

PAULO SERGIO DA SILVA JUNIOR

**Influência de Solutos Intersticiais em Nióbio e Ligas
Nióbio-Zircônio**

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.

Orientadora: Profa. Dra. Odila Florêncio

São Carlos - SP

Julho - 2005

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

S586is

Silva Junior, Paulo Sergio da.

Influência de solutos intersticiais em nióbio e ligas nióbio-zircônio / Paulo Sergio da Silva Junior. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

125 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Física do estado sólido. 2. Comportamento anelástico. 3. Nióbio. 4. Zircônio. 5. Difusão. I. Título.

CDD: 530.41 (20ª)

Aos meus pais

Paulo Sergio e Marilene

e a minha esposa

Silmara

com amor...

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a DEUS, pois sem a sua vontade não seria possível a concretização deste trabalho.

À Profa. Dra. Odila Florêncio pela confiança, apoio e incentivo desde o início da graduação e pela excelente orientação deste trabalho.

Aos meus pais Paulo e Marilene e minha irmã Lígia pelo apoio, paciência e por nunca me desanimar diante das dificuldades.

À minha esposa Silmara pelo carinho, incentivo, paciência, amor e apoio durante estes anos.

Aos meus avós José (in memorian) e Adair, que sempre acreditaram em mim.

Ao Prof. Dr. Tomaz Ishikawa pelas análises dos teores de gases nas amostras.

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini pelas facilidades oferecidas para a realização dos tratamentos térmicos e dopagens gasosas.

À FAENQUIL-DEMAR pelo fornecimento das amostras de Nb e Nb-1%Zr.

Aos colegas do Laboratório de Metalurgia Física pelo companheirismo, e pelas preciosas discussões no decorrer deste trabalho.

Ao DF-UFSCar pela utilização de sua infraestrutura para a realização deste mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física pelo apoio a este trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

Resumo

Metais e ligas de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado contendo solutos intersticiais pesados, como oxigênio e nitrogênio em solução sólida, apresentam picos de relaxação anelástica quando submetidos a tensões cíclicas, devido ao processo denominado migração induzida por tensão. Nesta dissertação foram analisadas amostras policristalinas de nióbio e nióbio-1%zircônio com diferentes concentrações de solutos intersticiais, em distintas condições experimentais, onde foram estudadas o efeito do teor dos elementos oxigênio e nitrogênio nos espectros de relaxação anelásticas destes materiais. As medidas de atrito interno e frequência como função da temperatura foram realizadas num pêndulo de torção invertido tipo-Kê, que opera em frequências de oscilação entre 1 e 10 Hz, num intervalo de temperatura entre 300 K e 650 K, com uma taxa de aquecimento de 1 K/min, pressão melhor que 4×10^{-6} Torr. Observamos que para baixas concentrações dos solutos intersticiais oxigênio e nitrogênio em Nb a ocupação preferencial dos sítios intersticiais é do tipo octaedral. Com o aumento da concentração do soluto intersticial oxigênio, o pico de atrito interno associado à presença de oxigênio intersticial para a amostra de Nb, apresentava um alargamento assimétrico e um deslocamento para regiões de mais alta temperatura, fenômeno este associado a dupla ocupação dos sítios intersticiais na rede CCC do nióbio. A presença do elemento substitucional Zr afeta a distribuição aleatória dos solutos em solução sólida, onde este elemento atua aprisionando os solutos intersticiais, não sendo observada estrutura de relaxação anelástica para concentrações de impurezas intersticiais menores que o dobro da concentração do elemento substitucional.

Abstract

Metals of body-centered cubic structure that contain heavy interstitial solutes, such as oxygen and nitrogen in solid solution, present anelastic relaxation peaks when submitted to cyclic tensions, due to the process called stress-induced ordering. In this work were analyzed Nb and Nb-1%Zr polycrystalline samples with different concentrations of interstitial solutes, for distinct experimental conditions, where the effect of content of oxygen element in the anelastic relaxation spectra was studied. Internal friction and oscillation frequency measurements as a function of temperature were performed in a Kê-type inverted torsion pendulum, which work in oscillation frequencies of 1 Hz to 10Hz, operating in a temperature range of 300 K to 650 K with a heating rate of 1K/min, under a pressure lower than 4×10^{-6} Torr. We observe which for lower concentrations of the interstitial solutes oxygen and nitrogen in Nb the preferential occupation of the interstitial sites is the octahedral type. With the increase of the interstitial solute oxygen the internal friction peak associated to interstitial oxygen presence for Nb sample introduced an asymmetric broadening and a shifting for high temperature regions, this phenomenon due to double occupation of the interstitial sites in BCC lattice of the niobium. The presence of substitutional element Zr affects the random distribution of the interstitial solutes, not being observed anelastic relaxation structure for interstitial impurities concentration lower than the double concentration of the concentration of the substitutional element.

Conteúdo

1	Introdução	13
2	Fundamentos Teóricos	16
2.1	Interação entre Metais e Gases	16
2.1.1	O Equilíbrio Químico	17
2.1.2	Cinética de Reação	21
2.2	Caracterização do Comportamento Anelástico	23
2.3	Imperfeições em Materiais Cristalinos	26
2.4	O Atrito Interno	27
2.4.1	Funções Resposta	27
2.4.2	Análise Microscópica	34
2.5	Difusão em Sólidos	36
2.5.1	Aspectos Macroscópicos	36
2.5.2	A Interpretação Atomística do Coeficiente de Difusão	37
2.6	A Relaxação Snoek	38
2.7	Interação entre Solutos Intersticiais	43
2.8	Interação entre Átomos Intersticiais e Substitucionais	45
3	Materiais e Métodos Experimentais	48

3.1	A Origem das Amostras	48
3.2	Espectroscopia Mecânica	49
3.3	O Pêndulo de Torção	50
3.4	Tratamentos Térmicos e Dopagens Gasosas	53
3.5	Técnicas Complementares	56
3.5.1	Difração de raios-X	56
3.5.2	Análise de Gases	59
4	Resultados e Discussões	61
4.1	Caracterização das Amostras de Nb e Nb-1%Zr	62
4.2	Medidas de Relaxação Anelástica das amostras de Nb e Nb-1%Zr	67
	Conclusões	89
	Sugestão de Trabalhos Futuros	92
A	Teoria do Dipolo Elástico	93
A.1	A Teoria da Relaxação de Defeitos Pontuais	93
A.1.1	O Conceito de Dipolo Elástico	94
A.1.2	Termodinâmica de Relaxação de Dipolos Elásticos	99
A.1.3	Cinética de relaxação de defeitos pontuais	104
B	Sistema para tratamentos térmicos e dopagens gasosas	108
C	Correção da assimetria de picos	110
D	Alterações no Sistema de Aquisição de Dados do Pêndulo de Torção	112
	Referências Bibliográficas	116

Lista de Figuras

2.1	Dependência da atividade química dos átomos do gás A com a concentração do gás A, apresentando os limites de validade das leis de Henry e de Raoult, adaptada de ²⁴	21
2.2	Mecanismos da reação metal-gás na interação com nitrogênio-metal e oxigênio-metal, adaptada de ²⁵	23
2.3	(a) Tensão constante (σ) aplicada entre os instantes t_1 e t_2 , (b) comportamento elástico ideal, (c) comportamento plástico e (d) comportamento anelástico, adaptada de ¹	25
2.4	Comportamento dinâmico de um sólido quando submetido a uma tensão oscilante ¹ . . .	28
2.5	Relação de fase entre tensão, deformação e "compliance" complexa ²⁶	29
2.6	Pico de Debye para um único processo de relaxação mecânica, adaptada de ²⁶	34
2.7	Migração Induzida por tensão de solutos intersticiais numa rede cristalina CCC ³³ . . .	35
2.8	Sítios intersticiais octaédrais numa rede CCC, adaptada de ²⁶	40
2.9	Sítios intersticiais tetraédrais numa rede CCC, adaptada de ²⁶	42
3.1	Esquema do conceito de espectroscopia mecânica, adaptada de ³⁸	49
3.2	Esquema do equipamento pêndulo de torção invertido tipo-Kê.	51
3.3	Diagrama de blocos do sistema de aquisição de dados do pêndulo de torção.	53
3.4	Difração de raios-X por um material cristalino.	57
3.5	Esquema de um difratômetro universal ⁵⁴	58

4.1	Difratogramas de raios-X para a amostra de Nb em todas as condições experimentais. . .	64
4.2	Difratogramas de raios-X para a amostra de Nb-1%Zr em todas as condições experimentais. . .	65
4.3	Espectros de relaxação anelástica como função da temperatura para a amostra Nb, para a frequência de oscilação de aproximadamente 2,5Hz, para as distintas condições experimentais.	68
4.4	Espectros de atrito interno normalizado (Q_{Norm}^{-1}) em função da temperatura para a amostra Nb para a condição (B), para distintas frequências de oscilação do sistema. . .	70
4.5	Tempo de relaxação como função do inverso da temperatura de pico para as interações Nb-O e Nb-N, para a amostra de Nb em suas distintas condições, onde as linhas correspondem as regressões lineares realizadas.	72
4.6	Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura, para a amostra de Nb após o tratamento térmico, apresentado a decomposição em picos de Debye associado as interações Nb-O a 429K e Nb-N a 572K.	73
4.7	Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura, para a amostra de Nb na condição (C), apresentado a decomposição em picos de Debye.	74
4.8	Coefficientes de difusão intersticial para oxigênio em Nb como função do inverso da temperatura, para as distintas condições experimentais da amostra de Nb.	78
4.9	Coefficientes de difusão intersticial para nitrogênio em Nb como função do inverso da temperatura, para as distintas condições experimentais da amostra de Nb.	80
4.10	Espectros de relaxação anelástica como função da temperatura para a amostra Nb-1%Zr, para a frequência de oscilação de aproximadamente 2,4Hz, para as distintas condições experimentais.	82
4.11	Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura, para a amostra de Nb-1%Zr na condição (D), apresentado a decomposição em picos de Debye.	84

4.12	Espectros de atrito interno normalizado (Q_{Norm}^{-1}) em função da temperatura para a amostra Nb-1%Zr em sua condição (D), para distintas frequências de oscilação do sistema.	85
4.13	Tempo de relaxação como função do inverso da temperatura de pico para as interações Nb-O, Zr-O e Nb-N, para a amostra de Nb-1%Zr na condição (D), onde as curvas tracejadas são as regressões lineares realizadas.	85
A.1	Elipsóide de deformação de um tensor λ para uma orientação particular do defeito no cristal, adaptada de ²⁶ .	97
A.2	Esquema da separação dos níveis de níveis de energia livre devido a aplicação de tensão, para um conjunto de três dipolos elásticos equivalentes, adaptada de ²⁶ .	102
A.3	Ilustração da barreira de ativação antes (linhas tracejadas) e após (linha sólida) a separação dos níveis de energia livre pela aplicação de tensão, adaptada de ²⁶ .	106
B.1	Diagrama esquemático do sistema de tratamentos térmicos e dopagens de amostras ⁶⁵ .	109
C.1	Comparação entre espectros de atrito interno para a amostra de Nb na condição (C), com e sem a correção proposta por Weller.	111
D.1	Esquema do antigo sistema de aquisição de dados do pêndulo de torção invertido tipo-Kê, pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física do DF-UFSCar.	114
D.2	Novo sistema de aquisição de dados do pêndulo de torção invertido tipo-Kê, pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física do DF-UFSCar.	115

Lista de Tabelas

2.1	Tamanho dos sítios intersticiais para distintas estruturas cristalinas ³⁰	43
3.1	Análise química nominal de oxigênio e nitrogênio para as amostras de Nb e Nb-1%Zr segundo o fornecedor.	48
3.2	Teores de impurezas presentes no gás oxigênio 6.0 utilizado para a realização das dopagens ⁵³	55
4.1	Teores totais de oxigênio e nitrogênio nas amostras de Nb e Nb-1%Zr.	63
4.2	Parâmetros de rede para as amostras policristalinas de Nb e Nb-1%Zr para as distintas condições das amostras.	66
4.3	Energias de Ativação dos processos de relaxação anelástica Nb-O e Nb-N, para a amostra de Nb em suas distintas condições experimentais, obtidas pelo deslocamento termicamente ativado dos picos de atrito interno	73
4.4	Parâmetros característicos de relaxação anelástica para a amostra de Nb em suas distintas condições, onde f_{amb} representa a frequência de oscilação a temperatura ambiente e a energia de ativação foi determinada pela largura à meia altura do pico de atrito interno.	75
4.5	Energias de Ativação dos processos de relaxação anelástica Nb-O, Zr-O e Nb-N, para a amostra de Nb-1%Zr na condição (D), obtido pelo deslocamento termicamente ativado dos picos de atrito interno.	86

4.6	Parâmetros característicos de relaxação anelástica para a amostra de Nb-1%Zr na condição (D), onde f_{amb} representa a frequência de oscilação a temperatura ambiente e a energia de ativação foi determinada pela largura à meia altura do pico de atrito interno.	87
A.1	Efeito da simetria do defeito nos valores principais do tensor λ^{26}	97
A.2	Número de tensores independentes n_t para as distintas simetria de defeito do sistema cúbico ²⁶	98

Capítulo 1

Introdução

As mudanças nas propriedades de metais e ligas também dependem dos níveis de gases ou carbono dissolvidos intersticialmente, sendo tais influências distintas quando se apresentam em solução sólida ou na ocorrência de precipitados de óxidos, nitretos, hidretos ou carbetos na matriz metálica.

Os átomos não-metálicos de pequenos raios atômicos ou iônicos em comparação aos raios dos átomos da matriz metálica, como o oxigênio, nitrogênio, hidrogênio ou carbono quando dissolvidos em metais e ligas ocupam posições intersticiais na rede cristalina¹.

Metais e ligas de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), como o nióbio e ligas de nióbio-zircônio, podem acomodar átomos pequenos de outros elementos em seus interstícios. Na estrutura CCC existe dois tipos de sítios intersticiais: sítios *octaedrais* e *tetraedrais*, ambos possuindo simetria de defeito do tipo tetragonal.

A presença de solutos intersticiais em metais dão origem ao comportamento conhecido como *anelasticidade* quando tais materiais são submetidos a uma tensão mecânica. O termo anelasticidade foi introduzido por Zener², para descrever a dependência temporal para o alcance do estado de equilíbrio de um material quando submetido a uma tensão mecânica dentro

do regime elástico.

O comportamento anelástico de um material pode ser estudado através de medidas de *atrito interno*, utilizando a técnica de espectroscopia mecânica.

Os solutos intersticiais produzem distorções elásticas locais na estrutura cristalina do material, levando a uma anisotropia da rede. Devido a presença destas deformações locais, ocorrerá a interação entre o defeito e uma tensão mecânica aplicada ao cristal. A interação entre o defeito pontual e uma tensão mecânica aplicada é análoga a interação entre um dipolo elétrico e um campo elétrico, sendo o defeito que dá origem a deformações elásticas locais denominado *dipolo elástico*^{3,4}.

Medidas de relaxações anelásticas são úteis para obtenção de informações sobre muitos aspectos do comportamento de solutos em metais e ligas, como interações matriz-soluto⁵, intersticial-intersticial e substitucional-intersticial⁶⁻¹⁰, difusão intersticial^{11,12}, etc.

Entre os metais refratários o nióbio e suas ligas são de grande importância científica e tecnológica e além disso, o Brasil é detentor da maior reserva deste metal e é o maior produtor de Nb a partir de minério (92,4%)¹³.

A principal aplicação do nióbio dá-se nos chamados aços de baixa liga e alta resistência, utilizados em tubulações de grandes diâmetros, usados na construção civil, em obras de grande porte e na indústria automobilística¹⁴.

Como exemplo da importância do nióbio e de suas ligas pode-se citar a liga Nb-1%Zr fornecida pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração com sede em Araxá - MG) à G. E. Aerospace em San José (Califórnia), em forma de lingotes, para serem utilizados em reatores nucleares e na indústria aeroespacial.

Ainda hoje as exportações abrangem produtos com baixo grau de investimento tecnológico, portanto o estudo científico do nióbio e suas ligas são de responsabilidade brasileira, para

otimização e intensificação de sua aplicação tecnológica.

O fenômeno de relaxação anelástica produzida por solutos intersticiais pesados, como oxigênio, nitrogênio e carbono, em metais de estrutura CCC é conhecido como relaxação Snoek¹⁵. Snoek comprovou que os picos de atrito interno em Fe- α eram devidos a presença de carbono e nitrogênio como solutos intersticiais^{5,15,16}.

Nos metais puros, ou seja, os metais não ligados, os picos de relaxação anelástica correspondem a interação entre os solutos intersticiais e a matriz metálica. No caso de ligas metálicas, os átomos intersticiais interagem elástica e quimicamente com os átomos substitucionais formando complexos e introduzindo picos adicionais^{17,18}.

A existência de múltiplos processos de relaxação anelástica para interações entre matriz e intersticiais como justificativa do alargamento assimétrico dos picos de atrito interno seguido pelo deslocamento da temperatura de pico para maiores valores em metais contendo altas concentrações de solutos intersticiais foi proposta inicialmente por Powers e Doyle¹⁸.

Weller e colaboradores^{19,20} criticaram o modelo de interação de agrupamentos de átomos intersticiais proposto por Powers e Doyle, onde o alargamento assimétrico e o deslocamento do pico de relaxação anelástica para maiores temperaturas estão relacionados com a variação da medida de frequência como função da temperatura. E afirmaram que a assimetria pode desaparecer se forem considerados corretamente a dependência com a temperatura destes dados.

O objetivo deste trabalho é estudar a influência de solutos intersticiais nas medidas de relaxações anelásticas (atrito interno e frequência de oscilação) em função da temperatura para amostras policristalinas de Nb e Nb-1%Zr com diferentes teores de oxigênio.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Interação entre Metais e Gases

A interação de metais com atmosferas gasosas são processos de grande importância em vários campos da *Física* e *Ciência dos Materiais*. Esse tipo de interação pode gerar alterações nas propriedades físicas, químicas e mecânicas deste metal, podendo ser estas mudanças benéficas ou não.

As leis básicas da termodinâmica, constituição e cinética são ferramentas importantes para a caracterização de mecanismos típicos de reações e suas energias, e para a definição de áreas onde considerações sobre cinética ou equilíbrio são aproximações adequadas para a interpretação do comportamento de gases em metais²¹.

Os elementos oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e carbono apresentam um interesse específico, uma vez que eles podem estar presentes em fases condensadas como componentes de compostos (óxidos, nitretos, hidretos e carbonetos, etc.) ou como solutos dissolvidos intersticialmente formando soluções sólidas²².

De uma forma geral, o equilíbrio entre uma fase gasosa constituída de moléculas diatômicas

de gás (A_2) e átomos do gás (A) dissolvidos em metais sólidos (cristalinos), pode ser obtidas sob condições moderadas de pressão e temperatura, sendo descrito pela reação:



onde (g) refere-se à fase gasosa, (me) são os átomos dissolvidos no metal e A simboliza H, N, O ou qualquer outro elemento que forme gás diatômico. Na reação (2.1) dois aspectos são importantes: o *equilíbrio químico* e a *cinética de reação*.

2.1.1 O Equilíbrio Químico

O equilíbrio químico é responsável pela determinação da concentração final de átomos do gás na solução (x), que é função da pressão parcial do gás específico (p) e da temperatura do metal (T):

$$x = x(p, T) \quad (2.2)$$

O *potencial químico* pode ser definido como sendo a variação de energia livre de Gibbs (G) proveniente da adição de um número infinitesimal de mols deste componente à mistura, por mol do componente adicionado. Dessa maneira, define-se o potencial químico como:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{p, T, N_k, k \neq j} \quad (2.3)$$

onde μ_j é o potencial químico do componente j de um sistema de mais de um componente, N_j é o número de mols do componente j , p é a pressão e T é a temperatura.

Com base na reação (2.1) e do fato que no equilíbrio os potenciais químicos dos átomos na fase gasosa e na solução sólida devem ser iguais, encontra-se:

$$\frac{1}{2}\mu_{A_2}(g) = \mu_A(me) \quad (2.4)$$

Usando a definição da energia livre de Gibbs na forma diferencial²³, temos:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2.5)$$

onde S é a entropia do sistema, T é a temperatura, V é o volume e p é a pressão.

Integrando a energia livre de Gibbs apresentada pela relação (2.5) a temperatura constante, desde a pressão de referência padrão p_0 até uma pressão p qualquer, tem-se:

$$G - G^0(T, p_0) = \int_{p_0}^p V dp \quad (2.6)$$

Considerando a fase gasosa como um gás ideal, a menos que a pressão seja muito maior que 1 atm ou esteja muito próximo do ponto crítico do gás, a equação (2.6) pode ser reescrita como:

$$G - G^0(T, p_0) = \int_{p_0}^p \frac{nRT}{p} dp \quad (2.7)$$

onde n é o número de mols do gás e R a constante universal dos gases.

$$\frac{G}{n} = \frac{G^0}{n}(T, p_0) + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (2.8)$$

Usando como valor de pressão referência padrão $p_0 = 1 \text{ atm}$, obtém-se a energia livre de Gibbs padrão (G^0) do componente sob pressão de 1 atm. Aproximando o potencial químico como sendo a energia livre de Gibbs por mol, a equação (2.8) torna-se:

$$\mu_{A_2}(g) = \mu_{A_2}^0(g) + RT \ln(p_{A_2}) \quad (2.9)$$

onde p_{A_2} é a razão entre a pressão p e a pressão de referência padrão p_0 .

Para soluções reais a razão $(\frac{p}{p_0})$ é denominada de atividade química (a) do componente na solução, e assim é possível escrever uma equação semelhante a anterior para as espécies gasosas dissolvidas no metal. Então:

$$\mu_A(me) = \mu_A^0(me) + RT \ln(a_A) \quad (2.10)$$

Pela condição de equilíbrio pode-se igualar as equações (2.9) e (2.10) conforme indica a relação (2.1):

$$\frac{1}{2} [\mu_{A_2}^0(g) + RT \ln p_{A_2}(g)] = \mu_A^0(me) + RT \ln a_A(me) \quad (2.11)$$

A equação (2.11) pode ser reescrita para que seja possível a obtenção de uma relação direta para a atividade química do espécime A dissolvido no metal, conforme a expressão abaixo:

$$a_A(me) = \sqrt{p_{A_2}} \exp \left[\frac{-(\mu_A^0(me) - \frac{1}{2}\mu_{A_2}^0(g))}{RT} \right] \quad (2.12)$$

$$a_A(me) = \sqrt{p_{A_2}} \exp \left[\frac{-\Delta G^0}{RT} \right] \quad (2.13)$$

ou seja

$$a_A(me) = K(T) \sqrt{p_{A_2}} \quad (2.14)$$

onde $K(T)$ é a constante de equilíbrio da reação de dissolução do gás e ΔG^0 é a variação da energia livre padrão de Gibbs da reação.

A atividade química dos átomos de gás A dissolvido no metal pode ser escrita como sendo:

$$a_A(me) = \gamma_{A(me)} x_{A(me)} \quad (2.15)$$

onde $\gamma_{A(me)}$ é o chamado coeficiente de atividade dos átomos do gás A no metal e x_A é a concentração do gás A no metal. O coeficiente de atividade fornece o desvio do comportamento ideal do gás A.

Quando a concentração dos átomos do gás A no metal tende a zero ($x_A \rightarrow 0$) o coeficiente de atividade a uma dada pressão parcial e temperatura é igual a uma constante ($\gamma_{A(me)} = \text{constante}$). Para este comportamento temos a denominada Lei de Henry²⁴. Mas quando a concentração dos átomos do gás A vai para o valor unitário ($x_A \rightarrow 1$) o coeficiente de atividade também tende ao valor unitário ($\gamma_{A(me)} \rightarrow 1$), caracterizando a Lei de Raoult²⁴. A Figura 2.1 mostra os limites de validade de cada uma das leis apresentadas acima.

Sendo a lei de Henry obedecida numa grande faixa de concentração, como geralmente ocorre, e se solução de átomos no metal for diluída e ideal, podendo ser utilizada como es-

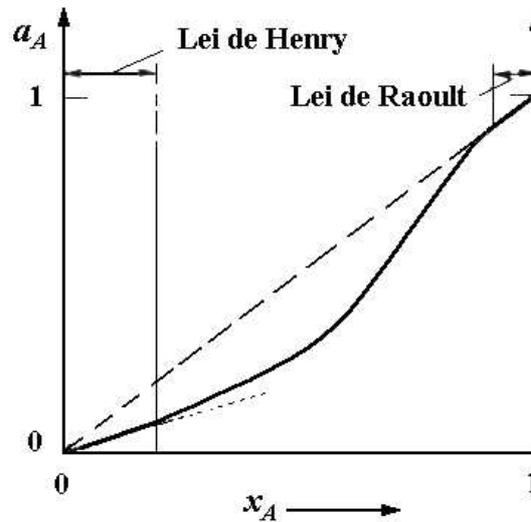


Figura 2.1: Dependência da atividade química dos átomos do gás A com a concentração do gás A, apresentando os limites de validade das leis de Henry e de Raoult, adaptada de²⁴.

tado de referência, a equação 2.13 será idêntica à lei de Sieverts²²:

$$x_A = \sqrt{p_A} \exp \left[\frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \right] \quad (2.16)$$

onde p_A é a pressão parcial do gás, ΔS^0 é a entropia da solução e ΔH^0 é a entalpia da solução. A equação (2.16) é conhecida como *lei de Sieverts*, e os desvios desta lei são observados para altas concentrações quando uma grande parte dos vazios intersticiais disponíveis é ocupada pelos átomos do gás, de maneira que interação entre eles não possa ser desprezada.

2.1.2 Cinética de Reação

A cinética de reação é mostrada pela velocidade de reação, sendo que seu entendimento em detalhes somente é possível após o reconhecimento do mecanismo de reação envolvido. O mecanismo de reação consiste num conjunto de etapas e seu somatório resulta na reação global observada.

Para o mecanismo reversível de gaseificação de um gás diatômico as etapas de reação podem ser descritas da seguinte forma:

- i* - Transporte das moléculas do gás na fase gasosa, para a superfície do metal, seguida por uma adsorção física a baixas temperaturas;
- ii* - Dissociação das moléculas gasosas e adsorção dos átomos de gás (adsorção química);
- iii* - Os átomos transpõem a barreira de potencial e passam através da superfície do metal;
- iv* - Difusão dos átomos na rede cristalina do metal.

Para a reação de desgaseificação as etapas descritas acima ocorrem na ordem inversa. As reações reversíveis ocorrem em condições de equilíbrio termodinâmico, ou seja, quando a taxa de absorção é igual à taxa de desgaseificação. As reações reversíveis entre gases e metais acontecem principalmente com os gases hidrogênio e nitrogênio.

Para muitos metais as reações de absorção e desgaseificação com o oxigênio são *irreversíveis*, a absorção segue as mesmas etapas descritas para o processo reversível, mas o mesmo não é válido para a reação de desgaseificação, pois ocorre a formação e evaporação de moléculas de óxidos voláteis do metal em sua superfície, não formando, portanto moléculas de oxigênio (O_2). Para reações irreversíveis prevalece o *estado estacionário*, devido a presença de etapas não reversíveis provocando uma taxa de absorção de oxigênio igual em quantidade a taxa de volatilização²². A Figura 2.2 é uma representação das etapas dos mecanismos de gaseificação e desgaseificação para o oxigênio e o nitrogênio, onde pode-se observar a irreversibilidade da reação para o caso do oxigênio²⁵.

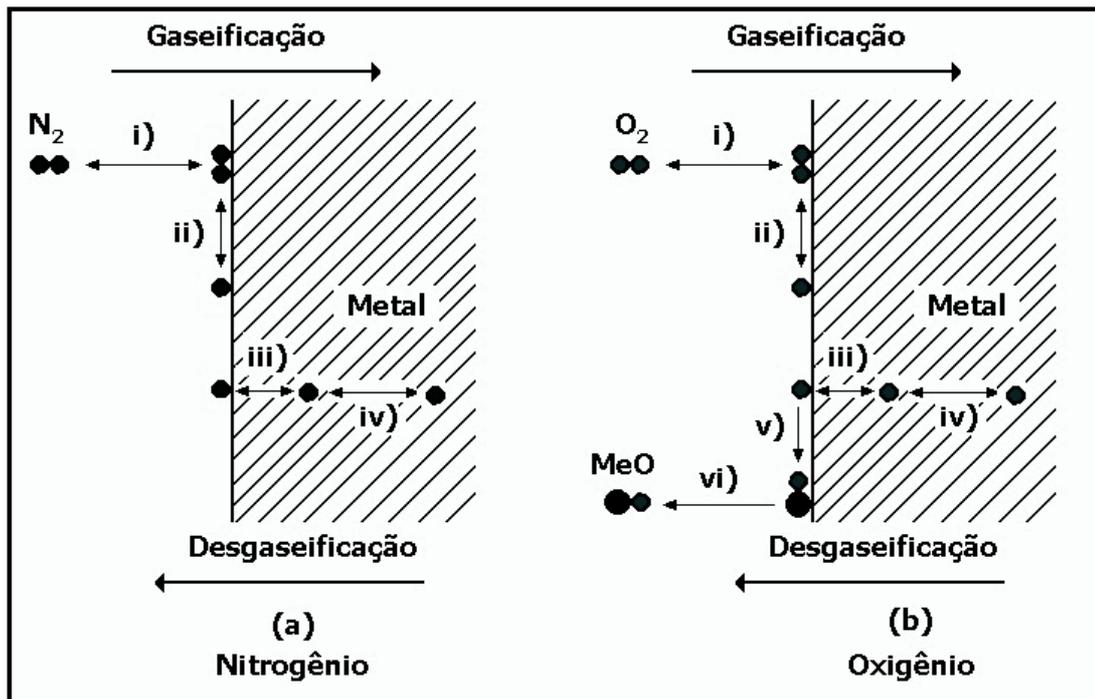


Figura 2.2: Mecanismos da reação metal-gás na interação com nitrogênio-metal e oxigênio-metal, adaptada de²⁵.

2.2 Caracterização do Comportamento Anelástico

A teoria da elasticidade formulada inicialmente por Hooke considera o comportamento de um sólido elástico *ideal*, ou seja, quando neste sólido é aplicada uma tensão (σ), a deformação (ε) nele produzida é proporcional a carga aplicada. Assim a relação entre a tensão e a deformação pode ser escrita como:

$$\sigma = M\varepsilon \quad (2.17)$$

$$\varepsilon = J\sigma \quad (2.18)$$

onde M é o módulo elástico de rigidez (“*stiffness*”) do material e $J = M^{-1}$ é conhecido como módulo elástico de flexibilidade (“*compliance*”) do material.

Para o caso mais geral, a tensão (σ) e a deformação (ε) são tensores de segunda ordem e o módulo elástico (M) e a flexibilidade (J) do material são tensores de quarta ordem. Assim as equações (2.17) e (2.18) são escritas na forma tensorial como:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (2.19)$$

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (2.20)$$

onde C_{ijkl} e S_{ijkl} são os tensores módulo elástico de rigidez ("*stiffness*") e módulo de "compliance", respectivamente.

As condições que definem o *comportamento elástico* ideal estão implícitas nas equações (2.17) e (2.18) e são:

- i) Para cada nível de tensão aplicada a resposta da deformação corresponde a um único valor de equilíbrio e vice-versa;
- ii) O equilíbrio é alcançado instantaneamente;
- iii) A relação entre tensão e deformação é linear.

Um aspecto característico do comportamento elástico é a completa recuperação da condição inicial após a retirada da tensão aplicada.

Mas se somente a condição (ii) não for satisfeita, de forma que exista uma *dependência temporal na resposta*, o sólido terá o comportamento denominado *anelástico*.

Um sólido para o qual vale a unicidade da relação entre tensão e deformação no equilíbrio é denominado sólido *termodinâmico*.

A Figura 2.3 apresenta os distintos comportamentos de materiais quando são submetidos a uma tensão mecânica constante durante um certo tempo.

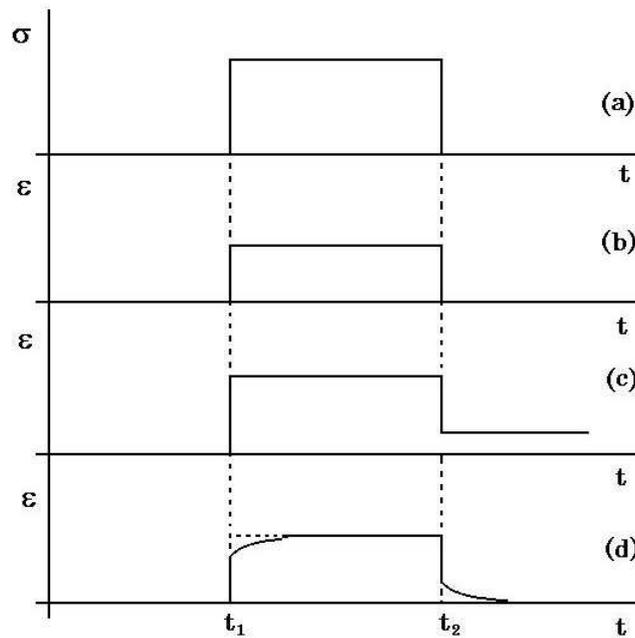


Figura 2.3: (a) Tensão constante (σ) aplicada entre os instantes t_1 e t_2 , (b) comportamento elástico ideal, (c) comportamento plástico e (d) comportamento anelástico, adaptada de¹.

A *relaxação* é definida como o auto-ajuste de um sistema termodinâmico no tempo para um novo estado de equilíbrio, como resposta a uma mudança de uma variável externa²⁶. Se a variável externa é de origem mecânica (tensão ou deformação) o fenômeno é conhecido como relaxação anelástica ou mecânica.

Se a tensão (σ) for considerada como variável independente, a relaxação anelástica se manifesta através da busca, dependente do tempo, do estado de equilíbrio da variável conjugada (ε). Isto reflete o ajuste de variáveis internas p para um novo estado de equilíbrio. Assim a relaxação anelástica é conseqüentemente um fenômeno termodinâmico que nasce do acoplamento entre tensão e deformação com alguma variável interna²⁶. Esta busca de um novo estado de equilíbrio somente pode ser alcançado através de processos cinéticos, como os processos de difusão.

2.3 Imperfeições em Materiais Cristalinos

Um *sólido cristalino ideal* tem como característica a repetição periódica tridimensional de sua unidade fundamental, a *cela unitária*²⁷⁻²⁹.

Nos cristais reais alguns fatos contradizem essa idealização, pois este ordenamento periódico é perturbado pela presença de imperfeições na rede cristalina. É conveniente classificar estas imperfeições com respeito a sua dimensionalidade: defeitos *pontuais*, *lineares* e *superficiais*.

Os defeitos pontuais são as imperfeições de dimensões atômicas mais simples na rede cristalina, sendo eles: *vacância*, *átomo intersticial* e *átomo substitucional*.

A vacância é obtida pela remoção de um átomo pertencente a rede cristalina. O átomo intersticial é um defeito localizado num sítio não pertencente a rede cristalina, sendo que o átomo pode ser do mesmo tipo dos da rede ou não. O átomo substitucional é um átomo diferente que ocupa uma posição da rede cristalina^{26,29}.

Os defeitos lineares ou *discordâncias* são defeitos que causam distorções da rede cristalina^{30,31}. As discordâncias são formadas durante a solidificação de sólidos cristalinos, sendo também geradas pela ocorrência de deformação plástica em cristais. As discordâncias são defeitos fora do equilíbrio que armazenam energia na região deformada do cristal ao redor da discordância³¹.

Os dois principais tipos de discordâncias são as *discordâncias em cunha* e em *hélice*.

A discordância em cunha é obtida através da inserção de um plano extra de átomos na estrutura cristalina, onde zonas de compressão e tração a acompanham, de tal forma que ao longo de sua linha ocorre um aumento em energia.

A discordância em hélice pode ser imaginada como sendo formada por uma tensão de cisalhamento que é aplicada em regiões do cristal perfeito para que ocorra a deformação. A região superior da aplicação da tensão é deslocada de um parâmetro de rede com relação a região

inferior.

A maioria das discordâncias encontradas em materiais cristalinos não são puramente do tipo cunha ou hélice, mas são uma composição de ambos os tipos, sendo denominadas de *discordâncias mistas*.

As imperfeições cristalinas podem se estender em duas dimensões como um contorno de grão, que são defeitos superficiais em materiais policristalinos que separam grãos(monocristais) de orientações distintas. Os contornos de grãos são mais quimicamente reativos que os próprios grãos devido a sua energia de ligação³¹.

Como será visto posteriormente, a interação de uma onda de tensão mecânica com defeitos gera dissipação de energia, deste modo todos os tipos de imperfeições em materiais cristalinos contribuem para o espectro de perda de energia elástica em um sólido. Estes espectros são os principais objetos de análise desta dissertação.

2.4 O Atrito Interno

2.4.1 Funções Resposta

Sob a aplicação de uma tensão mecânica estática o material responde na forma de uma deformação estática, sendo este tipo de experimentos úteis para obtenção de informações do comportamento de materiais por longos intervalos de tempo²⁶.

Se a tensão aplicada for alternada (tensão periódica e temporal), a resposta do material é alternada, através de uma deformação alternada, que se apresenta defasada da tensão por um ângulo (ϕ). A diferença de fase entre tensão-deformação é explicada pela transformação de energia vibracional em energia térmica de processos internos. Dessa forma pode-se dizer que experimentos dinâmicos são úteis para a obtenção de informações sobre o comportamento de

materiais em intervalos de tempo muito curtos, onde observa-se as funções resposta dinâmicas.

A Figura 2.4 apresenta o comportamento dinâmico de um sólido real quando submetido a uma tensão mecânica alternada, mostrando a diferença de fase entre a tensão aplicada e a resposta do material¹.

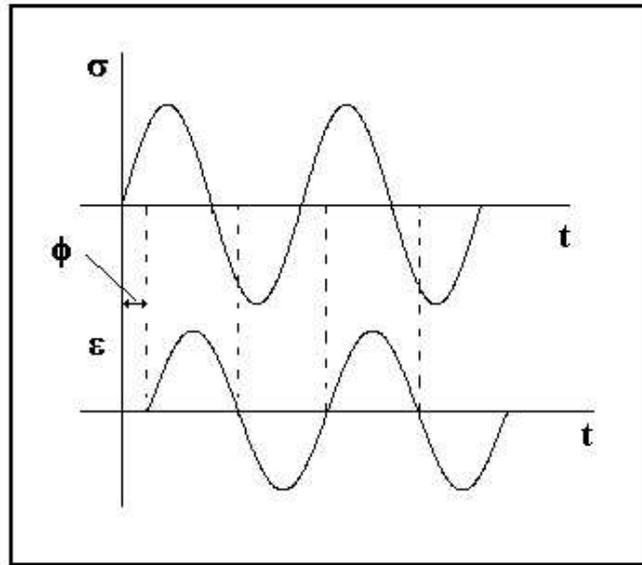


Figura 2.4: Comportamento dinâmico de um sólido quando submetido a uma tensão oscilante¹.

Usando a notação complexa, a tensão periódica ($\sigma(t)$) aplicada ao material pode ser descrita como:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp[i\omega t] \quad (2.21)$$

onde σ_0 é a amplitude de tensão e ω é a frequência angular de vibração do sistema ($\omega = 2\pi f$).

Da condição de linearidade entre tensão e deformação, assegura-se que a deformação sofrida pelo material é periódica ($\varepsilon(t)$), possuindo a seguinte forma:

$$\varepsilon(t) = (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) \exp[i\omega t] \quad (2.22)$$

onde ε_1 é a componente amplitude de deformação em fase com a tensão e ε_2 é a componente da amplitude que está defasada de 90° da tensão.

Dividindo as equações (2.22) e (2.21) e lembrando-se da equação (2.18) pode-se escrever a seguinte relação para a “compliance” complexa ($J^*(\omega)$):

$$J^*(\omega) = \frac{\varepsilon_1}{\sigma_0} - i \frac{\varepsilon_2}{\sigma_0} = J_1(\omega) - iJ_2(\omega) \quad (2.23)$$

onde a parte real ($J_1(\omega)$) é conhecida como “compliance” armazenada e a parte imaginária ($J_2(\omega)$) é denominada “compliance” de perda.

A Figura 2.5 é uma representação do plano complexo para a “compliance”.

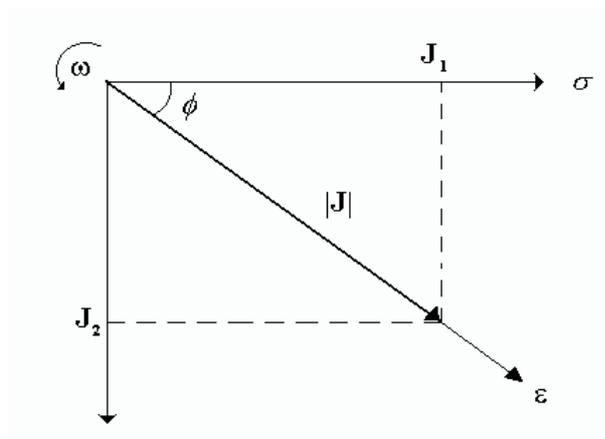


Figura 2.5: Relação de fase entre tensão, deformação e “compliance” complexa²⁶.

A tangente do ângulo de fase entre a “compliance” de perda e a “compliance” armazenada é:

$$\operatorname{tg}(\phi) = \frac{J_2}{J_1} \quad (2.24)$$

O significado das quantidades $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ é obtido pela cálculo das energias armazenada e

dissipada por ciclo de vibração. A energia dissipada (ΔW) por unidade de volume em um ciclo completo é:

$$\Delta W = \oint \sigma d\varepsilon = \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sigma \frac{d\varepsilon}{dt} dt = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (2.25)$$

Por outro lado a máxima energia armazenada (W) por unidade de volume é dada por:

$$W = \int_{\omega t=0}^{\omega t=\frac{\pi}{2}} \sigma d\varepsilon = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \quad (2.26)$$

A fração de energia perdida por ciclo é obtida pela divisão das equações (2.25) e (2.26), e seu resultado é também denominado *capacidade específica de saltos*²⁶.

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \frac{J_2}{J_1} = 2\pi \operatorname{tg}(\phi) \quad (2.27)$$

A cada ciclo, uma quantidade igual de energia deve ser fornecida de fora do sistema para que sua amplitude seja mantida constante. Devido ao fato que $\operatorname{tg}(\phi)$ fornece a medida da fração de perda de energia por ciclo, gerado pelo comportamento anelástico do material, $\operatorname{tg}(\phi)$ é denominado de *atrito interno* (Q^{-1}) do material.

$$Q^{-1} = \operatorname{tg}(\phi) \quad (2.28)$$

No caso de oscilações livres a dissipação de energia como representada pela equação (2.27) causará uma redução gradual da amplitude de oscilação, isto é, um amortecimento. Neste caso ΔW não representa mais a energia fornecida de fora do sistema, mas a redução por ciclo da

energia de oscilação. Dentro deste contexto tanto ϕ como $\frac{\Delta W}{W}$ são muito pequenos e assim pode-se escrever que¹:

$$\frac{\Delta W}{W} \approx \ln \left(1 + \frac{\Delta W}{W} \right) = \ln \left(\frac{W_t}{W_{t+T}} \right) \quad (2.29)$$

onde W_t e W_{t+T} são as energias de oscilação da oscilação livre em dois instantes de tempo separados por um ciclo T . Para pequenos valores de ϕ a energia da oscilação (W) é proporcional ao quadrado da amplitude σ_0 , conforme mostra a equação (2.26). Então a equação (2.29) pode ser reescrita como¹:

$$\frac{\Delta W}{W} = \ln \left(\frac{W_t}{W_{t+T}} \right) = 2 \ln \left[\frac{(\sigma_0)_t}{(\sigma_0)_{t+T}} \right] \quad (2.30)$$

A este logaritmo natural da razão de dois valores de amplitude (σ_0) num ciclo é denominado *decremento logarítmico* (ζ) da oscilação livre, e sua relação com o atrito interno é:

$$\zeta = \frac{1}{2} \frac{\Delta W}{W} = \pi Q^{-1} \quad (2.31)$$

Da relação acima pode concluir que a dissipação de energia pode ser determinada pela medida do decremento logarítmico das oscilações livres.

O comportamento de um sólido real (anelástico) não pode ser descrito completamente pela Lei de Hooke, na forma apresentada da equação (2.17), pois existe uma dependência temporal envolvida. Assim a equação que pode representar algumas características do comportamento elástico de um sólido real é a seguinte equação diferencial²:

$$J_R \sigma + \tau J_U \frac{d\sigma}{dt} = \varepsilon + \tau \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.32)$$

onde τ é uma constante de dimensão de tempo, J_U é a “compliance” não-relaxada, ou seja, é o valor inicial da “compliance” dependente do tempo $J(t)$ e J_R é a chamada “compliance” relaxada que é o valor de $J(t)$ após o transiente de deformação anelástica, ou seja, J_R é o valor de equilíbrio de $J(t)$ anelástico.

Utilizando as equações (2.21) e (2.22) na equação diferencial acima, obtêm-se:

$$J_R = J_1 + \omega\tau J_2 \quad (2.33)$$

$$\omega\tau J_U = J_2 + \omega\tau J_1 \quad (2.34)$$

Resolvendo as equações acima para J_1 e J_2 , tem-se:

$$J_1 = J_U + \frac{\delta J}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.35)$$

$$J_2 = \delta J \left[\frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] \quad (2.36)$$

onde $\delta J = (J_R - J_U)$ é a chamado de relaxação da “compliance” J .

As equações (2.35) e (2.36) são conhecidas como equações de Debye^{2,26}, e a partir delas pode-se obter uma relação explícita entre atrito interno (Q^{-1}), frequência (ω) e tempo de relaxação (τ), obtida a partir das definições (2.27) e (2.28).

Assim dividindo as expressões acima encontra-se a seguinte expressão:

$$Q^{-1} = \Delta \left[\frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] \quad (2.37)$$

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

As curvas do tipo Debye podem ser obtidas de dois modos distintos: o primeiro, variando-se a frequência e mantendo-se fixa a temperatura do sistema, e a segunda é mantendo-se fixa a frequência e variando-se a temperatura. Experimentalmente a segunda opção é mais simples de ser realizada, e assim mais utilizada, sendo os processos de relaxação anelástica termicamente ativados, onde é válida a lei de Arrhenius^{2,26,32}:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{E}{\kappa_B T} \right] \quad (2.38)$$

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 sítios equivalentes.

A partir da representação de Arrhenius para o tempo de relaxação, e sendo ω uma constante para uma dada temperatura, pode-se obter a seguinte relação para o atrito interno.

$$Q^{-1} = Q_{max}^{-1} \operatorname{sech} \left[\frac{E}{\kappa_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) \right] \quad (2.39)$$

onde $Q_{max}^{-1} = \frac{\Delta}{2}$, e T_p é a temperatura onde Q^{-1} é máximo.

A Figura 2.6 é uma representação para um único processo de relaxação mecânica, adaptada de²⁶, onde pode-se observar as variáveis características de um pico de atrito interno, que são: temperatura de pico (T_p) que é característica do tipo de interação que ocorre; altura do pico (Q_{max}^{-1}) que é proporcional a concentração de solutos presentes em solução sólida e largura do pico δ que é inversamente proporcional a energia de ativação do processo de relaxação.

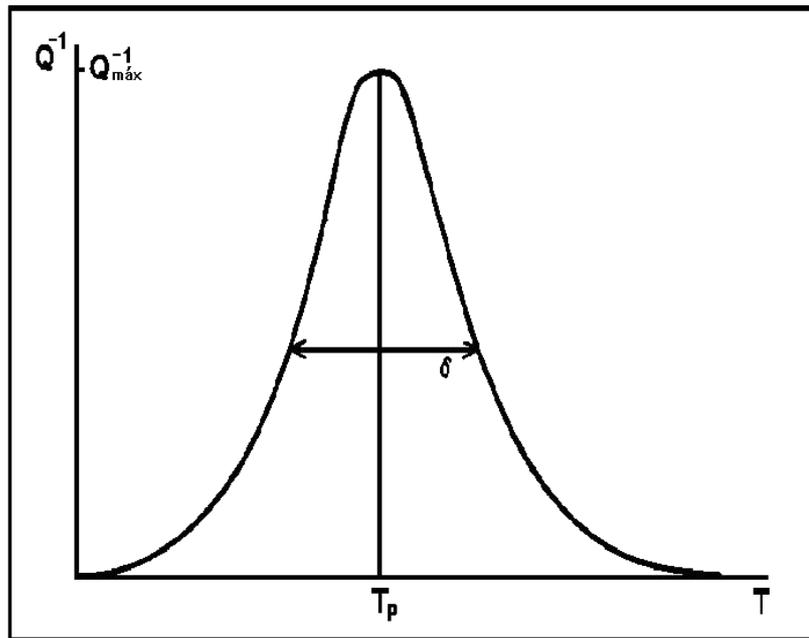


Figura 2.6: Pico de Debye para um único processo de relaxação mecânica, adaptada de²⁶.

2.4.2 Análise Microscópica

De maneira geral a presença de defeitos na estrutura cristalina geram dissipação de energia, quando neste material é aplicada uma tensão mecânica.

Do ponto de vista atômico, o atrito interno está relacionado com movimentos relativos das imperfeições da rede cristalina provocada por vibração³². Dentre as imperfeições capazes de causarem direta ou indiretamente o atrito interno, são de interesse para este trabalho os defeitos pontuais do tipo átomo intersticial e átomo substitucional.

Um material de comportamento anelástico apresenta uma deformação, em resposta a um dada tensão aplicada, que é constituída de duas partes: uma parte ε_1 que se apresenta em fase com a tensão aplicada, de modo que esta componente da deformação alcança seu valor final instantaneamente e a outra componente ε_2 que se apresenta defasada de 90° da tensão aplicada, necessitando de um certo tempo para encontrar seu valor de equilíbrio. Quando a tensão é retirada, ε_1 desaparece instantaneamente, enquanto ε_2 sofre uma redução gradual.

Para um metal de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), contendo uma certa quantidade

de solutos intersticiais e sendo submetido a uma tensão na direção [001], ou seja, no eixo Z de um sistema de coordenadas retangulares, conforme mostra a Figura 2.7, adaptada de³³.

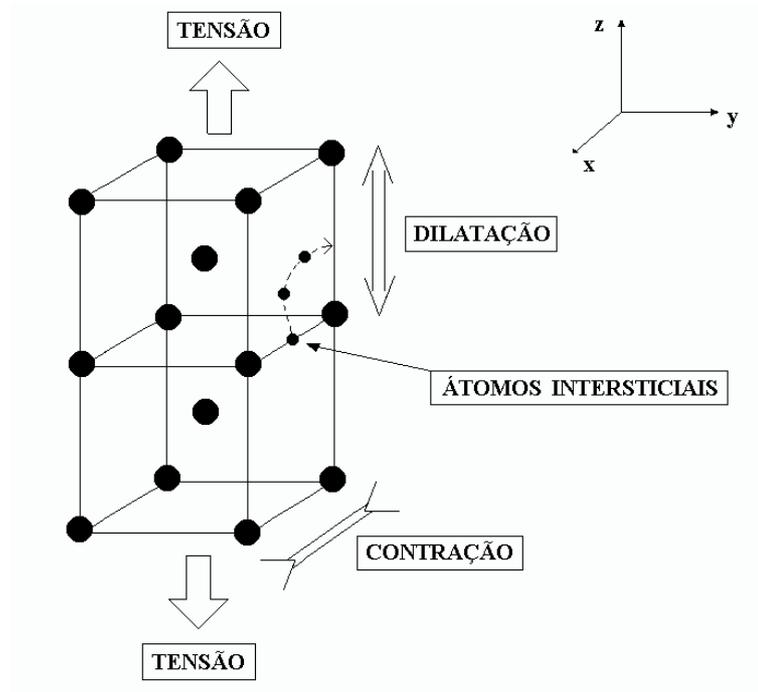


Figura 2.7: Migração Induzida por tensão de solutos intersticiais numa rede cristalina CCC³³.

Supondo que antes da aplicação da tensão, existem N átomos do elemento intersticial. Os átomos intersticiais possuem uma distribuição aleatória nos sítios intersticiais da rede cristalina e sua presença distorce levemente a rede ao seu redor. Estando igualmente distribuídos entre as direções retangulares os átomos intersticiais não geram nenhum estado de tensão na rede como um todo. Então:

$$N_X = N_Y = N_Z = \frac{N}{3} \quad (2.40)$$

Na presença da tensão, a população dos sítios Z aumentará, devido ao alongamento das arestas das celas unitárias paralelas à tensão aplicada, enquanto as populações dos sítios X e Y sofrerão uma diminuição, gerada pela contração das arestas das celas unitárias perpendiculares

a aplicação da tensão. A contração das celas unitárias é dificultada pela presença dos átomos intersticiais e faz com eles saltem para posições energeticamente mais favoráveis, ou seja, para sítios intersticiais localizados nas arestas alongadas. A este comportamento dá-se o nome de *migração induzida por tensão*.

Esse comportamento de contração e dilatação da cela unitária quando submetida a uma tensão dá-se o nome de *efeito de Poisson*, e a quantidade com que as arestas se alongam e contraem é dada pela *razão de Poisson* (ν) para o dado material.

Se o aumento populacional dos sítios Z for indicado por n num tempo t , então¹:

$$n(t) = N_Z(t) - \frac{N}{3} \quad (2.41)$$

Removendo-se a tensão, o excedente de átomos nos sítios Z retornarão para suas configurações iniciais nos sítios X e Y. Se a concentração do elemento intersticial for baixa, o potencial de interação entre os átomos intersticiais é desprezível, ou seja, seus movimentos independem da presença de outros átomos intersticiais.

2.5 Difusão em Sólidos

2.5.1 Aspectos Macroscópicos

Uma simples definição do coeficiente de difusão ou difusividade D é dada pela primeira lei de Fick³⁴, que relaciona o fluxo de matéria J (ou seja, o número de átomos por unidade de área por tempo) com o gradiente de concentração (C).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.42)$$

O sinal negativo da equação (2.42) indica que o fluxo de átomos é de uma região de maior concentração para outra menor concentração de átomos. A primeira lei de Fick pode ser transformada numa equação diferencial que depende da posição e do tempo, quando a esta lei é aplicado o princípio de conservação de matéria para uma região infinitesimal, dando origem na conhecida segunda lei de Fick³⁴:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (2.43)$$

A equação diferencial apresentada como segunda lei de Fick pode ser solucionada para várias condições de contorno, como pode ser observado em alguns tratados sobre difusão^{34,35}.

2.5.2 A Interpretação Atomística do Coeficiente de Difusão

Os átomos num metal estão em constante movimento em torno de suas posições de equilíbrio na rede cristalina, devido os efeitos de energia térmica. De forma ocasional pode ocorrer saltos destes átomos para sítios vizinhos da rede, e a esse movimento atômico denomina-se difusão.

Com o acréscimo de temperatura a frequência de saltos aumenta, gerando migrações atômicas bem pronunciadas. Entre os mecanismos de difusão pode-se destacar os seguintes: *difusão substitucional* (rotação, migração para vacâncias e migração para interstícios), *auto-difusão* e *difusão intersticial*.

Sendo de interesse para este trabalho, o mecanismo de difusão intersticial será abordado mais profundamente daqui por diante.

O coeficiente de difusão D é expresso em termos da taxa média de saltos Γ da migração

atômica. Na teoria *random walk*³⁴, assume-se que os sucessivos saltos ocorrem de maneira completamente aleatória, cuja expressão geral é:

$$D = \frac{1}{6} \Gamma d^2 \quad (2.44)$$

onde d é a distância que o átomo se move durante o salto. No caso dos cristais cúbicos é conveniente expressar o coeficiente de difusão D em termos da taxa de saltos entre sítios específicos ω ($\omega = \Gamma/z$, onde z é o número de direções equivalentes em que o salto pode ocorrer).

$$D = \frac{d^2 z \omega}{6} \quad (2.45)$$

Uma das características do coeficiente de difusão de solutos intersticiais atômicos é sua dependência com a temperatura, caracterizando-o como um processo termicamente ativado, cuja expressão é dada por³⁶:

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{E}{\kappa_B T} \right] \quad (2.46)$$

onde D_0 é uma constante conhecida como fator pré-exponencial e E é a energia de ativação experimental para a difusão do soluto intersticial.

2.6 A Relaxação Snoek

O termo *relaxação Snoek* refere-se a relaxação anelástica produzida por solutos intersticiais em solução sólida diluída em metais de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC).

Snoek^{5,15,16} em seus estudos em Fe- α contendo C e N como solutos intersticiais, observou que o metal apresentava um pico de atrito interno próximo da temperatura ambiente para baixas frequências ($< 1\text{Hz}$), e com a retirada de C e N, através de tratamentos térmicos, o pico desaparecia, sendo observado novamente com a introdução destes solutos intersticiais.

Esta teoria consiste em considerar que um átomo intersticial de soluto no metal CCC constitui um dipolo elástico de simetria tetragonal e pode gerar relaxações anelásticas através do processo conhecido como migração induzida por tensão²⁶.

A teoria de Snoek pode ser aplicada tanto para o estudo da *intensidade de relaxação* quanto para a *taxa de relaxação*, sendo as duas aplicações o principal interesse deste trabalho.

A intensidade de relaxação de acordo com a teoria proposta por Snoek e desenvolvida por Nowick²⁶ varia de acordo com a direção de aplicação da tensão, sendo o efeito de relaxação anisotrópico. Como visto no Apêndice A, se uma tensão longitudinal é aplicada na direção [111], não existe nenhum sítio preferencial, pois todos os eixos tetragonais são igualmente inclinados com respeito ao eixo de tensão aplicada, dando origem a uma intensidade de relaxação nula, já na direção [100] a intensidade de relaxação observada é máxima.

Para o caso de uma tensão transversal(torção), como foi utilizado neste trabalho, a noção de anisotropia é inversa, ou seja, a intensidade de relaxação é máxima quando a tensão é aplicada na direção [111] e nula na direção [100]. Este fato foi verificado por Ino e colaboradores³⁷ em monocristais e policristais de Fe- α contendo C e N.

No caso de amostras policristalinas não é possível efetuar um cálculo teórico exato para a intensidade de relaxação. Para estes metais adota-se um método que envolve médias de orientações. Os materiais policristalinos possuem orientações aleatória de grãos, apresentando propriedades aproximadamente isotrópicas¹.

Os sítios intersticiais octaedrais em uma estrutura cristalina CCC são mostrados pela Figura

2.8. Estes sítios são circundados por um arranjo octaedral de átomos da matriz. O octaedro possui quatro átomos localizados a uma distância de $(a/\sqrt{2})$ do sítio octaedral do centro e dois átomos que estão a $(a/2)$ do centro, formando um arranjo não regular geometricamente. Assim, o octaedro é achatado ao longo de seu eixo principal.

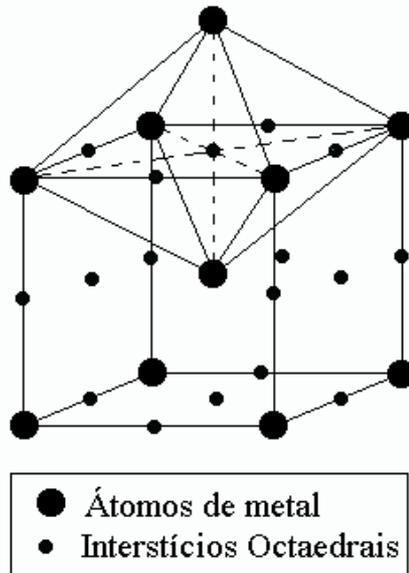


Figura 2.8: Sítios intersticiais octaedrais numa rede CCC, adaptada de²⁶.

A simetria dos sítios octaedrais numa estrutura cúbica de corpo centrado não é cúbica e sim tetragonal, com seu eixo principal de simetria na direção do eixo maior do octaedro. Dessa maneira, os átomos intersticiais que ocupam tais sítios possuem simetria tetragonal.

Dependendo do sítio particular considerado, os eixos tetragonais devem estar orientados ao longo de algum dos eixos do cubo x_1 , x_2 e x_3 . Os sítios octaedrais podem ser subdivididos em três grupos de sítios cristalograficamente equivalentes. Todos os sítios que possuírem os eixos tetragonais paralelos a x_1 devem ser rotulados com o índice $p = 1$. De maneira análoga, para x_2 e x_3 , $p = 2$ e $p = 3$, respectivamente.

Para o caso de sítios intersticiais octaedrais em metais CCC a solução da cinética de relaxação, apresentada no Apêndice A, foram dadas pelas equações (A.24) e (A.32) como sendo:

$$\tau^{-1} = 3\nu_{12} \quad (2.47)$$

que relacionam o tempo de relaxação (τ) com a taxa de reorientação ν_{12} que um átomo intersticial localizado num sítio do tipo $p = 1$ realiza uma transição para qualquer sítio do tipo $p = 2$.

É conveniente descrever a taxa de reorientação ν_{12} com a apropriada taxa específica de salto atômico para a relaxação Snoek. Assumindo-se que os saltos ocorrem somente entre os sítios octaedrais vizinhos, denominando a taxa específica de saltos entre estes vizinhos como ω . Observando a Figura 2.8 pode-se concluir que este tipo de salto leva a uma reorientação do defeito, sendo evidente que a reorientação de $p = 2$ para um sítio particular $p = 1$ pode ser alcançada através de saltos entre primeiros vizinhos somente por duas possibilidades. Então:

$$\nu_{12} = 2\omega \quad (2.48)$$

Usando o resultado da equação (2.48) na expressão (2.47), encontra-se que:

$$\tau^{-1} = 6\omega \quad (2.49)$$

Relacionando o tempo de relaxação obtido para saltos entre sítios intersticiais octaedrais numa rede cúbica de corpo centrado com o coeficiente de difusão de solutos intersticiais atômicos dada pela equação (2.45), e lembrando que o número de direções equivalentes em que pode ser realizado o salto é 4, ou seja, $z = 4$ e que a distância na qual ocorre o salto entre os primeiros vizinhos é $d = a/2$, chega-se na conhecida expressão para o coeficiente de difusão intersticial

para ocupação preferencial do tipo octaedral em materiais de estrutura CCC^{25,26,38}:

$$D_{oct} = \frac{a^2}{36\tau} \quad (2.50)$$

Observando as expressões (2.49) ou (2.50) pode-se ver que a energia de ativação que governa τ é a mesma para o processo de migração dos solutos intersticiais.

A teoria de relaxação Snoek foi desenvolvida com base na ocupação preferencial de sítios octaedrais, mas em materiais de estrutura CCC os maiores vazios intersticiais não os octaedrais mas os denominados tetraedrais. A Figura 2.9 apresenta os sítios intersticiais tetraedrais numa estrutura CCC, onde cada sítio é circundado por um arranjo tetraedral de átomos da matriz metálica, sendo o tetraedro formado geometricamente irregular, pois duas de suas arestas possuem dimensão a enquanto as outras quatro possuem o comprimento de $a\sqrt{3}/2$. A simetria destes sítios intersticiais também é do tipo tetragonal.

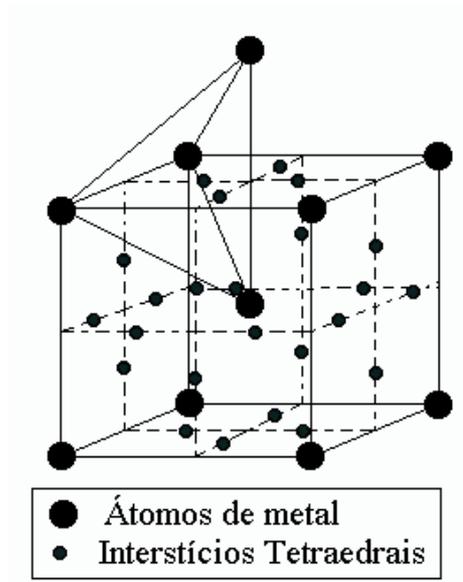


Figura 2.9: Sítios intersticiais tetraedrais numa rede CCC, adaptada de²⁶.

A Tabela 2.1 mostra os raios dos sítios intersticiais octaedrais e tetraedrais como função do raio (r) do átomo da matriz para algumas estruturas cristalinas³⁰.

Tabela 2.1: Tamanho dos sítios intersticiais para distintas estruturas cristalinas³⁰.

Estrutura	Octaedral	Tetraedral
CCC	0,154 r	0,291 r
CFC	0,41 r	0,225 r
HC	0,41 r	0,225 r

Para o caso de ocupação de sítios tetraedrais em materiais de estrutura CCC a expressão (2.49) continua sendo válida. O coeficiente de difusão de solutos intersticiais atômicos é dado pela equação (2.45), sendo $z = 4$ e a distância na qual ocorre o salto entre os primeiros vizinhos é $d = a/2\sqrt{2}$, chega-se na conhecida expressão para o coeficiente de difusão intersticial para ocupação preferencial do tipo tetraedral em materiais de estrutura CCC^{25,26,38}:

$$D_{tet} = \frac{a^2}{72\tau} \quad (2.51)$$

A ocupação preferencial dos sítios intersticiais ainda é muito controversa, como é o caso de oxigênio e nitrogênio em nióbio. Uma das formas de se distinguir entre a ocupação octaedral e tetraedral em materiais de estrutura CCC é através do efeito Snoek, obtido através de medidas de relaxação anelástica, cujo resultado encontrado pode ser comparado com os valores obtidos diretamente de experimentos de difusão²⁶.

2.7 Interação entre Solutos Intersticiais

Em baixas concentrações de átomos intersticiais pesados em nióbio, tem sido observado um único pico Snoek cuja altura é proporcional a concentração do soluto presente em solução sólida^{1,6,18,26}. Em altas concentrações destes solutos, tem-se verificado um alargamento assimétrico dos picos Snoek seguido pela variação na temperatura de ocorrência do pico, de modo que estes

picos não podem ser definidos por um único tempo de relaxação.

De acordo com estas observações, para baixas concentrações de solutos intersticiais os picos Snoek em Nb são oriundos de saltos entre posições intersticiais equivalentes de um único átomo intersticial. Para altas concentrações destes solutos o pico tem origem na reorientação de pares, tripletos, quadrupletos, ou seja, são devido a reorientação de "clusters" de solutos intersticiais^{1,6}.

Segundo Ahmad e Szkopiak⁶, para concentrações de oxigênio e nitrogênio em Nb abaixo de 0,035%at, os picos de atrito interno observados consistem em um único pico Snoek, caracterizando um único processo de relaxação anelástica. Já para concentrações entre 0,035%at e 0,25%at são observados dois picos Snoek, devido a interação entre pares solutos intersticiais e a matriz metálica, e para concentrações de oxigênio e nitrogênio em Nb acima de 0,25%at observa-se três picos de atrito interno, associados a pares e tripletos de átomos intersticiais com o metal.

Gibala e Wert¹⁷ estudaram a formação de agrupamentos de pares, tripletos, quadrupletos de átomos oxigênio em torno de um átomo de nióbio, verificando que as intensidades de relaxação desses processos aumentaram com o acréscimo da concentração de oxigênio e que os processos de relaxação eram causados por átomos de oxigênio em várias configurações.

De acordo com Zener³⁹, quando um átomo intersticial está presente em um interstício octaédrico de um metal CCC, a rede em sua vizinhança é distorcida. Em alguns interstícios adjacentes diminui-se a distância entre dois átomos metálicos, em outros sítios é aumentada. A consequente energia de deformação devido a introdução de um segundo átomo intersticial em um sítio já alongado será menor que a de um sítio arbitrário não deformado, sendo que a diferença entre as duas energias atua como uma espécie de energia de ligação entre os dois átomos intersticiais.

A presença de múltiplos processos de relaxação anelástica foi criticada por Weller e colaboradores^{19,20}. A proposta por Powers e Doyle¹⁸, de interação entre pares de átomos de intersticiais oxigênio presentes em solução sólida em tântalo, para a explicação do alargamento assimétrico observado nos picos de relaxação anelástica, foi contestada por Weller e colaboradores. De acordo com Weller et al^{19,20}, o alargamento assimétrico e o deslocamento para altas temperaturas estão relacionados com a variação da medida de frequência como função da temperatura (por mudanças no módulo elástico) e também com a dependência com a temperatura da intensidade de relaxação. Segundo Weller et al^{19,20}, a assimetria pode desaparecer se forem considerados corretamente a dependência com a temperatura destes dados.

Outro argumento usado por Weller e colaboradores²⁰ é que em caso de alta concentração de oxigênio, os átomos de oxigênio podem também ocupar posições intersticiais tetraedrais, sendo este argumento baseado nos conceitos de $K\hat{e}$ ⁴⁰. Esta dupla ocupação pode ser a causa do deslocamento e alargamento do pico de atrito interno, justificando a existência de um único processo de relaxação anelástica.

Povolo e Lambri⁴¹ realizaram estudos de relaxação anelásticas utilizando pêndulo de torção como momento de inércia variável em ligas de Nb contendo diferentes concentrações de oxigênio, observaram que o processo de relaxação não é controlado por um único tempo de relaxação. A análise de seus dados em comparação com os dados de Weller e colaboradores^{19,20}, mostra que não existe um modelo físico claro para a explicação deste fenômeno.

2.8 Interação entre Átomos Intersticiais e Substitucionais

A interação entre átomos intersticiais e substitucionais foram observadas antes da descoberta da interação entre átomos intersticiais^{42,43}. Apesar disso, os efeitos dos solutos substitucionais nas propriedades de metais de estrutura cúbica de corpo centrado não tem sido investigados

com tanta ênfase como os solutos intersticiais.

Entretanto, existe um importante e *não usual* efeito da adição de solutos substitucionais em metais CCC, onde se verifica a redução da tensão de escoamento da liga em comparação com o metal puro (não ligado). Este fenômeno não é completamente entendido, mas foi proposto que é devido a interação entre solutos intersticiais e substitucionais⁴⁴.

Existem vários mecanismos em que os átomos substitucionais podem reduzir a concentração de solutos intersticiais livres. Uma possibilidade é a reação do elemento substitucional com os átomos intersticiais formando compostos como óxidos. A segunda hipótese diz que as solubilidades dos átomos intersticiais são alteradas pela introdução de pequenas quantidades de elementos substitucionais ligados. A terceira possibilidade é a ligação dos solutos, por virtude de seus desajustes na rede do solvente, gerando sítios preferenciais para os elementos intersticiais, revelando assim tensões internas⁴⁴.

A maioria dos resultados que manifestam diretamente as interações entre substitucionais e intersticiais são de estudos realizados através de técnicas de atrito interno. Outros métodos, como teste de propriedades mecânicas, podem ser utilizados, mas um estudo detalhado de espectros de atrito interno apresentam um conjunto de informações mais explícitas destas interações do que qualquer outra técnica⁴⁴.

O primeiro trabalho onde se reporta o efeito da adição de solutos substitucionais em metais do grupo V contendo solutos intersticiais foi realizado por Powers e Doyle¹⁸ em ligas de Nb-Zr contendo nitrogênio como soluto intersticial, onde ilustraram a distribuição de tempos de relaxação para distintas concentrações de zircônio, sendo observado um alargamento e o aparecimento de um pico adicional para a interação Nb-N, dependente da concentração do substitucional Zr.

Bunn e colaboradores⁷ realizaram medidas de atrito interno em ligas de Nb-Zr contendo

oxigênio como soluto intersticial, observando um novo pico de atrito interno atribuído a saltos de átomos de oxigênio na vizinhança de um átomo de zircônio. Também observaram que o oxigênio se mostra mais fortemente atraído pelo zircônio do que o nitrogênio, e que a altura do pico Zr-O aumenta com o acréscimo da concentração de oxigênio, sendo que para baixas concentrações de oxigênio existe uma dependência linear entre a altura do pico com a concentração de oxigênio. A observação de uma razão estequiométrica entre oxigênio e zircônio de 2 para 1, indica que cada átomo de zircônio pode aprisionar no máximo dois átomos de oxigênio.

Mosher e colaboradores⁴⁵ estudaram os picos Zr-N e Zr-N-Zr em Nb, e a partir destas medidas realizadas em amostras policristalinas conseguiram esboçar a geometria dos agrupamentos.

Miner e colaboradores⁴⁶ investigaram a ação entre átomos substitucionais de Zr e átomos intersticiais de oxigênio em ligas de Nb-Zr, para distintas composições de Zr e orientações das amostras, sendo que dois entre os cinco picos observados eram devido a interação entre o elemento substitucional e átomos intersticiais de oxigênio e nitrogênio.

Botta e colaboradores⁸ confirmaram as observações de Bunn e Miner em amostras monocristalinas de Nb-Zr, contendo diferentes teores de Zr.

A presença de interações entre átomos substitucionais e átomos intersticiais presentes em ligas Nb-Zr alargam e reduzem os picos Snoek individuais devido a introdução de picos subsidiários^{8,47}.

Florêncio e colaboradores⁴⁸ não observaram picos para amostras policristalinas de Nb-1%Zr que possuíam baixas concentrações de elementos intersticiais, sendo este resultado associado a não saturação das ligações entre oxigênio e zircônio, de modo que não existiria solutos intersticiais em solução sólida para dar origem aos picos Snoek, sendo que o zircônio atua aprisionando átomos de oxigênio e nitrogênio, resultado este exposto inicialmente por Bunn⁷.

Capítulo 3

Materiais e Métodos Experimentais

3.1 A Origem das Amostras

As amostras policristalinas de nióbio e de nióbio com 1% zircônio foram fornecidas pela FAENQUIL - DEMAR (Faculdade de Engenharia Química de Lorena - Departamento de Engenharia de Materiais), localizada em Lorena-SP. Estas amostras foram obtidas por fusão eletrônica por zona e finalizadas por meio de forjamento rotativo na forma de barra cilíndricas de 3 mm de diâmetro.

A Tabela 3.1 apresenta os resultados das análises das concentrações de oxigênio e nitrogênio, para as amostras de Nb e Nb-1%Zr utilizadas como parâmetro de qualidade das amostras, segundo o fornecedor.

Tabela 3.1: Análise química nominal de oxigênio e nitrogênio para as amostras de Nb e Nb-1%Zr segundo o fornecedor.

Amostra	Oxigênio [%at]	Nitrogênio [%at]
Nb	0,029	0,019
Nb-1%Zr	0,035	0,019

As amostras foram polidas quimicamente numa mistura de ácidos nítrico e fluorídrico (2:1) através da técnica de rolamento até atingirem um diâmetro de aproximadamente 1 mm e cerca de 50 mm de comprimento, dimensões estas necessárias para utilização no pêndulo de torção.

3.2 Espectroscopia Mecânica

A espectroscopia mecânica é a técnica utilizada para o estudo de relaxações anelásticas, podendo ser definida como uma espectroscopia de absorção, onde ondas de tensão mecânica interagem com um sólido, e o resultado obtido é o espectro de absorção de energia mecânica pelo sólido, conhecido como *atrito interno*, que é decorrente de interações com defeitos (como átomos intersticiais, átomos substitucionais, discordâncias, precipitados, etc.) do sólido.

A Figura 3.1 é uma representação esquemática da técnica de espectroscopia mecânica, adaptada de³⁸.

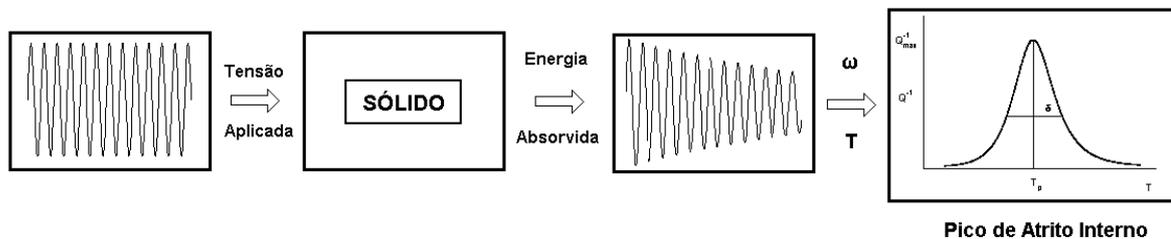


Figura 3.1: Esquema do conceito de espectroscopia mecânica, adaptada de³⁸.

A espectroscopia mecânica é muito sensível a processos dinâmicos, como difusão intersticial ou transições de fase devido ao fato da obtenção simultânea de duas variáveis diferentes, o atrito interno e a freqüência como função da temperatura, ao invés de uma única como a maior parte de outras técnicas⁴⁹. Dessa maneira esta técnica fornece tanto o comportamento da absorção de energia pelo material em função da temperatura quanto o a alteração do módulo de elasticidade do material (que é proporcional ao quadrado da freqüência) como função da

temperatura.

Entre os equipamentos de medidas que se utilizam da espectroscopia mecânica pode-se destacar o *pêndulo de torção*, que trabalha com frequências de oscilação da ordem de hertz, e são úteis para o estudo de interações entre metais e solutos intersticiais pesados como oxigênio, nitrogênio e carbono.

3.3 O Pêndulo de Torção

Para a realização das medidas de relaxação anelástica (atrito interno e frequência de oscilação em função da temperatura) deste trabalho foi utilizado um pêndulo de torção invertido tipo-Kê⁵⁰, esquematizado pela Figura 3.2, que opera em frequências de oscilação entre 1 e 10 Hz, pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física, do DF-UFSCar, operando num intervalo de temperatura entre 300 K e 650 K, com uma taxa de aquecimento de 1 K/min, pressão melhor que 4×10^{-6} Torr.

No braço de inércia existem massas ajustáveis localizadas em posições simétricas, com a função de determinar a frequência de oscilação do sistema, assim variando-se as distâncias entre as massas e o centro da barra de inércia é possível variar a frequência de oscilação do sistema. De cada lado do braço de inércia, simetricamente dispostos estão os eletroímãs, que são responsáveis pela torção inicial da amostra. No centro da barra existe um espelho, que tem a função de refletir o feixe de "laser". Como o pêndulo é invertido, existe uma massa presa a um fio de nylon que tem a função de contra-balancear a massa móvel do sistema para que a amostra não seja tensionada. O sistema é hermeticamente fechado com auxílio de uma camisa de aço inox e uma campânula metálica com visor. Exteriormente ao sistema existe um forno de resistência que é posicionado de forma que a camisa de aço inox, que fecha o pêndulo, fique imersa em seu interior.

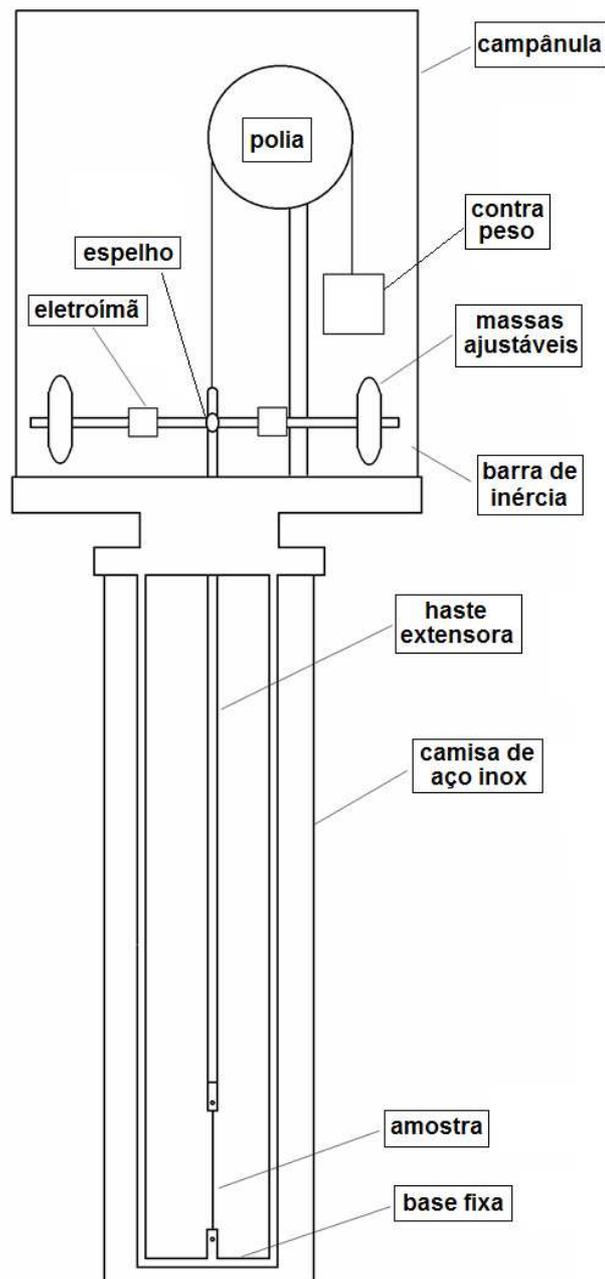


Figura 3.2: Esquema do equipamento pêndulo de torção invertido tipo-Kê.

A variação da temperatura é obtida a partir do controle manual da corrente que percorre a resistência do forno através de um transformador regulável, sendo esta corrente elétrica monitorada por um amperímetro.

A temperatura da amostra é medida por um termopar de cobre-constantan conectado à amostra. Este sistema possui uma referência de temperatura em uma garrafa térmica onde se

coloca água com gelo, gerando o padrão necessário para a obtenção da temperatura na amostra.

Para minimizar os efeitos de contaminação da amostra, as medidas são realizadas em vácuo, obtido através de um sistema de bombeamento composto de uma bomba de membrana, responsável pelo vácuo primário, e o vácuo secundário realizado por uma bomba turbomolecular da BOC Edwards modelo EXT 255H.

Os dados de atrito interno são obtidos a partir do decaimento livre das amplitudes de oscilações do pêndulo de torção. Para isso determina-se o decremento logarítmico das oscilações do sistema que é dado pela equação (2.31), que depende da razão entre duas amplitudes de oscilação do sistema.

O aquisição de dados do sistema é realizada da seguinte forma: dois fotodiodos localizados em um anteparo transformam sinais luminosos oriundos de um feixe laser refletido pelo espelho localizado na barra de inércia do pêndulo em sinais elétricos. Estes sinais são enviados a uma interface microcontrolada que é conectada via porta serial ao microcomputador, onde um software de aquisição de dados realiza a coleta automática dos dados de atrito interno e frequência de oscilação como função da temperatura⁵¹.

A Figura 3.3 é um diagrama de blocos que representa o equipamento experimental de aquisição de dados do pêndulo de torção.

Experimentalmente não é simples obter diretamente as amplitudes de oscilação do sistema, assim, a aquisição de dados baseia-se no método das velocidades⁵², onde a amplitude de oscilação do sistema é proporcional a velocidade instantânea. Como o movimento descrito pelas oscilações do pêndulo de torção é do tipo harmônico amortecido, em torno da posição de equilíbrio do sistema a velocidade instantânea é aproximadamente igual a velocidade média.

Assim através de um anteparo que possui dois fotodiodos localizados de maneira equidistante da posição de equilíbrio, e como a distância entre eles é fixa, o decremento logarítmico só

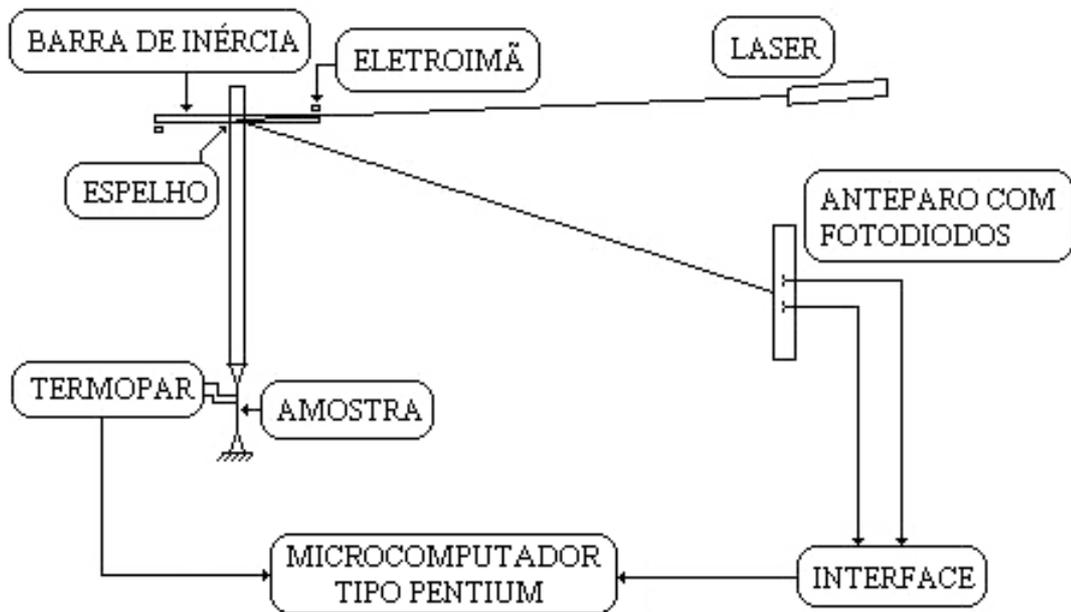


Figura 3.3: Diagrama de blocos do sistema de aquisição de dados do pêndulo de torção.

deparará da razão entre tempos de transito do feixe laser sobre os sensores.

3.4 Tratamentos Térmicos e Dopagens Gasosas

A deformação plástica de metais e ligas policristalinas em temperaturas baixas com relação a temperatura de fusão do material produz alterações em sua microestrutura como mudanças na forma dos grãos e aumento da densidade de linhas de discordâncias³⁰.

As propriedades e a microestrutura inicial destes metais podem ser recuperadas através da realização de tratamentos térmicos apropriados. Tais resultados de restauração são provenientes de diferentes processos como: *recuperação*, *recristalização* e *crescimento de grãos*.

Durante a recuperação, as tensões internas são aliviadas devido ao movimento de discordâncias, como um resultado do acréscimo da difusão atômica em elevadas temperaturas³⁰.

Após a completa recuperação, os grãos ainda estão em um estado energia de deformação rel-

ativamente alto. A recristalização consiste na formação de um novo conjunto de grãos equiaxiais e livres de deformação que possuem baixas densidades de discordâncias e são característicos da condição pré-deformação³⁰.

O crescimento de grãos ocorre após ao fenômeno de recristalização, onde grãos livres de deformações continuarão a crescer se o material metálico continuar submetido a elevadas temperaturas. O crescimento de grãos acontece pela migração dos contornos de grãos de uma região côncava para outra convexa, onde o movimento de contornos é apenas a difusão de átomos em curto alcance de um lado do contorno para o outro³⁰.

O efeito esperado de um tratamento térmico depende principalmente de três variáveis: *temperatura, tempo e atmosfera do tratamento térmico*.

Os tratamentos térmicos e as dopagens gasosas das amostras policristalinas de Nb e Nb-Zr foram realizados em um sistema de ultra-alto vácuo pertencente ao Laboratório de Relaxações Anelásticas do Departamento de Física da UNESP/Bauru. A descrição deste equipamento está apresentado no Apêndice B.

As dopagens gasosas nas amostras policristalinas de Nb e Nb-Zr tiveram o intuito de se variar os teores do soluto intersticial oxigênio.

A estimativa do teor de oxigênio em solução sólida em metais refratários e suas ligas a partir das equações de equilíbrio é dificultada pela irreversibilidade da reação entre metais e oxigênio, devido a possíveis estados estacionários com relação a volatilização de óxidos²². A razão deste fato é que em alguns sistemas metal-oxigênio, a pressão de equilíbrio de O_2 sobre uma solução sólida ou líquida atinge valores extremamente baixos, da ordem de 10^{-40} Torr, estando este valor muito abaixo das possibilidades de qualquer sistema de vácuo²⁵.

Deste modo a reação (2.1) somente representaria a absorção do oxigênio, não havendo a degaseificação molecular, sendo que a formação de solução sólida será favorecida em baixas

pressões e altas temperaturas. Para este caso a remoção do oxigênio poderá ocorrer através da evaporação de óxidos voláteis, a partir da superfície do metal, a altas temperaturas.

Ocorrendo os processos de absorção do oxigênio a partir do gás e de volatilização do óxido formado, poderá atingir-se, em geral a baixas pressões de O_2 , um estado estacionário em que a concentração de oxigênio dissolvido no metal torna-se independente do tempo, sendo este valor de concentração do estado estacionário distinto do valor de equilíbrio para uma dada pressão parcial de oxigênio e temperatura²⁵.

Para a realização das dopagens com oxigênio, as amostras foram aquecidas em temperaturas iguais a de tratamento térmico em um sistema de ultra-alto vácuo(UHV), sendo acompanhadas com um analisador de gases residuais, para se obter um estado inicial de referência. Atingida a temperatura desejada, o sistema de bombeamento foi fechado e o analisador de gases foi desligado, sendo injetado uma pressão parcial de oxigênio no sistema. O sistema foi mantido neste patamar de temperatura durante o tempo desejado para que fosse obtido uma melhor distribuição do oxigênio nas amostras. Após o tempo de dopagem, o sistema foi submetido externamente a um rápido resfriamento com água.

O gás oxigênio utilizado para a realização das dopagens deste trabalho foi o oxigênio 6.0, da White Martins, possuindo pureza mínima de 99,9999%. A Tabela 3.2 apresenta as quantidades de outros elementos presentes no oxigênio, segundo o fornecedor⁵³.

Tabela 3.2: Teores de impurezas presentes no gás oxigênio 6.0 utilizado para a realização das dopagens⁵³.

Elemento	Concentração [ppm-p]
H ₂ O	< 0,5
N ₂	< 0,8
Hydrocarbonetos	< 0,1

3.5 Técnicas Complementares

3.5.1 Difração de raios-X

Os raios-X são ondas eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda (λ) entre 0,01 e 100 . Sendo esse comprimento de onda da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interplanares dos cristais, quando eles incidem sobre um cristal, o mesmo age como uma fonte secundária de raios-X espalhados, gerando interferências construtivas e destrutivas no feixe espalhado, a esse padrão de interferência construtivas e destrutivas observado dá se o nome de **difração de raios-X**(DRX).

Historicamente, Max von Laue em 1912 observou a possibilidade de realizar difração de raios-X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Logo depois William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg demonstraram a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg⁵⁴, fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de raios-X.

A Lei de Bragg é observada quando a diferença de fase entre o feixe que sofreu espalhamento por um plano hkl mais externo do cristal e o feixe que sofre espalhamento num plano cristalino interior do material deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda do feixe, sendo a distância entre os dois planos representada por d_{hkl} .

A Figura 3.4 é uma representação do fenômeno de difração de raios-X em um cristal, onde estão selecionados apenas dois feixes de raios-X em fase da frente de onda incidente no cristal, observando que o feixe 2 tem que percorrer uma distância ABC maior que o feixe 1, sendo que a condição para que após a reflexão os feixes constituam uma interferência construtiva é que a distância percorrida a mais pelo feixe 2 seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação (λ).

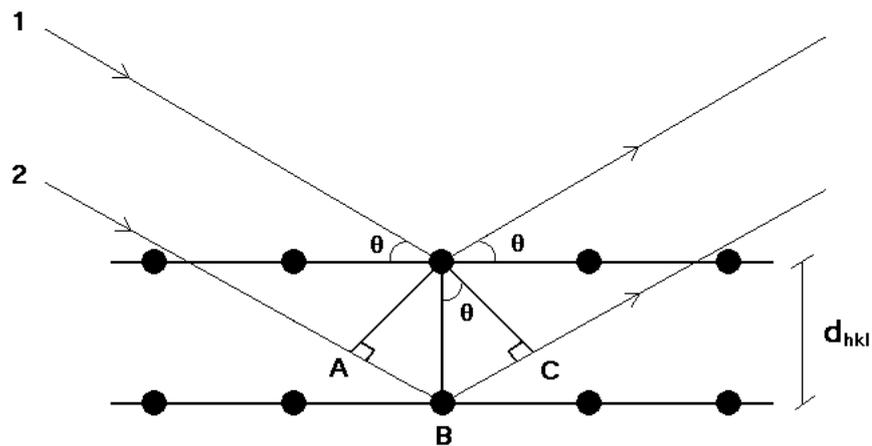


Figura 3.4: Difração de raios-X por um material cristalino.

Assim, por geometria pode-se observar da Figura 3.4 que:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad (3.1)$$

Sendo a expressão (3.1) conhecida como lei de Bragg⁵⁴. Esta lei nos permite uma vez conhecido o comprimento de onda da radiação incidente e medindo θ calcular a distância interplanar, determinando as dimensões da cela unitária do cristal.

Como a distância interplanar é função das constantes da cela unitária, a relação entre d_{hkl} e o parâmetro de rede (a) do material depende do tipo de sistema cristalino em estudo. Para cristais cúbicos, como o nióbio e ligas de nióbio-zircônio, vale a seguinte relação⁵⁴:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

onde h,k,l são os índices de Miller^{36,54} referentes a uma dada reflexão.

Para as análises de difração de raios-X realizadas neste trabalho foi utilizado um difratômetro automático para pó da marca Carl Zeiss, Modelo URD-6, com aceleração de tensão de 30kV e

corrente de 20mA, pertencente ao Grupo de Química Estrutural do Instituto de Química de São Carlos - USP. Foram obtidos espectros de difração de raios-X para cada uma das condições em que as amostras policristalinas de Nb e Nb-Zr foram submetidas, utilizando a radiação K_{α} do cobre, de comprimento de onda 1,5406 Å.

O difratômetro é composto basicamente de uma câmara circular onde é injetada radiação monocromática. Os raios-X incidem na amostra que é colocada no centro da câmara que possui um movimento giratório, a radiação difratada é coletada por um detector que está localizado na borda da câmara e que se movimenta ao seu redor. O movimento da amostra e do detector são acoplados, assim enquanto o detector rotaciona de 2θ a amostra sofre uma rotação de um ângulo θ , sendo os movimentos obtidos com velocidade angular constante.

A Figura 3.5 é uma representação de um difratômetro universal. Os espectros de difração

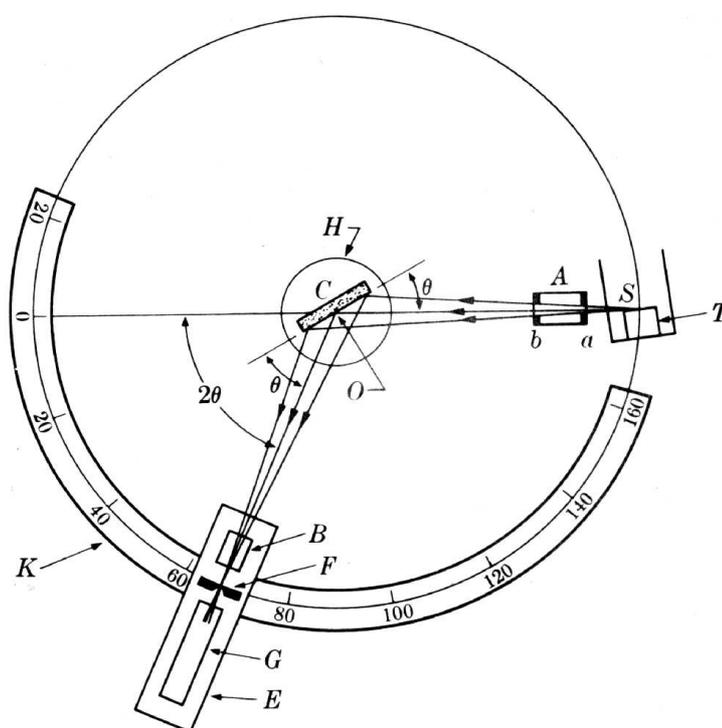


Figura 3.5: Esquema de um difratômetro universal⁵⁴.

de raios-X podem ser obtidos de forma contínua ou passo-a-passo, e seu resultado é representado pela intensidade da radiação difratada em função do ângulo de rotação do detector(2θ).

A técnica de difração de raios-X que foi utilizada neste trabalho foi o método do pó⁵⁴, consiste em que cada partícula deste pó se comporta como um pequeno cristal, com orientação aleatória em relação ao feixe de raios-X incidente.

Para o caso de amostras policristalinas metálica nem sempre é feita a pulverização da amostra para a obtenção de difratogramas de raios-X, mas como os materiais policristalinos são um conjunto de monocristais(grãos) de orientações aleatórias, observa-se próximo do comportamento de amostras pulverizadas, assim convencionou-se chamar o método de obtenção de difratogramas de raios-X destes metais policristalinos de método do pó.

No método do pó a identificação das substâncias cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (International Center for Diffraction Data, antigo JCPDS), sendo possível também calcular os parâmetros de cela unitária, além de outros parâmetros característicos do material.

Assim através do espectro de raios-X, foi possível determinar o tipo de estrutura cristalina dos das amostras policristalinas de Nb e Nb-Zr e seus respectivos parâmetros de rede.

3.5.2 Análise de Gases

Para confirmação dos dados obtidos pela técnica de espectroscopia mecânica para as amostras policristalinas de Nb e Nb-1%Zr em cada condição, foram realizadas análises adicionais para determinação dos teores totais de gases.

A determinação do teor total de oxigênio e nitrogênio se baseia na técnica de extração à quente dos gases presentes na amostra, através do aquecimento até a fusão da amostra seguido pela aplicação de um gás de arraste inerte (geralmente hélio). Os detectores utilizam-se das técnicas de absorção de radiação infravermelha, para análise de oxigênio e da diferença de condutividade térmica para o nitrogênio.

O equipamento utilizado para esta finalidade foi TC-436 DR da LECO pertencente ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da UFSCar/UNESP.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Nos resultados obtidos para as amostras de Nb e Nb-1%Zr serão analisados a dependência dos processos de relaxação anelástica com a concentração de solutos intersticiais, para o metal não ligado e para liga Nb-Zr.

As análises dos espectros experimentais de relaxação anelástica em função da temperatura foram realizadas através da decomposição destes espectros em picos elementares, utilizando-se a função de picos de Debye, apresentada pela equação (2.39), que tem por base um método de mínimos quadrados conhecido como *método das subtrações sucessivas*, onde pode-se levantar numericamente os parâmetros característicos de relaxação anelástica (temperatura de pico, intensidade de relaxação, energia de ativação e tempo de relaxação), sendo este processo numérico obtido com auxílio do módulo *PeakFit* do software gráfico *Origin*®.

As amostras de Nb e Nb-1%Zr foram caracterizadas através de análise de gases e difração de raios-X, além de estudadas por medidas de relaxações anelásticas como função da temperatura, utilizando um pêndulo de torção invertido tipo-Kê, para distintas frequências de oscilação do sistema, em quatro condições experimentais diferentes.

A primeira condição, denotada por (A), consistiu em analisar as amostras de Nb e Nb-1%Zr

como recebidas.

Após uma série de tomadas de dados as amostras foram submetidas a um tratamento térmico para alívio de tensões internas, onde as amostras foram aquecidas até temperatura de 1170K em um forno de ultra-alto vácuo, com taxa de aquecimento de 15 K/min, e mantidas neste patamar durante duas horas, sendo a pressão durante o tratamento de $2,5 \times 10^{-8}$ Torr, sendo esta condição chamada de (B).

Na condição (C) as amostras de Nb e Nb-1%Zr foram dopadas com oxigênio. Este tratamento consistiu em elevar a temperatura à 1170 K, em um forno de ultra-alto vácuo, com uma taxa de aquecimento de 15 K/min e ao atingir a temperatura final foi injetado no sistema, por meio de uma válvula agulha, uma pressão parcial de oxigênio de 5×10^{-5} Torr, sendo mantido esta configuração por três horas, sendo que após decorrido este tempo o sistema foi super-resfriado com água.

A quarta condição em que as amostras de Nb e Nb-1%Zr foram submetidas, denotada por (D), consistiu em uma segunda dopagem com oxigênio. Nesta dopagem, a temperatura de patamar também foi de 1170 K, com taxa de aquecimento de 15 K/min, sendo que ao atingir a temperatura final foi injetado no sistema uma pressão parcial de oxigênio de 5×10^{-4} Torr, sendo mantida esta temperatura por três horas, e super-resfriado com água após o tempo desejado.

4.1 Caracterização das Amostras de Nb e Nb-1%Zr

Em cada condição experimental as amostras foram submetidas às seguintes técnicas auxiliares para sua caracterização: análise das quantidades totais de oxigênio e nitrogênio e difração de raios-X.

As análises dos teores totais de oxigênio e nitrogênio nas amostras de Nb e Nb-1%Zr foram realizadas no equipamento TC-436 DR da LECO pertencente ao Centro de Caracterização e

Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da UFSCar/UNESP. A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos para as concentrações totais de oxigênio e nitrogênio presentes nas amostras de Nb e Nb-1%Zr para cada condição experimental.

Tabela 4.1: Teores totais de oxigênio e nitrogênio nas amostras de Nb e Nb-1%Zr.

Condição	Nb		Nb-1%Zr	
	Oxigênio [%at]	Nitrogênio [%at]	Oxigênio [%at]	Nitrogênio [%at]
(A)	0,42±0,06	0,21±0,05	0,37±0,05	0,17±0,02
(B)	0,40±0,05	0,17±0,06	0,38±0,06	0,11±0,08
(C)	1,23±0,05	0,13±0,03	1,22±0,01	0,10±0,01
(D)	1,26±0,05	0,14±0,02	1,25±0,04	0,19±0,02

Os teores totais de oxigênio e nitrogênio em Nb puderam ser comparados com os diagramas de fase conhecidos da literatura²². O elemento oxigênio nas amostras de Nb e Nb-1%Zr para condições (C) e (D) apresenta teores superiores aos das curvas de limite de solubilidade encontradas na literatura^{22,55}, que leva a presença de possíveis precipitados na amostra.

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios-X para a amostra de Nb em todas as condições experimentais, onde se observa picos referentes a estrutura cristalina cúbica do corpo centrado do Nb. Os parâmetros de rede da amostra calculados para amostra de Nb estão apresentados na Tabela 4.2.

A Figura 4.2 apresenta os difratogramas de raios-X para a amostra de Nb-1%Zr para as condições (A), (B), (C) e (D). Os parâmetros de rede calculados para a amostra de Nb-1%Zr estão apresentados na Tabela 4.2.

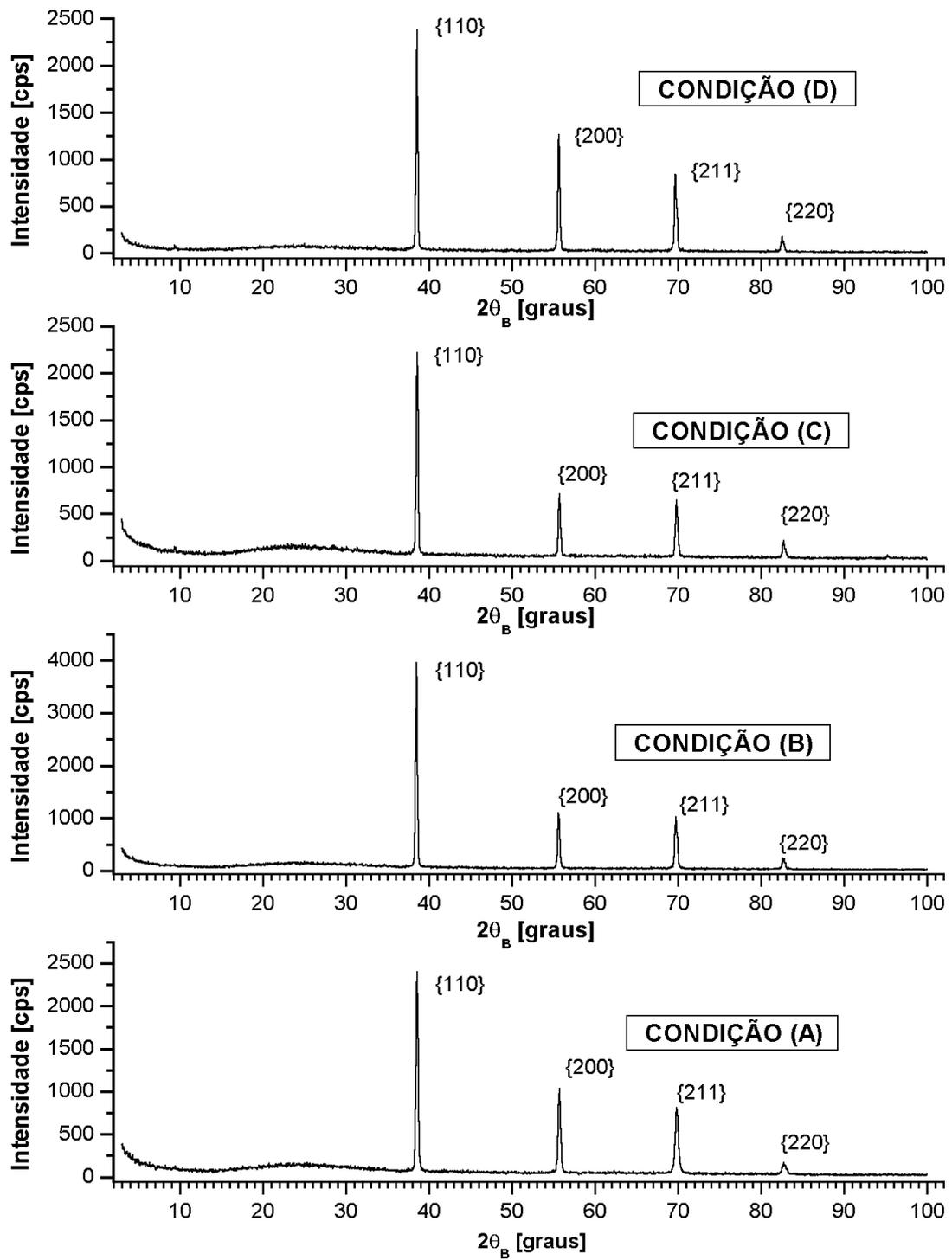


Figura 4.1: Difratogramas de raios-X para a amostra de Nb em todas as condições experimentais.

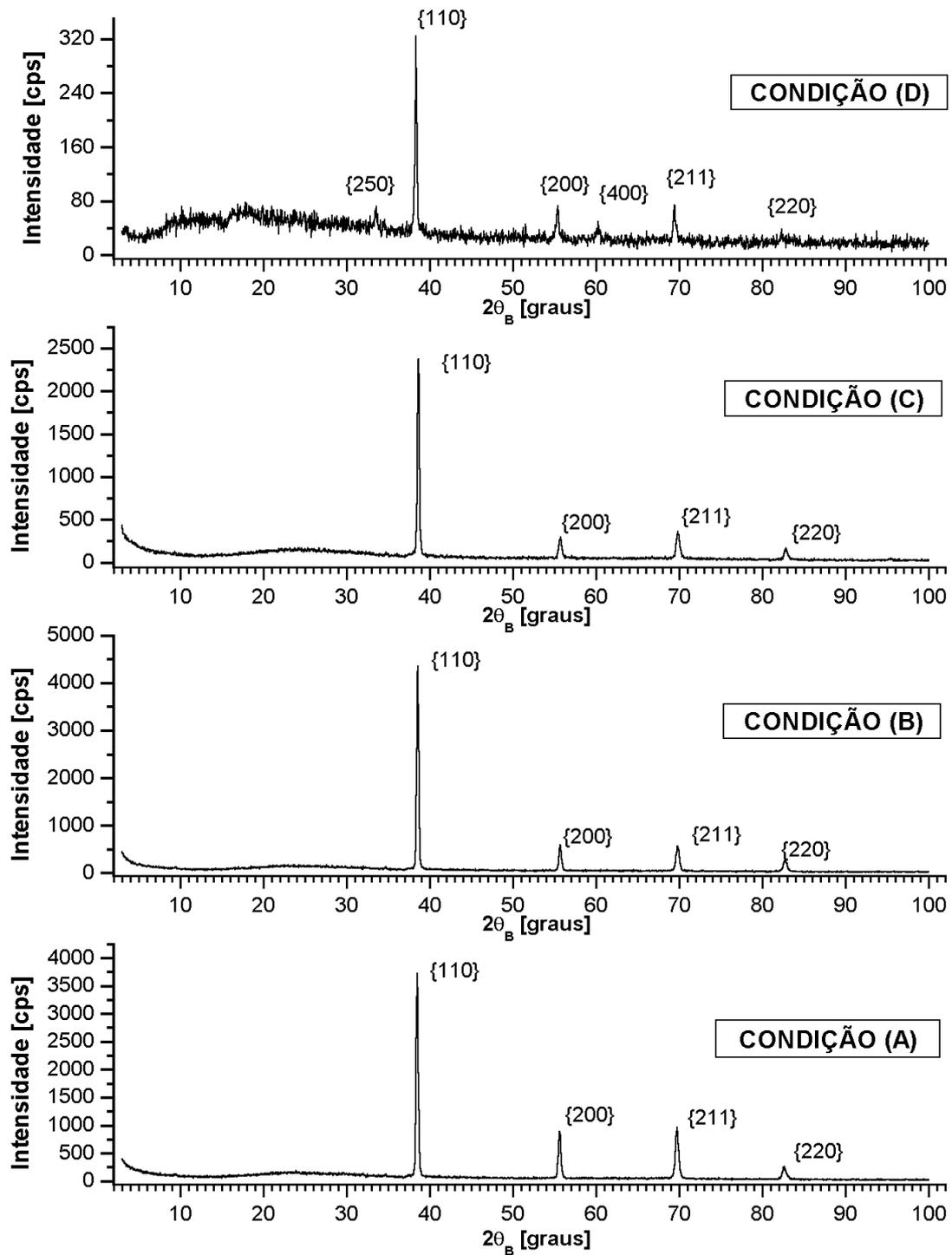


Figura 4.2: Difratogramas de raios-X para a amostra de Nb-1%Zr em todas as condições experimentais.

Mesmo após a segunda dopagem com oxigênio não foram identificadas nenhuma outra fase nas amostras de Nb através dos difratogramas de raios-X, apesar das análises das quantidades totais de oxigênio presentes nesta amostra apresentarem elevadas concentrações do soluto oxigênio para as condições (C) e (D). Já para as amostras de Nb-1%Zr foram observadas novas fases para a condição (D), sendo identificadas a partir da comparação das posições e intensidades dos picos com as fichas do ICDD. As fases identificadas para a amostra de Nb-1%Zr para a condição (D) foram: Nb-Zr de estrutura cúbica(CCC) para as reflexões {110} com ângulo de Bragg (θ_B) de $38,35^\circ$, {200} em $55,40^\circ$, {211} em $69,40^\circ$ e {220} em $82,35^\circ$ e possivelmente óxido de nióbio-zircônio (Zr,Nb,O)O de estrutura ortorrômbica para as reflexões {250} em $33,55^\circ$ e {400} em $60,25^\circ$.

Tabela 4.2: Parâmetros de rede para as amostras policristalinas de Nb e Nb-1%Zr para as distintas condições das amostras.

Condição	Nb [Å]	Nb-1%Zr [Å]
(A)	$3,295 \pm 0,002$	$3,302 \pm 0,002$
(B)	$3,297 \pm 0,002$	$3,299 \pm 0,001$
(C)	$3,301 \pm 0,003$	$3,297 \pm 0,002$
(D)	$3,302 \pm 0,002$	$3,314 \pm 0,002$

Como pode ser observado da Tabela 4.2, com o incremento de concentração de oxigênio na amostra de Nb houve um aumento do parâmetro de rede, o que era esperado, devido a deformação da rede gerada pela presença de uma maior quantidade de soluto. No caso do Nb-1%Zr, nota-se que houve um aumento do parâmetro de rede devido a introdução de Zr na matriz de Nb, estando este comportamento de acordo com a literatura⁵⁶. Vercaemer e colaboradores⁵⁷ estudando ligas Nb-Zr, contendo vários teores de oxigênio e zircônio concluíram que o parâmetro de rede decresce linearmente em função da concentração de oxigênio, o que mostra que os resultados para o parâmetro de rede encontrados neste trabalho para as condições (A), (B) e (C) da

amostra Nb-1%Zr estão de acordo com a literatura. O aumento do parâmetro de rede observado para a condição (D) da amostra Nb-1%Zr está relacionado com a presença de novas fases neste material.

4.2 Medidas de Relaxação Anelástica das amostras de Nb e Nb-1%Zr

Os espectros de relaxação anelástica em função da temperatura para as amostras de Nb e Nb-1%Zr foram obtidos utilizando um pêndulo de torção invertido tipo-Kê, operando no intervalo de temperatura de 300 a 650K, com taxa de aquecimento de 1 K/min e pressão da ordem de 10^{-6} Torr. Foram obtidos espectros de relaxação anelástica para as amostras de Nb e Nb-1%Zr para diversas frequências de oscilação do sistema, como 1,4Hz, 2,5Hz, 3Hz, 4Hz, 5Hz, 6Hz, 7Hz e em alguns casos até 8Hz.

A Figura 4.3 apresenta os espectros experimentais de relaxação anelástica como função da temperatura para a amostra de Nb para as quatro distintas condições experimentais em que a amostra foi submetida, onde simultaneamente a curva de atrito interno foi obtida a curva de frequência de oscilação. Este espectros foram obtidos para a frequência de oscilação do sistema a temperatura ambiente de aproximadamente 2,5 Hz. Para todas as condições experimentais pode-se observar dois picos de atrito interno, sendo que o de menor temperatura associado a interação entre oxigênio intersticial e a matriz metálica e o outro pico devido a a interação matriz-intersticial entre nióbio e nitrogênio intersticial.

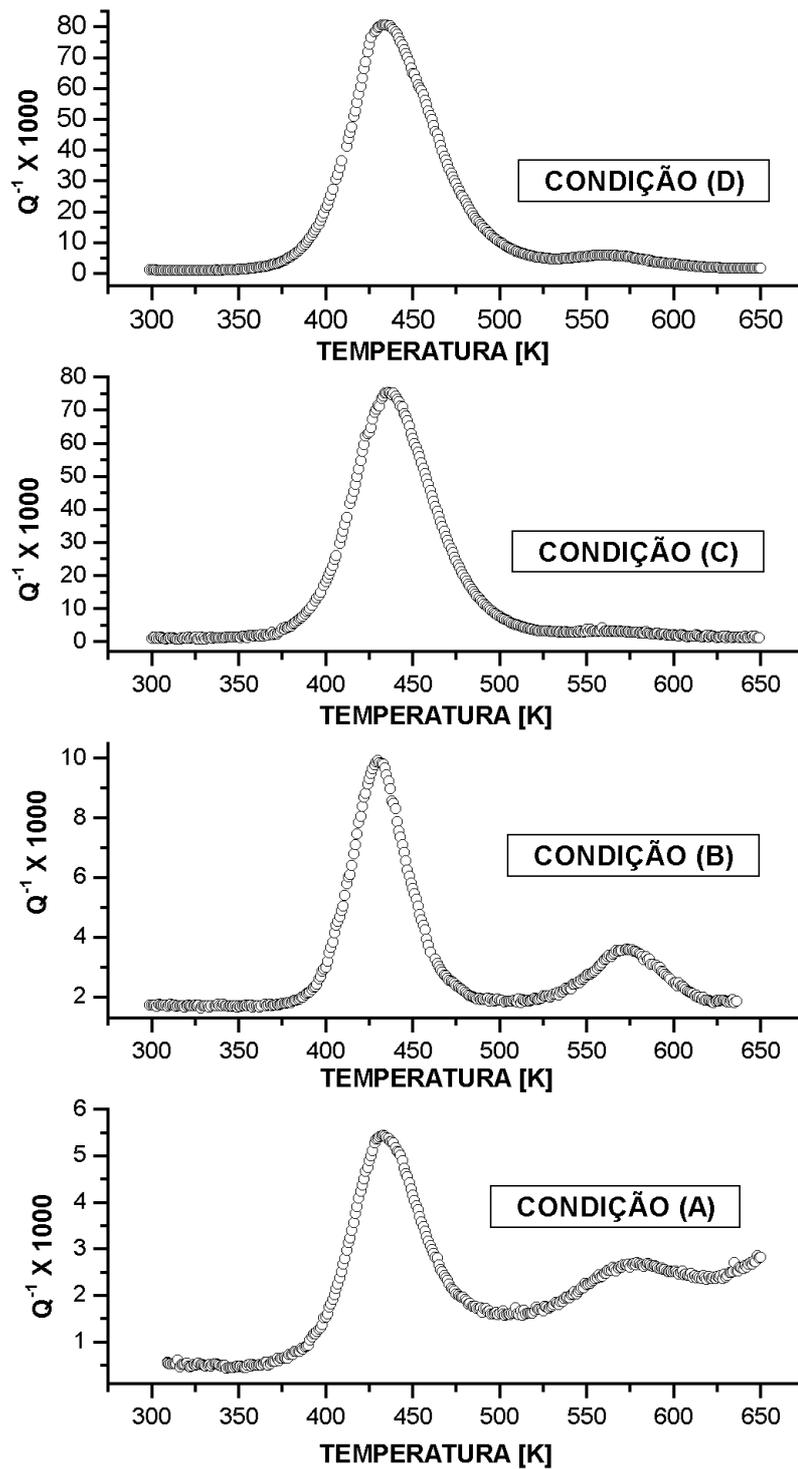


Figura 4.3: Espectros de relaxação anelástica como função da temperatura para a amostra Nb, para a frequência de oscilação de aproximadamente 2,5Hz, para as distintas condições experimentais.

Na condição (A) o espectro de atrito interno amostra de Nb apresentou uma linha de base que cresce de modo exponencial para altas temperaturas, sendo este comportamento associado a presença de tensões internas provenientes da produção e finalização da amostra pela técnica de forjamento rotativo. Segundo Fast¹ uma linha de base que aumenta com o acréscimo da temperatura revela a presença de deformação plástica, podendo a origem desta deformação ser devido ao grande número de linhas de discordâncias ou a presença de precipitados.

Para a condição (B) da amostra de Nb, conforme mostra a Figura 4.3 a linha de base do espectro de atrito interno foi reduzida a um valor constante, mostrando que o tratamento térmico realizado minimizou as tensões internas presentes na amostra de Nb na condição (A).

No espectro de atrito interno como função da temperatura para a amostra de Nb na condição (C), observa-se a presença de dois picos de atrito interno, sendo que o pico associado à presença de oxigênio apresentou um grande acréscimo em sua altura, sendo acompanhado por um alargamento assimétrico do pico seguido pelo deslocamento da temperatura de pico quando comparado com os espectros observados nas condições (A) e (B). O pico associado a interação Nb-N não apresentou alteração significativa em sua intensidade de relaxação.

Na condição (D) da amostra de Nb, conforme mostra a Figura 4.3, verificou-se um aumento significativo da altura do pico associado a presença de nitrogênio intersticial presente na amostra de Nb, provavelmente devido a contaminação durante a exposição em atmosfera anterior a realização da segunda dopagem com oxigênio. Também foi verificado um pequeno aumento da intensidade de relaxação acompanhado de um acréscimo na largura do pico de atrito interno associado a interação Nb-O, comparado com a condição (C). Este alargamento assimétrico do pico de atrito interno associado a interação Nb-O para a condição (D) da amostra de Nb indica múltiplos processos de relaxação anelástica para esta interação.

De acordo com a literatura^{6,17} o alargamento assimétrico do pico de atrito interno para el-

evadas concentrações de solutos intersticiais é devido a existência de múltiplos processos de relaxação anelástica para a dada interação. A grande concentração de solutos intersticiais faz com que o potencial de interação entre os átomos do soluto não seja mais desprezível, onde a presença de outros solutos intersticiais alteram a altura do poço de potencial entre os sítios intersticiais, afetando assim a reorientação induzida por tensão dos átomos intersticiais.

Variando-se a frequência de oscilação do sistema pode-se obter a dependência dos espectros de atrito interno para a amostra de Nb com a frequência de oscilação, para as distintas condições experimentais em que esta amostra foi submetida. O deslocamento dos picos de atrito interno para a região de altas temperaturas com o aumento da frequência de oscilação é característico de processos termicamente ativados.

A Figura 4.4 apresenta o comportamento termicamente ativado dos processos de relaxação anelástica Nb-O e Nb-N, observados para a amostra Nb em sua condição (B), onde comportamento similares foram observados para as demais condições experimentais.

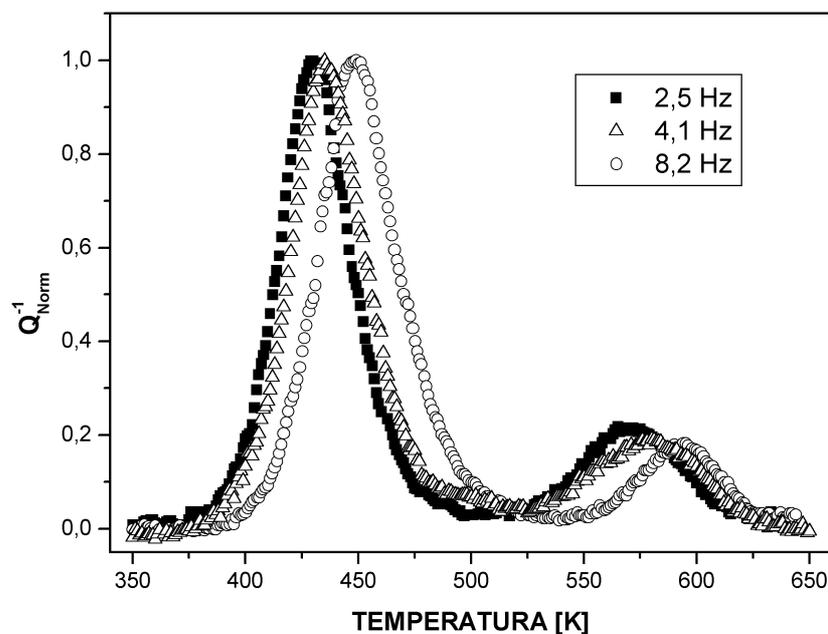


Figura 4.4: Espectros de atrito interno normalizado (Q_{Norm}^{-1}) em função da temperatura para a amostra Nb para a condição (B), para distintas frequências de oscilação do sistema.

Em processos termicamente ativados a dependência do tempo de relaxação associado a cada pico de atrito interno com o inverso da temperatura em que ocorre o pico obedece a lei de Arrhenius (equação (2.38)). Assim é possível determinar a energia de ativação do processo de relaxação anelástica, pois o coeficiente angular da curva fornece a razão entre a energia de ativação do processo de relaxação (E) pela constante de Boltzmann.

A Figura 4.5 apresenta as curvas de tempo de relaxação como função do inverso da temperatura de pico, segundo a equação (2.38) para as interações Nb-O e Nb-N observadas para a amostra de Nb em todas as condições experimentais, sendo que para as condições (C) e (D) as interações Nb-O foram consideradas como um único processo de relaxação anelástica. A Tabela 4.3 apresenta as energias de ativação dos processos de relaxação anelástica obtidos pelo deslocamento termicamente ativado dos picos de atrito interno para a amostra de Nb em suas distintas condições.

A Figura 4.6 apresenta o espectro experimental de relaxação anelástica como função da temperatura para a amostra de Nb após o tratamento térmico, decomposta em picos elementares de Debye, associados as interações matriz-intersticial: Nb-O e Nb-N.

A Figura 4.7 mostra o espectro experimental de relaxação anelástica como função da temperatura para a amostra de Nb na condição (C), decomposta em picos elementares de Debye, onde observa-se a presença de múltiplos processos de relaxação anelástica para a interação Nb-O, e um pico associado a interação matriz-intersticial Nb-N.

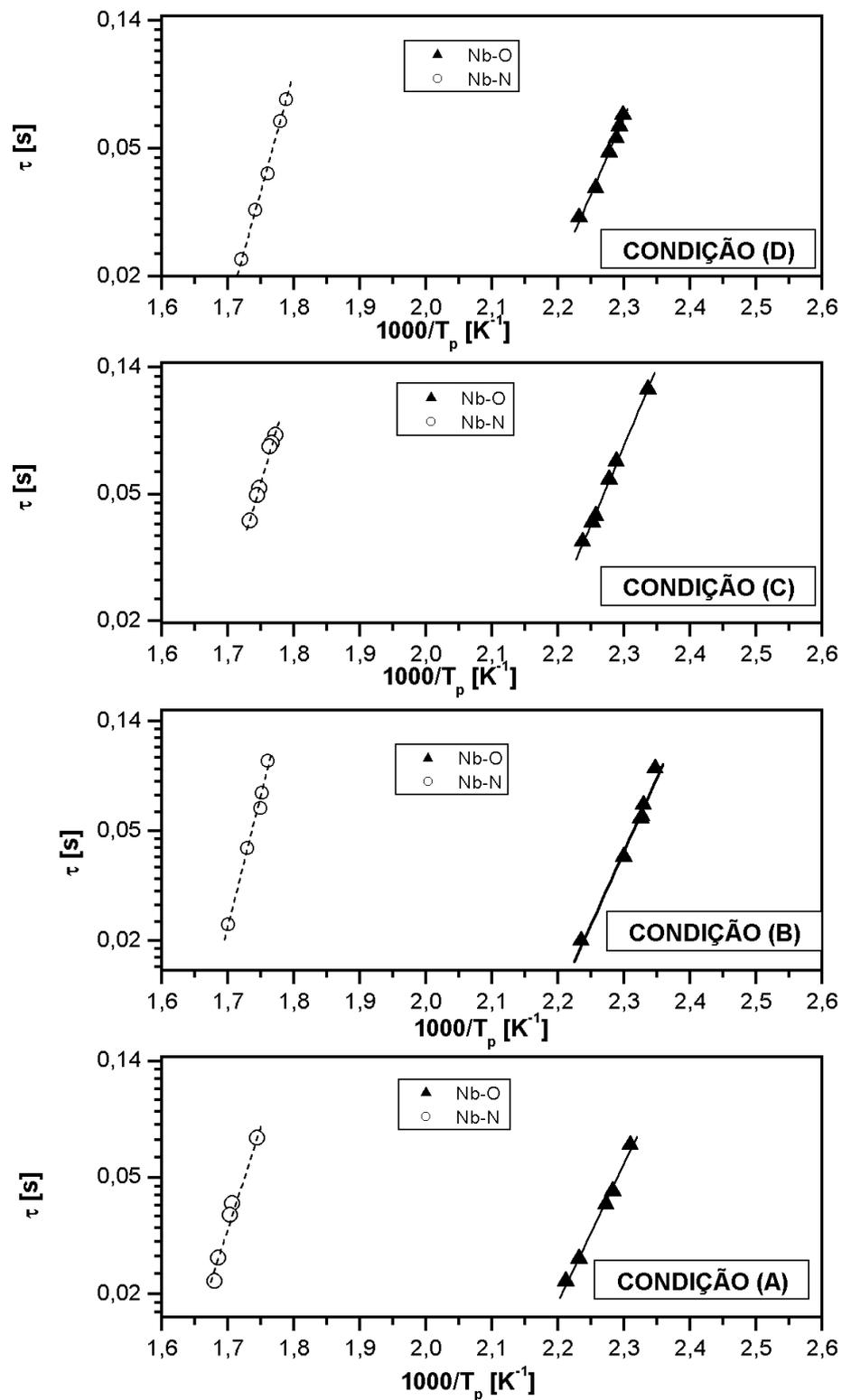


Figura 4.5: Tempo de relaxação como função do inverso da temperatura de pico para as interações Nb-O e Nb-N, para a amostra de Nb em suas distintas condições, onde as linhas correspondem as regressões lineares realizadas.

Tabela 4.3: Energias de Ativação dos processos de relaxação anelástica Nb-O e Nb-N, para a amostra de Nb em suas distintas condições experimentais, obtidas pelo deslocamento termicamente ativado dos picos de atrito interno

Condição	E_{Nb-O} [eV]	E_{Nb-N} [eV]
(A)	$1,15 \pm 0,03$	$1,52 \pm 0,06$
(B)	$1,15 \pm 0,07$	$1,56 \pm 0,04$
(C)	$1,01 \pm 0,04$	$1,54 \pm 0,08$
(D)	$0,94 \pm 0,05$	$1,57 \pm 0,05$

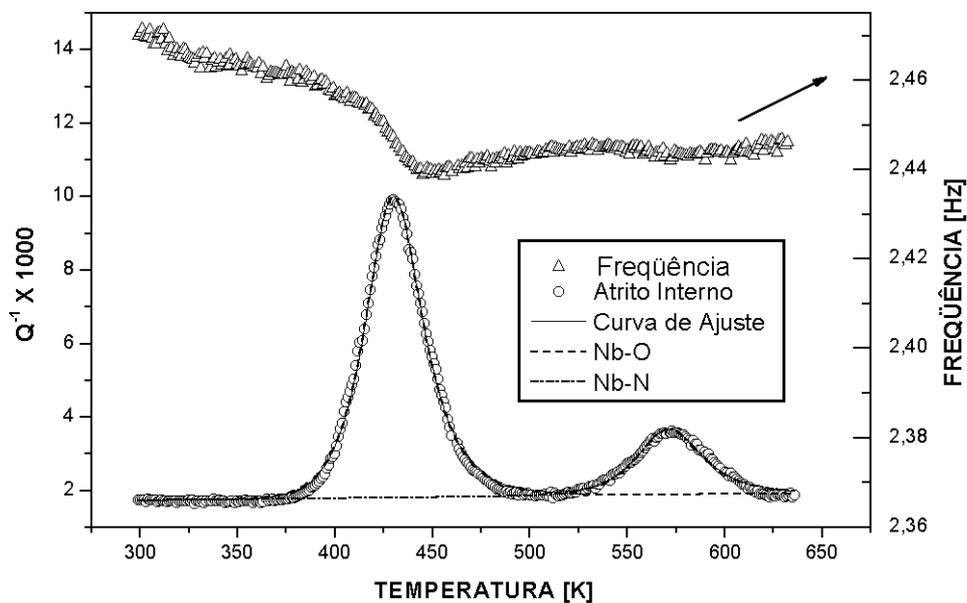


Figura 4.6: Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura, para a amostra de Nb após o tratamento térmico, apresentado a decomposição em picos de Debye associado as interações Nb-O a 429K e Nb-N a 572K.

A diferença observada nas energias de ativação da interação Nb-O, para as condições (B), (C) e (D) da amostra de Nb, reforçam a presença de múltiplos processos de relaxação anelástica para altas concentrações do soluto oxigênio.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos através da decomposição em picos elementares de Debye para a amostra de Nb em suas distintas condições, onde a energia de ativação foi obtida a partir da largura à meia altura do pico de atrito interno, sendo denotada por E_{Larg} , con-

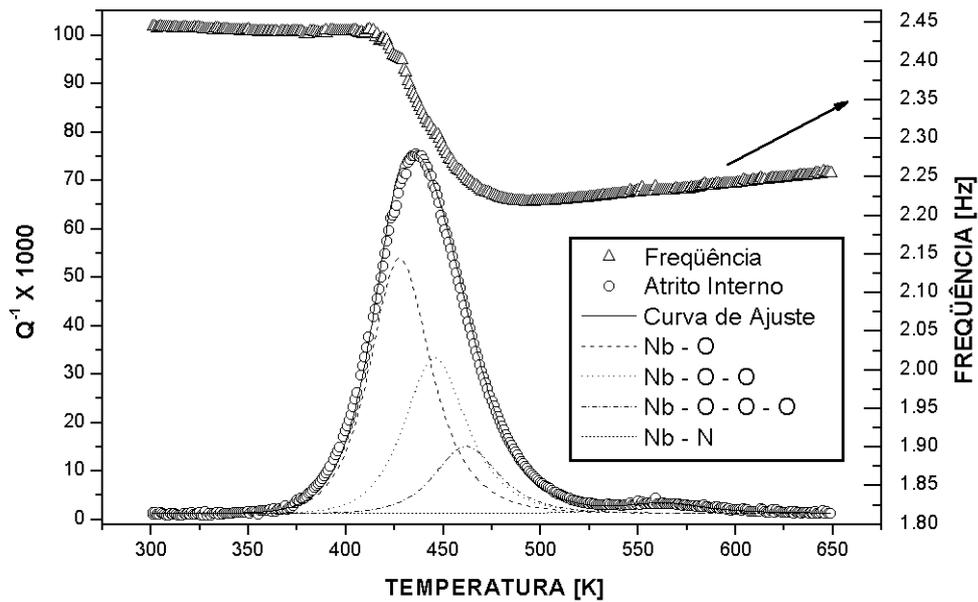


Figura 4.7: Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura, para a amostra de Nb na condição (C), apresentado a decomposição em picos de Debye.

vém ressaltar que apesar de aparecerem os resultados das decomposições para duas frequências diferentes, foram obtidos espectros de relaxação anelástica para outras quatro frequências de oscilação diferentes, em cada condição experimental da amostra de Nb.

Comparando os resultados obtidos para as condições (A) e (B) da amostra de Nb com os dados de Ahmad e Szkopiak⁶ para energia de ativação para as interações Nb-O e Nb-N com os resultados apresentados na Tabela 4.4, pode-se verificar que os dados obtidos neste trabalho estão de acordo com os resultados observados na literatura.

Haneczok e colaboradores⁵⁸ realizaram estudos em nióbio contendo diversas concentrações do soluto intersticial oxigênio obtendo a energia de ativação para a interação Nb-O dentro do intervalo de 1,13 - 1,16 eV para concentrações de oxigênio desde 0,007% at até 0,60% at.

Tabela 4.4: Parâmetros característicos de relaxação anelástica para a amostra de Nb em suas distintas condições, onde f_{amb} representa a frequência de oscilação a temperatura ambiente e a energia de ativação foi determinada pela largura à meia altura do pico de atrito interno.

Condição	f_{amb} [Hz]	Interação	$Q_{max}^{-1} \times 1000$	T_p [K]	E_{Larg} [eV]
(A)	$2,426 \pm 0,002$	Nb-O	$4,4 \pm 0,3$	433 ± 3	$1,15 \pm 0,06$
		Nb-N	$0,65 \pm 0,08$	573 ± 3	$1,54 \pm 0,08$
(A)	$6,459 \pm 0,001$	Nb-O	$3,9 \pm 0,2$	446 ± 3	$1,14 \pm 0,06$
		Nb-N	$0,75 \pm 0,05$	593 ± 3	$1,53 \pm 0,08$
(B)	$2,470 \pm 0,001$	Nb-O	$8,1 \pm 0,5$	429 ± 3	$1,15 \pm 0,06$
		Nb-N	$1,7 \pm 0,2$	572 ± 3	$1,53 \pm 0,08$
(B)	$8,272 \pm 0,005$	Nb-O	$8,1 \pm 0,5$	446 ± 3	$1,15 \pm 0,06$
		Nb-N	$1,6 \pm 0,2$	594 ± 3	$1,52 \pm 0,07$
(C)	$2,444 \pm 0,001$	Nb-O	52 ± 3	428 ± 3	$1,15 \pm 0,06$
		Nb-O-O	32 ± 2	446 ± 3	$1,21 \pm 0,06$
		Nb-O-O-O	14 ± 1	462 ± 3	$1,27 \pm 0,07$
		Nb-N	$2,1 \pm 0,4$	564 ± 3	$1,52 \pm 0,07$
(C)	$5,015 \pm 0,002$	Nb-O	52 ± 3	438 ± 3	$1,15 \pm 0,06$
		Nb-O-O	32 ± 2	456 ± 3	$1,21 \pm 0,06$
		Nb-O-O-O	$12,0 \pm 0,7$	472 ± 3	$1,27 \pm 0,07$
		Nb-N	$1,8 \pm 0,2$	582 ± 3	$1,52 \pm 0,08$
(D)	$2,562 \pm 0,001$	Nb-O	60 ± 3	426 ± 3	$1,15 \pm 0,06$
		Nb-O-O	42 ± 2	447 ± 3	$1,21 \pm 0,06$
		Nb-O-O-O	$10,6 \pm 0,6$	476 ± 3	$1,27 \pm 0,07$
		Nb-N	$4,4 \pm 0,3$	563 ± 3	$1,52 \pm 0,07$
(D)	$7,084 \pm 0,001$	Nb-O	57 ± 3	440 ± 3	$1,15 \pm 0,07$
		Nb-O-O	40 ± 2	461 ± 3	$1,21 \pm 0,06$
		Nb-O-O-O	$8,0 \pm 0,4$	490 ± 3	$1,27 \pm 0,07$
		Nb-N	$4,6 \pm 0,2$	581 ± 3	$1,52 \pm 0,07$

Weller⁵⁹ obteve as energias de ativação para os processos de relaxação anelástica Nb-O e Nb-N em amostras de Nb contendo solutos intersticiais, sendo que seus resultados estão em concordância com as energias de ativação observadas para as condições (A) e (B) da amostra de Nb.

Florêncio e colaboradores⁶⁰ obtiveram as energias de ativação para as interação Nb-O e Nb-N através da largura a meia altura dos picos de atrito interno, sendo os valores encontrados de 1,15 eV para Nb-O e 1,52 eV para Nb-N.

Segundo Weller^{19,20}, a equação (2.39) para dependência do atrito interno com a temperatura não leva em consideração a dependência explícita com a frequência de oscilação, o que leva a assimetria do pico de atrito interno verificada para altas concentrações de solutos intersticiais, deste modo a expressão dever ser corrigida como sendo

$$Q^{-1} = Q_{max}^{-1} sech \left[\frac{E}{\kappa_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) + \ln \left(\frac{f(T)}{f(T_p)} \right) \right] \quad (4.1)$$

onde $f(T)$ é a frequência de oscilação numa temperatura T e $f(T_p)$ é a frequência de oscilação na temperatura em que ocorre o pico de atrito interno.

As correções propostas por Weller^{19,20} para que fosse minimizada a assimetria dos picos de atrito interno associados a interação Nb-O, obtidos nas condições (C) e (D) da amostra de Nb, foram testadas, mas não foram observadas alterações no que se refere a redução da assimetria do pico de atrito interno associado a presença de oxigênio em Nb, como mostra os resultados do Apêndice C.

Nowick e Berry²⁶ propuseram a utilização de medidas de relaxação anelástica como meio para a determinação do tipo de ocupação preferencial dos sítios intersticiais. Assim, com base nas equações (2.50) e (2.51) apresentadas na seção 2.6, que dependem do parâmetro de rede do

material(determinado por difração de raios-X) e do tempo de relaxação(obtido pela condição de ressonância de um pico de Debye $\omega\tau = 1$) foi possível determinar os coeficientes de difusão intersticial de oxigênio e nitrogênio em Nb, para as distintas condições da amostra de Nb, para ambos modelos de ocupação preferencial dos sítios intersticiais.

A ocupação intersticial de oxigênio e nitrogênio em nióbio é alvo de controvérsias na literatura. Nowick e Berry²⁶ concluíram a partir de estudos de difração de raios-X que a ocupação preferencial de oxigênio e nitrogênio em nióbio ocorre em sítios intersticiais octaédrais. Beshers⁶¹ realizou um estudo detalhado sobre as distorções causadas por solutos intersticiais com respeito a energia de deformação elástica, usando isso como critério para determinação do tipo de ocupação preferencial dos sítios intersticiais na rede CCC, concluindo que oxigênio e nitrogênio em Nb ocupam preferencialmente sítios intersticiais tetraédrais.

A Figura 4.8 apresenta os coeficientes de difusão intersticial de oxigênio em Nb, para os modelos de ocupação preferencial octaedral e tetraedral, para todas as condições experimentais da amostra de Nb, comparadas com uma curva de difusão de oxigênio em Nb obtida por Fromm²². Pode-se observar que para baixas concentrações de oxigênio em Nb (condições (A) e (B)) os dados que apresentam um melhor ajuste com a curva da literatura são os de difusão preferencial em sítios octaédrais, já para as condições (C) e (D) onde é elevada a concentração de oxigênio na amostra de Nb, nenhum dos dois modelos de ocupação preferencial concordam com a curva de referência. A curva utilizada como referência para a difusão de oxigênio em Nb é a $D = 8 \times 10^{-2} \exp[-116320/RT]$ que é válida para o intervalo de temperaturas de 403K a 1073K.

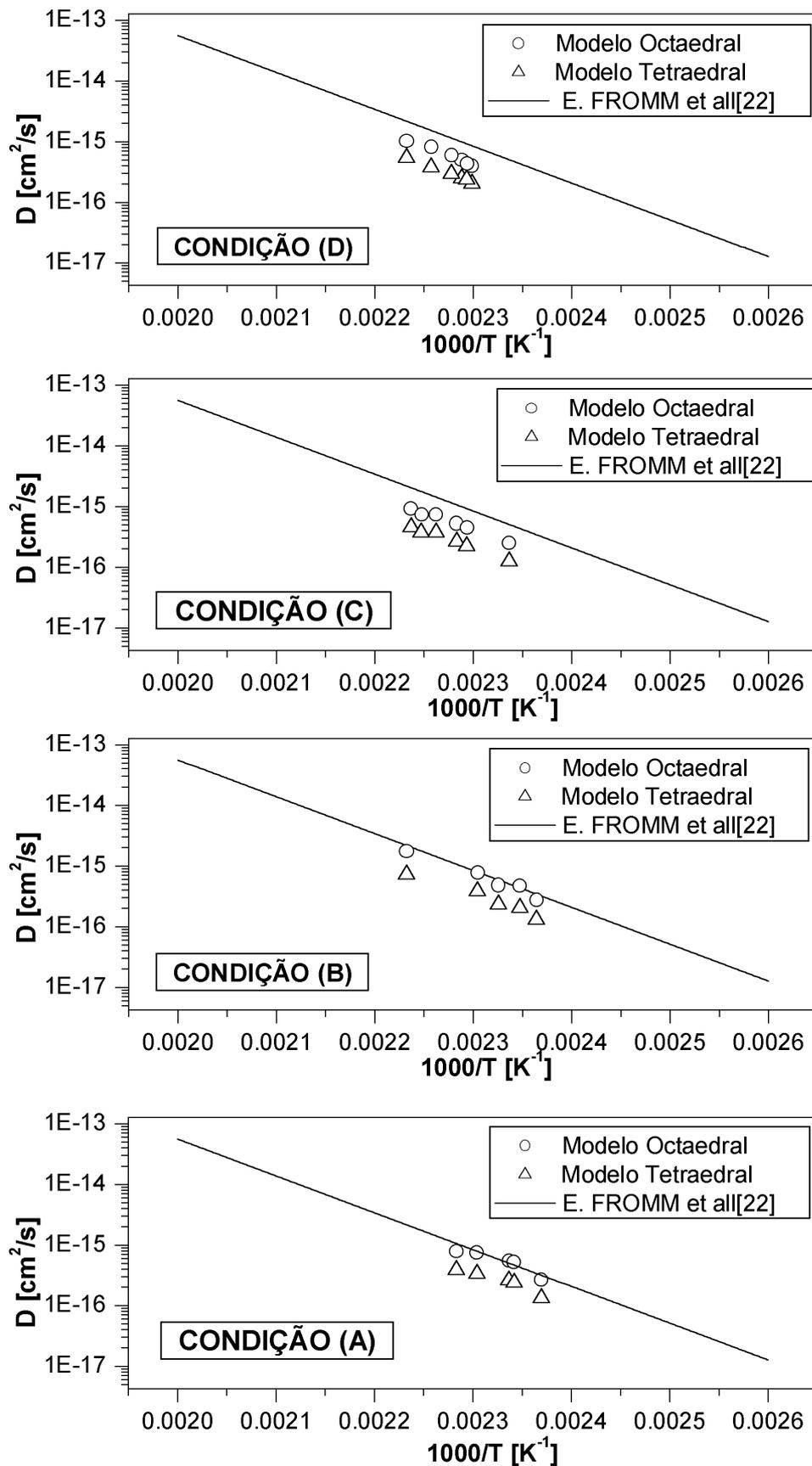


Figura 4.8: Coeficientes de difusão intersticial para oxigênio em Nb como função do inverso da temperatura, para as distintas condições experimentais da amostra de Nb.

Os desvios de ambos modelos de ocupação preferencial dos sítios intersticiais para altas concentrações do soluto oxigênio em Nb está relacionado com uma possível dupla ocupação dos sítios intersticiais octaédrais e tetraédrais da rede CCC do nióbio. Sob este ponto de vista, apesar da correção proposta por Weller e colaboradores^{19,20} para redução da assimetria do pico de atrito interno não ter sido significativa, a hipótese de dupla ocupação proposta por Weller baseada nas idéias de Kê⁴⁰ é coerente, explicando a origem da assimetria e do deslocamento da temperatura de pico para altas concentração, porém, não suficientes como justificativa para a existência de um único processo de relaxação anelástica. Estes fatos confirmam os resultados de Povoletto e Lambri⁴¹, que ainda não existe um modelo físico claro que explique tais fenômenos.

A Figura 4.9 apresenta os coeficientes de difusão intersticial de nitrogênio em Nb, para os modelos de ocupação preferencial octaédral e tetraédral, para todas as condições experimentais da amostra de Nb, comparadas com uma curva de difusão de oxigênio em Nb⁵⁵. Pode-se observar que em todas as condições experimentais os dados que apresentam um melhor ajuste com a curva da literatura são os de difusão preferencial em sítios octaédrais, o que indica a ocupação preferencial dos sítios octaédrais do soluto intersticial nitrogênio em Nb. A curva utilizada como referência para a difusão de nitrogênio em Nb é a $D = 2,6 \times 10^{-2} \exp[-152300/RT]$ que é válida para o intervalo de temperaturas de 543K a 2073K.

Os resultados obtidos para os coeficientes de difusão intersticial de oxigênio e nitrogênio em nióbio para baixas concentrações dos solutos intersticiais indicam que a ocupação preferencial dos sítios intersticiais por estes solutos é do tipo octaédral, o que concorda com os resultados observados por Nowick e Berry²⁶, apesar destes sítios apresentarem um tamanho relativo menor que os do tipo tetraédrais.

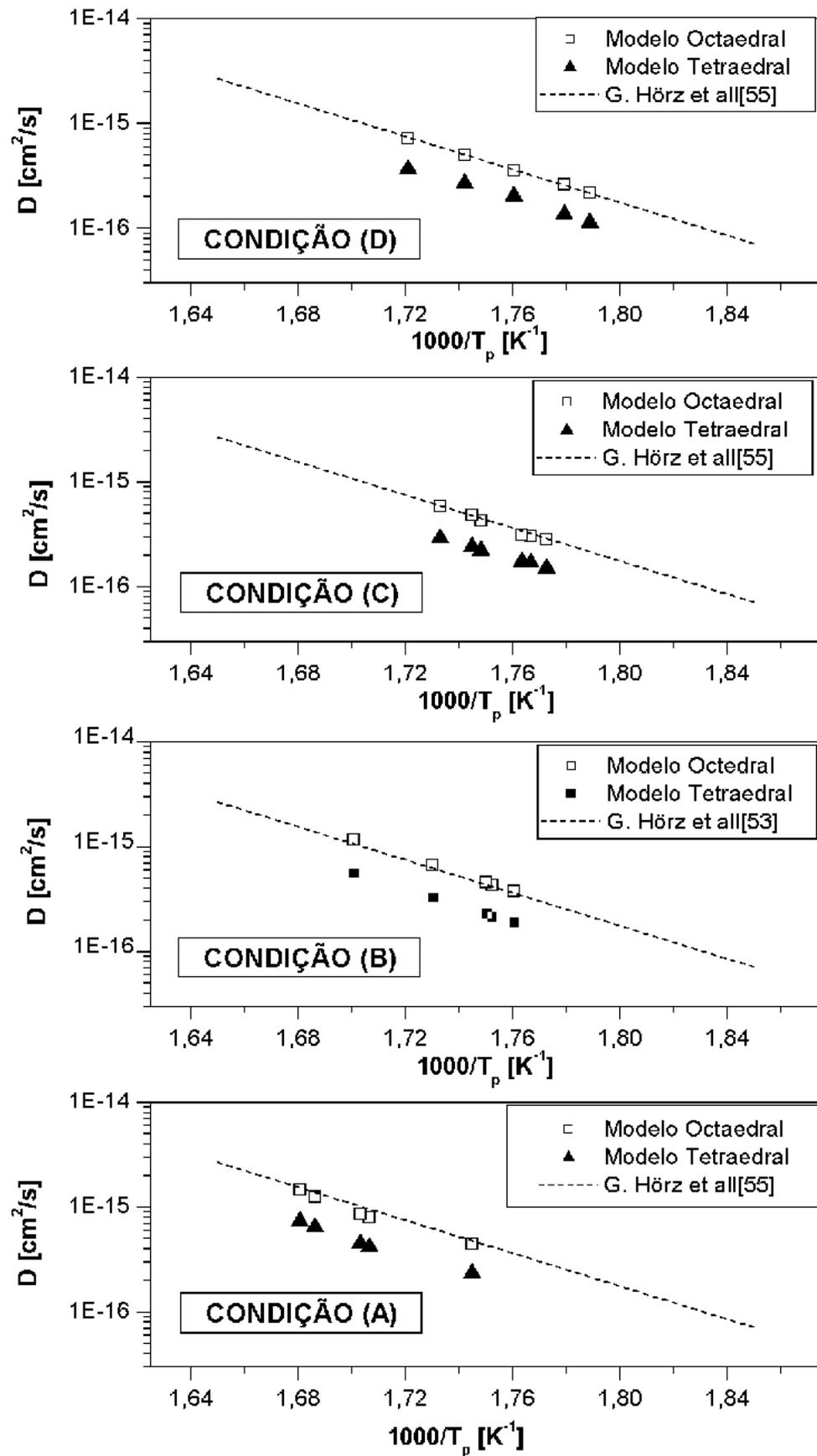


Figura 4.9: Coeficientes de difusão intersticial para nitrogênio em Nb como função do inverso da temperatura, para as distintas condições experimentais da amostra de Nb.

A Figura 4.10 apresenta os espectros de relaxação anelástica para a amostra de Nb-1%Zr em suas diferentes condições experimentais, obtidos para a frequência de oscilação a temperatura ambiente de aproximadamente 2,4Hz. Foram obtidos outros espectros de relaxação anelástica para as frequências de oscilação de 3Hz e 4Hz para as condições (A), (B) e (C), e para as frequências de oscilação de 3Hz, 4Hz, 5Hz, 6Hz e 7,8Hz para a condição (D) da amostra de Nb-1%Zr. A presença de picos no espectro de atrito interno da amostra Nb-1%Zr somente foi observada após a realização da segunda dopagem com oxigênio (condição (D)).

O espectro de atrito interno como função da temperatura para a condição (A) da amostra Nb-1%Zr não apresentou nenhum processo de relaxação anelástica, mas foi observado um aumento na linha de base para altas temperaturas, sendo este fato associado de maneira análoga ao da amostra de Nb na condição (A) a presença de tensões internas na amostra Nb-1%Zr proveniente de sua produção e finalização.

Nas condições (B) e (C) da amostra de Nb-1%Zr também não foram observados picos nos espectros de atrito interno em função da temperatura, mas o comportamento de aumento do atrito interno para em altas temperaturas foi minimizado, o comprovando que o tratamento térmico realizado na condição (B) foi eficiente na redução do nível de deformação plástica presente na amostra.

A amostra Nb-1%Zr foi submetida a outras medidas de atrito interno em função da temperatura com diferentes frequências de oscilação (3Hz e 4Hz) do sistema para as condições (A), (B) e (C), mas não foram observados picos de relaxação mecânica.

A ausência de picos no espectro de atrito interno da amostra de Nb-1%Zr nas condições (A) e (B) pode ser justificada pela baixa concentração de oxigênio e nitrogênio presente na amostra conforme mostra a Tabela 4.1.

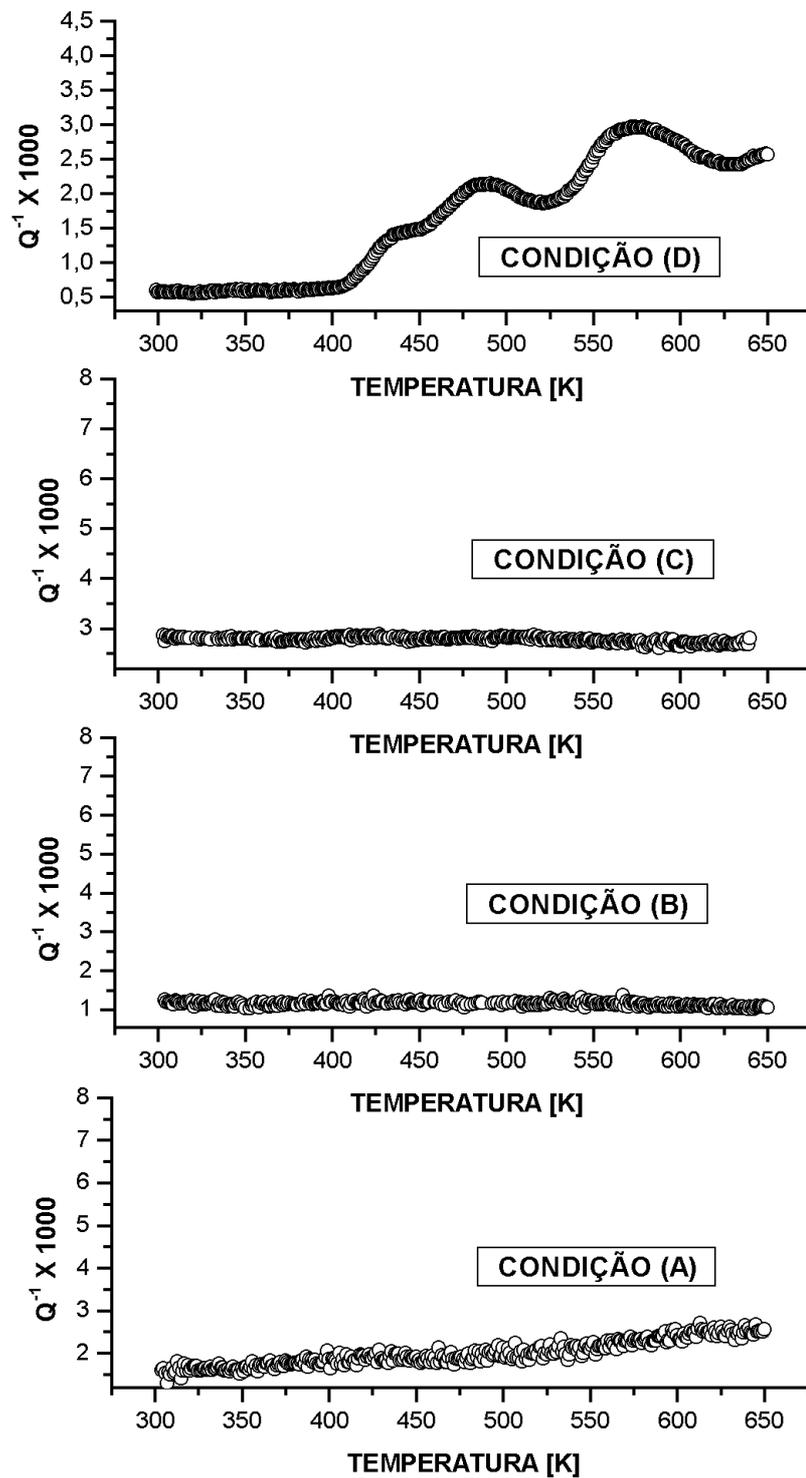


Figura 4.10: Espectros de relaxação anelástica como função da temperatura para a amostra Nb-1%Zr, para a frequência de oscilação de aproximadamente 2,4Hz, para as distintas condições experimentais.

De acordo com Bunn e colaboradores⁷ esta concentração de solutos não é suficiente para que ocorra a saturação das ligações de oxigênio e nitrogênio com zircônio não existindo solutos intersticiais em solução sólida na amostra de Nb-1%Zr. Tal resultado comprova que a presença do elemento substitucional zircônio modifica os espectros de relaxação anelástica devido a interação entre o zircônio e os intersticiais oxigênio e nitrogênio, afetando a distribuição aleatória destes átomos em solução sólida, removendo completamente os picos de relaxação Snoek. Este resultado já havia sido observado por Florêncio e colaboradores⁴⁸ em amostras de Nb-1%Zr deste mesmo lote.

Para a condição (C) da amostra de Nb-1%Zr, mesmo com o grande aumento na concentração do elemento oxigênio após a realização da primeira dopagem com oxigênio, o elemento substitucional zircônio continua afetando a distribuição aleatória dos elementos oxigênio e nitrogênio em solução sólida, mostrando que não ocorreu a saturação das ligações entre o elemento substitucional Zr e os solutos oxigênio e nitrogênio presente para a liga Nb-1%Zr.

Apesar do solutos substitucional zircônio possuir uma maior afinidade química com átomos de oxigênio do que nitrogênio, em nenhuma das condições (A), (B) e (C) foram observados picos devido a presença de nitrogênio em solução sólida na amostra de Nb-1%Zr, mostrando que o zircônio atua aprisionando também os átomos de nitrogênio.

Para a condição (D) da amostra Nb-1%Zr foram observados a presença de picos associados as interações entre matriz metálica e solutos intersticiais (Nb-O e Nb-N) e entre solutos substitucionais e intersticiais (Zr-O) no espectro de atrito interno como função da temperatura. O comportamento crescente da linha de base da curva de atrito interno para a condição (D) da amostra de Nb-1%Zr com o aumento da temperatura é associado a deformação da rede cristalina do material devido a presença de novas fases.

A Figura 4.11 apresenta um espectro experimental de relaxação anelástica para a amostra

de Nb-1%Zr na condição (D), onde a linha de base da curva de atrito interno foi subtraída, apresentando a decomposição em picos elementares de Debye, associado as interações Nb-O para a temperatura de 450K e Zr-O em 508K e Nb-N em 594K.

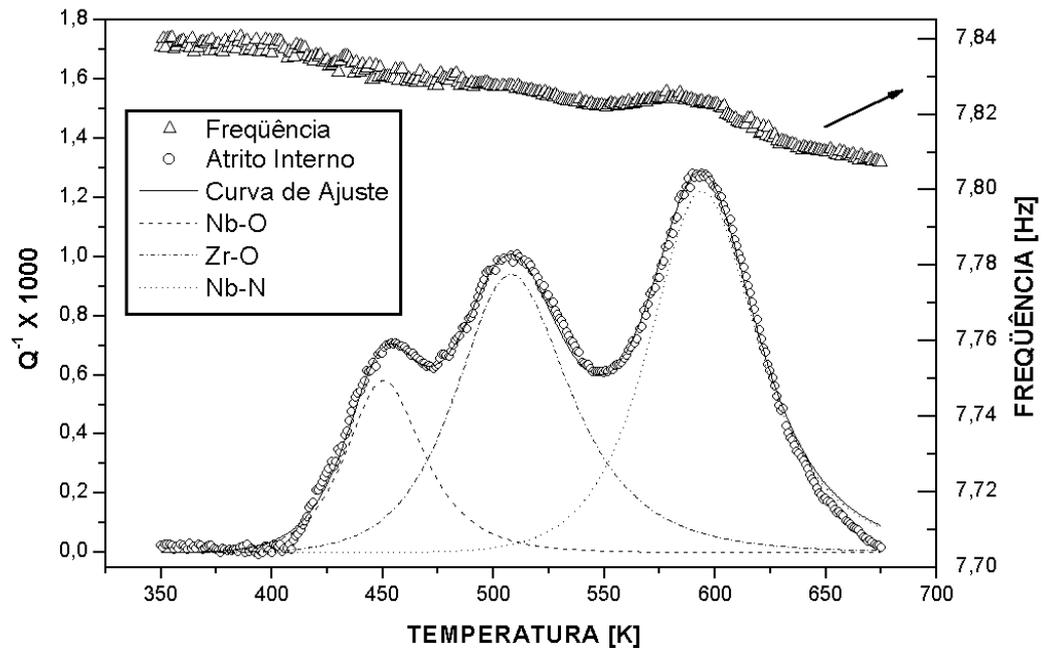


Figura 4.11: Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura, para a amostra de Nb-1%Zr na condição (D), apresentado a decomposição em picos de Debye.

A Figura 4.12 apresenta o deslocamento termicamente ativados dos processos de relaxação anelástica Nb-O, Zr-O e Nb-N observados para a liga Nb-1%Zr em sua condição (D), onde observa-se que os picos de atrito interno deslocam-se para maiores temperaturas com o aumento da frequência de oscilação do sistema.

Com base no comportamento termicamente ativado dos picos de atrito interno da amostra de Nb-1%Zr na condição (D), foi possível determinar as energias de ativação de cada um dos processos de relaxação anelástica observados para esta amostra, com mostra a Figura 4.13.

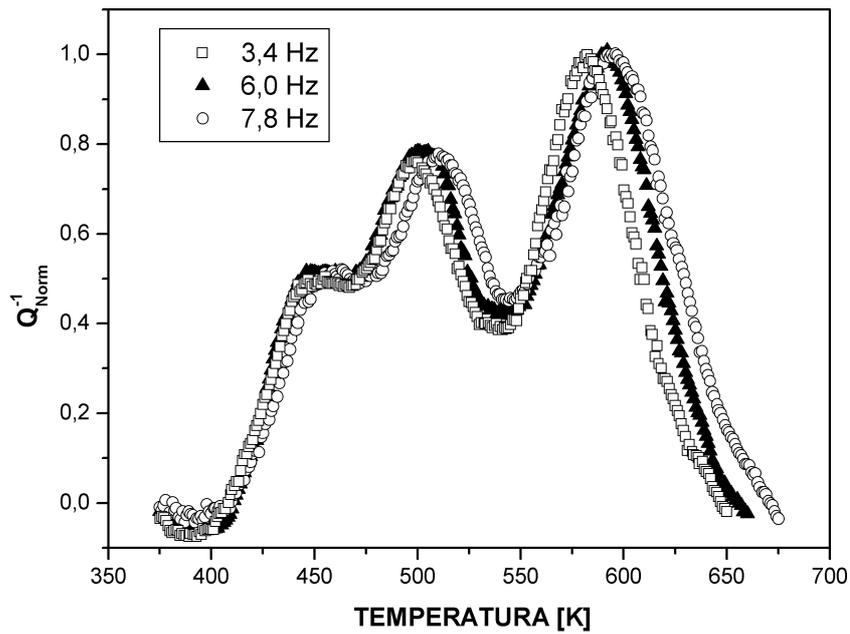


Figura 4.12: Espectros de atrito interno normalizado (Q_{Norm}^{-1}) em função da temperatura para a amostra Nb-1%Zr em sua condição (D), para distintas frequências de oscilação do sistema.

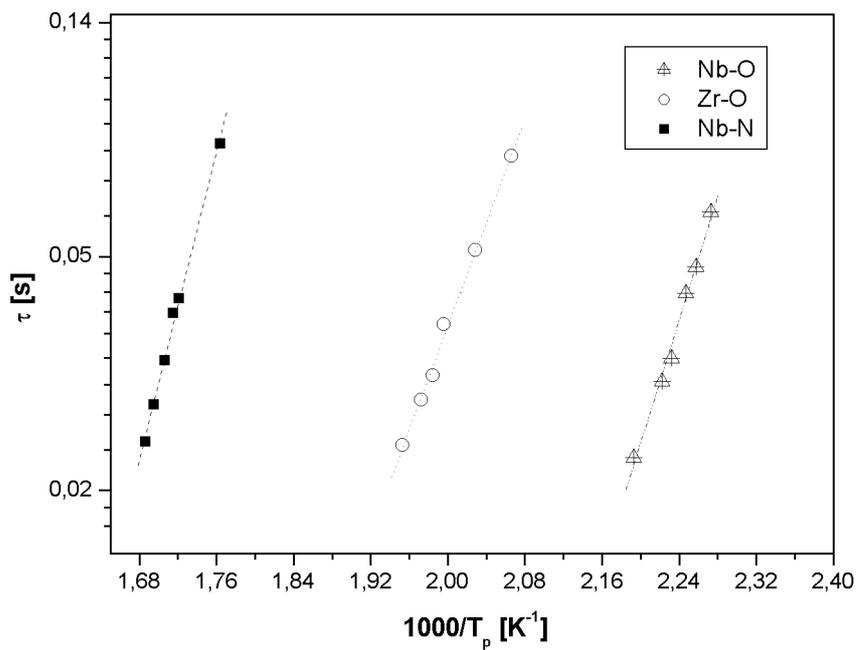


Figura 4.13: Tempo de relaxação como função do inverso da temperatura de pico para as interações Nb-O, Zr-O e Nb-N, para a amostra de Nb-1%Zr na condição (D), onde as curvas tracejadas são as regressões lineares realizadas.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos a partir do comportamento termicamente ativado dos picos de atrito interno para as energias de ativação para as interações: Nb-O, Zr-O e Nb-N.

Tabela 4.5: Energias de Ativação dos processos de relaxação anelástica Nb-O, Zr-O e Nb-N, para a amostra de Nb-1%Zr na condição (D), obtido pelo deslocamento termicamente ativado dos picos de atrito interno.

E_{Nb-O} [eV]	E_{Zr-O} [eV]	E_{Nb-N} [eV]
$1,13 \pm 0,03$	$0,95 \pm 0,01$	$1,42 \pm 0,04$

A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos através da decomposição em picos elementares de Debye para a amostra policristalina de Nb-1%Zr para a condição (D), onde a energia de ativação foi obtida a partir da largura à meia altura do pico de atrito interno, sendo denotada por E_{Larg} .

Como pode ser observado, os resultados da energia de ativação dos processos de relaxação anelástica obtidos por dois métodos distintos estão em concordância.

Bunn e colaboradores⁷ realizaram um estudo detalhado sobre o efeito do elemento substitucional zircônio em medidas de atrito interno, sendo que as energias de ativação calculadas por eles foram: 1,17eV para a interação Nb-O e 1,25eV para Zr-O.

Vedenyapin e colaboradores⁶² estudaram a influência da concentração de oxigênio na liga Nb-1%Zr para diferentes níveis de oxidação interna, através de medidas de atrito interno, onde obtiveram a energia de ativação do processo de relaxação anelástica Zr-O como sendo 1,21 eV.

Botta e colaboradores⁸ obtiveram as energias de ativação dos processos de relaxação Nb-O e Zr-O para ligas monocristalinas de Nb-Zr que continham precipitados de óxidos de zircônia através da largura a meia altura do pico, sendo que os resultados encontrados foram: Nb-O

Tabela 4.6: Parâmetros característicos de relaxação anelástica para a amostra de Nb-1%Zr na condição (D), onde f_{amb} representa a frequência de oscilação a temperatura ambiente e a energia de ativação foi determinada pela largura à meia altura do pico de atrito interno.

f_{amb} [Hz]	Interação	Q_{max}^{-1}	T_p [K]	E_{Larg} [eV]
$2,367 \pm 0,001$	Nb-O	$0,50 \pm 0,03$	439 ± 3	$1,11 \pm 0,05$
	Zr-O	$0,92 \pm 0,06$	484 ± 3	$0,98 \pm 0,05$
	Nb-N	$1,13 \pm 0,07$	567 ± 3	$1,40 \pm 0,07$
$5,004 \pm 0,001$	Nb-O	$0,6 \pm 0,1$	444 ± 3	$1,12 \pm 0,06$
	Zr-O	$1,0 \pm 0,1$	504 ± 3	$0,99 \pm 0,05$
	Nb-N	$1,2 \pm 0,1$	584 ± 3	$1,43 \pm 0,07$
$6,050 \pm 0,002$	Nb-O	$0,51 \pm 0,04$	448 ± 3	$1,13 \pm 0,06$
	Zr-O	$0,85 \pm 0,05$	502 ± 3	$0,96 \pm 0,05$
	Nb-N	$1,06 \pm 0,06$	591 ± 3	$1,39 \pm 0,07$
$7,837 \pm 0,008$	Nb-O	$0,58 \pm 0,04$	450 ± 3	$1,14 \pm 0,06$
	Zr-O	$0,92 \pm 0,06$	508 ± 3	$0,97 \pm 0,05$
	Nb-N	$1,22 \pm 0,08$	594 ± 3	$1,37 \pm 0,07$

1,13eV e Zr-O 1,36eV.

Florêncio e colaboradores⁶³ estudaram a influência de impurezas nos espectros de relaxação anelástica de ligas monocristalinas de Nb-Zr, sendo que as energias de ativação obtidas foram 1,13eV para Nb-O e 1,51eV para Zr-O.

Como se pode observar ainda não foi possível a determinação do valor da energia de ativação para o processo de relaxação anelástica Zr-O com uma relativa precisão, isso se deve as dificuldades que se tem na obtenção de condições experimentais semelhantes para ligas Nb-Zr contendo oxigênio como soluto intersticial, sendo que a reação entre a liga metálica e oxigênio é do tipo irreversível, prevalecendo o estado estacionário.

Não foram encontrados trabalhos na literatura que obtivessem a energia de ativação do processo de relaxação Nb-N para a liga Nb-1%Zr, mas Bunn e colaboradores⁷ observaram a pre-

sença de um pico no espectro de atrito interno da liga Nb-Zr, que foi associado a presença de nitrogênio intersticial interagindo com a matriz metálica da liga, observado para temperatura de aproximadamente 590K para a frequência de oscilação de 1Hz. Mosher e colaboradores⁴⁵ também observaram a presença de um pico de atrito interno para a temperatura de aproximadamente 570K para a frequência de oscilação de 1,95Hz, que foi associado a interação Nb-N na liga Nb-Zr.

Comparando os resultados obtidos para a amostra Nb-1%Zr com os dados do metal não ligado, pode-se ver que a presença do elemento substitucional zircônio afeta a distribuição aleatória dos solutos intersticiais em solução sólida, e também o elemento Zr reduz e alarga ou remove completamente os picos de atrito interno, estando os resultados observados de acordo com a literatura⁴⁴.

Conclusões

1) Espectros de relaxação anelástica para Nb e Nb-1%Zr contendo diferentes concentrações de oxigênio e nitrogênio foram obtidos como função da temperatura, para quatro diferentes condições destas amostras, onde foram identificados os processos de relaxação matriz-intersticial e substitucional-intersticial.

2) Para a amostra de Nb como recebida e após a realização de um tratamento térmico para alívio de tensões internas foram observados picos de atrito interno simétricos, que foram associados as interações matriz-intersticial Nb-O e Nb-N.

3) Para baixas concentrações dos solutos oxigênio e nitrogênio foram confirmadas a ocupação preferencial dos sítios intersticiais octaedrais em Nb.

4) Para a amostra de nióbio após a realização da primeira e segunda dopagens com oxigênio verificou-se um grande aumento na intensidade de relaxação do pico associado a interação entre nióbio e oxigênio, como resultado das dopagens realizadas. Este grande incremento na altura do pico Nb-O foi seguido por um alargamento assimétrico e pelo conseguinte deslocamento da posição do pico para regiões de mais elevadas temperaturas, sendo este fenômeno associado a presença de múltiplos processos de relaxação anelástica para a interação Nb-O.

5) Nos espectros de relaxação anelástica da amostra de Nb após a realização da segunda dopagem com oxigênio foi observado um aumento na intensidade do pico associado a presença

de nitrogênio intersticial existente na amostra, sendo este fato associado a possíveis contaminações sofrida pela amostra durante sua preparação para realização da segunda dopagem com oxigênio.

6) As correções propostas por Weller e colaboradores foram testadas para os espectros de relaxação anelástica da amostra de Nb após as realizações das dopagens com oxigênio, onde foram verificados o alargamento assimétrico e o deslocamento do pico de atrito interno associado a presença de oxigênio na amostra de Nb, mas não foi observado qualquer alteração no alargamento assimétrico destes picos de relaxação anelástica, corroborando a existência de mais que um único processo de relaxação anelástica para a interação Nb-O.

7) A origem do alargamento assimétrico e do deslocamento do pico de relaxação anelástica para a interação Nb-O, foi comprovada como sendo devido a possível dupla ocupação dos sítios intersticiais, sendo que para baixas concentrações do soluto oxigênio foi observado um melhor ajuste da curva da literatura com os dados do modelo de ocupação preferencial octaedral. Estes fatos confirmam que ainda não existe um modelo físico para a explicação de todas as características dos picos Snoek em metais CCC.

8) A ausência de picos de relaxação anelástica para a amostra de Nb-1%Zr como recebida, após a realização do tratamento térmico e após a primeira dopagem com oxigênio são justificadas pela forte atração existe entre o elemento substitucional Zr com os solutos intersticiais oxigênio e nitrogênio, aprisionando os átomos de oxigênio e nitrogênio presentes em solução sólida.

9) A existência de processos de relaxação anelástica para a liga Nb-1%Zr somente foi observada após a saturação entre todas as ligações entre o elemento substitucional Zr e os solutos oxigênio e nitrogênio.

10) Comparando os espectros de relaxação anelástica obtidos para as amostras de Nb e

Nb-1%Zr pode-se concluir que a presença do elemento substitucional Zr, mesmo em pequenas concentrações, afeta a distribuição aleatória dos solutos intersticiais oxigênio e nitrogênio em solução sólida.

Sugestão de Trabalhos Futuros

1) Estudar a influência do elemento substitucional Zr em medidas de relaxações anelásticas como função da temperatura em ligas Nb-Zr contendo diversos teores do soluto intersticial nitrogênio.

2) Realizar análises metalográficas em Nb e nas ligas Nb-Zr para distintos conteúdos de solutos intersticiais oxigênio e nitrogênio para verificar a evolução microestrutural destes materiais e a possível presença de precipitados em contornos de grãos.

3) Verificar o efeito de impurezas intersticiais oxigênio e nitrogênio em medidas de relaxações anelásticas como função da temperatura em Nb-Zr utilizando a técnica de vibração flexural, via elastômetro de decaimento livre.

4) Estudar os espectros de relaxação anelástica da liga Nb-Zr contendo diversas quantidades do elemento intersticial hidrogênio, através da técnica de vibração flexural, via elastômetro de decaimento livre.

5) Construir um novo sistema de aquisição de dados onde são possíveis os cálculos dos erros relativos para cada um dos pontos do espectro de relaxação anelástica e a obtenção automática de espectros com o resfriamento do sistema.

Apêndice A

Teoria do Dipolo Elástico

A.1 A Teoria da Relaxação de Defeitos Pontuais

A simetria de um cristal perfeito é definida por seu grupo espacial, que é definido como o conjunto de operações de simetria que transforma o arranjo atômico nele próprio. Como são de interesse somente as simetrias de rotação, a este conjunto de operações de simetria dá-se o nome de “classe do cristal” ou “grupo pontual”, onde cada grupo pontual pertence a um dos sete sistemas cristalinos²⁶.

Os cristais que apresentam defeitos pontuais perdem sua simetria translacional, e a simetria deste grupo pontual é chamada de “simetria do defeito”.

A simetria do defeito pode ser menor ou igual a do cristal perfeito. Sendo esta simetria menor que o cristal perfeito deve existir mais que uma configuração indistinguível ou “orientação” do defeito.

Se h_x é o número de operações de simetria na classe cristalina (ou seja, é a ordem do grupo pontual do cristal) e h_d o número correspondente ao grupo pontual do cristal contendo um defeito pontual, segundo Nowick e Heller⁴ pode-se verificar que o número de distintas

orientações do defeito (n_d) é dado por:

$$n_d = \frac{h_x}{h_d} \quad (\text{A.1})$$

A simetria do defeito também é pertencente aos sete sistemas cristalinos. Para o caso de defeitos pontuais, a simetria do defeito é simplesmente a simetria do sítio deste defeito.

A.1.1 O Conceito de Dipolo Elástico

A presença de um defeito pontual em um sólido cristalino produz distorções elásticas locais em sua cela unitária. Como resultado destas distorções, ocorrerá uma interação entre o defeito e uma tensão homogênea aplicada ao cristal de maneira análoga ao caso da interação de um dipolo elétrico e o campo elétrico aplicado. Assim, ao defeito que produz distorções elásticas locais é chamado de *dipolo elástico*. A maior diferença está no fato que um dipolo elétrico é caracterizado por um vetor (momento de dipolo elétrico) que determina sua interação com o campo elétrico, um dipolo elástico é caracterizado por um tensor de segunda ordem que interage com o campo de tensão.

A caracterização de um dipolo elástico está contida na seguinte equação, descrita por Nowick e Heller³, que relaciona a mudança na deformação de um cristal quando estão presentes defeitos pontuais:

$$\varepsilon_{ij}^d - \varepsilon_{ij}^0 = \sum_{p=1}^{n_d} \lambda_{ij}^{(p)} C_p \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (\text{A.2})$$

onde ε_{ij}^d e ε_{ij}^0 são respectivamente os componentes do tensor deformação de um cristal com e sem defeitos, p é o índice que denota uma das n_d possíveis orientações equivalentes do defeito,

e

$$C_p = \frac{N_p}{N_\mu} = \nu_0 N_p \quad (\text{A.3})$$

é a fração molar de defeitos na orientação p . Onde N_p e N_μ são, respectivamente o número de defeitos na orientação p e o número de moléculas por unidade de volume, e ν_0 é o volume molecular e $\lambda_{ij}^{(p)}$ é um tensor de segunda ordem que caracteriza o dipolo elástico, cujos componentes são dados por^{3,26}:

$$\lambda_{ij}^{(p)} \equiv \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial C_p} \quad (\text{A.4})$$

A quantidade $\lambda_{ij}^{(p)}$ é portanto a componente (i,j) da deformação por unidade de fração molar de todos os defeitos que possuem a mesma orientação p .

Os seis coeficientes $\lambda_{ij}^{(p)}$ podem ser considerados como uma simples generalização da noção do "fator de forma" de uma impureza num cristal cúbico, dada pela seguinte relação²⁶:

$$f = \frac{1}{a} \frac{da}{dC} \quad (\text{A.5})$$

onde a é o parâmetro de rede e C é a concentração molar de defeitos. A presente generalização está baseada no reconhecimento que um conjunto de todos os defeitos de mesma orientação irá, em geral, dar origem a uma distorção que requer todas as seis componentes da deformação para sua descrição.

Como o tensor $\lambda_{ij}^{(p)}$ representa um tensor deformação, ele dever ser simétrico, ou seja, $\lambda_{ij}^{(p)} = \lambda_{ji}^{(p)}$, podendo ser representado por um elipsóide de deformação com três eixos prin-

cipais perpendiculares entre si.

Quando expresso no sistema de coordenadas do eixo principal, o tensor $\lambda_{ij}^{(p)}$ torna-se diagonal, cuja representação é a seguinte^{3,26}:

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

A importância das quantidades λ_1 , λ_2 e λ_3 , que são chamadas de *valores principais*, é que não dependem da orientação p . Isto é devido ao fato que todas as n_d orientações são cristalograficamente equivalentes, portanto, enquanto cada elipsóide de deformação pode diferir em orientação dos outros, os três valores principais de todos serão os mesmos.

Usando uma transformação de coordenadas padrão para os tensores de segunda ordem, pode-se obter a relação entre as componentes de $\lambda_{ij}^{(p)}$, que são expressos em termos dos eixos fixos do cristais, e os valores principais λ_m , da seguinte forma^{26,64}:

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \sum_{m=1}^3 \alpha_{im}^{(p)} \alpha_{jm}^{(p)} \lambda_m \quad (\text{A.7})$$

onde os índices m variam dos valores principais (1,2,3), enquanto $\alpha_{im}^{(p)}$ são os cossenos diretores entre o eixo fixo i e o m -ésimo eixo principal para o dipolo de orientação p .

Observando a Figura (A.1), pode-se ver que não existe uma relação simples entre os eixos do cristal e o eixo dos valores principais do tensor λ , mas a simetria do defeito pode tornar esta relação mais simples. Quando o defeito possui simetria, o elipsóide de deformação deve refletir a simetria do defeito que representa. Esta exigência restringe a orientação do eixo principal ao longo o eixo de simetria do defeito e também, em alguns casos, diminui os número

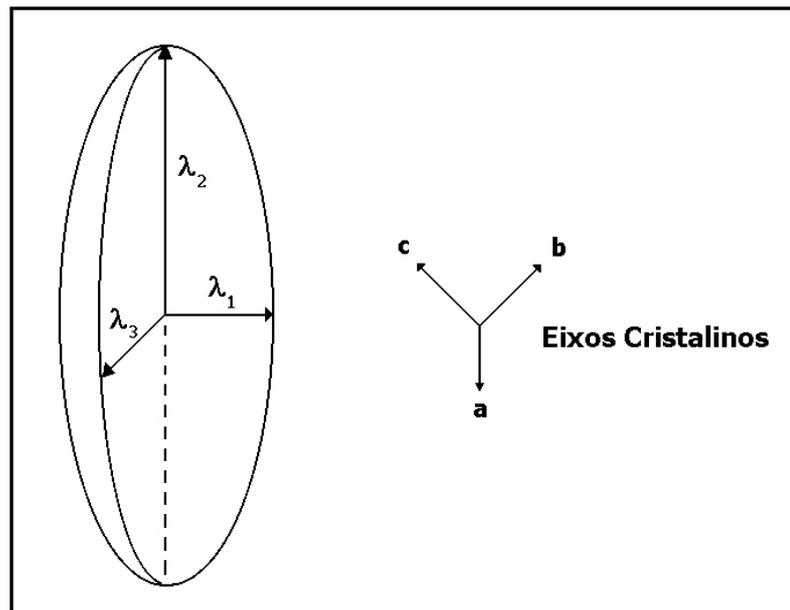


Figura A.1: Elipsóide de deformação de um tensor λ para uma orientação particular do defeito no cristal, adaptada de²⁶.

de valores principais independentes de três para um ou dois.

Para o caso de um defeito pontual que possui simetria cúbica, todos dos valores principais do tensor λ são iguais e o elipsóide de deformação é uma esfera. Para o caso de um defeito com simetria tetragonal, trigonal ou hexagonal, dois valores principais do tensor λ são iguais, enquanto o terceiro está no eixo de maior simetria, assim, o elipsóide de deformação é um elipsóide de revolução. A Tabela A.1 apresenta o efeito da simetria do defeito nos valores principais de λ . Quando dois defeitos possuem diferentes orientações mas tem o mesmo

Tabela A.1: Efeito da simetria do defeito nos valores principais do tensor λ ²⁶.

Simetria do Defeito	Valores Principais
Cúbico	$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$
Tetragonal, Hexagonal e Trigonal	$\lambda_1 \neq \lambda_2 = \lambda_3$ ou $\lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3$
Ortorrômico, Monoclínico e Triclínico	$\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$

tensor λ , estes defeitos são indistinguíveis com relação ao comportamento de interação com um campo de tensão.

Admitindo que cada defeito possua n_d orientações equivalentes dentro da rede cristalina e seja n_t o número de tensores λ independentes ($n_t \leq n_d$). Para $n_t = 1$, todos os defeitos “sentem” o campo de tensão da mesma maneira. Se $n_t > 1$, o campo de tensão irá interagir de maneira diferente com os defeitos que possuem tensores λ distintos, de forma que um torna-se energeticamente favorecido em relação aos outros, dando origem a uma redistribuição dos defeitos e por consequência a anelasticidade.

O principal critério para a ocorrência do comportamento anelástico devido a defeitos pontuais é que $n_t > 1$.

A Tabela (A.2) apresenta a quantidade de tensores distintos para o caso de uma rede cristalina que pertence ao sistema cúbico contendo defeitos pontuais de diferentes simetrias. Um fato

Tabela A.2: Número de tensores independentes n_t para as distintas simetria de defeito do sistema cúbico²⁶.

Simetria do Defeito	Número de Tensores Independentes (n_t)
Tetragonal	3
Trigonal	4
Ortorrômbica	6
Monoclínica	12
Triclínica	24

importante é que o fenômeno de relaxação anelástica somente pode ocorrer quando a simetria do defeito é menor ou igual a simetria do cristal.

A deformação local produzida pelo defeito pontual gera uma mudança no parâmetro de rede do material, sendo este função da concentração destes defeitos³. A alteração no parâmetro de rede pode ser analisada em termos dos valores principais do tensor dipolo elástico, conforme mostra²⁶.

$$\frac{1}{C_0} \frac{\Delta V}{V} = tr[\lambda] \quad (\text{A.8})$$

onde C_0 é a concentração total de defeitos e $\Delta V/V$ é a variação no volume devido a presença de defeitos.

Para cristais cúbicos, de parâmetro de rede a , a equação (A.8) pode ser reescrita como:

$$\frac{1}{C_0} \frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} tr[\lambda] \quad (\text{A.9})$$

O membro esquerdo da equação (A.9) é conhecido como “fator tamanho” associado com a presença de defeitos.

A.1.2 Termodinâmica de Relaxação de Dipolos Elásticos

Sendo a concentração total de defeitos C_0 , e assumindo a validade de condição de conservação, tem-se:

$$\sum_{p=1}^{n_t} C_p = C_0 = \text{constante} \quad (\text{A.10})$$

A quantidade C_p é agora a fração molar de defeitos que possuem um tensor λ na orientação p .

A equação (A.10) implica que a concentração total de dipolos elásticos não deve mudar mas somente que dipolos de uma orientação podem entrar numa outra orientação.

Sendo as orientações dos dipolos elásticos cristalograficamente equivalentes, segue que sob condições de equilíbrio a tensão nula ($\sigma = 0$), a fração molar de defeitos se torna $C_p = C_0/n_t$

para todo p .

Supondo que sólido seja submetido a uma tensão uniaxial homogênea, denominada σ , a respectiva deformação sofrida é ε , como também a componente do tensor é $\lambda^{(p)}$. Com base nestas considerações e utilizando a definição da equação (A.2), chega-se em²⁶:

$$\varepsilon = J_U \sigma + \sum_{p=1}^{n_t} \lambda^{(p)} \left[C_p - \frac{C_0}{n_t} \right] \quad (\text{A.11})$$

onde J_U é a “compliance” não-relaxada para o cristal orientado paralelamente a aplicação da tensão. As variáveis $C_p - (C_0/n_t)$ são variáveis internas ξ_p , cujo somatório na equação (A.11) representa a deformação anelástica.

Utilizando a função de Gibbs por unidade de volume g em sua forma diferencial:

$$dg = -\varepsilon d\sigma - s dT - \sum_p A_p dC_p \quad (\text{A.12})$$

onde s é a entropia por unidade de volume, e a quantidade $A_p = -\partial g / \partial C_p$ são conhecidas como “afinidades”.

Definindo um “nível de energia livre” γ_p , associado com o dipolo elástico p pela seguinte relação:

$$\gamma_p \equiv \frac{\partial g'}{\partial N_p} = v_0 \frac{\partial g'}{\partial C_p} \quad (\text{A.13})$$

onde N_p é a concentração de dipolos na orientação p , conforme mostra a equação (A.3) e g' é a energia de Gibbs por unidade de volume menos uma contribuição de entropia configuracional.

Assim pode-se dizer que a quantidade γ_p é a energia livre associada a um único dipolo elástico na orientação específica p .

Sendo dg uma diferencial exata, chega-se em:

$$\frac{\partial A_p}{\partial \sigma} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial C_p} = \lambda^{(p)} \quad (\text{A.14})$$

Manipulando as equações (A.12), (A.13) e (A.11), encontra-se a seguinte expressão:

$$\frac{\partial \gamma_p}{\partial \sigma} = -v_0 \lambda^{(p)} \quad (\text{A.15})$$

A equação (A.15) é uma importante relação de reciprocidade termodinâmica, e implica que a aplicação de uma tensão externa ao cristal acarretará numa mudança no nível de energia livre do dipolo elástico p se e somente se a presença de tais dipolos derem origem a uma deformação conjugada, ou seja, $\lambda_{(p)} \neq 0$.

Integrando a equação (A.15) para pequenos valores de tensão, obtêm-se:

$$\gamma_p = -v_0 \lambda^{(p)} \sigma \quad (\text{A.16})$$

Na realização desta integração deveria ser levado em consideração termos de várias diferenças entre concentrações $C_p - (C_0/n_t)$ como também uma constante arbitrária. A omissão destes termos em C_p implica que os níveis de energia livre dependem somente da tensão e não da concentração, já a omissão da constante de integração é uma somente uma escolha de zero de energia, pois é de interesse que $\gamma_p = 0$ para tensão nula.

A Figura A.2 adaptada de²⁶, é uma ilustração esquemática da separação entre os níveis de

energia livre devido a aplicação de tensão ao cristal. As linhas tracejadas representam os níveis de energia antes da aplicação da tensão e as linhas cheias representam os níveis após a aplicação da tensão no cristal. O cálculo do do valor de equilíbrio da concentração dos dipolos elásticos

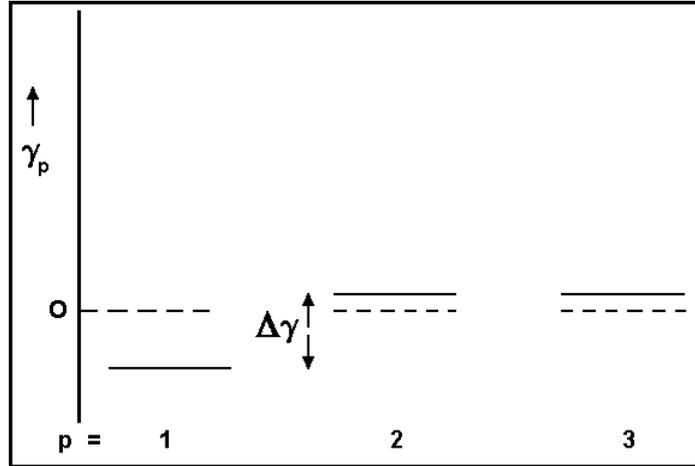


Figura A.2: Esquema da separação dos níveis de níveis de energia livre devido a aplicação de tensão, para um conjunto de três dipolos elásticos equivalentes, adaptada de²⁶.

\bar{C}_p para uma dada tensão e temperatura só é possível de ser realizado a partir da estatística clássica de Maxwell-Boltzmann, onde um conjunto de ocupação de dipolos na orientação p são proporcionais a $\exp(-\gamma_p/\kappa_B T)$. Em outras palavras, às vezes os níveis de energia livre mostrados na Figura A.2 são separados pela aplicação de uma tensão externa no cristal, sendo repopulados de acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Assim, têm-se a seguinte relação²⁶:

$$\frac{\bar{C}_p}{C_0} = \frac{\exp\left[-\frac{\gamma_p}{\kappa_B T}\right]}{\sum_{q=1} \exp\left[-\frac{\gamma_q}{\kappa_B T}\right]} \quad (\text{A.17})$$

Supondo que os níveis de energia livre são pouco separados em relação a $\kappa_B T$, ou seja, $\gamma_p/\kappa_B T \ll 1$, pode-se realizar a expansão dos exponenciais até termos de primeira ordem, para tensões suficientemente pequenas, que fornece:

$$\bar{C}_p \approx \frac{C_0}{n_t} \left[1 - \frac{\gamma_p}{\kappa_B T} + \sum_{q=1}^{n_t} \frac{\gamma_q}{\kappa_B T} \right] \quad (\text{A.18})$$

Utilizando a equação (A.16) para γ_p e γ_q e substituindo este resultado na equação (A.18), obtêm-se:

$$\bar{C}_p - \frac{C_0}{n_t} \approx \frac{C_0 v_0 \sigma}{n_t \kappa_B T} \left[\lambda^{(p)} + \frac{1}{n_t} \sum_{q=1}^{n_t} \lambda^{(q)} \right] \quad (\text{A.19})$$

A equação (A.19) mostra que o desvio da concentração de equilíbrio de defeitos com relação ao valor aleatório C_0/n_t é proporcional a tensão externa aplicada e a concentração total de defeitos. A redistribuição de dipolos para um novo conjunto de valores de equilíbrio devido a aplicação de tensão é denominada *migração induzida por tensão*.

Substituindo o resultado da equação (A.19) na componente anelástica da equação (A.11), obtêm-se a dependência da relaxação da compliance (δJ) como função da concentração total de defeitos, da temperatura e dos valores principais do tensor dipolo elástico (λ). Então:

$$\delta J = \frac{\bar{\varepsilon}^{an}}{\sigma} = \frac{C_0 v_0}{n_t \kappa_B T} \left[\sum_p (\lambda^{(p)})^2 - \frac{1}{n_t} \left(\sum_p \lambda^{(p)} \right)^2 \right] \quad (\text{A.20})$$

Para o caso de interesse deste trabalho, quando o cristal pertence ao sistema cúbico e possui defeitos de simetria tetragonal, como o caso do nióbio e ligas de nióbio-zircônio, contendo oxigênio e nitrogênio como solutos intersticiais, a equação (A.20) assume a seguinte forma, quando o cristal estiver submetido a uma tensão na direção [100], representando um valor máximo:

$$\delta J_{[100]} = \frac{2}{9} \left(\frac{C_0 v_0}{\kappa_B T} \right) [\lambda_1 - \lambda_2]^2 \quad (\text{A.21})$$

Já para o caso quando o cristal estiver sendo submetido a uma tensão externa na direção [111], a expressão torna-se:

$$\delta J_{[111]} = 0 \quad (\text{A.22})$$

A.1.3 Cinética de relaxação de defeitos pontuais

Os dipolos elásticos de simetria tetragonal nos cristais cúbicos dão origem ao fenômeno de relaxação anelástica somente para o módulo de cisalhamento $S_1 - S_2$, que corresponde a uma tensão externa uniaxial na direção [100], como mostra as relações (A.21) e (A.22).

Como a tensão aplicada ao cristal separa os níveis de energia livre do defeito tal qual o dipolo para qual $p=1$ (ou seja, eixo tetragonal paralelo a direção [100]) está separado do outros dois ($p=2$ e 3) por uma quantidade $\Delta\gamma$.

A equação cinética que descreve a taxa de mudança do número de dipolos elásticos por unidade de volume N_1 na orientação $p=1$ e dada por:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1(\nu_{12} + \nu_{13}) + N_2\nu_{21} + N_3\nu_{31} \quad (\text{A.23})$$

onde ν_{pq} é a probabilidade por segundo para a orientação de um dipolo elástico de p para q . De maneira similar obtêm-se as mesmas relações para dN_2/dt e dN_3/dt . Na ausência de tensão externa, a distribuição é aleatória e todas as frequências de reorientações são iguais. Assim:

$$\nu_{12} = \nu_{21} = \nu_{13} = \nu_{31} = \nu_{23} = \nu_{32} = \nu \quad (\text{A.24})$$

A condição acima descrita, é devido a duas condições: a primeira consiste em que no estado de tensão igual a zero não ocorre a separação entre os níveis de energia livre, a segunda é devido ao tipo de simetria tetragonal que exhibe o defeito de interesse, de forma que todas as reorientações(1-2, 2-3 e 1-3) são cristalograficamente equivalentes.

A quantidade ν pode ser expressa em termos da teoria de taxa de processos, descrita por Nowick²⁶, através de uma expressão tipo Arrhenius:

$$\nu = \nu_0 \exp \left[-\frac{\Delta\gamma^*}{\kappa_B T} \right] \quad (\text{A.25})$$

onde $\Delta\gamma^*$ é a energia livre de ativação.

Na presença de uma tensão externa aplicada, conforme mostra a Figura A.3, têm-se a seguinte expressão:

$$\nu_{12} = \nu_0 \exp \left[-\frac{(\Delta\gamma^* + \frac{1}{2}\Delta\gamma)}{\kappa_B T} \right] \quad (\text{A.26})$$

Expandindo a expressão (A.26) quando $\Delta\gamma/2\kappa_B T \ll 1$, obtêm-se:

$$\nu_{12} \approx \nu \left[1 - \frac{\Delta\gamma}{2\kappa_B T} \right] \quad (\text{A.27})$$

De modo semelhante, encontra-se:

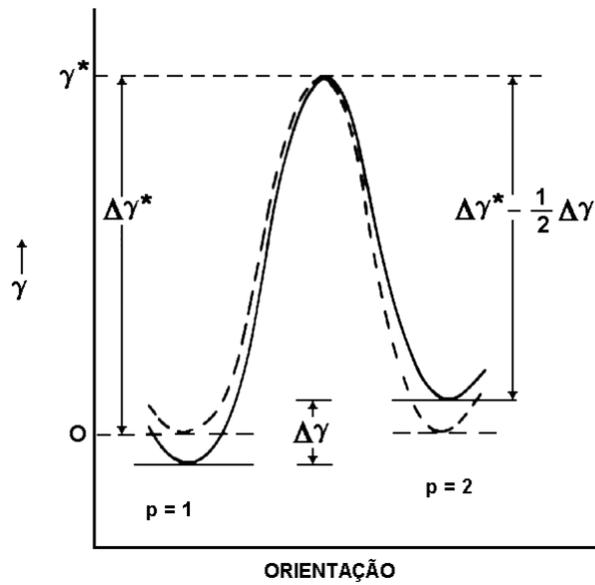


Figura A.3: Ilustração da barreira de ativação antes (linhas tracejadas) e após (linha sólida) a separação dos níveis de energia livre pela aplicação de tensão, adaptada de²⁶.

$$\nu_{21} \approx \nu \left[1 - \frac{\Delta\gamma}{2\kappa_B T} \right] \quad (\text{A.28})$$

Substituindo as equações (A.27) e (A.28) na equação (A.23), e multiplicando pelo volume molecular para que realize a conversão de concentração por unidade de volume (N_p) para fração molar (C_p), chega-se na seguinte expressão:

$$\frac{dC_1}{dt} = -2C_1\nu \left[1 - \frac{\Delta\gamma}{2\kappa_B T} \right] + (C_2 + C_3)\nu \left[1 + \frac{\Delta\gamma}{2\kappa_B T} \right] \quad (\text{A.29})$$

Usando a condição de conservação, onde $C_2 + C_3 = C_0 - C_1$, os termos da equação (A.29) podem ser reagrupados da seguinte forma:

$$\frac{dC_1}{dt} = -3C_1\nu + C_0\nu \left[1 + \frac{2\Delta\gamma}{3\kappa_B T} \right] \quad (\text{A.30})$$

Desde que $dC_1/dt = 0$ no equilíbrio, o último termo da equação (A.30) dever ser igual a $3\nu\bar{C}_1$, assim esta equação torna-se:

$$\frac{dC_1}{dt} = -3\nu(C_1 - \bar{C}_1) \quad (\text{A.31})$$

Este equação diferencial resulta numa relação para uma simples relaxação, com taxa de relaxação(τ^{-1}) igual a:

$$\tau^{-1} = 3\nu \quad (\text{A.32})$$

A taxa de relaxação do defeito, que é também a taxa de relaxação para o comportamento anelástico, é portanto dada por 3ν , onde ν é a taxa de reorientação entre duas quaisquer orientações a tensão nula.

Apêndice B

Sistema para tratamentos térmicos e dopagens gasosas

O tratamento térmico e as dopagens gasosas realizadas neste trabalho foram feitas em um sistema de ultra-alto vácuo pertencente ao Laboratório de Relaxações Anelásticas do Departamento de Física da UNESP/Bauru.

A Figura B.1 apresenta um diagrama esquemático do sistema de tratamentos térmicos e dopagens de amostras que foi utilizado neste trabalho. A preparação do sistema para a realização dos tratamentos e dopagens é feita da seguinte forma: a amostra é colocada num aparador que está localizado na extremidade do posicionador magnético através da câmara de colocação de amostra, sendo este sistema fechado e bombeado com um sistema de bombas mecânica e turbomolecular, até que o sensor S_1 atinja uma pressão da ordem de 10^{-5} Torr, mantendo as válvulas V_1 e V_3 fechadas. Após o alcance da pressão desejada, fecha-se a válvula V_2 e abre-se as válvulas V_3 e V_4 para que seja efetuada a passagem da amostra até o centro do tubo de quartzo com auxílio do posicionador magnético, sendo este recolocado em sua posição original após o posicionamento da amostra. Com a amostra na posição para a realização do

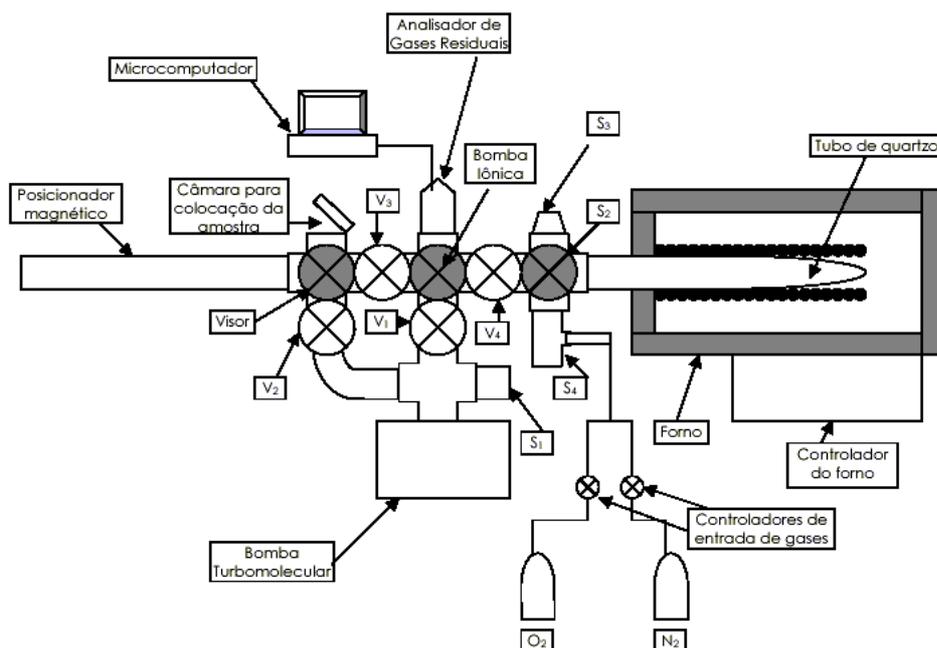


Figura B.1: Diagrama esquemático do sistema de tratamentos térmicos e dopagens de amostras⁶⁵.

tratamento desejado fecha-se a válvula V_3 e abre-se V_1 para que o interior do tubo de quartzo seja evacuado.

A partir do momento em que os sensores S_1 e S_2 acusam uma pressão da ordem de 10^{-7} Torr, a bomba iônica é ligada para que seja feito ultra-alto-vácuo no sistema, de modo que S_3 acusar uma pressão da ordem de 10^{-9} Torr. Neste ponto é acionado o analisador de gases residuais (RGA), para a realização de uma análise da atmosfera do interior do tubo de quartzo. Em seguida é levado o forno para o aquecimento, que permite que seja estabelecida a taxa de aquecimento, a temperatura máxima e o tempo de permanência nessa temperatura. Durante o processo de tratamento térmico é feita a análise de gases com o RGA, para que possa determinar qualitativamente quais elementos poderiam ter saído da amostra.

Para a realização da dopagem da amostra o procedimento é um pouco diferente, uma vez obtida a temperatura máxima a válvula V_4 é fechada e a bomba iônica e o RGA são desligados, e então é introduzido o gás, com uma pressão parcial controlada pelo sensor S_4 previamente calibrado. Decorrido o tempo de permanência na temperatura máxima o sistema é resfriado.

Apêndice C

Correção da assimetria de picos

Powers e Doyle¹⁸ propuseram a existência de interação entre pares de átomos de intersticiais oxigênio presentes em solução sólida em tântalo, para a explicação do alargamento assimétrico observado nos picos de relaxação anelástica, foi contestada por Weller e colaboradores.

Segundo Weller et al^{19,20}, o alargamento assimétrico e o deslocamento para altas temperaturas estão relacionados com mudanças do módulo elástico e com a dependência com a temperatura da intensidade de relaxação, deste modo a assimetria pode desaparecer se forem considerados corretamente a dependência com a temperatura destes dados.

Para correção do problema da assimetria dos picos de relaxação anelástica para amostras contendo elevadas concentrações de solutos intersticiais, Weller e colaboradores propuseram a seguinte correção para o atrito interno:

$$Q^{-1} = Q_{max}^{-1} \operatorname{sech} \left[\frac{E}{\kappa_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) + \ln \left(\frac{f(T)}{f(T_p)} \right) \right] \quad (\text{C.1})$$

onde $f(T)$ é a frequência de oscilação numa temperatura T e $f(T_p)$ é a frequência de oscilação na temperatura em que ocorre o pico de atrito interno.

Utilizando a correção proposta nos espectros de atrito interno como função da temperatura para as condições da amostra de Nb onde foram observados alargamento assimétricos seguidos pelo deslocamento da temperatura de pico, obtivemos o seguinte resultado:

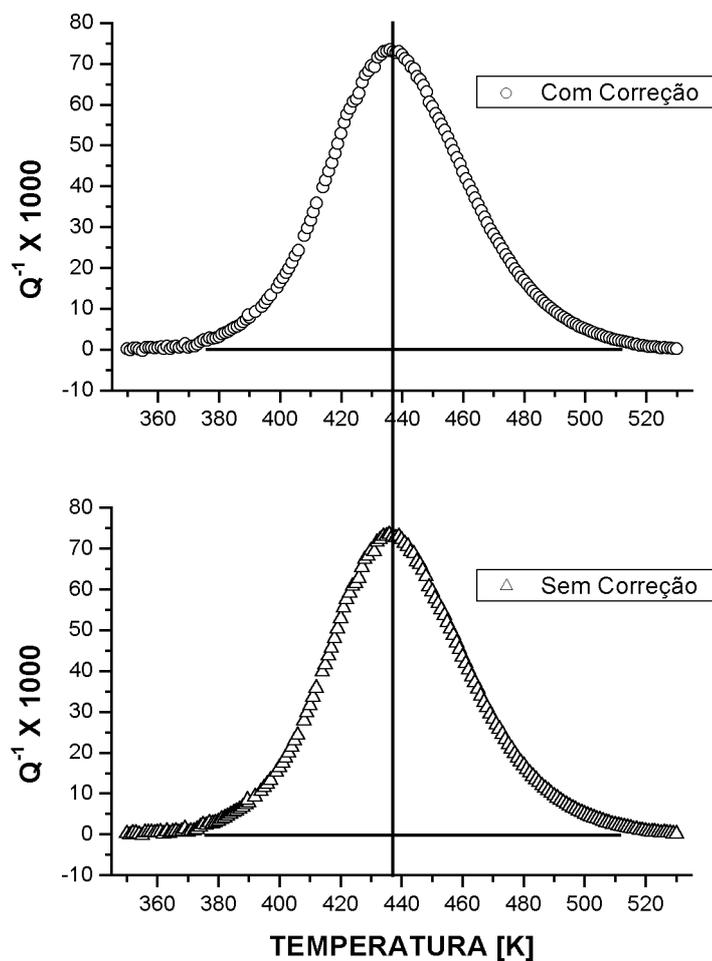


Figura C.1: Comparação entre espectros de atrito interno para a amostra de Nb na condição (C), com e sem a correção proposta por Weller.

Como se pode observar na Figura C.1 a realização da correção proposta por Weller e colaboradores não apresentou qualquer efeito na redução da assimetria observada para o pico de atrito interno associado a presença de oxigênio em Nb.

Apêndice D

Alterações no Sistema de Aquisição de Dados do Pêndulo de Torção

No período de 08/2003 até 01/2004 foi realizada a substituição do sistema de aquisição de dados do pêndulo de torção invertido tipo-Kê, pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física DF-UFSCar, por um sistema automático de aquisição de dados.

No sistema antigo para a aquisição de dados um feixe de laser era refletido por um espelho localizado na barra de inércia do pêndulo, sendo o decaimento das oscilações coletados automaticamente por dois fototransistores conectados a um microcomputador (tipo Apple) modelo Exato-CCE, através de uma interface (conversor A/D de 8 bits) desenvolvida especialmente para este fim. A interface que liga os fototransistores permitia que fossem realizadas a cada grau de temperatura medidas ora de velocidade ora de período de oscilação. Assim a cada acréscimo de um grau na temperatura, era realizado manualmente o disparo do sistema, que consistia em enviar um pulso de corrente aos eletroímãs, dando assim a torção inicial no sistema. A conexão entre a interface de aquisição de dados e o microcomputador Exato era realizada através de uma porta de jogos(joystick) existente no equipamento.

O software que era utilizado para a determinação dos dados de atrito interno e frequência de oscilação como função da temperatura havia sido desenvolvido pelo Prof. Dr. Hiroshi Tejima e colaboradores, na linguagem de programação BASIC, onde a cada ponto do espectro, tal sistema era responsável pela obtenção dos dados obtidos na forma hexadecimal e armazenamento em arquivos. Os dados assim obtidos eram salvos em disquetes de $5\frac{1}{4}$ e somente após a finalização do ensaio, através de outro software os dados obtidos eram convertidos para a forma decimal e através do cálculo do decremento logarítmico o atrito interno era determinado e a frequência era obtida pelo período médio de oscilação. Após a impressão dos resultados em forma de tabela, tais dados eram então digitados em um outro microcomputador para assim poderem ser visualizados em forma de gráfico.

A aquisição da temperatura da amostra era realizada através da comparação da leitura de um multímetro digital com uma tabela de dados de conversão da tensão obtida em temperatura, para o termopar de cobre-constantan.

A Figura D.1 é uma representação em diagrama de blocos do antigo equipamento de aquisição de dados que era utilizado no pêndulo de torção invertido tipo-Kê para obtenção dos espectros de relaxação anelástica dos materiais em análise. O novo sistema de aquisição de dados consiste basicamente num microcomputador (tipo Pentium) ligado a uma interface microcontrolada⁵¹, onde estão ligados dois fotodiodos. Também está ligada ao microcomputador uma placa GP-IB que realiza o interfaceamento do multímetro que faz a leitura da temperatura do sistema. A aquisição de dados é realizada mesma maneira que o sistema antigo, mas as diferenças estão basicamente no software que foi desenvolvido especialmente para esta finalidade, onde não mais necessidade de interação ponto a ponto com o sistema e no hardware que é muito superior ao até então utilizado. Outra vantagem é que a cada acréscimo de temperatura é possível medir através desta nova interface dados de atrito interno e um dado de frequência, todos

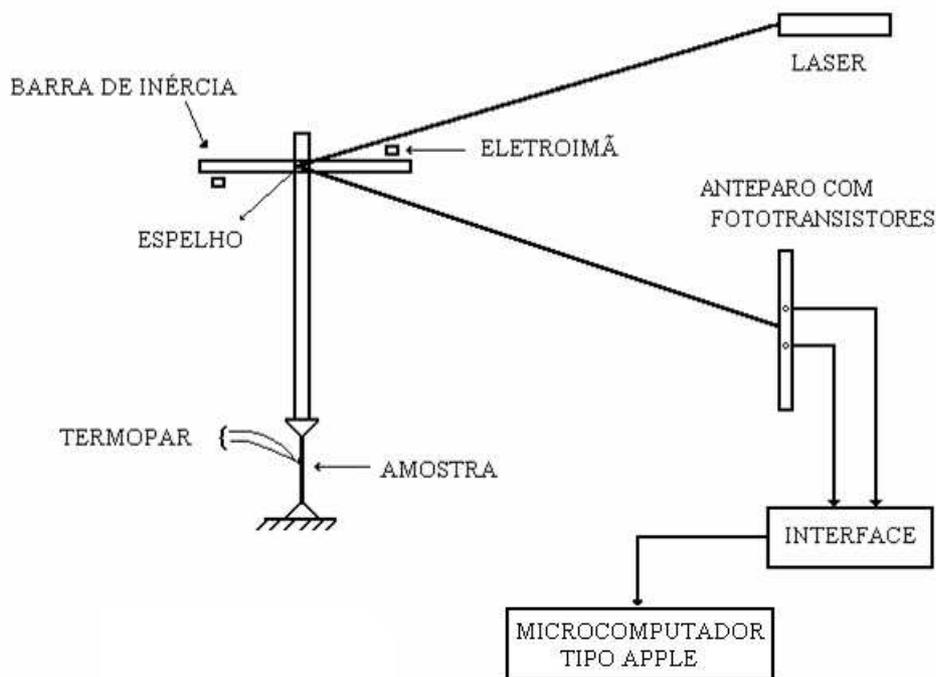


Figura D.1: Esquema do antigo sistema de aquisição de dados do pêndulo de torção invertido tipo-Kê, pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física do DF-UFSCar.

simultâneos.

Este software também possibilita a visualização em tempo real das curvas de atrito interno e frequência com função da temperatura que estão sendo obtidas, além de uma curva de aquecimento do sistema, permitindo assim um maior controle da taxa de aquecimento, que é ajustada manualmente, através da mudança na corrente elétrica que percorre a resistência do forno. Isso é possível devido ao interfaceamento do multímetro com o microcomputador, através da placa GB-IB.

Durante os ensaios o software de aquisição fornece arquivos no formato DAT com os dados experimentais (atrito interno ida e volta, frequência, temperatura e tempo) sendo possível plotar os respectivos gráficos de maneira mais fácil.

Dentre as vantagens deste novo sistema podemos destacar:

- Possibilidade de visualização dos resultados em tempo real, o que não era possível com o

sistema antigo;

- Maior facilidade no controle da taxa de aquecimento do sistema, uma vez que antes da implantação do sistema essa era plotada manualmente em papel milimetrado;
- Maior número de pontos experimentais, pois com este sistema duplicou-se o número de pontos que são obtidos, tanto para frequência, quanto atrito interno;
- Menor tempo de duração dos ensaios, uma vez que o controle da taxa de aquecimento é bem mais eficiente, resultando numa maior produtividade;

A Figura D.2 é um diagrama de blocos do equipamento de aquisição de dados que vem sendo utilizado atualmente no pêndulo de torção invertido tipo-Kê para obtenção dos espectros de relaxação anelástica dos materiais em análise.

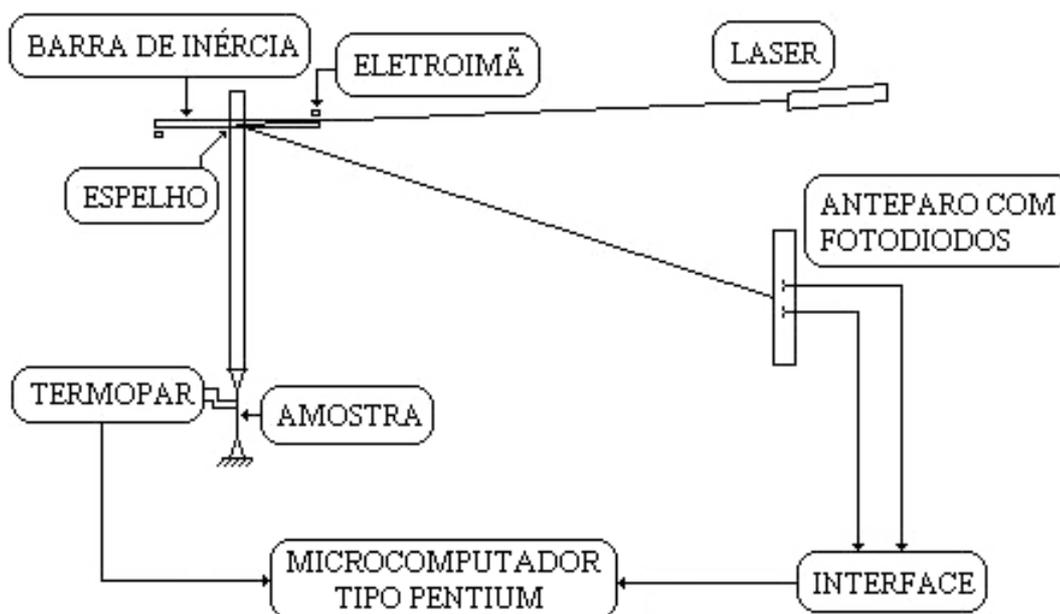


Figura D.2: Novo sistema de aquisição de dados do pêndulo de torção invertido tipo-Kê, pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física do DF-UFSCar.

Referências Bibliográficas

1. FAST, J. D., *Gases in metals*. London: MacMillan Press, 1976.
2. ZENER, C. M., *Elasticity and anelasticity of metals*. Chicago: University Press, 1948.
3. NOWICK, A. S.; HELLER, W. R. Anelasticity and stress-induced ordering of point defects in crystals. **Advan. Phys.**, v. 12, p. 251, 1963.
4. NOWICK, A. S.; HELLER, W. R. Dielectric and anelastic relaxation of crystals containing point defects. **Advan. Phys.**, v. 14, p. 101, 1965.
5. SNOEK, J. L. Effect of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and plastic properties of iron. **Physica**, v. 8, n. 7, p. 711, 1941.
6. AHMAD, M. S.; SZKOPIAK, C. Z. Snoek relaxation peaks in solid solutions of niobium. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 31, p. 1799, 1970.
7. BUNN, P. M.; CUMMINGS, D. G.; LEAVENWORTH Jr, H. W. Effect of zirconium on internal friction in columbium. **J. Appl. Phys.**, v. 33, p. 3009, 1962.
8. BOTTA F.; et al. Mechanical multiple relaxation spectra in Nb-Zr-O alloys. **Acta Metall. Mater.**, v. 38, n. 3, p. 391, 1990.
9. CANNELLI, G.; et al. 4-site tunneling of H trapped by substitutional Zr in Nb. **Phys. Rev. B**, v. 49, n. 21, p. 15040, 1994.

10. TREQUATRINI, F.; et al. : Dynamics of hydrogen in scandium and yttrium by acoustic spectroscopy. **J. Alloys and Compounds**, v. 293, n. 1 , p. 334, 1999.
11. POWERS, R. W.; DOYLE, M. V. Diffusion of interstitial solutes in the group-V transition metals. **J. Appl. Phys.**, v. 30, n. 4, p. 514, 1959.
12. HANECZOK, G.; RASEK, J. Some applications of mechanical spectroscopy and magnetic relaxation techniques to the examination of diffusion processes in metals and alloys. **Defect and diffusion forum**, v. 188-190, p. 3, 2001.
13. BRASIL, Ministério de Minas e Energia. *Anuário mineral brasileiro*. Brasília, 2001.
14. BRASIL, Ministério de Minas e Energia. *Balanço mineral brasileiro*. Brasília, 2001.
15. SNOEK, J. L. Letter to editor. **Physica**, v. 6, n. 6, p. 591, 1939.
16. SNOEK, J. L. Tetragonal martensite and elastic after effect in iron. **Physica**, v. 9, n. 8, p. 862, 1942.
17. GIBALA, R.; WERT, C. A. Clustering of oxygen in solid solution in niobium - I. experimental. **Acta Met.**, v. 14, n. 9, p. 1095, 1966.
18. POWERS, R. W.; DOYLE, M. V. The association of oxygen atoms in interstitial solid solution in tantalum. **Trans. AIME**, v. 215, n. 4, p. 655, 1959.
19. WELLER, M.; et al. Accurate determination of activation enthalpies associated with the stress-induced migration of oxygen or nitrogen in tantalum and niobium. **Acta Met.**, v. 29, n. 6, p. 1047, 1981.
20. WELLER, M.; et al. Internal-friction study on the existence of oxygen pairs in interstitial solid-solution of tantalum with oxygen. **Acta Met.**, v. 29, n. 6, p. 1055, 1981.

21. FROMM, E.; HÖRZ, G. Hydrogen, nitrogen, oxygen and carbon in metals. **Int. Met. Rev.**, v. 5-6, p. 269, 1980.
22. FROMM, E. FROMM, E.; GEBHAEDT, E. (Ed.). *Gase und kohlenstoff in metallen*. Berlin: Springer-Verlag, 1976.
23. CALLEN, H. B. *Thermodynamics*. New York e London: John Wiley and Sons Inc., 1960.
24. HAASEN, P. *Physical metallurgy*. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
25. MIRANDA, P. E. V.; RODRIGUES, J. A. *Gases em metais e ligas: fundamentos e aplicações na engenharia*. Rio de Janeiro: Didática e Científica Ltda., 1994.
26. NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. *Anelastic relaxation in crystalline solids*. New York and London: Academic Press, 1972.
27. KITTEL, C. *Introduction to state solids physics*. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1965.
28. ASCHROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
29. DAMASK, A. C.; DIENES, G. J., *Point defects in metals*. New York: Gordon and Breach, 1963.
30. CALLISTER Jr, W. D. *Materials science and engineering: an introduction*. 3 ed. New York: John Wiley, 1991.
31. SMITH, W. F. *Foundations of materials science and engineering*. 2 ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

32. NOWICK, A. S. Dielectric and anelastic relaxation of crystals containing point defects II. **Advan. Phys.**, v. 16, n. 61, p. 1, 1967.
33. WULFF, J.; ROSE, R. M.; SHEPARD, L. A. *Structure and properties of materials*. New York: John Wiley, 1964, v. 3.
34. CRANK, J.. *The mathematics of diffusion*. 2 ed. Oxford: Clarendon Press, 1967.
35. NOWICK, A. S. NOWICK, A. S.; BURTON, J. J. (Ed.). *Diffusion in solids: recent developments*. New York: Academic Press, 1972.
36. REED-HILL, R. E. *Physical metallurgy principles*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1973.
37. INO, H. ; TAKAGI, S.; SUGENO, T. On relaxation strength of snoek peak. **Acta Met.**, v. 15, n. 1, p. 29, 1967.
38. SCHALLER, R.; FANTOZZI G; GREMAUD, G. SCHALLER, R.; FANTOZZI G; GREMAUD, G. (Ed.). *Mechanical spectroscopy Q^{-1} 2001: with applications to materials science*. Uetikon-Zurich: Trans Tech Publications LTD, 2001. v. 366-368.
39. ZENER, C. Theory of strain interaction of solute atoms. **Phys. Rev.**, v. 74,, n. 6, p. 639, 1948.
40. KÊ, T. S. Internal friction in the interstitial solid solutions of C and O in tantalum. **Phys. Rev.**, v. 74, n. 1, p. 9, 1948.
41. POVOLO, F.; LAMBRI, A. Some considerations about the snoek relaxation in niobium-oxygen alloys. **Materials Transactions JIM**, v. 34, n. 1, p. 33, 1993.
42. FAST, J. D.; DIJKSTRA, L. J. Internal friction in iron and steel. **Philips Tech. Rev.**, v. 13, p. 172, 1951.

43. DIJKSTRA, L. J.; SLADEK, R. J. Effect of alloying elements on the behavior of nitrogen in alpha iron. **Trans. AIME**, v. 197, n. 1, p. 69, 1953.
44. HERMAN, H. HERMAN, H. (Ed.). *Treatise on Materials Science and Technology*. New York: Academic Press, 1972, v. 1.
45. MOSHER, D.; DOLLINS, C.; WERT, C. Clustering of Zr and N in Nb. **Acta Met.**, v. 18, n. 7, p. 797, 1970.
46. MINER, R. E.; GIBBONS, D. F.; GIBALA, R. Substitutional-interstitial interactions in niobium-1% zirconium-oxygen alloys. **Acta Met.**, v. 18, n. 4, p. 419, 1970.
47. SZKOPIAK, Z. C.; SMITH, J. T. Internal-friction of Nb-1 at percent substitutional alloys. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 8, n. 11, p. 1273, 1975.
48. FLORÊNCIO, O.; et al. Influence of interstitial elements on internal friction measurements in Nb and Nb-Zr alloys. **Journal de Physique IV**, v. 6, n. C8, p. 123, 1996.
49. CASTELLANO, R.; et al. Anelastic spectroscopy as a selective probe to reveal and characterize spurious phases in solid compounds. **J. Appl. Phys.**, v. 92, n. 12, p. 7206, 2002.
50. KÊ, T. S. Experimental evidence of the viscous behavior of grain boundaries in metals. **Phys. Rev.**, v. 71, n. 8, p. 533, 1947.
51. GRANDINI, C. R. A low cost automatic system for anelastic relaxations measurements. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 21, p. 13, 2002.
52. MORTON, M. E. D.; STAINSBY, D. F.; LOTT, S. A. Measurement of internal friction by velocity observations of torsional oscillations. **J. Sci. Instrum.**, v. 40, n. 9, p. 441, 1963.
53. WHITE MARTINS. *Catálogo de gases especiais*. 2001. (Catálogo Técnico).

54. CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Reading: Addison-Wesley, 1967.
55. HÖRZ, G.; et al. *Gases and carbon in metals*. **Physics Data**, 1981.
56. MARCOTTE, V. C.; LARSEN, W. L. Phase studies of high-niobium-content Nb-Zr-O alloys. **J. Less-Common Metals**, v. 10, n. 4, p. 229, 1966.
57. VERCAEMER, C.; GESCHIER, R.; CLAUSS, A. Structural state and mechanical properties of Nb-Zr-O alloys rich in niobium. **J. Less-Common Metals**, v. 25, n. 2, p. 199, 1971.
58. HANECZOK, G.; WELLER, M.; DIEHL, J. Internal-friction studies on oxygen-oxygen interaction in niobium - 2 application of long-range interaction models. **Phys. Stat. Solid (B)- Basic Research**, v. 172, n. 2, p. 557, 1992.
59. WELLER, M. Anelastic relaxation of point defects in cubic crystals. **Journal de Physique IV**, v. 6, n. C8, p. 63, 1996.
60. FLORÊNCIO, O.; et al. Effect of interstitial impurities on internal friction measurements in niobium. **Materials Science and Engineering-A**, v. 370, n. 1-2, p. 131, 2004.
61. BESHERS, D. N. An Investigation of interstitial sites in the bcc lattice. **J. Appl. Phys.**, v. 36, n. 1, p. 290, 1965.
62. VEDENYAPIN, G. A.; et al. State of oxygen in alloy Nb-1%Zr at different stages of internal oxidation. **Phys. Metall.**, v. 47, p. 62, 1980.
63. FLORÊNCIO, O.; et al. Effect of impurities on mechanical relaxation in niobium. **Materials Research: Revista Ibero-Americana de Materiais**, v. 6, n.4, p. 541, 2003.
64. NYE, J. F. *Physical properties of the crystals: their representation by tensors and matrices*, Oxford: At The Clarendon Press, 1972.

65. ALMEIDA. L.H. *Reorientação induzida por tensão devido a oxigênio e nitrogênio em ligas de Nb-Ta*. 132, 2004. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - USP, São Carlos, 2004.