UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ESTUDO DO MULTI-ESPECTRO DE RELAXAÇÃO ANELÁSTICA DEVIDO Á DEFECTOS INTERSTICIAIS EM LIGAS DE Nb-Zr E Nb-Ti.

CARLOS ROBERTO GRANDINI

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em "Física Básica".

Orientador: Prof.Dr. José Alberto Rodrigues Jordão

São Carlos

1988

A Denise,

por me revelar um
mundo há muito tempo
esquecido, porém
maravilhoso ...

AGRADECIMENTOS:-

A meus pais Carlos e Edi por me presentear com esta coisa maravilhosa chamada VIDA.

Aos meus avós José e Olívia, maiores responsáveis por eu ser fisicamente o que sou hoje.

Aos meus avós José (in memorian) e Edia, antes de tudo grandes amigos.

Aos meus irmãos Célia e César, por saberem me ajudar mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao Jordão, pelo incentivo e crédito a mim dedicados desde os primeiros meses do curso de graduação e pela excelente orientação neste trabalho de mestrado.

Ao Hiroshi, pelas sua dedicação durante as discussões e problemas enfrentados na parte experimental.

A Odila, pelas proveitosas discussões e colaboração no início das medidas experimentais

Ao Botta e ao Anchieta, pelo fornecimento das amostras, pelo auxílio na preparação e caracterização das mesmas, pela cessão das instalações do DEMA da UFSCar e ainda pelas valiosas discussões.

Ao Eiras, pela proveitosas discussões durante o trabalho.

Ao Flávio Augusto, pelo grande apoio na parte de programação e ao Paulinho pelo grande apoio na preparação das amostras.

Ao Nagib e Fernando, pelo apoio e compreensão nestes momentos finais do trabalho.

Ao Paulo Moraes, pelo grande apoio técnico no Laboratório de Ultrasson e Metais do DF da UFSCar.

Ao Picon, Ortega, Mauro, Nivaldo, Tite, Mário, Romildo e Edgar, todos do corpo técnico do DF da UFSCar, antes de tudo grandes companheiros.

A todo corpo técnico-administrativo do DF da UFSCar pela colaboração desde o curso de graduação e em particular ao Hamilton, pela cessão de todas as instalações do departamento para a execução deste trabalho.

Ao corpo técnico-administrativo do DFCM do IFQSC pelo apoio e dedicação durante o curso de mestrado.

Ao IFQSC e CNPq pela concessão do apoio financeiro durante o trabalho.

Ao FTI/DMAR de Lorena-SP pela concessão das amostras de Nb-Ti.

A FINEP e ao CNPq pelo apoio financeiro da quase totalidade deste trabalho.

Ao Augusto, pelo excelente trabalho realizado nas ilustrações.

A todas aquelas pessoas que estiveram envolvidas direta ou indiretamente neste trabalho, meu sincero muito obrigadoll

ÍNDICE:-

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
I. INTRODUÇÃO	01
II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	05
1. Descrição do comportamento anelástico	05
2. Modelo mecânico para um único processo de relaxação	08
3. Modelo mecânico para vários processos de relaxação	20
4. Teoria do dipolo elástico	23
5. A Relaxação de Snoek	37
III. INTERAÇÃO METAL-GÁS	41
1. Aspectos gerais da interação metal-gás	41
2. Mecanismos de gaseificação e desgaseificação com oxigênio e nitrogênio	44
3. Cinética de gaseificação e desgaseificação com oxigênio e nitrogênio	47
1. Cinética de gaseificação	47
2. Cinética de desgaseificação	49
4. Difusão	50
IV. PARTE EXPERIMENTAL	52
1. Preparação das amostras	52
1. Nióbio-Zircônio	53
2. Nióbio-Titânio	55

2. Dopagem com gases	56
1. Oxidação interna	57
2. Nitretação	58
3. Atrito interno e frequência	59
1. Regiões de alta temperatura	60
2. Regiões de baixa temperatura	62
3. Técnicas de detecção	64
a. Método das amplitudes	65
b. Método das velocidades	66
4. Medidas de temperatura	69
V. RESULTADOS E ANALISES	70
1. Liga de Nióbio-Zircônio	70
2. Liga de Nióbio-Titânio	84
VI. CONCLUSÕES	103
VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

APÊNDICES

A. FATORES DE CONVERSÃO	A-1
B. OBTENÇÃO DO ATRITO INTERNO ATRAVÉS DA FREQUÊNCIA - RELAÇÕES DE KRAMERS-KRONIG	A-6
C. PROGRAMA PARA DECOMPOSIÇÃO DO MULTI-ESPECTRO DE RELAXAÇÃO ANELÁSTICA EM TERMOS DE SEUS PICOS DE DEBYE ELEMENTARES .	A-11

RESUMO:-

As medidas de atrito interno tem sido muito usadas para o estudo de relaxações anelásticas devido à intersticiais em metais ou ligas metálicas. Estudou-se o comportamento de ligas de Nb-Zr dopadas com Oxigênio e ligas de Nb-Ti dopadas com Oxigênio e Nitrogênio, através de medidas simultâneas de atrito interno (energia dissipada por oscilação do Pêndulo de Torção) e da dispersão dos valores reativos da constante elástica apropriada. No sistema Nb-Zr-O, o multi espectro de relaxação em função da temperatura foi analisado e foram encontrados processos de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de um, dois e três átomos de Oxigênio em torno de um átomo de Nióbio e um átomo de Oxigênio em torno de um átomo de Zircônio. No sistema Nb-Ti-O-N, foram encontrados processos de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de um e dois átomos de Oxigênio em torno de um átomo de Nióbio e um átomo de Titânio, respectivamente; um átomo de Nitrogênio em torno de um átomo de Nióbio e um átomo de Titânio, respectivamente. Com a ajuda das relações desenvolvidas por Kramers-Krönig, foi possível prever e "checar" com precisão cada intensidade de relaxação através das medidas da variação relativa da constante elástica apropriada (dispersão).

ABSTRACT:-

Internal friction measurements have been very often used for anelastic relaxation investigation in order to detect the existence of the interstitials in metal or metal alloys. The behavior of the Nb-Zr alloys doped with oxygen and the Nb-Ti alloys doped with oxygen and nitrogen have been studied using internal friction and relative elastic constants measurements obtained simultaneously. For Nb-Zr-O system, the multi-relaxation spectrum has been analysed and relaxation processes due to the stress-induced ordenaring of one, two or three oxygen atoms around one niobium atom and also one oxygem atom around one zirconium atom went found. For Nb-Ti-O-N system, the multi-relaxation spectrum has been analysed and relaxation processes due to the stress-induced ordenaring of one and two oxygen atoms around one niobium and titanium atoms respectively and one nitrogem atom around one niobium and titanium atoms respectively. With aid of Kramers-Krönig relations, it was possible to preview and check with good accuracy each of relaxation intensity from relative elastic constants measurements.

LISTA DE FIGURAS:-

- Figura (II.2.1)-Modelo dos Três Parâmetros.
- Figura (II.2.2)-Comportamento no tempo do Modelo dos Três Parâmetros.
- Figura (II.2.3)-Comparação de J_1 e J_2 como função do $\ln(\omega t)$ para um único processo de relaxação.
- Figura (II.3.1)-Modelo mecânico para descrever N processos de relaxação.
- Figura (II.4.1)-O elipsóide de deformação de um tensor λ para uma orientação particular do defeito no cristal.
- Figura (II.4.2)-Esquema de separação dos níveis de energia livre devido a uma tensão externa aplicada, para um conjunto de três dipolos equivalentes.
- Figura (II.5.1)-Posições octaédrais numa rede bcc.
- Figura (II.5.2)-Posições tetraédrais numa rede bcc.
- Figura (III.2.1)-Mecanismos da reação na interação Nitrogênio (Oxigênio)-Metal.
- Figura (III.3.1)-Coeficientes de reação para a gaseificação com Oxigênio ou Nitrogênio em V, Nb e Ta como função da temperatura.
- Figura (IV.3.1)-Pêndulo de torção para regiões de alta temperatura.
- Figura (IV.3.2)-Pêndulo de Torção para regiões de baixa temperatura.
- Figura (IV.3.3)-Esquema do sistema de detecção.
- Figura (IV.3.4)-Anteparo para medida do atrito interno pelo

Método das Amplitudes.

- Figura (IV.3.5)-Diagrama de blocos do sistema de aquisição de dados.
- Figura (IV.3.6)-Formas de onda na entrada e saída da interface
((a) Sinal oriundo do fototransistor 1; (b) Sinal oriundo do fototransistor 2; (c) Sinal oriundo da interface).
- Figura (V.1.1)-Espectro de relaxação anelástica para Nb puro monocristalino, deformado em 10%.
- Figura (V.1.2)-Espectro de relaxação anelástica para a amostra 01.
- Figura (V.1.3)-Espectro de relaxação anelástica para a amostra 02.
- Figura (V.1.4)-Espectro de relaxação anelástica para a amostra 03.
- Figura (V.1.5)-Decomposição em picos de Debye para a amostra 01.
- Figura (V.1.6)-Decomposição em picos de Debye para a amostra 02.
- Figura (V.1.7)-Decomposição em picos de Debye para a amostra 03.
- Figura (V.1.8)-Decomposição do espectro do inverso do quadrado da frequência para a amostra 01.
- Figura (V.1.9)-Decomposição do espectro do inverso do quadrado da frequência para a amostra 02.
- Figura (V.1.10)-Decomposição do espectro do inverso do quadrado da frequência para a amostra 03.
- Figura (V.2.1)-Efeito do recozimento no espectro de relaxação anelástica da amostra Nb-Ti.
- Figura (V.2.2)-Espectro de relaxação anelástica para a amostra 4(4).
- Figura (V.2.3)-Espectro de relaxação anelástica para a amostra 4(5).
- Figura (V.2.4)-Espectro de relaxação anelástica para a amostra 4(6).
- Figura (V.2.5)-Espectro de relaxação anelástica para a amostra

4(8).

- Figura (V.2.6)-Decomposição em picos de Debye para amostra 4(4).
- Figura (V.2.7)-Decomposição em picos de Debye para amostra 4(5).
- Figura (V.2.8)-Decomposição em picos de Debye para amostra 4(6).
- Figura (V.2.9)-Decomposição em picos de Debye para amostra 4(8).
- Figura (V.2.10)-Decomposição do espectro do inverso do quadrado da frequência para a amostra 4(4).
- Figura (V.2.11)-Decomposição do espectro do inverso do quadrado da frequência para a amostra 4(5).
- Figura (V.2.12)-Decomposição do espectro do inverso do quadrado da frequência para a amostra 4(6).
- Figura (V.2.13)-Decomposição do espectro do inverso do quadrado da frequência para a amostra 4(8).
- Figura (C.1)-Diagrama de blocos do programa utilizado na análise dos resultados.
- Figura (C.2)-Curvas teórica e experimental da amostra 01.

LISTA DE TABELAS:-

- Tabela (II.4.1) - Valores dos cossenos diretores e para dipolos elásticos tetragonais com tensão aplicada ao longo de [100].
- Tabela (III.1.1) - Valores de ΔH° e ΔS° para soluções de H, O e N em alguns metais no estado sólido.
- Tabela (IV.1.1) - Composição química da liga Nb-Zr.
- Tabela (IV.1.2) - Composição química da liga Nb-Ti.
- Tabela (V.1.1) - Parâmetros de relaxação para a amostra 01.
- Tabela (V.1.2) - Parâmetros de relaxação para a amostra 02.
- Tabela (V.1.3) - Parâmetros de relaxação para a amostra 03.
- Tabela (V.1.4) - Concentração molar total de Oxigênio nas três amostras de Nb-Zr.
- Tabela (V.1.5) - Comparação da intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para a amostra 01.
- Tabela (V.1.6) - Comparação da intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para a amostra 02.
- Tabela (V.1.7) - Comparação da intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para a amostra 03.
- Tabela (V.2.1) - Densidades e concentrações de Titânio após as medidas de atrito interno e frequência para as amostras 4(3), 4(4), 4(5), 4(6) e 4(8).
- Tabela (V.2.2) - Alguns parâmetros de relaxação e de nitretação para as amostras 4(4), 4(5), 4(6) e 4(8).
- Tabela (V.2.3) - Parâmetros de relaxação para a amostra 4(4).

- Tabela (V.2.4) - Parâmetros de relaxação para a amostra 4(5).
- Tabela (V.2.5) - Parâmetros de relaxação para a amostra 4(6).
- Tabela (V.2.6) - Parâmetros de relaxação para a amostra 4(8).
- Tabela (V.2.7) - Concentração molar total de Oxigênio e Nitrogênio nas quatro amostras de Nb-Ti.
- Tabela (V.2.8) - Comparação da intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para a amostra 4(4).
- Tabela (V.2.9) - Comparação da intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para a amostra 4(5).
- Tabela (V.2.10) - Comparação da intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para a amostra 4(6).
- Tabela (V.2.11) - Comparação da intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para a amostra 4(8).
- Tabela (VI.1) - Parâmetros de relaxação para as amostras utilizadas neste trabalho e valores encontrados na literatura.

I. INTRODUÇÃO:-

Nos últimos trinta anos, as medidas de atrito interno tem sido usadas como uma rica fonte de informações a respeito do comportamento de gases intersticiais em metais ou ligas metálicas, uma vez que, através delas podemos obter informações a respeito de difusão, concentração de solutos intersticiais, limite de solubilidade, fenômenos de precipitação, interações entre solutos intersticiais, interações entre solutos substitucionais e intersticiais e outras imperfeições da rede cristalina(1,2,3).

Uma classe particular destas imperfeições da rede consiste na adição, remoção ou substituição de um ou mais átomos do reticulo cristalino. Estes são conhecidos como defeitos pontuais, os quais como exemplo podemos citar a vacância, a impureza ou o defeito intersticial. Estes defeitos pontuais são capazes de produzir a anelasticidade, um termo introduzido por Zener(1), para descrever um desvio da elasticidade perfeita.

Do ponto de vista físico, os defeitos pontuais produzem comportamento anelástico, do qual o atrito interno é uma manifestação, através de um processo conhecido como reorientação induzida por tensão. Este é um processo no qual a configuração de equilíbrio, arranjo ou "ordem de estado" de um conjunto de defeitos num cristal muda com o tempo para um novo e único estado sob a ação de uma tensão externa aplicada. Quando a

tensão é removida, a mudança é revertida e com o tempo a "ordem do estado original" é reconstituída(4).

Sob o ponto de vista microscópico, o atrito interno pode ser considerado como o resultado do deslocamento relativo entre imperfeições da rede que estão sendo submetidas a vibrações externas, ou como o resultado da interação entre as distorções locais e vibrações externas aplicadas. Entre as imperfeições locais que são capazes de causar atrito interno direta ou indiretamente, podemos citar solutos substitucionais ou intersticiais, elétrons de condução, fonons, vacâncias, contornos de grão e linhas de discordância.

Existem diversas técnicas e métodos para se obter dados de atrito interno, cada qual adequado para cada tipo de imperfeição. Por exemplo, utiliza-se alta frequência (Técnica do Pulso-Eco Ultrassônico), para se obter informações a respeito de linhas de discordância(5) ou defeitos pontuais(6) e baixa frequência (Pêndulo de Torção), para investigar intersticiais como H, O, N e C(7-11).

O princípio de medida do atrito interno é muito simples: a amostra é posta a vibrar em seu modo fundamental (vibrações livres ou forçadas), que causa a dissipação de energia sob a forma de calor, devido à existência de atrito interno. Essa dissipação de energia pode ser medida direta ou indiretamente. No caso do Pêndulo de Torção, esta dissipação de energia por ciclo é medida através do decremento logarítmico que é, a menos de uma constante, o próprio atrito interno da amostra, Q^{-1} .

Tanto o Nióbio como o Titânio e o Zircônio são metais altamente reativos com gases como H, O, C e N, necessitando, portanto, uma tecnologia muito sofisticada para serem produzidos.

A fabricação de ligas metálicas de Nióbio vem se tornando uma grande fonte de recursos econômicos para o Brasil, que supre 80% do minério utilizado no mundo. As reservas brasileiras de Nióbio constituem 75% das reservas mundiais, sendo que o seu teor médio é de 2.5%, que é quatro vezes maior que o teor do minério canadense, segundo maior produtor mundial(32,33).

Atualmente, já existe uma consciência nacional voltada para a importância das ligas de Nióbio no aspecto técnico-econômico, sendo que a siderurgia nacional há algum tempo já vem utilizando estes materiais em aços ferramenta e outras aplicações.

Além destas aplicações, devido à baixa secção de choque para a captura de neutrons térmicos, o nióbio e suas ligas são largamente utilizados na tecnologia nuclear, constituindo o próprio "core" do reator nuclear de fissão. Na tecnologia de materiais supercondutores, as ligas de Nióbio são os metais com as temperaturas críticas mais altas.

A adição de gases nesses materiais e/ou suas ligas causam mudanças na sua dureza. Podemos através de medidas de atrito interno determinar as concentrações destes intersticiais presentes no material.

Neste trabalho, o objetivo principal foi alcançado, isto é, estudar os mecanismos das relaxações anelásticas devido a gases intersticiais em ligas de Nióbio-Zircônio e Nióbio-Titânio. Para tanto, foram realizadas medidas de atrito interno e nestas ligas dopadas com oxigênio e nitrogênio. Em seguida, para cada multi-espectro de relaxação, foi desenvolvido um programa de computador para decompor estes multi-espectros em seus picos de Debye elementares, com o proposto de se obter os parâmetros básicos para se analisar os mecanismos de relaxação, ou seja: energias de ativação, tempos de relaxação, intensidade de relaxação, simetria do defeito, coeficientes de difusão, etc.

II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS:-

Neste capítulo, apresentaremos os principais fundamentos teóricos necessários à compreensão da relaxação anelática devido à defeitos pontuais em metais ou ligas metálicas. Faremos uma abordagem inicial sobre o conceito de anelasticidade com base na Lei de Hooke; mostraremos os modelos mecânicos usados para representar um único ou vários processos de relaxação, apresentaremos também o processo de reorientação induzida por tensão, a Teoria do Dipolo Elástico e como usá-la no processo de relaxação conhecido como Relaxação de Snoek.

II.1. DESCRIÇÃO DO COMPORTAMENTO ANELASTICO:-

Um sólido é considerado perfeitamente elástico, quando a Lei de Hooke é válida em toda sua plenitude:

$$\sigma = M \epsilon \quad (II.1.1)$$

ou

$$\epsilon = J \sigma \quad (\text{II.1.2})$$

com

$$M = 1 / J \quad (\text{II.1.3})$$

onde: σ é a tensão aplicada.
 ϵ é a deformação correspondente.
 M é o módulo de elasticidade do material.
 J é a "compliance" do material.

A expressão acima é uma forma simplificada da Lei de Hooke. Na forma generalizada, a tensão σ e a deformação ϵ são tensores de segunda ordem e as "constantes elásticas" são tensores de quarta ordem. Para o presente propósito, a forma simplificada da Lei de Hooke é suficiente.

Existem três condições que estão implícitas na Lei de Hooke, que definem o comportamento de um sólido perfeitamente elástico(2):

- i) A resposta em deformação para cada nível de tensão aplicada ao sólido possui um único valor de equilíbrio e vice-versa.

ii) O valor de equilíbrio da resposta é obtido instantaneamente(*).

iii) A resposta é linear(#).

Um sólido é considerado como sendo anelástico quando a condição ii) não é satisfeita, isto é, existe uma diferença de fase ou atraso do efeito (deformação) em relação à causa (tensão). Assim, para um sólido anelástico a Lei de Hooke possui o tempo como variável.

Sob o ponto de vista termodinâmico, isto significa que em resposta à uma mudança nas forças mecânicas aplicadas, é necessário um certo tempo para o sólido anelástico alcançar o equilíbrio. Em geral, este auto-ajuste do sistema em resposta à uma mudança na variável externa é conhecido como relaxação. Quando a variável externa é mecânica, como por exemplo tensão ou deformação, o fenômeno é conhecido como relaxação anelástica.

(*) Devido ao fato da propagação elástica ser grande, a resposta é instantânea numa amostra infinitesimalmente pequena.

(#) Linearidade é aqui tomada no sentido geral: se para uma tensão aplicada σ_1 a resposta é ϵ_1 e para uma tensão aplicada σ_2 a resposta é ϵ_2 , então para uma tensão aplicada $(\sigma_1 + \sigma_2)$, a resposta será $(\epsilon_1 + \epsilon_2)$.

II.2. MODELO MECANICO PARA UM ÚNICO PROCESSO DE RELAXAÇÃO:-

Fundamentalmente, um sistema ressonante deve possuir dois elementos: o elemento "elástico" e a inércia. Um exemplo deste sistema é um fio esticado com um peso colocado numa extremidade, possuindo vibrações torsionais. Este é o caso do Pêndulo de Torção, no qual a deformação em qualquer ponto pode ser expressa em termos de um único parâmetro, o deslocamento angular do membro de inércia. A grandeza física responsável por este deslocamento é o torque que atua na amostra.

No caso de um sólido elástico ideal:

$$\tau = G \Theta \quad (\text{II.2.1})$$

onde: G é o módulo torsional da amostra.

Por outro lado, admitindo que para um sólido anelástico $\sigma = M^* \epsilon$, onde M^* é complexo e fazendo as correspondências $\sigma \equiv \tau$, $M^* \equiv G^*$ e $\epsilon \equiv \Theta$, teremos:

$$\tau = G^* \Theta = G_0 (1 + i \tan \phi) \Theta \quad (\text{II.2.2}).$$

O método usual para se obter informações a respeito da resposta anelástica dinâmica envolve a medida do decaimento ou amortecimento de vibrações livres do sistema, o qual após um torque inicial é isolado de forças externas. Para este caso:

$$I\ddot{\Theta} + G_0(1 + i \tan \phi)\dot{\Theta} = 0 \quad (\text{II.2.3})$$

cuja solução é:

$$\Theta = \Theta_0 \exp(i\omega^* t) \quad (\text{II.2.4})$$

onde: $\omega^* = \omega_0 (1 + i \delta / 2\pi)$ (II.2.5)

$$\omega_0 = 2\pi f_0 \quad (\text{II.2.6})$$

Substituindo as equações (II.2.4) e (II.2.5) na equação (II.2.3), obtemos, para pequenos valores de δ :

$$\omega_0^2 \approx G_0 / I \quad (\text{II.2.7})$$

$$\delta \approx \pi \phi$$

(II.2.8)

Consideremos duas oscilações separadas por N períodos. Então:

$$x_1 = x_0 \exp(-\delta f_0 t_1) \exp(i\omega_0 t_1) = A_1(t_1) \exp(i\omega_0 t_1) \quad (\text{II.2.9})$$

$$x_2 = x_0 \exp(-\delta f_0 t_2) \exp(i\omega_0 t_2) = A_2(t_2) \exp(i\omega_0 t_2) \quad (\text{II.2.10})$$

Combinando as equações acima, obtemos:

$$\exp(-\delta f_0 (t_2 - t_1)) = A_2 / A_1 \quad (\text{II.2.11})$$

Então:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left(A_1 / A_2 \right) \quad (\text{II.2.12})$$

A quantidade adimensional δ é chamada decremento logarítmico. O atrito interno é dado por:

$$Q^{-1} = \text{tg } \phi \approx \phi \approx (\delta / \pi) = \frac{1}{N\pi} \ln \left(A_1 / A_2 \right) \quad (\text{II.2.13})$$

O modelo mecânico mais adequado para descrever o comportamento de um sólido anelástico onde está presente somente um processo de relaxação é o conhecido como Modelo dos Três Parâmetros(1,2,12), que consiste de uma "Unidade de Voigt", composta de uma mola associada em paralelo com um amortecedor, associada em série com outra mola, conforme mostra a figura (II.2.1).

Figura (II.2.1) - Modelo dos Três Parâmetros.

Quando aplicamos uma tensão uniforme σ_0 em $t=0$, a mola (a) deforma-se instantaneamente, enquanto a unidade de Voigt (b) vai levar um certo tempo para deformar-se completamente, com a "compliance" passando de um valor não relaxado J_N até um valor relaxado J_R . Então, a "compliance" devido à unidade de Voigt é $\delta J = (J_R - J_N)$. Quando eliminamos a tensão σ_0 , a mola (a) volta imediatamente à posição inicial e a

unidade de Voigt leva um certo tempo para alcançar sua posição inicial, obtendo-se assim o comportamento de um sólido anelástico ideal, conforme mostra a figura (II.2.2).

Figura (II.2.2) - Comportamento no tempo do Modelo dos Três Parâmetros.

Levando em consideração que o amortecedor seja constituído por um líquido viscoso linear, as relações entre tensão e deformação são:

$$\text{Em (a):} \quad \epsilon_a = J_N \sigma_a \quad (\text{II.2.14})$$

$$\text{Em (b):} \quad \epsilon_b = \delta J \sigma_b \quad (\text{II.2.15})$$

$$\text{Em (c):} \quad \dot{\epsilon}_c = \delta J \dot{\sigma}_c / \tau \quad (\text{II.2.16})$$

Mas,

$$\epsilon = \epsilon_a + \epsilon_b \quad (\text{II.2.17})$$

$$\epsilon_b = \epsilon_c \quad (\text{II.2.18})$$

$$\sigma = \sigma_a = \sigma_b + \sigma_c \quad (\text{II.2.19})$$

Combinando-se as equações acima, obtemos:

$$J_R \sigma + \tau J_N \dot{\sigma} = \epsilon + \tau \dot{\epsilon} \quad (\text{II.2.20})$$

Esta equação caracteriza um sólido anelástico no qual apenas um processo de relaxação está presente.

Em nosso caso:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0, \quad \dot{\sigma} = 0 & t > 0 \\ \epsilon &= J_N \sigma & t = 0 \end{aligned} \quad (II.2.21)$$

Resolvendo-se a equação (II.2.20) e utilizando-se as condições (II.2.21), obtemos:

$$J(t) = J_N + \delta J (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (II.2.22)$$

Aplicando uma tensão dinâmica do tipo:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (II.2.23)$$

Devido à condição de linearidade entre tensão e deformação, a deformação sofrida pelo material oscilará com a mesma frequência da tensão aplicada, porém fora de fase:

$$\epsilon = (\epsilon_1 - i\epsilon_2) \exp(i\omega t) \quad (II.2.24)$$

Definimos uma "compliance" complexa, J^* , como a relação entre deformação e tensão para o caso anelástico, isto é:

$$J^* = \frac{\epsilon_1 - i\epsilon_2}{\sigma_0} = J_1 - iJ_2 \quad (\text{II.2.25})$$

onde:

$$J_1 = \epsilon_1 / \sigma_0 \quad (\text{II.2.26})$$

$$J_2 = \epsilon_2 / \sigma_0$$

Utilizando-se as equações (II.2.23) e (II.2.24) na equação (II.2.20), obtemos:

$$J_R = J_1 + \omega\tau J_2 \quad (\text{II.2.27})$$

$$\omega\tau J_1 + J_2 = \omega\tau J_N$$

Resolvendo-se para J_1 e J_2 , obtemos:

$$J_1 = J_N + \frac{\delta J}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{II.2.28})$$

$$J_2 = \delta J \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{II.2.29})$$

Estas duas equações são conhecidas como as equações de Debye e são mostradas na figura (II.2.3).

Figura (II.2.3) - Comparação de J_1 e J_2 como função do $\log(\omega)$ para um único processo de relaxação.

No Apêndice B, mostraremos uma forma alternativa da obtenção da parte real da "compliance" a partir de sua parte imaginária e vice-versa, utilizando-se as relações de Kramers-Kronig.

As curvas do tipo Debye podem ser traçadas de duas maneiras: a primeira, variando-se a frequência e mantendo-se fixa a temperatura do sistema e a segunda, variando-se a temperatura e mantendo-se fixa a frequência do sistema. A segunda possibilidade é muito mais utilizada por ser muito mais simples de ser obtida experimentalmente e porque em processos termicamente ativados vale a equação:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E/kT) \quad (II.2.30)$$

onde: τ^{-1} é a probabilidade de "jump" do defeito entre sítios equivalentes.

E é a energia de ativação do processo de relaxação.

τ_0 é o tempo de relaxação.

k é a constante de Boltzmann.

Como ω é uma constante para uma dada temperatura:

$$\ln(\omega\tau) = \ln(\omega\tau_0) + E/kT \quad (II.2.31)$$

Portanto, se traçarmos a curva de J_1 ou J_2 como função da temperatura ou como função de ωt , as duas curvas serão idênticas, a menos de uma constante.

O atrito interno está relacionado com as partes real e imaginária da "compliance" por:

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \phi = J_2 / J_1 \quad (\text{II.2.32})$$

Então:

$$Q^{-1} = \left(\frac{\Delta}{(1+\Delta)^{1/2}} \right) \left(\frac{\omega \tau_r}{1 + (\omega \tau_r)^2} \right) \quad (\text{II.2.33})$$

onde:

$$\Delta = \delta J / J_N \quad (\text{II.2.34})$$

$$\tau_r = \tau (1 + \Delta)^{-1/2} \quad (\text{II.2.35})$$

A quantidade adimensional Δ é conhecida como intensidade de relaxação.

Para pequenos valores da intensidade de relaxação, τ_r e τ são praticamente indistinguíveis e o atrito interno pode ser escrito como:

$$Q^{-1} = \Delta \left(\frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \right) \quad \Delta \ll 1 \quad (\text{II.2.36})$$

Quando utilizamos a representação de Arrhenius para o tempo de relaxação, o atrito interno é dado por:

$$Q^{-1} = Q_m^{-1} \operatorname{sech} \left(\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (\text{II.2.37})$$

onde:

$$Q_m^{-1} = \Delta/2 \quad \Delta \ll 1 \quad (\text{II.2.38})$$

II.3. MODELO MECÂNICO PARA VÁRIOS PROCESSOS DE RELAXAÇÃO:-

Para a situação onde estão presentes mais de um processo de relaxação, o modelo mecânico utilizado para representá-la é uma associação em série de várias unidades de Voigt, uma para cada processo de relaxação, associada em série com uma mola. A figura (II.3.1) mostra esquematicamente o modelo mecânico acima descrito.

Usando-se o procedimento análogo ao utilizado na secção anterior, obtemos a equação que caracteriza um sólido anelástico onde estão presentes N processos de relaxação. Então:

$$\frac{\partial^n \epsilon}{\partial t^n} + \dots + \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{\tau_i} \right) \dot{\epsilon} + \left(\prod_{i=1}^n \frac{1}{\tau_i} \right) \epsilon = J_N \frac{\partial^n \sigma}{\partial t^n} + \dots +$$

$$+ \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta J^{(i)}}{\tau_i} + \frac{J_N}{\tau_i} \right) \right] \dot{\sigma} + \left(\frac{\sum_{i=1}^n \delta J^{(i)} + J_N}{\prod_{i=1}^n \tau_i} \right) \sigma \quad (II.3.1)$$

A solução para a equação acima, em termos de J_i e

Figura (II.3.1) - Modelo mecânico para descrever N processos de relaxação.

J_2 é dada por:

$$J_1 = J_N + \sum_{i=1}^n \frac{\delta J^{(i)}}{1 + (\omega \tau_i)^2} \quad (\text{II.3.2})$$

$$J_2 = \sum_{i=1}^n \delta J^{(i)} \frac{\omega \tau_i}{1 + (\omega \tau_i)^2} \quad (\text{II.3.3})$$

O atrito interno para uma situação onde estão presentes mais de um processo de relaxação é dado por:

$$Q^{-1} = \sum_{i=1}^n Q_{m_i}^{-1} \operatorname{sech} \left[\frac{E_i}{k} \left(\frac{1}{T_{m_i}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (\text{II.3.4})$$

onde:

$$Q_{m_i}^{-1} = \frac{\Delta_i}{2} \quad \Delta_i = \frac{\delta J^{(i)}}{J_N} \ll 1 \quad (\text{II.3.5})$$

II.4. TEORIA DO DIPOLO ELÁSTICO:

A introdução de um defeito puntual numa rede cristalina produz distorções elásticas locais. Como efeito destas distorções, haverá um abaixamento da simetria na rede cristalina, podendo eventualmente propiciar interações entre o defeito e uma tensão externa aplicada ao cristal. Esta interação é análoga àquela entre um dipolo elétrico e um campo elétrico aplicado. Com base nesta analogia, a distorção local causada pela introdução de um defeito puntual ficou conhecida como: "Dipolo Elástico" (2,4,13).

A energia de interação para um dipolo elétrico na presença de um campo elétrico é dada por (*):

$$U = - \sum_{i=1}^3 \mu_i E_i \quad (\text{II.4.1})$$

onde: μ_i são as componentes do vetor dipolo elétrico.

E_i são as componentes do campo elétrico aplicado.

(*) Esta energia de interação é definida como a diferença entre o trabalho feito para criar o dipolo elétrico na presença e na ausência do campo elétrico.

No caso elástico, a energia de interação deve ser escrita como:

$$U = - \sum_{i,j=1}^n v_{ij} \sigma_{ij} \quad (II.4.2)$$

onde: σ_{ij} são as componentes da tensão externa aplicada.

Os v_{ij} são as componentes da deformação produzida por uma concentração unitária de defeitos, todos com a mesma orientação.

Um dipolo elástico pode ser caracterizado através de uma expressão a qual fornece a deformação sofrida por um material quando são introduzidos defeitos, isto é:

$$\epsilon_{ij}^d - \epsilon_{ij}^o = \sum_{p=1}^{n_d} \lambda_{ij}^{(p)} C_p \quad (II.4.3)$$

onde: ϵ_{ij}^d são as componentes do tensor deformação com os defeitos.

ϵ_{ij}^o são as componentes do tensor deformação sem os defeitos.

p é o índice que denota as orientações equivalentes possíveis do defeito.

C_p é a fração molar de defeitos na orientação (*).

A equação (II.4.3) define um tensor de segunda ordem, $\lambda_{ij}^{(p)}$, o qual caracteriza o dipolo elástico, cujas componentes são dadas por:

$$\lambda_{ij}^{(p)} \equiv \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial C_p} \quad (\text{II.4.4})$$

As quantidades $v_{ij}^{(p)}$ e $\lambda_{ij}^{(p)}$ estão relacionadas através do volume molecular v_0 , isto é:

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \frac{v_{ij}^{(p)}}{v_0} \quad (\text{II.4.5})$$

No caso de um dipolo elétrico, nós podemos descrevê-lo em termos de uma quantidade invariante μ , o módulo

(*) A fração molar de defeitos na orientação p é definida como o número de defeitos na orientação p dividido pelo número total de defeitos por unidade de volume, isto é:

$$C_p \equiv \frac{N_p}{N_\mu} = v_0 N_p$$

onde: v_0 é o volume molecular.

do vetor $\mu_i^{(p)}$, a qual é independente da orientação cristalográfica tomada. Para descrevê-lo completamente, necessitamos ainda da direção na qual o dipolo elétrico está orientado no cristal.

Como no caso elétrico, o dipolo elástico pode ser descrito em termos de certas medidas de sua intensidade, as quais são invariantes com respeito à escolha dos eixos cristalinos. Como a deformação é homogênea, isto é, não há rotação envolvida na deformação local, o tensor λ é simétrico, isto é, $\lambda_{ij}^{(p)} = \lambda_{ji}^{(p)}$, podendo então ser descrito por um elipsóide de deformação com os três eixos mutuamente perpendiculares, conforme mostra a figura (II.4.1).

Quando o tensor λ é expresso no sistema de coordenadas de seus eixos principais, ele pode ser diagonalizado na forma:

$$\lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (\text{II.4.6})$$

onde: as quantidades λ_1 , λ_2 e λ_3 são chamadas de valores principais do tensor λ e caracterizam o dipolo elástico assim como a grandeza μ caracteriza o dipolo elétrico.

Podemos relacionar as componentes do tensor λ

Figura (II.4.1) - O elipsóide de deformação de um tensor λ para uma orientação particular do defeito no cristal.

com seus valores principais através da relação (14):

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \sum_{m=1}^3 \alpha_{im}^{(p)} \alpha_{jm}^{(p)} \lambda_m \quad (\text{II.4.7})$$

onde: m varia sobre todos seus valores principais.

$\alpha_{im}^{(p)}$ é o cosseno diretor entre o eixo fixado i e o m -ésimo eixo principal do dipolo na orientação .

Para descrevermos completamente o dipolo elástico, necessitamos ainda das três direções dos eixos principais de uma orientação típica do dipolo, relativa aos eixos do cristal.

Para o caso de um defeito com simetria cúbica, todos os 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 e neste caso o elipsóide de deformação é um elipsóide de revolução.

Vamos admitir que cada defeito possua n_d orientações equivalentes dentro da rede cristalina e seja n_t o número de tensores λ independentes. Se $n_t=1$, todos os defeitos encaram o campo de tensão da mesma forma. Se $n_t>1$, um campo de tensão arbitrário interagirá diferentemente com defeitos possuindo tensores λ diferentes, de tal forma que um é energeticamente favorecido em relação aos outros. Isto dá origem a uma redistribuição dos defeitos e consequentemente à anelasticidade. Portanto, o principal critério para a ocorrência de anelasticidade devido à defeitos pontuais é $n_t>1$. Numa matriz cúbica, $n_t=3$ para defeitos com simetria tetragonal, $n_t=4$ para defeitos com simetria trigonal, $n_t=6$ para defeitos com simetria ortorrômbica, $n_t=12$ para defeitos com simetria monoclinica e $n_t=24$ para defeitos com simetria triclinica.

A concentração molar total de defeitos é C_0 .
Consideremos que seja válida a condição de conservação:

$$\sum_{p=1}^{n_t} C_p = C_0 \quad (\text{II.4.8})$$

A equação acima nos diz que não podem haver mudanças na concentração molar total dos dipolos elásticos (*), mas somente que dipolos de uma orientação podem passar para outra orientação.

Quando não há tensão aplicada, todas as orientações são cristalograficamente equivalentes e o valor de equilíbrio da fração molar de defeitos é $C_p = C_0/n_t$, para todo p .

Consideremos o caso onde a tensão é aplicada ao longo de um eixo, como por exemplo o eixo x_1 . Neste caso, a tensão aplicada é σ_{11} e a respectiva deformação sofrida pelo material é ϵ_{11} . Baseados nestas considerações, podemos escrever:

$$\epsilon_{11} = J_N \sigma_{11} + \sum_{p=1}^{n_t} \lambda_{11}^{(p)} [C_p - (C_0/n_t)] \quad (\text{II.4.9})$$

(*) As mudanças proibidas para são a difusão para dentro ou para fora do cristal ou a reação na qual um defeito passa para um tipo de orientação que não é cristalograficamente equivalente.

onde: J_N é a "compliance não relaxada".

O primeiro termo da equação acima é chamado de "elástico", enquanto a soma é chamada termo "anelástico".

Vamos utilizar a termodinâmica e a estatística clássica, para encontrarmos o valor de equilíbrio da fração molar de defeitos.

A forma diferencial da função de Gibbs por unidade de volume é dada por:

$$dg = -\epsilon d\sigma - s dT - \sum_p A_p dC_p \quad (\text{II.4.10})$$

onde: as quantidades $A_p = -\frac{\partial g}{\partial C_p}$ são conhecidas como "afinidades".

Vamos definir um "nível de energia livre", γ_p , associado com o dipolo elástico p através da relação:

$$\gamma_p \equiv \frac{\partial g'}{\partial N_p} = \nu_0 \frac{\partial g'}{\partial C_p} \quad (\text{II.4.11})$$

onde: g' é a função de Gibbs por unidade de volume menos a contribuição configuracional da entropia.

Como dg é uma diferencial exata, obtemos:

$$\lambda^{(p)} = \frac{\partial E}{\partial C_p} = \frac{\partial A_p}{\partial \sigma} \quad (\text{II.4.12})$$

Então:

$$-n_0 \lambda^{(p)} = \frac{\partial \gamma_p}{\partial \sigma} \quad (\text{II.4.13})$$

A equação acima nos diz que a aplicação de uma tensão externa ao cristal dará origem a uma mudança no nível de energia livre do dipolo elástico p se e sómente se a presença de tais dipolos derem origem a uma deformação conjugada, isto é, $\lambda^{(p)} \neq 0$.

Integrando a equação (II.4.13), obtemos, para pequenos valores de tensão aplicada:

$$\gamma_p = -n_0 \lambda^{(p)} \sigma \quad (\text{II.4.14})$$

Para fazermos este tipo de integração, deveríamos levar em consideração termos relativos à concentração dos dipolos elásticos. A omissão destes termos implica que os níveis de energia livre dependem sómente da tensão externa aplicada ao cristal. Por outro lado, a omissão da constante de integração é uma questão da escolha do zero de energia. A constante foi escolhida nula, pois queríamos considerar γ_p nulo para tensão nula.

A figura (II.4.2) mostra um diagrama da separação dos níveis de energia livre, quando aplicamos a tensão externa ao cristal. As linhas tracejadas representam os níveis antes da aplicação da tensão e as linhas cheias representam os níveis após a aplicação da tensão.

Figura (II.4.2) - Esquema de separação dos níveis de energia livre devido a uma tensão externa aplicada, para um conjunto de três dipolos equivalentes.

Uma vez que os níveis são separados por uma tensão aplicada, eles são repopulados de acordo com a estatística clássica de Maxwell-Boltzmann. O valor de equilíbrio da concentração de dipolos elásticos neste caso é:

$$\bar{C}_p = C_0 \frac{\exp(-\gamma_p/kT)}{\sum_{q=1}^{n_t} \exp(-\gamma_q/kT)} \quad (\text{II.4.15})$$

Considerando-se que os níveis são pouco separados com relação a kT , isto é, $\gamma_p/kT \ll 1$, obtemos até termos lineares em :

$$\bar{C}_p \approx C_0 \left(1 - \frac{\gamma_p}{kT}\right) \left(\sum_{q=1}^{n_t} \left(1 - \frac{\gamma_q}{kT}\right)\right)^{-1} \quad (\text{II.4.16})$$

Então:

$$\bar{C}_p = \frac{C_0}{n_t} \left[1 - \frac{\gamma_p}{kT} + \frac{1}{n_t} \sum_{q=1}^{n_t} \frac{\gamma_q}{kT} \right] \quad (\text{II.4.17})$$

Substituindo-se a equação (II.4.14) na (II.4.17), obtemos:

$$\bar{C}_p \approx \frac{C_0}{n_t} + \frac{C_0 n_0 \lambda^{(p)} \sigma}{n_t kT} - \sum_{q=1}^{n_t} \frac{C_0 n_0 \lambda^{(q)} \sigma}{n_t^2 kT} \quad (\text{II.4.18})$$

Portanto,

$$\bar{C}_p - \frac{C_0}{n_t} \approx \frac{C_0 n_0 \sigma}{n_t kT} \left(\lambda^{(p)} - \frac{1}{n_t} \sum_{q=1}^{n_t} \lambda^{(q)} \right) \quad (\text{II.4.19})$$

A equação acima nos fornece o quanto a concentração dos dipolos elásticos desvia de seu valor de equilíbrio, quantia esta proporcional à tensão aplicada e concentração molar total de dipolos elásticos, C_0 . Esta reorientação dos dipolos elásticos para um novo conjunto de valores de equilíbrio sob a influência de uma tensão externa aplicada é conhecida como "Reorientação Induzida por Tensão".

Substituindo-se a equação (II.4.19) na parte anelástica de equilíbrio da equação (II.4.9), obtemos:

$$\delta J = \frac{\bar{E}_{II}^{(an)}}{\sigma_{II}} = \frac{C_0 v_0}{n_t kT} \left[\sum_{p=1}^{n_t} (\lambda_{II}^{(p)})^2 - \frac{1}{n_t} \left(\sum_{p=1}^{n_t} \lambda_{II}^{(p)} \right)^2 \right] \quad (II.4.20)$$

Vamos aplicar os resultados obtidos até então para o caso de um cristal com simetria cúbica, contendo defeitos com simetria tetragonal, que é o caso de interesse nosso, pois tanto Oxigênio como Nitrogênio presentes no metal com simetria cúbica, constituem este tipo de defeito, como veremos mais adiante.

Um defeito tetragonal presente num cristal de simetria cúbica deve possuir seu primeiro eixo principal, isto é, aquele eixo que possui valor principal do tensor λ_1 ao longo de um dos três eixos cúbicos, enquanto para os outros dois eixos, $\lambda_2 = \lambda_3$.

Consideremos uma tensão uniaxial aplicada ao longo da direção [100]. Neste caso, as três orientações possíveis

do eixo tetragonal são [100], [010] e [001], denotadas respectivamente por $p=1, 2, 3$. Os cossenos diretores são mostrados na tabela (II.4.1).

p	Eixo Tetragonal	$\alpha_1^{(p)}$	$\alpha_2^{(p)}$	$\alpha_3^{(p)}$	$\lambda^{(p)}$
1	[100]	1	0	0	λ_1
2	[010]	0	1	0	λ_2
3	[001]	0	0	1	λ_3

Tabela (II.4.1) - Valores dos cossenos diretores e $\lambda^{(p)}$ para dipolos elásticos tetragonais com tensão aplicada ao longo de [100].

Usando o fato de que, para as direções $\langle 100 \rangle$ a relação entre o Módulo de Young e as constantes elásticas é $\delta E_{\langle 100 \rangle}^{-1} = \delta J_{\langle 100 \rangle} = \frac{2}{3} \delta (S_{11} - S_{12})$, obtemos:

$$\delta J_{\langle 100 \rangle} = \frac{C_0 v_0}{3kT} \left[\sum_{p=1}^3 (\lambda^{(p)})^2 - \frac{1}{3} \left(\sum_{p=1}^3 \lambda^{(p)} \right)^2 \right] \quad (\text{II } 4.21)$$

Então:

$$\delta J_{\langle 100 \rangle} = \frac{2}{9} \frac{C_0 v_0}{kT} (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \quad (\text{II.4.22})$$

Este resultado mostra que $\delta J_{\langle 100 \rangle}$ é proporcional à concentração molar total dos dipolos C_0 e ao quadrado da "elipsidade" ou "fator de forma", isto é, a forma da distorção criada pelo defeito no elipsóide de deformação, $\lambda_1 - \lambda_2$.

Consideremos agora, a tensão aplicada ao longo da direção $\langle 111 \rangle$. Neste caso, os eixos tetragonais fazem ângulos iguais com a direção $[111]$. Então:

$$\lambda^{(1)} = \lambda^{(2)} = \lambda^{(3)} = \alpha (\lambda_1 + 2\lambda_2) \quad (\text{II.4.23})$$

$$\delta J_{\langle 111 \rangle} = \frac{1}{3} S_{44} = \frac{C_0 v_0}{3kT} \left[3\alpha^2 (\lambda_1 + 2\lambda_2) - \frac{1}{3} (3\alpha (\lambda_1 + 2\lambda_2))^2 \right] \quad (\text{II.4.24})$$

Portanto,

$$\delta J_{\langle 111 \rangle} = 0 \quad (\text{II.4.25})$$

Podemos observar que para o caso da tensão aplicada ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ não há separação entre os níveis de energia livre.

II.5. A RELAXAÇÃO DE SNOEK:-

O termo "Relaxação de Snoek" refere-se ao processo de relaxação produzida por solutos intersticiais numa solução sólida diluída em metais bcc. A essência da teoria é considerar que um átomo intersticial do soluto no metal bcc constitui um dipolo elástico de simetria tetragonal e pode produzir relaxações anelásticas através de um processo de reorientação induzida por tensão (2,16,17).

Podemos dividir as aplicações da teoria de Snoek em duas categorias principais, nas quais fazemos o uso da taxa de relaxação ou intensidade de relaxação. Em nosso caso, vamos trabalhar com a segunda categoria, pois a intensidade de relaxação é proporcional à concentração total de defeitos, um dos objetivos principais do nosso estudo.

O modelo específico proposto por Snoek devido a Carbono ou Nitrogênio em Ferro- α estava baseado no fato de que estes átomos do soluto ocupavam os sítios intersticiais octaédricos da rede bcc (15).

Os sítios octaédrais são localizados em posições as quais são o ponto médio de cada um dos lados de duas redes sc as quais juntas formam uma rede bcc, conforme mostra a figura (II.5.1).

Figura (II.5.1) - Posições octaédrais numa rede bcc.

A simetria do sítio octaédrico não é cúbica e sim tetragonal, com o eixo principal de simetria na direção do maior eixo do octaedro. Então, os átomos intersticiais que ocupam tais sítios possuem simetria tetragonal. Assim, dependendo do sítio particular considerado, os eixos tetragonais devem estar orientados ao longo de algum dos eixos cúbicos x_1 , x_2 e x_3 . Os sítios octaédrais devem ser subdivididos em três grupos de sítios

cristalograficamente equivalentes. Todos estes sítios que possuírem eixos tetragonais paralelos a χ_1 devem ser rotulados com o índice $p=1$. Da mesma forma, para χ_2 e χ_3 , $p=2$ e $p=3$, respectivamente.

Num metal bcc, os maiores vazios esféricos intersticiais não são sítios octaédrais e sim sítios tetraedrais. Estes sítios ocorrem no ponto médio da linha que une dois sítios octaédrais e são assim chamados, porque cada sítio é cercado por um arranjo tetraedral de átomos, conforme mostra a figura (II.5.2).

Figura (II.5.2) - Posições tetraedrais numa rede bcc.

Os átomos do soluto que ocupam sítios tetraedrais também são capazes de produzir dipolos elásticos com simetria tetragonal.

Para distinguirmos entre um sítio octaedral e um sítio tetraedral, devemos fazê-la com base no fator de forma (valor absoluto) do elipsóide de deformação. Beshers (18) concluiu que $|\lambda_1 - \lambda_2|_t$ é de 1/2 a 1/3 menor que $|\lambda_1 - \lambda_2|_o$.

Como ambos os sítios possuem simetria tetragonal, os resultados para a intensidade de relaxação foram obtidos na secção anterior, equação (II.4.22) para tensão na direcção $\langle 100 \rangle$ e equação (II.4.25) para tensão na direcção $\langle 111 \rangle$.

III. INTERAÇÃO METAL - GAS:-

Neste capítulo, faremos uma rápida abordagem sobre os aspectos mais importantes da interação metal-gás, apresentando-os primeiramente de uma forma geral e depois particularizando-os para sistemas consistindo de metais dos grupos VA e VIA e Oxigênio e Nitrogênio. Apresentaremos ainda, os mecanismos de gaseificação e desgaseificação, bem como a cinética de tais processos, para os sistemas mencionados acima.

III.1. ASPECTOS GERAIS DA INTERAÇÃO METAL - GAS:-

As interações de metais com elementos gasosos são processos de grande importância em vários campos da Física e Ciência dos Materiais. São responsáveis por uma série de mudanças desejáveis ou indesejáveis nas propriedades físicas destes materiais metálicos. Os elementos Hidrogênio, Nitrogênio, Oxigênio ou Carbono podem estar presentes de várias formas na solução sólida, sendo que para nosso interesse, vamos considerá-los apenas como átomos dissolvidos intersticialmente (19-26).

As condições de equilíbrio entre uma fase gasosa consistindo de moléculas diatômicas A_2 e átomos A dissolvidos em metais sólidos ou líquidos, são obtidas na maioria dos sistemas metal-gás sob condições moderadas de pressão e temperatura, sendo descritas pela reação:

onde: A significa H, O, N ou C.

A constante de equilíbrio para a reação da solução metal-gás é dada por (27):

$$K_p = \frac{q_A}{\sqrt{P_{A_2}}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (\text{III.1.2})$$

onde: q_A é a atividade dos átomos do gás dissolvido.

P_{A_2} é a pressão parcial do gás.

ΔG° é a variação da função de Gibbs.

Se a Lei de Henry é obedecida dentro de um intervalo de concentração suficientemente grande, a concentração do gás é dada por:

$$x_A = \sqrt{P_{A_2}} \cdot k(T) \quad (\text{III.1.3})$$

Então, usando a Segunda Lei da Termodinâmica,

$$x_A = \sqrt{P_{A_2}} \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (\text{III.1.4})$$

onde: $k(T)$ representa a constante de Sieverts dependente da temperatura.

ΔS° é a entropia da solução.

ΔH° é o calor da solução.

A equação (III.1.4) é conhecida como a "Lei de Sieverts". Alguns desvios desta lei são obtidos quando para altas concentrações, uma fração muito grande de sítios intersticiais for ocupada pelos átomos do gás.

A tabela (III.1.1) mostra alguns valores da entropia e calor da solução pra alguns metais de nosso interesse (28).

Elemento	Hidrogênio		Oxigênio		Nitrogênio	
	ΔH° (kJg ⁻¹ atômio)	ΔS° (JK ⁻¹ g ⁻¹ atômio)	ΔH° (kJg ⁻¹ atômio)	ΔS° (JK ⁻¹ g ⁻¹ atômio)	ΔH° (kJg ⁻¹ atômio)	ΔS° (JK ⁻¹ g ⁻¹ atômio)
Nb	-39.62	-65.30	-386.18	-96.20	-177.82	-70.30
Ti (α)	-45.18	-48.90	-560.66	-92.90	-----	-----
Ti (β)	-58.15	-54.80	-----	-----	-----	-----
Zr (α)	-59.50	-57.00	-619.23	-84.50	-----	-----
Zr (β)	-64.10	-53.80	-----	-----	-----	-----

Tabela (III.1.1) - Valores de ΔH° e ΔS° para soluções de H, O e N em alguns metais no estado sólido.

III.2. MECANISMOS DE GASEIFICAÇÃO E DESGASEIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO E NITROGÊNIO:-

O mecanismo de gaseificação com Oxigênio e Nitrogênio para a maioria dos metais refratários dos grupos VA e VIA é o mesmo. Sob certas condições de equilíbrio, a reação é descrita pela equação (III.1.1).

Consideremos primeiramente o caso da gaseificação e desgaseificação com Nitrogênio. Podemos dividir o processo de gaseificação deste gás em quatro partes:

- i) As moléculas de Nitrogênio na fase gasosa são transportadas para a superfície do metal, seguida por uma adsorção molecular à baixa temperatura, conhecida como adsorção física.
- ii) As moléculas de Nitrogênio são dissociadas sob a superfície do metal e há uma forte adsorção dos átomos do gás, conhecida também como adsorção química.
- iii) Os átomos de Nitrogênio são transferidos através da superfície do metal.
- iv) Os átomos de Nitrogênio são difundidos na rede do metal.

A figura (III.2.1) mostra um diagrama das etapas da reação de gaseificação e desgaseificação de Nitrogênio (parte (a)).

Figura (III.2.1) - Mecanismos da reação na interação Nitrogênio (Oxigênio)-Metal.

Na desgaseificação de nitrogênio, a reação ocorre seguindo os mesmos passos da gaseificação, mas na forma inversa.

A parte (b) da figura (III.2.1) mostra um diagrama das etapas da reação de gaseificação e

desgaseificação com Oxigênio. Para o caso da gaseificação, a reação segue os mesmos passos descritos para o Nitrogênio. Já o processo de desgaseificação é diferente, pois o mesmo ocorre através da formação de um óxido do metal na superfície do mesmo (passo v) e a posterior evaporação deste óxido (passo vi).

Quando uma reação ocorre com a mesma velocidade tanto na forma direta como na forma reversa e a forma reversa reobtenha o estado inicial da reação, o processo é conhecido como processo de equilíbrio, pois o equilíbrio sómente será atingido se as condições acima forem obtidas. Portanto, o processo de gaseificação com Nitrogênio é conhecido como "Processo de Gaseificação por Equilíbrio".

Quando uma reação ocorre com a mesma velocidade mas a forma reversa não obtém o estado inicial, isto é, a reação não é reversível, o processo é conhecido como estado estacionário. A desgaseificação de oxigênio é obtida através da evaporação de óxidos metálicos e não através de moléculas de oxigênio, como é o estado inicial da reação. Portanto, este processo é conhecido como "Processo de Gaseificação por Estados Estacionários".

III.3. CINÉTICA DE GASEIFICAÇÃO E DESGASEIFICAÇÃO DE NITOGÊNIO E OXIGÊNIO:-

Para tratarmos a cinética de gaseificação e desgaseificação com Nitrogênio e Oxigênio em metais dos grupos VA e VIA, devemos saber de que maneira a gaseificação e desgaseificação dependem do tempo de reação, pressão, temperatura e concentração do gás. Estes resultados são obtidos experimentalmente.

Trataremos separadamente a cinética de gaseificação e desgaseificação com nitrogênio e oxigênio em metais dos grupos VA e VIA.

III.3.1. CINÉTICA DE GASEIFICAÇÃO:-

A cinética de gaseificação de oxigênio em V, Nb e Ta e nitrogênio em Nb, foi estudada em temperaturas acima de 1400 K e pressão parcial do gás abaixo de 10^{-2} Torr. Os resultados destes estudos são mostrados na figura (III.3.1) (19).

Em todos os sistemas mostrados na figura (III.3.1), a velocidade de reação é independente do tempo de reação e proporcional à pressão parcial do gás, para tempos de

Figura (III.3.1) - Coeficientes de reação para a gaseificação com Oxigênio ou Nitrogênio em V, Nb e Ta como função da temperatura.

reação suficientemente pequenos. Já a dependência com a temperatura é diferente para o caso do oxigênio e nitrogênio. Enquanto para nitrogênio é obtido um comportamento do tipo

Arrhenius, para oxigênio é obtido um comportamento mais complexo, isto é:

$$\text{Nitrogênio: } r = K^0 P_{N_2} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{III.3.1})$$

$$\text{Oxigênio: } r = K_1^0 P_{O_2} \left(1 + K_2^0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)\right) \quad (\text{III.3.2})$$

As energias de ativação não são muito diferentes para os sistemas descritos anteriormente, sendo 17.6 Kcal/mol para V-O; 14.2 Kcal/mol para Nb-O; 11.3 Kcal/mol para Ta-O e 16.0 Kcal/mol para Nb-N.

III.3.2. CINÉTICA DE DESGASEIFICAÇÃO:-

A cinética de desgaseificação de oxigênio em UHV foi estudada em matrizes de V, Nb e Ta em temperaturas acima de 1400 K (19). Por outro lado, a cinética de desgaseificação de nitrogênio foi estudada para matrizes de Nb, Ta, Mo e W em temperaturas também acima de 1400 K (19). De acordo com estes resultados experimentais, a desgaseificação começa para temperaturas em torno de 1400 K; os produtos da desgaseificação consistem de óxidos voláteis para matrizes contendo oxigênio e moléculas de nitrogênio para matrizes contendo nitrogênio.

A velocidade da reação para o caso da desgaseificação é dada por:

Nitrogênio: $r = Kc^2$ (III.3.3)

Oxigênio: $r = Kc + K'c^2$ (III.3.4)

As energias de ativação são mais altas em matrizes contendo oxigênio, isto é, 131 Kcal/mol para Nb-O e Ta-O; 136 Kcal/mol para V-O do que para matrizes contendo nitrogênio, isto é, 130 Kcal/mol para Nb-N e Ta-N e 27 Kcal/mol para Mo-N e W-N (19).

III.4. DIFUSÃO:-

Num grande número de situações, a difusão dos átomos intersticiais provenientes dos gases pode ser a etapa que controla o processo total de gaseificação ou desgaseificação em um metal ou liga metálica. Para se atingir uma distribuição homogênea de concentração numa amostra em forma de placa, cilindro longo ou esfera, a solução da segunda Lei de Fick para a difusão nos fornece o tempo necessário para que os átomos do gás se difundam através do mesmo (3):

$$t \approx \frac{R^2}{d}$$

(III.4.1)

onde: R é o raio do cilindro ou esfera ou ainda a meia espessura da placa.

d é o coeficiente de difusão ou difusividade do material.

IV. PARTE EXPERIMENTAL:-

Neste capítulo, mostraremos como foram preparadas as amostras utilizadas nas medidas de atrito interno, sua dopagem com Oxigênio e Nitrogênio, o equipamento utilizado nas medidas de atrito interno, bem como o sistema de aquisição de dados por microcomputador.

IV.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS:-

No estudo de relaxações anelásticas em ligas de Nióbio, utilizamos dois tipos de ligas deste metal. O primeiro, composto de Nióbio e Zircônio, contendo três concentrações diferentes de Zircônio e Oxigênio, a saber: 0.14% em peso de Zr (Amostra 01); 0.09% em peso de Zr (Amostra 02) e 0.08% em peso de Zr (Amostra 03). O segundo tipo, composto de Nióbio e Titânio, com 46.00 % em peso de Ti e quatro concentrações diferentes de Oxigênio e Nitrogênio (Amostras 4(4), 4(5), 4(6) e 4(8)).

IV.1.1. NIÓBIO - ZIRCÔNIO:-

As amostras da liga Nb-Zr foram obtidas através de fusão por feixe de elétrons e zona flutuante, crescidas em Oxford (Inglaterra)(28), partindo-se de barras de Nióbio com 99.9% de pureza e 4.0×10^{-3} m de diâmetro e arames de Zircônio com 99.8% de pureza e vários diâmetros, dependendo da composição desejada. Os arames de Zircônio foram fixados em entalhes feitos ao longo do comprimento das barras de Nióbio, com 1.5×10^{-3} m de profundidade e com largura variando entre 5.0×10^{-4} m e 1.0×10^{-3} m, dependendo da composição desejada da liga. Foram necessárias quatro passagens de fusão em direções alternadas para a obtenção da completa homogenização da liga. As três primeiras passagens foram realizadas com uma taxa de crescimento de 1.0×10^{-4} m/s enquanto que a última passagem, iniciada após a colocação de um "germen" de orientação adequada, foi realizada com uma taxa de crescimento menor que 1.0×10^{-5} m/s, necessária para a obtenção de monocristais.

Após a uniformização do diâmetro através de retífica e polimento químico numa mistura de ácido fluorídrico e ácido nítrico em proporções de 30% e 70% respectivamente para redução do diâmetro, os monocristais foram purificados através de um "annealing" por pelo menos 48 horas em temperaturas próximas ao ponto de fusão da liga, obtidas através de aquecimento por corrente direta, num forno de UHV, com pressão menor que 10 Torr.

A tabela (IV.1.1) mostra a composição química

das ligas de Nb-Zr crescidas em Oxford(28).

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppm-at)
C	< 10
O	49
N	41
H	< 5
Ta	350
W	< 100
Zr	< 50
Mo	< 100
Ti	< 20
Fe	< 20
Ni	< 20
Mn	< 20
Al	< 20
Cu	< 20
Cr	< 20
V	< 20
Mg	< 20

Tabela (IV.1.1) - Composição química da liga Nb-Zr.

IV.1.2. NIÓBIO - TITÂNIO:-

As amostras da liga Nb-Ti foram produzidas pelo Programa de Desenvolvimento de Cabos Supercondutores no Brasil, iniciado em 1981, dirigido pela Fundação de Tecnologia Industrial com suporte científico da UNICAMP.

Esta liga foi fundida a partir do Nióbio obtido das minas de Araxá (MG), pelo processo aluminotérmico e refinado em forno de feixe de elétrons e Titânio com 99.8% de pureza(7). A fusão e o refino da liga foram realizados através de feixe de elétrons. A produção da liga seguiu os seguintes passos: foram preparados fios de Nióbio e Titânio com diâmetros de 1.0×10^{-3} m e 1.6×10^{-3} m respectivamente; foi feita uma dupla fusão por feixe de elétrons em vácuo melhor que 10^{-4} Torr, entrando-se com excesso de 6.0% de Ti em peso, já que existe uma perda de cerca de 3.0% deste metal em cada fusão. Os lingotes tinham diâmetro inicial de 38.0×10^{-3} m e após forjamento rotativo foram reduzidos a 18.5×10^{-3} m. Estes lingotes foram submetidos a um tratamento térmico durante uma hora numa temperatura de 1170 K num vácuo melhor que 10^{-4} Torr e resfriados em água. Este resfriamento foi feito visando a homogenização da fase β do metal, tornando possíveis deformações a frio posteriores, pois há um endurecimento da matriz. Os lingotes foram novamente deformados a frio por forjamento rotativo até 8.0×10^{-3} m de diâmetro e depois foram recristalizados durante vinte minutos numa temperatura de 1220 K em vácuo melhor que 10^{-4} Torr.

A tabela (IV.1.2) mostra a composição química

da liga de Nb-Ti produzida pela FTI(29).

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppm-peso)
Ta	< 500
Fe	67
Si	65
Ni	93
Cu	6
Al	29
O	500
N	126
C	44

Tabela (IV.1.2) - Composição química da liga Nb-Ti.

IV.2. DOPAGEM COM GASES:-

Utilizamos como tratamento para dopagem das amostras com oxigênio, o processo de oxidação interna e com nitrogênio, o processo de nitretação.

IV.2.1. OXIDAÇÃO INTERNA:-

Oxidação interna é definida como uma reação de estado sólido que ocorre quando oxigênio se difunde numa solução sólida, precipitando uma fase sólida de energia livre de formação maior que a da matriz(28).

Para uma liga ser suficientemente oxidada internamente é necessário haver uma alta difusividade do oxigênio na matriz, baixa temperatura de oxidação, alta energia de formação de óxidos precipitados e amostras com pequenas dimensões.

As amostras de Nb-Zr foram oxidadas internamente usando os dados de equilíbrio para o sistema Nióbio-Oxigênio(23). Esta aproximação é válida, levando-se em consideração as baixas concentrações de Zircônio das amostras.

A amostra 01, foi oxidada internamente numa temperatura de 1273 K, numa pressão parcial de Oxigênio de 5.0×10^{-7} Torr por 44 horas.

A amostra 02, foi oxidada internamente nas mesmas condições de temperatura e pressão que a anterior, porém por um tempo de 70 horas.

A amostra 03, foi oxidada internamente nas mesmas condições de temperatura e pressão que as anteriores, porém por um tempo de 71 horas.

IV.2.2. NITRETAÇÃO:-

O processo de nitretação nas amostras de Nb-Ti foi realizado num forno de UHV da VARIAN Mod. FC12E, precedido de um recozimento das amostras, realizado no mesmo forno.

A bibliografia existente com relação às ligas de Nb-Ti com 50% em peso de Titânio (Nb-50%pTi) dopadas com nitrogênio é ínfima. As amostras foram dopadas seguindo os dados de equilíbrio para sistemas Nb-N(26).

A amostra 4(4) não foi dopada com nitrogênio, mas apenas recozida numa temperatura de 1073 K à uma pressão de 4.0×10^{-8} Torr por quatro horas.

As amostras 4(5), 4(6) e 4(8), foram recozidas nas mesmas condições de temperatura e pressão que a anterior, porém por um tempo de duas horas.

A amostra 4(5) foi nitretada à 1473 K, numa pressão parcial de nitrogênio da ordem de 5.0×10^{-7} Torr, por um tempo de duas horas.

A amostra 4(6) foi nitretada à mesma temperatura que a anterior, porém numa pressão parcial de nitrogênio da ordem de 5.0×10^{-6} Torr, por um tempo de uma hora.

A amostra 4(8) foi nitretada à mesma temperatura que as anteriores, porém numa pressão parcial de

nitrogênio da ordem de 5.0×10^{-4} Torr, por um tempo de uma hora.

O tempo de nitretação não é um parâmetro regulador para o processo de nitretação, tendo influência apenas na difusão do gás através do metal. Os tempos utilizados nos processos descritos acima são suficientes para que um átomo do gás percorra a distância compreendida entre a superfície e o centro das amostras, todas em forma cilíndrica.

A temperatura da amostra foi medida utilizando-se um pirômetro ótico tipo PIROLUX-I.

IV.3. ATRITO INTERNO E FREQUÊNCIA:-

Nas medidas de atrito interno e frequência, utilizamos amostras com um diâmetro máximo de 1.5×10^{-3} m. Essas amostras, após tratamentos mecânico e térmico ficaram com aproximadamente 3.0×10^{-3} m de diâmetro. Para obtermos o valor desejado, elas tiveram seu diâmetro reduzido através de um processo de polimento químico numa solução de ácidos fluorídrico e nítrico numa proporção de 70% e 30% respectivamente. O comprimento útil de todas as amostras utilizadas foi de 3.5×10^{-2} m.

As medidas de atrito interno e frequência foram realizadas utilizando-se um Pêndulo de Torção Invertido do tipo Kê(30). No Laboratório de Ultrassom e Metais do Departamento

de Física da UFSCar, contamos com dois tipos de pêndulo, um para medidas na faixa de temperatura compreendida entre 77 K à 373 K e outro para medidas na faixa de temperatura compreendida entre temperatura ambiente e 773 K, cobrindo desta forma uma faixa de temperatura bem significativa.

IV.3.1. REGIÕES DE ALTA TEMPERATURA:-

A figura (IV.3.1) mostra um diagrama do pêndulo de torção para regiões de alta temperatura.

A amostra é colocada na parte inferior do pêndulo, fixada pelas extremidades através de mandris, um preso ao corpo do pêndulo e outro preso à uma extremidade da haste. Os componentes restantes do pêndulo podem ser vistos na figura (IV.3.1). Observemos que existem na haste transversal dois pequenos blocos de ferro doce, um de cada lado da haste, os quais juntamente com dois eletroímãs, acionados por uma fonte de corrente externa, vão dar o deslocamento inicial ao pêndulo.

No espelho centrado na haste transversal, fazemos incidir o feixe de luz de um "laser" de He-Ne, o qual é refletido no anteparo que contém os elementos detectores.

A parte superior do pêndulo é coberta por uma campânula de aço-inoxidável para permitir que se faça vácuo no sistema. Existe uma janela de vidro nesta campânula para dar

passagem ao feixe de luz

Figura (IV.3.1) - Pêndulo de torção para regiões de alta temperatura.

Na parte central do pêndulo há uma camisa de aço-inoxidável com duas entradas, uma para vácuo e outra para quando desejamos realizar medidas em atmosferas controladas.

O aquecimento da amostra é feito através de um forno colocado na parte externa da camisa. A parte superior da camisa é refrigerada à água para evitar um aquecimento excessivo na parte superior do pêndulo.

A temperatura da amostra é medida através de um termopar de cobre-constantan, colocado na sua parte central.

IV.3.2. REGIÕES DE BAIXA TEMPERATURA:-

A figura (IV.3.2) mostra um diagrama do pêndulo de torção para regiões de baixa temperatura.

Este pêndulo tem descrição análoga ao anterior, com diferença no sistema de aquecimento. Ao redor da amostra existe um elemento aquecedor e em torno deste um reservatório para nitrogênio líquido. Para se conseguir temperaturas baixas, coloca-se nitrogênio líquido no reservatório e a variação de temperatura é obtida acionando-se o elemento aquecedor. A temperatura da amostra também é medida através de um termopar de cobre-constantan.

Figura (IV.3.2) - Pêndulo de Torção para regiões de baixa temperatura.

IV.3.3. TÉCNICAS DE DETECÇÃO:-

Desde a implantação da técnica de medida de atrito interno através do pêndulo de torção no DF da UFSCar, foram utilizadas duas técnicas de detecção para o cálculo do atrito interno. As duas técnicas consistem em fazer incidir o feixe luminoso do "laser" de He-Ne no espelho colocado na haste do pêndulo, o qual é refletido num anteparo, conforme mostra a figura (IV.3.3).

Figura (IV.3.3) - Esquema do sistema de detecção.

A diferença fundamental existente entre as duas técnicas está na medida do tempo de oscilação do feixe luminoso. Enquanto numa das técnicas esta medida é feita manualmente através de um cronômetro, método das amplitudes, a outra é feita automaticamente através de um microcomputador, método das velocidades.

IV.3.3.a. MÉTODO DAS AMPLITUDES:-

No método das amplitudes, marcamos no anteparo duas posições previamente medidas, A_1 e A_2 , a partir da posição de equilíbrio O , conforme mostra a figura (IV.3.4).

Figura (IV.3.4) - Anteparo para medida do atrito interno pelo Método das Amplitudes.

Inicialmente, o pêndulo é zerado incidindo o feixe luminoso no espelho quando está na posição de equilíbrio. O

ponto de equilíbrio deverá aparecer no anteparo em cima da linha 0. Em seguida, tiramos o pêndulo da posição de equilíbrio através dos eletroímãs. Aguardamos então que a amplitude máxima de oscilação decresça até A_1 . Neste instante, dispara-se o cronômetro que será travado quando a amplitude de oscilação for A_2 . De posse deste tempo e da frequência de oscilação do pêndulo, previamente medida, substituímos os valores na equação (II.2.13), lembrando que $f = \frac{N}{t}$. Desta forma, calculamos o atrito interno para uma determinada temperatura.

IV.3.3.b. MÉTODO DAS VELOCIDADES:-

Neste método, colocamos dois fototransistores no anteparo, separados por uma distância de 0.04 m, um de cada lado da posição de equilíbrio, equidistantes à ela:

Como o movimento do pêndulo é harmônico amortecido, em torno da posição de equilíbrio a velocidade instantânea do feixe é muito próxima à sua velocidade média. Então, conhecendo-se a distância entre os dois fototransistores e medindo-se o tempo que o feixe leva para ir de um fototransistor até o outro, podemos calcular a velocidade média do feixe e como consequência, sua velocidade instantânea máxima. A velocidade instantânea máxima do feixe está relacionada com a amplitude de oscilação através da frequência de oscilação do pêndulo. Assim, a razão entre as amplitudes está na mesma razão direta das velocidades instantâneas máximas. Podemos então, avaliar o

decremento logarítmico e consequentemente o atrito interno, através de medidas sucessivas das razões entre as velocidades instantâneas máximas.

Para isto foi construída uma interface que, acionada por um microcomputador, nos permite medir rapidamente o tempo que o feixe leva para ir de um fototransistor à outro(31). O atrito interno é calculado substituindo-se as amplitudes na equação (II.2.13) pelas respectivas velocidades médias. A figura (IV.3.5) mostra um diagrama de blocos do sistema de aquisição de dados.

Figura (IV.3.5) - Diagrama de blocos do sistema de aquisição de dados.

A figura (IV.3.6) mostra as formas de onda na entrada e saída da interface para medida do tempo que o feixe leva para ir de um fototransistor à outro.

Figura (IV.3.6) - Formas de onda na entrada e saída da interface
((a) Sinal oriundo do fototransistor 1; (b) Sinal oriundo do fototransistor 2; (c) Sinal oriundo da interface).

Este método é muito rápido e nos permite adquirir dados a cada meio grau de variação de temperatura, independente da magnitude do atrito interno.

IV.3.4. MEDIDAS DE TEMPERATURA:-

As medidas de temperatura da amostra foram realizadas utilizando-se um termopar de cobre-constantan e um multímetro digital KEITHLEY - 177 MICROVOLT DMM.

Foi realizado um mapeamento da amostra para descobrirmos um possível gradiente de temperatura na amostra. Optou-se pela posição central da amostra, pois esta região estava realmente na posição média do gradiente de temperatura encontrado.

V. RESULTADOS E ANALISES:-

Nesta secção apresentaremos os resultados obtidos experimentalmente nas ligas de Nióbio-Zircônio e Nióbio-Titânio dopadas com Oxigênio e Nitrogênio.

V.1. LIGAS DE NIÓBIO-ZIRCÔNIO:-

Todo espectro de relaxação mecânica possui um certo "background", o qual depende em geral das condições do experimento e da história do material. Em alguns casos, este "background" é muito alto comparado com o pico de relaxação estudado. Em nosso caso, este "background" é linear, conforme podemos observar através da figura (V.1.1), a qual mostra o espectro de atrito interno como função da temperatura para uma amostra de Nióbio monocristalino com 99.99% de pureza e menos de 10 ppm de intersticiais.

As medidas de atrito interno nas amostras de Nb-Zr foram realizadas utilizando-se o pêndulo de torção para regiões de alta temperatura descrito anteriormente, operando numa frequência em torno de 4.0 Hertz. Foi utilizado no cálculo do atrito interno o método das velocidades.

As amostras consistiram de fios de 1.5×10^{-3} m de diâmetro e aproximadamente 4.0×10^{-2} m de comprimento útil.

Figura (V.1.1) - Espectro de relaxação anelástica para Nb puro monocristalino, deformado em 10 %.

Estas medidas foram realizadas num intervalo de temperatura de 293 K à 573 K, tomando-se um ponto a cada grau de variação na temperatura com taxa de aquecimento em torno de 0.5 K/min, numa pressão em torno de 10^{-3} Torr.

As figuras (V.1.2) à (V.1.4) mostram os espectros de relaxação anelástica para as amostras 01 à 03, respectivamente.

Figura (V.1.2)-Espectro de relaxação anelástica para a amostra 01.

Figura (V.1.3)-Espectro de relaxação anelástica para a amostra 02.

Figura (V.1.4)-Espectro de relaxação anelástica para a amostra 03.

Através de um programa de computador, os espectros de relaxação anelástica para as três amostras foram decompostos em seus picos de Debye constituintes, conforme mostram as figuras (V.1.5) à (V.1.7), respectivamente.

No apêndice C apresentaremos com detalhes o programa de computador desenvolvido para a análise do espectro de relaxação anelástica em termos de seus picos de Debye elementares, bem como sua utilização.

Podemos observar que o primeiro pico das três curvas (1.99×10^{-3} K) aumenta com o aumento da concentração de Zr e foi associado à reorientação induzida por tensão de um

Figura (V.1.5)-Decomposição em picos de Debye para a amostra 01.

Figura (V.1.6)-Decomposição em picos de Debye para a amostra 02.

Figura (V.1.7)-Decomposição em picos de Debye para a amostra 03.

átomo de Oxigênio em torno de um átomo de Zr. Já o quarto pico das três curvas ($2.325 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), aumenta com o aumento da quantidade de Oxigênio e foi associado à reorientação induzida por tensão de um átomo de Oxigênio em torno de um átomo de Nb. Os outros dois picos foram associados à reorientação induzida por tensão de dois átomos de Oxigênio em torno de um átomo de Nb ($2.26 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) e três átomos de Oxigênio em torno de um átomo de Nb ($2.11 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$).

As tabelas (V.1.1) à (V.1.3) mostram os parâmetros de relaxação para as amostras 01 à 03, respectivamente.

Processo	Temperatura (K)	Intens. Rel. X 1000	En. Ativ. (Kcal/mol)	Tempo Rel. X 10 ¹⁶ (s)
Nb-O	430	18.200	26.164	21.653
Nb-O-O	443	4.382	27.554	10.969
Nb-O-O-O	474	3.214	30.774	2.783
Zr-O	503	9.400	34.894	0.297

Tabela (V.1.1) - Parâmetros de relaxação para a amostra 01.

Processo	Temperatura (K)	Intens. Rel. X 1000	En. Ativ. (Kcal/mol)	Tempo Rel. X 10 ¹⁶ (s)
Nb-O	430	30.579	26.177	18.789
Nb-O-O	443	4.582	27.546	9.748
Nb-O-O-O	474	1.441	30.795	2.397
Zr-O	503	5.366	34.914	0.256

Tabela (V.1.2) - Parâmetros de relaxação para a amostra 02.

Processo	Temperatura (K)	Intens. Rel. X 1000	En. Ativ. (Kcal/mol)	Tempo Rel. X 10 ⁶ (s)
Nb-O	430	43.701	23.820	293.652
Nb-O-O	443	43.494	25.173	143.084
Nb-O-O-O	474	13.128	30.781	2.410
Zr-O	503	1.364	34.933	0.249

Tabela (V.1.3) - Parâmetros de relaxação para a amostra 03.

Comparando nossos resultados com os obtidos por AHMAD and SZKOPIAK (34,38), BUMM (35), POWERS and DOYLE (36) e SZKOPIAK (37), verificamos a existência de uma discordância dentro de 5.0%.

Com esses resultados e utilizando-se a teoria do Dipolo Elástico, estimamos a concentração molar de Oxigênio nas três ligas.

Como as informações a respeito do "fator de forma" dos defeitos, $|\lambda_1 - \lambda_2|$, para a liga Nb-Zr não são conhecidas, utilizamos para a estimativa da concentração de Oxigênio na liga o "fator de forma" do Nb contendo Oxigênio (2). Naturalmente levamos em consideração que a concentração de Zr na liga é muito pequena.

Como o Oxigênio na liga Nb-Zr é um defeito

que possui simetria tetragonal, podemos estimar a concentração molar de Oxigênio na liga através de uma expressão semelhante à (II.4.21).

A tabela (V.1.4) mostra os valores para a concentração molar total de Oxigênio nas amostras 01, 02 e 03.

Amostra	Concentração molar X 1000
01	3.342
02	3.493
03	12.200

Tabela (V.1.4) - Concentração molar total de Oxigênio nas três amostras de Nb-Zr.

Os resultados mostrados na tabela (V.1.4) vem confirmar as informações prestadas na secção IV.1: a amostra 03 foi oxidada internamente por um tempo maior que a amostra 02 que por sua vez foi oxidada internamente por um tempo maior que a amostra 01.

Utilizando as relações de Kramers-Krönig mostradas no apêndice B, podemos recalcular as intensidades de relaxação através da decomposição das curvas do inverso do quadrado da frequência, as quais são mostradas nas figuras

(V.1.8) à (V.1.10) para as amostras 01 à 03 respectivamente.

Figura (V.1.8) - Decomposição do espectro do inverso do quadrado da frequência para a amostra 01.

Figura (V.1.9) - Decomposição do espectro do inverso do quadrado da frequência para a amostra 02.

Figura (V.1.10) - Decomposição do espectro do inverso do quadrado da frequência para a amostra 03.

As tabelas (V.1.5) à (V.1.7) mostram uma comparação dos resultados para a intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para as amostras 01 à 03, respectivamente.

Processo	Intens. Rel. X 1000 (Atrito Interno)	Intens. Rel. X 1000 (Frequência)	Desvio (%)
Nb-0	18.200	16.500	9.34
Nb-0-0	4.382	3.900	11.00
Nb-0-0-0	3.214	3.000	6.66
Zr-0	9.400	8.400	10.64

Tabela (V.1.5) - Comparação da intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para a amostra 01.

Processo	Intens. Rel. X 1000 (Atrito Interno)	Intens. Rel. X 1000 (Frequência)	Desvio (%)
Nb-0	30.579	27.600	9.74
Nb-0-0	4.582	3.800	17.07
Nb-0-0-0	1.441	1.200	16.73
Zr-0	5.366	4.800	10.55

Tabela (V.1.6) - Comparação da intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para a amostra 02.

Processo	Intens. Rel. X 1000 (Atrito Interno)	Intens. Rel. X 1000 (Frequência)	Desvio (%)
Nb-O	43.701	38.800	11.22
Nb-O-O	43.494	38.600	11.25
Nb-O-O-O	13.128	10.700	18.49
Zr-O	1.364	1.100	20.52

Tabela (V.1.7) - Comparação da intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para a amostra 03.

Analisando os resultados mostrados nas três tabelas anteriores, podemos afirmar a existência de uma concordância menor que 20% entre as intensidades de relaxação obtidas através da decomposição em picos de Debye do espectro de relaxação anelástica das três amostras e aqueles obtidos da decomposição do espectro de frequência das três amostras.

Essa concordância vem não só garantir a correção de nossas medidas e análise dos resultados, mas também é, por sua natureza uma ferramenta poderosa para se verificar e quantizar o "background" apresentado pelas amostras.

V.2. LIGAS DE NIÓBIO - TITÂNIO:-

As medidas de atrito interno nas amostras de Nióbio-Titânio foram realizadas utilizando-se o pêndulo de torção para regiões de alta temperatura, operando numa frequência em torno de 2.0 Hertz. Foi utilizado no cálculo do atrito interno também o método das velocidades.

As amostras consistiram de fios de 1.5×10^{-3} m de diâmetro e aproximadamente 3.5×10^{-2} m de comprimento útil.

Estas medidas foram realizadas num intervalo de temperatura de 293 K à 573 K, tomando-se um ponto a cada grau de variação na temperatura, com taxa de aquecimento em torno de 0.5 K/min, numa pressão em torno de 10^{-5} Torr.

A figura (V.2.1) mostra o espectro de relaxação anelástica das amostras 4(3), a qual foi medida da forma como foi recebida da FTI e 4(4), recozida por 4.0 horas numa temperatura de 1473 K, numa pressão da ordem de 10^{-8} Torr.

Podemos observar analisando a figura (V.2.1), o efeito do recozimento sobre o espectro de relaxação anelástica. Quando fazemos um recozimento, reduzimos as tensões entre os grãos do policristal, possibilitando-se uma redução no atrito interno ("background") da amostra.

Figura (V.2.1) - Efeito do recozimento no espectro de relaxação anelástica da amostra Nb-Ti.

As figuras (V.2.2) à (V.2.5) mostram o espectro de relaxação anelástica para as amostras 4(4), 4(5), 4(6) e 4(8), respectivamente.

Através do mesmo programa de computador, os espectros de relaxação anelástica das amostras 4(4), 4(5), 4(6) e 4(8) foram decompostos em seus picos de Debye constituintes e o resultado é mostrado nas figuras (V.2.6) à (V.2.9).

Figura (V.2.2) - Espectro de relaxação anelástica para a amostra 4(4).

Figura (V.2.3) - Espectro de relaxação anelástica para a amostra 4(5).

Figura (V.2.4) - Espectro de relaxação anelástica para a amostra 4(6).

Figura (V.2.5) - Espectro de relaxação anelástica para a amostra 4(8).

Figura (V.2.6)-Decomposição em picos de Debye para amostra 4(4).

Figura (V.2.7)-Decomposição em picos de Debye para amostra 4(5).

Figura (V.2.8)-Decomposição em picos de Debye para amostra 4(6).

Figura (V.2.9)-Decomposição em picos de Debye para amostra 4(8).

Foi medida a densidade para a amostra 4(3) sem ser recozida e a densidade das amostras 4(4), 4(5), 4(6) e 4(8) após as medidas de atrito interno e frequência.

Para cada amostra foi estimado o valor da concentração de Titânio por meio deste valor de densidade (41) e os resultados são mostrados na tabela (V.2.1)

Amostra	Densidade X 10^{-3} (Kg/m ³)	% em pêsô de Ti
4(3)	5.90	49.58
4(4)	7.24	22.84
4(5)	7.51	17.22
4(6)	7.44	18.62
4(8)	7.61	15.20

Tabela (V.2.1) - Densidades e concentrações de Titânio após as medidas de atrito interno e frequência para as amostras 4(3), 4(4), 4(5), 4(6) e 4(8).

Podemos observar através dos resultados mostrados na tabela (V.2.1) que houve uma evaporação de Ti, o que pode ser confirmado por HONIG (42), que a pressão de vapor de Ti para 1373 K é 10^{-6} Torr.

A tabela (V.2.2) mostra os valores de

densidade, pressão parcial de nitrogênio, temperatura de nitretação, tempo de nitretação e intensidade de relaxação dos seis picos encontrados nas amostras de Nb-50%Ti.

Am.	$d \times 10^{-3}$ (Kg/m ³)	P (Torr)	T (K)	t (h)	P ₁ X1000	P ₂ X1000	P ₃ X1000	P ₄ X1000	P ₅ X1000	P ₆ X1000
4(4)	22.64	---	----	---	2.846	1.955	5.624	3.440	2.420	1.608
4(5)	17.22	10 ⁻⁷	1473	1.5	2.606	1.302	9.202	7.202	6.406	1.394
4(6)	18.62	10 ⁻⁶	1473	1.0	3.716	1.820	7.140	5.760	3.640	0.710
4(8)	15.20	10 ⁻⁴	1473	2.0	3.276	1.650	8.040	5.932	2.764	1.116

Tabela (V.2.2) - Alguns parâmetros de relaxação e de nitretação para as amostras 4(4), 4(5), 4(6) e 4(8).

Podemos observar que a evaporação do Ti não foi um fator de grande relevância na alteração dos valores de intensidade de relaxação.

Um problema por nós enfrentado foi a presença de Oxigênio durante o processo de nitretação, conforme podemos observar através do aumento das intensidades de relaxação dos picos P₁ ($2.325 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), P₂ ($2.26 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), P₃ ($2.16 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) e P₄ ($1.980 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$).

Os picos P₁ e P₂ foram atribuídos à reorientação induzida por tensão de um e dois átomos de Oxigênio

em torno de um átomo de Nióbio, respectivamente.

Os picos P_3 e P_4 foram atribuídos à reorientação induzida por tensão de um e dois átomos de Oxigênio em torno de um átomo de Titânio, respectivamente.

Os picos P_5 e P_6 foram atribuídos à reorientação induzida por tensão de um átomo de nitrogênio em torno de um átomo de Nióbio e Titânio, respectivamente.

As tabelas (V.2.3) à (V.2.6) mostram os parâmetros de relaxação para as amostras 4(4), 4(5), 4(6) e 4(8), respectivamente.

Processo	Temperatura (K)	Intens. Rel. X 1000	En. Ativ. (Kcal/mol)	Tempo Rel. X 10 ¹⁵ (s)
Nb-O	430	2.846	26.598	2.531
Nb-O-O	443	1.955	27.800	1.611
Ti-O	463	5.624	28.700	2.375
Ti-O-O	505	3.440	30.000	8.686
Nb-N	541	2.420	34.997	0.608
Ti-N	588	1.608	37.401	1.048

Tabela (V.2.3) - Parâmetros de relaxação para a amostra 4(4).

Processo	Temperatura (K)	Intens. Rel. X 1000	En. Ativ. (Kcal/mol)	Tempo Rel. X 10 ¹⁵ (s)
Nb-O	430	2.606	26.598	2.417
Nb-O-O	443	1.302	27.804	1.531
Ti-O	463	9.202	28.700	2.263
Ti-O-O	505	7.202	30.194	6.065
Nb-N	541	6.406	35.001	0.579
Ti-N	588	1.394	37.397	1.005

1

Tabela (V.2.4) - Parâmetros de relaxação para a amostra 4(5).

Processo	Temperatura (K)	Intens. Rel. X 1000	En. Ativ. (Kcal/mol)	Tempo Rel. X 10 ¹⁵ (s)
Nb-O	430	3.716	26.620	2.897
Nb-O-O	443	1.820	28.241	1.146
Ti-O	463	7.140	28.645	2.954
Ti-O-O	505	5.760	29.815	10.899
Nb-N	541	3.634	35.243	0.568
Ti-N	588	0.710	36.769	2.079

Tabela (V.2.5) - Parâmetros de relaxação para a amostra 4(6).

Processo	Temperatura (K)	Intens. Rel. X 1000	En. Ativ. (Kcal/mol)	Tempo Rel. X 10 ¹⁵ (s)
Nb-O	430	3.276	26.459	3.531
Nb-O-O	443	1.650	27.900	1.579
Ti-O	463	8.040	28.625	3.146
Ti-O-O	505	5.932	29.934	10.183
Nb-N	541	2.764	34.935	0.707
Ti-N	588	1.116	37.181	1.389

Tabela (V.2.6) - Parâmetros de relaxação para a amostra 4(8).

Comparando nossos resultados com os obtidos por AHMAD and SZKOPIAK (34,38), CANTELLI and SZKOPIAK (43,44), HEULIN (45), HEULIN and VERCAEMER (46), POWERS and DOYLE (36) E SZKOPIAK (37), verificamos a existência de uma discordância dentro de 5.0%.

Usando estes resultados e a teoria do Dipolo Elástico, podemos estimar as concentrações de Oxigênio e Nitrogênio presentes nas amostras.

Pelos mesmos argumentos anteriormente usados, vamos utilizar o "fator de forma" do Nióbio contendo Oxigênio e Nitrogênio (2).

Como estes intersticiais na liga Nb-Ti são

defeitos que possuem simetria tetragonal, podemos estimar suas concentrações nas amostras também através de uma expressão semelhante à (II.4.21).

A tabela (V.2.7) mostra os valores para a concentração molar total de Oxigênio e Nitrogênio nas amostras 4(4), 4(5), 4(6) e 4(8).

Amostra	Concentração molar X 1000 Oxigênio	Concentração molar X 1000 Nitrogênio
4(4)	1.321	0.483
4(5)	2.197	0.919
4(6)	1.962	0.511
4(8)	2.002	0.461

Tabela (V.2.7) - Concentração molar total de Oxigênio e Nitrogênio nas quatro amostras de Nb-Ti.

Considerando-se a cinética de gaseificação, a amostra 4(8) deveria conter mais Nitrogênio que a amostra 4(6) que por sua vez deveria conter mais Nitrogênio que a amostra 4(5). Esta discordância pode ser explicada pela formação de uma camada de nitretos na superfície das amostras, sendo esta camada mais espessa em amostras onde a pressão parcial de Nitrogênio é maior, inibindo assim sua absorção pelo material.

Utilizando-se as relações de Kramers-Krönig, podemos também aqui recalcular as intensidades de relaxação através da decomposição do espectro do inverso do quadrado da frequência, as quais são mostradas pelas figuras (V.2.10) à (V.2.13), para as amostras 4(4), 4(5), 4(6) e 4(8), respectivamente.

As tabelas (V.2.8) à (V.2.11) mostram a comparação dos resultados para a intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para as amostras 4(4), 4(5), 4(6) e 4(8), respectivamente.

Processo	Intens. Rel. X 1000 (Atrito Interno)	Intens. Rel. X 1000 (Frequência)	Desvio (%)
Nb-O	2.846	2.909	2.21
Nb-O-O	1.955	2.182	11.61
Ti-O	5.624	5.818	3.45
Ti-O-O	3.440	3.636	5.70
Nb-N	2.420	2.545	5.17
Ti-N	1.608	1.818	13.05

Tabela (V.2.8) - Comparação da intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para a amostra 4(4).

Figura (V.2.10) - Decomposição do espectro do inverso do quadrado da frequência para a amostra 4(4).

Figura (V.2.11) - Decomposição do espectro do inverso do quadrado da frequência para a amostra 4(5).

Figura (V.2.12) - Decomposição do espectro do inverso do quadrado da frequência para a amostra 4(6).

Figura (V.2.13) - Decomposição do espectro do inverso do quadrado da frequência para a amostra 4(8).

Processo	Intens. Rel. X 1000 (Atrito Interno)	Intens. Rel. X 1000 (Frequência)	Desvio (%)
Nb-O	2.606	2.811	7.87
Nb-O-O	1.302	1.205	7.45
Ti-O	9.202	9.237	0.38
Ti-O-O	7.202	7.229	0.38
Nb-N	6.406	6.426	0.31
Ti-N	1.394	1.406	0.86

Tabela (V.2.9) - Comparação da intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para a amostra 4(5).

Processo	Intens. Rel. X 1000 (Atrito Interno)	Intens. Rel. X 1000 (Frequência)	Desvio (%)
Nb-O	3.816	3.612	2.79
Nb-O-O	1.820	1.786	1.70
Ti-O	7.140	7.143	0.04
Ti-O-O	5.760	5.714	0.80
Nb-N	3.634	3.570	1.63
Ti-N	0.710	0.714	0.56

Tabela (V.2.10) - Comparação da intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para a amostra 4(6).

Processo	Intens. Rel. X 1000 (Atrito Interno)	Intens. Rel. X 1000 (Frequência)	Desvio (%)
Nb-O	3.276	3.323	1.44
Nb-O-O	1.650	1.545	6.36
Ti-O	8.040	7.855	2.30
Ti-O-O	5.932	5.740	3.24
Nb-N	2.764	2.719	1.63
Ti-N	1.116	0.906	18.82

Tabela (V.2.11) - Comparação da intensidade de relaxação medida através do atrito interno e da frequência para a amostra 4(8).

A análise dos resultados mostrados nas tabelas (V.2.8) à (V.2.11), ratificam o que foi dito na secção anterior com respeito à obtenção do atrito interno a partir da frequência.

VI. CONCLUSÕES:-

A tabela (VI.1) mostra um resumo dos parâmetros de relaxação por nós obtidos e uma coletânea dos mesmos encontrados na literatura, para os processos de relaxação encontrados nas ligas Nb-Zr e Nb-Ti.

AMOSTRA 01				AMOSTRA 02			AMOSTRA 03			AMOSTRA 4(a)			AMOSTRA 4(b)			AMOSTRA 4(c)			AMOSTRA 4(d)		
Processo	T (K)	En. At. Kcal/mol $\times 10^{-3}$	Temp. rel. $\times 10^{-10}$ s	T (K)	En. At. Kcal/mol $\times 10^{-3}$	Temp. rel. $\times 10^{-10}$ s	T (K)	En. At. Kcal/mol $\times 10^{-3}$	Temp. rel. $\times 10^{-10}$ s	T (K)	En. At. Kcal/mol $\times 10^{-3}$	Temp. rel. $\times 10^{-10}$ s	T (K)	En. At. Kcal/mol $\times 10^{-3}$	Temp. rel. $\times 10^{-10}$ s	T (K)	En. At. Kcal/mol $\times 10^{-3}$	Temp. rel. $\times 10^{-10}$ s	T (K)	En. At. Kcal/mol $\times 10^{-3}$	Temp. rel. $\times 10^{-10}$ s
Nb-O	430	26.164	21.053	430	26.177	16.768	430	23.621	253.652	430	26.586	2.631	430	26.586	2.617	430	26.621	2.697	430	26.557	3.27
Nb-O-O	443	27.556	10.988	443	27.546	9.746	443	26.173	143.064	443	27.661	1.611	443	27.664	1.531	443	26.241	1.146	443	27.361	1.575
Nb-O-O-O	474	30.774	2.763	474	30.795	2.387	474	30.781	2.411	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti-O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	463	26.696	2.376	463	26.761	2.263	463	26.646	2.364	463	26.625	3.146
Ti-O-O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	505	30.061	0.606	505	30.184	0.605	505	29.615	10.688	505	29.334	10.163
Zr-O	503	34.684	0.297	503	34.614	0.298	503	34.633	0.248	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zr-O-O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	541	34.367	0.606	541	36.061	0.579	541	36.243	0.566	541	34.335	0.767
Ti-N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	566	37.461	1.648	566	37.387	1.006	566	36.788	2.079	566	37.167	1.269
REFERENCIA 34				REFERENCIA 36			REFERENCIA 44			REFERENCIA 45			REFERENCIA 46								
Processo	T (K)	En. At. Kcal/mol $\times 10^{-3}$	Temp. rel. $\times 10^{-10}$ s	T (K)	En. At. Kcal/mol $\times 10^{-3}$	Temp. rel. $\times 10^{-10}$ s	T (K)	En. At. Kcal/mol $\times 10^{-3}$	Temp. rel. $\times 10^{-10}$ s	T (K)	En. At. Kcal/mol $\times 10^{-3}$	Temp. rel. $\times 10^{-10}$ s	T (K)	En. At. Kcal/mol $\times 10^{-3}$	Temp. rel. $\times 10^{-10}$ s						
Nb-O	430	26.5	2.78	412	26.6	—	—	—	—	423	—	—	423	—	—						
Nb-O-O	443	28	1.71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
Nb-O-O-O	475	28.5	3.13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
Ti-O	—	—	—	—	—	—	463	26.7	—	463	—	—	463	—	—						
Ti-O-O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	503	—	—	—	—	—						
Zr-O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
Nb-N	502	34.9	2.22	548	34.6	—	566	34.3	—	—	—	—	541	—	—						
Ti-N	—	—	—	—	—	—	562	37.4	—	—	—	—	566	—	—						

Tabela (VI.1) - Parâmetros de relaxação para as amostras utilizadas neste trabalho e valores encontrados na literatura.

Analisando esta tabela, constatamos:

1. Liga Nb-Zr:

- Neste trabalho, o pico atribuído ao processo Nb-O concorda com aquele obtido na referência (34) dentro de um desvio menor que 10%.

ii) Com relação aos picos atribuídos aos processos Nb-O-O e Nb-O-O-O, valem as mesmas considerações feitas a respeito do primeiro processo.

iii) As pequenas discrepâncias encontradas no tempo de relaxação podem ser atribuídas ao fato de não estarmos trabalhando exatamente com a mesma frequência da referência (34) e sim próxima a ela. Esta diferença não tem grande influência no deslocamento da temperatura do pico, mas, é relevante quando se calcula o tempo de relaxação.

2. Liga Nb-Ti:

Devido a escassa informação existente para esta liga, nossas constatações são bem mais imprecisas, porém inéditas.

i) Os picos atribuídos aos processos Nb-O e Nb-O-O também concordam muito bem com os resultados obtidos na referência (34) dentro de uma margem de erro menor que 10%.

ii) O pico atribuído ao processo Nb-N concorda muito bem com os resultados obtidos nas referências (34) e (44) também dentro de uma margem de erro menor que 10%.

iii) O pico atribuído ao processo Ti-O concorda com os resultados obtidos nas referências (44), (45) e (46) dentro de uma margem de erro menor que 5%.

- iv) Do pico atribuído ao processo Ti-O-O não existe informação com relação à sua energia de ativação e apenas a referência (45) menciona sua temperatura de pico. Nosso resultado concorda com este dentro de uma margem de erro menor que 1%.
- v) O pico atribuído ao processo Ti-N concorda bem com os resultados obtidos nas referências (44) e (46) dentro de uma margem de erro menor que 5%.
- vi) As discrepâncias encontradas no tempo de relaxação podem ser explicadas com base nos mesmos argumentos utilizados para a liga Nb-Zr.

Após esta análise comparativa entre nossos resultados e as referências mencionadas, onde foram constatadas inúmeras coincidências entre os picos observados, podemos afirmar que:

- a) O processo de selecionamento dos picos do multi-espectro de relaxação evidencia sem sombra de dúvidas a confiabilidade de nossas medidas e a eficácia do método de subtrações sucessivas.
- b) Um grande número de estudos, e este aqui também, evidencia que gases dissolvidos intersticialmente e em solução sólida em matrizes bcc interagem entre si para formar outras espécies de defeitos consistindo de pares de intersticiais (O-O, N-N, etc.) ou aglomerados ("clusters") de ordens mais altas (O-O-O, N-N-N, etc.)

- c) Os picos de relaxação são devido a migração induzida por tensão entre sítios octaedrais de átomos intersticiais dissociados e também devido aqueles associados em/ou pares ou tripletos.
- d) Não foi possível incluir picos de relaxação devido à quadripletos por maior que fosse a concentração de O e N nas matrizes estudadas. Concluimos então, que "clusters" de ordens mais altas que três intersticiais associados inexistem, conclusão esta contrária àquela de GIBALA E WERT (47), que acusou a presença de "clusters" de quarta ordem de O e N.
- e) A migração de átomos de gases intersticiais induzidos por tensão externa quando agrupados em "clusters" é feita da seguinte maneira: um átomo do "cluster" salta para uma posição octaedral energeticamente equivalente àquela em que o mesmo ocupava, ao mesmo tempo, os outros átomos do "cluster" também migram, ocupando as outras posições octaedrais possíveis em torno de um átomo da rede.
- f) Quanto ao método baseado na técnica dos mínimos quadrados e chamado "Método das Subtrações Sucessivas", mostrou-se extremamente eficaz, na medida em que fornecemos alguns parâmetros mínimos iniciais conhecidos da literatura existente, tais como temperatura do pico e energia de ativação, além da altura do pico.
- g) A técnica do Pêndulo de Torção por ser de baixa frequência (máximo de 10 Hz) é extremamente útil e bastante adequada ao estudo de gases em metais. Isso já tinha sido comprovado desde

1942 e assim ela vem sendo utilizada em ligas policristalinas para investigação de picos de relaxação que envolvam os mais diversos fenômenos. Sua automatização feita nesse trabalho aumentou em muito sua precisão e praticamente dobrou a quantidade de pontos que se podia obter usando cronômetro. Foi possível assim construir um espectro de relaxação como função da temperatura praticamente contínuo. Isso modificou qualitativamente os resultados obtidos, propiciando maior confiabilidade e deu condições para que o tratamento teórico do espectro fosse o mais preciso de que temos notícia. O fato de podermos medir simultaneamente a variação da frequência como função da temperatura, possibilitou quando aplicadas as relações de Kramers-Krönig, fazermos uma avaliação exata da intensidade do pico ou se quizer, uma maneira indireta da verificação do "background" do sistema. Se tomarmos o valor de uma variação da frequência para um dado intervalo de temperatura e usarmos as relações de Kramers-Krönig, obtemos a intensidade de um pico do tipo Debye correspondente. Isso é realmente inédito e se configura "per si" num trabalho profundo da ratificação das medidas de atrito interno como função da temperatura o que é extremamente desejável e não observamos na literatura existente. Medidas assim realizadas podem nos dar informações bastante precisas sobre o processo de relaxação, se é um processo simples ou se é uma combinação de processos, como ficou evidenciado neste trabalho.

h) As concentrações molares de Oxigênio e Nitrogênio nas ligas foram estimadas em:

Nb-Zr: Amostra 01 - 3.34×10^{-3} de Oxigênio.

Amostra 02 - 3.49×10^{-3} de Oxigênio.

Amostra 03 - 12.20×10^{-3} de Oxigênio.

Nb-Ti: Amostra 4(4) - 1.32×10^{-3} de Oxigênio.

0.48×10^{-3} de Nitrogênio.

Amostra 4(5) - 2.20×10^{-3} de Oxigênio. .

0.92×10^{-3} de Nitrogênio.

Amostra 4(4) - 1.96×10^{-3} de Oxigênio.

0.51×10^{-3} de Nitrogênio.

Amostra 4(4) - 2.00×10^{-3} de Oxigênio.

0.46×10^{-3} de Nitrogênio.

Nas amostras de Nb-Ti, a idéia inicial era a dopagem das amostras apenas com Nitrogênio, mas, como o Oxigênio é muito mais fácil de difundir do que Nitrogênio, não conseguimos eliminar sua presença. O fato dos valores das concentrações não serem os previstos pelas condições de equilíbrio, pode ser explicado pela formação de uma camada de nitretos e óxidos na superfície do metal, cuja espessura é inversamente proporcional à pressão parcial do gás, inibindo desta forma a difusão do mesmo.

VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:-

Após o contacto que tivemos com o estudo de relaxações anelásticas em ligas de Nb dopadas com Oxigênio e Nitrogênio através da análise de seus multi-espectros de atrito interno e frequência como função da temperatura, sugerimos como continuidade deste trabalho os seguintes pontos:

1. Melhorar o sistema de nitretação das amostras.
2. Estudar relaxações anelásticas nas ligas de Nb-Zr e Nb-Ti, agora dopadas com Hidrogênio, não só através do pêndulo de torção, mas também através de medidas de Pulso-eco ultrassônico, resistividade elétrica, difração de raios-X e ainda ressonância magnética nuclear.
3. Usar a técnica do pêndulo de torção para estudar agora um problema de muito mais interesse tecnológico, que são microligas de aço contendo Nb, dopadas com Nitrogênio.
4. Construir um controlador de temperatura, para podermos definir uma taxa de aquecimento menor, em torno de um grau de variação na temperatura por minuto.
5. Desenvolver uma interface com respectivo "software" para aperfeiçoarmos ainda mais o sistema de aquisição de dados e obtermos multi-espectros de relaxação como função da temperatura "on line" na tela do microcomputador.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:-

1. ZENER, C. - "Elasticity and Anelasticity of Metals",
University of Chicago Press, 1948.
2. NOWICK, A. S. and BERRY, B. S. - "Anelastic Relaxation in
Crystalline Solids", Academic
Press, 1972.
3. FAST, J. D. - "Gases in Metals", Philips Technical Library,
1976.
4. MASON, W. P. - "Physical Acoustics", Vol. VIII, Academic Press,
1971.
5. PINATTI, D. G. - "Dissertação de Mestrado", EESC-USP, São
Carlos-SP, 1973.
6. JORDÃO, J. A. R. - "Tese de Doutorado", IFQSC-USP, São Carlos-
SP, 1982.
7. FLORENCIO, O. - "Tese de Doutorado", IFQSC-USP, São Carlos-SP,
1986.
8. FLORENCIO, O.; GRANDINI, C. R. e outros - "Anais da 42
Reunião Anual da ABM,
Salvador-BA, 1987.
9. FLORENCIO, O. e outros - "Anais do 7 CBECIMAT",
Florianópolis-SC, 1986.

10. FLORÊNCIO, O. e outros - "Encontro sobre gases em metais e ligas", São Carlos-SP, 1986.
11. FLORÊNCIO, O.; GRANDINI, C. R. e outros - para ser publicado.
12. IWASAKI, Y. and FUJIMOTO, K. - "Journal of Physics D: Applied Physics", 13, 823(1980).
13. NOWICK, A. S. and HELLER, W. R. - "Advances in Physics", 12, 251(1963).
14. NYE, J. F. - "Physical Properties of Crystals", Oxford University, 1957.
15. SNOEK, J. L. - "Physica", 8, 711(1941).
16. KOIWA, M. - "Philosophical Magazine", 24, 81(1971).
17. KOIWA, M. - "Philosophical Magazine", 24, 107(1971).
18. BESHES, D. N. - "Journal of Applied Physics", 36, 290(1965).
19. HORZ, G. - "Metallurgical Transactions", 3, 3069(1972).
20. FROM, E. and HORZ, G. - "International Metals Review", 5, 269(1980).
21. CALLEN, H. B. - "Thermodynamics", John Willey & Sons, 1960.
22. SWALIN, R. A. - "Thermodynamics of Solids", John Willey &

Sons, 1962.

23. FROM, E. - "Journal of Less-Common Metals", 14, 113(1968).
24. FARRARO, R. J. and McLELLAN, R. B. - "Materials Science and Engineering", 33, 113(1978).
25. FROMM, E. and JEHN, H. - "Metallurgical Transactions", 3, 1685(1972).
26. COST, J. R. and WERT, C. A. - "Acta Metallurgica", 11, 231(1963).
27. GASKELL, D. R. - "Introduction to Metallurgical Thermodynamics", Mc Graw-Hill Company, 1973.
28. BOTTA F , W. F. - "D. Phil. Thesis", Oxford University, Trinity Term (England), 1985.
29. PINATTI, D. G. et alli - "Status Seminar-Niobium Technology STI/SFI", Guaratinguetá-SP, 1984.
30. KÉ, T. S. - "Physics Review", 71, 533(1947).
31. TEJIMA, H. e outros - para ser publicado.
32. BRASIL - "Anuário Mineral Brasileiro", Ministério das Minas e Energia, Brasília-DF, 1987.

33. RODRIGUES, J. A. - "Dissertação de Mestrado", IFQSC-USP, São Carlos-SP, 1980.
34. AHMAD, M. S. and SZKOPIAK, Z. C. - "Journal of Physics and Chemistry of Solids", 31, 1799(1970).
35. BUMM, P. et alli - "Journal of Applied Physics", 33, 3009(1962).
36. POWERS, R. W. and DOYLE, M. V. - "Journal of Applied Physics", 30, 514(1959).
37. SZKOPIAK, Z. C. and SMITH, J. T. - "Journal of Physics D:Applied Physics", 8, 1273(1975).
38. AHMAD, M. S. et alli - "Journal of Physics D:Applied Physics", 4, 1460(1971).
39. NABORIKAWA, L. T. M. et alli - "Journal de Physique- Colloque C5", 42, C5-283(1981).
40. WELLER, M. et alli - "Journal de Physique - Colloque C5", 42, C5-817(1981).
41. READ, D. T. - "Cryogenics", 11, 579(1978).
42. HONIG, R. E. - "RCA Review", 195(1953).

43. CANTELLI, R. and SZKOPIAK, Z. C. - "Applied Physics", 9,
153(1976).
44. CANTELLI, R. and SZKOPIAK, Z. C. - "Applied Physics", 9,
253(1976).
45. HEULIN, B. - "C. R. Acad. Sc. Paris", 349(1972).
46. HEULIN, B. and VERCAEMER, C. - "C. R. Acad. Sc. Paris", 272,
1200(1971).
47. GIBALA, R. and WERT, C. A. - "Acta Metallurgica", 14,
1095(1966).

APENDICE A - FATORES DE CONVERSÃO:-

No estudo de gases em metais, a concentração de elementos intersticiais ou substitucionais geralmente não é encontrada na literatura com a mesma unidade. Nosso objetivo neste apêndice é mostrar de forma clara e sucinta a conversão entre estas várias unidades.

- PORCENTAGEM ATÔMICA:

Consideremos um processo onde estejam envolvidos n elementos e que o número de átomos do elemento i seja N_i . O número total de átomos envolvidos no processo é:

$$N = \sum_{i=1}^n N_i \quad (A.1)$$

Então:

$$N_i \text{ — } N$$

$$x_i(\% \text{ at}) \text{ — } 100$$

Portanto:

$$x_i(\% \text{ at}) = \frac{N_i}{N} \times 100 \quad (A.2)$$

- PORCENTAGEM EM PESO:

Consideremos que a massa do elemento i seja m_i .

A massa total envolvida no processo será:

$$m = \sum_{i=1}^n m_i \quad (A.3)$$

Então:

$$\begin{aligned} m_i & \text{ ————— } m \\ x_i (\% p) & \text{ ————— } 100 \end{aligned}$$

Portanto:

$$x_i (\% p) = \frac{m_i}{m} \times 100 \quad (A.4)$$

- PARTÍCULAS POR MILHÃO ATÔMICAS:

$$\begin{aligned} N_i & \text{ ————— } N \\ (\text{ppm-at})_i & \text{ ————— } 1.0 \times 10^6 \end{aligned}$$

Portanto:

$$(\text{ppm-at})_i = x_i (\% at) \times 10^4 \quad (A.5)$$

- PARTÍCULA POR MILHÃO EM PESO:

$$\frac{m_i}{m} = \frac{(ppm-p)_i}{1.0 \times 10^6}$$

Portanto:

$$(ppm-p)_i = x_i (\% p) \times 10^4 \quad (A.6)$$

- PORCENTAGEM ATÔMICA ↔ PORCENTAGEM EM PESO:

Temos que:

$$\frac{x_i (\% at)}{N_0} = \frac{m_i (g)}{M_i (g)}$$

onde: N_0 é o número de Avogadro.

M_i é a massa atômica do elemento i .

Então:

$$m_i = \frac{x_i (\% at)}{N_0} \times M_i \quad (A.7)$$

Mas, $x_i (\% p) = \frac{m_i}{m} \times 100$

Então:
$$x_i (\% p) = \frac{x_i (\% at) \times M_i}{N_0 \left(\sum_{i=1}^n \frac{x_i (\% at) \times M_i}{N_0} \right)} \times 100$$

A-3

Portanto:

$$x_i (\% p) = \left(\frac{x_i (\% at) \times M_i}{\sum_{i=1}^n (x_i (\% at) \times M_i)} \right) \times 100 \quad (A.8)$$

- FRAÇÃO MOLAR:

O número de moles do elemento i é:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (A.9)$$

Então:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (A.10)$$

$$x_i = \frac{\frac{m_i}{m M_i} \times 100}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{m_i}{m M_i} \times 100 \right)}$$

Usando (A.4), obtemos:

$$x_i = \frac{x_i (\% p) / M_i}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i (\% p)}{M_i} \right)} \quad (A.11)$$

Portanto:

$$x_i = x_i (\% at) \times 10^{-2}$$

(A.12)

- PARTÍCULAS POR MILHÃO EM PESO $\longleftrightarrow$ PARTÍCULAS POR MILHÃO ATÔMICAS:

Dividindo (A.5) por (A.6), obtemos:

$$(ppm-at)_i = \frac{x_i (\% at)}{x_i (\% p)} \times (ppm-p)_i$$

(A.13)

Usando (A.4) e (A.2), obtemos:

$$(ppm-at)_i = \left(\frac{N_i \times m}{N \times m_i} \right) \times (ppm-p)_i$$

(A.14)

APÊNDICE B - OBTENÇÃO DO ATRITO INTERNO A PARTIR DA FREQUÊNCIA -
 RELAÇÕES DE KRAMERS-KRÖNIG:-

A "compliance" é uma grandeza física que depende fortemente da frequência, isto é:

$$J(\omega) = J_1(\omega) - i J_2(\omega) \quad (B.1)$$

onde: $J_1(\omega)$ é a parte real de J e está relacionada com a frequência de oscilação do pêndulo.

$J_2(\omega)$ é a parte imaginária de J e está relacionada com o atrito interno da amostra.

Consideremos o número complexo $z = \omega + i\delta$,
 com $\delta > 0$.

O Teorema de Cauchy nos diz que:

$$J(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J(\omega)}{2\pi i} \frac{d\omega}{(\omega - z)} = \oint \frac{J(z')}{2\pi i} \frac{dz'}{z' - z} \quad (B.2)$$

Como a função $\frac{J(\omega)}{\omega - z^*}$ é analítica no plano complexo superior, podemos escrever:

$$J(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi i} J(\omega) \left(\frac{1}{\omega - z} \pm \frac{1}{\omega - z^*} \right) \quad (B.3)$$

porque a última integral é zero.

Usando este artifício e alternando os sinais, obtemos:

$$J(z) = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dw}{i\pi} J(w) \operatorname{Re} \left(\frac{1}{w-z} \right) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dw}{\pi} J(w) \operatorname{Im} \left(\frac{1}{w-z} \right) \quad (\text{B.4})$$

Aqui:

$$(w-z)^{-1} = \operatorname{Re} ((w-z)^{-1}) + i \operatorname{Im} ((w-z)^{-1}) \quad (\text{B.5})$$

Usando (B.5), podemos escrever:

$$\begin{aligned} J(z) &= - \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} (J_1(w) - i J_2(w)) \operatorname{Re} ((w-z)^{-1}) dw \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (J_1(w) - i J_2(w)) \operatorname{Im} ((w-z)^{-1}) dw \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Então:

$$\begin{aligned} J(z) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_2(w) \operatorname{Re} ((w-z)^{-1}) dw + \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_1(w) \operatorname{Re} ((w-z)^{-1}) dw \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_1(w) \operatorname{Im} ((w-z)^{-1}) dw - \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_2(w) \operatorname{Im} ((w-z)^{-1}) dw \\ &= J_1(w) - i J_2(w) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

onde:

$$J_1(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_2(w)}{\pi} \operatorname{Re}((w-z)^{-1}) dw$$

$$\operatorname{Re}(J(z)) = \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{Im}(J(w)) \operatorname{Re}((w-z)^{-1}) \frac{dw}{\pi} \quad (\text{B.8})$$

$$J_2(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-J_1(w)}{\pi} \operatorname{Re}((w-z)^{-1}) dw$$

$$\operatorname{Im}(J(z)) = \int_{-\infty}^{\infty} -\operatorname{Re}((w-z)^{-1}) \operatorname{Re}(J(w)) \frac{dw}{\pi} \quad (\text{B.9})$$

$$J_1(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_1(w)}{\pi} (\operatorname{Im}((w-z)^{-1})) dw$$

$$\operatorname{Re}(J(z)) = \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{Re}(J(w)) \operatorname{Im}((w-z)^{-1}) \frac{dw}{\pi} \quad (\text{B.10})$$

$$J_2(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_2(w)}{\pi} \operatorname{Im}((w-z)^{-1}) dw$$

$$\operatorname{Im}(J(z)) = \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{Im}(J(w)) \operatorname{Im}((w-z)^{-1}) \frac{dw}{\pi} \quad (\text{B.11})$$

Como $J(z) = \operatorname{Re}(J(z)) + i \operatorname{Im}(J(z))$

$$J(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{Im}(J(w)) \left[\operatorname{Re}((w-z)^{-1}) + i \operatorname{Im}((w-z)^{-1}) \right] \frac{dw}{\pi} \quad (\text{B.12})$$

Comparando-se (B.12) com (B.5), obtemos:

$$J(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dw'}{\pi} \frac{J_2(w')}{(w' - w)} \quad (\text{B.13})$$

Fazendo o limite:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i s} = \frac{A}{x} \mp i \pi \delta(x) \quad (\text{B.14})$$

Então:

$$J(z) = \frac{A}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_2(w')}{w - w'} dw' + i J_2(w) \quad (\text{B.15})$$

Tomemos agora:

$$J(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re}(J(w)) \left[\text{Im}((w-z)^{-1}) - i \text{Re}((w-z)^{-1}) \right] \frac{dw}{\pi} \quad (\text{B.16})$$

Comparando-se (B.16) com (B.5), obtemos:

$$J(z) = \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re}(J(w'))}{w' - z} dw' \quad (\text{B.17})$$

Fazendo o limite:

$$J(z) = \frac{iA}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_1(w')}{w' - w} dw' + J_1(w) \quad (\text{B.18})$$

Comparando-se (B.15) e (B.18), obtemos:

$$\frac{A}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + i J_2(\omega) = i \frac{A}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + J_1(\omega)$$

ou seja:

$$J_1(\omega) - i J_2(\omega) = \frac{A}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' - i \frac{A}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (B.19)$$

Portanto:

$$J_1(\omega) = \frac{A}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (B.20)$$

$$J_2(\omega) = \frac{A}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (B.21)$$

Para nosso caso:

$$Q^{-'} = Q_m^{-'} \operatorname{sech} \left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (B.22)$$

$$f = A \left\{ 1 + Q_m^{-'} \exp \left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T} \right) \right] \operatorname{sech} \left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\}^{-1/2} \quad (B.23)$$

APENDICE C - PROGRAMA PARA DECOMPOSIÇÃO DO MULTI-ESPECTRO DE
RELAXAÇÃO ANELASTICA EM TERMOS DE SEUS PICOS DE
DEBYE ELEMENTARES:-

No estudo de fenômenos de relaxações mecânicas, o espectro obtido geralmente consiste de uma soma de vários picos causados por processos discretos que ocorrem no material.

Cada pico de relaxação mecânica é caracterizado pela energia de ativação associada ao processo que causa o pico, a temperatura na qual o pico está ocorrendo e pela altura deste pico, respectivamente denotadas por E , T_p e Q_m^{-1} . Supondo que este pico possui a forma de um pico de Debye, ele é descrito pela equação (II.2.37), isto é:

$$Q^{-1} = Q_m^{-1} \operatorname{sech} \left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (C.1)$$

O nosso interesse é, a partir de um conjunto de dados experimentais, encontrar a melhor curva teórica que fite estes dados. No caso de um único processo de relaxação, necessitamos de três parâmetros para fitar completamente a curva.

No caso de mais de um processo de relaxação, necessitamos fornecer além dos três parâmetros para cada pico, o número de picos envolvidos.

Estes três parâmetros são: Q_m^{-1} , E e T_p^{-1} .

O método de regressão utilizado foi a análise através de mínimos quadrados, conhecido com Método das Subtrações Sucessivas, pelo fato de ser um método muito simples e flexível.

A figura (C.1) mostra um diagrama de blocos do programa utilizado.

Figura (C.1) - Diagrama de blocos do programa utilizado na análise dos resultados.

Como um exemplo, vamos utilizar a Amostra 01. Nesta amostra foram supostos existir quatro processos de relaxação. Desta forma, devemos colocar em nosso programa doze parâmetros. Vamos utilizar dez iterações no programa, com um fator de amortecimento de 1.0×10^{-3} , isto é, o número pelo qual o quadrado da diferença entre as curvas teóricas e experimental será multiplicado e acrescido ou subtraído da curva teórica após cada iteração. Então:

PARÂMETROS INICIAIS:

PARÂMETROS FINAIS:

4.500000000000000	4.70359741387000
17.500000000000000	17.56857117669700
1.990000000000000	1.99000084230940
1.600000000000000	1.63367226969030
15.500000000000000	15.48885572699400
2.100000000000000	2.10999366995020
2.200000000000000	2.17971365621300
13.900000000000000	13.88645535505800
2.260000000000000	2.26000682071920
9.100000000000000	9.10323179467000
13.200000000000000	3.17197480326090
2.300000000000000	2.32500065593840

A figura (C.2), mostra os pontos experimentais e a respectiva curva teórica obtida através do

programa acima.

Figura (C.2) - Curvas teórica e experimental da amostra 01.