$$Q^{-1} = Q_{max}^{-1} \operatorname{sech}\left[\frac{E}{\kappa_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p}\right)\right] \quad (2.33)$$

onde (Q^{-1}) é o atrito interno em uma dada temperatura (T_p) e $(Q_{max}^{-1} = \frac{\Delta}{2})$.

Assim, a intensidade de relaxação mecânica para uma dada temperatura é uma função do tipo de interação matriz-elemento intersticial, da posição (octaedral, tetraedral) e da concentração dos elementos intersticiais presentes na amostra, caracterizando um único processo de relaxação.

Porém, para uma dada concentração o espectro obtido pode ser composto de vários picos que se sobrepõem, cada um resultante de um processo de relaxação individual, conforme foi mencionado na seção Interações entre Solutos Intersticiais. Dessa forma, a análise do espectro obtido requer uma decomposição em termos de picos elementares que compõem o espectro, e assim obter os parâmetros característicos de cada processo de interação^{3,4}.

Capítulo 3

Materiais e Métodos Experimentais

3.1 Origem das Amostras

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas amostras policristalinas de tântalo (Ta) fornecidas pelo Departamento de Engenharia de Materiais - DEMAR - da Escola de Engenharia Química de Lorena - USP.

As amostras de tântalo foram fabricadas utilizando fusão a arco, seguida por forjamento rotativo para redução de área da seção transversal, sendo finalizada por trefilação com capa externa de cobre. As dimensões finais das amostras são as seguintes: diâmetro de 2,1 mm (capa de cobre e tântalo), com o diâmetro de tântalo da ordem de 1,50 mm.

Desta barra cilíndrica seccionou-se amostras da ordem de 75 mm de comprimento que foram submetidas a um ataque químico em uma solução aquosa de ácido nítrico na proporção de 1:1 pelo método de rolamento para a retirada do cobre externo.

3.2 Pêndulo de Torção do Tipo-Kê

As medidas de atrito interno e frequência foram efetuadas num pêndulo de torção invertido tipo-Kê⁷, representado na figura 3.1, pertencente ao Laboratório de Metalurgia do Departamento de Física-UFSCar, operando numa frequência de oscilação de alguns hertz, no intervalo de temperatura entre 300K e 700K, com taxa de aquecimento entre 1 K/min e pressão da ordem de 2×10^{-6} Torr. No entanto, os espectros apresentados neste trabalho serão limitados no intervalo de temperatura (350K-520K), no qual, ocorre a interação matriz metálica-elemento intersticial (Ta-O).

Para a execução do ensaio, a amostra é presa na parte inferior do pêndulo por uma garra que é fixa à base do pêndulo. A garra superior está fixa numa haste de aço inox que é responsável pela transmissão da oscilação torsional à amostra. A amplitude de oscilação do feixe nos fotodiodos deve ser fixada.

A frequência de oscilação do sistema é ajustada, à temperatura ambiente, através de massas que são fixadas na barra de inércia. Como o pêndulo é invertido, existe uma massa presa por um fio de nylon, cuja função é contra-balancear a massa móvel do sistema, para que a amostra não seja tracionada. Deste modo, o sistema é hermeticamente fechado através de uma camisa de aço inox e uma câmpanula metálica com um visor de vidro.

Exterior a este sistema, existe um forno resistivo e a variação de temperatura é efetuada manualmente, através do ajuste da corrente que percorrerá a resistência do forno, através de um transformador regulável, sendo esta corrente monitorada por um amperímetro.

A temperatura na amostra é medida por um termopar de cobre-constantan que é posicionado na metade do comprimento útil da amostra. Convém frisar que, as medidas são realizadas em vácuo, obtido através de um sistema de bombeamento composto por uma bomba de membrana e por uma bomba turbomolecular.

Para a aquisição de dados do sistema, um feixe de laser é refletido por um espelho que está localizado no centro da barra de inércia do pêndulo, sendo o decaimento das oscilações, monitorado automaticamente por dois fotodiodos que estão fixados no anteparo. Os fotodiodos transformam o sinal luminoso em sinal elétrico que são enviados à interface que está conectada via porta serial ao microcomputador. Um software desenvolvido, especificamente para este fim, coleta os dados de atrito interno e frequência de oscilação em função da temperatura, a partir do decaimento livre da amplitude de oscilação.

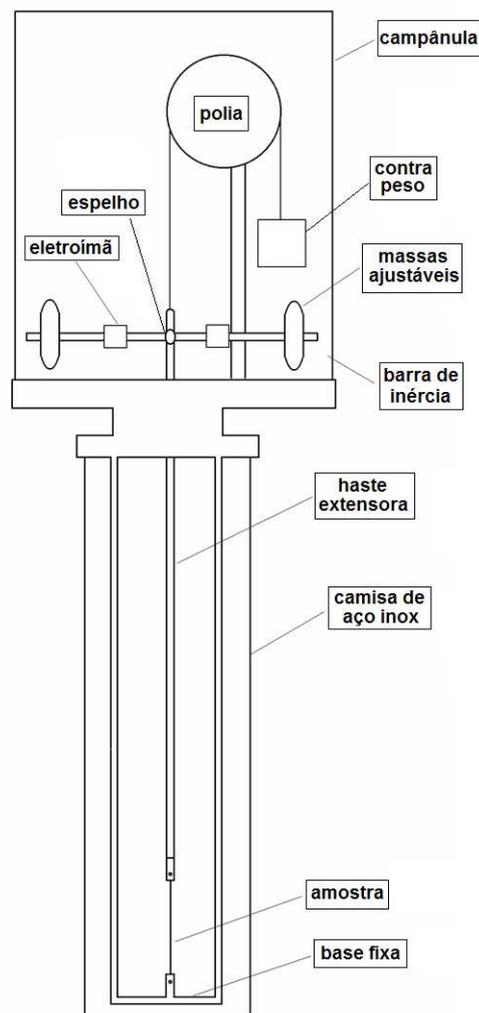


Figura 3.1: Pêndulo de Torção do tipo-Kê.

A Figura 3.2 mostra um esquema representativo da montagem experimental do pêndulo de torção do tipo-Kê, laboratório de Metalurgia Física (DF-UFSCar)⁴⁷.

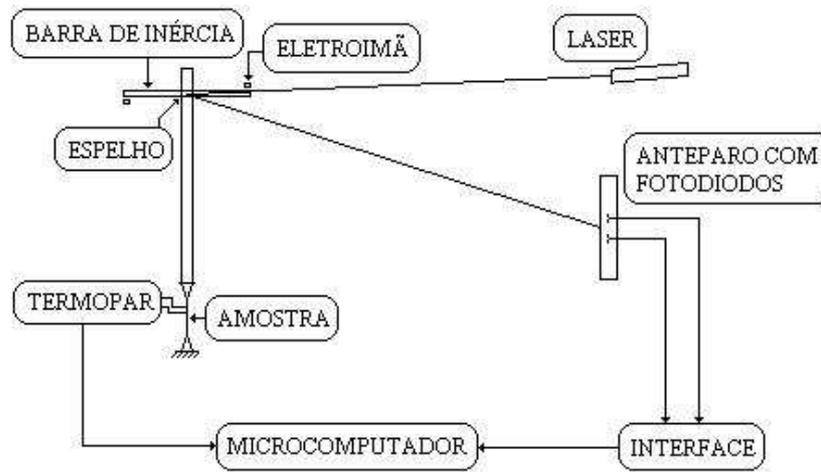


Figura 3.2: Modelo representativo do sistema de aquisição de dados do Pêndulo de Torção⁴⁷.

Com os dados coletados, obtém-se a curva de atrito interno em função da temperatura e, usando o método das subtrações sucessivas, pode-se fazer a decomposição do espectro experimental de relaxação mecânica em picos elementares de Debye, utilizando o programa computacional Origin com o módulo ("*Peak Fitting*").

Segundo A. S. Nowick e B. S. Berry³, para pequenas taxas de deformações assegura que o atrito interno é independente da amplitude de deformação, como exigido pela teoria de Snoek. Deste modo, o amortecimento do sistema está associado somente à difusão de impurezas intersticiais.

Os espectros de relaxações anelásticas, em função da temperatura, deste trabalho foram decompostos em picos elementares de Debye, sendo identificados e calculados os processos de relaxações mecânicas e os parâmetros de cada processo envolvido. A partir da decomposição é possível identificar os parâmetros característicos da relaxação mecânica (temperatura de pico, intensidade de relaxação, energia de ativação e interações metal-intersticial, coeficiente de difusão).

3.3 Tratamento Térmico e Dopagem com Oxigênio

O tratamento térmico e as dopagens gasosas foram realizadas no Laboratório de Relaxações Anelásticas da Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista - UNESP/Bauru.

A amostra antes de ser colocada no sistema foi atacada com uma solução aquosa de ácido nítrico (1:1) para retirada de possível camada de óxido. Posteriormente, a amostra foi colocada na extremidade do posicionador por meio de uma pinça. O sistema foi fechado e feito o vácuo por meio de bombas mecânicas, turbomolecular e bomba iônica, por 24 horas. O tratamento térmico das amostras de tântalo foi realizado a uma temperatura de 1170 K por duas horas, com uma taxa de aquecimento de 15 K/minuto, pressão da ordem de 10^{-6} Torr. Após o tratamento térmico, a amostra foi resfriada e retirada do sistema.

No caso da dopagem com oxigênio, a amostra de tântalo foi atacada com uma solução aquosa de ácido nítrico (1:1) para retirada de possível camada de óxido. Posteriormente, a amostra foi colocada na extremidade do posicionador por meio de uma pinça, sendo o sistema fechado e feito o vácuo por meio de bombas mecânicas, turbomolecular e bomba iônica, por 24 horas. A dopagem com oxigênio foi realizado a uma temperatura de 1170 K por duas horas, com uma taxa de aquecimento de 15 K/minuto, pressão da ordem de 10^{-4} Torr, sendo baseados em dados da literatura³³. Após decorrido o tempo definido para a dopagem com oxigênio, foi realizado o resfriamento rápido e, em seguida retirada do sistema.

3.4 Análises de Oxigênio

As mudanças nas propriedades (mecânicas, físicas e químicas) dos metais dependem, significativamente, da concentração de elementos intersticiais dissolvidos na matriz metálica, apresentando influências diferentes quando em solução sólida e quando estão na forma de precipita-

dos. Para auxiliar a interpretação das informações obtidas, via espectroscopia mecânica, foram realizadas análises da concentração de oxigênio no Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa - da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar.

As análises de oxigênio em metais e ligas refratárias são baseados no método de extração à quente por fusão a vácuo, usando a técnica de sanduíche com platina (Pt).

A platina tem como finalidade reduzir a temperatura de fusão destes materiais, visto que, estes possuem temperaturas de fusão consideravelmente elevada. O oxigênio é liberado sob a forma de monóxido de carbono, após a reação com o carbono do cadinho. Estes gases são levados à célula de medida pelo sistema de bombeamento. Deste modo, a concentração de oxigênio é analisada através da absorção por infravermelho.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Para o desenvolvimento do trabalho foram consideradas as seguintes condições: - Condição A (amostra como recebido), - Condição B (amostra após o primeiro ensaio) - Condição C (após o tratamento térmico) - condição D (amostra após dopagem com oxigênio).

Os espectros de relaxações mecânicas em função da temperatura para a amostra de Ta foram obtidos utilizando o pêndulo de torção do tipo-Kê, pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física do Departamento de Física - UFSCar, operando numa frequência de oscilação de alguns hertz, no intervalo de temperatura entre 300K e 700K, com taxa de aquecimento entre 1 K/min e pressão da ordem de 2×10^{-6} Torr. Todos os espectros apresentados estão limitados na faixa de temperatura (350K-520K) onde ocorre a interação Ta-O^{10-13,48-50}.

As análises dos espectros de relaxação mecânica em função da temperatura foram realizadas através da decomposição em picos elementares de Debye, usando o método das subtrações sucessivas onde estima-se numericamente os parâmetros característicos de cada processo de interação (temperatura de pico, intensidade de relaxação, energia de ativação e tempo de relaxação), através do módulo PeakFit do Origin.

4.1 Análise dos Espectros de Relaxações Mecânicas

O tântalo pode dissolver quantidades apreciáveis de solutos intersticiais em solução sólida quando comparado com o $Fe - \alpha$, conforme pode ser visualizado na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Comparativo entre a solubilidade de oxigênio na estrutura cristalina do ferro- α e tântalo^{33,46}.

Elemento	% <i>at</i> - O	% <i>p</i> - O
Ta(1550^oC)	5,1	0,24
Fe (800^oC - 1000^oC)	0,03	< 0,01

Nas amostras de Ta, a solução sólida de oxigênio na matriz metálica apresentou uma certa instabilidade durante o ciclo de medidas de atrito interno e a altura do pico diminui, consideravelmente, entre as condições A (como recebido) e B (após primeiro ensaio).

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam as decomposições em picos elementares de Debye dos espectros de relaxação mecânica, frequência de oscilação do sistema 3 Hz - condição A (como recebido) e condição B (após primeiro ensaio). Outra observação significativa, obtida destes espectros é que existe uma assimetria dos picos de relaxação anelástica no lado de temperaturas mais altas. Esta assimetria sugere que pode existir mais de um processo de relaxação matriz metálica-elemento intersticial (Ta-O). Assim sendo, um melhor ajuste teórico foi obtido considerando dois processos de relaxação diferentes. O primeiro processo sendo devido à interação Ta-O e o segundo processo devido à interação Ta-O-O. Os resultados obtidos das decomposições em picos elementares de Debye estão apresentados nas tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente.

R. W. Powers¹⁰, R. W. Powers e M. V. Doyle^{11,13} afirmaram que o tântalo contendo menos que 0,1%*at* - O (0,004%*p* - O) pode ser estudado considerando um único pico de Snoek, com altura proporcional à concentração de oxigênio. Estas pesquisadoras fizeram um estudo sis-

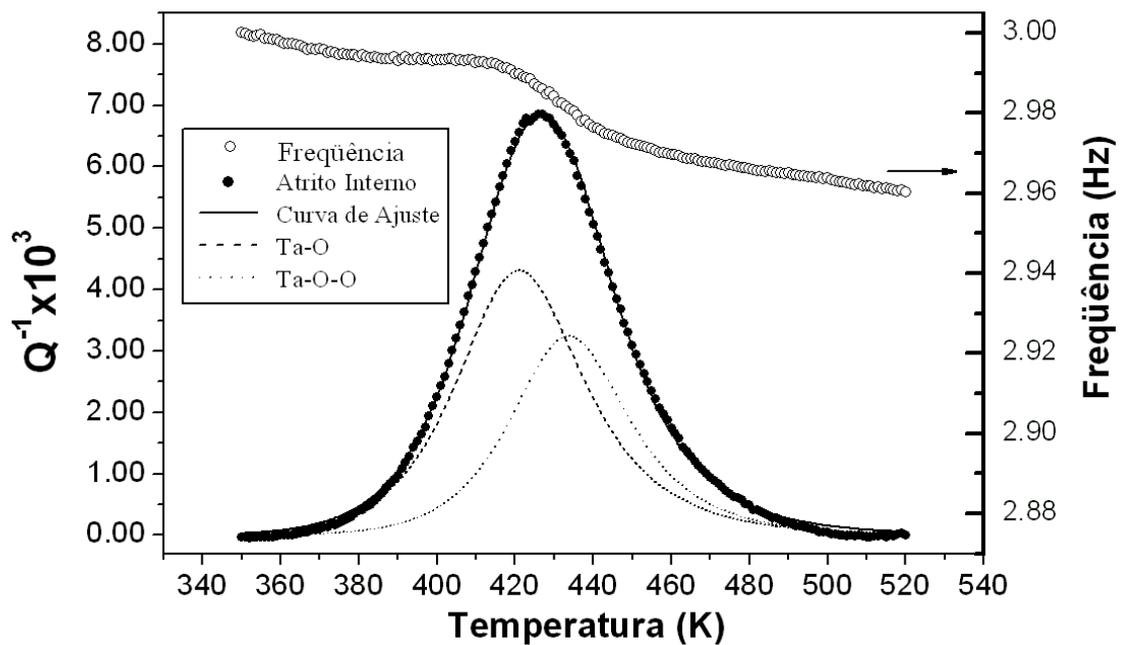


Figura 4.1: Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta - condição A (como recebido), frequência de 3,0 Hz (a temperatura ambiente), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.

Tabela 4.2: Parâmetros característicos de relaxação mecânica para a amostra de Ta - condição A (como recebido), frequência de 3,0 Hz (a temperatura ambiente), referente a figura 4.1.

Interação	$f_p(\text{Hz})$	$(Q^{-1}_{max}) \times 10^3$	$T_p [K]$	$E(\text{eV})$
Ta-O	$2,94 \pm 0,01$	$4,30 \pm 0,05$	421 ± 1	$1,06 \pm 0,01$
Ta-O-O	$2,92 \pm 0,01$	$3,24 \pm 0,05$	433 ± 4	$1,21 \pm 0,05$

temático sobre a influência da concentração de oxigênio presente em solução sólida da estrutura cristalina do tântalo e, comprovou uma assimetria dos picos com o aumento da concentração de elemento intersticial. Convém lembrar que a redução da altura máxima (Q_{max}^{-1}) do pico de atrito interno (Ta-O), não foi observado por estas pesquisadoras.

Conforme foi mencionado anteriormente (seção 2.2 - Interações entre Solutos Intersticiais), para concentrações maiores que $0,5\%at-O$ ($0,02\%p-O$) de elementos intersticiais dissolvidos

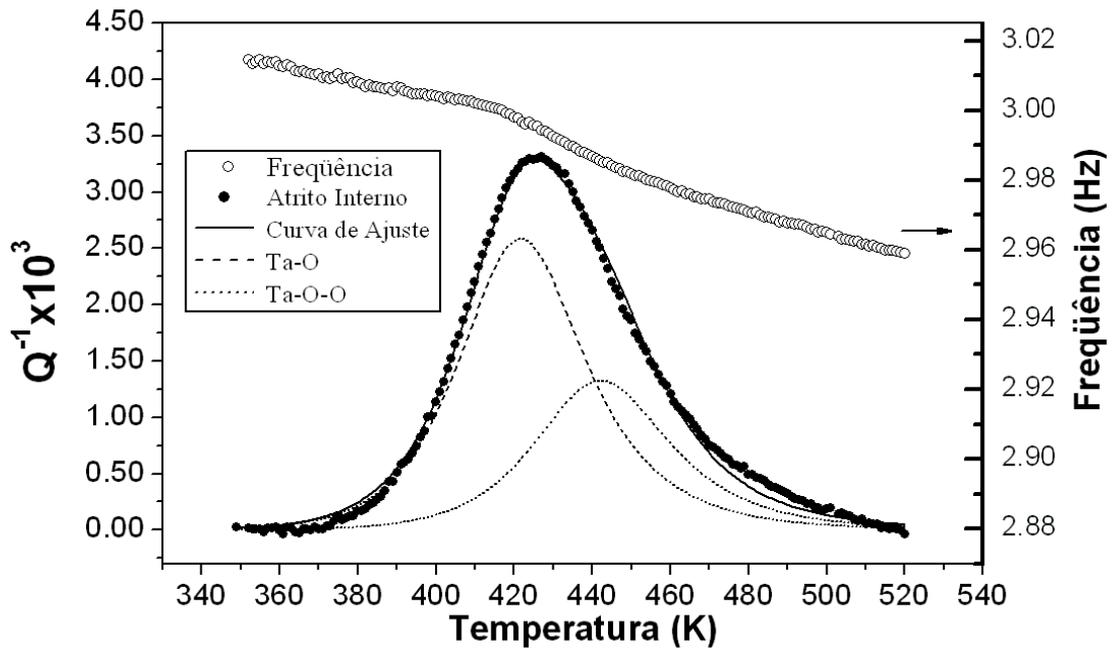


Figura 4.2: Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta - condição B (após primeiro ensaio), frequência de 3,0 Hz (temperatura ambiente), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.

em solução sólida, pode surgir o alargamento assimétrico dos picos de relaxação mecânica nas regiões de altas temperaturas. Nestes casos, desvios do comportamento simples da teoria de Snoek podem surgir devido à interação entre os elementos intersticiais.

Tabela 4.3: Parâmetros característicos de relaxação mecânica para a amostra de Ta- condição B (após primeiro ensaio), frequência de 3,0 Hz (temperatura ambiente), referente a figura 4.2.

Interação	f_p (Hz)	$(Q^{-1}_{max}) \times 10^3$	T_p (K)	E(eV)
Ta-O	$2,96 \pm 0,01$	$2,50 \pm 0,05$	421 ± 1	$1,07 \pm 0,01$
Ta-O-O	$2,93 \pm 0,01$	$1,25 \pm 0,05$	442 ± 4	$1,05 \pm 0,05$

A figura 4.3, apresenta um comparativo entre os picos de atrito interno (Ta-O) obtidos nas condições A e B, onde observa-se a significativa redução da altura máxima (Q^{-1}_{max}) do pico de atrito interno (Ta-O).

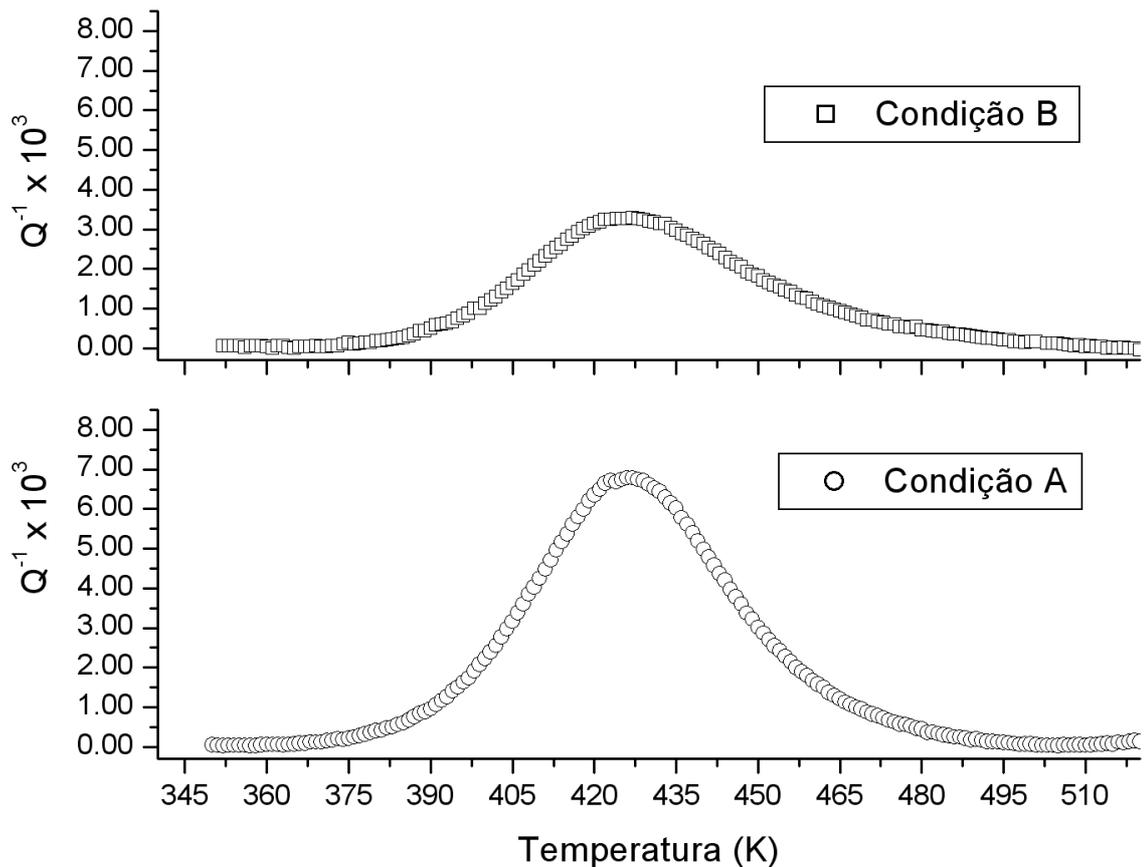


Figura 4.3: Comparativo entre os picos de atrito interno em função da temperatura para a amostra Ta, condições A e B, frequência de 3,0 Hz (temperatura ambiente).

A fim de comprovar a possível reprodutibilidade do efeito de redução na altura máxima dos picos de interação matriz-elemento intersticial, outros ensaios foram realizados para diferentes frequências nas amostras Ta.

As figuras 4.4 e 4.5 apresentam as decomposições em picos elementares de Debye do espectros de relaxação mecânica, frequência de oscilação do sistema 4 Hz (temperatura ambiente), condição A (como recebido) e condição B (após primeiro ensaio).

Na figura 4.6 observa-se um comparativo entre os picos de atrito interno (Ta-O) obtidos nas condições A e B, onde pode ser visualizado uma significativa redução da altura máxima (Q_{max}^{-1}) do pico de atrito interno e o alargamento assimétrico do pico, comprovando o resultado visualizado na figura 4.3.

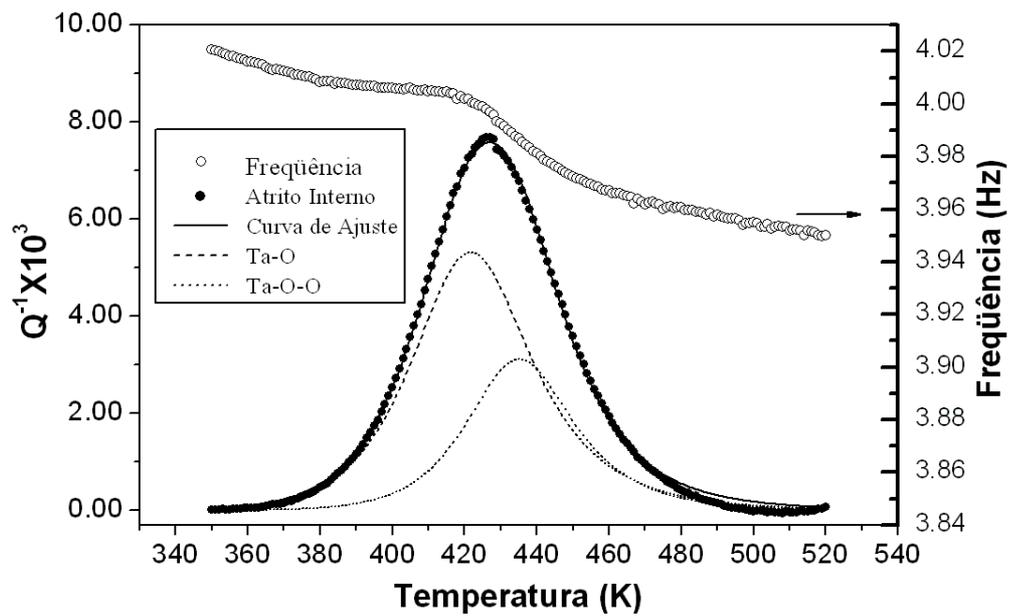


Figura 4.4: Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, condição A (como recebido), frequência de 4,0 Hz (temperatura ambiente), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.

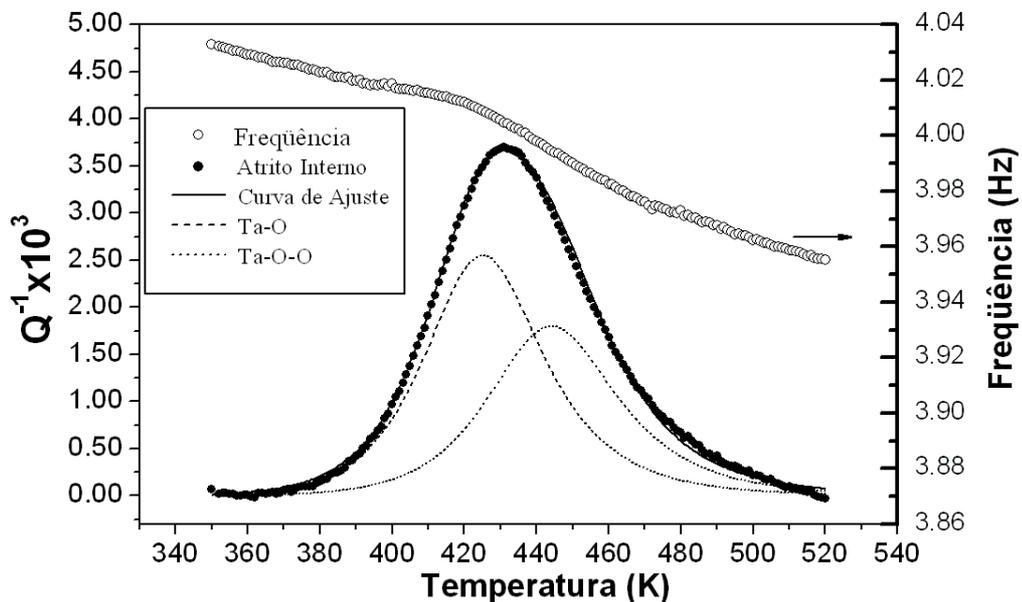


Figura 4.5: Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, condição B (após primeiro ensaio), frequência de 4,0 Hz (temperatura ambiente), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.

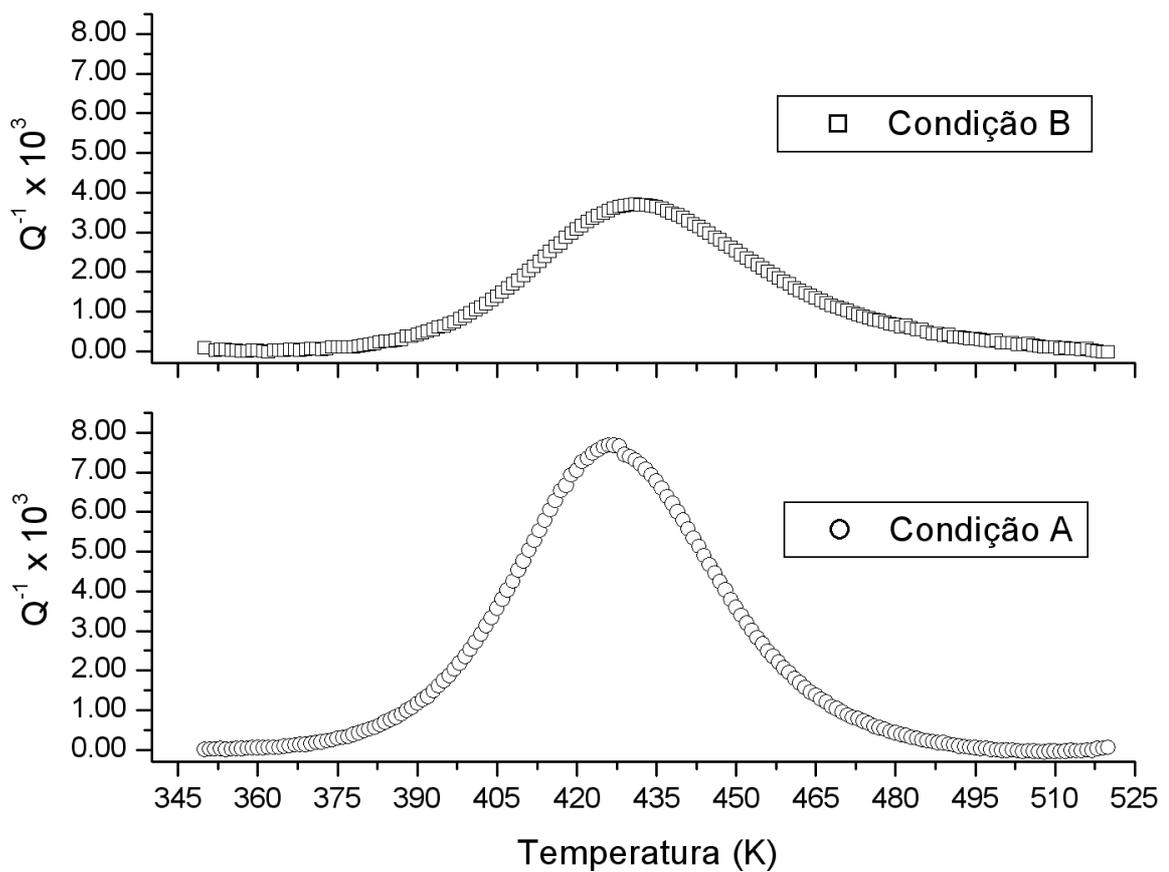


Figura 4.6: Comparativo entre os picos de atrito interno em função da temperatura para a amostra Ta, condições A e B, frequência de 4,0 Hz (temperatura ambiente).

De forma análoga, as figuras 4.7 e 4.8 apresentam as decomposições em picos elementares de Debye dos espectros de relaxação mecânica, frequência de oscilação do sistema de 6,0 Hz (temperatura ambiente). A figura 4.9 apresenta um comparativo entre os picos de atrito interno (Ta-O) obtidos nas condições A e B, onde pode ser observado a redução da altura máxima (Q_{max}^{-1}) do pico de atrito interno e o alargamento assimétrico do pico.

As figuras 4.10 e 4.11 apresentam as decomposições em picos elementares de Debye dos espectros de relaxação mecânica, frequência de oscilação do sistema 7,5 Hz, condição A (como recebido) e B (após primeiro ensaio). Um comparativo entre as duas condições para a frequência de 7,5 Hz é apresentado na figura 4.12 onde comprova-se a redução da altura máxima (Q_{max}^{-1}) do pico de atrito interno (Ta-O) e o alargamento assimétrico do pico.

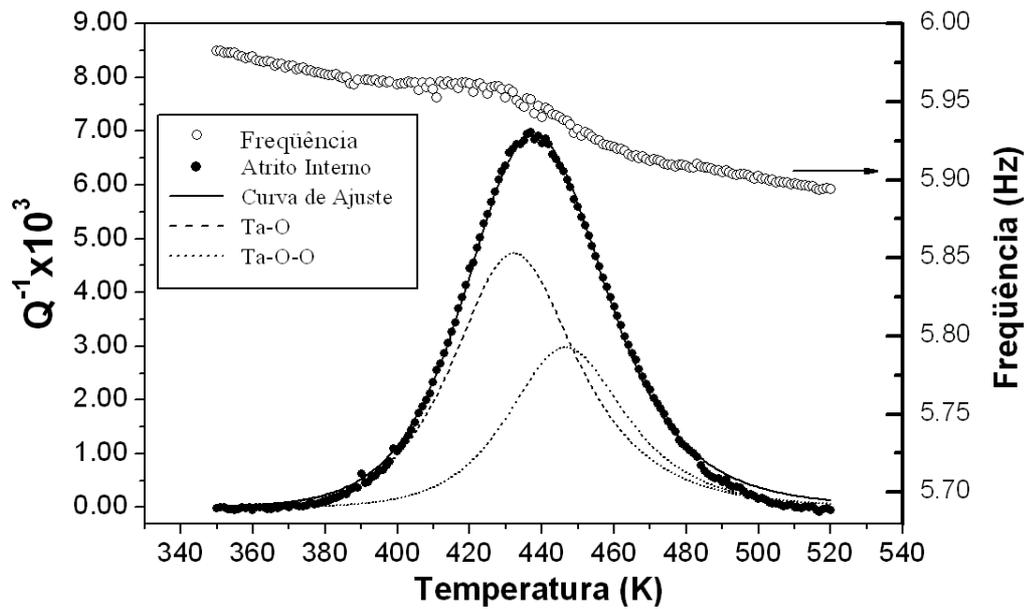


Figura 4.7: Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, condição A (como recebido), frequência de 6,0 Hz (temperatura ambiente), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.

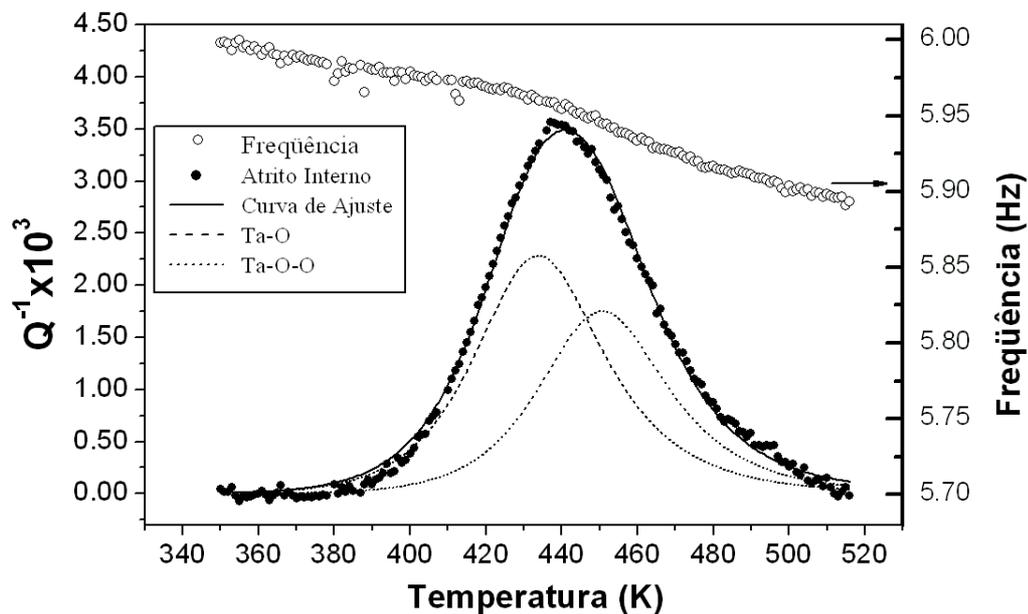


Figura 4.8: Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, frequência de 6,0 Hz (temperatura ambiente), condição B (após primeiro ensaio), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.

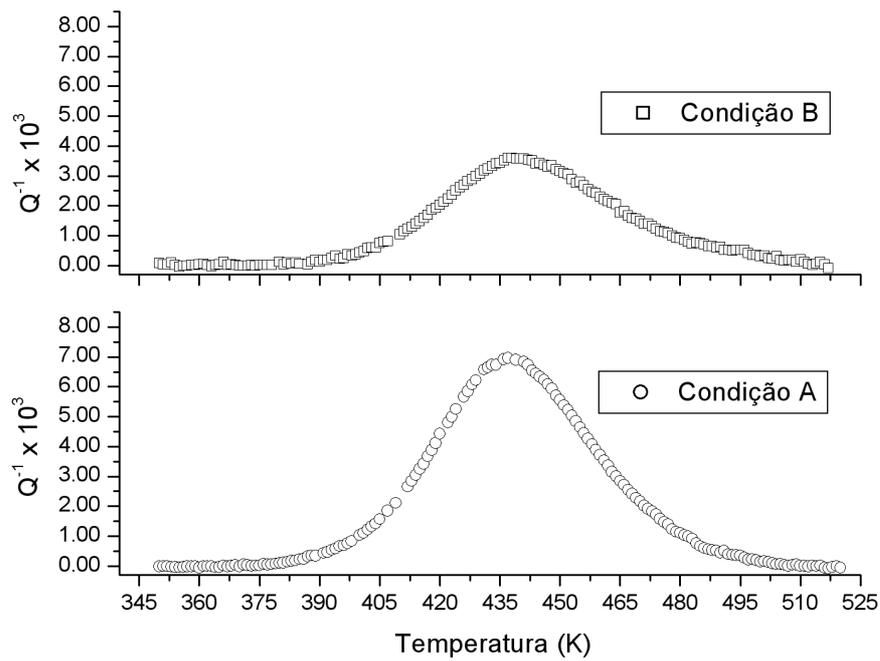


Figura 4.9: Comparativo entre os picos de atrito interno em função da temperatura para a amostra Ta, condições A e B, frequência de 6,0 Hz (temperatura ambiente).

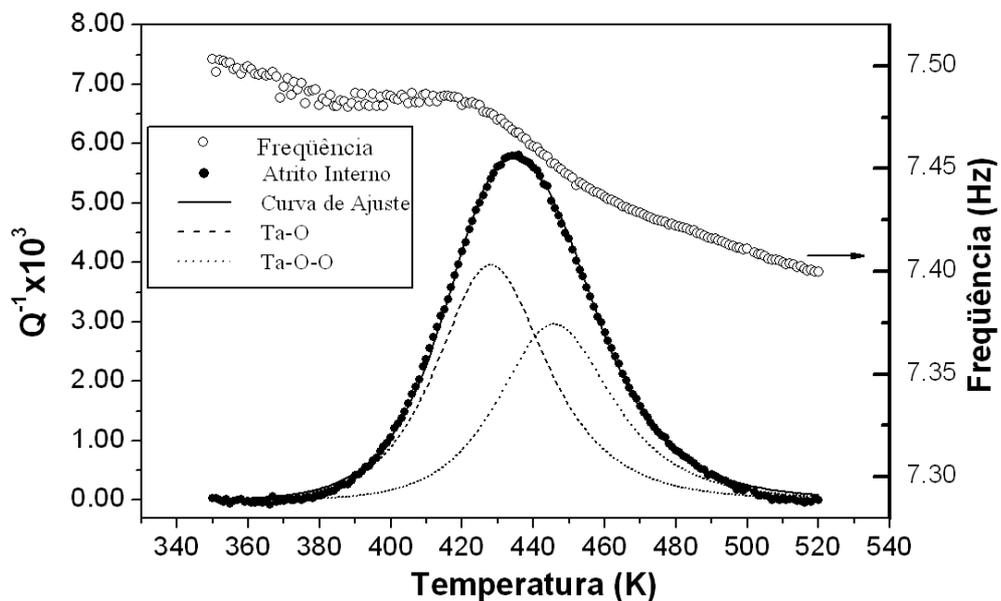


Figura 4.10: Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, condição A (como recebido), frequência de 7,5 Hz (temperatura ambiente), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.

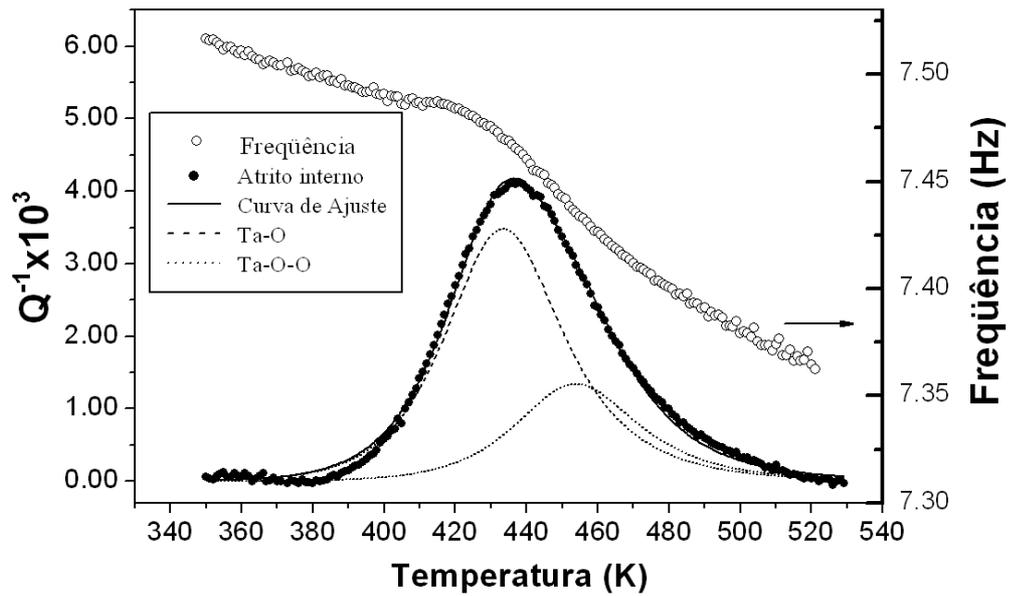


Figura 4.11: Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, condição, frequência de 7,5 Hz (temperatura ambiente), apresentando a decomposição em picos elementares de Debye.

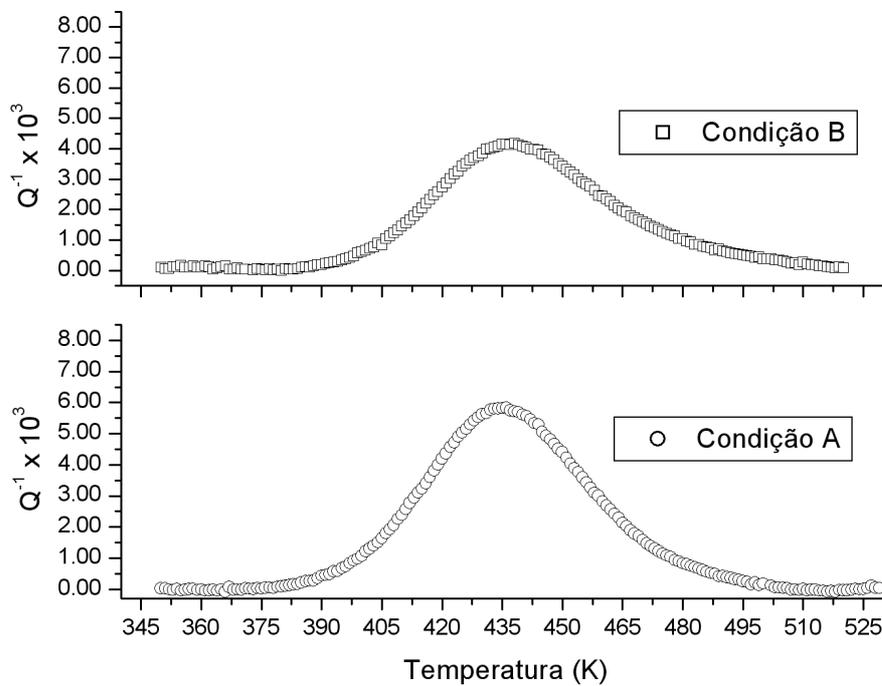


Figura 4.12: Comparativo entre os picos de atrito interno em função da temperatura para a amostra Ta, condições A e B, frequência de 7,5 Hz (temperatura ambiente).

Os resultados obtidos da decomposição em picos elementares de Debye para a amostra de Ta, condições A (como recebido) e B (após o primeiro ensaio) em diferentes frequências estão apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Parâmetros característicos de relaxação mecânica para as amostra de Ta, onde f_p representa a frequência de oscilação, T_p representa a temperatura de pico e a energia de ativação foi determinada pela largura à meia altura do pico de atrito interno.

Condição	Interação	$f_p(Hz)$	Q_{max}^{-1}	$T_p(K)$	$E_{at}(eV)$
A	Ta-O	$3,94 \pm 0,02$	$5,32 \pm 0,05$	420 ± 2	$1,04 \pm 0,02$
	Ta-O-O	$3,90 \pm 0,02$	$3,12 \pm 0,05$	436 ± 3	$1,25 \pm 0,01$
B	Ta-O	$3,95 \pm 0,02$	$2,52 \pm 0,05$	425 ± 2	$1,07 \pm 0,02$
	Ta-O-O	$3,93 \pm 0,02$	$1,80 \pm 0,05$	444 ± 3	$1,08 \pm 0,01$
A	Ta-O	$5,85 \pm 0,02$	$4,75 \pm 0,05$	432 ± 1	$1,06 \pm 0,01$
	Ta-O-O	$5,80 \pm 0,02$	$3,15 \pm 0,05$	446 ± 3	$1,20 \pm 0,02$
B	Ta-O	$5,86 \pm 0,02$	$2,28 \pm 0,05$	433 ± 1	$1,07 \pm 0,01$
	Ta-O-O	$5,82 \pm 0,02$	$1,75 \pm 0,05$	450 ± 3	$1,16 \pm 0,02$
A	Ta-O	$7,41 \pm 0,02$	$3,96 \pm 0,05$	428 ± 2	$1,16 \pm 0,04$
	Ta-O-O	$7,37 \pm 0,02$	$2,97 \pm 0,05$	445 ± 3	$1,22 \pm 0,04$
B	Ta-O	$7,43 \pm 0,02$	$3,48 \pm 0,05$	433 ± 2	$1,10 \pm 0,04$
	Ta-O-O	$7,35 \pm 0,02$	$1,34 \pm 0,05$	453 ± 3	$1,16 \pm 0,04$

De posse destes resultados pode-se inferir que houve redução do pico de atrito interno devido a interação matriz metálica-elemento intersticial (Ta-O). Porém, a partir destes dados não é possível afirmar que a redução da altura máxima destes picos é devido a formação de precipitados de óxidos.

A fim de avaliar se o ciclo de aquecimento estava influenciando na redução da altura dos picos de atrito interno, a amostra de Ta para a condição A (como recebido) foi tratada termicamente variando a temperatura de 300K a 680K, com uma taxa de aquecimento de 1K/min e resfriada lentamente. Após o resfriamento, os espectros de relaxações mecânicas como função da temperatura foram obtidos considerando as seguintes condições de trabalho: frequência de oscilação de 3 Hz, aquecimento no intervalo de temperatura entre 300K e 700K, com taxa de 1 K/min e pressão da ordem de 10^{-6} Torr. A figura 4.13 apresenta o espectro com as decomposição em picos elementares de Debye e os resultados obtidos da decomposição podem ser visualizados na tabela 4.5.

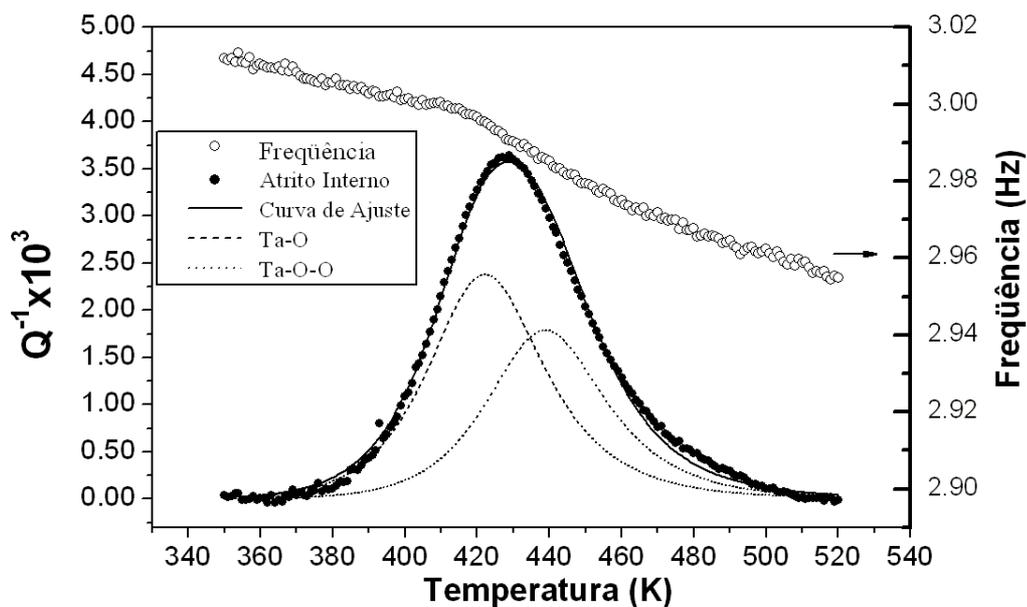


Figura 4.13: Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, apresentando a decomposição em picos elementares de Debye, após o tratamento térmico (300K - 680 K), seguido de resfriamento lento.

Posteriormente, foi realizado um segundo ensaio para a amostra de Ta, após o tratamento térmico (300K-680 K), seguido de resfriamento lento. Na figura 4.14 pode ser visualizado o espectro de relaxação anelástica, apresentando a decomposição em picos elementares de Debye

Tabela 4.5: Parâmetros característicos de relaxação mecânica para a amostra de Ta, após o tratamento térmico (300K - 680 K), seguido de resfriamento lento, frequência de 3 Hz (temperatura ambiente), referente a figura 4.13.

Interação	f_p (Hz)	$(Q^{-1}_{max}) \times 10^3$	T_p (K)	E(eV)
Ta-O	$2,96 \pm 0,01$	$2,48 \pm 0,05$	422 ± 1	$1,08 \pm 0,01$
Ta-O-O	$2,94 \pm 0,01$	$1,79 \pm 0,05$	438 ± 1	$1,14 \pm 0,01$

e a tabela 4.6 apresenta os parâmetros característicos da decomposição.

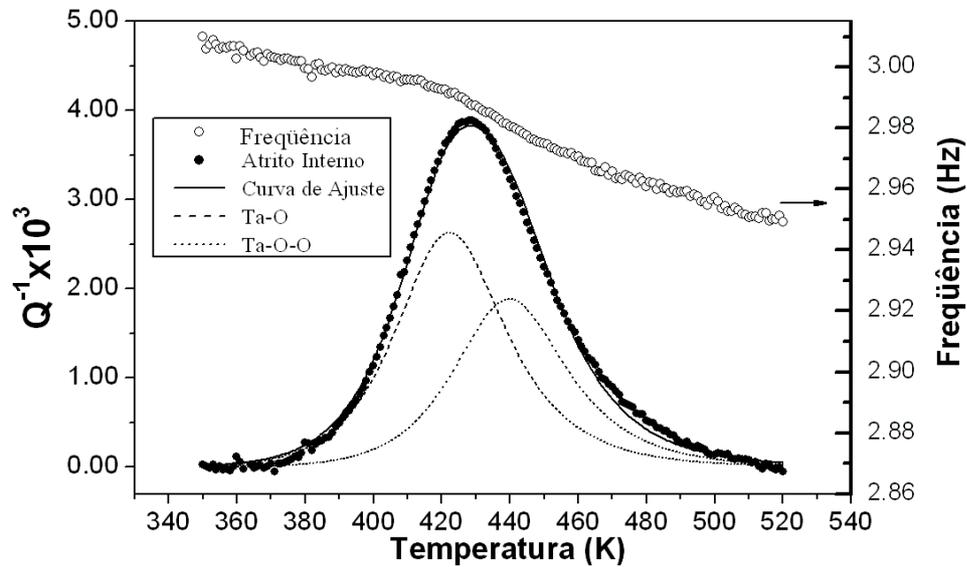


Figura 4.14: Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, apresentando a decomposição em picos elementares de Debye, após o tratamento térmico (300K - 680 K), seguido de resfriamento lento, frequência de 3 Hz (temperatura ambiente).

Como pode ser observado o tratamento térmico (300K - 680 K), seguido de resfriamento lento, influenciou significativamente para a redução da altura máxima do pico de atrito interno (Ta-O). D. J. Van Ooijen e A. S. Van Der Goot²⁹ estudaram amostras de tântalo deformadas a frio e tratadas termicamente. Eles observaram uma significativa redução do pico de atrito interno devido a interação Ta-O e concluíram que os elementos intersticiais poderiam ser apri-

Tabela 4.6: Parâmetros característicos de relaxação mecânica para a amostra de Ta, após o tratamento térmico (300K - 680 K), seguido de resfriamento lento, frequência de 3 Hz (temperatura ambiente), referente a figura 4.14.

Interação	f_p (Hz)	$(Q^{-1}_{max}) \times 10^3$	T_p (K)	E(eV)
Ta-O	$2,95 \pm 0,01$	$2,63 \pm 0,03$	422 ± 1	$1,07 \pm 0,01$
Ta-O-O	$2,92 \pm 0,01$	$1,98 \pm 0,06$	439 ± 1	$1,14 \pm 0,01$

sionados por discordâncias presentes na microestrutura da amostra.

Conforme mencionado na seção 3.1 (Origem das Amostras), a amostra de tântalo foi produzida por fusão a arco, posteriormente, a seção transversal foi reduzida por forjamento rotativo sendo finalizada por trefilação, juntamente com uma capa de cobre. Certamente, estas etapas de produção da amostra podem gerar um grande número de discordâncias na microestrutura do metal.

De acordo com a literatura^{6,22-28}, discordâncias presentes na microestrutura de metais com estrutura cristalina CCC podem interagir com os elementos intersticiais durante as medidas de relaxações mecânicas. Estas interações (elementos intersticiais-discordâncias) podem ser estudadas utilizando a teoria de relaxação de Snoek, pois, os picos de relaxações mecânicas devido à interação matriz metálica-elementos intersticiais possuem uma característica bem singular.

Afim de comprovar o último resultado apresentado, a amostra de Ta foi tratada termicamente nas seguintes condições: temperatura de 1170 K por duas horas, com uma taxa de aquecimento de 15 K/minuto, pressão da ordem de 10^{-6} Torr. Após o tratamento térmico a amostra foi resfriada rapidamente.

A figura 4.15 apresenta o espectro de relaxação mecânica da amostra Ta, condição C (após tratamento térmico). Nesta figura pode-se observar que houve um aumento significativo da

altura máxima (Q_{max}^{-1}) e um alargamento assimétrico da largura do pico de atrito interno (Ta-O) comprovando a presença de mais de um processo de relaxação.

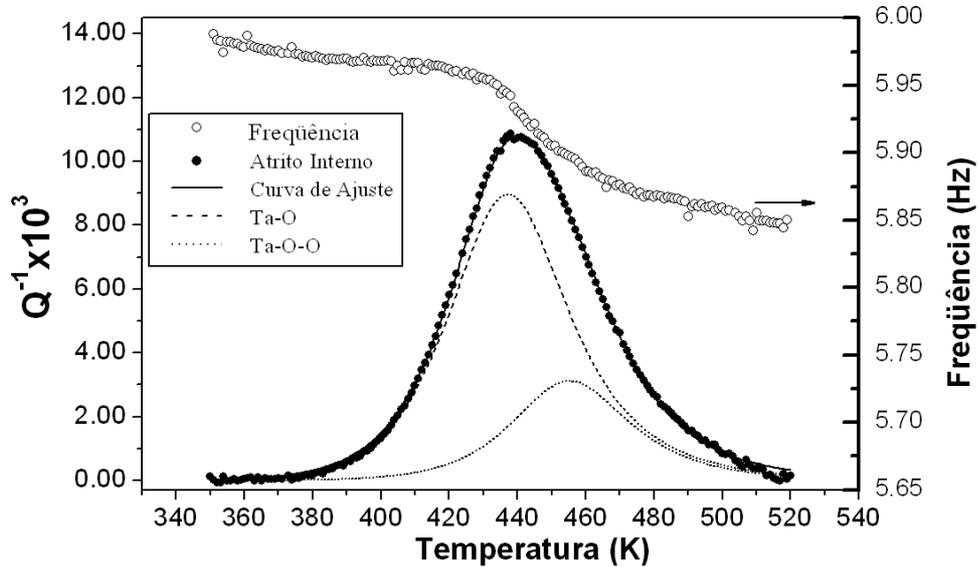


Figura 4.15: Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, apresentando a decomposição em picos elementares de Debye, condição C (após tratamento térmico) frequência de 6 Hz (temperatura ambiente).

O aumento da altura máxima e o alargamento assimétrico são devidos à solubilização de oxigênio presente sobre a forma de precipitados de óxidos de tântalo e segregados nas vizinhanças das linhas de discordâncias, aumentando a concentração de oxigênio em solução sólida.

A tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos da decomposição em picos elementares de Debye para a amostra de Ta, condição C (após tratamento térmico), frequência de 6 Hz.

Tabela 4.7: Parâmetros característicos de relaxação mecânica para a amostra de Ta, condição C (após tratamento térmico) frequência de 6 Hz (temperatura ambiente), referente a figura 4.15.

Interação	f_p (Hz)	$(Q^{-1}_{max}) \times 10^3$	T_p (K)	E(eV)
Ta-O	$5,86 \pm 0,03$	$8,97 \pm 0,04$	437 ± 1	$1,06 \pm 0,01$
Ta-O-O	$5,73 \pm 0,03$	$3,12 \pm 0,05$	455 ± 3	$1,17 \pm 0,01$

A figura 4.16 apresenta um comparativo entre os pico de atrito interno para as condições A (como recebido) e C (após o tratamento térmico), frequência de oscilação do sistema de 6 Hz (temperatura ambiente). Na figura 4.17 está representado um comparativo entre diferentes ensaios para a amostra de Ta, condição C, frequência de oscilação do sistema de 6 Hz.

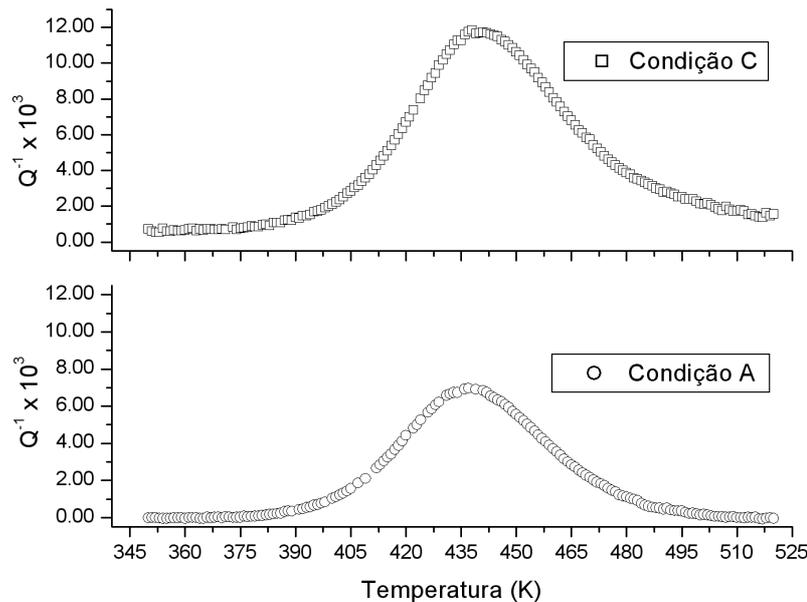


Figura 4.16: Comparativo entre o pico de atrito interno devido a interação Ta-O para as condições A e C, frequência de oscilação do sistema de 6 Hz (temperatura ambiente).

Analisando a figura 4.17 observa-se que não houve redução na altura máxima (Q_{max}^{-1}) do pico de interação (Ta-O). Este comportamento é devido às condições em que foi realizado o tratamento térmico e o resfriamento rápido da amostra para a condição C. Este procedimento aumentou a concentração de oxigênio presente em solução sólida e reduziu as tensões internas devido à presença de discordâncias, minimizando a interação elemento intersticial-discordâncias.

De posse destes resultados, a amostra de Ta foi dopada com oxigênio com o intuito de variar a concentração presente em solução sólida. As condições de dopagem foram as seguintes: temperatura de 1170 K por duas horas, com uma taxa de aquecimento de 15 K/minuto, pressão da ordem de 10^{-6} Torr. Após o tratamento de dopagem, a amostra foi resfriada rapidamente.

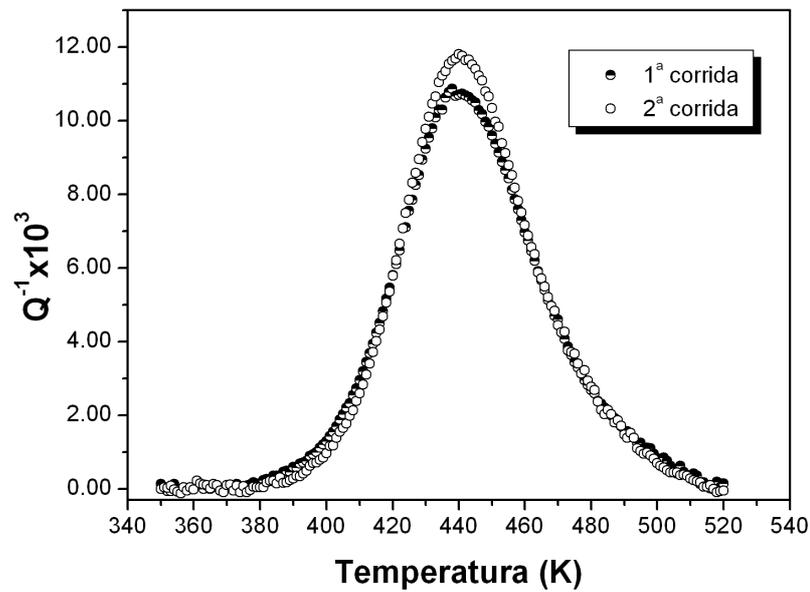


Figura 4.17: Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, condição C, frequência de 6 Hz (temperatura ambiente).

A figura 4.18 mostra o espectro de relaxação mecânica para a amostra de Ta, apresentando a decomposição em picos elementares de Debye, condição D (após dopagem com oxigênio), frequência de oscilação de 6 Hz (temperatura ambiente).

A tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos da decomposição em picos elementares de Debye para o segundo ensaio realizada na amostra de Ta, condição D (após o tratamento térmico).

Tabela 4.8: Parâmetros característicos de relaxação mecânica para a amostra de Ta, condição D (após o tratamento térmico), referente a figura 4.18.

Interação	$f_p(\text{Hz})$	$(Q^{-1}_{max}) \times 10^3$	$T_p(\text{K})$	E(eV)
Ta-O	$5,88 \pm 0,05$	$8,61 \pm 0,05$	434 ± 1	$1,06 \pm 0,01$
Ta-O-O	$5,75 \pm 0,05$	$2,98 \pm 0,05$	447 ± 3	$1,18 \pm 0,01$

A figura 4.19 apresenta um comparativo entre as seguintes condições: condição A (como recebido), condição B (após o primeiro ensaio) e condição C (após tratamento térmico).

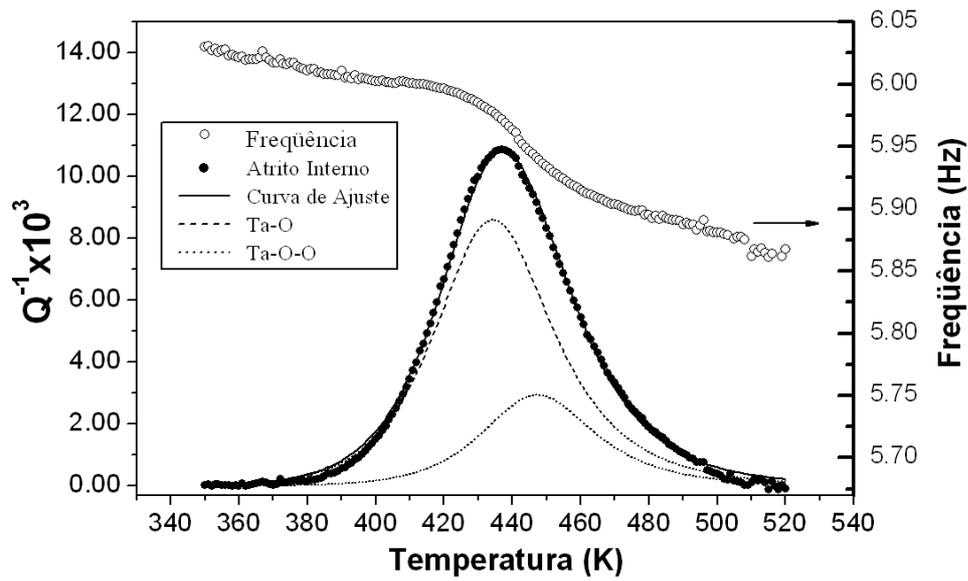


Figura 4.18: Espectro de relaxação mecânica em função da temperatura para a amostra Ta, apresentando a decomposição em picos elementares de Debye, condição D, frequência de 6 Hz (temperatura ambiente).

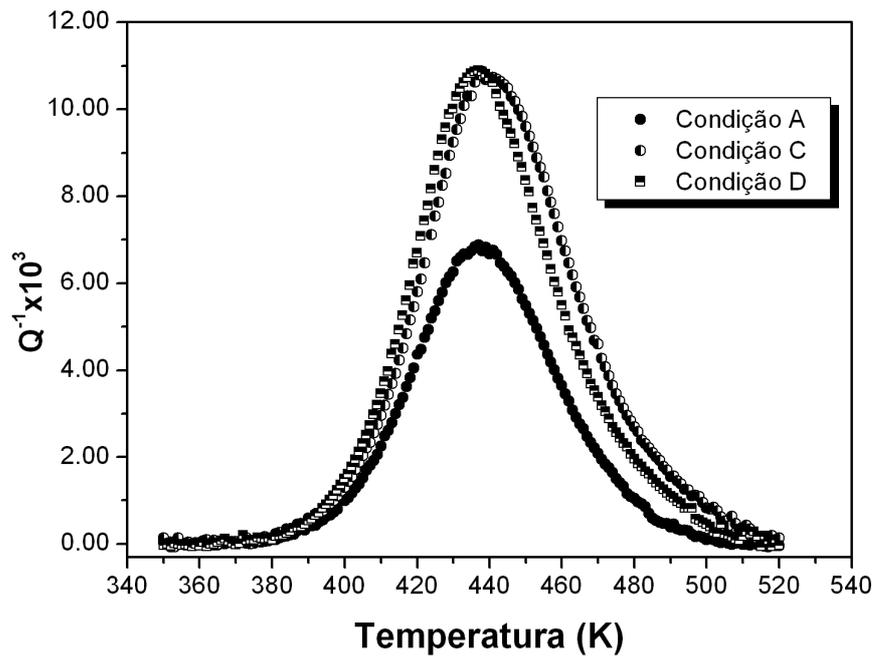


Figura 4.19: Pico de interação matriz- intersticial(Ta-O) para a amostra Ta, condição A (como recebido), condição B (após o primeiro ensaio) e condição C (após tratamento térmico), frequência de oscilação 6 Hz (temperatura ambiente).

Conforme pode ser observado na figura 4.18, não houve uma variação significativa entre as alturas máximas (Q_{max}^{-1}) para as amostras de Ta, condições C (após o tratamento térmico) e condição D (após a dopagem com oxigênio).

4.2 Caracterização das Amostras

4.2.1 Análise da Concentração de Oxigênio e Difração por Raios-X

Para auxiliar na caracterização das amostras de Ta foram estimados a possível variação do parâmetro de rede e medidas das concentrações totais de oxigênio, para diferentes condições da amostra: condição A - como recebido, condição B - após ensaio de relaxação anelástica, condição C - após tratamento térmico, condição D - após dopagem com oxigênio.

As análises dos concentrações totais de oxigênio foram realizadas no equipamento LECO - modelo TC-436 pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar e estão apresentadas na tabela 4.9.

Tabela 4.9: Concentração de oxigênio nas amostras Ta.

Amostra	Oxigênio ($ppm - p$)
Condição (A)	$(36 \pm 3) \times 10$
Condição (B)	$(32 \pm 4) \times 10$
Condição (C)	$(23 \pm 4) \times 10$
Condição (D)	$(20 \pm 4) \times 10$

Conforme pode ser visualizado na tabela 4.9, as análises das concentrações totais de oxigênio para as condições C e D podem ter sido prejudicadas. Provavelmente, não ocorreu a fusão total das amostras.

Os difratogramas de raios-X foram levantados utilizando um difratômetro Rigaku D/Max - 2100/PC (radiação Cu-K α) pertencente a Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista - UNESP/Bauru para as mesmas condições citadas acima. Os parâmetros de rede foram levantados utilizando a lei de Bragg (ver apêndice - Difração de Raios X).

A figura 4.20 apresenta os difratogramas para as diferentes condições de ensaio: - condição A (dopagem com oxigênio), - condição B (após o ensaio), - condição C (após o tratamento térmico), condição D (após a dopagem com oxigênio). A tabela 4.10 apresenta os parâmetros de rede para as diferentes condições da amostra Ta.

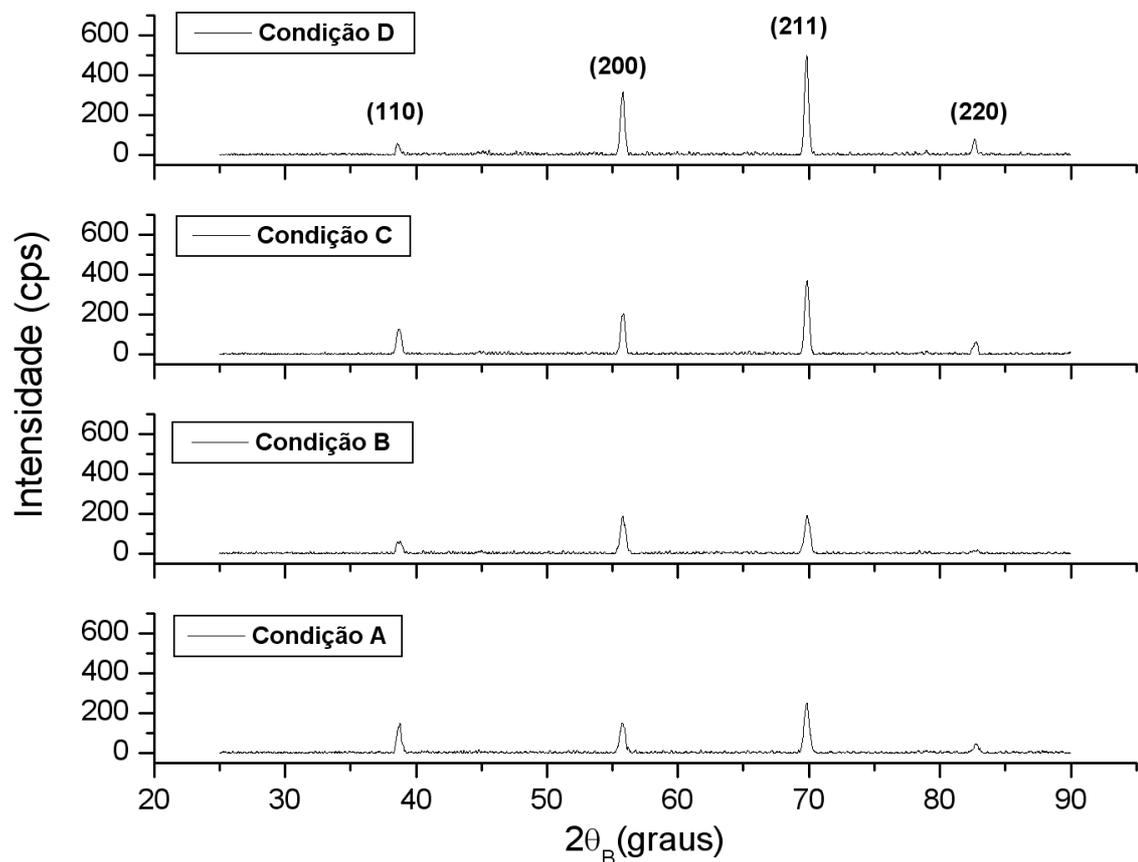


Figura 4.20: Difratograma de raios-X para a amostra de Ta - condição A, B, C e D.

Tabela 4.10: Parâmetros de rede para a amostra Ta, para diferentes condições de ensaio.

Amostra	a (Å)
condição A	(3,292 ± 0,008)
condição B	(3,290 ± 0,007)
condição C	(3,294 ± 0,004)
condição D	(3,296 ± 0,003)

4.2.2 Análises Metalográficas e Espectroscopia de Dispersão de Energia

Nesta seção será apresentada as análises metalográficas das amostras de Ta (seção transversal), para as diferentes condições da amostra. As amostras foram preparadas de acordo com os procedimentos que estão mostrados no apêndice (seção A.2 - Análises Metalográficas).

As metalografias foram obtidas no Departamento de Materiais - DEMa/UFSCar, usando um microscópio ótico modelo OLYMPUS BX60M e um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JSM JEOL5800LV pertencente ao Departamento de Física - DF/UFSCar, para diferentes condições da amostra: condição A - como recebido, condição B - após ensaio de relaxação anelástica, condição C - após tratamento térmico, condição D - após dopagem com oxigênio.

As figuras 4.21 - 4.24 apresentam as microscopias óticas da amostra de Ta, condição A (como recebido) e condição B (após ensaio). Como pode ser observado, a amostra como recebido apresenta uma pequena porção de precipitados ao longo da superfície.

Como pode ser observado não houve um aumento considerável na formação de precipitados ao longo da superfície da amostra, visto que parte dos pontos que aparecem em contraste diferente na superfície, pode ser devido a contaminação durante as etapas de preparação para a análise metalográfica.

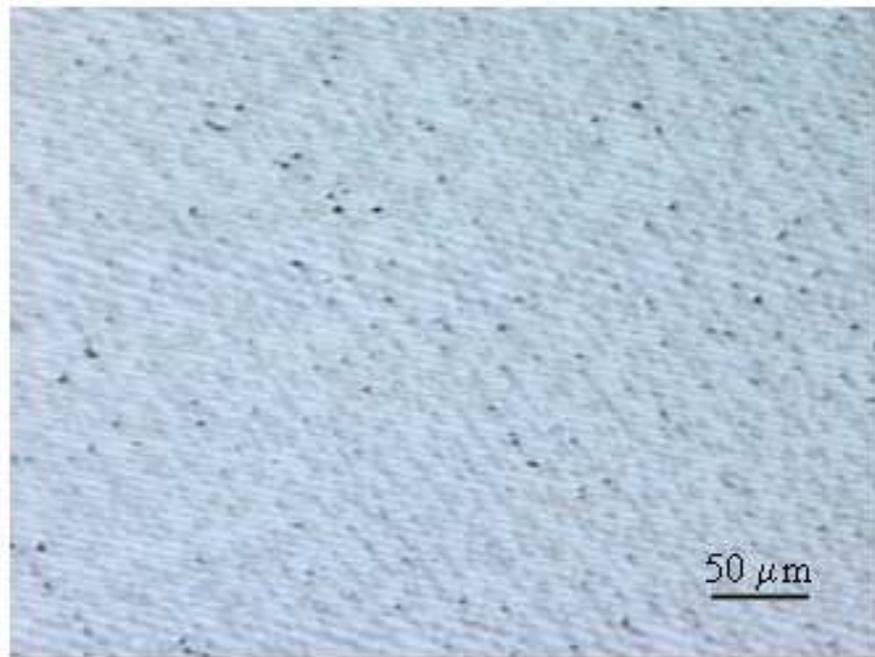


Figura 4.21: Microscopia ótica da amostra de Ta, condição A.

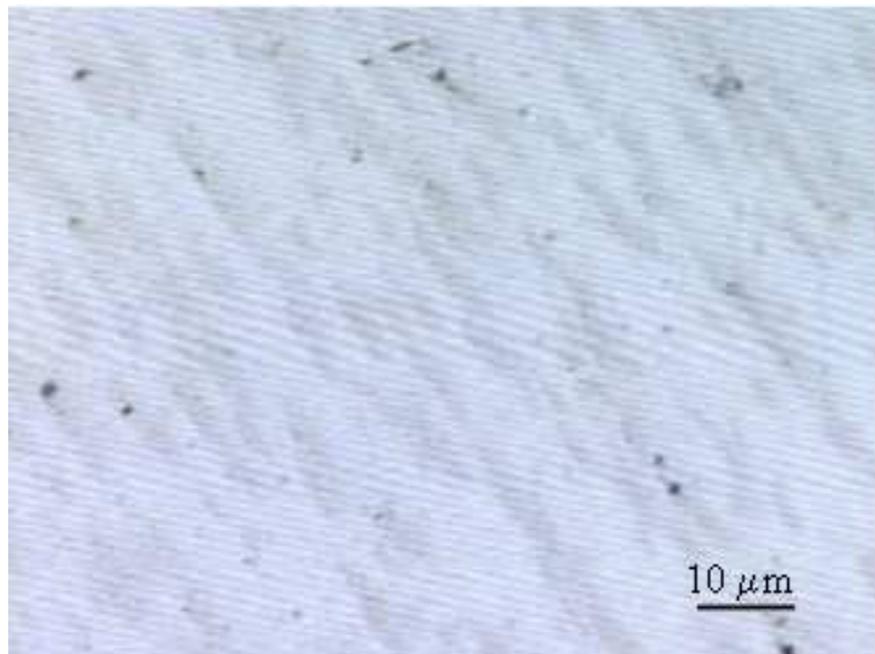


Figura 4.22: Microscopia ótica da amostra de Ta, condição A.

As figuras 4.25 - 4.28 apresentam as microscopias óticas da amostra de Ta, condição C (após o tratamento térmico) e condição D (após a dopagem com oxigênio).

Analisando as figuras 4.21 - 4.28 observa-se que não foi possível revelar a estrutura de

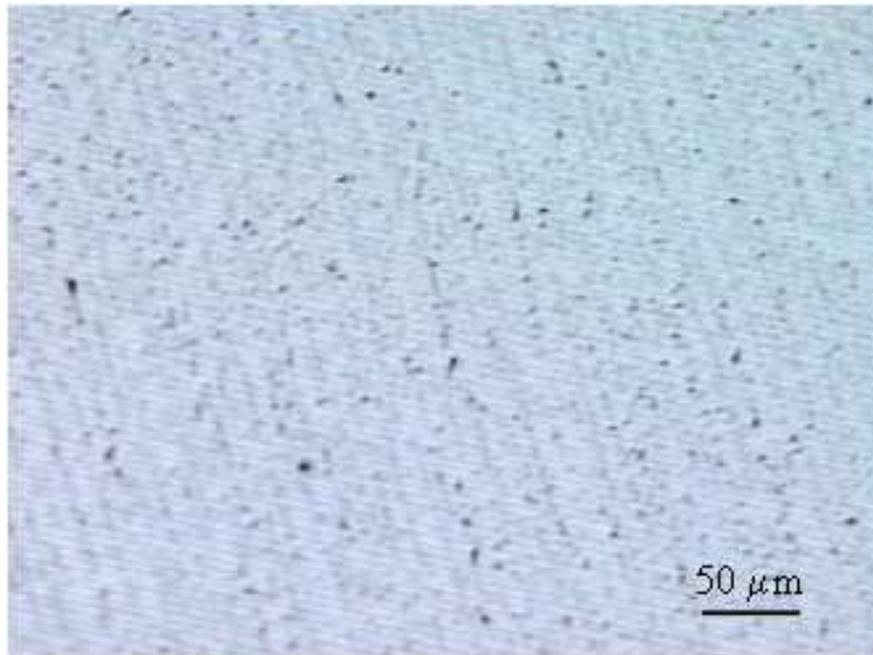


Figura 4.23: Microscopia ótica da amostra de Ta, condição B.

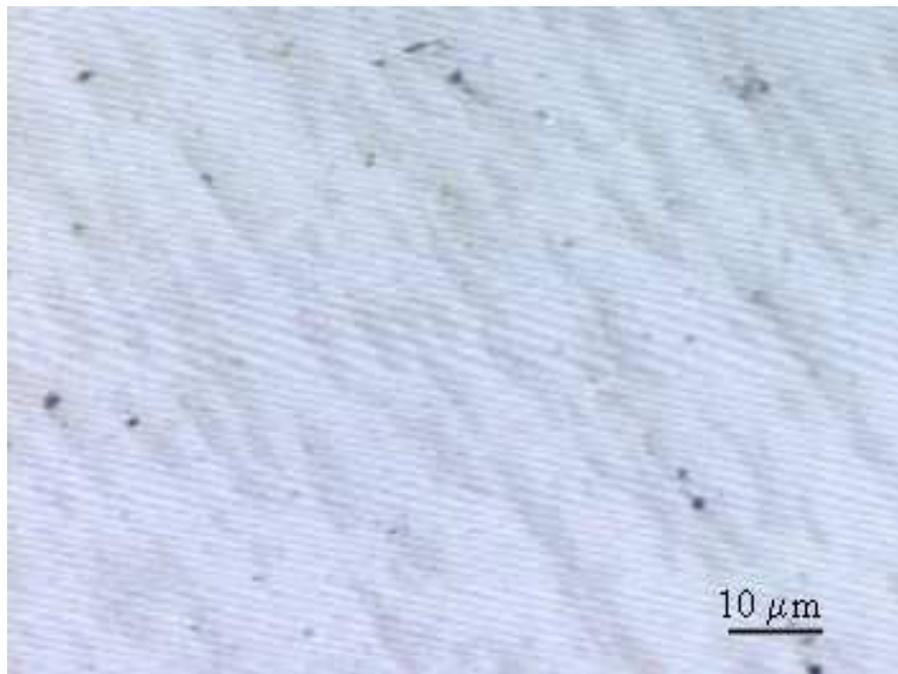


Figura 4.24: Microscopia ótica da amostra de Ta, condição B.

contornos de grãos bem como, não é possível afirmar que houve um aumento significativo de formação de precipitados.

Deste modo, foi realizado análises metalográficas utilizando o microscópio eletrônico de

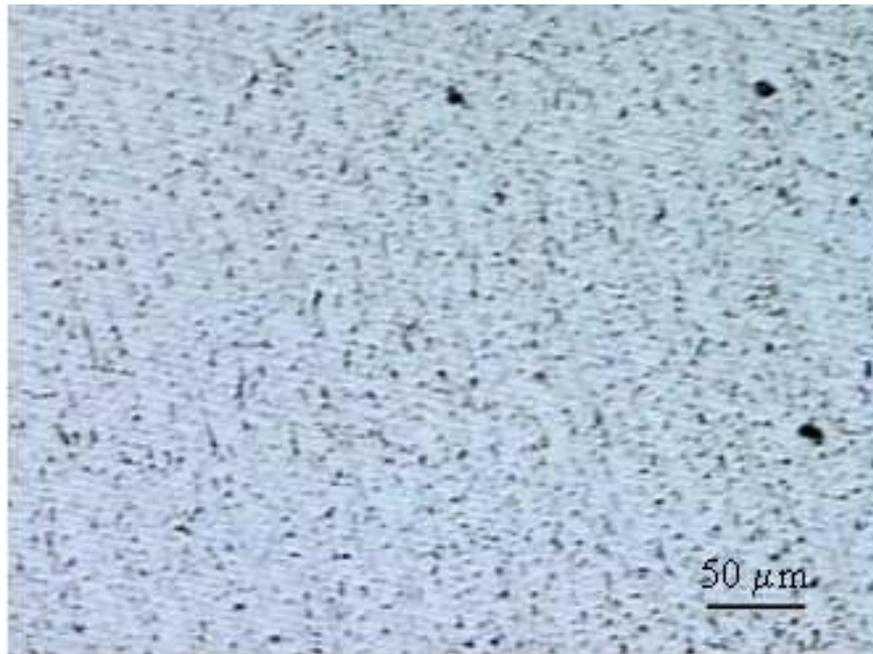


Figura 4.25: Microscopia ótica da amostra de Ta, condição C.

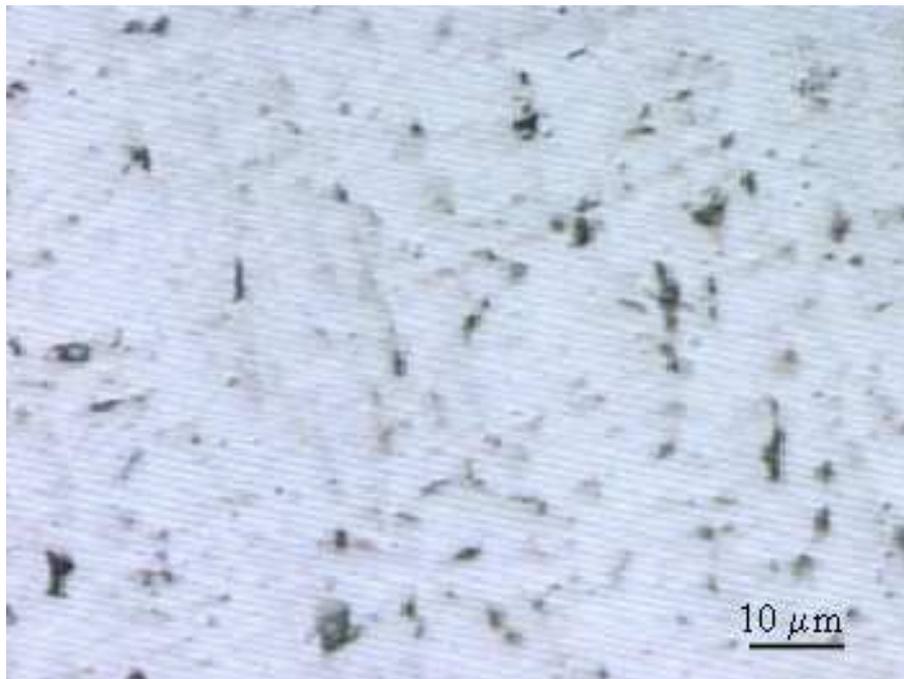


Figura 4.26: Microscopia ótica da amostra de Ta, condição C.

varredura (MEV) nos modos: - detetor de elétrons secundários (SEI), - detetor de elétrons retroespalhados (BEI). Uma introdução teórica está apresentada no apêndice(seção - Microscópio Eletrônico de Varredura).

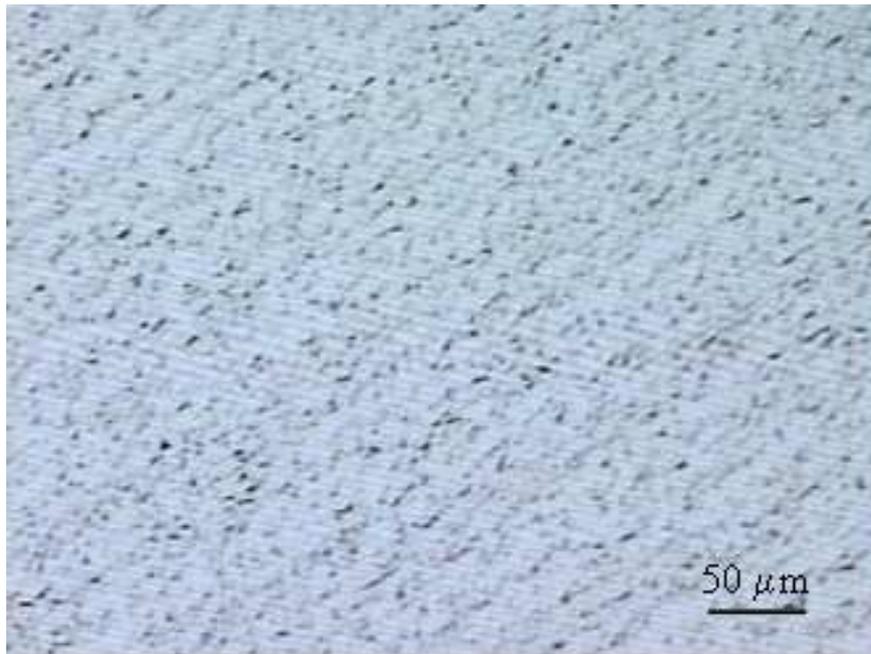


Figura 4.27: Microscopia ótica da amostra de Ta, condição D.

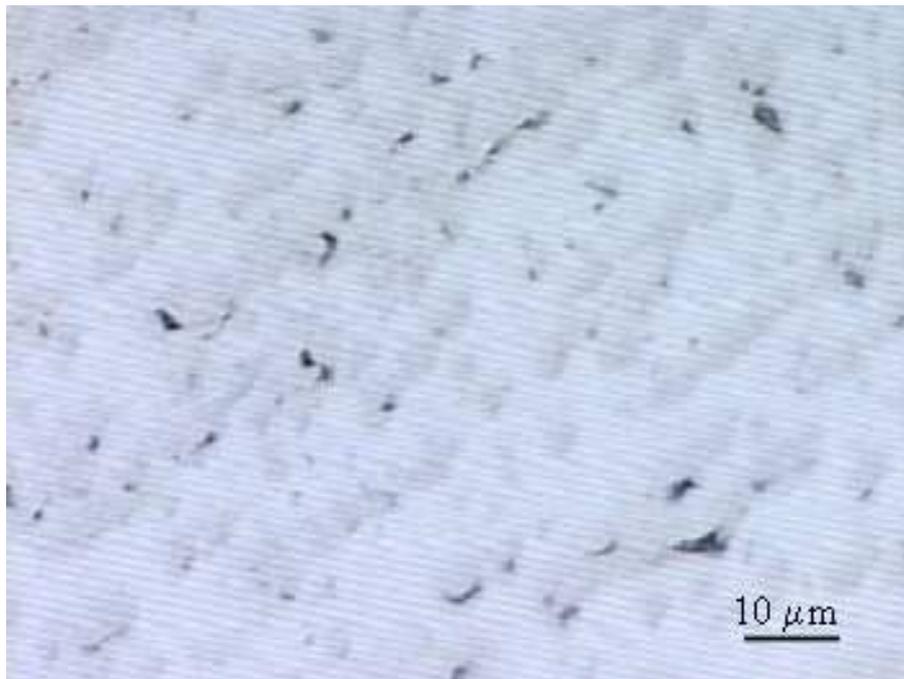


Figura 4.28: Microscopia ótica da amostra de Ta, condição D.

As figuras 4.29 - 4.36 apresentam as fotomicrografias para a amostra de Ta, condição A (como recebido) e condição B (após ensaio). Conforme foi observado na figura 4.21, amostra de Ta, condição A, apresenta uma pequena porção de precipitados ao longo da superfície.

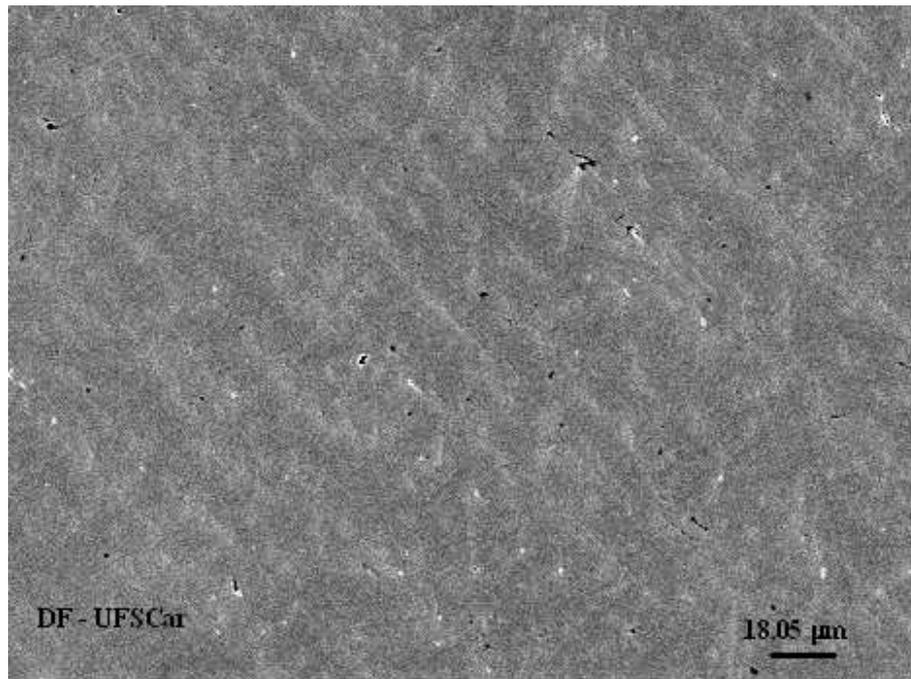


Figura 4.29: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição A (como recebido), modo SEI.

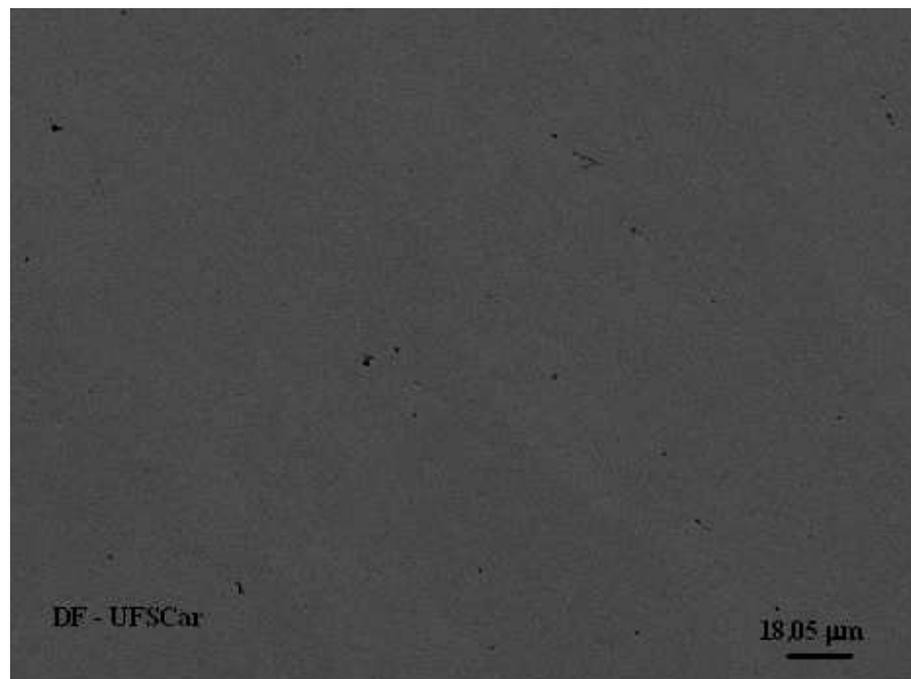


Figura 4.30: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição A (como recebido), modo BEI.

Conforme pode ser visualizado nas fotomicrografias 4.29 - 4.36 não pode-se afirmar que houve uma diferença significativa, na formação de precipitados de óxidos na superfície da amostra Ta para as condições A (como recebido) e B (após ensaio).

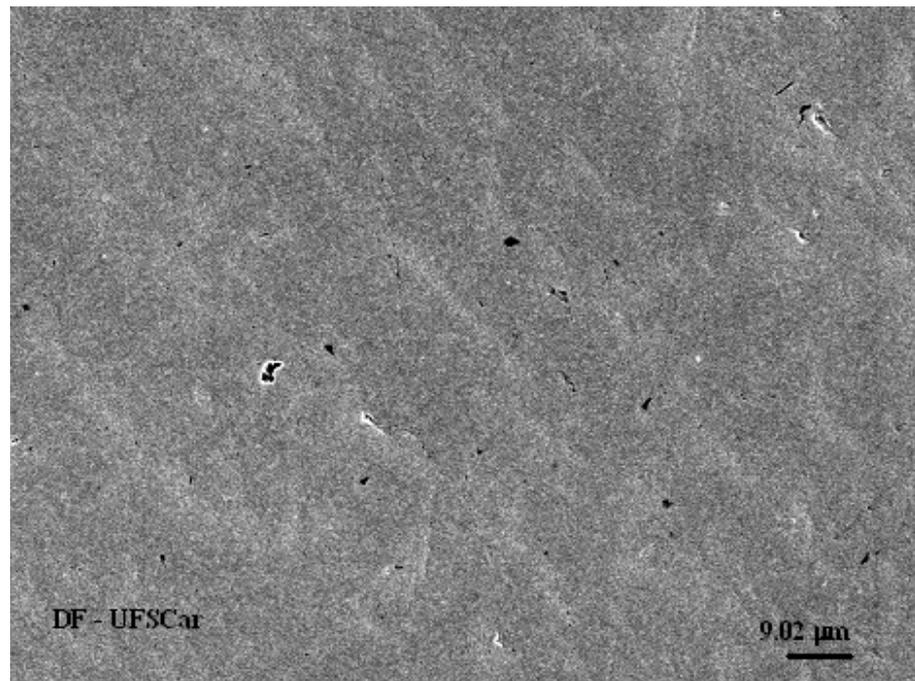


Figura 4.31: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição A (como recebido), modo SEI.

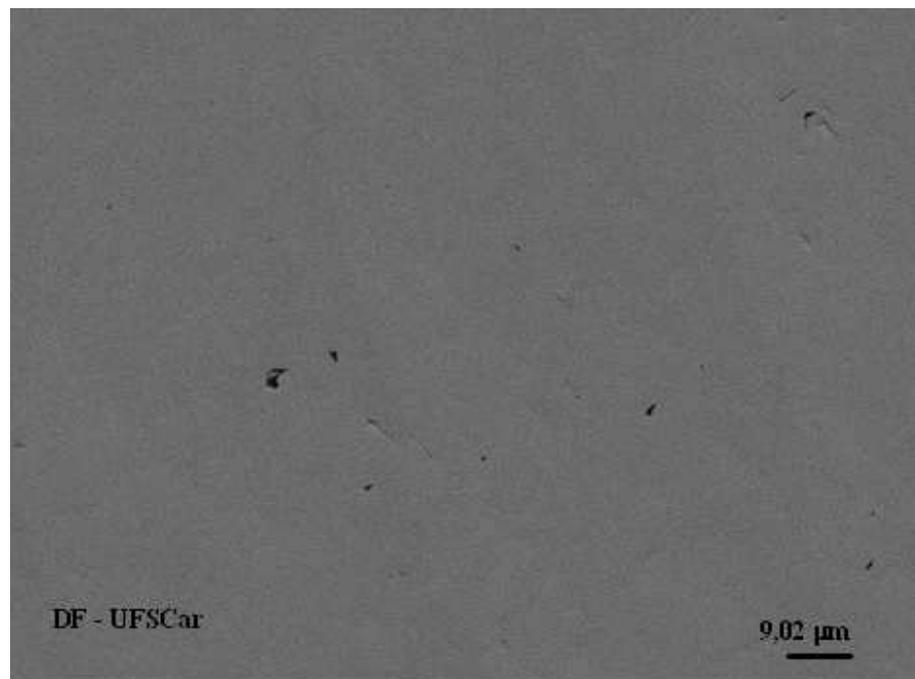


Figura 4.32: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição A (como recebido), modo BEI.

Assim sendo, para comprovar a possibilidade de incremento na formação de precipitados ao longo das medidas de relaxações mecânicas realizou-se microanálises (EDS) da amostras para as condições condições A (como recebido) e B (após ensaio).

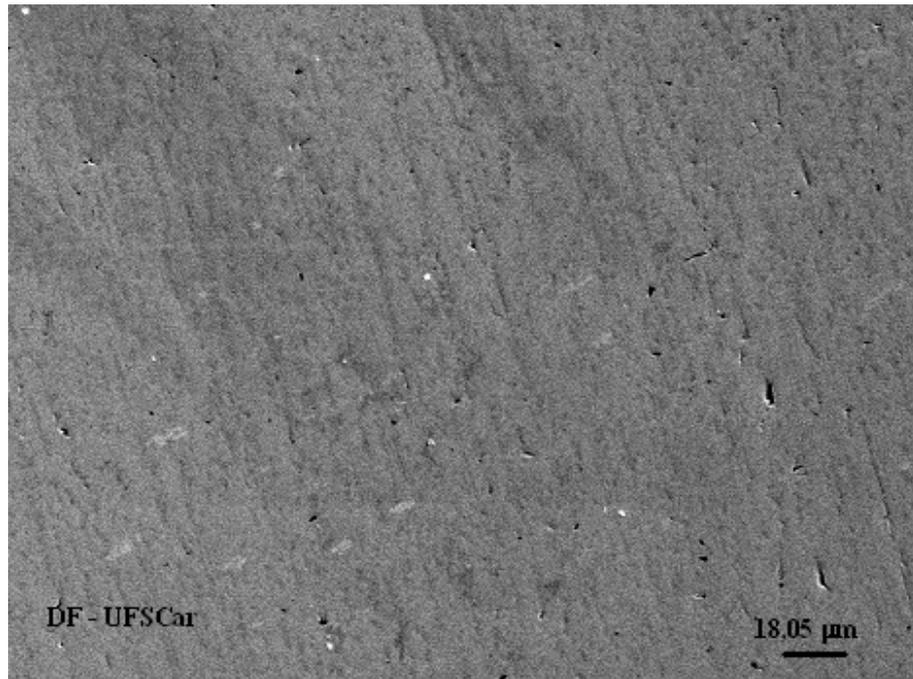


Figura 4.33: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição B, modo SEI.

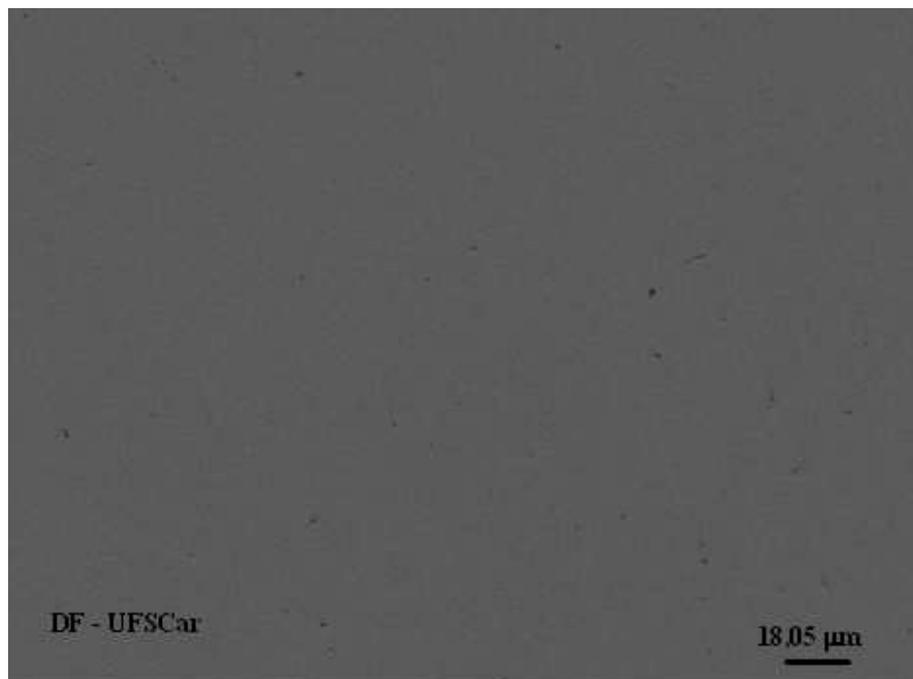


Figura 4.34: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição B, modo BEI.

As microanálises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais utilizando um microscópio eletrônico de varredura, modelo - PHILIPS XL30 FEG, com um EDS acoplado modelo - INCA X Sight 6650.

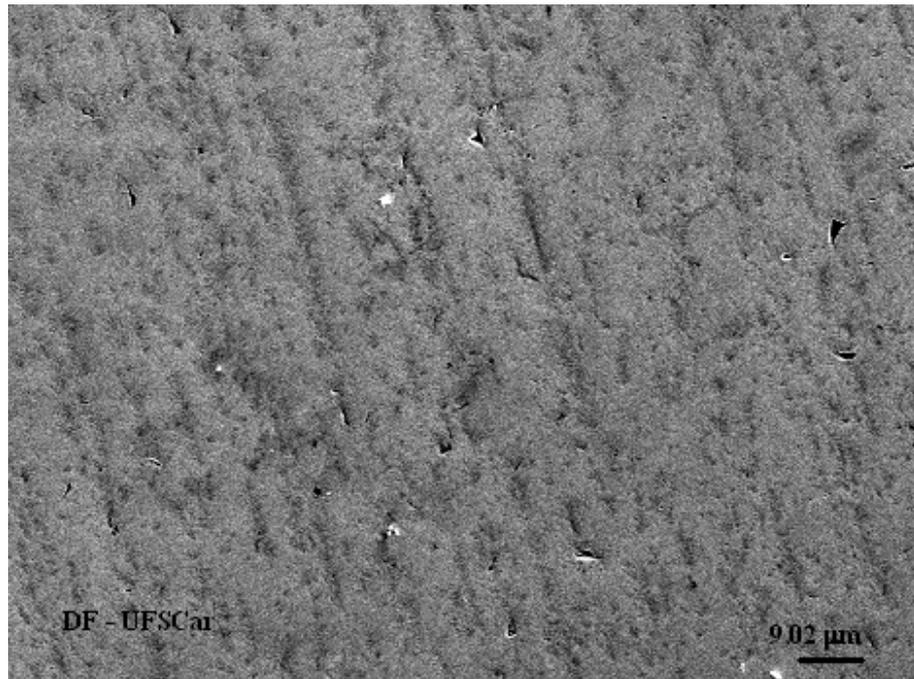


Figura 4.35: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição B, modo SEI.

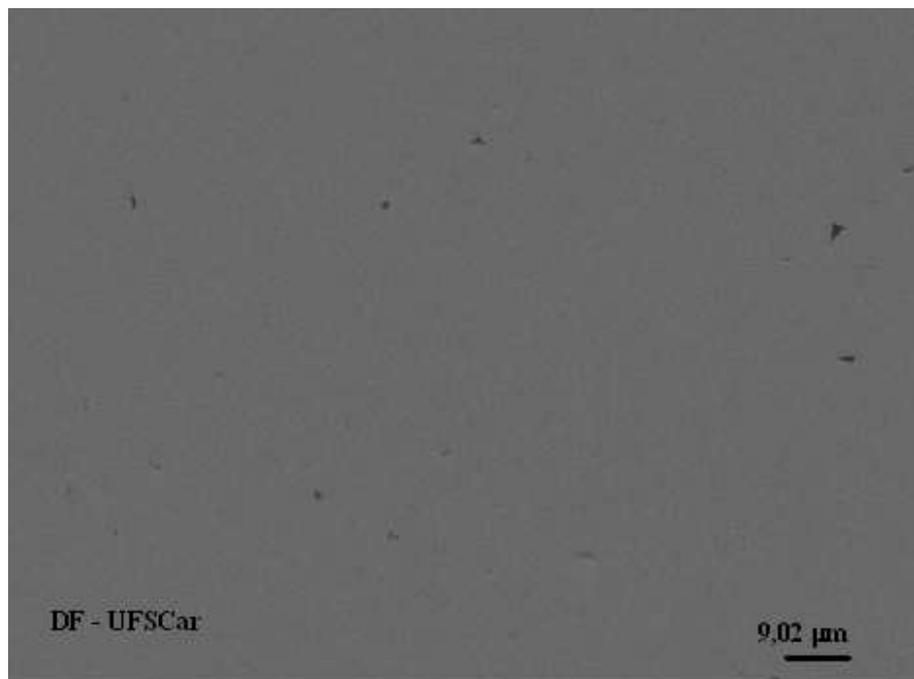


Figura 4.36: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição B, modo BEI

As tabelas 4.11 e 4.12 apresentam os resultados semi-quantitativos obtidos da varredura superficial da amostra de Ta, condição A (como recebido) e condição B (após ensaio), respectivamente.

Tabela 4.11: Resultados semi-quantitativos (EDS) da varredura superficial da amostra Ta, condição A.

Elemento	Oxigênio (%p)	Oxigênio (%at)
Superficial	0,79	7,10
Precipitado	1,51	12,23
Precipitado	3,10	21,73

Tabela 4.12: Resultados semi-quantitativos (EDS) da varredura da amostra Ta, condição B.

Elemento	Oxigênio (%p)	Oxigênio (%at)
Superficial	1,46	12,12
Precipitado	0,62	2,52
Precipitado	1,30	5,65

Destes resultados pode-se afirmar que a amostra de Ta, condição A (como recebido) apresenta precipitados de óxidos na superfície e na amostra Ta, condição B (após ensaio) houve um aumento de precipitados de óxidos na superfície. Porém, os precipitados escolhidos para a varredura apresentou uma porcentagem menor de óxido.

Convém lembrar que podem existir um grande número de discordâncias na microestrutura da amostra de tântalo, devido a fabricação e processamento a frio das mesmas. Conforme citado anteriormente, discordâncias presentes na microestrutura do material podem interagir com os elementos intersticiais dissolvidos em solução sólida²²⁻³⁰.

D.J. Van Ooijen e A. S. Van Der Goot²⁹ comprovaram que o pico de atrito interno devido à interação matriz metálica- intersticial era devido aos átomos de solutos dissolvidos em solução sólida da estrutura cristalina do tântalo. No entanto, quando o metal era deformado a frio e posteriormente, tratado termicamente a uma temperatura de (473K), a altura máxima (Q_{max}^{-1}) dos picos de relaxação mecânica reduziram consideravelmente. Tal comportamento foi explicado

assumindo, que durante o aquecimento, os átomos de oxigênio segregaram nas vizinhanças da linha de discordâncias. Estudos realizados por Z. C. SZKOPIAK e W. ELIAZ³⁰ comprovaram a redução da altura máxima dos picos de relaxação devido a interação matriz-intersticial. Estes comportamentos foram observados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Os resultados para a amostra Ta, condição C (após tratamento térmico) serão apresentados a seguir. Conforme foi visto na seção 4.1 (Análise dos Espectros de Relaxações Mecânicas), não houve uma redução na altura máxima (Q_{max}^{-1}) dos espectros devido à interação Ta-O, para esta condição. As figuras 4.37 - 4.40 apresentam as fotomicrografias obtidas no Microscópio eletrônico para a amostra de Ta, condição C (após tratamento térmico).

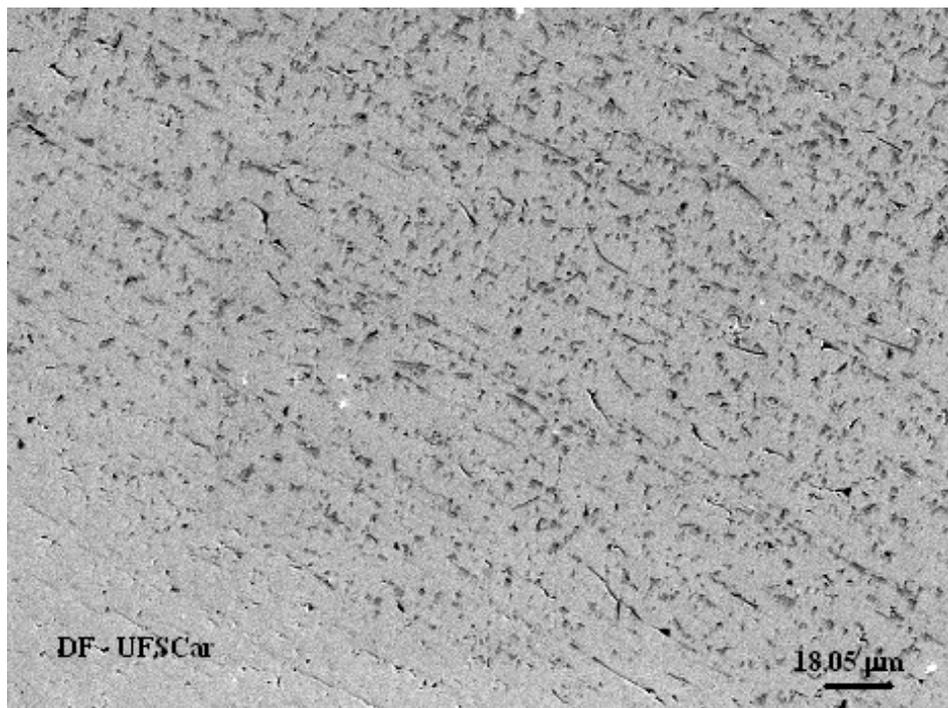


Figura 4.37: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição C (após tratamento térmico), modo SEI.

A tabela 4.13, apresenta os resultados quantitativos obtidos da varredura superficial, bem como da varredura dos precipitados presentes na superfície da amostra de Ta (condição C).

Durante o tratamento térmico os átomos de oxigênio presentes sob a forma de precipitados ou segregados ao redor das discordâncias podem redissolver em solução sólida. Esta afirmação

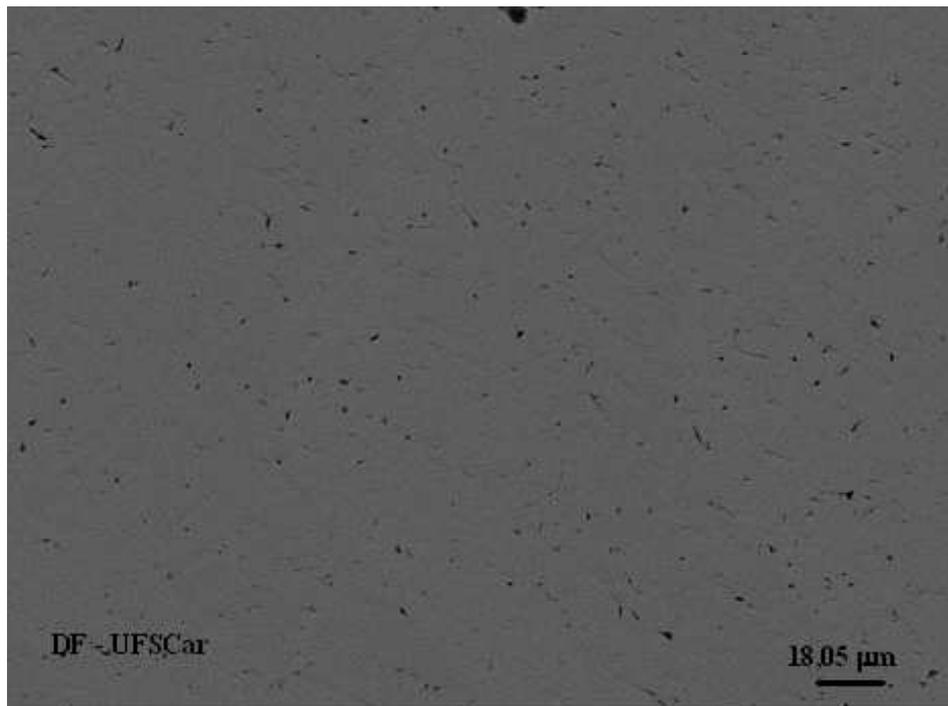


Figura 4.38: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição C (após tratamento térmico), modo BEI.

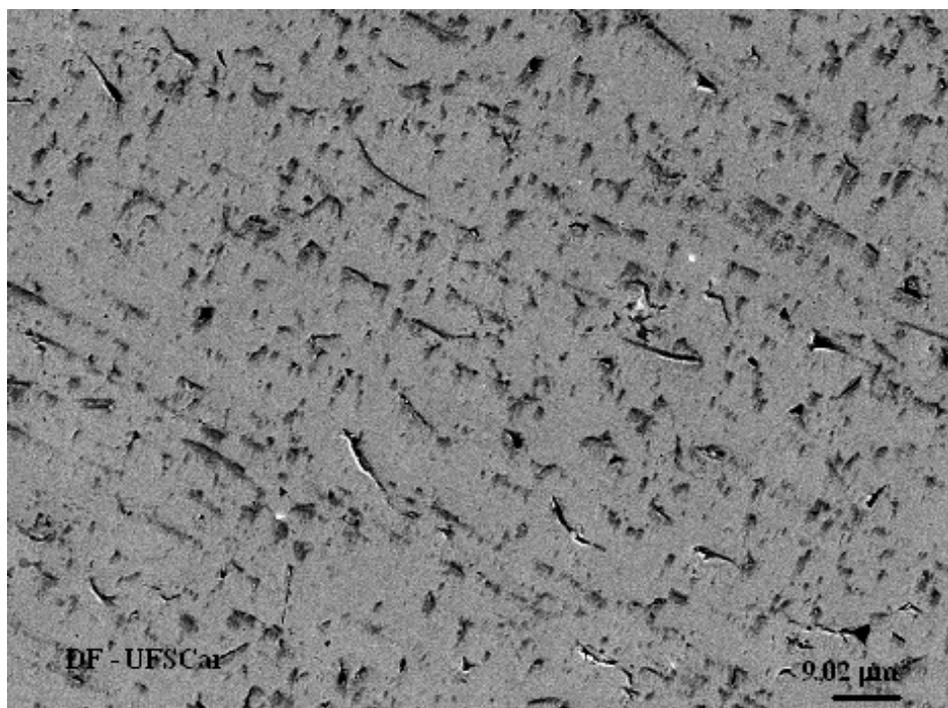


Figura 4.39: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição C (após tratamento térmico), modo SEI.

é comprovada pelo incremento na altura máxima do pico Ta-O e pelos dados da tabela 4.13.

Porém, a varredura localizada dos precipitados, revela uma maior concentração de oxigênio nos

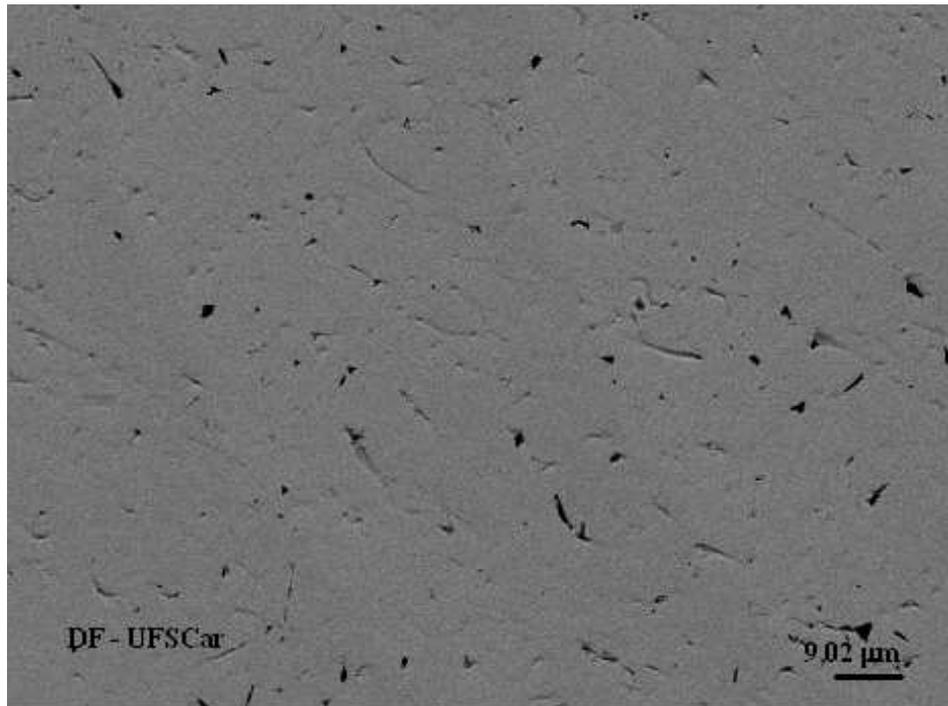


Figura 4.40: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição C (após tratamento térmico), modo BEI.

Tabela 4.13: Resultados quantitativos (EDS) da varredura da amostra Ta, condição C.

Elemento	Oxigênio (%p)	Oxigênio (%at)
Superficial	1,33	10,45
Precipitado	5,14	14,64
Precipitado	4,36	15,68

precipitados formados após o tratamento térmico.

Conforme foi visto na seção 4.1 (Análise dos Espectros de Relaxações Mecânicas), uma análise comparativa entre as condições C (após tratamento térmico) e D (após dopagem com oxigênio) não apresentou uma variação considerável dos espectros devido à interação Ta-O. Os resultados para a amostra Ta, condição D (após Dopagem com Oxigênio) serão apresentados a seguir. As figuras 4.41 - 4.44 apresentam as fotomicrografias obtidas no Microscópio eletrônico de Varredura para a amostra de Ta, condição D (após dopagem com oxigênio).

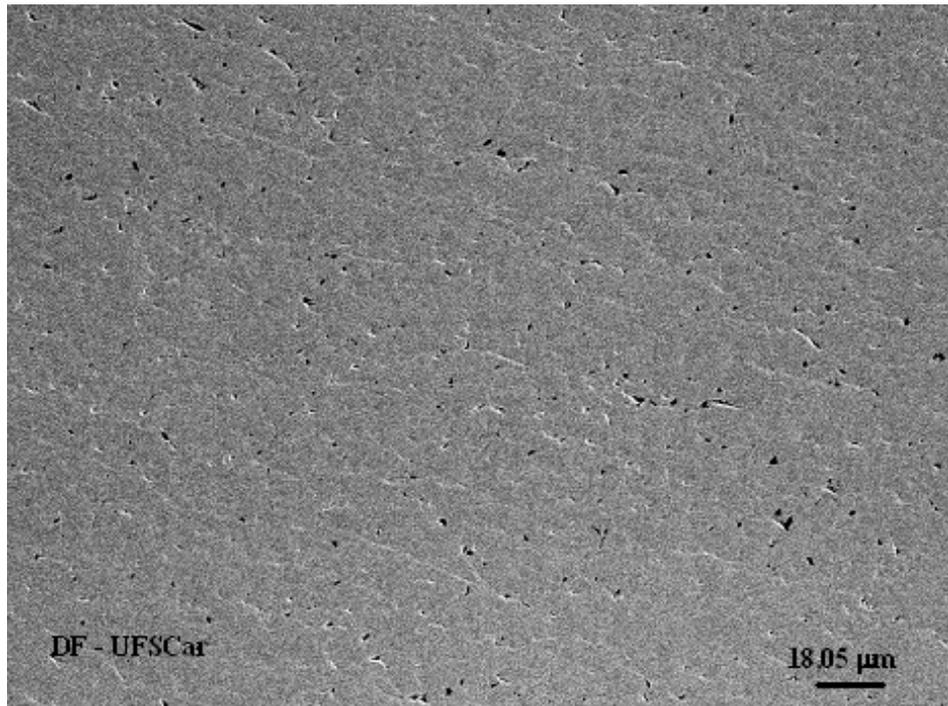


Figura 4.41: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição D (após dopagem com oxigênio), modo SEI.

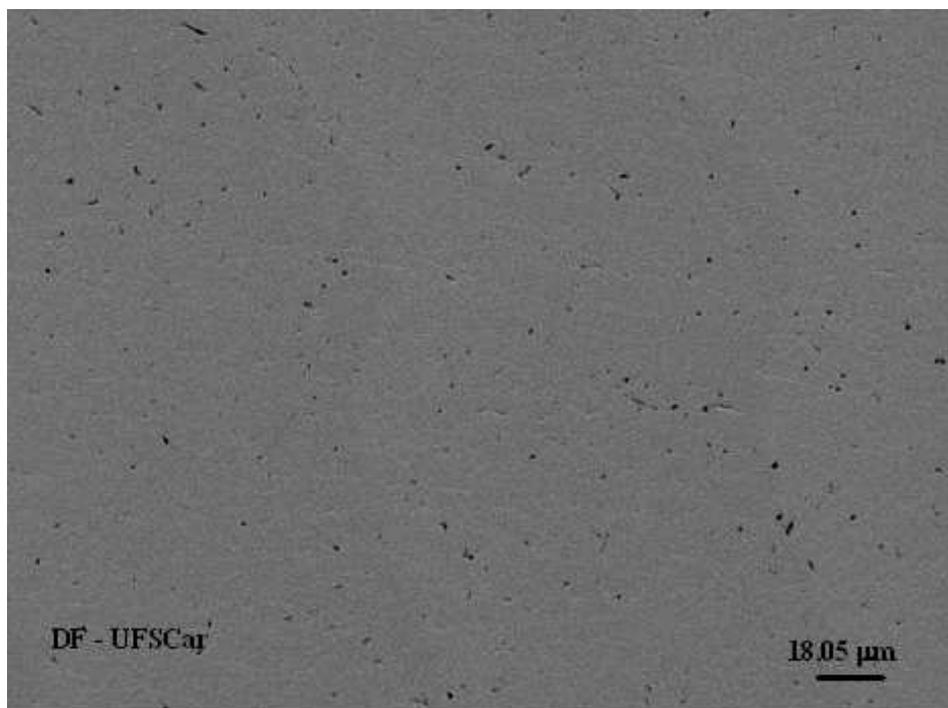


Figura 4.42: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição D (após dopagem com oxigênio), modo BEI.

A tabela 4.14 apresenta os resultados semi-quantitativos obtidos da varredura superficial, bem como da varredura dos precipitados presentes na superfície da amostra de Ta, condição D

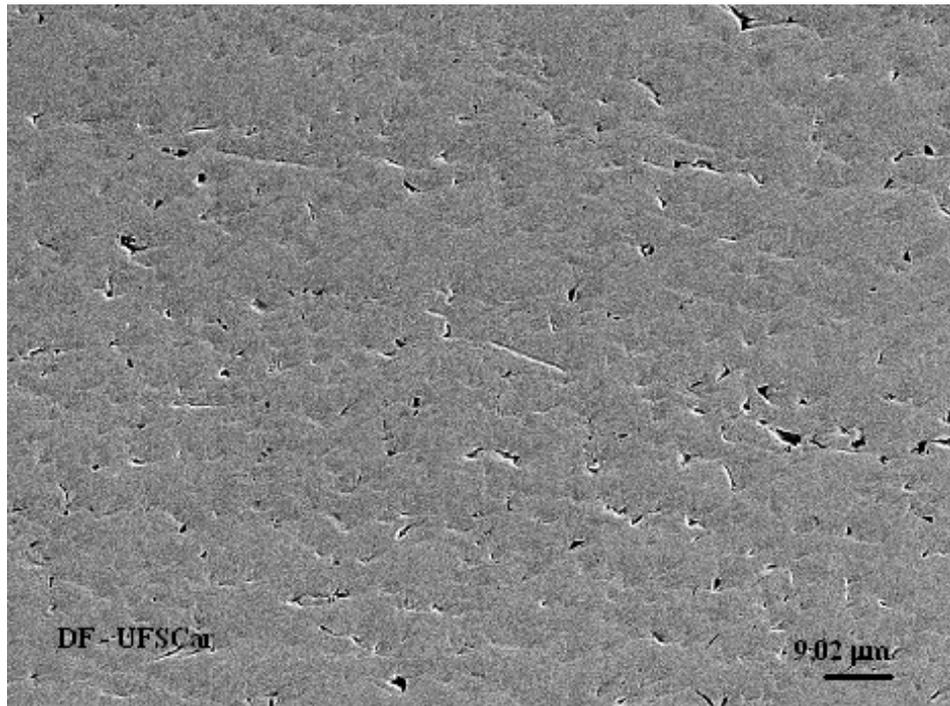


Figura 4.43: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição D (após dopagem com oxigênio), modo SEI.

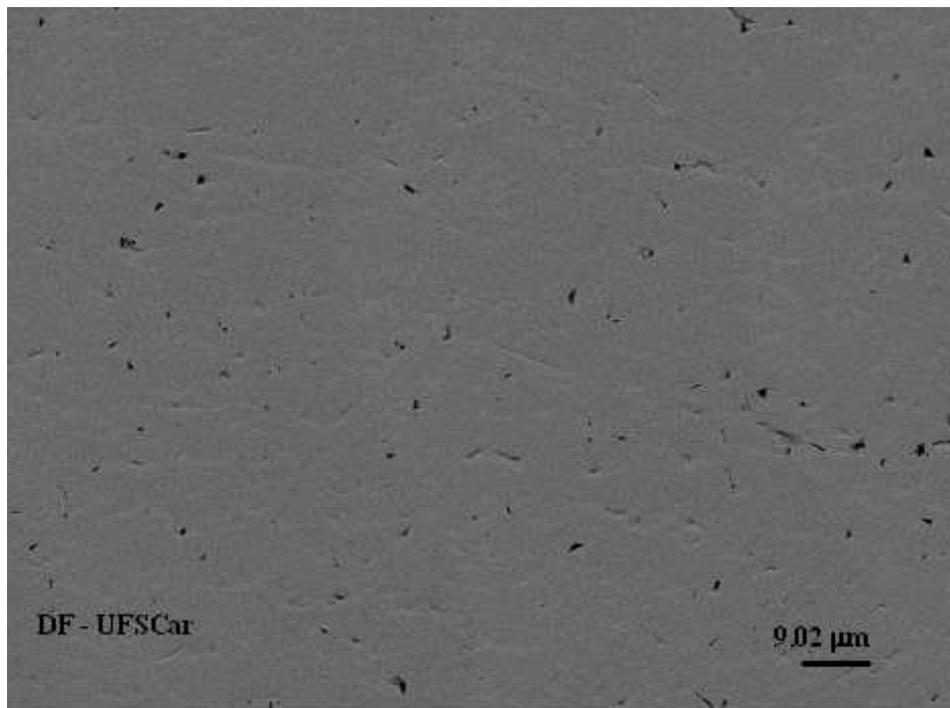


Figura 4.44: Fotomicrografia da amostra de Ta, condição D (após dopagem com oxigênio), modo BEI.

(após a dopagem com oxigênio).

Comparando os resultados das tabelas 4.13-4.14 pode-se afirmar que as condições deter-

Tabela 4.14: Resultados semi-quantitativos (EDS) da varredura da amostra Ta, condição D.

Elemento	Oxigênio (%<i>p</i>)	Oxigênio (%<i>at</i>)
Superficial	2,55	19,89
Precipitado	2,34	8,53
Precipitado	3,44	11,83

minadas para a dopagem da amostra de Ta não foram suficientes para assegurar uma boa distribuição do elemento intersticial (oxigênio) dissolvido em solução sólida.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, estudou-se a influência do elemento intersticial oxigênio nos picos de interação matriz metálica-intersticial (Ta-O) e o possível efeito da interação de elemento intersticial-discordâncias nos espectros de relaxação anelástica. A partir dos resultados apresentados anteriormente, pode-se concluir que:

1. Os espectros de relaxações anelásticas devido à interação matriz-intersticial (Ta-O) podem ser estudados por Espectroscopia Mecânica - via técnica do atrito interno, utilizando um Pêndulo de Torção do tipo-Kê.
2. A altura máxima (Q_{max}^{-1}) do pico de atrito interno devido à interação Ta-O, apresentou uma instabilidade com o ciclo de aquecimento, reduzindo consideravelmente entre as condições A (como recebido) e B (após primeiro ensaio).
3. Os espectros de relaxação anelásticas apresentaram um alargamento assimétrico, provavelmente devido a mais de um processo de relaxação.
4. As análises dos espectros de relaxação anelástica em função da temperatura foram obtidas através da decomposição em picos elementares de Debye. O ajuste teórico foi realizado

considerando dois processos de relaxação e identificados como sendo, Ta-O, Ta-O-O; respectivamente.

5. Comparando as análises metalográficas (ótico e MEV) para as condições A (como recebido) e B (após ensaio), não foi possível afirmar o incremento na formação de precipitados. Este incremento foi comprovado através das microanálises (EDS).
6. A instabilidade na altura máxima (Q_{max}^{-1}) pode ser devido à interação de elementos intersticiais-discordâncias presentes na microestrutura da Ta, reduzindo a concentração de oxigênio em solução sólida.
7. Os espectros de relaxação para a amostra de Ta, condição C (após tratamento térmico), apresentaram um aumento significativo na altura máxima (Q_{max}^{-1}) do pico de relaxação Ta-O. Certamente, devido à solubilização de oxigênio que encontrava-se sob a forma de precipitados para a solução sólida.
8. Os espectros de relaxação para a amostra de Ta, condição C, (após tratamento térmico), não apresentaram instabilidade (redução) na altura máxima (Q_{max}^{-1}) do pico de relaxação devido a interação matriz metálica-elemento intersticial (Ta-O). O tratamento térmico com as seguintes condições: temperatura de 1170 K por duas horas, com uma taxa de aquecimento de 15 K/minuto, pressão da ordem de 10^{-6} Torr mostrou-se eficiente para a redução de tensões internas devido à presença de discordâncias presentes na microestrutura da amostra de Ta.
9. Analisando os picos de relaxação anelástica para a amostra de Ta, nas condições C (após tratamento térmico) e D (após dopagem com oxigênio); mostrou-se que deve ser considerado outras condições (pressão parcial de oxigênio, temperatura e/ou tempo) para a dopagem com oxigênio.

Capítulo 6

Sugestões para Trabalhos Futuros

1. Estudar a influência de diferentes concentrações de oxigênio nos espectros de relaxações anelásticas como função da temperatura para a amostra de Ta.
2. Estudar a influência de outras condições de tratamentos térmicos nas amostras de Ta.
3. Estudar a influência de diferentes concentrações de outros elementos (tais como, carbono e nitrogênio) nos espectros de relaxações anelásticas como função da temperatura para a amostra de Ta.
4. Estender o estudo da influência das interações elemento intersticial-discordâncias.
5. Obter fotomicrografias utilizando o microscópio eletrônico de transmissão (TEM), para comprovar a presença de discordâncias na microestrutura da amostra de Ta.

Apêndice A

Apêndice

A.1 Difração de Raios X

Historicamente, muitas informações a respeito de arranjos atômicos em sólidos, resultou de investigações usando a técnica de difração de raios X^{19,20,51}. O fenômeno de difração em sólidos, ocorre quando a radiação eletromagnética, com comprimento de onda da ordem de 0,1 Å a 100 Å, é espalhada pela estrutura cristalina, que possui espaçamento, da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente. Portanto, difração é consequência de uma relação de fase específica estabelecida entre duas ou mais ondas que foram espalhadas pelos centros espalhadores (estrutura cristalina). Para entender melhor, considere duas ondas, em fase no ponto O-O', com o mesmo comprimento de onda (λ) propagando em uma direção, conforme está representado na figura A.1

Agora, considere que estas ondas são espalhadas, de tal forma que, continuem em fase após atravessar o centro espalhador. A relação de fase entre essas ondas espalhadas dependerá do caminho percorrido. Uma possibilidade é quando ocorre uma interferência construtiva, onde as ondas após atravessarem o centro espalhador, continuam em fase e sobrepõe-se formando

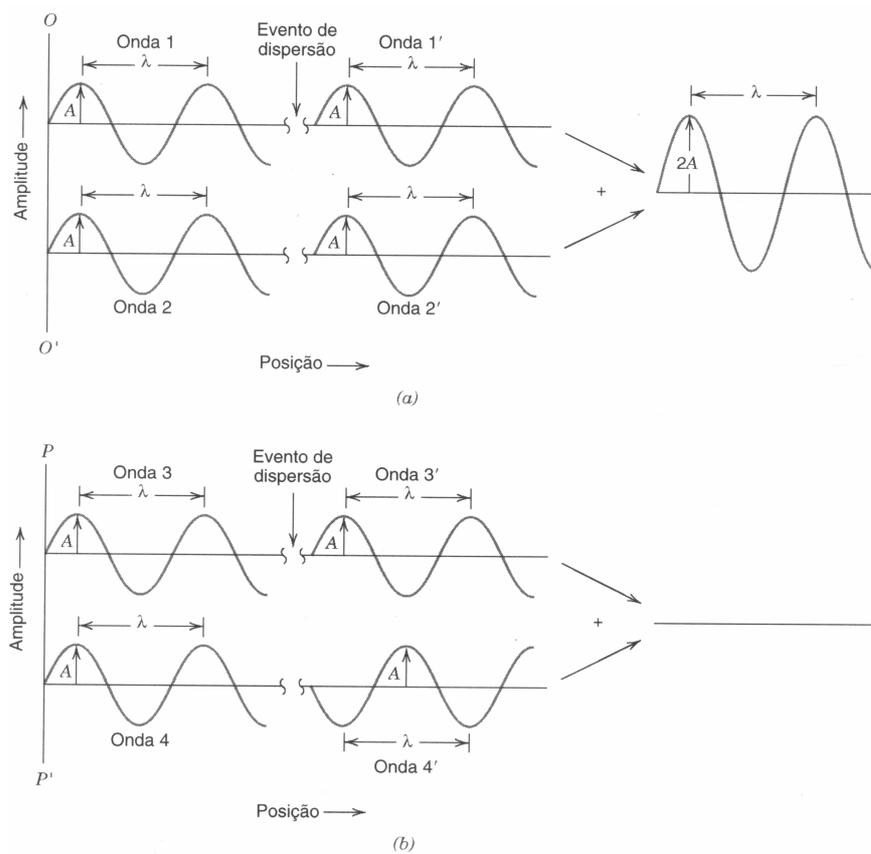


Figura A.1: Modelo ilustrando a incidência de duas ondas²⁰ em fase (a) e fora de fase (b).

uma figura de difração, conforme pode ser visualizado na figura A.1-(a). O caminho entre as ondas é um múltiplo de número inteiro (n) do comprimento de onda (λ). Outra possibilidade é quando ocorre uma interferência destrutiva, onde as ondas após atravessarem o centro espalhador, apresenta-se defasada de meios comprimentos de onda. Neste caso, as ondas espalhadas estão fora de fase e, são canceladas mutuamente, conforme pode ser visto na figura A.1-(b). Logicamente, que existem outras possibilidades intermediárias que resultam em interferências (construtivas e destrutivas) parciais.

Agora, considere o a seguinte situação; quando um feixe de raios X incide num material sólido, uma parte deste feixe pode ser espalhado em todas as direções pelos elétrons de cada átomo ou íon ao longo do caminho do feixe e, existe uma condição que deve ser satisfeita para que ocorra difração pelo arranjo periódico de átomos.

Considere dois planos de átomos A-A' e B-B', que possuem os mesmos índices de Miller (hkl) e, estão separados por uma distância interplanar d_{hkl} , conforme está representado na figura A.2.

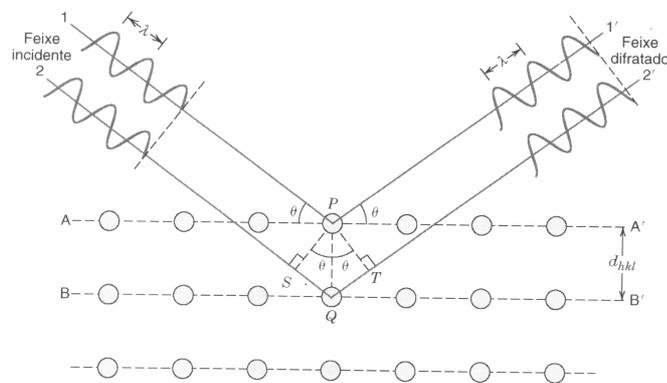


Figura A.2: Modelo a difração de raios X por planos atômicos (A-A' e B-B').²⁰

Agora, deve-se considerar que um feixe de raios X paralelo, monocromático e em fase, com comprimento de onda (λ) incida nestes dois planos de átomos com um ângulo de incidência (θ). Assumindo que dois raios do feixe foram espalhados pelos átomos P e Q, pertencentes ao plano atômico. Então, uma interferência construtiva deve surgir se os raios 1' e 2' percorrem o caminho $1 - P - 1'$ e $2 - Q - 2'$, ou seja $\overline{SQ} + \overline{QT}$, que é igual ao número inteiro (n) de comprimento de onda.

Deste modo, pode-se estimar que, a condição para a que ocorra difração pode ser dado pela expressão A.1:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (\text{A.1})$$

ou de outra forma:

$$n\lambda = d_{hkl}\text{sen}(\theta) + d_{hkl}\text{sen}(\theta) = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad (\text{A.2})$$

A equação A.2 é conhecida pela lei de Bragg, onde n representa a ordem de reflexão.

Deste modo, existe uma relação relativamente simples que relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico com o ângulo do feixe difratado. Se a lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência será de natureza destrutiva e, a intensidade dos feixes difratados é muito baixa. A magnitude da distância interplanar d_{hkl} dos dois planos de átomos paralelos e adjacentes é uma função dos índices de Miller (hkl) e do parâmetro de rede. Por exemplo, para estrutura com simetria cúbica:

$$d_{hkl} = \left(\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \right) \quad (\text{A.3})$$

onde a é o parâmetro de rede.

A lei de Bragg é uma relação necessária, mas não suficiente para que ocorra difração nos materiais sólidos. Ela especifica quando ocorrerá difração para celas unitárias contendo átomos somente nas arestas da cela. Entretanto, os átomos situados em outros sítios agem como centros extras de espalhamento que podem produzir espalhamento fora de fase em certos ângulos de Bragg. Deste modo, o resultado final é a ausência de alguns feixes difratados que poderiam estar presentes de acordo com a equação A.2. Para a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, existirá picos somente quando $h + k + l$ for igual a um número par.

O método do pó consiste, basicamente, no seguinte: - uma amostra A é alocada de tal forma que seja possível rotações em torno do eixo O , conforme pode ser visualizado na figura.

O feixe de raios X monocromático é gerado no ponto T e, as intensidades do feixe difratados são detectadas mediante o uso de contador que aparece identificado por C , na figura A.3.

A amostra, a fonte de raios X e o contador encontram-se dispostos no mesmo plano. O contador está montado sobre uma plataforma móvel que pode girar em torno do eixo O ; a posição

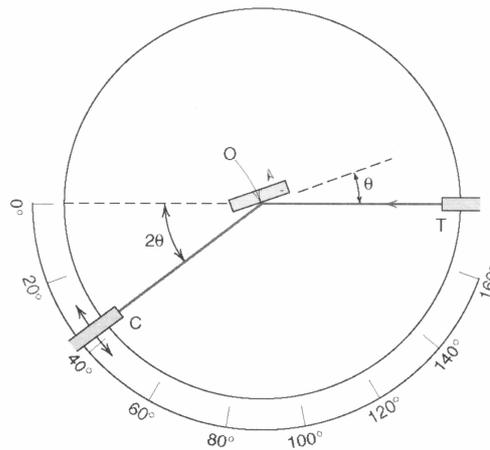


Figura A.3: Diagrama esquemático²⁰ de um difratômetro de raios X, T = fonte, A = amostra, C = detector, O = eixo em torno do qual a amostra e o detector giram.

angular (2ϕ) é representada em uma escala graduada. A plataforma e a amostra estão acopladas mecanicamente, de tal forma que uma rotação da amostra por um ângulo ϕ é acompanhada de uma rotação do contador que corresponde a 2ϕ , assegurando que os ângulos de incidência e reflexão sejam mantidos iguais um ao outro. Os colimadores são incorporados dentro da trajetória do feixe para produzir um feixe focado e bem definido. A utilização de um filtro proporciona um feixe praticamente monocromático.

À medida que o contador se move a uma velocidade angular constante, um registrador plota automaticamente a intensidade do feixe difratado em função do valor de 2ϕ , chamado de ângulo de difração.

A.2 Análises Metalográficas

Conforme foi mencionado anteriormente, as análises metalográficas são úteis para auxiliar no estudo da formação de precipitados livre de solução sólida presentes na superfície da amostra.

Para que seja possível a visualização e a caracterização, a amostra deve passar por uma

seqüência de preparação que será descrita a seguir⁵²⁻⁵⁶.

Primeiramente, deve ser lembrado que a preparação da amostra é uma tarefa bastante criteriosa, pois, o objetivo é adquirir uma superfície plana e reflexiva que apresente o mínimo grau de deformação superficial possível.

As etapas da preparação das amostras para metalografia são: - *seccionamento*: a operação de corte da amostra é feita por uma serra manual. Esta operação gera uma quantidade de calor que pode danificar a superfície da amostra. Deste modo, é preciso refrigerá-la continuamente durante o corte para minimizar este efeito.

Após o seccionamento, as amostras estão prontas para a próxima etapa; - *embutimento*: o método mais comum de embutimento consiste em envolver a amostra com plástico polimerizado à quente e, a resina mais utilizada é a baquelite. Esta etapa foi realizada no Departamento de Materiais da UFSCar.

A próxima etapa é o *lixamento*: esta é uma etapa muito importante porque remove os possíveis danos mecânicos gerados pelo seccionamento na superfície da amostra. O lixamento é efetuado pelo uso de lixas d'água, de granulação de 240 a 1500 granas. A água corrente age no sentido de remover detritos e abrasivos, minimizando a tendência de embutir partículas na matriz da amostra. A direção de lixamento deve ser alternada de 90⁰ de uma etapa para outra, facilitando a inspeção a cada passo e minimizando as possíveis marcas de lixamento da etapa anterior na superfície da amostra. Nesta etapa, é fundamental a utilização do estereocópio que auxilia na observação de marcas de lixamento.

A próxima etapa da preparação é o *polimento*: a amostra deve ser polida para obtenção de superfície plana, reflexiva e livre de arranhões.

O disco rotativo do equipamento é coberto com panos fixado por um anel circular ou autoaderente. O pano deve ser capaz de impregnar e reter o abrasivo e, não conter material estranho

que possa arranhar a amostra.

A necessidade de variar a direção do polimento é ainda mais crítica e, usualmente obtida mediante o movimento contínuo da amostra em rotação contrária ao movimento de rotação do disco. O abrasivo usado é a pasta de diamante, granulações de 6 a $\frac{1}{4} \mu\text{m}$. Para polimento inicial recomenda-se tecidos de fibrilha rasa, como lona, nylon, seda e alguns sintéticos. Para polimento fino, usam-se feltros, camurças sintéticas e veludos.

Após o polimento adequado da amostra obtém-se uma superfície brilhante e reflexiva que na maioria dos casos não apresenta contraste entre os constituintes microestruturais. Então, a etapa final da preparação da amostra para análise metalográfica é o *ataque químico*. Existem centenas de soluções recomendadas na literatura que foram obtidas principalmente por tentativas e erros, de posse do conhecimento da teoria de corrosão. Neste trabalho, as amostras foram atacadas com solução aquosa (10%) de hidróxido de sódio⁵⁶.

A.2.1 Microscópio Ótico

O microscópio óptico (LM) é uma das ferramentas muito utilizada na caracterização microestrutural de materiais, devido à relativa facilidade de operação e, custo do equipamento relativamente baixo, em comparação com os microscópios eletrônicos. As imagens foram obtidas num microscópio, modelo Olympus, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa/UFSCar.

Uma constituição simples do microscópio óptico é formada por três elementos básicos^{53,54}: - o sistema óptico de ampliação; - sistema mecânico e; - fonte de iluminação. Geralmente, nos equipamentos mais modernos também existe um sistema de captura da imagem.

O sistema óptico de ampliação consiste de dois sistemas de lentes convergentes: a objetiva e a ocular.

A objetiva é um conjunto de lentes que apresenta pequena distância focal e que fornece uma imagem real e aumentada do objeto que é observado. São classificadas como: - *acromáticas*, ajustadas para duas cores, geralmente o vermelho e o verde, ou seja, permite que apenas algumas cores sejam observadas; - *apocromáticas*, ajustadas para três cores, normalmente o vermelho, o verde e o violeta; - *não-acromática*, não existe ajuste para cor alguma. Possui a característica de formar halos coloridos ao redor da imagem.

A ocular também é formada por lentes convergentes e funciona como uma lupa, que nos fornece uma imagem virtual e aumentada da imagem real formada pela objetiva.

As lentes objetiva e a ocular são dispostas nas extremidades de um cilindro oco, constituindo a coluna do microscópio e possui a capacidade de aproximar ou afastar da amostra para que se tenha a focalização perfeita. O sistema óptico possui também as lentes de campo que são instaladas entre a objetiva e a ocular. Estas são frequentemente ajustadas com valores típicos da ordem de 1.0, 1.25, 1.5, 2.0 de ampliação. Deste modo, uma ampliação da potência máxima do microscópio é resultado do produto da ampliação linear da objetiva pela potência da ocular.

O sistema mecânico de um microscópio deve ter uma boa estabilidade mecânica, pois, qualquer vibração entre a lâmina e o corpo do microscópio deve ser reduzido ao mínimo absoluto, uma vez que tal vibração pode ser aumentada pelo próprio fator de ampliação do microscópio. Assim, a base e o braço de um microscópio devem fornecer uma rígida estrutura de suporte para a plataforma de amostra e o corpo como um todo e, que seja suficiente para resistir às possíveis vibrações presentes num laboratório. Além da estabilidade mecânica, o microscópio deve levar em conta os padrões de ergonomia preestabelecidos, para que o usuário desse equipamento sinta-se confortável ao fazer suas observações, principalmente aquelas que exigem um tempo maior.

Um bom sistema de iluminação deve fornecer intensidade uniforme sobre todo o campo de

visão, possibilitar controle de intensidade e regulagem da abertura angular do cone de luz. O sistema completo de iluminação consiste de uma fonte de luz, um condensador de iluminação, um diafragma de campo, um espelho ajustável, um condensador de foco e um diafragma de abertura.

A microscopia de campo claro é a técnica mais utilizada para visualização de amostras com superfície polida.

A.2.2 Microscópio Eletrônico de Varredura

As imagens das amostras de tântalo foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) - modelo JSM JEOL 5800LV, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar.

As principais vantagens do MEV são as seguintes: - obtenção de imagens polidas ou rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução; - facilidade relativa de interpretação das imagens; - aquisição de sinal digital, possibilitando processamento dos sinais e, manipulação e processamento das imagens; - com o auxílio de acessórios existe a possibilidade de microanálises (EDS) de elementos. Nesta seção, far-se-á uma introdução teórica, passando posteriormente para a descrição de alguns princípios de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura⁵³.

De modo geral, a incidência de elétrons na matéria gera um sinal que pode ser captado por um sensor adequado. Um número considerável de tais efeitos ocorre quando um feixe de elétrons, acelerado por um campo de alta tensão incide sobre a amostra. Os efeitos primários são espalhamentos elásticos (mudança de direção sem perda significativa de energia) e espalhamento inelástico (perda de energia com variação na direção).

O espalhamento elástico (backscattering-BEI) é causado principalmente devido à interação

com núcleos atômicos e resulta em desvios angulares consideráveis do ângulo de incidência. O espalhamento ocorre em todos os ângulos, mas, predomina na direção do feixe incidente, ou seja, baixos ângulos de espalhamento.

À medida que os elétrons penetram na matéria, deixam de seguir a direção original do feixe e, passam a se difundir aleatoriamente. O perfil de penetração depende basicamente da sua energia (tensão de aceleração) e do número atômico do material. Para amostras de baixo número atômico, a probabilidade de espalhamento é pequena e os elétrons incidentes penetram profundamente e, podem ser absorvidos pelo material, resultando em poucos elétrons retroespalhados (BEI). Em amostras de alto número atômico, o espalhamento próximo à superfície é considerável e, grande parcela dos elétrons escapa como retroespalhados.

Da superfície da amostra sobre a qual incide o feixe, emanam outro tipo de elétrons, os elétrons secundários (SEI), que advém da excitação de elétrons fracamente ligados às camadas eletrônicas mais externas dos átomos.

O espalhamento inelástico é um fenômeno mais complexo, que engloba todos os casos em que o elétron incidente perde energia ao interagir com a amostra. Estes processos são responsáveis pela absorção dos elétrons incidentes e, a transformação de quase toda a sua energia cinética em calor. Uma pequena parcela de energia escapa sob a forma de raios X e elétrons, de grande importância em microscopia.

Então, mediante a utilização dos múltiplos efeitos da interação entre os elétrons e a matéria, o MEV permite a aquisição de muitas informações, como orientação cristalina, diferenciação entre os elementos, campos elétricos localizados, campos de deformação superficial e, utilizando raios X característicos pode-se mapear a composição dos elementos existentes em uma microregião.

Para a realização de análise elementar de microregiões de um material utiliza-se a relação

entre o comprimento de onda da radiação característica com o elemento que o originou. A identificação e a quantificação dos raios X foi feita por meio de espectrômetros que analisam a dispersão de energia (energy dispersive X-ray spectrometer - EDS). As análises de EDS foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar.

Referências Bibliográficas

- 1 SCHALLER, R.; FANTOZZI, G.; GREMAUD, G. *Mechanical Spectroscopy Q¹ 2001*: with applications to materials science. Suíça: Trans. Tech. Publications, 2001.
- 2 DE BATIST, R. *Defects in crystalline solids*. New York: North-Holland; American Elsevier, 1972. v. 5.
- 3 NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. *Anelastic relaxation in cristaline solids*. New York: Academic Press, 1972.
- 4 FAST, J. D. *Gases in metals*. London: MacMillan Press; Philips Technical Library, 1976.
- 5 ZENER, C. *Elasticity and anelasticity of metal*, Chicago: University of Chicago Press, 1948.
- 6 SNOEK, J.L. Effect of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and plastic properties of iron. *Physica* 8, v.8, p. 711-733, 1941.
- 7 KÊ, T. S. Internal friction in the instersticial solid of C and O in Tantalum, *Physical Review*, v. 74, p. 9-15, 1948.
- 8 KÊ, T. S. Internal friction and precipitation from the solid solution of N in Tantalum. *Physical Review*, v. 74, p. 914-916, 1948.
- 9 KÊ, T. S. Stress relaxaton by interstitial atomic diffusion in Tantalum. *Physical Review*, v. 74, p. 16-20, 1948.

- 10 POWERS, R. W. Internal friction in solution of Oxygen-Tantalum. *Acta Metallurgica*, v. 3, p.135-139, 1955.
- 11 POWERS, R. W.; DOYLE, M. V. Internal friction in solid solutions of Tantalum. *Acta Metallurgica*, v. 4, p. 233-242, 1958.
- 12 POWERS, R., W.; DOYLE, M., V. Carbon Tantalum internal friction peak. *Journal of Applied Physics*, v. 28, p. 255-258, 1957.
- 13 POWERS, R. W.; DOYLE, M. V. Diffusion of interstitial solutes in the group V transition metals. *Journal of Applied Physics*, v. 30, p. 514-524, 1959.
- 14 BRASIL. Ministério das Minas e Energia. *Anuário Mineral Brasileiro*. Brasília: Ministério das Minas e Energia, 2003.
- 15 CARDONNE, S. et al. Tantalum and its alloys. *Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, v. 13, p. 187, 1995.
- 16 FLORÊNCIO, O. *Soluções sólidas intersticiais na liga Nb-Ti 46*. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física e Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1986.
- 17 FLORÊNCIO, O. et al. Interstitial diffusion of oxygen in Tantalum obtained by anelastic relaxation measurements. *Diffusion and defect data, solid state data: Part A: Defect and Diffusion Forum*, v. 258, 146-151, 2006.
- 18 SMITH, W. S. *Foundations of materials science and engineering*, 2. ed. New York: Mc Graw Hill Editions, 1993.
- 19 CALLISTER Jr, W.D. *Materials science and engineering: an introduction*. New York: John Wiley and Sons Inc., 1991.
- 20 WULF, J. *Structure and properties of materials*. New York: John Wiley and Sons Inc., 1967. v.1.

- 21 MIRANDA, P. E. V.; RODRIGUES, J. A. *Gases em metais e ligas: fundamentos e aplicações na engenharia*. Rio de Janeiro: Didática e Científica, 1994.
- 22 KAMBER, K.; KEEFER, D.; WERT, C., Interactions of interstitial with dislocation in iron. *Acta Metallurgica*, v.9, p. 403-414, 1961.
- 23 SCHOECK, G. Friccion interna debido a la interaction entre dislocation y atomos soluto. *Acta Metallurgica*, v.11, p. 617-622, 1963.
- 24 BARRAND, P.; LEAK, G. M. Precipitation and the deformation damping peak in iron alloys. *Acta Metallurgica*, v.12, p. 1147-1152, 1964.
- 25 PETARRA, D. P.; BESHES, D. N. Cold-work internal friction peak in iron. *Acta Metallurgica*, v.15, p. 791-800, 1967.
- 26 INO, H.; SUGENO, T. The cold-work damping peak in alpha-iron. *Acta Metallurgica*, v.15, p. 1197-1205, 1967.
- 27 STEPHENSON, E. T.; CONARD, G. P. Damping near the snoek peak in Fe. *Acta Metallurgica*, v.16, p. 1253-1266, 1968.
- 28 STUGERS, C. M.; MIODOWNIK, A. P. The interaction of hydrogen and dislocation in iron. *Acta Metallurgica*, v.17, p. 1197-1207, 1969.
- 29 VAN OOIJEN, D. J.; VAN DER GOOT, A. S., The internal friction of cold-worked niobium and Tantalum containing oxygen and nitrogen. *Acta Metallurgica*, v.14, p. 1008-1009, 1966.
- 30 SZKOPIAK, Z. C.; ELIAZ, W. Snoek peaks and their stability in annealed and deformed Tantalum. *Journal Less-Common Metals*, v.2, p. 273-285, 1966.
- 31 HÖRZ, G.; FROMM, E. Reactions of niobium and Tantalum with gases at high temperatures and low pressures. *Vacuum*, v.19, p. 191-197, 1969.
- 32 HÖRZ, G.; FROMM, E. The role of surface phenomena in the interactions of reactive metals with gases. *Vacuum*, v.33, p. 265-270, 1983.

- 33 FROMM, E. *Gase und kohlenstoff in metallen*. Berlin: Berlin Springer, 1976.
- 34 LAGERGREN, S.; MAGNÉLI, A. Tantalum-oxygen system. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 6, p. 444, 1952.
- 35 WASILEWSKI, R. J. Solubility of oxygen in, and oxides of, Tantalum. *Journal American Chemistry Society*, v. 75, p. 1001, 1953.
- 36 NORMAN, N. Metallic oxides phases o niobium and Tantalum: I. *Journal of Less- Common Metals*, v. 4, p. 246, 1962.
- 37 SCHONBERG, N. X-Ray investigation of Tantalum-oxygen system. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 8, p. 240, 1954.
- 38 REISMAN, A. et al. Reaction of group VB pentoxides with alkali oxides and carbonates:II. *Journal American Chemistry Society*, v. 78, p. 4517, 1956.
- 39 INGRAM, M. G.; CHUPKA, W., A.; BERKOWITZ, J. Thermodynamics of the Ta-O system: the dissociation energies in TaO and TaO₂. *Journal of Chemical Physics*, v. 27, p. 2, 1957.
- 40 CHANG, L. L. Y.; PHILIPS, B. Phase relations in refractory metal-oxygen systems. *Journal of American Ceramics Society*, v. 52, p. 527, 1969.
- 41 LEE, J., S.; ALTSTETTER, J. Thermodynamics studies of oxygen behaviour in Tantalum-based alloys. *Acta Metallurgica*, v. 34, p. 139, 1986.
- 42 HÖRZ, G. Precipitation process in supersaturated Tantalum-oxygen solid solutions. *Acta Metallurgica*, v. 27, p. 1893, 1979.
- 43 JEHN, H.; OLZI, E. High temperature solid-solubility limit and phase studies in system Tantalum-oxygen. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 27, p. 297, 1972.
- 44 VERMILYEA, D. A. The oxidation of Tantalum at (50-300)°C. *Acta Metallurgica*, v. 6, p. 166, 1950.

- 45 HONG, H. S.; LEE, S. K. Thermodynamics evaluation of the Ta-O system from pure Tantalum to Tantalum oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, v.360, p. 198, 2003.
- 46 HANSEN, M.; ANDERKO, K. *Handbook of binary alloys*. 2 ed. New York: Genium Publishing, 1985.
- 47 SILVA Jr, P. S. *Influência de solutos intersticiais em nióbio e ligas nióbio-zircônio*. 2005. 125 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- 48 ALMEIDA, L. H et al. Measurements of oxygen atom diffusion in Nb and Ta by anelastic spectroscopy. *Materials Research*, v. 8, p. 239, 2005.
- 49 WERT, C. A. Damping of interstitial atoms in BCC metals. *Journal Physics Chemistry Solids*, v. 31, p. 1771, 1969.
- 50 WELLER, M. The snoek relaxation in BCC metals: from steel wire to meteorites. *Materials Science & Engineering*, v. 21-30, p. 442, 2006.
- 51 CULLITY, B. D.; FANTOZZI, G.; GREMAUD, G. *Elements of X-ray diffraction*. United States: Addison-Wesley, 1978.
- 52 COLPAERT, H. *Metalografia dos produtos siderúrgicos*. São Paulo: Edgard Blucher, 1969.
- 53 MANNHEIMER, W. A. *Microscopia dos materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002.
- 54 COUTINHO, T. A. *Metalografia de não-ferrosos: análise e prática*. São Paulo: Edgard Blucher, 1980.
- 55 PETZOW, G. *Metallographic etching*, American Society for Metals. New York: Metals Park, 1978.

56 AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook*. 8. ed. Ohio: ASM, 1961. v.7.