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

DIFUSÃO E RELAXAÇÃO ANELÁSTICA
DEVIDO AO HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO
SÓLIDA EM LIGAS DE NIÓBIO-TITÂNIO
E NIÓBIO-ZIRCÔNIO

CARLOS ROBERTO GRANDINI

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

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ ALBERTO RODRIGUES JORDÃO

SÃO CARLOS
1993

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE CARLOS ROBERTO GRANDINI APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 14/05/1993

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Alberto Rodrigues Jordão

Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues

Prof. Dr. Walter José Botta Filho

Prof. Dr. Máximo Siu Li

Prof. Dr. Bernhard Joachim Mokross

A você Nádia

com todo o meu amor

AGRADECIMENTOS :-

Aos meus pais, Carlos e Edi, pelo início de tudo.

Aos meus irmãos Cézar e Célia, aos cunhados João e Valéria e ao Sr. Valter e Lúcia, pelo apoio.

À Gionanna e à Camilinha, pelos momentos de alegria.

Ao Jordão, pelo incentivo e crédito a mim dispensados desde os primeiros meses da graduação, durante o mestrado e agora pela excelente orientação e compreensão durante o doutoramento.

Ao Hiroshi, antes de tudo um grande amigo, pela sua dedicação e apoio durante as medidas.

Ao José Soares, grande companheiro, pela inestimável colaboração para o final deste trabalho.

À Odila pelas valiosas discussões e colaboração durante a execução deste trabalho.

Ao Eiras, pelas proveitosas discussões durante este trabalho.

Ao Botta, pelo fornecimento das amostras e cessão

de todas as instalações do DEMA-UFScar, imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Ao Paulo, Gallo, Picon, Ortega, Edgar, Nivaldo, Luis, Mauro e Tite, pela colaboração e amizade desde a graduação.

Aos colegas do DF-UNESP/Bauru, em especial à Aiako, Renato, Giomal e Momotaro, pelas facilidades com os afastamentos.

Ao corpo técnico-administrativo do DF-UNESP/Bauru, do DF-UFScar e do IFQSC-USP pela colaboração na execução deste trabalho.

Ao Léo, pela grande amizade e prestatividade demonstrada nestes anos de convivência.

Ao CEMAR-FAENQUIL pela cessão das amostras policristalinas.

Ao CNPq e Capes-PICD, pela concessão das bolsas, essências para a execução deste trabalho.

Ao CNPq e à FUNDUNESP pela concessão do apoio financeiro deste trabalho.

À todas aquelas pessoas que estiveram envolvidas direta ou indiretamente neste trabalho,

MUITO OBRIGADO !

ÍNDICE :-

Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	xiii
 I. INTRODUÇÃO	 01
 II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	 05
1. Anelasticidade	05
2. Teoria do Dipolo Elástico	16
3. Efeito Gorsky	28
4. Efeito Snoek	30
5. Tunelamento	33
 III. PARTE EXPERIMENTAL	 37
1. Preparação das amostras	37
1. Liga de Nióbio-Titânio	37
2. Liga de Nióbio-Zircônio	39
2. Medidas de Atrito Interno	45
3. Medidas de Atenuação Ultra-Sônica	51
 IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	 62
1. Efeito Gorsky	62
2. Efeito Snoek	73

V. CONCLUSÕES	119
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	130
APÊNDICE A - FATORES DE CONVERSÃO	131
APÊNDICE B - O LABORATÓRIO DE METAIS E LIGAS	133
APÊNDICE C - O MÉTODO DAS SUBTRAÇÕES SUCESSIVAS	135

RESUMO :-

Foi estudado o efeito do hidrogênio dissolvido intersticialmente em ligas de nióbio-titânio e nióbio-zircônio. Nas ligas de nióbio-titânio, foram efetuadas medidas de decremento logarítmico por intermédio de medidas de atrito interno em um pêndulo de torção oscilando com frequência em torno de 4.0 Hz, para amostras puras e dopadas com hidrogênio. Os resultados mostraram a interação do hidrogênio com a matriz metálica através do Efeito Gorsky. Nas ligas de nióbio-zircônio, foram efetuadas medidas de atenuação ultra-sônica para frequências de 10 e 30 MHz, em amostras puras, contendo hidrogênio e contendo oxigênio e hidrogênio. Os resultados mostraram a interação do hidrogênio com a matriz metálica através de um processo de reorientação induzida por tensão de átomos de hidrogênio localizados em sítios intersticiais tetraedrais em torno de átomos de oxigênio "congelados" em sítios intersticiais octaedrais, próximos de átomos de nióbio da matriz metálica.

ABSTRACT :-

We studied the effect of hydrogen dissolved interstitially in niobium-titanium and niobium-zirconium alloys. In the niobium-titanium alloys, the logarithmic decrement was studied by internal friction measurements in a torsion pendulum with frequency about 4.0 Hz, on pure and hydrogen doped samples. Our results showed the interaction of hydrogen with the metallic matrix by the Gorsky effect. In the niobium-zirconium alloys, the ultrasonic attenuation was measured by the echo-pulse method with frequencies of 10 and 30 MHz, for pure, doped with hydrogen and doped with oxygen and hydrogen. The results have shown the interaction of hydrogen with the metallic matrix by a stress induced ordering of hydrogen atoms localized at tetrahedral sites around "frozen" oxygen atoms localized in the octahedral sites near the niobium atoms in the metallic matrix.

LISTA DE FIGURAS :-

Figura II.1.1. Modelo mecânico para um sólido anelástico onde está presente apenas um processo de relaxação.

Figura II.1.2. Curva de J_1 e J_2 como função do logarítimo da frequência, para um único processo de relaxação.

Figura II.1.3. Modelo mecânico para um sólido anelástico onde estão presentes N processos de relaxação.

Figura II.2.1. Elipsóide de deformação de um tensor λ para uma orientação particular do defeito no cristal.

Figura II.2.2. Esquema de separação dos níveis de energia livre devido a uma tensão externa aplicada, para um conjunto de três dipolos equivalentes. 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.4.1. Posições octaedrais e tetraedrais de uma rede cúbica de corpo centrado.

Figura II.5.1. Desenho esquemático do tunelamento de hidrogênio em metais. A grande assimetria entre o fundo dos poços A

permite somente saltos clássicos através das impurezas (caso a). Tunelamentos rápidos são possíveis quando $A \approx 0$ na rede regular (caso b) ou entre sítios equivalentes próximos de uma impureza (caso c).

Figura III.1.1. Diagrama da politriz utilizada para polimento simultâneo de duas faces paralelas.

Figura III.2.1. Diagrama esquemático do Pêndulo de Torção.

Figura III.3.1. Ecograma correspondente a um pulso com frequência de 90 MHz propagando-se na amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr.

Figura III.3.2. Sistema para registro automático de atenuação.

Figura III.3.3. Ecograma correspondente a um pulso com frequência de 10 MHz propagando-se na amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, salientando os dois ecos escolhidos para a medida da atenuação.

Figura III.3.4. Diagrama do criostato utilizado nas medidas de atenuação ultra-sônica.

Figura IV.1.1. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra de Nb-46% Ti, deformada e recozida.

Figura IV.1.2. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra de Nb-46% Ti recozida e hidrogenada.

Figura IV.1.3. Atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra de Nb-46% Ti, devido ao Efeito Gorsky.

Figura IV.1.4. Tempo Médio de Migração dos átomos como função do inverso da temperatura para a amostra da liga Nb-46% Ti, devido ao Efeito Gorsky (procedimento de WELLER).

Figura IV.1.5. Coeficiente de Difusão como função do inverso da temperatura para a amostra da liga Nb-46% Ti, devido ao Efeito Gorsky.

Figura IV.2.1. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr, pura e dopada com 0.5 e 5.0% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura IV.2.2. Ecograma correspondente a um pulso com frequência de 10 MHz, para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr, dopada com 5.0% at de hidrogênio..

Figura IV.2.3. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr, pura e dopada com 0.5 e 5.0% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz.

Figura IV.2.4. Ecograma correspondente a um pulso com frequência de 30 MHz, para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr, dopada com 5.0% at de hidrogênio.

Figura IV.2.5. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, sem tratamento térmico e recozida, contendo oxigênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura IV.2.6. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura IV.2.7. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura IV.2.8. Ecograma correspondente a um pulso com frequência de 10 MHz, para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio.

Figura IV.2.9. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, sem tratamento térmico e recozida, contendo oxigênio, medida com frequência de 30 MHz.

Figura IV.2.10. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz.

Figura IV.2.11. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz.

Figura IV.2.12. Ecograma correspondente a um pulso com frequência de 30 MHz, para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio.

Figura IV.2.13. Atrito Interno como função do inverso da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura IV.2.14. Atrito Interno como função do inverso da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura IV.2.15. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz, pelo primeiro

procedimento.

Figura IV.2.16. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz, pelo primeiro procedimento.

Figura IV.2.17. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz, pelo segundo procedimento.

Figura IV.2.18. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz, pelo segundo procedimento.

Figura IV.2.19. Atrito Interno como função do inverso da temperatura para a amostra policristalina, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz.

Figura IV.2.20. Atrito Interno como função do inverso da temperatura para a amostra policristalina, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz.

Figura IV.2.21. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz, pelo primeiro

procedimento.

Figura IV.2.22. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz, pelo primeiro procedimento.

Figura IV.2.23. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz, pelo segundo procedimento.

Figura IV.2.24. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz, pelo segundo procedimento.

Figura IV.2.25. Coeficiente de difusão para a amostra de Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura IV.2.26. Coeficiente de difusão para a amostra de Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura IV.2.27. Coeficiente de difusão para a amostra de Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz.

Figura IV.2.28. Coeficiente de difusão para a amostra de Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz.

Figura C.1. Listagem do programa ENTRADA.

Figura C.2. Listagem do programa BET01.

Figura C.3. Impressão da tela do microcomputador para a análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura C.4. Listagem do arquivo de dados LSQ.DAT para a análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura C.5. Listagem do arquivo de dados LSQ.OUT para a análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura C.6. Listagem do arquivo de dados EXP.DAT para a análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura C.7. Listagem do arquivo de dados TE0.DAT para a análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura C.8. Pontos experimentais e curva teórica para a análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

LISTA DE TABELAS :-

Tabela III.1. Impurezas presentes na liga Nb-Ti.

Tabela III.2. Impurezas presentes na liga Nb-Zr, monocristalina.

Tabela III.3. Impurezas presentes na liga Nb-Zr, policristalina.

Tabela III.4. Densidade das amostras da liga Nb-1% Zr.

Tabela IV.1. Parâmetros de difusão para os sistemas (Nb-40% Ti)-H e Nb-H.

Tabela IV.2. Parâmetros do "background" para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr.

Tabela IV.3. Desvios na medida do atrito interno para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr.

Tabela IV.4. Desvios na medida do atrito interno para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr.

Tabela IV.5. Parâmetros do "background" para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr.

Tabela IV.6. Parâmetros da relaxação para a amostra medida com frequência de 10 e 30 MHz.

Tabela IV.7. Parâmetros da relaxação para o processo Nb-H.

Tabela IV.8. Parâmetros da relaxação para o processo Nb-O-H.

Tabela IV.9. Parâmetros da relaxação para o processo de relaxação devido a precipitação de hidretos.

Tabela IV.10. Parâmetros da difusão do hidrogênio através de saltos entre sítios tetraedrais.

I. INTRODUÇÃO :-

Os estudos em ligas metal-hidrogênio (Me-H) iniciaram-se há mais de um século [1], mas, até a segunda guerra mundial ficaram apenas restritos à curiosidade acadêmica dos cientistas da época.

Desde então, diversos estudos foram efetuados sobre a termodinâmica do sistema Me-H e sobre a difusão do hidrogênio nestes sistemas. Em 1972, com a descoberta de que alguns hidretos metálicos exibiam supercondutividade, o interesse nos sistemas Me-H aumentou consideravelmente. Mais recentemente, os cientistas que estão interessados em fontes alternativas de energia, entendem que o armazenamento de hidrogênio em metais na forma de hidretos metálicos estáveis ainda constituem uma linha tecnológica das mais promissoras [2].

O hidrogênio forma hidretos iônicos através de uma reação com metais alcalinos ou alcalinos terrosos. Ele reage exotermicamente para formar hidretos metálicos, semi-metálicos e semicondutores com os metais dos grupos III, IV e V da Tabela Periódica, além dos terras raras e actinídeos.

As soluções sólidas de hidrogênio e metais não são substitucionais e sim intersticiais. Em geral, os sistemas Me-H possuem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, cúbica de face centrada, hexagonal ou tetragonal, com o hidrogênio ocupando posições intersticiais octaédrais ou tetraédrais.

Há uma concordância geral que o armazenamento de hidrogênio num metal é uma consequência do agrupamento de átomos de hidrogênio em certas imperfeições (inhomogeneidades) da rede cristalina. A difusividade do hidrogênio em metais é extremamente alta, cerca de 15 a 20 ordens de grandeza maior que a do oxigênio ou nitrogênio. Se o átomo de hidrogênio não possuísse mobilidade na rede, este agrupamento não ocorreria.

Diversas técnicas e métodos tem sido utilizadas para se medir a difusividade de hidrogênio em metais. Os estudos de permeação e absorção, os quais são efeitos superficiais, em muitos casos não fornecem valores confiáveis para a difusividade no interior da amostra. Em razão do hidrogênio em solução sólida causar uma expansão na rede, podemos monitorar mudanças na sua concentração por intermédio de medidas de resistividade elétrica [3], parâmetro de rede [4] ou através de um processo de relaxação devido a distorção na rede (Efeito Gorsky) [5].

Outra consequência da alta mobilidade do hidrogênio é que podem ocorrer reorientações de um átomo de hidrogênio em torno de átomos da matriz metálica induzidas por uma tensão externa [6].

O hidrogênio causa uma distorção no sítio intersticial que é ocupado por ele numa solução sólida Me-H e esta distorção pode causar profundas alterações nas propriedades físicas da solução sólida. As constatações de anomalias no parâmetro de rede, resistividade elétrica, expansão térmica, constantes elásticas e potência termoelétrica podem ser explicadas pelo fato de que em baixa concentração podemos encarar o hidrogênio como um defeito [7-13].

Os metais de transição como nióbio, titânio, zircônio e suas ligas, são metais altamente reativos com oxigênio, necessitando de uma tecnologia sofisticada para sua produção. As ligas de Nb-Zr são usadas como moderadores em reatores nucleares, sendo então, susceptíveis a serem fragilizadas por difusão de hidrogênio. Há, portanto, um grande interesse tecnológico nesta liga [3].

A fabricação de ligas metálicas de nióbio está constituindo 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%, é quatro vezes maior que o teor do minério canadense, segundo maior produtor mundial [14,15].

Em nosso trabalho de mestrado, estudamos os mecanismos de interação do oxigênio em ligas de Nb-Zr, com baixa concentração de zircônio [18]. Foram medidas ligas de Nb-Zr dopadas com concentrações diferentes de oxigênio e os resultados mostraram que o oxigênio ocupa sítios octaédrais na matriz metálica, tanto próximo de nióbio como de zircônio. O oxigênio em solução sólida reage tanto com o nióbio quanto com o zircônio através de processos de relaxação termicamente ativados conhecidos como reorientação induzida por tensão.

O objetivo principal deste trabalho é compreender os mecanismos básicos da interação Me-H em ligas de Nb-Ti e Nb-Zr. Para a compreensão destes mecanismos, utilizamos dois tipos de procedimento: o primeiro, a interação do hidrogênio com uma matriz da liga Nb-Ti por meio de um processo de longo alcance (Efeito Gorsky),

observado através de medidas de atrito interno por intermédio da técnica do pêndulo de torção (baixa frequência) e o segundo, a interação do hidrogênio com a matriz metálica na presença de intersticiais pesados, através de um processo de relaxação conhecido como reorientação induzida por tensão, observado pela medida da atenuação das ondas ultra-sônicas, por intermédio da técnica do pulso-eco ultra-sônico (alta frequência), em ligas de Nb-Zr. Este segundo procedimento é uma continuação de nosso trabalho de mestrado, pois sabendo como o oxigênio interage com a matriz metálica, saber como interage o hidrogênio nesta liga com a presença do oxigênio, é uma consequência natural do trabalho anterior e coincide com os nossos presentes objetivos.

Estruturamos o trabalho em quatro partes, na primeira apresentamos os fundamentos teóricos básicos para a compreensão do fenômeno da anelasticidade. Em seguida, apresentamos uma teoria para explicar o comportamento anelástico de um defeito puntual presente na rede, conhecida como teoria do dipolo elástico. Para encerrarmos os fundamentos teóricos, apresentamos as considerações teóricas sobre os dois processos de relaxação observados, o efeito Gorsky e o efeito Snoek. Na segunda parte do trabalho, apresentamos toda a parte experimental envolvida, desde a preparação e a caracterização das amostras até as técnicas de medida utilizadas, o pêndulo de torção e o pulso-eco ultra-sônico. Na terceira parte, apresentamos os resultados experimentais obtidos e os comentários e discussões sobre tais resultados, divididos em duas seções, uma para cada liga metálica utilizada nas medidas. Para encerrar, apresentamos as conclusões e o prosseguimento deste trabalho.

II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS :-

Neste capítulo, vamos apresentar os fundamentos teóricos básicos para a compreensão dos efeitos da interação do hidrogênio com a matriz metálica. Inicialmente, vamos fazer uma abordagem geral sobre o fenômeno da anelasticidade e como relacioná-la com a concentração de átomos de impurezas através da teoria do dipolo elástico. Em seguida, vamos desenvolver a teoria do efeito causado pela introdução de hidrogênio dissolvido intersticialmente na matriz metálica, um de longo alcance, conhecido por Efeito Gorsky e outro de curto alcance, conhecido por Efeito Snoek. Para encerrar, vamos apresentar os principais fundamentos do fenômeno do tunelamento de hidrogênio na presença de intersticiais pesados.

II. 1. ANELASTICIDADE :-

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

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

ou

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

onde: σ é a tensão aplicada.

ϵ é a deformação correspondente.

M é o módulo de elasticidade do material.

J é a flexibilidade ("compliance") do material.

As expressões (II.1.1) e (II.1.2) são a forma simplificada da Lei de Hooke. Na forma generalizada, a tensão e a deformação são tensores de segunda ordem e as "constantes elásticas" são tensores de quarta ordem. Para o propósito em questão, a forma simplificada é suficiente.

Existem três condições implícitas na Lei de Hooke, que definem o comportamento de um sólido perfeitamente elástico [10,12,16,17,18].

- 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 anelástico [9], quando a segunda condição não é satisfeita, isto é, existe uma diferença de fase ou atraso entre o efeito (deformação) e a causa (tensão). Assim, para um sólido anelástico, a Lei de Hooke é escrita na forma complexa, possuindo o tempo como variável, ou seja:

$$\sigma = M^* \epsilon \quad (\text{II.1.3})$$

ou

$$\epsilon = J^* \sigma \quad (\text{II.1.4})$$

onde: $J^* = 1 / M^*$

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

O modelo mecânico mais adequado para descrever o comportamento de um sólido anelástico onde apenas um processo de relaxação está presente é conhecido como Modelo dos Três Parâmetros [9,10,12,16-19]. Este modelo consiste na associação em paralelo de uma mola com um amortecedor linear, associados em série com outra mola, conforme mostra a figura II.1.1.

Quando aplicamos uma tensão uniforme, a mola isolada (b) deforma-se instantaneamente, enquanto a outra mola (a) leva um certo tempo para se deformar, devido à ação do amortecedor. Quando eliminamos a tensão, a mola isolada (b) volta imediatamente à

Figura II.1.1. Modelo mecânico para um sólido anelástico onde está presente apenas um processo de relaxação.

posição inicial e a outra mola (a) demora um certo tempo para voltar, representando assim o comportamento de um sólido anelástico.

A equação que caracteriza um sólido anelástico no qual está presente apenas um único processo de relaxação é (18):

$$J_R \sigma + \tau J_N \dot{\sigma} = \varepsilon + \tau \dot{\varepsilon} \quad (\text{II.1.5})$$

onde: J_N é a "compliance" não relaxada.

J_R é a "compliance" relaxada.

τ é o tempo de relaxação.

Aplicando uma tensão dinâmica ao sólido anelástico, devido à condição de linearidade existente entre tensão e deformação, a deformação que este sólido irá sofrer, oscilará com a mesma frequência da tensão aplicada, porém, fora de fase, isto é:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{II.1.6})$$

$$\varepsilon = (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) \exp(i\omega t) \quad (\text{II.1.7})$$

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

$$J^* = \frac{(\varepsilon_1 - i\varepsilon_2)}{\sigma_0} = J_1 - iJ_2 \quad (\text{II.1.8})$$

$$\text{onde: } J_1 = -\frac{\varepsilon_1}{\sigma_0} \quad (\text{II.1.9})$$

$$J_2 = -\frac{\varepsilon_2}{\sigma_0} \quad (\text{II.1.10})$$

Resolvendo a equação (II.1.5) para J_1 e J_2 , levando-se em consideração que no instante inicial aplicamos uma tensão constante σ_0 que permanece constante até que a retiramos após decorrido um certo intervalo de tempo, obtemos:

$$J_1 = J_N + \frac{\delta J}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (\text{II.1.11})$$

$$J_2 = \delta J \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (\text{II.1.12})$$

$$\text{onde: } \delta J = J_R - J_N$$

Estas duas equações são conhecidas como equações de Debye. A figura II.1.2 mostra uma curva de J_1 e J_2 como função do logaritmo de $\omega \tau$.

As curvas do tipo Debye podem ser traçadas de duas maneiras: a primeira, variando-se a frequência mantendo fixa a temperatura do sistema e a segunda, variando-se a temperatura mantendo fixa a frequência do sistema. A segunda possibilidade é a mais usada por ser mais simples de ser obtida experimentalmente. Em processos deste tipo, termicamente ativados, é válida a equação de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp (E / kT) \quad (\text{II.1.13})$$

Figura II.1.2. Curva de J_1 e J_2 como função do logaritmo da frequência, para um único processo de relaxação.

onde: τ é o tempo de relaxação.

τ_0^{-1} é a frequência de ocorrência do processo de relaxação.

E é a energia de ativação do processo de relaxação.

k é a constante de Boltzmann.

Como ω é constante para uma dada temperatura:

$$\ln(\omega \tau) = \ln(\omega \tau_0) + E / kT \quad (\text{II.1.14})$$

Portanto, se traçarmos a curva de J_1 ou J_2 como função da temperatura ou como função da frequência, as duas serão iguais, a menos de uma constante aditiva.

Definimos o atrito interno, como a tangente do ângulo de defasagem entre tensão e deformação no caso anelástico:

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \theta = J_2 / J_1 \quad (\text{II.1.15})$$

Então:

$$Q^{-1} = \Delta \left(\frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \right) \quad (\text{II.1.16})$$

onde: $\Delta = \delta J / J_N$

Utilizando a representação de Arrhenius:

$$Q^{-1} = Q_m^{-1} \operatorname{sech} \left(\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (\text{II.1.17})$$

onde: $Q_m^{-1} = \Delta / 2$, $\Delta \ll 1$. (II.1.18)

Δ é chamado intensidade da relaxação.

A equação (II.1.16) pode ser escrita como:

$$\omega \tau = \frac{Q^{-1}}{\Delta} (1 + (\omega \tau)^2) \quad (\text{II.1.19})$$

Resolvendo em $\omega \tau$, obtemos [20,21]:

$$\tau = \frac{1}{\omega} \left(\frac{\Delta}{2 Q^{-1}} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2 Q^{-1}} \right)^2 - 1} \right) \quad (\text{II.1.20})$$

Para processos de relaxação como o descrito anteriormente, a deformação sofrida pelo material (a qual está relacionada com a intensidade da relaxação), é proporcional ao inverso da temperatura [20]. Numa boa aproximação, podemos escrever a constante de proporcionalidade como sendo o produto entre o valor máximo do pico e sua temperatura, isto é:

$$\Delta = C T^{-1} = \frac{2 Q_m^{-1} T_m}{T} \quad (\text{II.1.21})$$

Inserindo a equação (II.1.21) na equação (II.1.20), obtemos:

$$\tau = \frac{1}{\omega} \left(\frac{Q_m^{-1} T_m}{Q^{-1} T} \pm \sqrt{\left(\frac{Q_m^{-1} T_m}{Q^{-1} T} \right)^2 - 1} \right) \quad (\text{II.1.22})$$

Então, através da equação (II.1.22), o tempo de relaxação pode ser calculado ponto a ponto, a partir dos dados obtidos para atrito interno.

Para o caso onde estão presentes mais de um processo de relaxação, o modelo mecânico utilizado para explicar o comportamento de um sólido anelástico é composto por uma mola associada em série com um conjunto de associações em paralelo de uma mola com um amortecedor linear, associados em série. Cada elemento composto por uma mola associada em paralelo com um amortecedor linear representa um processo de relaxação. A figura III.1.3 mostra um diagrama do modelo descrito acima para N processos de relaxação.

Neste caso, o espectro de relaxação é composto por uma soma de picos de Debye, um para cada processo de relaxação [18].

Usando um procedimento análogo ao utilizado no caso da presença de um único processo de relaxação, obtemos as equações de Debye para o caso onde estão presentes mais do que um processo de relaxação:

$$J_1 = J_N + \sum_{i=1}^N \frac{\delta J^i}{1 + (\omega \tau_i)^2} \quad (\text{II.1.23})$$

Figura II.1.3. Modelo mecânico para um sólido anelástico onde estão presentes N processos de relaxação.

$$J_2 = \sum_{i=1}^N \delta J^i \frac{\omega \tau_i}{1 + (\omega \tau_i)} \quad (\text{II.1.24})$$

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

$$Q^{-1} = \sum_{i=1}^N Q_{m_i}^{-1} \operatorname{sech} \left(\frac{E_i}{k} \left(\frac{1}{T_{m_i}} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (\text{II.1.25})$$

onde: $Q_{m_i}^{-1} = \frac{\Delta_i}{2}$ (II.1.26)

Δ_i é a intensidade da relaxação do i-ésimo processo.

II. 2. TEORIA DO DIPOLO ELÁSTICO :-

A presença de imperfeições (impurezas, vacâncias, discordâncias) mudam, em princípio, a posição de cada ponto da rede em relação a um cristal inicialmente perfeito [10]. Assim, por exemplo, a introdução de átomos de hidrogênio na rede de nióbio distorce o retículo devido à presença desta impureza. Os átomos de nióbio vizinhos mais próximos são afastados ao longo da linha que passa por seus eixos e os átomos de hidrogênio se alojam intersticialmente entre eles, em posições octaédrais ou tetraédrais (ver figura II.4.1).

Como efeito destas distorções, a simetria da rede será abaixada, podendo propiciar, eventualmente, interações entre a

impureza e uma tensão externa aplicada ao cristal. Esta interação é extremamente análoga àquela entre um dipolo elétrico e o campo elétrico aplicado. Baseado nesta analogia, a distorção local causada pela introdução destas imperfeições ficou conhecida como "Dipolo Elástico". A definição do dipolo elástico foi dada por NOWICK and HELLER [22] em termos das componentes da deformação.

A energia de interação para um dipolo elétrico na presença de um campo elétrico é dada por [30]:

$$u = - \sum_i \mu_i E_i \quad (\text{II.2.1})$$

onde: μ_i são as componentes do vetor dipolo elétrico.

E_i são as componentes do vetor campo elétrico aplicado.

i é o índice que representa as componentes dos vetores com relação aos eixos coordenados ($i = 1, 2, 3$).

De maneira análoga, a energia por unidade de volume e por unidade de concentração de defeitos, todos alinhados com a mesma orientação p , submetidos a um campo de tensão, pode ser escrita como:

$$u_p = - \sum_{ij} v_{ij}^{(p)} \sigma_{ij} \quad (\text{II.2.2})$$

onde: $v_{ij}^{(p)}$ são as componentes que descrevem um dipolo elástico com orientação p .

σ_{ij} são as componentes do tensor que representa a tensão aplicada.

A primeira quantidade tem dimensão de volume e é mais conveniente representá-la da forma:

$$v_{ij}^{(p)} = v_o \lambda_{ij}^{(p)} \quad (\text{II.2.3})$$

onde: $\lambda_{ij}^{(p)}$ são parâmetros adimensionais que representam o dipolo elástico.

v_o é um volume arbitrário, normalmente tomado como o volume de uma esfera removida do cristal puro para acomodar o defeito.

A energia pode então ser escrita como:

$$u_p = - v_o \sum_{ij} \lambda_{ij}^{(p)} \sigma_{ij} \quad (\text{II.2.4})$$

Nós então dizemos, que o dipolo elástico possui componentes λ_{ij} . O significado destas quantidades pode ser derivado da equação (II.2.4): suponhamos que uma unidade de concentração de defeitos expressa como uma fração molar de defeitos é introduzida num cristal, todos alinhados na mesma direção p. Então, $\lambda_{ij}^{(p)}$ são as componentes de uma deformação homogênea pura exibida pelo cristal, não envolvendo rotações.

Assim, um dipolo elástico pode ser caracterizado através de uma expressão a qual fornece a deformação sofrida pelo cristal quando são introduzidos os defeitos, isto é:

$$\epsilon_{ij}^d - \epsilon_{ij}^o = \sum_{p=1}^{N_d} \lambda_{ij}^{(p)} C_p \quad (\text{II.2.5})$$

onde: ϵ_{ij}^d são as componentes do tensor deformação na presença dos defeitos.

ϵ_{ij}^o são as componentes do tensor deformação na ausência dos defeitos.

p denota as orientações equivalentes possíveis do defeito.

C_p é a fração molar de defeitos, orientados na direção p .

A equação (II.2.5) define um tensor de segunda ordem que caracteriza o dipolo elástico, cujas componentes são dadas por:

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial C_p} \quad (\text{II.2.6})$$

onde: ϵ_{ij} são as componentes do tensor deformação.

O tensor λ é simétrico, isto é, $\lambda_{ij}^{(p)} = \lambda_{ji}^{(p)}$, devido ao fato de que não há rotação envolvida.

No caso elétrico, nós podemos descrever

completamente o dipolo elétrico através de seu módulo, o qual é independente da orientação cristalográfica tomada e a direção na qual o dipolo está orientado. 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, o tensor λ é simétrico e pode ser descrito por um elipsóide de deformação com os três eixos mutuamente perpendiculares [18,22].

Quando o tensor λ é expresso no sistema de coordenadas de seus eixos principais ele pode ser diagonalizado [23]. O tensor diagonal resultante é:

$$\begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix}$$

Os valores principais do tensor λ diagonalizado caracterizam o dipolo elástico e podem ser representados pelo elipsóide de deformação mostrado na figura II.2.1. Estes valores principais do tensor λ não dependem da orientação p.

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.

As componentes do tensor λ num conjunto arbitrário

Figura II.2.1. Elipsóide de deformação de um tensor λ para uma orientação particular do defeito no cristal.

de eixos são relacionadas com as componentes daquele tensor no conjunto de seus eixos principais para a orientação p , através da expressão [22]:

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \sum_{m=1}^3 \alpha_{im}^{(p)} \alpha_{jm}^{(p)} \lambda_m \quad (\text{II.2.7})$$

onde: λ_m são os valores principais de tensor λ .

$\alpha_{im}^{(p)}$ e $\alpha_{jm}^{(p)}$ são os cossenos diretores entre o eixo fixado (i ou j) e o m -ésimo eixo principal do dipolo na orientação p .

m varia sobre todos os valores principais ($m = 1, 2, 3$).

Inserindo a equação (II.2.7) na equação (II.2.4), nós obtemos uma expressão para a energia de interação dos dipolos com uma tensão externa aplicada:

$$u_p = -v_o \sum_{ijm} \alpha_{im}^{(p)} \alpha_{jm}^{(p)} \lambda_m \sigma_{ij} \quad (\text{II.2.8})$$

Esta é uma equação muito importante, porque nos permite calcular a separação nos níveis de energia devido à aplicação de uma tensão externa.

Os valores principais possuem um significado simples. Para entendermos este significado, é necessário lembrarmos que a mudança fracional no volume é dada por:

$$\text{Tr} (\epsilon_{ij}) = \frac{\Delta V}{V} \quad (\text{II.2.9})$$

Mas, da equação (II.2.6) e devido ao fato de que o traço do tensor não depende da orientação do elipsóide relativo aos eixos do cristal, obtemos:

$$\text{Tr} (\epsilon_{ij}) = C_0 \text{Tr} (\lambda_{ij}) \quad (\text{II.2.10})$$

Combinando as equações (II.2.9) e (II.2.10), obtemos:

$$\frac{1}{C_0} \frac{\Delta V}{V} = \text{Tr} (\lambda_{ij}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (\text{II.2.11})$$

Esta equação nos diz que a soma dos valores principais do tensor λ é igual à mudança fracional no volume por unidade de concentração. Num cristal cúbico com parâmetro de rede a , nós temos que:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3 \Delta a}{a} \quad (\text{II.2.12})$$

Então:

$$\frac{1}{C_0} \frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) \quad (\text{II.2.11})$$

A quantidade $\frac{1}{C_0} \frac{\Delta a}{a}$ é chamada "fator de tamanho", associada com a distorção na rede produzida pelo defeito.

No cálculo da separação dos níveis de energia para defeitos em diferentes orientações, nós encontramos diferenças entre os valores principais como $\lambda_1 - \lambda_2$, $\lambda_1 - \lambda_3$, etc. Estas diferenças são chamadas "fator de forma" do defeito porque elas são associadas com a elipsidade da distorção da rede. Então, por exemplo, $\lambda_1 - \lambda_2$ é uma medida do grau de elipsidade, num plano perpendicular a λ_3 , do elipsóide representando a distorção na rede devido ao defeito.

Em experimentos de reorientação induzida por tensão de dipolos elásticos, somente o fator de forma pode ser determinado. Para encontrarmos os valores principais do tensor λ separadamente, é necessário combinar este experimento com medidas de variação de parâmetro de rede com a concentração do defeito [4].

Vamos admitir que cada defeito possua n_d orientações equivalentes possíveis dentro da rede cristalina e consideremos 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 com os defeitos que possuem tensores λ diferentes, de tal forma que há um favorecimento energético de um em relação a outros. Isto dá origem a uma redistribuição da orientação dos defeitos e consquentemente ocorre o fenômeno da anelasticidade. Portanto, o principal critério para a ocorrência da anelasticidade é que exista mais de um tensor λ independente.

Consideremos uma certa concentração molar de defeitos com orientação p. De acordo com a condição de conservação, a soma das concentrações de defeitos sobre todas as possíveis

orientações equivalentes deve ser igual a fração molar total de defeitos C_0 . Quando há tensão aplicada, todas as orientações são cristalograficamente equivalentes e o valor total de equilíbrio da fração molar total de defeitos é C_0 / n_t , para todo p.

Tomemos o caso onde a tensão é aplicada ao longo de um eixo, como por exemplo o eixo x da figura II.2.1. Neste caso, a tensão aplicada é σ_{11} e a respectiva deformação sofrida pelo material é ϵ_{11} . Baseados nestas condições, podemos escrever [18]:

$$\epsilon_{11} = J_N \sigma_{11} + \sum_{p=1}^{n_t} \lambda_{11}^{(p)} \left(C_p - \frac{C_0}{n_t} \right) \quad (\text{II.2.12})$$

O primeiro termo da equação acima é o termo "elástico", enquanto o segundo termo (soma) é o termo "anelástico".

Vamos agora, utilizar a termodinâmica clássica e a estatística de Maxwell-Boltzmann, para encontrarmos o valor de equilíbrio da concentração molar de defeitos. A forma diferencial da função de Gibbs por unidade de volume é dada por [31]:

$$dg = - \epsilon d\sigma - s dT - \sum_p A_p dC_p \quad (\text{II.2.13})$$

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

$$\gamma_p \equiv \frac{\partial g'}{\partial N_p} \equiv v_o \frac{\partial g'}{\partial c_p} \quad (\text{II.2.14})$$

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

Levando-se em consideração que dg é uma diferencial exata e integrando para pequenos valores de tensão aplicada[10], obtemos uma relação entre a tensão aplicada e o nível de energia livre, ou seja, com a aplicação de uma determinada tensão, estes níveis de energia são separados e são repopulados de acordo com a estatística de Maxwell-Boltzmann. A figura II.2.2 mostra um diagrama da separação dos níveis de energia livre, quando aplicamos uma tensão externa ao cristal.

Com base nestas considerações, o valor de equilíbrio da concentração de dipolos elásticos neste caso é:

$$\bar{c}_p = c_o \frac{\exp(-\gamma_p / kT)}{\sum_{q=1}^{n_t} \exp(-\gamma_q / kT)} \quad (\text{II.2.15})$$

Considerando-se que os níveis de energia são pouco separados com relação a kT , ou seja, $\gamma_p / kT \ll 1$, podemos expandir a expressão (II.2.15), cujo resultado até termos lineares em γ_p / kT é:

$$c_p = \frac{c_o}{n_t} \approx \frac{c_o v_o \sigma}{n_t k T} \left(\lambda^{(p)} - \frac{1}{n_t} \sum_{q=1}^{n_t} \lambda^{(q)} \right) \quad (\text{II.2.16})$$

Figura II.2.2. Esquema de separação dos níveis de energia livre devido a uma tensão externa aplicada, para um conjunto de três dipolos equivalentes. As linhas tracejadas representam os níveis antes da aplicação da tensão e as linhas cheias representam os níveis após a aplicação da tensão.

A equação (II.2.16) nos fornece o quanto a concentração de dipolos elásticos desvia de seu valor de equilíbrio, quantidade esta, proporcional à tensão aplicada e fração molar total dos dipolos elásticos.

Esta reorientação dos dipolos 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.2.16) na parte anelástica da equação (II.2.12), obtemos:

$$\delta J = -\frac{\epsilon_{11}^{(an)}}{\sigma_{11}} = -\frac{C_o}{n_t} \frac{V_o}{k T} \left[\sum_{p=1}^{n_t} \left(\lambda_{11}^{(p)} \right)^2 - \frac{1}{n_t} \left(\sum_{p=1}^{n_t} \lambda_{11}^{(p)} \right)^2 \right] \quad (\text{II.2.17})$$

II. 3. EFEITO GORSKY :-

Os defeitos pontuais que causam uma mudança no parâmetro da rede e que possuem uma alta mobilidade na rede, dão origem a um processo de relaxação de longo alcance, conhecido como "Efeito Gorsky" [32, 33, 50, 53].

Átomos de impurezas leves como hidrogênio dissolvidos intersticialmente em metais expandem a rede cristalina da matriz metálica. Então, se torcemos elasticamente uma amostra dopada com hidrogênio, vamos dar origem a um gradiente de dilatação na

amostra e os átomos de hidrogénio migram de uma região comprimida da rede para uma outra região mais dilatada, energeticamente mais favorável.

Como a mobilidade do hidrogénio é muito alta de tal maneira que ele pode ser difundido através das dimensões da amostra num tempo razoável, um gradiente de concentração aparece na amostra.

Macroscopicamente, as mudanças no parâmetro da rede juntamente com este gradiente de concentração causam uma deformação anelástica adicional, dependente do tempo. Este comportamento anelástico pode ser observado estaticamente através de medidas de efeito elástico retardado ou dinamicamente, através de medidas de atrito interno.

O tempo característico do processo, isto é, o tempo médio de migração dos átomos, τ^* , é determinado por intermédio do coeficiente de difusão macroscópico do elemento intersticial dissolvido na matriz metálica e das dimensões da amostra na qual este elemento irá se difundir.

Teóricamente, o tempo médio de migração dos átomos τ^* e o coeficiente de difusão D^* , são relacionados através da expressão [34]:

$$D^* \tau^* = \left(\frac{d}{\pi} \right)^2 \quad (\text{II.3.1})$$

onde: d é o diâmetro da amostra, com seção transversal circular.

A equação (II.3.1) permite que se determine o

coeficiente de difusão a partir do tempo médio de migração dos átomos, sem qualquer parâmetro ajustável. Esta é a principal aplicação do efeito Gorsky.

II. 4. EFEITO SNOEK :-

O termo "Efeito Snoek" refere-se ao processo de relaxação produzido por solutos intersticiais numa solução sólida diluída em metais com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. A essência da teoria é considerar que um átomo do soluto dissolvido intersticialmente na matriz metálica, constitui um dipolo elástico de simetria tetragonal e pode produzir relaxações anelásticas através do processo de relaxação conhecido por reorientação induzida por tensão [16, 24, 25].

O modelo proposto por Snoek [26], devido a carbono dissolvido numa matriz de ferro- α , foi baseado no fato de que estes átomos ocupavam sítios octaédrais na rede cúbica de corpo centrado. Os sítios octaédrais são localizados em posições as quais são o ponto médio de cada um dos lados de duas redes cúbicas simples, as quais entrelaçadas formam a rede cúbica de corpo centrado [27, 28]. Estes sítios são assim chamados porque cada sítio é cercado por um arranjo de átomos da rede que forma um octaedro. A figura (II.4.1) apresenta um diagrama da localização de tais pontos numa rede cúbica de corpo centrado.

A simetria de um sítio octaédrico não é cúbica e

sim tetragonal, com o eixo principal de simetria na direção do maior eixo do octaedro [29]. Então, os átomos que ocupam este sítio possuem simetria tetragonal.

Num metal com estrutura cúbica de corpo centrado, os maiores vazios esféricos intersticiais não são sítios octaédrais e sim sítios tetraédrais [27]. Estes sítios estão localizados no ponto médio da linha que une dois sítios octaédrais e são assim chamados, porque cada sítio é cercado por um arranjo de átomos da rede que forma um tetraedro. A figura II.4.1 mostra as posições destes sítios numa rede cúbica de corpo centrado. Os átomos que ocupam estes sítios são capazes de formar dipolos elásticos com simetria tetragonal.

Teoricamente, podemos calcular o coeficiente de difusão a partir do tempo de relaxação para a difusão de átomos de hidrogênio a partir do Efeito Snoek. Neste caso, possuímos duas expressões que os relaciona, uma quando a difusão é feita através de saltos entre sítios octaédrais e outra quando a difusão é feita através de saltos entre sítios tetraédrais [10]:

$$D \tau = \frac{a^2}{36} \quad \text{para sítios octaédrais} \quad (\text{II.4.1})$$

$$D \tau = \frac{a^2}{72} \quad \text{para sítios tetraédrais} \quad (\text{II.4.2})$$

onde: a é o parâmetro da rede.

Figura II.4.1. Posições octaédrais e tetraédrais de uma rede cúbica de corpo centrado.

II. 5. TUNELAMENTO :-

Átomos de hidrogênio confinados em torno de impurezas intersticiais ou substitucionais pesadas, as quais atuam como centro de aprisionamento, tem sua precipitação inibida por estes centros.

Em medidas de calor específico [61], atenuação ultra-sônica [62] e espalhamento de neutrons [63] em baixa temperatura, foi observado um processo de tunelamento dos átomos de hidrogênio aprisionados por intersticiais pesados como oxigênio e nitrogênio em nióbio, formando pares O-H ou N-H. Os resultados foram bem explicados através de um modelo no qual o átomo de hidrogênio ocupa um poço de potencial duplo, consistindo de dois sítios intersticiais tetraedrais vizinhos mais próximos, conforme mostra a figura II.5.1.

O tunelamento de hidrogênio dá origem a um sistema de dois níveis, com a separação entre os níveis dada por [64]:

$$\Delta E_o = (\Delta E_{T_o}^2 + A^2)^{1/2} \quad (II.5.1)$$

onde: ΔE_{T_o} são os elementos de matriz do tunelamento.

A é o deslocamento entre a base dos poços de potencial originário de distorções na rede causadas pela introdução da impureza.

Figura II.5.1. Desenho esquemático do tunelamento de hidrogênio em metais. A grande assimetria entre o fundo dos poços A permite somente saltos clássicos através das impurezas (caso a). Tunelamentos rápidos são possíveis quando $A \approx 0$ na rede regular (caso b) ou entre sítios equivalentes próximos de uma impureza (caso c).

As propriedades dinâmicas de sistemas de tunelamento de hidrogênio são dominadas por interações não adiabáticas com elétrons de condução.

Muitas teorias para a difusão de hidrogênio em metais por processos de tunelamento são baseadas no conceito de "polarons" (Teoria de Flynn-Stoneham) [65]. Nestas teorias, é suposto que a energia de auto-aprisionamento do átomo de hidrogênio deve ser acoplada com os fonons, antes que ocorra o processo de tunelamento. Porém, estas teorias são muito complicadas e não concordam completamente com os dados experimentais.

Em 1986, foi proposto um modelo mais simples para o tunelamento de hidrogênio em metais, assistido por fonons. Neste modelo, foi utilizada uma velha expressão [66] e um poço de potencial senoidal unidimensional entre os sítios.

Em altas temperaturas, a contribuição dominante para o tunelamento vem de algum estado excitado de oscilação do hidrogênio, E_n , possuindo separação de níveis devido ao tunelamento ΔE_{T_n} . A taxa de transição entre sítios vizinhos é dada por [67,68]:

$$\tau_{T_n}^{-1} = \left[\frac{\Delta E_{T_n}}{\hbar} \right] \exp \left(- \frac{E_n}{k T} \right) \quad (\text{II.5.2})$$

Este efeito sómente é possível se ΔE_{T_n} for maior que a assimetria do poço de potencial A.

Caso a assimetria seja maior que a separação dos níveis, somente saltos clássicos sobre a barreira podem ocorrer, com taxa de ocorrência dada pela equação de Arrhenius.

III. PARTE EXPERIMENTAL :-

Neste capítulo, vamos apresentar a forma como foram preparadas as amostras para depois serem medidas através de duas técnicas, uma de baixa frequência (Pêndulo de Torção) e outra de alta frequência (Pulso-Eco Ultra-sônico), as quais apresentaremos com detalhes mais adiante.

III. 1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS :-

No estudo da interação de hidrogênio com ligas de nióbio, utilizamos dois tipos de ligas do metal. O primeiro tipo, uma liga de nióbio com 46% em peso de titânio, policristalina, a qual chamaremos Nb-46% Ti e o segundo tipo, uma liga de nióbio com 1% em peso de zircônio, monocristalina e policristalina, a qual chamaremos de Nb-1% Zr.

II. 1.1. LIGA DE NIÓBIO - TITÂNIO :-

As amostras da liga Nb-46% Ti foram produzidas pelo Centro de Materiais Refratários da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (SP). Esta liga foi fundida a partir do nióbio obtido nas minas de Araxá (MG), pelo processo alumino-térmico e refinado em forno de

feixe de elétrons, juntamente com titânio, com 99.8% de pureza [36]. A fusão e o refino da liga foram realizados através de feixe de elétrons.

A Tabela III.1 mostra a análise das impurezas presentes na liga Nb-46% Ti [36].

Elemento	Ta	Fe	Si	Ni	Cu	Al	H	O	N	C
Conc. (ppm-p)	340	16	18	20	10	13	5	400	110	49

Tabela III.1. Impurezas presentes na liga Nb-Ti.

As amostras da liga de Nb-Ti foram usinadas a partir de uma barra de cerca de 350 mm de comprimento e 8 mm de diâmetro, até ficarem com as dimensões de 50 mm de comprimento por 3 mm de diâmetro. Para utilizarmos estas amostras em medidas de atrito interno através da técnica do Pêndulo de Torção, necessitamos diminuir seu diâmetro para menos que 1.5 mm. Nossas amostras foram "afinadas" usando um processo de polimento químico composto por uma solução de ácidos fluorídrico e nítrico, numa proporção de 30 e 70%, respectivamente. O comprimento útil utilizado nas amostras foi de 35 mm.

As amostras da liga de Nb-Ti foram medidas em três situações diferentes: da forma como vieram da fusão, recozidas num forno de ultra-alto-vácuo e dopadas com 0.5% at. de hidrogênio.

A primeira das situações significa a forma como a

amostra ficou após ser usinada para chegar às condições ideais de medida. O trabalho a frio introduz tensões internas na amostra, deixando o material bastante desordenado.

Na segunda situação, a amostra foi recozida num forno de ultra-alto-vácuo fabricado pela VARIAN, modelo FC 123. O recozimento foi efetuado numa temperatura de 1073 K, sob um vácuo de 4.0×10^{-8} Torr por um período de tempo de quatro horas.

Na terceira situação, a amostra foi dopada com 0.5 % at de hidrogênio através da técnica "gas-charge" [44]. Em nossa dopagem, utilizamos os dados de equilíbrio do sistema Nb-46% Ti, determinados por FLORENCIO [36]. A dopagem foi efetuada aquecendo-se a amostra a 1073 K por noventa minutos numa atmosfera de hidrogênio com pressão de 80 Torr.

III. 1. 2. LIGA DE NIÓBIO - ZIRCÔNIO :-

As amostras da liga de Nb-1% Zr que foram utilizadas em nossos experimentos constituem dois tipos de amostras, o primeiro tipo, monocristais produzidos na Oxford University e o segundo tipo, policristais produzidos pelo Centro de Materiais Refratários da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (SP).

As amostras monocristalinas da liga Nb-Zr foram obtidas através de fusão por feixe de elétrons e zona flutuante, crescidas em Oxford (Inglaterra) [45], partindo-se de barras de nióbio com 99.9% de pureza e 4.0 mm 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 mm de profundidade e com largura variando entre 5.0 e 1.0 mm, dependendo da composição desejada. No caso da liga de Nb-1% Zr, foi utilizado uma largura de 2.0 mm. 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 mm/min 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 mm/min, necessárias para a obtenção de monocristais.

Após a uniformização do diâmetro através de retífica e polimento químico numa mistura de ácidos fluorídrico e nítrico em proporções de 30 e 70%, repectivamente, para redução do diâmetro, os monocristrais foram purificados através de um recozimento por pelo menos 48 horas em temperaturas próximas do ponto de fusão da liga, obtidas através do aquecimento por corrente direta, num forno de ultra-alto vácuo, com pressão menor que 10^{-7} Torr.

A Tabela III.2 mostra a análise das impurezas presentes na liga Nb-1% Zr, monocristalina [45].

Elemento	Ta	Fe	W	Mo	Cu	Al	H	O	N	C
Conc. (ppm-p)	350	20	100	100	20	20	5	4	6	10

Tabela III.2. Impurezas presentes na liga Nb-Zr, monocristalina.

Como no caso da liga Nb-Ti, as amostras policristalinas da liga Nb-Zr foram fundidas a partir do nióbio obtido nas minas de Araxá (MG), pelo processo alumino-térmico e refinado em forno de feixe de elétrons, juntamente com zircônio. A fusão e o refino da liga foram realizados através da técnica de feixe de elétrons.

A Tabela III.3 mostra a análise das impurezas presentes na liga Nb-1% Zr, policristalina [38].

Elemento	Ta	Fe	Si	Ni	Cu	Al	H	O	N	C
Conc. (ppm-p)	380	18	18	20	15	13	5	400	110	49

Tabela III.3. Impurezas presentes na liga Nb-Zr, policristalina.

Para utilizarmos as amostras em medidas de atenuação ultra-sônica, partimos de uma barrinha de cerca de 50 mm de comprimento por 4 mm de diâmetro no caso da amostra monocristalina e cerca de 200 mm de comprimento por 8.4 mm de diâmetro no caso da amostra policristalina, de onde foram cortadas amostras com aproximadamente 8 mm de comprimento. Por intermedio de uma balança analítica MICROWA tipo CH9428 e utilizando o princípio do Empuxo de Arquimedes [38], obtivemos a densidade das amostras antes de ser feito qualquer tratamento ou polimento. Os valores são apresentados na tabela III.4.

Amostra	Densidade(g/cm ³)
Monocristalina	(8.58 ± 0.03)
Policristalina	(8.56 ± 0.02)

Tabela III.4. Densidade das amostras da liga Nb-1% Zr.

Para medirmos a atenuação das ondas ultrassônicas, as faces da amostra onde é acoplado o transdutor ultrassônico devem ser paralelas. Na obtenção deste paralelismo seguiu-se um procedimento de polimento, utilizando-se uma politriz giratória desenvolvida para este fim no Departamento de Física da UFSCar, mostrada na figura III.1.1. Na primeira fase do polimento deixou-se a amostra girando na politriz por noventa minutos com carburundum de granulação 800 misturado com querosene. Após esta primeira fase do polimento, mediu-se a diferença no paralelismo, obtendo-se o valor de 4 μm .

Na segunda fase do polimento, deixou-se a amostra girando por 180 minutos com carburundum de granulação 1000 misturado com querosene. Após esta fase, mediu-se a diferença no paralelismo, obtendo-se o valor de 2 μm .

Na terceira e última fase, deixou-se a amostra girando por 360 minutos com carburundum com granulação 2000 misturado com querosene. Após esta fase, mediu-se o paralelismo e obteve-se um valor menor que 1 μm .

Encerrado o polimento, foi efetuado um ataque químico na amostra com uma solução de $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ na proporção de

2:2:1 por um tempo de vinte segundos.

Também para a amostra de Nb-Zr, as medidas foram efetuadas sob três situações: a primeira, da forma como veio da fusão e após o polimento; a segunda, recozida em ultra-alto vácuo e a terceira, dopada com hidrogênio.

Da mesma maneira que a amostra da liga Nb-Ti, necessitamos efetuar um recozimento para aliviar as tensões internas provenientes da trefilação da amostra após a fusão, corte e polimento para chegar às dimensões finais. Este recozimento foi efetuado apenas na amostra policristalina, pois a amostra monocristalina foi recozida logo após a fusão, por 26 horas a uma temperatura de 1173 K num vácuo melhor que 1.0×10^{-5} Torr. Após ser efetuado o recozimento, mediu-se novamente a diferença no paralelismo e verificou-se que a mesma não foi alterada, mantendo-se menor que 1 μm .

A dopagem com hidrogênio foi efetuada da mesma maneira que para a amostra de Nb-Ti, porém, utilizando agora os dados de equilíbrio da liga Nb-1% Zr [37]. Foram efetuadas duas dopagens utilizando-se a técnica "gas-charge". Na primeira, para introduzir 0.5% at. de hidrogênio, aqueceu-se a amostra por duas horas com temperatura de 1073 K numa pressão parcial de hidrogênio de 11 Torr e a segunda, para introduzir 5.0% at. de hidrogênio, aqueceu-se a amostra por três horas com temperatura de 1073 K e pressão parcial de hidrogênio de 800 Torr. Após a hidrogenação, verificou-se que a diferença no paralelismo manteve-se menor que 1 μm .

Figura III.1.1. Diagrama da politriz utilizada para polimento simultâneo de duas faces paralelas.

III. 2. MEDIDAS DE DECREMENTO LOGARÍTMICO :-

As medidas de decremento logarítmico (atrito interno) foram realizadas num pêndulo de torção invertido do tipo Kê [40], existente no Laboratório de Ultra-som e Metais do Departamento de Física da UFSCar [18,36]. A figura III.2.1 mostra um diagrama esquemático do pêndulo.

A amostra (A) é colocada na parte inferior do pêndulo, fixada por intermédio de dois mandrís (M_1 e M_2), um preso ao corpo do pêndulo (C) e outro preso à extremidade da haste (H). O corpo do pêndulo é constituído de dois tubinhos de aço, para dar sustentação. A outra extremidade da haste está ligada a um contrapeso (P), que mantém a amostra esticada, porém, sem deformá-la. Na parte superior do pêndulo, existe uma barra de inércia (B), na qual foram colocados dois blocos de ferro doce, um de cada lado da haste, os quais, juntamente com dois eletroímãs (E_1 e E_2), acionados por uma fonte de corrente externa, vão dar o deslocamento inicial ao pêndulo. Ainda na barra de inércia, existem dois blocos (L_1 e L_2), responsáveis pela variação da frequência de oscilação do pêndulo. Na junção da haste com a barra de inércia, existe um espelho (O) no qual fazemos incidir o feixe luminoso de um laser de He-Ne, que é refletido num anteparo onde estão 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 permitir a passagem do feixe luminoso. O aquecimento da amostra é feito através de um forno (F), posicionado ao redor da amostra e o resfriamento é feito através de um reservatório de

nitrogênio líquido (ND), colocado ao redor do forno, podendo assim variar a temperatura da amostra desde 80 até 700 K. A temperatura da amostra é medida através de um termopar de cobre-constantan colocado na região central da amostra. A colocação do termopar nesta posição foi definida após ser feito um mapeamento com três termopares, um na região superior, um na região central e outro na região inferior da amostra, para verificarmos se há algum gradiente de temperatura. Através deste mapeamento, pudemos verificar que havia um gradiente de temperatura menor que 2 K entre os termopares colocados nas regiões superior e inferior da amostra. Desta forma, optou-se por colocar apenas um termopar na região central da amostra e a precisão na medida da temperatura ser considerada como sendo este gradiente de temperatura, isto é, ± 1 K.

Para calcularmos o atrito interno, medimos o decaimento das vibrações livres do pêndulo de torção, após um torque inicial. Este torque inicial é o deslocamento máximo do pêndulo, responsável pela máxima torção da amostra e conseqüentemente, sua máxima deformação, a qual é dada por [41]:

$$\varepsilon_{\text{máx}} = \frac{r}{l} \phi \quad (\text{III.1})$$

onde: $\varepsilon_{\text{máx}}$ é a deformação máxima sofrida pela amostra.

r é o raio da amostra.

l é o comprimento da amostra.

ϕ é o ângulo de torção em radianos.

Em nosso caso, o ângulo de torção máximo é próximo de 0.003 rad e usando os valores de comprimento útil e diâmetro de

Figura III.2.1. Diagrama esquemático do Pêndulo de Torção.

nossas amostras, 35.0 e 1.5 mm respectivamente, a deformação máxima sofrida por nossas amostras durante a medida é menor que 5.0×10^{-5} .

Fundamentalmente, um pêndulo de torção é constituído por um fio esticado com um peso colocado em uma extremidade, possuindo vibrações torsionais. Neste caso, a deformação em qualquer ponto pode ser expressada em termos de um único parâmetro, o deslocamento angular. A grandeza física responsável por este deslocamento é o torque que atua na amostra. Para um sólido anelástico:

$$\xi = G_0 (1 + i \operatorname{tg} \theta) \theta \quad (\text{III.2})$$

onde: ξ é o torque que atua na amostra.

θ é o deslocamento angular.

G_0 é o módulo torsional.

Como já foi mencionado anteriormente, o método usual para se obter informações a respeito da resposta anelástica dinâmica envolve a medida do decaimento de vibrações livres do sistema, o qual, após um torque inicial é isolado de forças externas.

Para este caso:

$$I \ddot{\theta} + G_0 (1 + i \operatorname{tg} \theta) \theta = 0 \quad (\text{III.3})$$

cuja solução é:

$$\theta = \theta_0 \exp (i \omega^* t) \quad (\text{III.4})$$

$$\text{onde: } \omega^* = \omega_0 \left(1 + i \frac{\delta}{2\pi} \right) \quad (\text{III.5})$$

$$\omega_0 = 2 \pi f_0 \quad (\text{III.6})$$

Substituindo as equações (III.4) e (III.5) na equação (III.3), obtemos, para pequenos valores de δ :

$$\omega_0^2 \approx \frac{G_0}{I} \quad (\text{III.7})$$

$$\delta \approx \pi \theta \quad (\text{III.8})$$

onde: I é o momento de inércia.

ω_0 é a frequência angular do pêndulo.

f_0 é a frequência de oscilação do pêndulo.

Consideremos duas oscilações separadas por N períodos:

$$x_1 = A_1 \exp(i\omega_0 t_1) \exp(-\delta f_0 t_1) = A_1(t_1) \exp(-\delta f_0 t_1) \quad (\text{III.9})$$

$$x_2 = A_2 \exp(i\omega_0 t_2) \exp(-\delta f_0 t_2) = A_2(t_2) \exp(-\delta f_0 t_2) \quad (\text{III.10})$$

Combinando as equações acima, obtemos:

$$\frac{A_2}{A_1} = \exp (-\delta f_0 (t_2 - t_1)) \quad (\text{III.11})$$

Então:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \quad (\text{III.12})$$

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

$$Q^{-1} = \text{tg } \theta \approx \theta \approx \frac{\delta}{\pi} \quad (\text{III.13})$$

Portanto:

$$Q^{-1} = \frac{1}{N \pi} \ln \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \quad (\text{III.14})$$

Para medirmos automaticamente o decaimento das vibrações livres do pêndulo, fazemos incidir o feixe de um laser de He-Ne, que é refletido no espelho colocado na haste do pêndulo para um anteparo colocado a 6 metros de distância do pêndulo. Neste anteparo, foram colocados dois fototransistores separados por uma distância de 40 mm, um de cada lado da posição de equilíbrio e equidistantes a ela. Como o movimento do pêndulo é harmônico amortecido, em torno da posição de equilíbrio a velocidade instantânea do feixe é proporcional à amplitude. Como a velocidade média do pêndulo é muito próxima de sua velocidade instantânea, como consequência, sua velocidade média é proporcional à amplitude de oscilação do pêndulo[42]. Então, como conhecemos a distância entre os fototransistores, se medirmos o tempo que o feixe leva para ir de um fototransistor até o outro, podemos obter a velocidade média do feixe e como consequência, sua velocidade instantânea máxima. A velocidade instantânea do feixe está relacionada com a amplitude através da frequência de oscilação do pêndulo. Assim, a razão entre as amplitudes está na mesma razão direta das velocidades

instantâneas máximas. Podemos assim, obter 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 [43] que acoplada a um microcomputador de 8 bits, nos permite medir rapidamente o tempo que o feixe leva para ir de um fototransistor até o outro. O atrito interno é obtido substituindo-se as amplitudes de oscilação na equação (III.14) pelas respectivas velocidades médias.

Este método é muito rápido e tem a possibilidade de aquisicionar dados a cada décimo de grau de variação da temperatura, para uma taxa de aquecimento de 0.5 K por minuto.

As medidas de atrito interno foram efetuadas com frequência em torno de 3.8 Hz, num intervalo de temperatura compreendido entre 80 e 700 K, com taxa de aquecimento de aproximadamente 1 K por minuto.

III. 3. MEDIDAS DE ATENUAÇÃO ULTRA-SÔNICA :-

Em geral, as medidas de atenuação ultra-sônica são feitas utilizando a técnica do pulso-eco ultra-sônico. Basicamente, a técnica do pulso-eco consiste em se gerar um pulso mecânico de alta frequência e se medir a amplitude deste pulso após ele percorrer uma distância conhecida numa amostra com as faces planas e paralelas [12, 35, 47]. Este pulso é transmitido à amostra por meio de um transdutor

(por exemplo de quartzo), acoplado à amostra através de um acoplante líquido, que transforma energia elétrica em energia mecânica e vice-versa, através do fenômeno da piezoelectricidade [46].

O pulso inicial é fornecido à amostra e é refletido perfeitamente na face oposta. Quando chega na face inicial novamente, parte de sua energia é perdida e o restante é transmitido de novo para a amostra, começando um novo ciclo, que é repetido até a dissipação total da energia. Em razão desta dissipação, cada eco ou pulso sucessivo mostrado na tela de um osciloscópio possui amplitude menor que o anterior. Assim, a tela do osciloscópio mostra uma série de ecos decrescendo em amplitude, como uma função do tempo. A figura III.3.1. mostra um ecograma como o descrito anteriormente.

Se a quantidade de energia perdida no acoplamento transdutor-amostra juntamente com as perdas por difração ou efeitos de parede forem pequenas comparadas com as perdas de energia dentro da amostra, a taxa com a qual os ecos diminuem em amplitude é uma medida da atenuação das ondas que se propagam na amostra. Desta forma, a medida da atenuação das ondas ultrassônicas nos dá a quantidade de energia que é absorvida por ciclo pela amostra e é proporcional ao decremento relativo da amplitude de dois ecos considerados [48,49].

Consideremos uma onda senoidal plana aplicada numa extremidade de um sólido e que se propaga por este sólido com amplitude decrescendo exponencialmente com a distância percorrida na amostra [12], isto é:

$$P = P_0 \exp(-\alpha x) \quad (\text{III.15})$$

Figura III.3.1. Ecograma correspondente a um pulso com frequência de 90 MHz propagando-se na amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr.

onde: P_0 é a amplitude na posição $x=0$.

α é a atenuação.

Consideremos agora, que esta onda se mova numa amostra com seção transversal de 1 cm^2 . Assim, a densidade de energia é proporcional ao quadrado da amplitude. Então, o fluxo de energia que entra na amostra W_E e o fluxo de energia que sai após percorrer uma distância $x + \Delta x$, W_S , é:

$$W_E = A P_0^2 \exp(-2 \alpha x) \quad (\text{III.16})$$

$$W_S = A P_0^2 \exp(-2 \alpha x - 2 \alpha \Delta x) \quad (\text{III.17})$$

A energia dissipada por unidade de tempo é:

$$\Delta W_1 = W_E - W_S$$

$$\Delta W_1 = A P_0^2 \exp(-2 \alpha x) [1 - \exp(-2 \alpha \Delta x)] \quad (\text{III.18})$$

Como Δx é infinitesimal,

$$\Delta W_1 \approx 2 \alpha \Delta x A P^2 \quad (\text{III.19})$$

A máxima energia armazenada é:

$$\frac{d(\Delta W_1)}{d(\Delta x)} = 0$$

$$\Delta x = - \frac{1}{2 \alpha} \quad (\text{III.20})$$

Então:

$$W_1 = \frac{W}{t} = \frac{\Delta x A P_0^2}{\Delta x}$$

Portanto:

$$W = \frac{A P_0^2 \Delta x}{v} \quad (\text{III.21})$$

onde: v é a velocidade de propagação da onda.

O atrito interno é dado por [12]:

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi} = \frac{\Delta W}{2 \pi W} \quad (\text{III.22})$$

Se a frequência de propagação da onda elástica for f , temos:

$$\Delta W_1 = f \Delta W \quad (\text{III.23})$$

Então:

$$Q^{-1} = \frac{\alpha v}{\pi f} \quad (\text{III.24})$$

Quando possuímos a atenuação expressada em dB/ μ s e a frequência em MHz, a expressão acima pode ser escrita na forma [12]:

$$Q^{-1} = \frac{0.115 \alpha}{\pi f} \quad (\text{III.25})$$

O aparato experimental utilizado para a medida da atenuação das ondas ultra-sônicas é mostrado na figura III.3.2.

Este sistema funciona comparando logaritmicamente as tensões de pico de quaisquer dois ecos do ecograma. O primeiro ajuste de atraso e o pulso de RF que excita o transdutor são sincronizados pela razão de repetição do gerador e receptor MATEC 6600. O primeiro ajuste de atraso do MATEC 2470A é usado para determinar quando a "porta" deve se abrir para obter o primeiro eco selecionado. Um segundo ajuste de atraso, sincronizado pela saída do primeiro ajuste de atraso é usado para determinar quando a "porta" deve se abrir para obter o segundo eco escolhido. Um sistema estroboscópico do MATEC 2470A é aplicado ao eixo Z do osciloscópio, intensificando na tela os dois ecos escolhidos. A figura III.3.3 mostra uma fotografia exemplificando a situação descrita acima, vista na tela do osciloscópio.

A atenuação é lida em dB no mostrador do medidor automático de atenuação, modelo 2470A. Este aparelho possui uma saída D.C. que é conectada ao eixo y de um registrador. No eixo x do

Figura III.3.3. Ecograma correspondente a um pulso com frequência de 10 MHz propagando-se na amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, salientando os dois ecos selecionados para a medida da atenuação.

registrador é conectado um termopar de cobre-constantan, possibilitando desta maneira, um registro automático e contínuo da atenuação como função da temperatura.

As medidas de atenuação podem não possuir uma precisão tão boa por três principais motivos: o primeiro deles é que a medida é comparativa apenas entre dois ecos escolhidos. Assim, supomos que a mudança na atenuação entre dois ecos quaisquer varia da mesma maneira em todo o ecograma. O segundo motivo é que perdas por difração e não paralelismo podem contribuir para a atenuação sem que isso possa ser detectado pelo sistema e o terceiro motivo é que variações na atenuação devido ao acoplamento não poderão ser distinguidas pelo sistema, somando-se à atenuação da amostra. Mas, se o paralelismo for bom e portanto os dois ecos escolhidos são provenientes da face oposta onde está acoplado o transdutor, a precisão será muito boa.

Para minimizar estes efeitos, tomamos algumas precauções que são apresentadas a seguir: foi usado um acoplamento que não variou durante a medida. Foi garantido um bom paralelismo, fazendo o polimento sistemático conforme descrito anteriormente. Antes de cada medida, verificamos o ecograma como um todo, para observar se não houveram perdas por difração, paralelismo, etc. As medidas foram realizadas várias vezes, comparando pares diferentes de ecos escolhidos aleatoriamente.

Tomando todos os cuidados descritos acima, verificamos que as medidas de atenuação efetuadas na amostra para vários pares de ecos escolhidos possuíam variação menor do que 10%.

O acoplante é uma substância química que colocamos entre o transdutor e a amostra que permite a transmissão das ondas elásticas emitidas pelo transdutor para a amostra.

As medidas de atenuação foram efetuadas utilizando ondas longitudinais. Levamos um certo tempo até conseguirmos um acoplante adequado para nossas medidas. Foram utilizados como acoplantes Araldite de secagem rápida, Polyetilenglicol-1000 e Nonaq, sendo que este último o que apresentou o melhor desempenho.

Para efetuarmos as medidas de atenuação ultra-sônica, utilizamos um criostato construído para este fim, o qual é mostrado na figura III.3.4.

A amostra é colocada na região inferior do criostato. O contacto elétrico é efetuado através de um eletrodo e uma mola, que compensa os efeitos causados em caso de dilatação térmica e perda do contacto elétrico. Antes de iniciarmos uma medida, são feitas várias "lavagens" no criostato com nitrogênio gasoso. O resfriamento da amostra é feito utilizando-se nitrogênio líquido, controlando-se a taxa de aquecimento através de um forno de resistência colocado abaixo da amostra. A temperatura da amostra é medida por intermédio de um termopar de cobre-constantan e um multímetro digital. O termopar é colocado numa amostra "cega" inserida próxima da amostra real, dentro do criostato.

Figura III.3.4. Diagrama do criostato utilizado nas medidas de atenuação ultra-sônica.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES :-

Neste capítulo, vamos apresentar os resultados experimentais obtidos e os comentários e discussões acerca de cada um deles. Vamos separar em duas seções, a primeira com relação ao estudo efetuado na liga Nióbio-Titânio, conhecido como Efeito Gorsky e a segunda, com relação ao estudo efetuado na liga Nióbio-Zircônio, conhecido como Efeito Snoek.

IV. 1. EFEITO GORSKY :-

A figura IV.1.1 mostra o atrito interno como função da temperatura para uma amostra da liga Nb-46% Ti em duas condições, da forma como foi recebida da fusão e recozida em ultra-alto vácuo. Podemos observar o efeito causado pelo recozimento, houve um "abaixamento" do "background" (atrito interno intrínstico da amostra) e uma menor dispersão dos pontos na curva obtida após o tratamento térmico (recozimento). Estes efeitos eram esperados, pois a amostra após ser recebida da fusão possui tensões internas e grãos pequenos, provocando uma grande dispersão nos pontos experimentais e aumentando o atrito interno intrínstico da amostra, confirmado pelo aumento na linha de base da curva na região de alta temperatura, característica de amostras altamente deformadas [11].

Após o recozimento, a dispersão diminuiu bastante, ocorrendo também uma diminuição no atrito interno intrínscico, confirmando ser este um efeito característico de uma amostra altamente deformada. Observamos ainda, uma estrutura de relaxação que não é alterada pelo recozimento.

A figura IV.1.2 mostra o atrito interno como função da temperatura para a mesma amostra, além de recozida, dopada com 0.5 % at. de hidrogênio. Podemos observar que a estrutura de relaxação foi alterada significativamente após a dopagem com hidrogênio. Esta alteração deverá ser atribuída, como veremos adiante, à interação do hidrogênio com a matriz metálica através de um processo de relaxação de longo alcance conhecido como Efeito Gorsky [5].

De acordo com a teoria do processo de relaxação por difusão formulado por GORSKY [32] e desenvolvido por SCHAUHMANN et al [41] e ALEFELD et al [34] que serão usados neste trabalho para amostras cilíndricas, podemos escrever:

$$Q_g^{-1} = \frac{\Delta_g}{T} \sum_{n=1,3,5,\dots} \frac{1}{n^4} \frac{2\omega\tau_n^*}{1 + (\omega\tau_n^*)^2} \quad (\text{IV.1.1})$$

$$\text{onde: } \tau_n^* = \frac{d^2}{n^2 \pi^2 D^2} \quad (\text{IV.1.2})$$

d é o diâmetro da amostra.

D é o coeficiente de difusão da impureza que migra.

Dentro de uma boa aproximação, as contribuições dos termos de ordens mais altas podem ser desprezadas quando comparadas ao

Figura IV.1.1 - Atrito Interno como função da temperatura para a amostra de Nb-46% Ti, deformada e recozida.

Figura IV.1.2 - Atrito Interno como função da temperatura para a amostra de Nb-46% Ti recozida e hidrogenada.

termo de primeira ordem, assim:

$$Q_G^{-1} \cdot T = \Delta_G \frac{2 \omega \tau^*}{1 + \omega^2 \tau^{*2}} \quad (\text{IV.1.3})$$

onde: τ^* é o tempo de relaxação difusional (tempo médio de migração dos átomos).

Este tempo médio de migração dos átomos satisfaz a equação de Arrhenius e pode ser escrito como [53]:

$$\ln(\omega \tau^*) = \ln(\omega d^2/\pi^2) - \ln(D^*) = \text{arc cosh} \left(\frac{T_m Q_{Gm}^{-1}}{T Q_G^{-1}} \right) \quad (\text{IV.1.4})$$

onde: T_m é a temperatura para a qual a condição $\omega \tau^* = 1$ é satisfeita.

Q_{Gm}^{-1} é o valor de Q_G^{-1} para $T = T_m$.

ω é a frequência angular de oscilação de pêndulo.

A parte final da equação (IV.1.4) nada mais é do que a expressão (II.1.22).

A intensidade de relaxação Δ_G toma valores diferentes se a difusão do hidrogênio acontece acima ou abaixo de 300 K. Assim, $\Delta_{G>}$ será a intensidade de relaxação para temperaturas maiores que 300 K e $\Delta_{G<}$ será a intensidade de relaxação para temperaturas menores que 300 K.

Então:

$$\Delta_{\sigma>} = \frac{C_{>} v_o}{T_{m>}} \frac{(\Delta\lambda)_{>}^2}{J_N} \quad \text{e} \quad \Delta_{\sigma<} = \frac{C_{<} v_o}{T_{m<}} \frac{(\Delta\lambda)_{<}^2}{J_N}$$

onde: $C_{>}$ e $C_{<}$ são respectivamente as concentrações de defeitos a temperaturas acima e abaixo de 300 K.

$T_{m>}$ e $T_{m<}$ são respectivamente as temperaturas dos picos situados acima e abaixo de 300 K.

v_o é o volume da célula unitária.

J_N é a constante elástica apropriada não relaxada.

$(\Delta\lambda)_{>}$ e $(\Delta\lambda)_{<}$ são respectivamente os fatores de forma dos defeitos que migram a temperaturas acima e abaixo de 300 K.

Utilizando o procedimento usado por CANTELLI et al [53] para vibrações flexurais, obtemos o resultado mostrado na figura IV.1.3. Os resultados obtidos mostram um espectro de relaxação composto por dois picos de relaxação simples do tipo Debye. A curva 1, centrada em aproximadamente 500 K representa a relaxação por difusão do hidrogênio através de sítios equivalentes e a curva 2, centrada em aproximadamente 250 K representa a relaxação por difusão do hidrogênio a baixa temperatura, com uma intensidade de 5.0 % do valor de pico da curva 1, que corresponde, provavelmente à difusão do hidrogênio em uma outra fase da liga Nb-46% Ti-H à baixa temperatura. Usando as relações (IV.1.2) e (IV.1.3), os tempos de relaxação difusional bem como os coeficientes de difusão do hidrogênio na liga, foram plotados como pode ser visto nas figuras IV.1.4 e IV.1.5, respectivamente.

Figura IV.1.3 - Atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra de Nb-46% Ti, devido ao Efeito Gorsky.

Figura IV.1.4. Tempo Médio de Migração dos átomos como função do inverso da temperatura para a amostra da liga Nb-46% Ti, devido ao Efeito Gorsky (procedimento de WELLER).

Figura IV.1.5. Coeficiente de Difusão como função do inverso da temperatura para a amostra da liga Nb-46% Ti, devido ao Efeito Gorsky.

Pode ser visto que as linhas traçadas a partir dos dados experimentais determinam com o eixo vertical dois coeficientes de difusão. Estas retas apresentam um ponto de inflexão em torno de 300 K mostrando que existem dois processos de relaxação difusional distintos, que ocorrem acima e abaixo de 300 K.

Através do processo de subtrações sucessivas [18], a estrutura de relaxação foi decomposta em dois picos simples de Debye e conseqüentemente as energias de ativação dos dois processos foram determinadas. Os principais resultados estão relacionados abaixo:

Energia de ativação para a difusão do H à temperatura acima de 300 K:

$$E_{>} = (0.102 \pm 0.005) \text{ eV}$$

Energia de ativação para a difusão do H à temperatura abaixo de 300 K:

$$E_{<} = (0.063 \pm 0.005) \text{ eV}$$

Tempo de relaxação difusional à temperatura acima de 300 K:

$$\tau_{\alpha}^{>} = (0.7 \pm 0.2) \times 10^{-9} \text{ s}$$

Tempo de relaxação difusional à temperatura abaixo de 300 K:

$$\tau_{\alpha}^{<} = (13.6 \pm 0.2) \times 10^{-9} \text{ s}$$

Coefficiente de difusão à temperatura acima de 300 K:

$$D_c^{>} = (7.4 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Coefficiente de difusão à temperatura abaixo de 300 K:

$$D_c^{<} = (0.4 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Os resultados encontrados estão muito próximos daqueles relatados por CANTELLI et al [53] e por outros autores [5,71], para temperaturas acima da temperatura ambiente, conforme mostra a tabela IV.2.

A incerteza está nos resultados encontrados à baixas temperaturas. Como mostramos a intensidade de relaxação do pico de baixa temperatura $\Delta_{\alpha<}$ é apenas 5.0 % de $\Delta_{\alpha>}$ e por esta razão ele

não será atribuído ao mesmo processo de difusão. Este pico "anômalo" à temperatura de 250 K poderá ser atribuído a um processo diferente de difusão que ocorre quando há transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$, o que acontece a baixas temperaturas nestas ligas dopadas com hidrogênio. A explicação para este pico só poderá ser feita depois que trabalhos experimentais adicionais forem realizados no sentido de esclarecê-lo. Assim para efeito de discussões posteriores não consideraremos os dados referentes a este pico.

Sistema	D_0 $10^{-4} \text{ (cm/s}^2\text{)}$	E (eV)	T (K)	Ref.
(Nb-46% Ti)-H	7.43	0.093	> 300	este
	0.37	0.053	< 300	trab.
Nb-H	5.40	0.109	> 235	[41]
Nb-H	0.90	0.068	< 300	
	5.00	0.106	> 300	[5]
Nb-H	0.90	0.068	< 223	
	5.00	0.106	> 273	[53]
(Nb-2% Ti)-H	6.83	0.097	> 180	[71]

Tabela IV.1. Parâmetros de difusão para os sistemas (Nb-Ti)-H e Nb-H.

O coeficiente de difusão do hidrogênio foi calculado dos dados experimentais da figura IV.1.3 utilizando as relações (IV.1.2) e (IV.1.3). Os resultados obtidos estão plotados na figura IV.1.5. Pode ser notado que acima de 300 K há uma concordância com uma reta teórica que permite a determinação de D_0 . Neste intervalo de temperatura o coeficiente de difusão obedece a Lei de Arrhenius. Os parâmetros de difusão são mostrados na tabela IV.2. A análise dos dados da segunda curva e o uso das relações (IV.1.2) e (IV.1.3) resultam na outra reta encontrada a partir dos pontos para temperaturas inferiores a 300 K. Os mecanismos de difusão que a

originaram estão ainda inexplicados por falta de dados experimentais específicos.

Para temperaturas superiores a 300 K, os resultados encontrados estão de acordo com aqueles encontrados por diversos autores, conforme mostra a tabela IV.2.

Este resultado é um dos pontos de maior importância deste trabalho. É a primeira vez que se mede o coeficiente de difusão devido ao Efeito Gorsky por intermédio de medidas de atrito interno através de vibrações torsionais. Esta contribuição é de fundamental importância para a compreensão dos mecanismos de difusão dos átomos de hidrogênio em matrizes metálicas, a principal aplicação do Efeito Gorsky.

IV. 2. EFEITO SNOEK :-

A figura IV.2.1 mostra o atrito interno como função da temperatura para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr em três condições, como foi recebida e dopada com duas concentrações de hidrogênio, 0.5 e 5.0 % at, respectivamente, medida através da propagação de ondas longitudinais, com frequência de 10 MHz.

A figura IV.2.2 mostra, como ilustração, uma fotografia da tela do osciloscópio contendo o ecograma para um pulso com frequência de 10 MHz, propagando-se na amostra mencionada acima, dopada com 5.0% at., na temperatura ambiente.

A figura IV.2.3 mostra o atrito interno como função da temperatura para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr em três condições, como foi recebida e dopada com duas concentrações de hidrogênio, 0.5 e 5.0 % at, respectivamente, medida através da propagação de ondas longitudinais, com frequência de 30 MHz.

Figura IV.2.1. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr, pura e dopada com 0.5 e 5.0% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura IV.2.2. Ecograma correspondente a um pulso com frequência de 10 MHz, para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr, dopada com 5.0% at de hidrogênio..

Figura IV.2.3. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr, pura e dopada com 0.5 e 5.0% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz.

Figura IV.2.4. Ecograma correspondente a um pulso com frequência de 30 MHz, para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr, dopada com 5.0% at de hidrogênio.

A figura IV.2.4 mostra, como ilustração, uma fotografia da tela do osciloscópio contendo o ecograma para um pulso com frequência de 30 MHz, propagando-se na amostra mencionada acima, dopada com 5.0% at., na temperatura ambiente. O baixo atrito interno intrínseco é constatado pelo grande número de ecos, característica importante de uma amostra monocristalina.

Podemos observar através da análise das figuras IV.2.1 e IV.2.3, que há uma diminuição de "background" da amostra nas três situações apresentadas nas duas figuras. Este efeito era esperado, pois o ato da hidrogenação nada mais é do que um recozimento da amostra numa atmosfera de hidrogênio. Observamos ainda, a ausência de quaisquer estruturas de relaxação.

Devemos salientar que há uma drástica diminuição do "background" para situações de 10 e 30 MHz, respectivamente. Este efeito é atribuído à espessura, pois, sea amostra é muito fina, com seu diâmetro sendo bem próximo do diâmetro do transdutor e levando-se em conta que em 10 MHz o feixe das ondas ultrassônicas é mais disperso do que em 30 MHz, há a diminuição dos efeitos de parede quando se passa de 10 para 30 MHz, diminuindo assim o atrito interno intrínseco da amostra. O ângulo de abertura do feixe das ondas ultra-sônicas é dado pela expressão:

$$\theta = \arctg \left[\frac{\lambda}{d} \right] \quad (\text{IV.2.1})$$

onde: θ é o ângulo de espalhamento do feixe das ondas ultra-sônicas.
 λ é o comprimento de onda das ondas ultra-sônicas.
 d é o diâmetro da amostra.

Em nossas análises, utilizamos um "background" do tipo $A + B \exp(E'/kT)$ [70]. Através de uma análise de regressão obtivemos os parâmetros do "background", os quais são apresentados na tabela IV.2.

Dessas medidas concluímos que não há interação de átomos de hidrogênio com a matriz metálica através de processos de relaxação do tipo reorientação induzida por tensão (Nb-HD). Algumas publicações em revistas internacionais especializadas, relatam energias de ativação para o processo de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de hidrogênio em torno de átomos de nióbio (processo Nb-HD) com picos de relaxação previstos para frequências de 10 e 30 MHz dentro do intervalo de temperatura considerado, isto é, 70 a 300 K. Entretanto, como mostram nossas medidas, no sistema Nb-Zr-H nada foi encontrado, conforme mostra a tabela IV.7.

A figura IV.2.5 mostra o atrito interno como função da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr em duas condições, como foi recebida da fusão e recozida em ultra alto vácuo, medida com ondas longitudinais com frequência de 10 MHz.

Podemos observar através da análise da figura IV.2.5 que antes do tratamento térmico o "background" da amostra era grande, linear e sem a presença de nenhuma estrutura de relaxação, característico de uma amostra com tensões internas, desordenada, causando múltiplos espalhamentos das ondas ultra-sônicas dentro do material, dificultando sua propagação, aumentando sua atenuação e consequentemente o atrito interno.

Freq. (MHz)	Condição	A	B	En. At. (meV)
10	Tratada	0.05	1.32	0.018
	0.5% at H	0.08	0.90	0.023
	5.0% at H	0.04	0.44	0.022
30	Tratada	0.03	0.21	0.075
	0.5% at H	0.02	0.12	0.079
	5.0% at H	0.01	0.11	0.072

Tabela IV.2. Parâmetros do "background" para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr.

Já no caso da amostra tratada termicamente, o "background" continua linear, porém, há uma diminuição no seu valor, uma vez que o tratamento térmico alivia as tensões internas, aumentando o tamanho dos grãos, e consequentemente diminuindo os espalhamentos das ondas ultra-sônicas, facilitando a propagação destas ondas, diminuindo sua atenuação e o atrito interno.

Freq. (MHz)	Condição	Desvio
10	Tratada	0.03
	0.5% at H	0.02
	5.0% at H	0.02
30	Tratada	0.02
	0.5% at H	0.01
	5.0% at H	0.01

Tabela IV.3. Desvios na medida do atrito interno para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr.

A figura IV.2.6 mostra o atrito interno como função da temperatura para a amostra da liga Nb-1% Zr policristalina, contendo oxigênio, dopada com 0.5% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz e a figura IV.2.7 mostra o atrito interno para a mesma amostra dopada com 5.0 % at de hidrogênio, medida com a mesma frequência. Estes valores são valores nominais, pois os valores reais medidos através de extração à vácuo de hidrogênio foram 0.7 % at e 4.2 % at para 0.5 % at e 5.0 % at de hidrogênio, respectivamente.

No caso da amostra hidrogenada, observamos a presença de uma estrutura de relaxação bem definida próxima de 200 K, para as duas concentrações de hidrogênio e que aumenta linearmente com o aumento da concentração. Observamos ainda, uma diminuição no "background" em relação à amostra recozida. Este efeito é causado por um alívio ainda maior das tensões internas, pois como a hidrogenação foi feita aquecendo-se a amostra numa atmosfera de hidrogênio, este tratamento pode ser considerado também como um recozimento.

Figura IV.2.5. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, sem tratamento térmico e recozida, contendo oxigênio, medida com frequência de 10 MHz.

A figura IV.2.8 mostra, como ilustração, uma fotografia da tela do osciloscópio contendo o ecograma para um pulso longitudinal com frequência de 10 MHz, para a amostra mencionada acima, dopada com 4.2% at., na temperatura ambiente.

A figura IV.2.9 mostra o atrito interno como função da temperatura para a amostra de Nb-1% Zr medida com frequência de 30 MHz, nas mesmas condições que para 10 MHz.

Podemos observar através da figura IV.2.9, que as mesmas constatações feitas no caso de 10 MHz são válidas também neste caso.

A figura IV.2.10 mostra o atrito interno como função da temperatura para a amostra da liga Nb-1% Zr policristalina, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz e a figura IV.2.11 mostra o atrito interno para a mesma amostra dopada com 4.2 % at de hidrogênio, medida com a mesma frequência.

Através de uma análise das figuras IV.2.10 e IV.2.11, podemos observar que as mesmas constatações feitas com relação às curvas medidas com 10 MHz são válidas também aqui, com apenas uma diferença, a estrutura de relaxação ocorre numa temperatura próxima de 240 K.

Estas estruturas de relaxação podem ser atribuídas a um dos dois tipos de processos de relaxação: a reorientação induzida por tensão de átomos de hidrogênio em torno de átomos de nióbio da

Figura IV.2.6. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura IV.2.7. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura IV.2.8. Ecograma correspondente a um pulso com frequência de 10 MHz, para a amostra monocristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio.

Figura IV.2.9. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, sem tratamento térmico e recozida, contendo oxigênio, medida com frequência de 30 MHz.

Figura IV.2.10. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz.

Figura IV.2.11. Atrito Interno como função da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz.

rede (Nb-HD ou a reorientação induzida por tensão de átomos de hidrogênio em torno de átomos de oxigênio próximos de átomos de nióbio da rede (Nb-O-HD).

Como os dois processos de relaxação citados anteriormente são termicamente ativados do tipo Arrhenius, este deslocamento da estrutura de relaxação para a região de alta temperatura com o aumento da frequência era previsto.

A tabela IV.4 mostra os desvios observados na medida do atrito interno, para os dados obtidos com frequência de 30 MHz.

Frequência (MHz)	Condição	Desvio
10	Não Tratada	0.07
	Tratada	0.04
	0.5% at H	0.03
	5.0% at H	0.03
30	Não Tratada	0.06
	Tratada	0.05
	0.5% at H	0.04
	5.0% at H	0.04

Tabela IV.4. Desvios na medida do atrito interno para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr.

A figura IV.2.12 mostra, como ilustração, uma fotografia da tela do osciloscópio contendo o ecograma para um pulso longitudinal com frequência de 30 MHz, para a amostra mencionada acima, dopada com 4.2% at., na temperatura ambiente.

Figura IV.2.12. Ecograma correspondente a um pulso com frequência de 30 MHz, para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio.

Figura IV.2.13. Atrito Interno como função do inverso da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura IV.2.14. Atrito Interno como função do inverso da temperatura para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

A figura IV.2.13 mostra o atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra dopada com 0.7% at de hidrogênio e a figura IV.2.14 para a amostra dopada com 4.2% at de hidrogênio, ambas com o "background" extraído, medidas com frequência de 10 MHz. Utilizamos um "background" do tipo $A + B \exp (E'/kT)$. Os parâmetros do "background" são mostrados na Tabela IV.5.

Estes dados foram analisados de duas maneiras, a primeira, seguindo uma teoria desenvolvida por WELLER [20,21] e a segunda, através de um programa de computador, conhecido como "Método das Subtrações Sucessivas", desenvolvido por GRANDINI [18].

No primeiro procedimento, vamos supor que a estrutura de relaxação mostrada nas figuras IV.2.13 e IV.2.14 represente um processo de relaxação composto por um único tempo de relaxação. Neste caso, de acordo com a equação de Arrhenius, a curva do logaritmo neperiano do tempo de relaxação como função do inverso da temperatura deve ser uma reta. As figuras IV.2.15 e IV.2.16 mostram estas curvas, para a amostra dopada com as duas concentrações de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Podemos observar através da análise das figuras IV.2.15 e IV.2.16 que a curva mostrada é realmente uma reta, o que é confirmado pela regressão linear efetuada (curva cheia).

As expressões obtidas através da análise de regressão são:

$$\ln \tau = -28.445 + 2.132 (1000 / T) \quad \text{para } 0.7\% \text{ at de hidrogênio}$$

$$\ln \tau = -26.934 + 1.855 (1000 / T) \quad \text{para } 4.2\% \text{ at de hidrogênio}$$

Figura IV.2.15. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz, pelo primeiro procedimento.

Figura IV.2.16. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz, pelo primeiro procedimento.

Freq. (MHz)	Condição	A	B	En. At. (meV)
10	Não Tratada	0.31	2.91	0.022
	Tratada	0.20	2.41	0.015
	0.7% at H	0.03	0.03	0.022
	4.2% at H	0.00	0.01	0.022
30	Não Tratada	0.25	2.62	0.013
	Tratada	0.37	2.12	0.027
	0.7% at H	0.00	1.10	0.013
	4.2% at H	0.20	1.26	0.040

Tabela IV.5. Parâmetros do "background" para a amostra policristalina da liga Nb-1% Zr.

Os parâmetros da relaxação para esta amostra medida com frequência de 10 MHz, obtidos através da análise de regressão do tempo de relaxação são mostrados na Tabela IV.6.

As figuras IV.2.17 e IV.2.18, mostram a análise das curvas apresentadas nas figuras IV.2.13 e IV.2.14, com o "background" extraído. Esta análise foi efetuada através do segundo procedimento, ou seja, o "Método das Subtrações Sucessivas", o qual é apresentado com detalhes no Apêndice C..

Podemos observar através das figuras IV.2.17 e IV.2.18, que há uma excelente concordância da curva teórica com os pontos experimentais. Esta curva teórica é um pico de Debye. Este resultado, confirma nossa suposição de que neste caso um único

Figura IV.2.17. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz, pelo segundo procedimento.

Figura IV.2.18. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz, pelo segundo procedimento.

processo de relaxação está presente na amostra. Os parâmetros da relaxação são apresentados também na Tabela IV.6.

Esta estrutura de relaxação a princípio pode ser atribuída a um dos dois tipos de processos de relaxação: a reorientação induzida por tensão de um átomo de hidrogênio em torno de um átomo de nióbio (Nb-H) ou à reorientação induzida por tensão de um átomo de hidrogênio em torno de um átomo de oxigênio "congelado" próximo de um átomo de nióbio da matriz metálica ("cluster" Nb-O-H). Vamos primeiro analisar os resultados obtidos em 30 MHz para definirmos uma posição final.

A figura IV.2.19 mostra o atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra dopada com 0.7% at de hidrogênio e a figura IV.2.20 para a amostra dopada com 4.2% at de hidrogênio, ambas com o "background" extraído, medidas com frequência de 30 MHz. Utilizamos um "background" do tipo $A + B \exp(E'/kT)$. Os parâmetros do "background" são mostrados na Tabela IV.5.

As figuras IV.2.21 e IV.2.22 mostram as curvas obtidas através do primeiro procedimento, para a frequência de 30 MHz.

Podemos observar através da análise das figuras IV.2.21 e IV.2.22 que a curva mostrada também é uma reta, o que é confirmado pela regressão linear efetuada (curva cheia).

As expressões obtidas através da análise de regressão são:

Figura IV.2.19. Atrito Interno como função do inverso da temperatura para a amostra policristalina, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz.

Figura IV.2.20. Atrito Interno como função do inverso da temperatura para a amostra policristalina, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz.

Figura IV.2.21. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz, pelo primeiro procedimento.

Figura IV.2.22. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz, pelo primeiro procedimento.

$$\ln \tau = -28.1917 + 2.181 \left(1000 / T \right) \quad \text{para } 0.7\% \text{ at de hidrogênio}$$

$$\ln \tau = -27.559 + 2.026 \left(1000 / T \right) \quad \text{para } 4.2\% \text{ at de hidrogênio}$$

Os parâmetros da relaxação para esta amostra medida com frequência de 30 MHz, obtidos através da análise de regressão do tempo de relaxação são mostrados na Tabela IV.6.

As figuras IV.2.23 e IV.2.24 mostram a análise da curva de atrito interno como função do inverso da temperatura com o "background" extraído, para a amostra dopada com 0.7% e 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz. Esta análise foi efetuada através do segundo procedimento, ou seja, o Método das Subtrações Sucessivas.

Podemos observar, através de uma análise das figuras IV.2.23 e IV.2.24, que há também neste caso uma excelente concordância da curva teórica ajustada com os pontos experimentais. Estes dois resultados mostram que definitivamente o processo de relaxação é composto por um único tempo de relaxação. Também neste caso, esta estrutura pode ser atribuída aos mesmos dois processos de relaxação que mencionamos para o caso de 10 MHz.

Quando medimos a amostra sem a presença de oxigênio (amostra monocristalina), não observamos quaisquer estrutura de relaxação no intervalo de temperatura considerado. Portanto, nossa conclusão é que os átomos de hidrogênio se reorientam (saltam) em torno de átomos de oxigênio "congelados" em posições octaédrais da rede cristalina.

Figura IV.2.23. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz, pelo segundo procedimento.

Figura IV.2.24. Análise da amostra policristalina da liga Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz, pelo segundo procedimento.

Vamos comparar os dados por nós obtidos com os já publicados na literatura sobre os dois processos de relaxação aos quais esta estrutura pode ser atribuída. A tabela IV.7 mostra os dados para o processo Nb-H e a tabela IV.8 para o processo Nb-O-H.

T(K)	Dopagem (% at H)	f (Hz)	E (eV)	τ_0 (10^{-12} s)	Método
202	0.7	10×10^6	0.172	0.44	Tempo Rel.
202	0.7	10×10^6	0.182	0.52	Sub. Suc.
202.5	4.2	10×10^6	0.158	2.01	Tempo Rel.
202.5	4.2	10×10^6	0.171	1.98	Sub. Suc.
235	0.7	30×10^6	0.186	0.57	Tempo Rel.
235	0.7	30×10^6	0.173	0.62	Sub. Suc.
235	4.2	30×10^6	0.173	1.08	Tempo Rel.
235	4.2	30×10^6	0.171	1.14	Sub. Suc.

Tabela IV.6. Parâmetros da relaxação para a amostra medida com frequência de 10 e 30 MHz.

Além destes dois processos de relaxação, encontramos na literatura os parâmetros da relaxação devido à precipitação de hidretos, apresentados na tabela IV.9.

Os dados apresentados nas tabelas IV.7 e IV.8 mostram que as primeiras informações a respeito do processo de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de

hidrogênio em torno de átomos de nióbio datam de 1966, com as medidas feitas por CANNELLI & VERDINI [6]. Outros autores observaram o mesmo processo de relaxação por meio de várias outras técnicas [51-56]. Os resultados mais recentes foram obtidos por YOSHINARI [56,57]. Analisando todos estes resultados, observamos uma grande incongruência entre eles, com relação à energia de ativação e o tempo de relaxação.

Sistema	T (K)	f (Hz)	E (eV)	τ_0 (10^{-12} s)	Referência
Nb	97	17300	0.181	0.029	[6], [53]
Nb	100	30700	0.181	0.029	[6], [53]
Nb	103	60000	0.181	0.029	[6], [53]
Nb	106	95200	0.181	0.029	[6], [53]
Nb	107	127900	0.181	0.029	[6], [53]
Nb	77	400	0.120	7.692	[52]
Nb	240	13000	0.110	-----	[51]
Nb	113	1	0.114	-----	[56]
Nb	---	16	0.109	-----	[53]
Nb	---	2	0.105	-----	[41]
Nb	---	1	0.110	0.080	[50]

Tabela IV.7. Parâmetros da relaxação para o processo Nb-H.

Sistema	T (K)	f (Hz)	E (eV)	τ_0 (10^{-12} s)	Referência
Nb	80	820	0.160	-----	[60]
Nb	94	10800	0.160	-----	[54]
Nb	50	1	0.170	-----	[58]
Nb	90	2350	0.165	-----	[52]
Nb	200	10×10^6	0.180	-----	[59]
Nb-Zr	69	1	0.150	1.995	[57]

Tabela IV.8. Parâmetros da relaxação para o processo Nb-O-H.

Sistema	T (K)	f (Hz)	E (eV)	τ_0 (10^{-12} s)	Referência
Nb	90	1	-----	-----	[55]
Nb	135	15	-----	-----	[55]
Nb	370	13000	-----	-----	[51]

Tabela IV.9. Parâmetros da relaxação para o processo de relaxação devido a precipitação de hidretos.

Porém, os resultados mais recentes, os que mais se aproximam e que são obtidos por diferentes técnicas, nos mostram que o valor da energia de ativação para este processo de relaxação apresenta um valor próximo de 0.110 eV.

Em 1975, SCHILLER [54] apresentou um trabalho que relatava a estrutura de relaxação que muitos autores afirmavam ser devido ao processo Nb-H, não era devido a este processo e sim ao processo Nb-O-H. Foi a divergência de opiniões entre os especialistas na área um dos principais motivos para a realização deste trabalho. Mostraremos que o processo em questão é o da relaxação induzida por tensão de átomos de hidrogênio em torno de átomos de oxigênio próximos de átomos de nióbio da rede (processo Nb-O-H) e que SCHILLER tinha razão. Neste processo de relaxação, os átomos de oxigênio ficam "congelados" em posições octaédrais da rede, próximos a átomos de nióbio da matriz metálica e os átomos de hidrogênio localizados em posições tetraédrais da rede, saltam para posições energeticamente equivalentes, na presença de uma tensão externa. O par formado por um átomo de nióbio e o intersticial pesado formam um "cluster" que aprisiona o hidrogênio e daí surge o processo de relaxação devido a reorientação induzida por tensão.

Nossos resultados deixam claro que a estrutura observada é devido ao processo Nb-O-H. Para a frequência de 10 MHz, o processo está ocorrendo numa temperatura de (202 ± 1) K, com energia de ativação de (0.171 ± 0.006) eV e frequência de saltos de $(1.2 \pm 0.8) \times 10^{12}$ saltos por segundo. Para a frequência de 30 MHz, o processo está ocorrendo numa temperatura de (235 ± 1) K, com energia de ativação de (0.176 ± 0.005) eV e frequência de saltos de $(8 \pm 2) \times 10^{11}$ saltos por segundo. Estes resultados foram obtidos através de dois métodos de análise diferentes.

Em nosso trabalho de mestrado [18], estudamos os mecanismos de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de

átomos de oxigênio em solução sólida em ligas de Nb-Zr. Naquele trabalho, observamos que o zircônio é altamente reativo com oxigênio, formando pares Zr-O e Zr-O-O. Porém, com relação ao hidrogênio este fato não se repete, pois não observamos em momento algum, de acordo com nossas medidas, quaisquer processos de relaxação envolvendo zircônio e hidrogênio. O processo de relaxação Zr-H está previsto teóricamente para regiões de temperaturas mais baixas que o nosso intervalo de medida. Já o processo de relaxação Zr-O-H não ocorreu devido à baixa concentração de oxigênio presente na liga (0.04% at.). Nas medidas realizadas em nosso trabalho de mestrado com a liga Nb-12% Zr contendo 0.33% at. de oxigênio, a altura da estrutura de relaxação atribuída aos processos de relaxação Nb-O, Nb-O-O e Nb-O-O-O, era aproximadamente o dobro da estrutura de relaxação atribuída ao processo Zr-O. Se traçarmos um paralelo entre os dois casos, a quantidade de oxigênio nesta liga é aproximadamente 8 vezes menor que naquele caso. Então, a intensidade de relaxação devido ao processo Zr-O será muito pequena, insuficiente para perturbar o espectro de relaxação. Da mesma forma, não aparece no espectro de relaxação o processo Zr-O-H.

Em razão da excelente concordância entre os pontos experimentais e a curva teórica em ambos os casos, concluímos que não há a contribuição de relaxação devido a processo de tunelamento neste intervalo de temperatura.

A aplicação da teoria do dipolo elástico só pode ser feita se e somente se à uma dada temperatura a concentração de hidrogênio em solução sólida for linearmente proporcional à intensidade da relaxação (altura do pico). Para verificar tal

possibilidade, nós medimos a concentração de hidrogênio em solução sólida na liga, através de uma técnica de extração de hidrogênio a quente da amostra. Os resultados por nós obtidos foram: 0.7% at de hidrogênio para a concentração de 0.5% at e 4.2% at de hidrogênio para a concentração de 5.0% at. No primeiro caso, esta diferença ocorre pela dificuldade em se manter fixa a pressão de hidrogênio. Já no segundo caso, esta diferença pode ser atribuída à precipitação de uma parte do hidrogênio colocado na amostra.

Fazendo uma relação entre a altura do pico e a concentração de hidrogênio obtemos: para a frequência de 10 MHz, 2.4 para a concentração de 0.7% at e 1.9 para a concentração de 4.2% at; para a frequência de 30 MHz, 0.9 para a concentração de 0.7% at e 0.7 para a concentração de 4.2% at. Podemos considerar, dentro de uma precisão de 20%, que a intensidade de relaxação varia linearmente com a concentração e assim, a teoria do dipolo elástico pode ser utilizada sem problema algum.

Podemos ainda, obter o coeficiente de difusão do hidrogênio na liga Nb-1% Zr através de saltos entre sítios tetraedrais, utilizando a equação (II.4.2).

As figuras IV.2.25 a IV.2.28 mostram o coeficiente de difusão como função do inverso da temperatura para as quatro situações medidas e a tabela IV.10 apresenta os resultados de uma regressão linear feita em cada caso, além de apresentar uma comparação com alguns resultados obtidos na literatura.

Sistema	f (Hz)	C _H (% at)	E (eV)	D ₀ (10 ⁻⁴ cm ² /s)	Ref.
Nb-1% Zr	10 X 10 ⁶	0.7	0.092	3.39	este
		4.2	0.081	3.75	este
	30 X 10 ⁶	0.7	0.094	2.83	este
		4.2	0.087	2.74	este
Nb			0.106	5.00	[50]
			0.093	- 2.90	[69]

Tabela IV.10. Parâmetros da difusão do hidrogênio através de saltos entre sítios tetraedrais.

Podemos observar que há uma excelente concordância entre os dados por nós obtidos e os apresentados na tabela, o que confirma nossa suposição de estarmos diante do processo Nb-O-H.

Figura IV.2.25. Coeficiente de difusão para a amostra de Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura IV.2.26. Coeficiente de difusão para a amostra de Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura IV.2.27. Coeficiente de difusão para a amostra de Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz.

Figura IV.2.28. Coeficiente de difusão para a amostra de Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 4.2% at de hidrogênio, medida com frequência de 30 MHz.

V. CONCLUSÕES :-

Foram efetuadas medidas de decremento logarítmico (atrito interno) e atenuação ultra-sônica em ligas de Nb-46% Ti e Nb-1% Zr.

Para a liga de nióbio-titânio, foram efetuadas medidas de decremento logarítmico em amostras contendo com oxigênio e nitrogênio e posteriormente, contendo também hidrogênio.

A possibilidade de estarmos observando a interação do hidrogênio com a matriz metálica através do efeito Gorsky foi confirmada após obtermos o coeficiente de difusão e a energia de ativação para a difusão do hidrogênio na matriz da liga nióbio-titânio através da teoria do efeito Gorsky. Este resultado é inédito, pois até então somente havia sido observado em nióbio e através de técnicas de vibração e não de torção.

Para a liga de nióbio-zircônio foram efetuadas medidas de atenuação das ondas ultra-sônicas propagando-se com frequência de 10 e 30 MHz, em amostras puras, dopadas com 0.5 e 5.0 % at. de hidrogênio sem a peresença de oxigênio residual da fusão e dopadas com 0.7 e 4.2 % at. de hidrogênio na presença de oxigênio residual da fusão.

As amostras sem a presença de oxigênio não apresentaram qualquer alteração no espectro de relaxação nas duas frequências medidas, no intervalo de temperatura entre 70 e 300 K, tanto para as amostras puras quanto para as amostras dopadas com as duas concentrações diferentes de hidrogênio. É bom lembrar, que a literatura até então mostrava evidências de que nesta região deveria ser observado espectros de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de hidrogênio em torno de átomos de nióbio (processo Nb-HD).

A presença de oxigênio não altera o espectro de relaxação obtido nas medidas feitas sem a presença de hidrogênio. Já nas amostras dopadas com hidrogênio, observamos a presença de uma estrutura de relaxação termicamente ativada e que aumenta na altura linearmente com a concentração de hidrogênio.

Esta estrutura de relaxação foi atribuída a um processo de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de hidrogênio em torno de átomos de oxigênio presentes na rede, próximos de átomos de nióbio da matriz metálica ("cluster" Nb-O-HD).

Este processo de relaxação ocorreu a uma temperatura de 202 K, com energia de ativação de 0.171 eV e frequência de saltos de 1.2×10^{12} saltos por segundo para a frequência de 10 MHz e à temperatura de 235 K, com energia de ativação de 0.176 eV e frequência de saltos de 0.8×10^{12} saltos por segundo para a frequência de 30 MHz.

Como só foi encontrado um único tempo de relaxação,

podemos concluir que a difusão do hidrogênio nesta se faz através de saltos do hidrogênio entre sítios de mesma simetria.

Não observamos qualquer tipo de interação entre o zircônio da liga e o hidrogênio, pois a quantidade de oxigênio presente na liga não é suficiente para apresentar o processo de relaxação Zr-O e como consequência, não existe o processo Zr-O-H, nesta faixa de temperatura.

Em resumo, podemos afirmar que:

1. Foi observado o efeito Gorsky em ligas de Nb-46% Ti e foi detectado através do pêndulo de torção, uma técnica muito mais sensível que a técnica de vibrações flexurais. Esta descoberta abre caminho para inúmeros trabalhos futuros.
2. Foi resolvida, no nosso entender, a controvérsia sobre o mecanismo de relaxação do hidrogênio na presença do oxigênio. A maioria dos artigos publicados até então, atribuíam a estrutura obtida ao processo Nb-H, quando na verdade era o mecanismo Nb-O-H. Nestes artigos, não eram analisadas as concentrações de oxigênio presentes nos sistemas.
3. Foi utilizada a técnica do pulso-eco ultra-sônico para levantar o espectro de relaxação de hidrogênio nas ligas Nb-1% Zr. Este fato é muito importante e inédito, pois abre enormes possibilidades para se examinar a curto prazo esse fenômeno em outros metais de transição e suas ligas.

4. Não há processo de tunelamento neste intervalo de temperatura, pois, havendo uma perfeita concordância entre a curva teórica e os pontos experimentais, as medidas mostram que é um processo de relaxação termicamente ativado puro.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS :-

- [1] - T. GRAHAM - Proc. Roy. Soc. (London), 16, 422 (1868).
- [2] - T. N. VEZIROGLU - "Introduction to Hydrogen Energy", Pergamon Press, New York, 1975.
- [3] - H. HENZL and J. M. WELTER - "Properties and Synthesis of Nb-H Interstitial Alloys", in: Current Topics in Materials Science, vol. 1, pag. 603, North-Holland, Amsterdam, 1978.
- [4] - H. PEISL - "Lattice Strains Due to Hydrogen in Metals", in: Topics in Applied Physics, vol. 28, pag. 53, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [5] - J. VOLKL and G. ALEFELD - Il Nuovo Cim., 33B, 191 (1976).
- [6] - G. CANNELLI and L. VERDINI - La Ric. Sci., 36, 98 (1966).
- [7] - G. ALEFELD and J. VOLKL - "Diffusion of Hydrogen in Metals", in: Topics in Applied Physics, vol. 28, pag. 321, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [8] - C. A. WERT - "Trapping of Hydrogen in Metals", in: Topics in Applied Physics", vol. 29, pag. 305, Springer-Verlag, Berlin, 1978.

- [9] - C. ZENER - "Elasticity and Anelasticity of Metals", University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [10] - A. S. NOWICK and B. S. BERRY - "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids", Academic Press, New York, 1972.
- [11] - J. D. FAST - "Gases in Metals", Phil. Tech. Library, New York, 1976.
- [12] - R. de BATIST - "Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids", North-Holland, Amsterdam, 1972.
- [13] - J. D. FAST - "Interactions of Metals and Gases", vol. 1, Academic Press, New York, 1965.
- [14] - J. A. RODRIGUES - "Propriedades de Tração do Nb Policristalino Dopado com Hidrogênio", Dissertação de Mestrado, USP-IFQSC, São Carlos, 1980.
- [15] - BRASIL - "Anuário Mineral Brasileiro", Ministério das Minas e Energia, Brasília, 1978.
- [16] - B. S. BERRY and A. S. NOWICK - "Anelasticity and Internal Friction Due to Point Defects in Crystals", in: Physical Acoustics, vol. III, part A, pag. 01, Academic Press, New York, 1966.
- [17] - A. S. NOWICK - "Anelasticity: An Introduction", in: Physical Acoustics, vol. XIII, pag. 01, Academic Press, New York, 1977.

- [18] - C. R. GRANDINI - "Estudo do Multi-Espectro de Relaxação Anelástica devido a Defeitos Intersticiais em Ligas de Nb-Zr e Nb-Ti", Dissertação de Mestrado, USP-IFQSC, São Carlos, 1988.
- [19] - Y. IWASAKI and F. FUJIMOTO - J. Phys. D: Appl. Phys., 13, 823 (1980).
- [20] - M. WELLER et al - Acta Metall., 29, 1047 (1981).
- [21] - M. WELLER et al - J. de Phys., 46, C10-7 (1985).
- [22] - A. S. NOWICK and W. R. HELLER - Adv. in Phys., 12, 251 (1963).
- [23] - J. F. NYE - "Physical Properties of Crystals", Oxford University Press, Oxford, 1957.
- [24] - M. KOIWA - Phil. Mag., 24, 81 (1971).
- [25] - M. KOIWA - Phil. Mag., 24, 107 (1971).
- [26] - J. L. SNOEK - Physica, 8, 711 (1941).
- [27] - C. KITTEL - "Introduction to Solid State Physics", Third Edition, Academic Press, New York, 1966.
- [28] - N. V. ASCHROFT and N. D. MERMIN - "Solid State Physics", Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.

- [29] - G. BURNS and A. M. GLAZER - "Space Groups for Solid State Scientists", Academic Press, New York, 1978.
- [30] - E. M. PURCELL - "Electricity and Magnetism", Berkeley Physics Course, Vol.2, Mc Graw-Hill, New York, 1965.
- [31] - H. B. CALLEN - "Thermodynamics", John Willey and Sons, New York, 1960.
- [32] - W. S. GORSKY - Phys. Z. SU., 8, 457 (1935).
- [33] - J. VOLKL et al - J. Phys. Chem. Sol., 31, 1805 (1970).
- [34] - G. ALEFELD et al - Phys. Stat. Sol., 37, 337 (1970).
- [35] - R. TRUELL et al - "Ultrasonic Methods in Solid State Physics", Academic Press, New York, 1969.
- [36] - O. FLORENCIO - "Soluções Sólidas Intersticiais na Liga Nb-Ti 46", Tese de Doutorado, USP-IFQSC, São Carlos, 1986.
- [37] - G. HORZ et al - "Gases and Carbon in Metals - Niobium", in: Physics Data, vol. 5, Fach Informations, Berlin, 1981.
- [38] - D. G. PINATTI - Informações Técnicas.
- [39] - D. HALLIDAY and R. RESNICK - "Fundamentos de Física", vol.2, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 1992.

- [40] - T. S. KÉ - Phys. Rev., 71, 533 (1947).
- [41] - G. SCHAUMANN et al - Phys. Stat. Sol., 42, 401 (1970).
- [42] - M. de MORTON et al - J. Sci. Inst., 40, 441 (1963).
- [43] - H. TEJIMA et al - Submitted to J. Phys. E: Sci. Instr.
- [44] - E. FROM and G. HORZ - International Metals Review, 5, 269 (1980).
- [45] - W. J. BOTTA F^o - "Mechanical Properties of Nb-N, Nb-Zr and Nb-ZrO₂ single crystals", Ph. D. Thesis, Wolfson College, Trinity Term, 1985.
- [46] - W. G. CADY - "Piezoelectricity", Dover, Oxford, 1964.
- [47] - L. FILIPCZYNSKY - "Ultrasonic Methods of Testing Materials", Academic Press, New York, 1982.
- [48] - J. A. R. JORDÃO - "Estudo de Defeitos Elásticos em Sólidos: Ultra-Som e Relaxação Dielétrica", Tese de Doutorado, USP-IFQSC, São Carlos, 1982.
- [49] - E. P. de CASTRO - "Estudo das Interações Magneto-Elásticas em Ligas de Cromo Vanádio", Tese de Doutorado, USP-IFQSC, São Carlos, 1988.
- [50] - G. SCHAUMANN et all - Phys. Rev. Lett., 21, 891 (1968).

- [51] - O. BUCK et all - J. Phys. Chem. of Sol., 32, 2331 (1971).
- [52] - P. SCHILLER and A. SCHINEIDERS - "International Conference on Vacancies and Interstitials in Metals", vol. 2, Springer-Verlag, Munique, 1968.
- [53] - R. CANTELLI et all - Phys. Stat. Sol., 34, 597 (1969).
- [54] - P. SCHILLER and A. SCHINNEIDERS - Phys. Stat. Sol. (a), 29, 375(1975).
- [55] - G. FERRON and M. QUINTARD - Phys. Stat. Sol. (a), 46, K43(1978).
- [56] - O. YOSHINARI and M. KOIWA - Acta Metall., 33, 1979(1982).
- [57] - O. YOSHINARI et all - J. de Phys., 46, C10-95(1985).
- [58] - R. HANADA et all - J. de Phys., 46, C10-42(1985).
- [59] - P. E ZAPP and H. K. BIRNBAUM - Acta Metall., 28, 1275(1980).
- [60] - P. SCHILLER and H. NIJMAN - Phys. Stat. Sol. (a), 31, K77 (1975).
- [61] - H. WIPF and K. NEUMAIER - Phys. Rev. Lett., 52, 1308 (1984).
- [62] - G. CANNELLI et al - Phys. Rev. B, 34, 7721 (1986).

- [63] - A. MARGEL et al - Phys. Rev. Lett., 56, 159 (1986).
- [64] - W. MORR et al - Phys. Rev. Lett., 63, 2084 (1989).
- [65] - C. P. FLYNN and A. M. STONEHAN - Phys. Rev. B, 1, 3066 (1970).
- [66] - I. SVARE - Physica B, 141, 271 (1986).
- [67] - I. SVARE - Physica B, 145, 281 (1987).
- [68] - H. WIPF and G. ALEFELD - Phys. Stat. Sol., 23, 175 (1974).
- [69] - M. S. AHMAD et al - J. Phys. D: Appl. Phys., 4, 1460 (1971).
- [70] - G. CANNELLI and R. CANTELLI - "Hydrogen in Metals", vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1977.
- [71] - G. CANNELLI et al - Phys. Rev. B, 38, 7200 (1988).
- [72] - G. HANECZOCK and M. WELLER - Journal of the Less-Common Metals, 159, 269 (1990).
- [73] - G. CANNELLI et al - Phys. Rev. Lett., 66, 2507 (1991).
- [74] - M. WELLER et al - Phys. Stat. Sol. (b), 172, 145 (1992).
- [75] - M. WELLER et al - Phys. Stat. Sol. (b), 172, 557 (1992).
- [76] - H. R. SINNING - Phys. Stat. Sol. (a), 131, 445 (1992).

VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS :-

1. Usar a descoberta do efeito Gorsky via torção para fazer um estudo compreensivo de gases pesados em metais refratários.
2. Estudar profundamente as ligas Fe-Ti com as duas técnicas aqui desenvolvidas e examinar os mecanismos de difusão do hidrogênio nos sistemas Fe-Ti-O-H, Fe-Ti-N-H, Fe-Ti-S-H, Fe-Ti-C-H, etc.
3. Examinar monocristais de ligas Nb-Ti e Nb-Zr dopadas com O e H através de ondas elásticas propagando-se nas direções principais para confirmarmos a simetria do defeito O-H e sua excentricidade.
4. Utilizando monocristais das ligas Nb-Zr e Nb-Ti dopadas com oxigênio e nitrogênio e a técnica do pulso-eco, medir variações de velocidade como função da temperatura através do método do "overlap" de Papadakis para se determinar as constantes elásticas das ligas que sofrerão relaxação devido à presença de "cluster" O-H.
5. Examinar as ligas Nb-Zr-O-H a temperaturas entre 10 e 70 K para diversas concentrações de hidrogênio. Examinar os processos Nb-H e Zr-H além de processos de tunelamento, se houver.
6. Construir um sistema para vibrações flexurais para se trabalhar com pequenas amostras e a frequências intermediárias (0.1 a 10 kHz) criando condições para se estudar o processo de difusão de H na presença de O, N, C, S, etc., em ligas de metais refratários sem que intersticiais pesados estejam "congelados" em suas posições octaédrais.

APÊNDICE 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:

$$N = \sum_{i=1}^n N_i$$

Então:

$$\begin{array}{ll} N_i & \dots\dots\dots N \\ x_i \text{ (\% at)} & \dots\dots\dots 100 \end{array}$$

Portanto:

$$x_i \text{ (\% at)} = \frac{N_i}{N} \times 100 \tag{A.1}$$

* PORCENTAGEM EM PESO :

$$x_i (\% p) = \frac{m_i}{m} \times 100 \quad (\text{A. 2})$$

* PARTÍCULAS POR MILHÃO ATÔMICAS :

$$(\text{ppm-at})_i = x_i (\% \text{ at}) \times 10^4 \quad (\text{A. 3})$$

* PARTÍCULAS POR MILHÃO EM PESO :

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

* FRAÇÃO MOLAR :

$$x_i (\text{fração molar}) = x_i (\% \text{ at}) \times 10^{-2} \quad (\text{A. 5})$$

APÊNDICE B - O LABORATÓRIO DE METAIS E LIGAS :-

Com a encampação da Universidade de Bauru pela UNESP em 1988, deu-se o início nas atividades de pesquisa no então criado câmpus de Bauru. Naquela ocasião, o Departamento de Física contava com 10 docentes em tempo integral.

Com a nossa chegada ao departamento, começamos a pensar na instalação de um laboratório para o estudo de metais e ligas metálicas. Este início se deu com a ida da profa. Rosa Maria Fernandes a São Carlos para cursar Pós-Graduação a nível de mestrado, em 1989.

Em 1990, foi submetido à Fundação para o Desenvolvimento da UNESP (FUNDUNESP) um projeto de pesquisa sob nossa responsabilidade, intitulado "Construção de um Pêndulo de Torção para a Análise de Gases em Metais", no valor de US\$ 4,500.00, que previa a construção do pêndulo de torção, o qual seria utilizado pela profa. Rosa em suas medidas para o mestrado, agora orientada pelo prof. José Alberto Rodrigues Jordão e co-orientada pelo prof. Carlos Roberto Grandini e ainda a implantação da infraestrutura básica do Laboratório de Metais e Ligas.

No ano de 1992, foi submetido um novo projeto à FUNDUNESP, no valor de US\$ 3,000.00, para a aquisição de um microcomputador para a automatização do sistema de medida de atrito interno e dar prosseguimento à implantação do laboratório.

Com relação à formação de recursos humanos, o laboratório conta com a profa. Rosa Maria Fernandes executando as medidas finais do programa de mestrado, um bolsista de iniciação científica do CNPq orientado pelo prof. Grandini, além de 05 alunos de graduação iniciando seu trabalho de iniciação científica, sem bolsa.

Além dos alunos, o laboratório conta com a colaboração do prof. Dr. Madan Mohan Shukla, no suporte teórico do grupo.

APÊNDICE C - O MÉTODO DAS SUBTRAÇÕES SUCESSIVAS :-

No estudo de fenômenos de relaxações anelásticas devido a defeitos pontuais, o espectro obtido pode ser composto por um único pico de Debye, como pode ser constituído por uma soma de picos de Debye, um representando cada processo de relaxação envolvido.

Cada pico de relaxação mecânica é caracterizado pela energia de ativação associada ao processo que causa o pico, a temperatura na qual o processo está ocorrendo e a altura deste pico, respectivamente denotadas por E , T_p e Q_m^{-1} . Este pico é descrito matematicamente pela expressão:

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

O nosso interesse é, a partir de um conjunto de pontos obtidos experimentalmente, encontrar a curva teórica que melhor 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.

Os três parâmetros são a altura do pico, Q_m^{-1} , a razão entre a energia de ativação e a constante de Boltzmann, E/k , e o inverso da temperatura do pico, $1000/T_p$.

O método de regressão utilizado foi a análise através de mínimos quadrados, por ser um método muito simples e flexível.

Antes de utilizar a análise de regressão propriamente dita, necessitamos colocar os dados obtidos experimentalmente de uma forma aceitável para o programa. Este programa inicial foi batizado como ENTRADA e a ele fornecemos o número de parâmetros iniciais (três para cada pico existente) e o número de interações que desejamos que o programa faça. Após estes dados iniciais, o programa irá solicitar os valores iniciais dos parâmetros e o nome do arquivo que contém os dados experimentais. A figura C.1, mostra a listagem do programa ENTRADA.

Após rodar o programa entrada, existe um programa para analisar estruturas de relaxação compostas desde um até oito processos de relaxação, batizados de BET01, BET02, ..., BET08, onde o número representa o número de processos de relaxação envolvidos. A figura C.2 mostra a listagem do programa BET01, para um único processo de relaxação.

Como exemplo, vamos tomar a análise da amostra de Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida neste trabalho com frequência de 10 MHz. A figura C.3 mostra a

C:\BETO\TESE>type entrada.for

* PROGRAMA DE ENTRADA DE DADOS PARA A ANALISE

137

```
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
INTEGER*4 NPT
PARAMETER (N=20, ID=3, M=300)
CHARACTER FILENAME*11
DIMENSION P(N), X(ID), BA(M), BO(M)
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)
WRITE(*,*) '*****'
WRITE(*,*) '**          ATENCAO          **'
WRITE(*,*) '**'
WRITE(*,*) '** PARA CADA PROCESSO DE RELAXACAO CONSIDERADO **'
WRITE(*,*) '** DEVEMOS FORNECER COMO PARAMETROS INICIAIS A **'
WRITE(*,*) '** ALTURA DO PICO, A RAZAO EN. ATIVACAO/CONST. **'
WRITE(*,*) '** BOLTZMANN E O INV. TEMP. PICO x 1000. **'
WRITE(*,*) '**'
WRITE(*,*) '*****'
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)
WRITE(*,*) 'NRO. PARAMETROS INICIAIS, NRO. CICLOS'
READ(*,*) NI, NC
ND = 1
F = 1.0D-2
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)
WRITE(*,*) 'PARAMETROS INICIAIS'
DO 10 J = 1, NI
READ(*,*) P(J)
10 CONTINUE
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)
WRITE(*,*) 'NOME DO ARQUIVO DE ENTRADA'
READ(*,12) FILENAME
OPEN(2, FILE=FILENAME, STATUS='OLD')
12 FORMAT (A)
READ(2,*) NPT
DO 20 IR=1, NPT
READ(2,*) BA(IR), BO(IR)
20 CONTINUE
CLOSE(2, STATUS='KEEP')

OPEN (12, FILE='LSQ.DAT', STATUS='NEW',
1 FORM='FORMATTED')

WRITE(12,*) NI, NC, ND, F
DO 30 I = 1, NI
WRITE(12,*) P(I)
30 CONTINUE
DO 40 K = 1, NPT
WRITE (12,*) BA(K), BO(K), 1.0D0
40 CONTINUE

CLOSE (12, STATUS='KEEP')
STOP
END
C:\BETO\TESE>
```

Figura C.1. Listagem do programa ENTRADA.

C:\BETON\TESE>type beto1.for

```
*      PROGRAMA PARA SE ANALISAR UM UNICO PROCESSO DE RELAXACAO

      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      PARAMETER (N=20, ID=3, NTT=N*(N+1)/2)
      REAL*8 EN(NTT), ATY(N), Z(N), PAR(N), F(N), X(ID)

*      DEFINICAO DOS ARQUIVOS DE ENTRADA E SAIDA

      OPEN(1, FILE='LSQ.DAT', STATUS='OLD')
      OPEN(6, FILE='LSQ.OUT', STATUS='NEW')
      TES1= 1.00-10

*      LEITURA DO NRO. PARAMETROS, NRO. CICLOS, FATOR DE AMORTECIMENTO

      READ(1,*) NI, NCYCLE, ND, FF
      NEN=NI*(NI+1)/2
      IF(NCYCLE.EQ.0) NCYCLE=1
      IF(FF.EQ.0.0D0) FF=1.0D0

*      LEITURA E ESCRITA DOS PARAMETROS INICIAIS

      WRITE(6,1250)
      DO 1011 J = 1, NI
      READ(1,*) PAR(J)
      WRITE(6,*) PAR(J)
1011  CONTINUE
1250  FORMAT('          PARAMETROS INICIAIS',/)

*      LINEARIZA A FUNCAO POR EXPANSAO EM SERIE DE TAYLOR

      DO 5000 NX=1, NCYCLE
      DO 70 I=1, NI
70    ATY(I)=0.0D0
      DO 71 I=1, NEN
71    EN(I)=0.0D0
      K=1
      FUNM=0.0D0
      REWIND 1
      READ(1,*)
      DO 1021 I = 1, NI
      READ(1,*)
1021  CONTINUE
10    READ(1,*,END=1000) (X(IX), IX=1, ND), Y, W
      IF(W.EQ.0.0D0) W=1.0D0
      W=DSQRT(W)
      DO 90 IIX=1, NI
      CALL FUN(DERIV, IIX, PAR, X, NI, ND)
      Z(IIX)=DERIV*W
90    CONTINUE
      CALL FUN(YCALC, NI+1, PAR, X, NI, ND)
      DELTA=(Y-YCALC)*W
      FUNM=FUNM+DELTA**2
      DO 1 I=1, NI
      ATY(I)=ATY(I)+Z(I)*DELTA
      DO 1 J=1, I
      L=1*(I-1)/2+J
      EN(L)=EN(L)+Z(I)*Z(J)
1    CONTINUE
      K=K+1
      GOTO 10
1000  NE=K-1
```

```

*      INVERTE AS EQUACOES NORMAIS PELO METODO DE CHOLESKI

      CALL CHOSKI(EN,NI,NEN)
      CALL INVERT(EN,NI,NEN)
      CALL INVERS(EN,NI,NEN)

*      CALCULA OS ACRESCIMOS AOS PARAMETROS DA ETAPA ANTERIOR

      DO 107 I=1,NI
      XM=0.0D0
      DO 101 J=1,NI
      IF(J.GT.I) K=J*(J-1)/2+I
      IF(I.GE.J) K=I*(I-1)/2+J
101    XM=XM+EN(K)*ATY(J)
      Z(I)=XM
107    CONTINUE

*      CALCULA OS PARAMETROS INICIAIS DA ETAPA SEGUINTE

      DO 110 I=1,NI
110    PAR(I)=PAR(I)+Z(I)*FF

*      ESCRVE OS ACRESCIMOS E TESTA A CONVERGENCIA

      TES=TEST
      IF(NE.LE.NI) GOTO 1390
      FUNM=FUNM/(NE-NI)
      DO 108 NT=1,NI
      F(NT)=Z(NT)/PAR(NT)
108    IF(ABS(F(NT)).GT.TES) TES=F(NT)
1390   IF(TES.EQ.TEST) GOTO 5001
5000   CONTINUE

*      ESCRVE OS PARAMETROS FINAIS

5001   WRITE(6,1490)
1490   FORMAT(///'          PARAMETROS FINAIS',//)
      DO 1031 K = 1,NI
      WRITE(6,*) PAR(K)
1031   CONTINUE
      DO 133 I=1,NEN
133    EN(I)=EN(I)*FUNM

*      CALCULA E ESCRVE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS CALCULADOS

      WRITE(6,1600)
1600   FORMAT(///'    INV. TEMP. X 1000      PTOS. EXPERIM.      PTOS.
1CALCULADOS'//)
      REWIND 1
      READ(1,*)
      DO 1041 I = 1,NI
      READ(1,*)
1041   CONTINUE
      OPEN(98,FILE='EXP.DAT',STATUS='NEW')
      OPEN(99,FILE='TED.DAT',STATUS='NEW')
      DO 145 I=1,NE
      READ(1,*) (X(IX),IX=1,ND),Y,W
      IF(W.EQ.0.0D0) W=1.0D0
      CALL FUN(DERIV,NI+1,PAR,X,NI,ND)
      WRITE(98,*) (X(IX),IX=1,ND),Y
      WRITE(99,*) (X(IX),IX=1,ND),DERIV
145   WRITE(6,1700) (X(IX),IX=1,ND),Y,DERIV

```

```

1700  FORMAT(9X,F8.4,2F22.15)
      CLOSE (1,STATUS='KEEP')
      CLOSE (6,STATUS='KEEP')
      CLOSE (98,STATUS='KEEP')
      CLOSE (99,STATUS='KEEP')
      STOP
      END

```

```

      SUBROUTINE CHOSKI(EN,NI,NEN)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      REAL*8 EN(NEN)
      I = 1
      EN(1) = DSQRT(EN(1))
      GO TO 12
4     J = 1
      LJJ=1
      LIJ = 1 * (I-1) / 2 + J
      XM = EN(LIJ)
      GO TO 9
5     K = 1
      XM = EN(LIJ)
6     LK = 1 * (I-1) / 2 + K
      LJK = J * (J-1) / 2 + K
      XM = XM - EN(LK) * EN(LJK)
      K = K + 1
      IF (K.LT.J) GO TO 6
      IF (J.EQ.1) GO TO 11
9     EN(LIJ) = XM / EN(LJJ)
      J = J + 1
      LIJ=LIJ+1
      LJJ=J*(J+1)/2
      GO TO 5
11    EN(LI1) = DSQRT(XM)
12    I = I + 1
      LI1 = 1 * (I+1) / 2
      IF (I.LE.NI) GO TO 4
      RETURN
      END

```

```

      SUBROUTINE INVERT (EN,NI,NEN)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      REAL*8 EN(NEN)
      I = 1
      EN(1) = 1.0D0/EN(1)
      GO TO 11
4     J = 1
5     K = J
      XM = 0.0D0
6     LK = 1 * (I-1) / 2 + K
      LKJ = K * (K-1) / 2 + J
      XM = XM + EN(LK) * EN(LKJ)
      K = K + 1
      IF (K.LT.1) GO TO 6
      LIJ = 1 * (I-1) / 2 + J
      EN(LIJ) = -XM/EN(LI1)
      J = J + 1
      IF (J.LT.1) GO TO 5
      EN(LI1) = 1.0D0/EN(LI1)
11    I = I + 1
      LI1 = 1 * (I+1) / 2
      IF (I.LE.NI) GO TO 4
      RETURN
      END

```



```

SUBROUTINE INVERS(EN,NI,NEN)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  REAL*8 EN(NEN)
  DO 2 I=1,NI
    DO 2 J=1,I
      LIJ=I*(I-1)/2+J
      XM=0.0D0
      DO 1 K=1,NI
        LKI=K*(K-1)/2+I
        LKJ=LKI-I+J
1      XM=XM+EN(LKI)*EN(LKJ)
      EN(LIJ)=XM
2    CONTINUE
  RETURN
END

SUBROUTINE FUN(DERIV,I,P,X,NI,ND)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  DIMENSION P(NI)
  GO TO (1,2,3,4),I
1  DERIV = (1.0D0 / DCOSH(P(2)*(P(3) - X)))
  RETURN
2  DERIV = (-P(1)*DSINH(P(2)*(P(3) - X)) * (P(3) - X) /
1    (DCOSH(P(2)*(P(3) - X)))**2)
  RETURN
3  DERIV = (-P(1)*P(2)*DSINH(P(2)*(P(3) - X)) /
1    (DCOSH(P(2)*(P(3) - X)))**2)
  RETURN
4  DERIV = (P(1) / DCOSH(P(2)*(P(3) - X)))
  RETURN
END

```

C:\BETONTESE)

Figura C.2. Listagem do programa BET01.

C:\BETO\TESE>

C:\BETO\TESE>entrada

```
*****
**                               **
**          ATENCAO              **
**                               **
**  PARA CADA PROCESSO DE RELAXACAO CONSIDERADO  **
**  DEVEMOS FORNECER COMO PARAMETROS INICIAIS A  **
**  ALTURA DO PICO, A RAZAO EN. ATIVACAO/CONST. **
**  BOLTZMANN E O INV. TEMP. PICO x 1000.       **
**                               **
*****
```

NRO. PARAMETROS INICIAIS: NRO. CICLOS
3,1

PARAMETROS INICIAIS
1.8
2.02
4.94

NOME DO ARQUIVO DE ENTRADA
1005sb.dat
Stop - Program terminated.

C:\BETO\TESE>

C:\BETO\TESE>

C:\BETO\TESE>beto1

Stop - Program terminated.

C:\BETO\TESE>

C:\BETO\TESE>

Figura C.3. Impressão da tela do microcomputador para a análise da amostra de Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

impressão da tela do computador mostrando os passos descritos anteriormente.

A saída do programa ENTRADA produz um arquivo de dados chamado LSQ.DAT, numa forma a ser utilizado no programa BETO, contendo o número de parâmetros iniciais, o número de interações, os parâmetros iniciais e o conjunto de dados experimentais a ser analisado. A figura C.4 mostra uma listagem deste arquivo de dados.

A saída do programa BETO1 produz três arquivos de dados, o primeiro deles, chamado LSQ.OUT apresenta um resumo da análise efetuada, contendo os parâmetros iniciais fornecidos, os parâmetros finais calculados, além dos dados experimentais obtidos e a curva teórica obtida através da regressão linear. O segundo e o terceiro arquivos, chamados EXP.DAT e TEO.DAT, respectivamente são dois arquivos de dados contendo separadamente os pontos experimentais e a curva teórica obtida, para serem utilizados em um programa gráfico. As figuras C.5 a C.7 mostram uma listagem destes três arquivos. A figura C.8 mostra o gráfico contendo o resultado da análise.

No caso de mais de um processo de relaxação estarem envolvidos, o procedimento é repetido no programa BETO para cada processo em particular e o resultado é uma estrutura de relaxação composta por uma soma de processos individuais.

C:\BETON\TESE>

C:\BETON\TESE>type lsq.dat

```

      3      i      i  1.00000000000000E-002
1.8000000000000000
2.0200000000000000
4.9400000000000000
9.0900000000000000  8.00000000000000E-002  1.0000000000000000
8.6900000000000000  4.00000000000000E-002  1.0000000000000000
8.3300000000000000  1.00000000000000E-001  1.0000000000000000
8.0000000000000000  1.00000000000000E-001  1.0000000000000000
7.6900000000000000  1.00000000000000E-002  1.0000000000000000
7.4100000000000000  2.00000000000000E-002  1.0000000000000000
7.1400000000000000  4.00000000000000E-002  1.0000000000000000
6.9000000000000000  9.00000000000000E-002  1.0000000000000000
6.6700000000000000  1.40000000000000E-001  1.0000000000000000
6.4500000000000000  1.90000000000000E-001  1.0000000000000000
6.2500000000000000  3.40000000000000E-001  1.0000000000000000
6.0600000000000000  4.90000000000000E-001  1.0000000000000000
5.8800000000000000  6.40000000000000E-001  1.0000000000000000
5.7100000000000000  8.40000000000000E-001  1.0000000000000000
5.5600000000000000  9.10000000000000E-001  1.0000000000000000
5.4100000000000000      1.2900000000000000  1.0000000000000000
5.2600000000000000      1.3900000000000000  1.0000000000000000
5.1300000000000000      1.5800000000000000  1.0000000000000000
5.0000000000000000      1.7600000000000000  1.0000000000000000
4.8800000000000000      1.7600000000000000  1.0000000000000000
4.7600000000000000      1.5200000000000000  1.0000000000000000
4.6500000000000000      1.2700000000000000  1.0000000000000000
4.5500000000000000      1.2100000000000000  1.0000000000000000
4.4400000000000000      1.0200000000000000  1.0000000000000000
4.3500000000000000  9.10000000000000E-001  1.0000000000000000
4.2600000000000000  7.20000000000000E-001  1.0000000000000000
4.1700000000000000  6.00000000000000E-001  1.0000000000000000
4.0800000000000000  5.40000000000000E-001  1.0000000000000000
4.0000000000000000  4.80000000000000E-001  1.0000000000000000
3.9200000000000000  3.60000000000000E-001  1.0000000000000000
3.8400000000000000  3.00000000000000E-001  1.0000000000000000
3.7700000000000000  3.00000000000000E-001  1.0000000000000000
3.7000000000000000  3.00000000000000E-001  1.0000000000000000
3.6400000000000000  2.30000000000000E-001  1.0000000000000000
3.5700000000000000  2.30000000000000E-001  1.0000000000000000
3.5100000000000000  1.70000000000000E-001  1.0000000000000000

```

C:\BETON\TESE>

C:\BETON\TESE>

Figura C.4. Listagem do arquivo de dados LSQ.DAT para a análise da amostra de Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

C:\BETO\TESE>type lsq.out
PARAMETROS INICIAIS

1.8000000000000000
2.0200000000000000
4.9400000000000000

PARAMETROS FINAIS

1.79882066310390
2.01937130606600
4.94054969831410

INV. TEMP. X 1000	PTOS. EXPERIM.	PTOS. CALCULADOS
9.0700	.0800000000000000	.000825928389017
8.6700	.0400000000000000	.001852435212711
8.3300	.1000000000000000	.003832333571545
8.0000	.1000000000000000	.007462296947088
7.6900	.0100000000000000	.013955275779325
7.4100	.0200000000000000	.024563215582668
7.1400	.0400000000000000	.042367780451754
6.9000	.0900000000000000	.068772941894726
6.6700	.1400000000000000	.109366649269437
6.4500	.1900000000000000	.170314103813489
6.2500	.3400000000000000	.254354992001837
6.0600	.4900000000000000	.371158929712053
5.8800	.6400000000000000	.527781940326556
5.7100	.8400000000000000	.728138168564900
5.5600	.9100000000000000	.951824129370191
5.4100	1.2900000000000000	1.212124289985585
5.2600	1.3900000000000000	1.480040506686044
5.1300	1.5800000000000000	1.674759479667171
5.0000	1.7600000000000000	1.785935267699553
4.8800	1.7600000000000000	1.785457268153171
4.7600	1.5200000000000000	1.685543716918256
4.6500	1.2700000000000000	1.528154618109800
4.5500	1.2100000000000000	1.355090931855741
4.4400	1.0200000000000000	1.156159980823359
4.3500	.9100000000000000	.999653627358261
4.2600	.7200000000000000	.855509606085487
4.1700	.6000000000000000	.726661199611975
4.0800	.5400000000000000	.613873170239367
4.0000	.4800000000000000	.526662862605788
3.9200	.3600000000000000	.450824763117568
3.8400	.3000000000000000	.385270077701979
3.7700	.3000000000000000	.335442324671835
3.7000	.3000000000000000	.291854746674792
3.6400	.2300000000000000	.258920395384716
3.5700	.2300000000000000	.225078158848679
3.5100	.1700000000000000	.199563288935153

C:\BETO\TESE>

Figura C.5. Listagem do arquivo de dados LSQ.OUT para a análise da amostra de Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

```
C:\BETO\TESE>type exp.dat
9.090000000000000 8.000000000000000E-002
8.690000000000000 4.000000000000000E-002
8.330000000000000 1.000000000000000E-001
8.000000000000000 1.000000000000000E-001
7.690000000000000 1.000000000000000E-002
7.410000000000000 2.000000000000000E-002
7.140000000000000 4.000000000000000E-002
6.900000000000000 9.000000000000000E-002
6.670000000000000 1.400000000000000E-001
6.450000000000000 1.900000000000000E-001
6.250000000000000 3.400000000000000E-001
6.060000000000000 4.900000000000000E-001
5.880000000000000 6.400000000000000E-001
5.710000000000000 8.400000000000000E-001
5.560000000000000 9.100000000000000E-001
5.410000000000000 1.290000000000000
5.260000000000000 1.390000000000000
5.130000000000000 1.580000000000000
5.000000000000000 1.760000000000000
4.880000000000000 1.760000000000000
4.760000000000000 1.520000000000000
4.650000000000000 1.270000000000000
4.550000000000000 1.210000000000000
4.440000000000000 1.020000000000000
4.350000000000000 9.100000000000000E-001
4.260000000000000 7.200000000000000E-001
4.170000000000000 6.000000000000000E-001
4.080000000000000 5.400000000000000E-001
4.000000000000000 4.800000000000000E-001
3.920000000000000 3.600000000000000E-001
3.840000000000000 3.000000000000000E-001
3.770000000000000 3.000000000000000E-001
3.700000000000000 3.000000000000000E-001
3.640000000000000 2.300000000000000E-001
3.570000000000000 2.300000000000000E-001
3.510000000000000 1.700000000000000E-001
```

C:\BETO\TESE>

Figura C.6. Listagem do arquivo de dados EXP.DAT para a análise da amostra de Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

C:\BETON\TESE>

C:\BETON\TESE>type teo.dat

```

9.090000000000000 8.2592838901661E-004
8.690000000000000 1.8524352127108E-003
8.330000000000000 3.8323335715453E-003
8.000000000000000 7.4622969470876E-003
7.690000000000000 1.3955275779325E-002
7.410000000000000 2.4563215582668E-002
7.140000000000000 4.2367780451754E-002
6.900000000000000 6.8772941894726E-002
6.670000000000000 1.0936664926944E-001
6.450000000000000 1.7031410381349E-001
6.250000000000000 2.5435499200184E-001
6.060000000000000 3.7115892971205E-001
5.880000000000000 5.2778194032656E-001
5.710000000000000 7.2813816856490E-001
5.560000000000000 9.5182412937019E-001
5.410000000000000 1.21212428998560
5.260000000000000 1.48004050668600
5.130000000000000 1.67475947966720
5.000000000000000 1.78593526769960
4.880000000000000 1.78545726815320
4.760000000000000 1.68554371691830
4.650000000000000 1.52815461810980
4.550000000000000 1.35509093185570
4.440000000000000 1.15615998082340
4.350000000000000 9.9965362735826E-001
4.260000000000000 8.5550960608549E-001
4.170000000000000 7.2666119961197E-001
4.080000000000000 6.1387317023937E-001
4.000000000000000 5.2666286260579E-001
3.920000000000000 4.5082476311757E-001
3.840000000000000 3.8527007770198E-001
3.770000000000000 3.3544232467184E-001
3.700000000000000 2.9185474667479E-001
3.640000000000000 2.5892039538472E-001
3.570000000000000 2.2507815884868E-001
3.510000000000000 1.9956328893515E-001

```

C:\BETON\TESE>

C:\BETON\TESE>

Figura C.7. Listagem do arquivo de dados TEO.DAT para a análise da amostra de Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.

Figura C.8. Pontos experimentais e curva teórica para a análise da amostra de Nb-1% Zr, contendo oxigênio, dopada com 0.7% at de hidrogênio, medida com frequência de 10 MHz.