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

RELAXAÇÕES ANELÁSTICAS DEVIDO À REORIENTAÇÃO INDUZIDA POR TENSÃO DE DEFEITOS PONTUAIS EM NIÓBIO E TÂNTALO.

ROSA MARIA FERNANDES SCALVI

USP / IFQSC / SBI
[redacted]
0-2-001004

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

ORIENTADOR: PROF. DR. CARLOS ROBERTO GRANDINI

SÃO CARLOS
1993

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física e Química de São Carlos

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

Av. Dr. Carlos Botelho, 146
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - S
Brasil

MEMBROS DA COMISSAO JULGADORA DA DISSERTACAO DE MESTRADO DE **ROSA MARIA FERNANDES SUMEVI** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SAO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO, EM 05/10/1993

COMISSAO JULGADORA:

Prof.Dr.Carlos Roberto Grandini

Prof.Dr.Jose Antonio Eiras

Prof.Dr.Madan Mohan Shukla

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

155

À

meu marido Luis Vicente

Agradecimentos:

Ao orientador e amigo Profº. Dr. Carlos Roberto Grandini, pelo apoio e dedicação desde o início deste trabalho.

Ao Profº Dr. José Alberto Rodrigues Jordão, que iniciou a orientação deste trabalho.

À CAPES e FUNDUNESP, pelo suporte financeiro.

À FAENQUIL-CEMAR de Lorena e ao Profº Dr. José Roberto Gonçalves da Silva, pela concessão das amostras.

Ao Profº Dr. Momotaro Imaizumi e ao Prof. José Fernando Fragalli, pelo auxílio material na realização das medidas experimentais; ao Profº. Dr. Madan Mohan Shukla pela colaboração na parte teórica e a todos os docentes e funcionários do Deptº. de Física da UNESP - campus de Bauru.

À Prof. Dra. Odila Florêncio por sua colaboração e atenção sempre que se fez necessário.

Ao Helton de Almeida pelo trabalho com as ilustrações.

Quero agradecer ainda, de forma especial, aos meus pais Walter e Irene, aos meus irmãos Wagner, Wolmer e Lydia e às minhas amigas Valéria Maria Sant'Anna e Elisabete A. Andrello Rubo que sempre estiveram presentes com todo seu incentivo e apoio.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

INDICE

página

LISTA DE TABELAS..... i

LISTA DE FIGURAS..... ii

RESUMO..... viii

ABSTRACT..... ix

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO..... 01

CAPÍTULO II - O MODELO ANELÁSTICO..... 04

2.1-Modelo Mecânico Para Um Único Processo de Relaxação..... 05

2.2-Espectro de Relaxação..... 14

2.3-Teoria do Dipolo Elástico..... 16

CAPÍTULO III- MEDIDAS DE ATRITO INTERNO E FREQUÊNCIA EM AMOSTRAS DE NIOBIO E TÂNTALO.

3.1-Introdução..... 23

3.2-Preparação das Amostras..... 23

3.3-Medidas de Atrito Interno e Frequência..... 24

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E ANALISES

4.1-Introdução..... 30

4.2-Atrito Interno..... 30

4.3-Frequência..... 50

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES..... 62

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 65

APÊNDICES: A) Implantação do Laboratório..... 66

B) Método das Subtrações Sucessivas e Método do Tempo de Relaxação..... 72

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 76

LISTA DE TABELAS

TABELA IV.1 - Parâmetros de relaxação do processo Nb-O obtidos para a amostra de nióbio..... 36

TABELA IV.2 - Parâmetros de relaxação do processo Nb-N obtidos para a amostra de nióbio policristalino..... 37

TABELA IV.3 - Parâmetros de relaxação do processo Ta-O obtidos para a amostra de tântalo monocristalino..... 41

TABELA IV.4 - Parâmetros de relaxação obtidos para as amostras de nióbio policristalino e nióbio monocristalino. T.R. - Tempo de Relaxação, S.S. - Subtrações Sucessivas..... 48

TABELA IV.5 - Parâmetros de relaxação obtidos para a amostra de tântalo monocristalino. T.R. - Tempo de Relaxação S.S. - Subtrações Sucessivas..... 48

TABELA IV.6 - Parâmetros de relaxação para o processo Nb-O obtidos através de medidas de frequência..... 54

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1.1 - Modelo dos três parâmetros..... 05

FIGURA 2.1.2 - Comportamento no tempo no modelo dos três parâmetros..... 06

FIGURA 2.1.3 - Comportamento da amplitude de vibração durante decaimento livre..... 08

FIGURA 2.1.4 - Diagrama vetorial da quantidade complexa $J^*(\omega)$... 11

FIGURA 2.1.5 - J_1 e J_2 como função do $\log(\omega\tau)$ para um único processo de relaxação..... 12

FIGURA 2.2.1 - Representação de um espectro de relaxação para um sólido anelástico..... 15

FIGURA 2.3.1 - O elipsóide de deformação de um tensor λ para uma orientação particular do defeito no cristal.. 18

FIGURA 3.3.1 - Pêndulo de Torção utilizado para medidas de Atrito Interno e Frequência..... 24

FIGURA 3.3.2 - Esquema do sistema de acionamento..... 25

FIGURA 3.3.3 - Esquema do sistema de detecção..... 26

FIGURA 3.3.4 - Diagrama do sistema de aquecimento..... 27

FIGURA 3.3.5 - Variação da temperatura entre regiões da amostra..... 27

FIGURA 3.3.6 - Sistema de aquisição de dados..... 29

FIGURA 4.2.1 - Atrito Interno como função da temperatura para a amostra de nióbio policristalino sem tratamento térmico, medida com frequência em torno de 0.8 Hz..... 31

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

FIGURA 4.2.2 - Espectros de relaxação anelástica para a amostra de nióbio policristalino medida com frequências em torno de 0.9, 1.6, 1.7 e 2.1 Hz após o tratamento térmico..... 32

FIGURA 4.2.3 - Decomposição em picos de Debye para a amostra de nióbio policristalino contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 0.9 Hz..... 34

FIGURA 4.2.4 - Decomposição em picos de Debye para a amostra de nióbio policristalino contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.6 Hz..... 34

FIGURA 4.2.5 - Decomposição em picos de Debye para a amostra de nióbio policristalino contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.7 Hz..... 35

FIGURA 4.2.6 - Decomposição em picos de Debye para a amostra de nióbio policristalino contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 2.1 Hz..... 35

FIGURA 4.2.7 - Espectros de relaxação anelástica para a amostra de nióbio monocristalino medida com frequências em torno de 1.0, 1.9 e 3.5 Hz..... 37

FIGURA 4.2.8 - Análise de um único pico de Debye para a amostra de nióbio monocristalino contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.0 Hz..... 38

FIGURA 4.2.9 - Análise de um único pico de Debye para a amostra de nióbio monocristalino contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.9 Hz..... 39

FIGURA 4.2.10 - Análise de um único pico de Debye para a amostra de nióbio monocristalino contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 3.5 Hz..... 39

FIGURA 4.2.11 - Espectros de relaxação anelástica para a amostra de tântalo monocristalino medida com frequências em torno de 1.3 e 2.7 Hz..... 40

FIGURA 4.2.12 - Análise de um único pico de Debye para a amostra de tântalo monocristalino contendo 0.026 %at de oxigênio, medida com frequência em torno de 1.3 Hz..... 41

FIGURA 4.2.13 - Análise de um único pico de Debye para a amostra de tântalo monocristalino contendo 0.026 %at de oxigênio, medida com frequência em torno de 2.7 Hz..... 42

FIGURA 4.2.14 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de nióbio policristalino contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 0.9 Hz..... 43

FIGURA 4.2.15 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de nióbio policristalino contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.6 Hz..... 44

FIGURA 4.2.16 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de nióbio policristalino contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.7 Hz..... 44

FIGURA 4.2.17 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de nióbio policristalino contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 2.1 Hz..... 45

FIGURA 4.2.18 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de nióbio monocristalino contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.0 Hz..... 46

FIGURA 4.2.19 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de nióbio monocristalino contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.9 Hz..... 46

FIGURA 4.2.20 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de nióbio monocristalino contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 3.5 Hz..... 47

FIGURA 4.2.21 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de tântalo monocristalino contendo 0.026 %at oxigênio medida com frequência em torno de 1.3 Hz..... 49

FIGURA 4.2.22 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de tântalo monocristalino contendo 0.026 %at oxigênio medida com frequência em torno de 2.7 Hz..... 49

FIGURA 4.3.1 - Frequência em função da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.0 Hz 50

FIGURA 4.3.2 - Frequência em função da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.9 Hz 51

FIGURA 4.3.3 - Frequência em função da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 3.5 Hz..... 52

FIGURA 4.3.4 - Frequência ao quadrado em função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.0 Hz..... 52

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC
FÍSICA

FIGURA 4.3.5 - Frequência ao quadrado em função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.9 Hz..... 53

FIGURA 4.3.6 - Frequência ao quadrado em função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 3.5 Hz..... 53

FIGURA 4.3.7 - Frequência em função da temperatura para a amostra de nióbio policristalino contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 0.9 Hz..... 55

FIGURA 4.3.8 - Frequência em função da temperatura para a amostra de nióbio policristalino contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.6 Hz 55

FIGURA 4.3.9 - Frequência em função da temperatura para a amostra de nióbio policristalino contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.7 Hz 56

FIGURA 4.3.10 - Frequência ao quadrado em função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 0.9 Hz 57

FIGURA 4.3.11 - Frequência ao quadrado em função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.6 Hz 57

FIGURA 4.3.12 - Frequência ao quadrado em função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.7 Hz 58

FIGURA 4.3.13 - Frequência em função da temperatura para a amostra de tântalo monocristalino, contendo 0.026 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.3 Hz..... 59

FIGURA 4.3.14 - Frequência em função da temperatura para a amostra de tântalo monocristalino, contendo 0.026 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 2.7 Hz..... 60

FIGURA 4.3.15 - Frequência em função do inverso da temperatura para a amostra de tântalo monocristalino, com o "background" extraído, medida com frequência em torno de 1.3 Hz 60

FIGURA 4.3.16 - Frequência em função do inverso da temperatura para a amostra de tântalo monocristalino, com o "background" extraído, medida com frequência em torno 2.7 Hz..... 61

FIGURA A.1 - Diagrama do sistema criogênico..... 67

FIGURA A.2 - Diagrama do Pêndulo de Torção..... 68

FIGURA A.3 - Diagrama da campânula..... 69

FIGURA A.4 - Pêndulo de torção construído para o estudo de gases em metais..... 70

FIGURA A.5 - Sistema de Detecção e Aquisição de dados 71

FIGURA B.1 - Diagrama de blocos do programa utilizado na análise dos resultados, através do Método das Subtrações Sucessivas..... 73

RESUMO

Esta dissertação mostra a análise da interação de intersticiais pesados como oxigênio e nitrogênio em amostras policristalinas de nióbio e monocristalinas de nióbio e tântalo. Os dados experimentais foram obtidos através de medidas de atrito interno e frequência de oscilação do pêndulo em função da temperatura, utilizando-se um pêndulo de torção invertido tipo Kê. Os resultados mostram estruturas de relaxação atribuídas à reorientação induzida por tensão de átomos intersticiais em torno de átomos da matriz metálica. Estas estruturas foram analisadas através de dois métodos: subtrações sucessivas e tempo de relaxação. A partir das medidas de atrito interno foram identificados os processos de relaxações Nb-O, Nb-N e Ta-O. Esses mesmos processos de relaxação foram confirmados por meio das medidas de frequência de oscilação do pêndulo usando um método proposto nesta dissertação, o qual relaciona o quadrado dessa frequência medida e o inverso da temperatura.

ABSTRACT

This dissertation shows the analysis of heavy interstitials interaction, such as oxygen and nitrogen, in a policrystalline niobium sample and single crystal samples of niobium and tantalum. The experimental data were obtained by internal friction and oscillation frequency measurements as a function of temperature, using a Kê-type inverted torsion pendulum. The results show relaxation structures attributed to stress induced ordering of interstitial atoms around the metallic matrix atoms. These structures were analysed by two methods: sucessive subtraction and relaxation time. From internal friction measurements, Nb-O, Nb-N and Ta-O relaxation processes were identified. These same relaxation processes were confirmed by oscillation frequency measurements, using a method proposed here, which relates squared frequency with inverse of temperature.

- I - INTRODUÇÃO

As propriedades mecânicas de metais de transição com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, como nióbio e tântalo (e outros metais do grupo VA) são fortemente afetadas com a presença de impurezas intersticiais como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e carbono. Esses metais podem absorver grandes quantidades de oxigênio e nitrogênio formando soluções sólidas [1,2,3].

A interação desses gases, O e N, com a matriz metálica tem sido largamente estudada através de medidas de atrito interno . A introdução de impurezas intersticiais, ou seja um defeito pontual, produz o comportamento conhecido como anelasticidade [4], do qual atrito interno é uma manifestação, através de um processo conhecido como reorientação induzida por tensão.

Em 1939 Snoek mostrou que o pico de atrito interno observado em ferro era devido a presença de C e N como solutos intersticiais na matriz Fe-α [5]. Dois anos mais tarde, ele propôs que os picos de atrito interno, que ficaram conhecidos como picos de Snoek, eram devido à reorientação induzida por tensão de átomos intersticiais ocupando sítios octaedrais numa matriz cúbica de corpo centrado [6].

Em soluções sólidas intersticiais de oxigênio , nitrogênio e carbono em metais b.c.c., os processos de relaxação devido à reorientação induzida por tensão destes átomos intersticiais em torno de elementos da matriz são conhecidos como "Efeito Snoek". Em ligas diluídas o processo de relaxação é um único pico representado por um pico de Debye, ou seja, é composto por um único tempo de relaxação. Para altas concentrações de intersticiais processos de relaxação mais complexos podem ocorrer em razão das possíveis interações entre estes átomos, originadas da reorientação induzida por tensão de pares, tripletos ou aglomerados de ordens mais altas de átomos intersticiais em torno de átomos da matriz [7,8,9].

Atualmente, novos estudos têm sido realizados com o objetivo de analisar com precisão os espectros de atrito interno causados por relaxações anelásticas do tipo Snoek, associados a um único tempo de relaxação ou associados a uma distribuição de tempos de relaxação. Nesta dissertação apresentamos uma análise dos espectros de relaxação obtidos a partir de medidas de atrito interno e frequência

de oscilação do pêndulo, como função da temperatura, para amostras policristalinas de nióbio com baixa concentração de oxigênio e nitrogênio e amostras monocristalinasde nióbio e tântalo com baixa concentração de oxigênio; gases estes, resíduos da fusão. Os resultados obtidos mostram estruturas de relaxação compostas por um único pico de Debye, devido à reorientação induzida por tensão de um átomo de oxigênio em torno de um átomo de nióbio da matriz metálica e um outro pico devido à reorientação induzida por tensão de um átomo de nitrogênio em torno de um átomo de nióbio no caso da amostra policristalina de nióbio . Para as amostras monocristalinas, observamos a existência de uma estrutura de relaxação representada por um único pico de Debye, devido à reorientação induzida por tensão de um átomo de oxigênio em torno de um átomo de nióbio e um átomo de oxigênio em torno de um átomo de tântalo, respectivamente.

Para a realização deste trabalho e a formação de um terceiro grupo no Brasil, para se estudar a interação de gases com metais, foi construído um pêndulo de torção invertido tipo Kê, na UNESP, campus de Bauru (ver Apêndice A). O pêndulo construído possibilita medidas de atrito interno e frequência numa faixa de temperatura de 77 a 700 K e uma variação de frequência de 0.5 à 10 Hz. As medidas são realizadas automaticamente através de um microcomputador acoplado ao pêndulo de torção, baseando-se no decaimento de vibrações livres do sistema, ou seja, a amostra é posta para oscilar e o decremento logaritmico é calculado, o qual a menos de uma constante, é o próprio atrito interno da amostra [10,11].

Através das medidas de atrito interno em função da temperatura foram obtidos os parâmetros de relaxação por intermédio de dois métodos diferentes: o método das subtrações sucessivas [12] e um método desenvolvido por Weller et al [13], que considera a curva do tempo de relaxação, utilizando a lei de Arrhenius.

Os parâmetros de relaxação foram também obtidos através das medidas da frequência de oscilação em função da temperatura, utilizando um método proposto neste trabalho [14] , que relaciona o quadrado da frequência com o inverso da temperatura para processos de relaxação que envolvem a reorientação induzida por tensão de defeitos pontuais em sólidos. O desenvolvimento deste método baseia-se na aplicação direta das medidas de frequência para se obter os parâmetros de relaxação de um determinado processo de relaxação. Não há na literatura, nenhum trabalho que reporte este tipo de análise, portanto, os resultados obtidos neste trabalho através destas medidas

são inéditos, e como podemos verificar para o processo Nb-O, estão em excelente acordo com os obtidos pelos métodos citados anteriormente (subtrações sucessivas e tempo de relaxação).

Como interesse tecnológico no estudo de gases em metais, sabemos que a introdução de átomos de gás num metal ou liga pode melhorar sua resistência ao desgaste por exemplo, através de uma nitretação. No entanto, a dissolução incontrolada de hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio nos metais pode piorar consideravelmente suas propriedades e sob certas condições causar uma total fragilização dos metais [15]. Outras propriedades, além do atrito interno, possuem também uma relevante importância no estudo de gases em metais como: o parâmetro de rede, a resistividade elétrica, a susceptibilidade magnética, a supercondutividade e as propriedades eletrônicas em geral. Ressaltamos também que o Brasil possui grandes reservas de nióbio, que constituía, em 1988, o 4º ítem da pauta de exportações de metais do Brasil de acordo com dados obtidos junto ao Ministério de Minas e Energia; por isso o estudo contínuo da interação de gases em metais poderá trazer grandes benefícios tecnológicos.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

- II - O MODELO ANELÁSTICO

Um material elástico ideal comporta-se de acordo com a lei de Hooke [16,17] :

$$\varepsilon = J\sigma \qquad \text{(II.1)}$$

ou:

$$\sigma = M\varepsilon \qquad \text{(II.2)}$$

onde:

σ é a tensão aplicada
ε é a deformação correspondente
J é a flexibilidade do material
M é o módulo de elasticidade

O comportamento elástico dado por (II.1) é definido pelas seguintes condições:

(a) a deformação para cada nível de tensão aplicada (ou vice-versa) possui um único valor de equilíbrio;
(b) o equilíbrio é atingido instantaneamente;
(c) a reação tensão-deformação é linear.

A condição (b) nos mostra um aspecto característico unicamente da elasticidade, ou seja, a remoção completa da tensão deve ser seguida de um retorno imediato para um estado de deformação nulo. Entretanto, se retirarmos essa condição de instantaneidade, introduzindo dependência temporal, produzimos o tipo de comportamento conhecido como anelasticidade, o qual difere do comportamento elástico pela condição de que, neste caso, a deformação correspondente ao novo estado de equilíbrio é atingida somente depois de decorrido um certo tempo, que pode ser desde microsegundos até centenas de segundos.

Em geral, o tempo de ajuste do próprio sistema termodinâmico na direção de um novo estado de equilíbrio, em resposta a uma mudança em uma variável externa, recebe o nome de relaxação. Especificamente, se a variável é mecânica (tensão ou deformação), o fenômeno é conhecido como relaxação anelástica.

II.1 - MODELO MECÂNICO PARA UM ÚNICO PROCESSO DE RELAXAÇÃO:

O modelo mecânico mais adequado para descrever o comportamento de um sólido anelástico, onde um único processo de relaxação está presente, é conhecido como modelo dos três parâmetros [4,16,18], que é esquematizado na figura 2.1.1

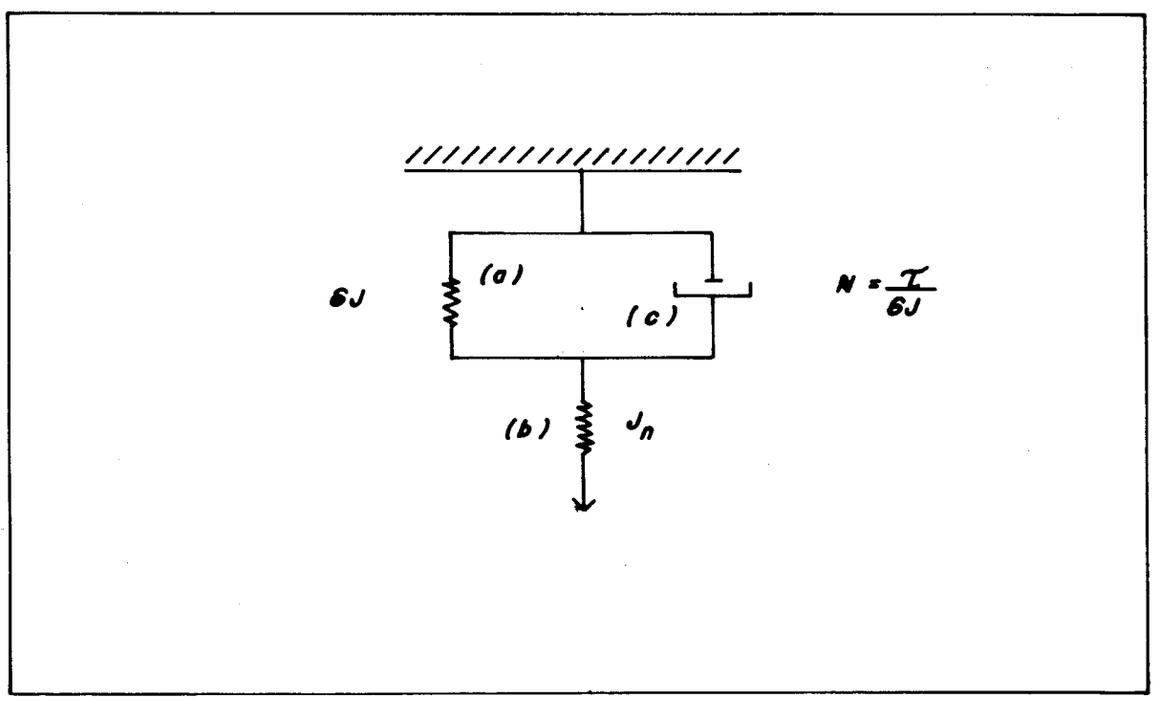

FIGURA 2.1.1 - Modelo dos três parâmetros

Quando aplicamos uma tensão uniforme σ_o em t=0, a mola (b) sofre uma deformação instântanea, enquanto a unidade de Voigt, constituída pela mola (a) e pelo amortecedor (c) de viscosidade $\eta = \tau/\delta J$, levará um certo tempo para deformar-se completamente, com a flexibilidade passando de um valor não relaxado J_N até um valor relaxado J_R. Então, a flexibilidade devido a unidade de Voigt é $\delta J=(J_R - J_N)$. Quando eliminamos a tensão σ_o, a mola (b) volta imediatamente à posição inicial e a unidade de Voigt levará um certo tempo para retornar à sua posição inicial.

Obtemos assim, o comportamento de um sólido anelástico ideal, conforme mostra a figura 2.1.2:

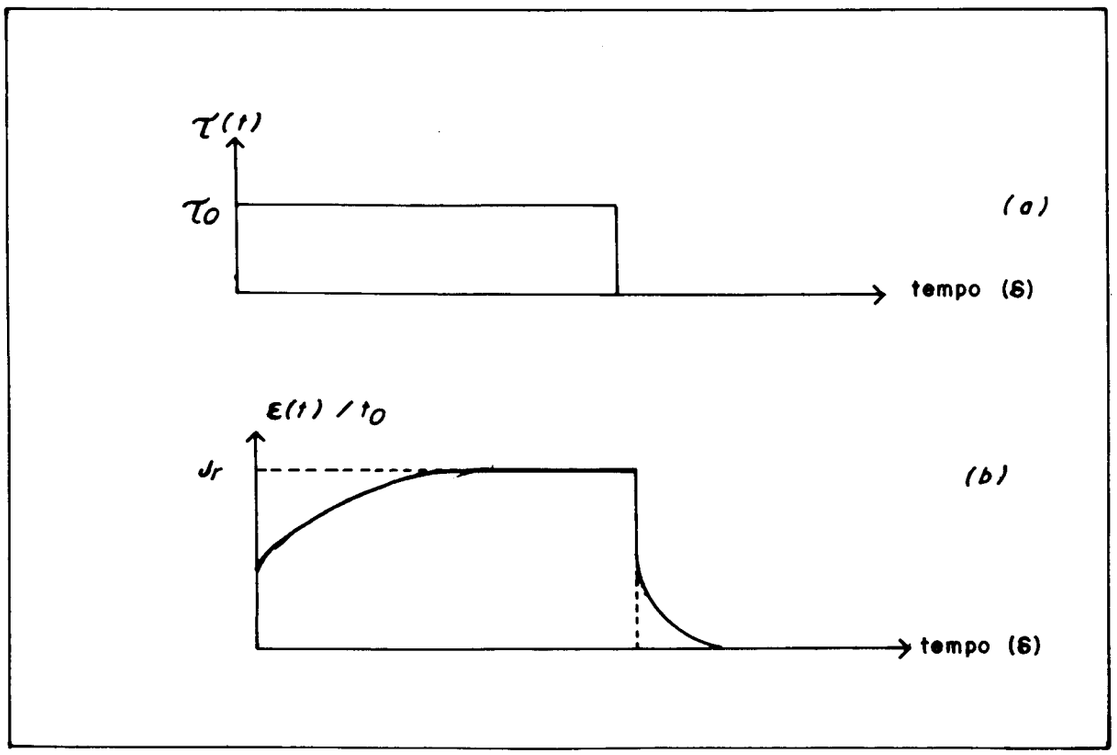

FIGURA 2.1.2 - (a) esforço aplicado ao sistema em relação ao tempo, com o estabelecimento de uma deformação elástica imediata. (b) comportamento da relaxação de um sólido anelástico ideal, em resposta ao esforço aplicado.

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

Em (b) : $\varepsilon_b = J_N \sigma_b$ (II.3)

Em (a) : $\varepsilon_a = \delta J \sigma_b$ (II.4)

Em (c) : $\dot{\varepsilon}_c = \delta J \sigma_c / \tau$ (II.5)

Mas,

$\varepsilon = \varepsilon_b + \varepsilon_a$ (II.6)

$\varepsilon_a = \varepsilon_c$ (II.7)

$$\sigma = \sigma_b = \sigma_a + \sigma_c \qquad \text{(II.8)}$$

os índices a, b e c denotam as molas e o amortecedor de acordo com a figura 2.1.1.

Podemos então, a partir deste modelo, generalizar a equação (II.1) introduzindo derivadas no tempo. Assim:

$$a\sigma + b\dot{\sigma} = c\varepsilon + d\dot{\varepsilon} \qquad \text{(II.9)}$$

esta equação caracteriza o que chamamos de "sólido anelástico padrão".

Combinando as equações acima, obtemos:

$$J_R\sigma + \tau J_N\dot{\sigma} = \varepsilon + \tau\dot{\varepsilon} \qquad \text{(II.10)}$$

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

A equação (II.10) pode ser resolvida para se obter a resposta de um sólido anelástico padrão para diferentes situações experimentais.

O método mais conhecido de obtenção da resposta anelástica dinâmica envolve a medida do decaimento de vibrações livres do sistema. A figura 2.1.3 ilustra o comportamento da amplitude de vibração do sistema durante o decaimento livre.

Um exemplo deste sistema é um fio esticado com um peso colocado numa extremidade, possibilitando vibrações torsionais. Este é o caso de um Pêndulo de Torção, no qual a deformação em qualquer ponto pode ser expressa em termos de um único parâmetro, o deslocamento angular Θ do elemento de inércia (peso).

Para um sólido elástico ideal, o torque Γ é dado por:

$$\Gamma = G\Theta \qquad \text{(II.11)}$$

onde :

G é o módulo torsional da amostra.

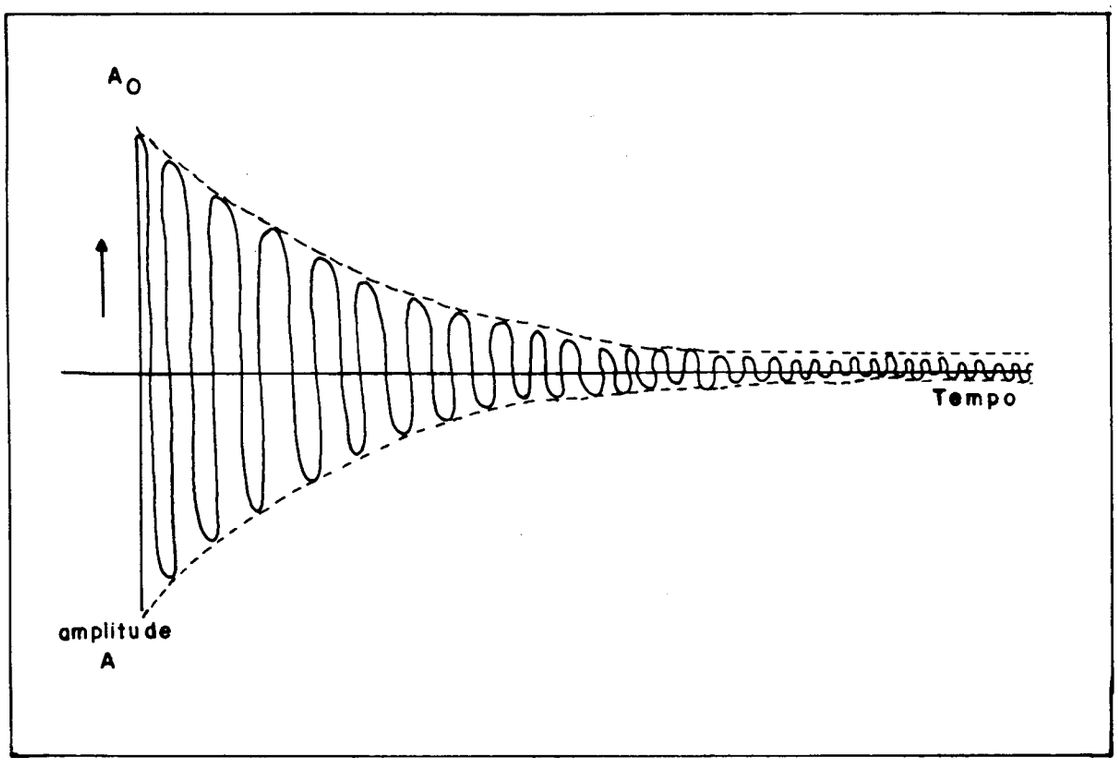

FIGURA 2.1.3 - Comportamento da amplitude de vibração durante um decaimento livre.

Para um sólido anelástico, a lei de Hooke é escrita na forma:

$$\sigma = M^* \varepsilon \qquad \text{(II.12)}$$

onde:

M^* é complexo e $J^* = 1 / M^*$

Fazendo as correspondências:

$$\Gamma \equiv \sigma \quad ; \quad G^* \equiv M^* \quad e \quad \Theta \equiv \varepsilon$$

teremos:

$$\Gamma = G^* \Theta = G_o (1 + i tg\phi)\, \Theta \qquad \text{(II.13)}$$

Após um torque inicial o sistema é isolado de forças externas. Neste caso:

$$I\ddot{\Theta} + G_o\, (1 + i tg\phi)\, \Theta = 0 \qquad \text{(II.14)}$$

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

A solução que descreve as vibrações livres do sistema pode ser da forma:

$$\Theta = \Theta_o \exp(i\omega^* t) \qquad \text{(II.15)}$$

onde:

$$\omega^* = \omega_o (1 + i\delta / 2\pi) \qquad \text{(II.16)}$$

ou ainda:

$$\Theta = \Theta_o \exp(-\delta f_o t)\exp(i\omega_o t) \equiv A(t)\exp(i\omega_o t); \qquad \text{(II.17)}$$

onde:

$f_o = \omega_o / 2\pi$ é a frequência de vibração do sistema

$A(t)$ é a amplitude de vibração do sistema.

Se considerarmos δ pequeno (em nosso caso $\delta < 10^{-2}$) e substituindo as equações (II.15) e (II.16) em (II.14) obtemos:

$$\omega_o^2 \approx G_o / I \qquad \text{(II.18)}$$

$$\delta \approx \pi\phi \qquad \text{(II.19)}$$

Consideremos duas oscilações separadas por N períodos:

$$x_1 = A_1(t_1) \exp(i\omega_o t_1) \qquad \text{(II.20)}$$

$$x_1 = x_o \exp(-\delta f_o t_1) \exp(i\omega_o t_1) \qquad \text{(II.21)}$$

$$x_2 = A_2(t_2) \exp(i\omega_o t_2) \qquad \text{(II.22)}$$

$$x_2 = x_o \exp(-\delta f_o t_2) \exp(i\omega_o t_2) \qquad \text{(II.23)}$$

Combinando as equações acima, obtemos:

$$\frac{A_1}{A_2} = \exp(-\delta f_o t_2) \exp(\delta f_o t_1)$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \exp(-\delta f_o (t_2 - t_1)) \qquad \text{(II.24)}$$

Então: $\delta = \frac{1}{N} \ln(A_1/A_2)$ (II.25)

A quantidade adimensional δ é chamada Decremento Logaritmico. O atrito interno é dado por:

$$Q^{-1} = tg\phi \approx \phi \approx \frac{\delta}{\pi} = \frac{1}{N\pi} \ln(A_1/A_2) \qquad (II.26)$$

Para experimentos dinâmicos, uma tensão (ou deformação) periódica no tempo é imposta sobre o sistema, e o atraso de fase da deformação em relação à tensão é determinado.

Aplicando uma tensão senoidal do tipo:

$$\sigma = \sigma_0 \, e^{i\omega t} \qquad (II.27)$$

Obtemos para um material anelástico em geral, que a deformação não está em fase com a tensão, mas atrasada por um ângulo de fase ϕ , tal que:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \phi)} = (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2)\exp(i\omega t) \qquad (II.28)$$

onde:

ε_0 é a amplitude da deformação

ϕ é o ângulo pelo qual a deformação atrasa em relação a tensão

ε_1 é a componente da deformação em fase com a tensão

ε_2 é a componente da deformação 90° fora de fase com a tensão.

Assim, para o caso elástico ideal:

$\phi = 0$ e a relação ε/σ dá a flexibilidade J do material.

Para o caso anelástico, ϕ não é zero e a relação entre ε/σ é uma quantidade complexa $J^*(\omega)$ definida por:

$$J^*(\omega) = \frac{\varepsilon}{\sigma} = |J|(\omega)\exp(i\phi(\omega)) \qquad (II.29)$$

$$J^*(\omega) = J_1(\omega) - iJ_2(\omega) \qquad (II.30)$$

onde:

$$J_1 = \varepsilon_1 / \sigma_0 \qquad (II.31)$$
$$J_2 = \varepsilon_2 / \sigma_0$$

A figura 2.1.4 mostra o esquema vetorial da quantidade complexa $J^*(\omega)$, conforme a relação entre as várias funções de reação discutidas: tensão, deformação e flexibilidade complexa.

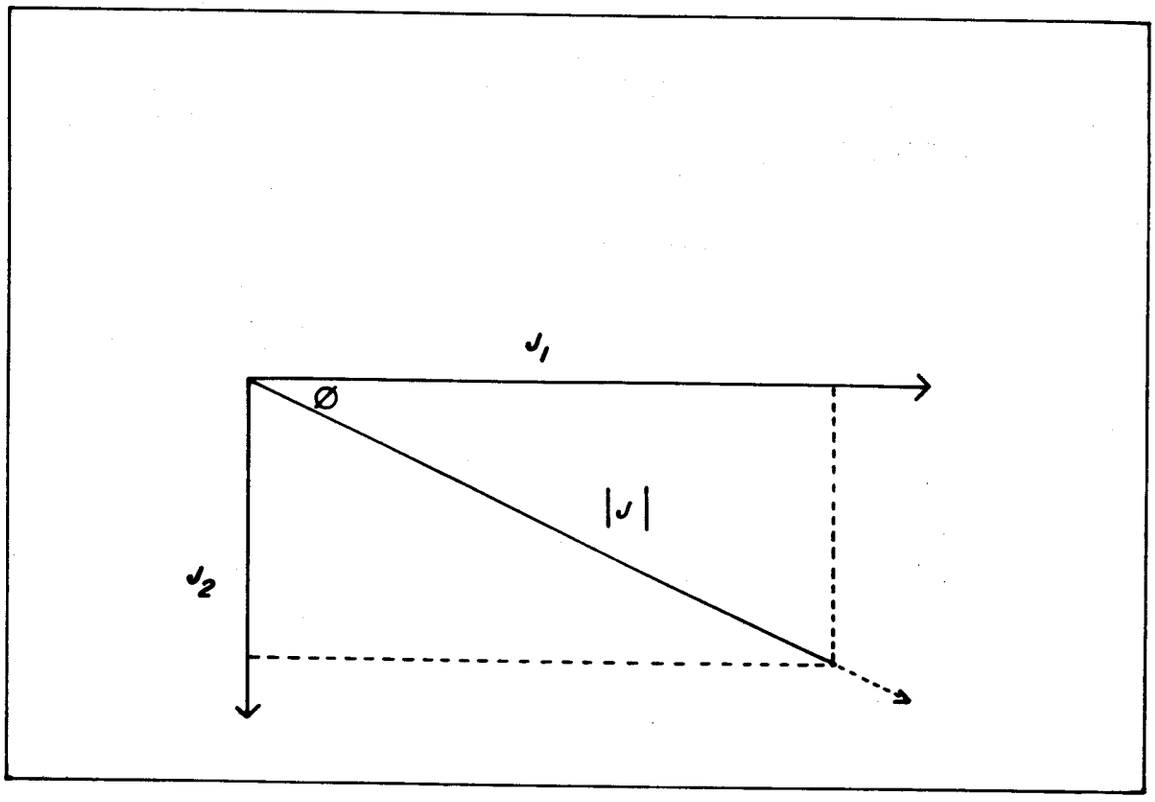

FIGURA 2.1.4 - Diagrama vetorial da quantidade complexa J (ω).

Através do diagrama acima, obtemos:

$$|J|^2 = J_1^2 + J_2^2 \qquad \text{(II.32)}$$

$$tg\phi = J_2 / J_1 \qquad \text{(II.33)}$$

Substituindo as equações (II.27), (II.28) e (II.30) e (II.33) na equação (II.10) , teremos que:

$$J_1 = J_N + \frac{\delta J}{1 + \omega^2\tau^2} \qquad \text{(II.34)}$$

e

$$J_2 = \delta J \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \qquad \text{(II.35)}$$

As equações (II.34) e (II.35) são conhecidas como equações de Debye.

O gráfico de $J_2(\omega)$ como função do log $\omega\tau$ apresenta um pico simétrico centrado em log $\omega\tau$ = 0, como é mostrado na figura 2.1.5. Este pico é chamado Pico de Debye.

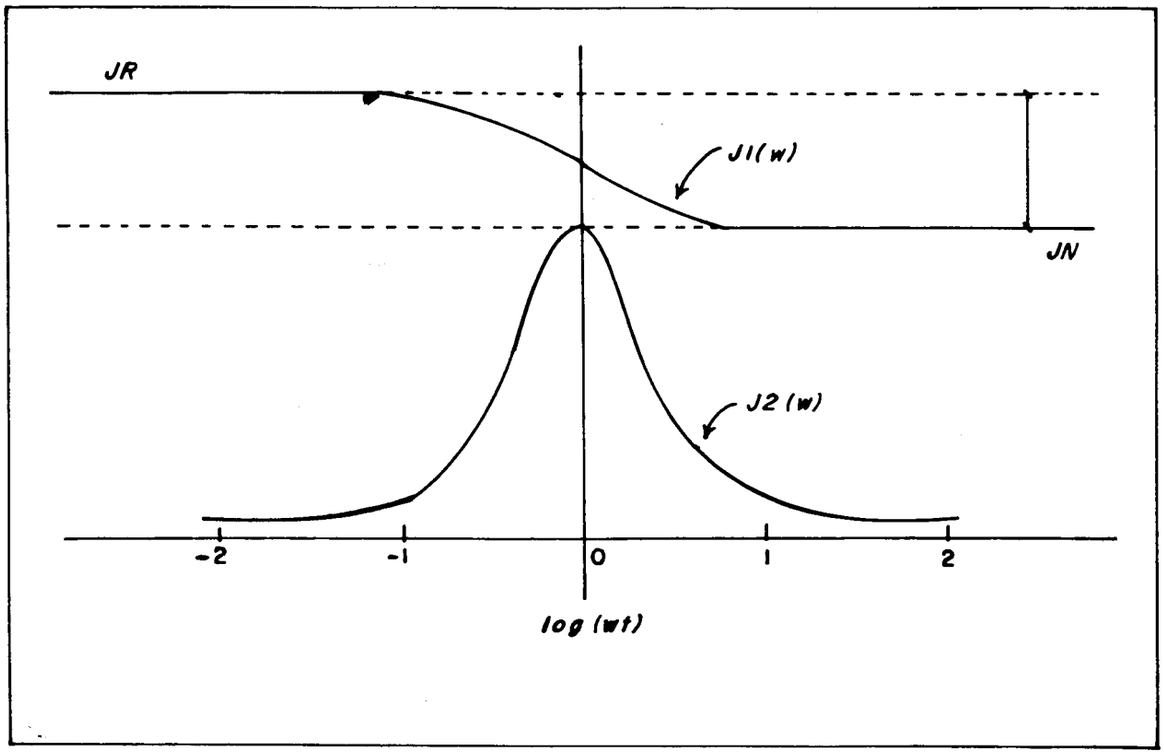

FIGURA 2.1.5 - J_1 e J_2 como função do log($\omega\tau$) para um único processo de relaxação.

A função $J_1(\omega)$ é anti-simétrica em torno do ponto $J_1 = J_N + \frac{1}{2}\delta J$, log $\omega\tau$ = 0.

O ângulo de fase ϕ (ou tg ϕ) pode ser entendido como uma medida da perda fracional de energia por ciclo devido ao comportamento anelástico. Para obtermos uma expressão da tg ϕ para um sólido anelástico padrão, substituimos (II.34) e (II.35) em (II.32) e obtemos:

$$tg\phi = \frac{\Delta}{(1 + \Delta)^{1/2}} \frac{\omega\tau}{(\omega^2\tau^2 + 1)} \qquad \text{(II.36)}$$

onde:

$\Delta = \delta J/J_N$ é um parâmetro adimensional chamado de intensidade de relaxação.

$$\tau = \tau_o(1 + \Delta)^{-1/2} = (\tau_o\tau_\varepsilon)^{1/2} \qquad \text{(II.37)}$$

onde:

τ_σ é o tempo de relaxação para tensão constante

τ_ε é o tempo de relaxação para deformação constante

Portanto, $tg\phi$ também obedece a equação de um pico de Debye, mas, centrada sobre $\omega\tau = 1$, ao invés de $\omega\tau_\sigma = 1$, como no caso do pico J_2.

Podemos traçar as curvas de Debye de duas maneiras: variando-se a frequência e mantendo-se fixa a temperatura do sistema, ou ainda, variando-se a temperatura e mantendo-se fixa a frequência do sistema. Experimentalmente a segunda possibilidade é muito mais simples de ser obtida. Dessa forma o processo é termicamente ativado e pode ser descrito pela lei de Arrhenius:

$$\tau^{-1} = \tau_o^{-1} \exp(-E/kT) \qquad \text{(II.38)}$$

onde:

τ^{-1} é a frequência de saltos do defeito entre sítios equivalentes

E é a energia de ativação do processo de relaxação

τ_o é o fator de frequência (tempo de relaxação à temperatura infinita)

k é a constante de Boltzmann

Da equação (II.38) podemos escrever:

$$\ln \omega\tau = \ln \omega\tau_o + \frac{E}{k}\left(\frac{1}{T}\right) \qquad \text{(II.39)}$$

Esta equação mostra que há uma relação linear entre a quantidade $\ln \omega\tau$ e o inverso da temperatura absoluta T. As curvas de J_1, J_2 e $tg\phi$ em função de T^{-1} são idênticas àquelas em função de $\log(\omega\tau)$, a menos de um fator de escala E/k.

No caso em que τ e τ_σ são indistinguíveis a intensidade de relaxação é pequena, $\Delta << 1$, então:

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \qquad \text{(II.40)}$$

Quando utilizamos a representação de Arrhenius, dada por (II.39), o atrito interno pode ser escrito como:

$$Q^{-1} = Q_m^{-1} \operatorname{sech}\left[\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad \text{(II.41)}$$

onde: $Q_m^{-1} = \Delta/2$

Sabemos que o módulo torsional, Go, é proporcional a $J(\omega\tau)$, portanto podemos escrever a equação (II.18) como:

$$(2\pi)^2 f^2 = \frac{G_o}{I} = \frac{A}{I} J(\omega\tau) \qquad \text{(II.42)}$$

então,

$$f^2 = \frac{A}{4\pi^2 I} J(\omega\tau) \qquad \text{(II.43)}$$

$$f^2 = \frac{A}{4\pi^2 I}\left[(1 + i(Q^{-1}))\right]^{1/2} \qquad \text{(II.44)}$$

$$f^2 = C\left[J^* - \frac{J_N \Delta}{1 + (\omega\tau)^2}\right] \qquad \text{(II.45)}$$

na equação (II.45) C e A são constantes, assim usando a lei de Arrhenius (II.38), obtemos [14]:

$$\frac{f^2 - f_o^2}{f_o^2} = Q_m^{-1} \exp\left[\frac{E}{K}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right] \operatorname{sech}\left[\frac{E}{K}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad \text{(II.46)}$$

onde f_o é a frequência de vibração à temperatura ambiente.

II.2 - ESPECTRO DE RELAXAÇÃO:

Em muitos casos o modelo elementar de um único processo de relaxação é insuficiente para descrever o comportamento de um sólido anelástico. Por exemplo, o atrito interno pode ser composto por uma superposição de dois ou mais picos de Debye, ao invés de somente um único pico.

Para tratar este caso em termos da teoria anterior devemos introduzir uma composição de vários picos individuais chamado espectro de relaxação. Introduzimos um conjunto de intensidades de relaxação $\delta J^{(i)}$ e tempos de relaxação correspondentes $\tau_o^{(i)}$, os quais podem ser escritos como $\langle \delta J^{(i)}, \tau_o^{(i)} \rangle$. Este conjunto pode ser plotado como uma série de linhas espectrais localizadas sobre uma escala de $\ln\tau$ como é mostrado na figura 2.2.1.

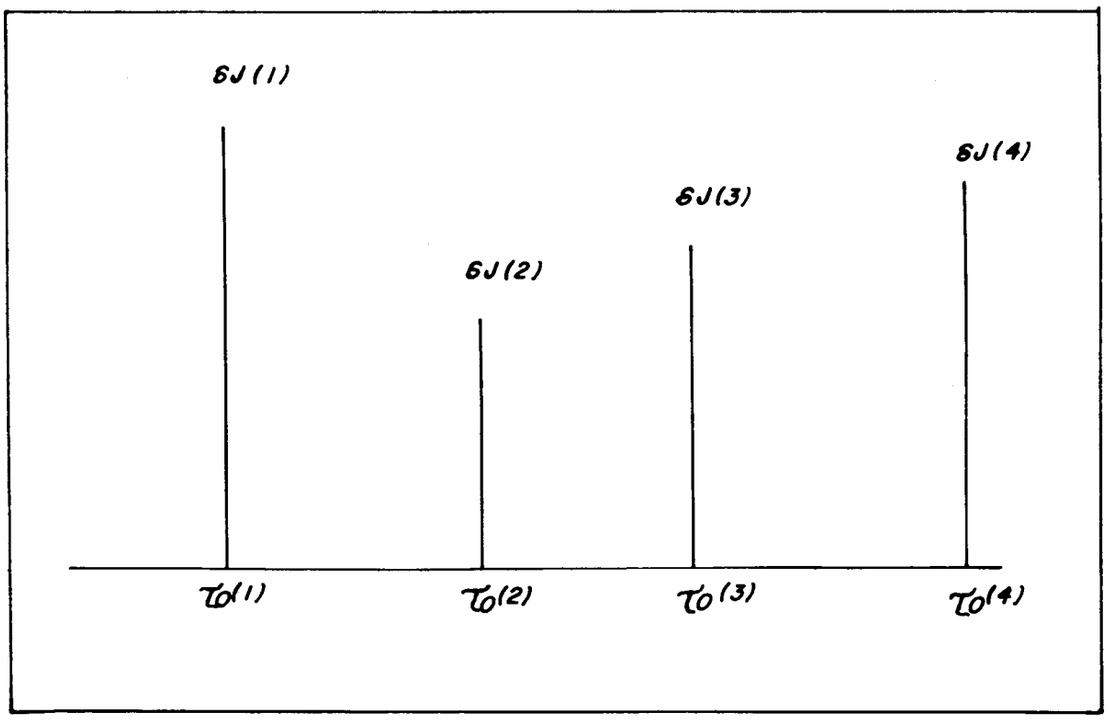

FIGURA 2.2.1 - Representação de um espectro de relaxação para um sólido anelástico.

As funções correspondentes $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ são então, somatórios sobre as expressões (II.34) e (II.35) para cada processo de relaxação:

$$J_1 = J_N + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta J^{(i)}}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \qquad \text{(II.47)}$$

$$J_2 = \sum_{i=1}^{n} \delta J^{(i)} \frac{\omega \tau^{(i)}}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \qquad \text{(II.48)}$$

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

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

$$Q^{-1} = \sum_{i=1}^{n} Q_{m_i}^{-1} \ \mathrm{sech}\left[\frac{E_i}{k}\left(\frac{1}{T_{m_i}} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad (II.49)$$

onde:

$$Q_{m_i}^{-1} = \Delta_i / 2$$

$$\Delta_i = \delta J^{(i)} / J_N \ll 1 \qquad (II.50)$$

II.3 - TEORIA DO DIPOLO ELÁSTICO:

As medidas de Atrito Interno podem ser usadas para se obter informações úteis sobre imperfeições em sólidos. Uma classe particular de imperfeições que são criadas em uma rede cristalina pela adição, remoção ou substituição de um átomo (ou às vezes mais), são chamados defeitos pontuais. Alguns tipo de defeitos pontuais são: átomos de solutos intersticiais, átomos de solutos substitucionais, vacâncias e intersticiais de mesma espécie; os dois primeiros são conhecidos como defeitos extrínsecos e os dois últimos como defeitos intrínsecos [1,2].

Muitos desses defeitos pontuais produzem o comportamento anelástico (do qual o atrito interno é uma manifestação), através de um processo conhecido como reorientação induzida por tensão, que envolve a mudança com o tempo, de uma configuração de equilíbrio de defeitos na ausência de tensão para um novo estado sob a influência de uma tensão aplicada. Quando a tensão é removida, a mudança é revertida e, com a passagem do tempo, o estado inicial de equilíbrio é restabelecido. No caso onde existe um atraso de fase entre a tensão e a deformação há uma perda de energia (que é o próprio atrito interno) [2].

Assim, a introdução de um defeito pontual em uma rede cristalina produz distorções locais, cujo efeito é o aparecimento de um abaixamento de simetria na rede. Estas distorções recebem o nome de "Dipolo Elástico".

A interação entre um defeito e uma tensão externa homogênea aplicada ao cristal é análoga a interação de um Dipolo Elétrico e um campo elétrico aplicado. A diferença existente é que o dipolo elétrico é caracterizado por um vetor ("momento dipolar") que determina sua interação com o campo elétrico aplicado, e um dipolo elástico é caracterizado por um tensor de 2ª ordem que determina sua interação com um "campo de tensão". A energia de interação é definida como a diferença entre o trabalho feito para criar o dipolo elétrico na presença e na ausência do campo elétrico. Para o caso elástico a energia de interação é dada por:

$$u = -\sum_{i,j=1}^{n} v_{ij}\,\sigma_{ij} \qquad \text{(II.51)}$$

onde:

σ_{ij} são os componentes da tensão externa aplicada

v_{ij} são as componentes da deformação produzida por uma concentração unitária de defeitos (todos na mesma direção).

Podemos caracterizar o dipolo elástico descrevendo a deformação sofrida pelo cristal quando defeitos são introduzidos. Para isto, é conveniente introduzirmos as quantidades adimensionais λ_{ij}[19] na equação (II.51), que representam as componentes da deformação por unidade de concentração de defeitos quando, a concentração é expressa como uma fração molar. Então:

$$\varepsilon^{d}_{ij} - \varepsilon^{o}_{ij} = \sum_{p=}^{n_d} \lambda^{(p)}_{ij}\, c_p \qquad \text{(II.52)}$$

onde:

ε^{d}_{ij}, ε^{o}_{ij} são as componentes do tensor deformação do cristal com e sem defeito ($i, j = 1,2,3$)

p é o índice denotando uma das possíveis orientações equivalentes do defeito.

C_p é a fração molar de defeitos na orientação p, sendo:

$$C_p \equiv \frac{N_p}{N_\mu} = v_o N_p \qquad \text{(II.53)}$$

onde:

N_p é o número de defeitos na orientação p.

N_μ é o número total de defeitos por volume.

v_o é o volume molecular

Como o defeito de nosso interesse pode ter n orientações equivalentes, podemos escrever :

$$\lambda_{ij}^{(p)} \equiv \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial C_p} \qquad \text{(II.54)}$$

O tensor λ_{ij} representa o tensor deformação, que é homogênea. Como não há rotação envolvida na deformação local, o tensor λ é simétrico ($\lambda_{ij}^{(p)} = \lambda_{ji}^{(p)}$) e pode ser descrito por um elipsóide de deformação com três eixos mutuamente perpendiculares, como mostrado na figura 2.3.1:

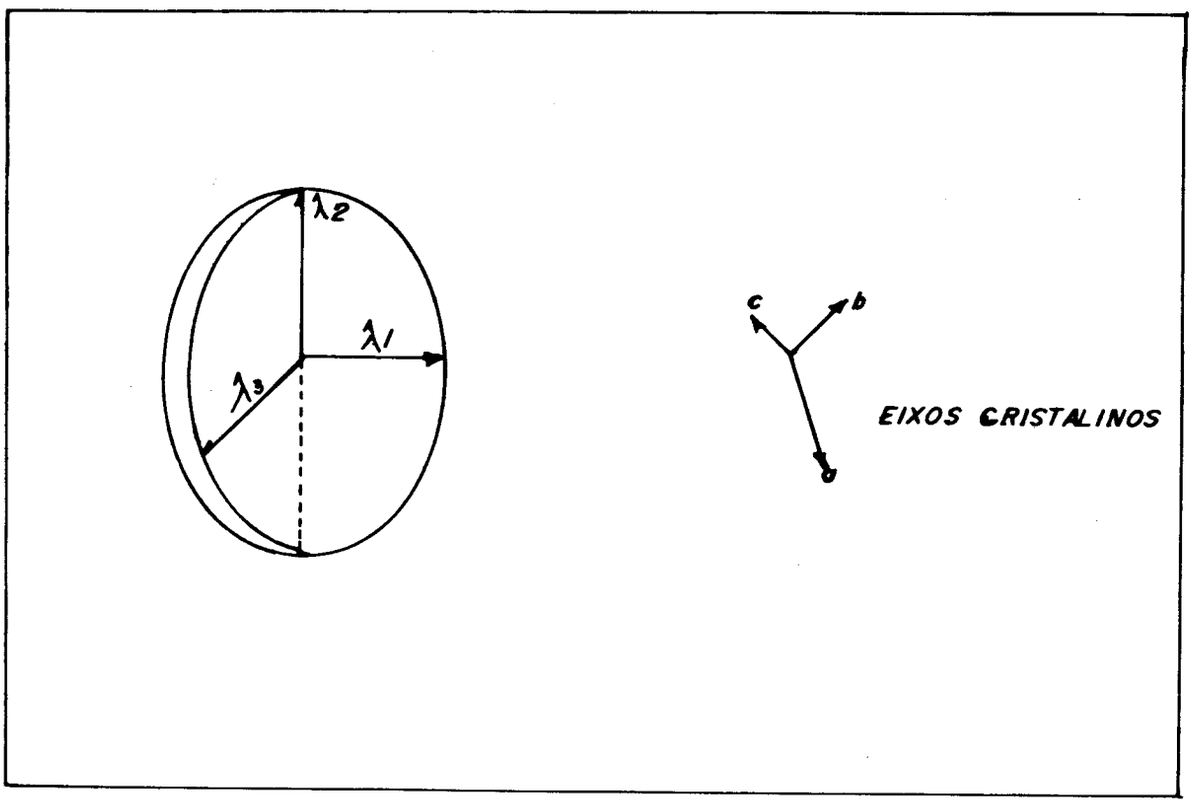

FIGURA 2.3.1- O elipsóide de deformação de um tensor λ para uma orientação particular do defeito no cristal.

Quando λ é expresso no sistema de coordenadas de seus eixos principais, pode-se diagonalizá-lo na forma:

$$\lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \qquad \text{(II.55)}$$

As quantidades λ_1, λ_2 e λ_3 são chamadas valores principais do tensor λ e são independentes da orientação p.

Podemos relacionar os componentes do tensor $\lambda_{ij}^{(p)}$ com seus valores principais através da relação[20]:

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \sum_{m=1}^{3} \alpha_{im}^{(p)} \alpha_{jm}^{(p)} \lambda_m \qquad \text{(II.56)}$$

onde:

m é o índice que varia sobre os três eixos principais

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

Admitindo que cada defeito possua n_d orientações cristalograficamente equivalentes dentro da rede cristalina e sendo n_t o número de tensores λ independentes, podemos fazer as seguintes relações: se $n_t = 3$, defeito cúbico, onde todos os valores são iguais e o elipsóide de deformação é uma esfera, e neste caso existe somente um coeficiente do tensor λ independente; $n_t = 4$, defeito tetragonal, hexagonal ou trigonal, e o tensor λ possui dois valores principais iguais, enquanto o terceiro eixo principal é direcionado ao longo do eixo de maior simetria do defeito. Neste caso, o tensor λ possui dois componentes independentes. Nos outros sistemas $n_t = 6$, 12, 24, os valores principais são independentes.

Como a simetria do tensor é igual ou menor que a simetria do defeito, temos $n_t \leq n_d$. Assim, se $n_t = 1$, o campo de tensão age da mesma forma sobre todos os defeitos, se $n_t > 1$, um campo de tensão arbitrário irá interagir diferentemente com defeitos possuindo diferentes tensores λ, tal que um é energeticamente favorável em relação aos outros, o que dará origem a uma redistribuição de defeitos. Portanto, o critério para a ocorrência de anelasticidade devido aos defeitos pontuais, será simplesmente $n_t > 1$; ou seja relaxações anelásticas podem ser produzidas somente por um defeito cuja simetria seja mais baixa do que a do cristal.

Em todas as situações, a concentração molar total de defeitos, C_o, deve ser mantida constante:

$$\sum_{p=1}^{n_t} C_p = C_o = \text{constante} \qquad \text{(II.57)}$$

Como todas as orientações do dipolo são cristalograficamente independentes, teremos que, na ausência de tensão aplicada, a concentração molar média de defeitos na orientação p será dada por :

$$C_p = \frac{C_o}{n_t} \quad \text{para todo p} \qquad \text{(II.58)}$$

Se considerarmos o caso onde aplicamos uma tensão uniaxial homogênea ao longo de um dos eixos principais [16,17,19], podemos escrever:

$$\varepsilon = J_N \sigma + \sum_{p=1}^{n_t} \lambda^{(p)} [C_p - (C_o/n_t)] \qquad \text{(II.59)}$$

onde:

J_N é a flexibilidade não relaxada.

O primeiro termo na equação acima representa a deformação elástica, enquanto o segundo termo (somatória) representa a deformação anelástica. Esta equação nos mostra que a deformação depende da tensão e do estado momentâneo de ordem da amostra, podendo ainda ser incluída a dependência com a temperatura.

Assim, introduzindo o conceito de dipolo elástico e utilizando um tratamento termodinâmico adequado, utilizando-se a função de Gibbs por unidade de volume, obtemos [21,22]:

$$dg = -\varepsilon\, d\sigma - SdT - \sum_p A_p dC_p \qquad \text{(II.60)}$$

onde: S é a entropia por unidade de volume

$A_p = -\dfrac{\partial g}{\partial C_p}$ são as quantidades conhecidas como afinidades.

Os valores de equilíbrio da concentração molar de defeitos, C_p, para uma dada tensão e temperatura são obtidos empregando-se a estatística de Maxwell Boltzmann [23]. Tem-se então que:

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

$$J - J_N = \delta J = \frac{C_c\, v_o}{n_t\, kT} \left\{ \sum_{p=1}^{n_t} (\lambda^{(p)})^2 - \frac{1}{n_t} \left(\sum_{p=1}^{n_t} \lambda^{(p)} \right)^2 \right\} \quad (II.61)$$

Nesta equação pode ser visto que δJ é proporcional à concentração molar de defeitos, C_o.

Para o caso de nosso interesse, o resultado obtido deve ser aplicado para um cristal de simetria cúbica, contendo defeitos com simetria tetragonal, pois tanto oxigênio como nitrogênio presentes no metal com simetria cúbica, constituem esse tipo de defeito. Para esse caso $n_t = 3$ e considerando uma tensão uniaxial aplicada ao longo da direção [100] obtemos:

$$\delta J_{\langle 100 \rangle} = \frac{C_o\, v_o}{3\, kT} \sum_{p=1}^{3} \left[\lambda^{(p)}\right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{p=1}^{3} \lambda^{(p)} \right]^2 \quad (II.62)$$

então,

$$\delta J_{\langle 100 \rangle} = \frac{2}{9} \frac{C_o\, v_o}{k\, T} (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \quad (II.63)$$

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

O exemplo mais estudado de um dipolo <100> tetragonalmente simétrico é o defeito que dá origem ao efeito Snoek, isto é, o soluto intersticial numa rede b.c.c. ocupando sítios octaedrais do tipo (1/2,0,0) e (1/2,1/2,0). Esse efeito é bem conhecido tendo sido estudado para C, N e O em um grande número de metais b.c.c. (Fe, Ta, Nb, etc...).

Pode ser verificado que nos casos de defeito trigonal ($n_t = 4$), defeito ortorrômbico ($n_t = 6$), etc, [19], δJ é proporcional à concentração total de defeitos C_o e varia inversamente com o termo kT e com o quadrado da diferença entre os valores principais do tensor λ. Então, δJ pode ser colocado na forma:

$$\delta J = \beta \frac{C_o \; v_o}{k \; T} (\delta\lambda)^2 \qquad \text{(II.64)}$$

onde: β é um fator numérico.

$\delta\lambda$ é a diferença entre valores principais do tensor λ.

-III- MEDIDAS DE ATRITO INTERNO E FREQUÊNCIA EM AMOSTRAS DE NIÓBIO E TÂNTALO

III.1- INTRODUÇÃO:

Este trabalho iniciou-se com a construção de um pêndulo de torção [24,11] e sua implantação no laboratório de Propriedades Físicas de Metais e Ligas, na UNESP - campus de Bauru (ver apêndice). Após esta fase, foram realizadas medidas de atrito interno e frequência de oscilação em função da temperatura em amostras policristalinas de nióbio e monocristalinas de nióbio e tântalo, utilizando-se o pêndulo de torção construído. Neste capítulo essas medidas são descritas detalhadamente.

III.2- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS:

As amostras utilizadas foram policristais de nióbio produzidas através de fusão por feixe de elétrons, no Centro de Materiais Refratários da Fundação de Tecnologia Industrial de Lorena (SP), e monocristais de nióbio e tântalo, produzidas pela RICE UNIVERSITY OF HOUSTON, TEXAS (USA).

Essas amostras, após saírem da fusão foram usinadas até ficarem com cerca de 100 mm de comprimento e 1,5 mm de diâmetro. A fim de serem submetidas a medidas de atrito interno e frequência em funçao da temperatura foi realizada uma decapagem química na amostra policristalina, usando uma soluçao de ácidos nítrico e fluorídrico e água, na proporção 2:2:1, para que atingisse um diâmetro final de aproximadamente 1,2 mm. As amostras monocristalinas foram medidas com diâmetro de aproximadamente 1,3 mm. O comprimento útil de todas as amostras medidas foi de 45 mm.

A amostra policristalina de Nb foi submetida a um tratamento térmico no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, ficando por 10 horas a uma temperatura de 1173K em vácuo da ordem de $5x10^{-4}$Torr, pois se apresentava altamente deformada devido ao seu próprio processo de produção.

III.3 - MEDIDAS DE ATRITO INTERNO E FREQUÊNCIA:

As medidas de atrito interno e frequência foram realizadas utilizando-se um pêndulo de torção invertido tipo Kê, na faixa de temperatura compreendida entre 300 e 700K. A figura 3.3.1 esquematiza o Pêndulo de Torção construído para a realização deste trabalho.

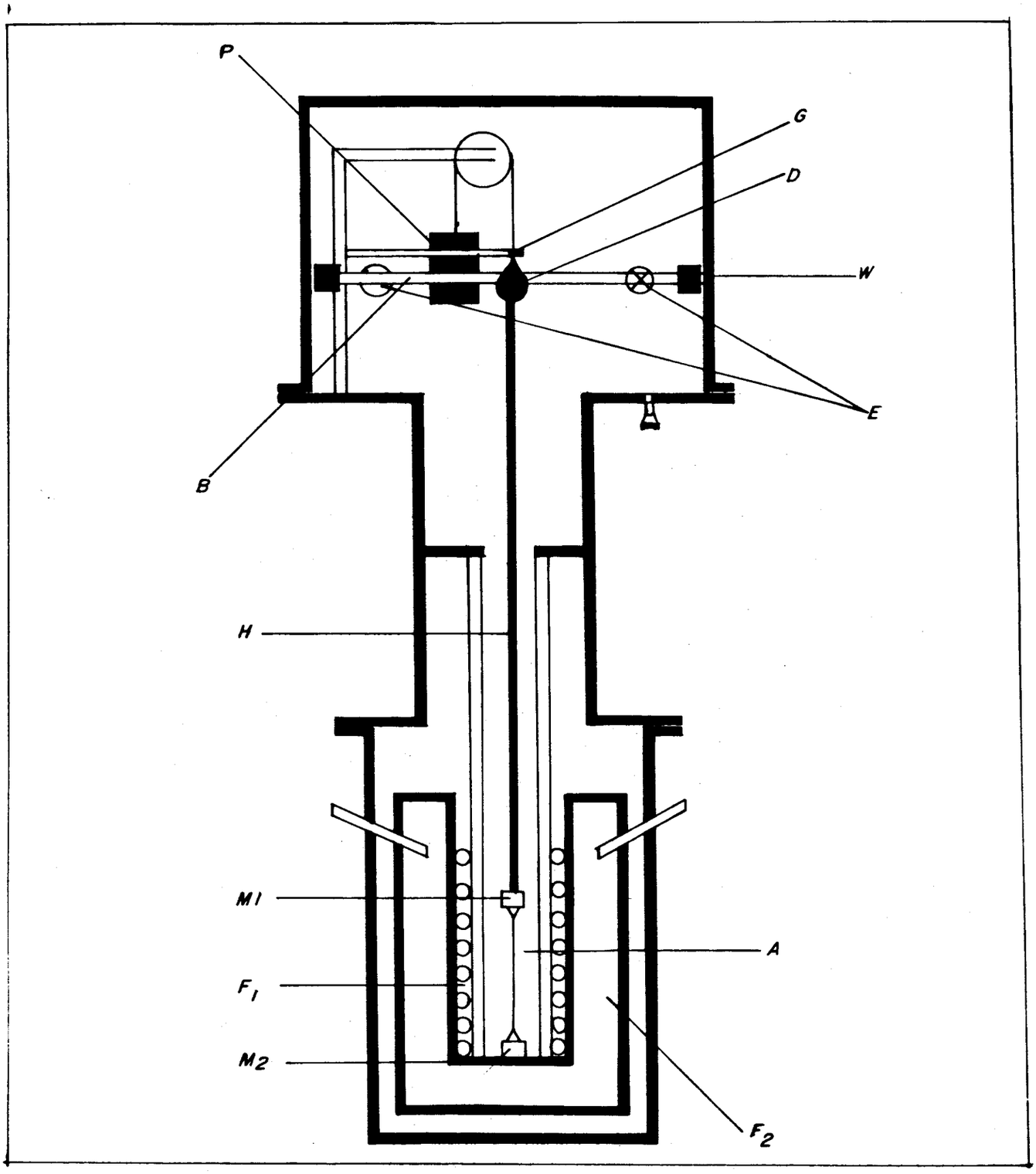

FIGURA 3.3.1 - pêndulo de torção utilizado nas medidas de atrito interno e frequência.

A amostra (A) é colocada na parte inferior do pêndulo presa por dois mandris (M_1 e M_2) um fixo ao corpo do pêndulo e outro ligado a haste central (H). Na parte superior do pêndulo, presa a haste central, existe uma barra de inércia (B) que é tirada de sua posição de equilíbrio através de dois eletroimãs (E) acionados por uma fonte DC de 11V e cerca de 1A de corrente. Os eletroimãs foram construídos enrolando-se cerca de 200 espiras de fio de cobre AWG 23 num carretel de ferro doce.

A outra extremidade da haste é ligada a um contrapeso (P) através de um fio de nylon inextensível, para manter a haste e a amostra sempre esticadas porém não tensionadas. Para minimizar o movimento lateral do pêndulo foi colocada uma guia (G) de teflon. Para regular a frequência de oscilação do pêndulo existem duas massas (W) encaixadas na barra de inércia. A figura 3.3.2 esquematiza o sistema de acionamento.

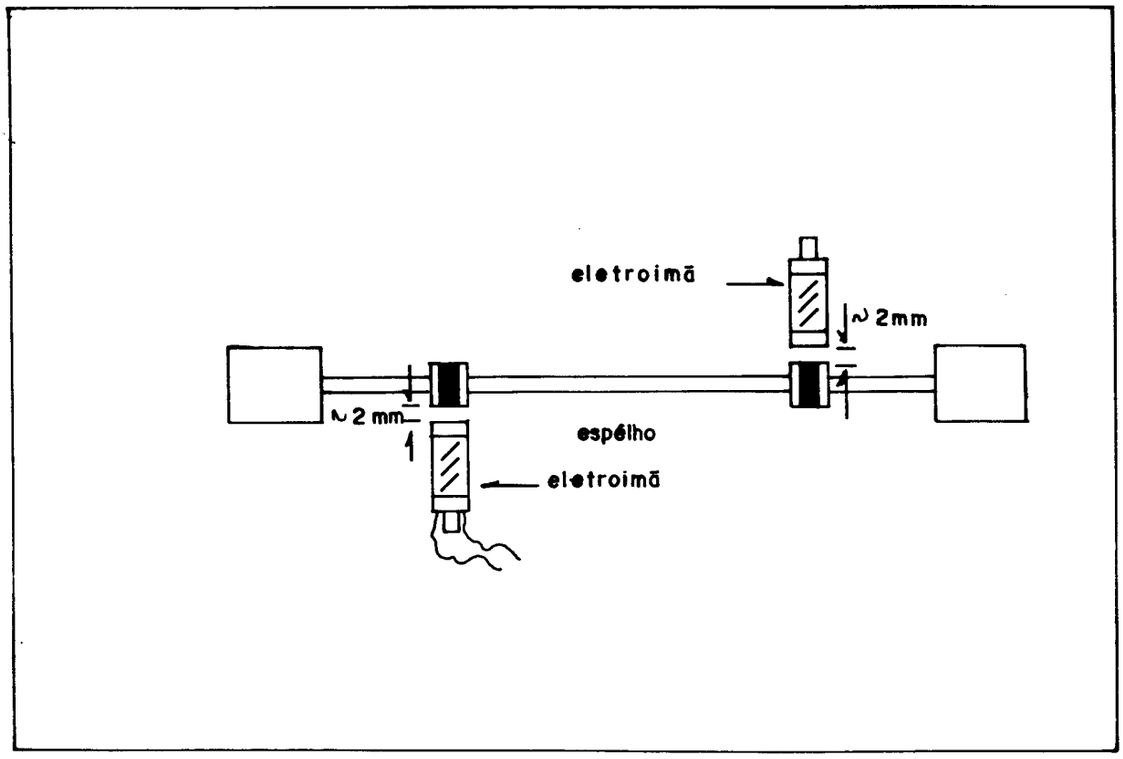

FIGURA 3.3.2 - esquema do sistema de acionamento.

Na haste existe um espelho (D), onde é refletido o feixe de luz de um "laser" He-Ne, para um anteparo o qual possui dois fototransistores separados por uma distância de 4 cm, conforme esquematizado na figura 3.3.3.

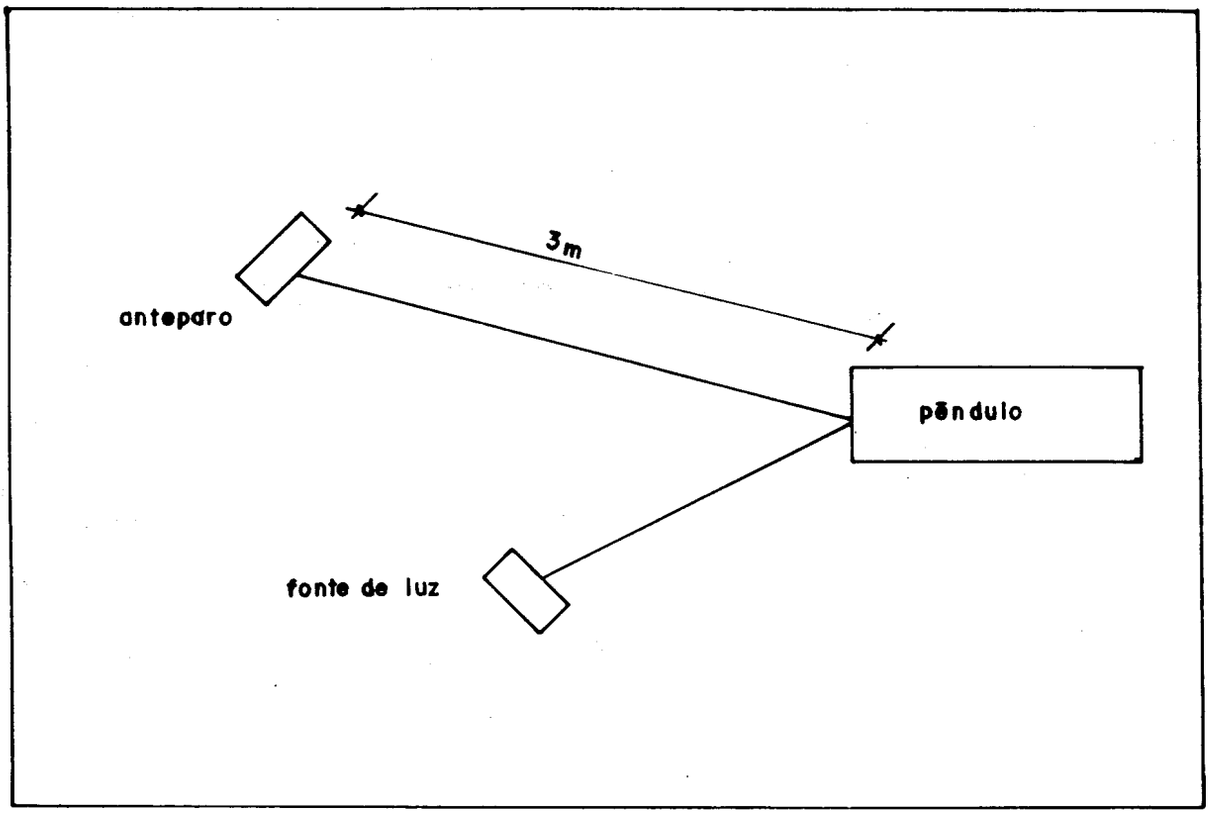

FIGURA 3.3.3 - Esquema do sistema de detecção

O pêndulo é envolvido por uma campânula, na parte superior, que possui uma janela para permitir a passagem do feixe de luz. A parte inferior do pêndulo é envolvida por uma "camisa" para que se faça vácuo, possibilitando que as medidas sejam realizadas sem que ocorra oxidação da amostra quando elevamos a temperatura, e ainda, para que a resistência do ar não provoque arraste durante a medida. O sistema de vácuo utilizado é composto de uma bomba mecânica e uma bomba difusora.

A temperatura da amostra é medida através de um termopar de cobre-constantan colocado na parte central da amostra . Para variar a temperatura da amostra foi construído um forno constituído de um enrolamento de fio de kantal com 1,5 mm de diâmetro sobre um tubo de cerâmica refratária. Este forno é alimentado por uma tensão alternada 110V com a corrente elétrica, sendo controlada manualmente por um transformador de tensão regulável ("variak" de potência). O sistema de aquecimento é mostrado no esquema da figura 3.3.4.

Para verificar um possível gradiente de temperatura na amostra, foi feito um mapeamento, colocando-se três termopares dispostos um em cada extremidade e um no centro da amostra, levantando-se as curvas para a taxa de aquecimento do forno construído, como mostram as curvas da figura 3.3.5.

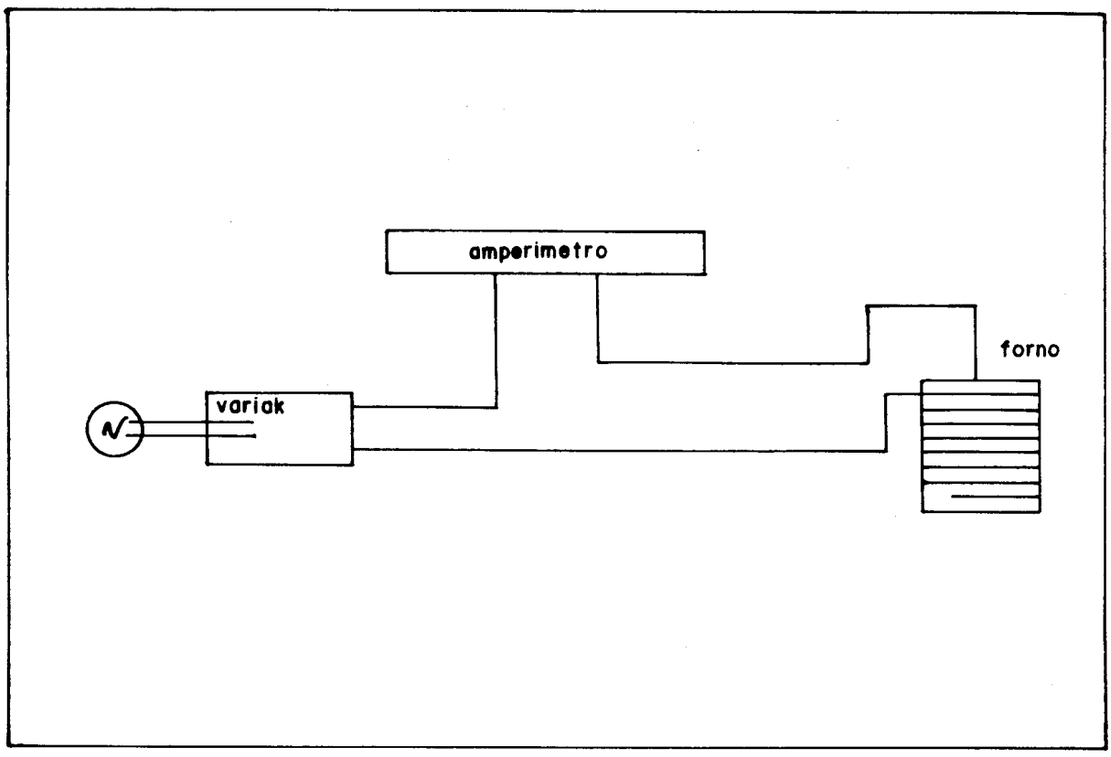

FIGURA 3.3.4 - Diagrama do sistema de aquecimento

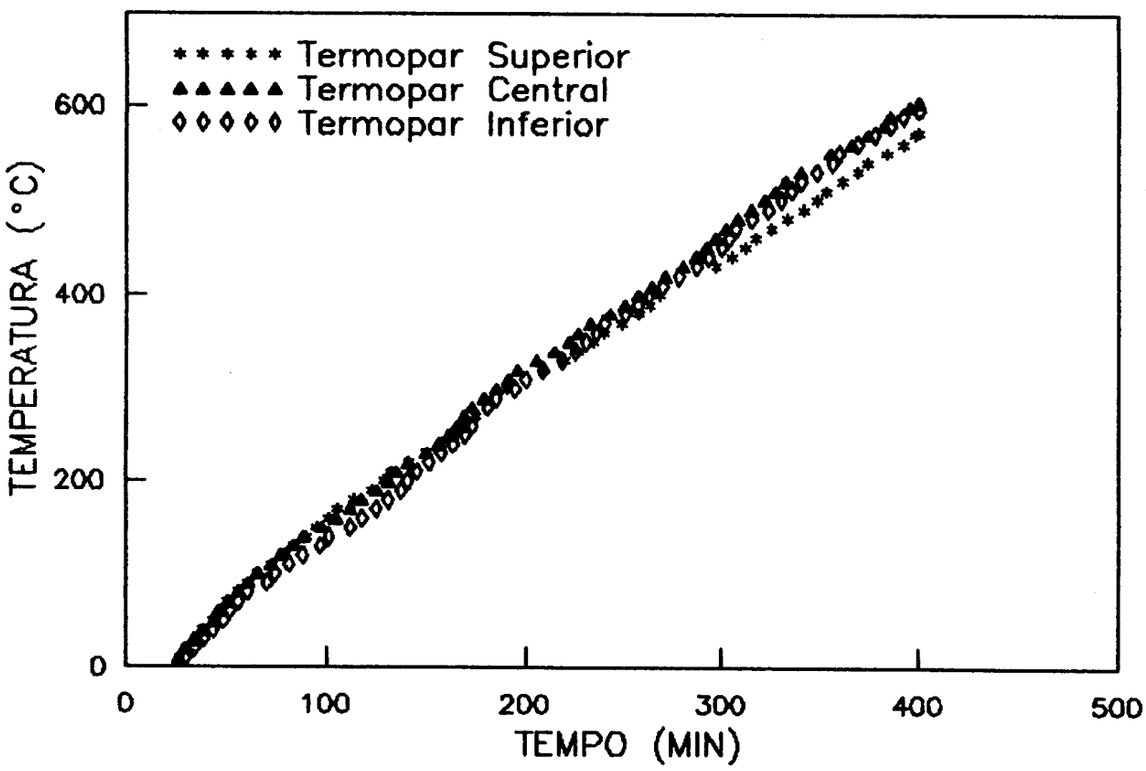

FIGURA 3.3.5 - Variação da temperatura entre regiões da amostra.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - USP SÃO CARLOS

Notamos que até por volta de 400 K não foi observado gradiente de temperatura significativo na amostra, e a partir deste valor observamos o surgimento de um gradiente de temperatura entre os extremos da amostra, culminando com o valor final de 5 K na temperatura de 600 K. Durante as medidas de atrito interno e frequência foi utilizado apenas um termopar na região central da amostra e admitimos que o gradiente de temperatura de 5 K seja o nosso erro experimental nas medidas de temperatura que, conforme veremos no capítulo seguinte, pode ser considerado bastante pequeno. A deformação máxima nas amostras foi calculada através da equação $\varepsilon = (r/l).\Phi$ [41], onde r é o raio da amostra, l é o comprimento útil da amostra e Φ é o ângulo, em radianos, para amplitude máxima (40cm).

III.3.1 -AQUISIÇÃO DE DADOS

Inicialmente o feixe de luz refletido no anteparo, encontra-se na posição de equilíbrio entre os dois fototransistores. Quando a barra de inércia é tirada da posição de equilíbrio e solta em vibrações livres, o feixe passa pelos dois fototransistores, e o tempo necessário para isto ocorrer é medido através de uma interface que recebe o sinal captado pelos fototransistores e envia para um microcomputador que trabalha os dados utilizando programas chamados Pulso, Decremento e Microsec. A figura 3.3.6 mostra um diagrama do sistema de aquisição de dados.

O programa Pulso gerencia a coleta de dados experimentais, isto é, os tempos que serão depois trabalhados para se obter os valores de velocidade e período. Como o movimento do pêndulo é harmônico amortecido, podemos considerar as equações (II.20) e (II.22), para duas oscilações separadas por N períodos. Medindo o tempo para o feixe ir de um fototransistor a outro podemos calcular a velocidade média do feixe , em torno da posição de equilíbrio, pois conhecemos a distância entre os dois fototransistores. Experimentalmente a amplitude inicial de oscilação do feixe refletido no plano que contém os dois fototransistores é cerca de dez vezes maior que a distância entre eles e podemos então, dentro de boa aproximação considerar a velocidade média e a velocidade instântanea do feixe iguais [25]. Em x = 0, temos $v = \dot{x}$ e as equações (II.20) e (II.22) podem ser escritas

como: $v_1 = A_1(t_1)i\omega_0 \exp(i\omega_0 t)$ e $v_2 = A_2(t_2)i\omega_0 \exp(i\omega_0 t)$ e teremos que a velocidade instantânea está relacionada com a amplitude de oscilação através da frequência de oscilação do pêndulo.

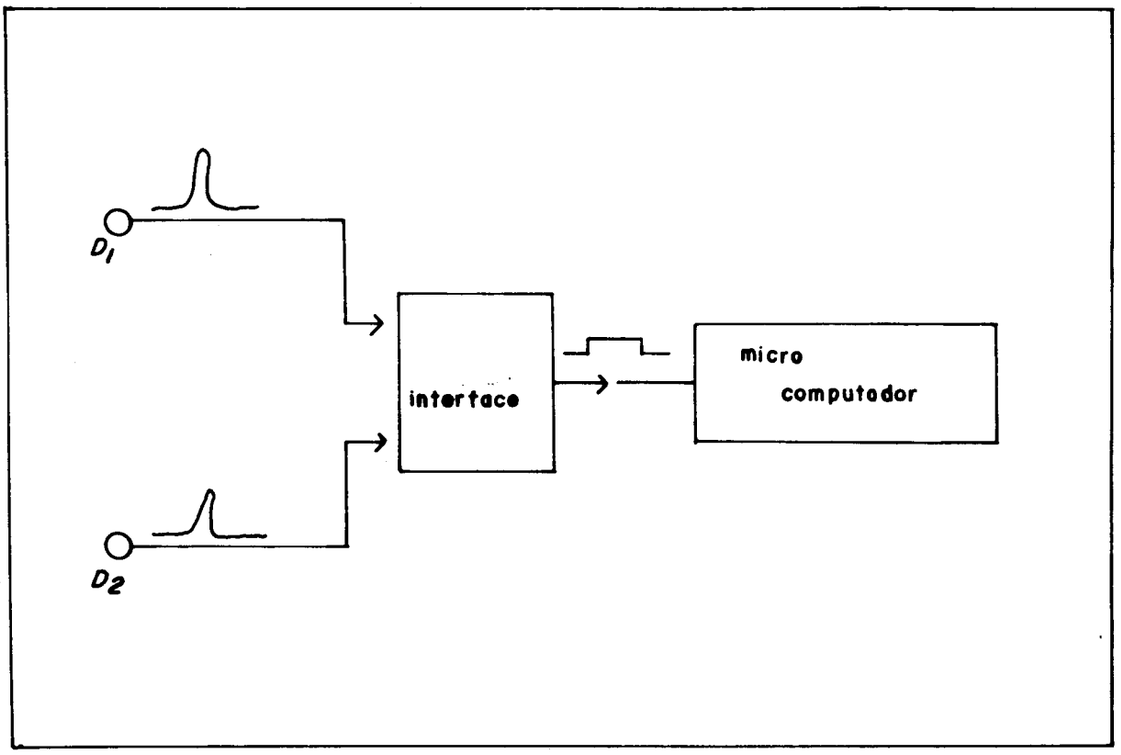

FIGURA 3.3.6 - Sistema de aquisição de dados.

Assim, medidas sucessivas das razões entre as velocidades instântaneas máximas nos permitem calcular o decremento logarítimico entre as oscilações separadas por um número de períodos previamente determinados e, consequentemente, o atrito interno, substituindo as amplitudes na equação (II.26) pelas respectivas velocidades médias, medidas a cada grau de temperatura, utilizando-se o programa DECREMENTO. As medidas de período podem ser obtidas determinando-se o tempo que o feixe leva para ir de um fototransistor a outro, e passar novamente no mesmo sentido neste fototransistor, então calculamos a frequência de oscilação, utilizando o programa MICROSEC.

-IV- RESULTADOS E ANALISES

IV.1 - INTRODUÇÃO:

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos para as medidas de atrito interno e frequência de oscilação em função da temperatura para amostras de nióbio policristalino, nióbio monocristalino e tântalo monocristalino, utilizando o pêndulo de torção. Os resultados das medidas de atrito interno foram analisados através de dois métodos: subtrações sucessivas e tempo de relaxação, e os resultados das medidas de frequência foram analisados através de um método inédito proposto neste trabalho, que relaciona o quadrado da frequência com o inverso da temperatura.

IV.2 - ATRITO INTERNO:

A figura 2.2.1. mostra o espectro de atrito interno como função da temperatura para a amostra de nióbio policristalino, obtido a partir de medidas realizadas utilizando-se a técnica do pêndulo de torção descrita no capítulo anterior, operando com frequência em torno de 0.8 Hz. Essa amostra foi medida da forma como foi recebida da FAENQUIL (CEMAR) - Lorena - SP, fazendo-se apenas um ataque químico com ácidos nitrico,fluorídrico e água, numa proporção de 2:2:1, para chegar às dimensões finais de 1.2 mm de diâmetro e 4.5 cm de comprimento útil, e sem ser submetida a nenhum tratamento térmico.

Podemos observar através dessa figura a existência de um "background" característico do espectro de relaxação mecânica.O espectro dessa medida apresenta um aumento acentuado de atrito interno na região acima de 600 K, característico de uma amostra altamente deformada [26]. A estrutura de relaxação maior que aparece em torno de 420 K é característica da interação de átomos de oxigênio, presentes na matriz oriundos da fusão, com átomos de nióbio e a outra estrutura de relaxação , em torno de 560 K, é característica da interação de átomos de nitrogênio presentes na matriz com átomos de nióbio.

Essa medida foi realizada num intervalo de temperatura entre 290 K e 700 K, tomando-se um ponto a cada grau de variação na temperatura com taxa de aquecimento em torno de 1 K/min, numa pressão da ordem de 10^{-4} Torr. A deformação máxima sofrida pela amostra foi de aproximadamente 1.33×10^{-9}.

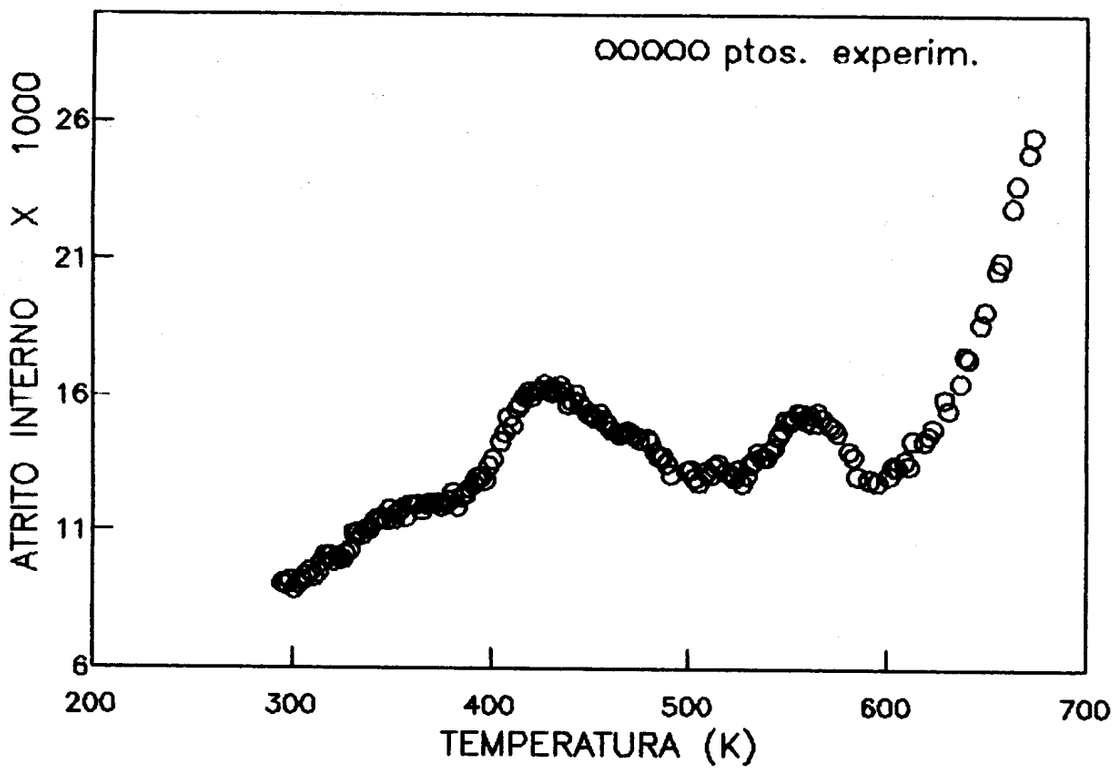

Figura. 4.2.1 - Atrito Interno como função da temperatura para a amostra de nióbio policristalino, sem tratamento térmico. medida com frequência em torno de 0.8 Hz.

A fim de aliviar as tensões internas da amostra, esta foi submetida a um tratamento térmico, permanecendo por 10 horas à uma temperatura de 1173 K, sob uma pressão de 5 x 10^{-4} Torr aproximadamente. Nas medidas realizadas após o tratamento térmico podemos observar uma diminuição no "background" dessa amostra, que interpretamos como uma redução nas tensões entre grãos do policristal, possibilitando uma redução no atrito interno intrínseco da amostra. Esta amostra foi medida nas mesmas condições anteriores, porém com valores diferentes de frequência . Na figura 4.2.2 apresentamos as medidas de atrito interno da amostra de nióbio policristalino, obtidas com frequências de oscilação em torno de 0.9,

1.6, 1.7 e 2.1 Hz, após ser submetida ao tratamento térmico. Podemos ainda observar, nesta figura, a existência dos mesmos processos de relaxação citados anteriormente, Nb-O e Nb-N. O "background" existente para cada uma dessas medidas é descrito por uma equação exponencial, do tipo A + B exp(E' / kT) [7]. Na obtenção do atrito interno foi utilizado o método descrito no capítulo anterior, na seção de aquisição de dados.

As medidas de atrito interno foram realizadas mantendo-se constante a frequência de oscilação do sistema e variando-se a sua temperatura. Então, o atrito interno é dado pela equação (II.41).

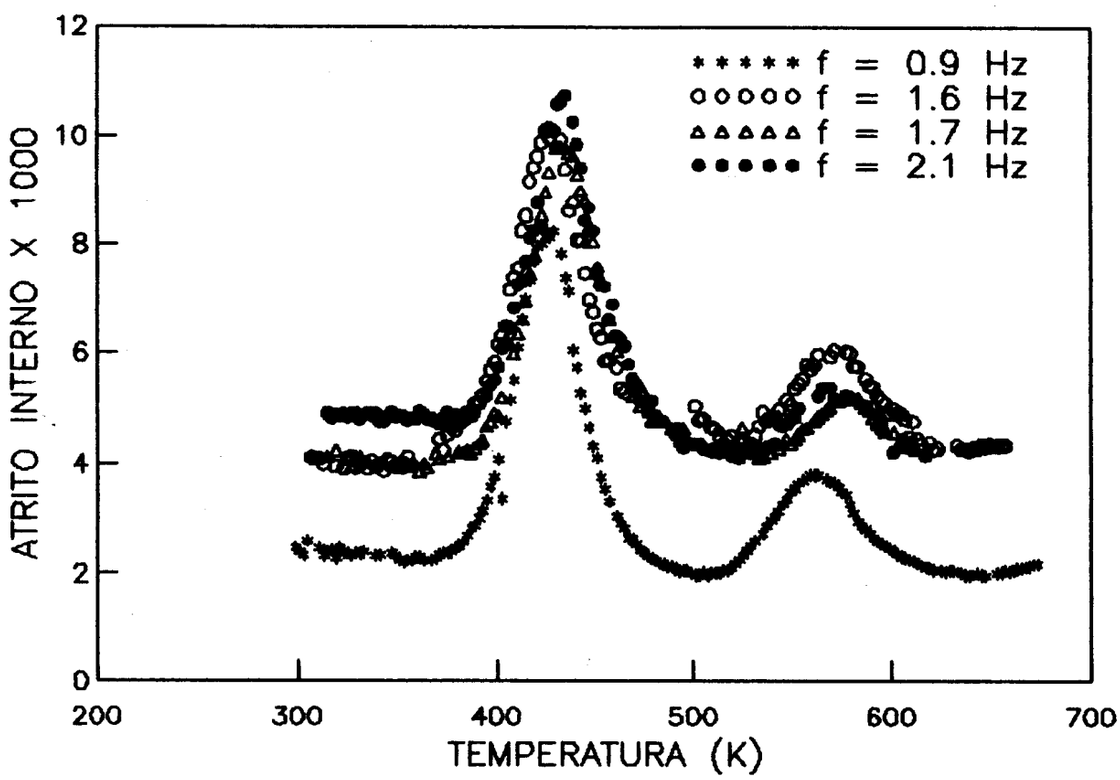

FIGURA 4.2.2 - Espectros de relaxação anelástica para a amostra de nióbio policristalino, medida com 0.9, 1.6, 1.7 e 2.1 Hz, após o tratamento térmico.

Podemos observar, através da figura 4.2.2, que há um deslocamento das estruturas de relaxação para a região de alta temperatura com o aumento da frequência, o que é característica de um processo de relaxação termicamente ativado.

A decomposição do espectro de atrito interno foi feita através do método numérico das subtrações sucessivas (ver apêndice B), onde assumimos que o processo de relaxação obtido associado com uma única estrutura de relaxação, é composto por um único pico de Debye. Assim, após extrairmos o "background" das medidas mostradas na figura 4.2.2, e usando uma análise de regressão através de mínimos quadrados, um pico de Debye é ajustado para a estrutura de relaxação. Este procedimento é realizado através de um programa de computador que calcula os parâmetros de relaxação finais a partir dos três parâmetros iniciais fornecidos: atrito interno máximo, Q_m^{-1}, energia de ativação E, e temperatura do pico, T_m.

As figuras 4.2.3 à 4.2.6 mostram os espectros de relaxação anelástica para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.015 %at de nitrogênio e 0.13 %at de oxigênio, já decompostos em seus picos de Debye constituintes. A concentração de oxigênio foi estimada através da relação apresentada por MOLINAS et al [27] e a de nitrogênio a partir de AHMAD e SZKOPIAK [7].

Podemos observar que a estrutura de relaxação para estas medidas é composta por um único pico de Debye, para cada processo de relaxação. O primeiro pico mostrado nestas figuras, em torno de 1.7 K^{-1}, é característico da reorientação induzida por tensão de um átomo de nitrogênio localizado em posições octaedrais, em torno de um átomo de nióbio da matriz. O outro pico apresentado em torno de 2.35 K^{-1} é característico da reorientação induzida por tensão de um átomo de oxigênio localizado em posições octaedrais em torno de um átomo de nióbio da matriz metálica. Estes picos, para cada medida, não apresentam grandes variações na sua altura, isto é o atrito interno máximo, o que demonstra que a amostra não está sofrendo alterações na concentração de nitrogênio e oxigênio, respectivamente, durante as medidas.

Os parâmetros de relaxação do processo Nb-O obtidos para a amostra de nióbio policristalino são mostrados na tabela IV.1, e os parâmetros de relaxação do processo Nb-N, obtidos também para esta amostra, são mostrados na tabela IV.2.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

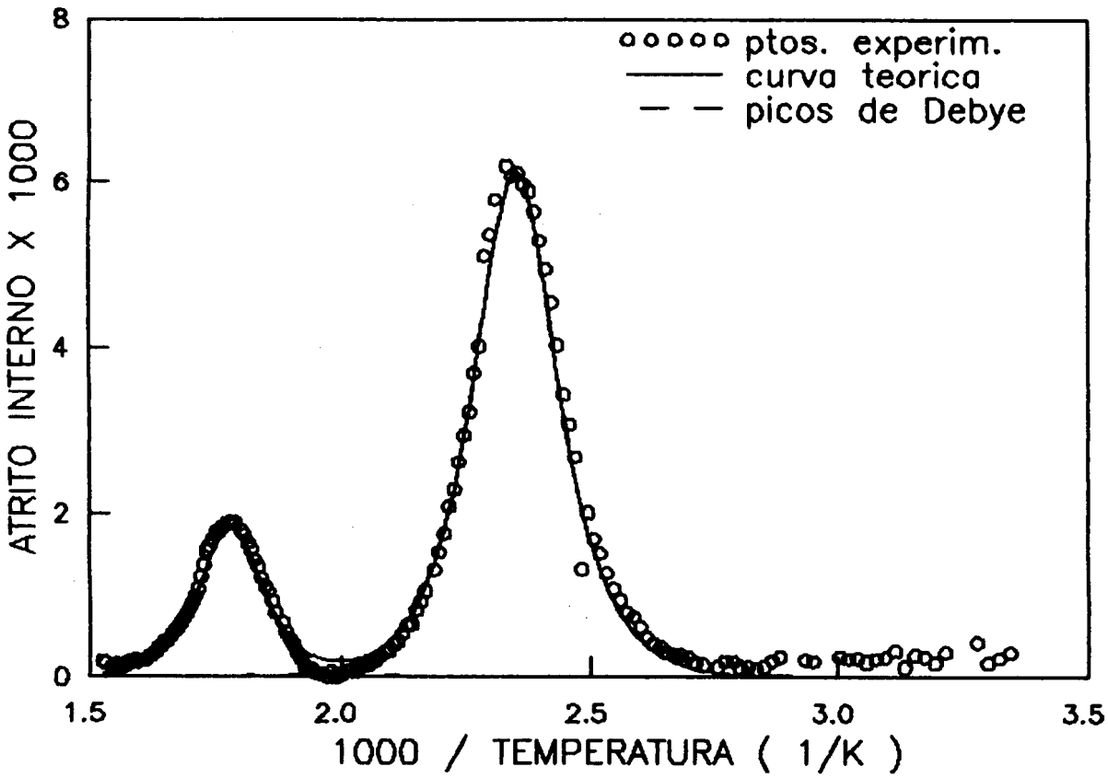

Figura 4.2.3 - Decomposição em picos de Debye para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 0.9 Hz.

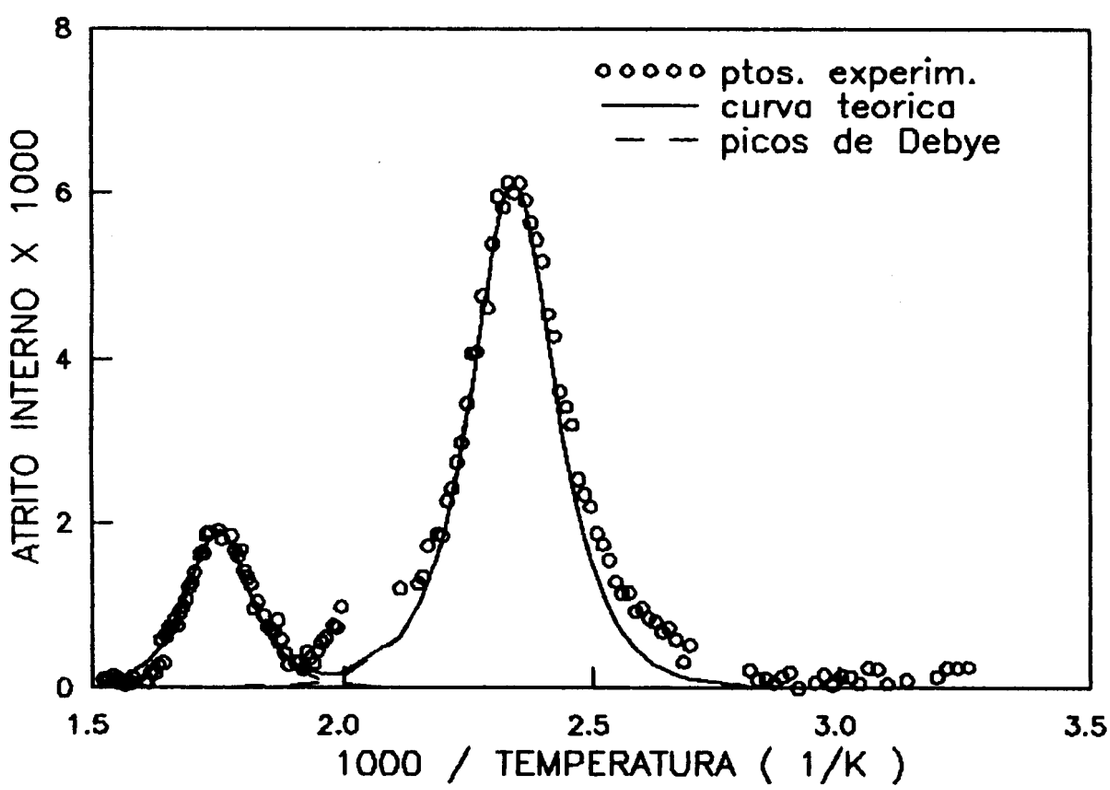

Figura 4.2.4 - Decomposição em picos de Debye para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.6 Hz.

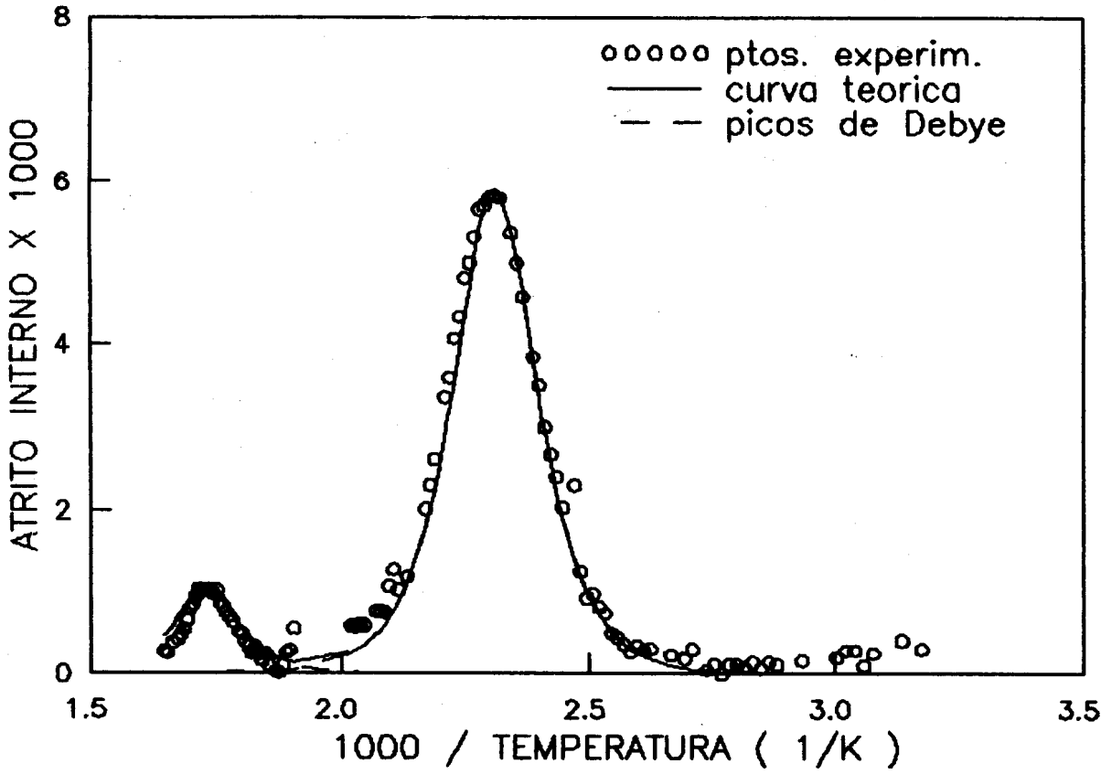

Figura 4.2.5 - Decomposição em picos de Debye para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.7 Hz.

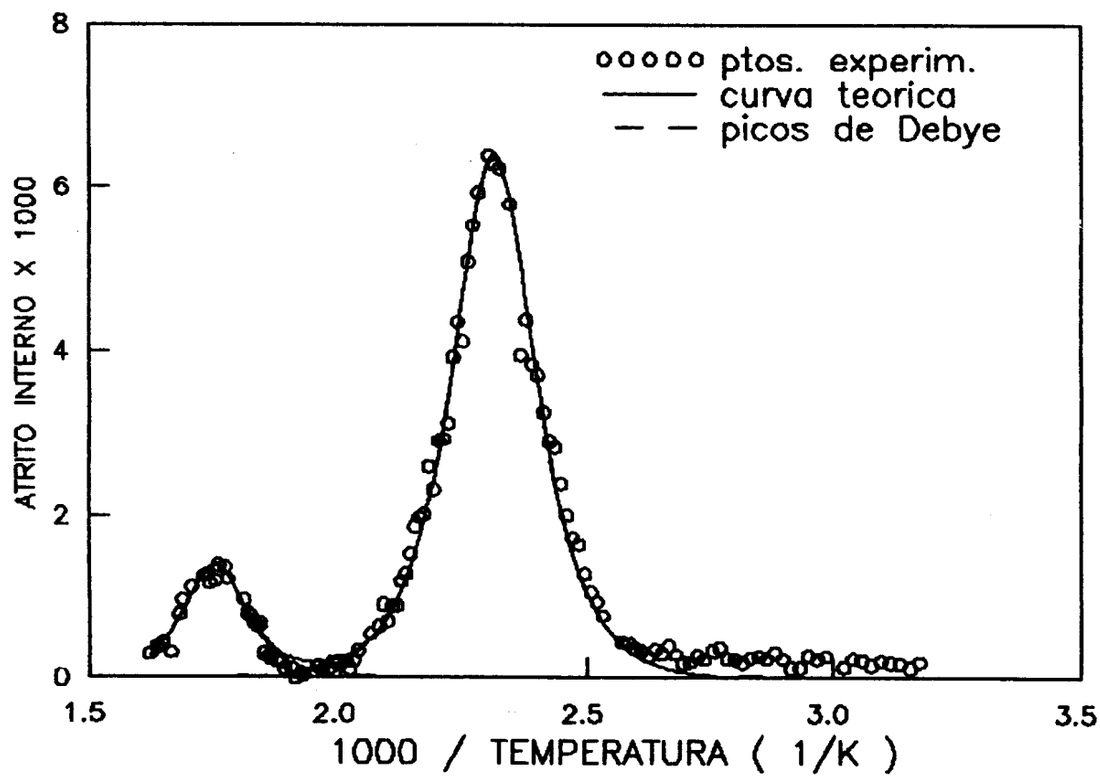

Figura 4.2.6 - Decomposição em picos de Debye para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 2.1 Hz.

Podemos observar que os parâmetros de relaxação obtidos pelo método das subtrações sucessivas estão em excelente acordo com os encontrados na literatura, os quais apresentamos também na tabela IV.1. Comparando com WELLER et al [35], que apresenta os resultados mais recentes, a discordância para a energia de ativação é menor de 2% para o processo Nb-O e 3.2% para o processo Nb-N, de acordo com WELLER et al [31]. Os erros experimentais nas medidas de atrito interno e frequência de oscilação em função da temperatura foram considerados da seguinte forma: $\Delta T_p = 5$ K, $\Delta Q_m^{-1} / Q_m^{-1} = 10^{-2}$ e $\Delta f_m / f_m = 10^{-3}$. Entretanto, apresentamos os desvios percentuais apenas em termos de valores absolutos.

Na tabela IV.1 também são apresentados os tempos de relaxação calculados através dos parâmetros de relaxação obtidos pelo método das subtrações sucessivas, utilizando a equação (II.39) com a condição de que no pico $\omega\tau = 1$ e então $\tau_o = \omega^{-1} \exp(-E / kT_p)$. Observamos que os valores para o tempo de relaxação obtidos através deste método são da ordem de 10^{-15}s.

Os parâmetros de relaxação mostrados na tabela IV.1, com frequências em torno de 1.0, 1.9 e 3.5 Hz, são referentes à amostra de nióbio monocristalino, que abordaremos a seguir.

TABELA IV.1 - Parâmetros de relaxação do processo Nb-O, obtidos para a amostra de nióbio.

F(Hz)	T(K)	E(eV)	τ_o($\times 10^{-15}$s)	REFERÊNCIA
0.9	426	1.15	4.26	
1.0	426	1.15	3.67	
1.6	427	1.14	3.35	
1.7	433	1.14	4.90	
1.9	437	1.16	3.44	
2.1	433	1.14	4.05	
3.5	443	1.15	1.83	
1.0	429	1.17		[28]
1.0	430	1.15	27.78	[7]
1.0	429	1.16		[2]
1.0	425	1.15	7.60	[13]
1.0	423	1.15		[29]
		1.22	2.80	[30]
1.0	422	1.15	2.65	[31]
1.33	424	1.14	4.00	[32]
2.4	440	1.15	3.00	[33]
1.0	427	1.17		[34]
1.0	421.2	1.14	2.89	[35]

TABELA IV.2 - Parâmetros de relaxação do processo Nb-N, obtidos para a amostra de nióbio policristalino

TABELA IV.2 - Parâmetros de relaxação do processo Nb-N, obtidos para a amostra de nióbio policristalino

F(Hz)	T(K)	E(eV)	τ_0(x10^{-15}s)	REFERÊNCIA
0.9	562	1.52	4.01	
1.6	571	1.52	3.70	
1.7	578	1.52	5.08	
2.1	571	1.52	2.87	
1.0	562	1.52		[7]
1.0	560	1.51		[2]
1.0	567	1.58	0.03	[13]
1.0	562	1.57	1.22	[31]

A figura 4.2.7 mostra o atrito interno como função da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino contendo 0.044 %at de oxigênio [27], medida com frequência de oscilação em torno de 1.0, 1.9 e 3.5 Hz.

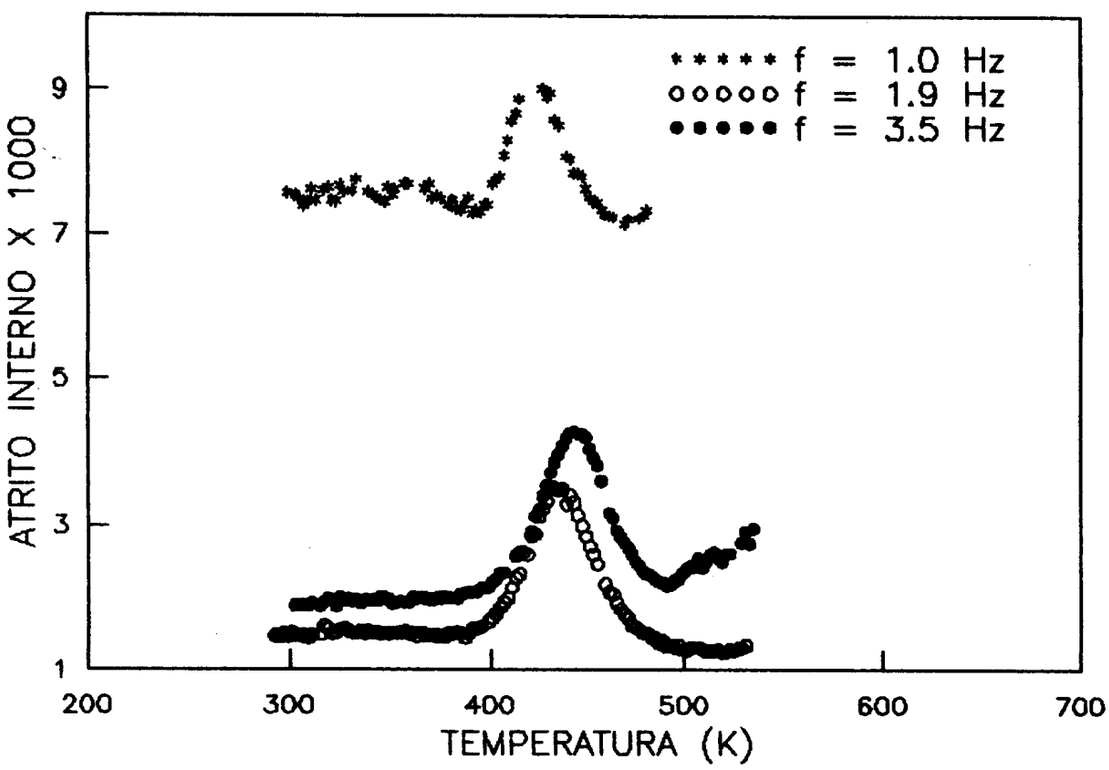

FIGURA 4.2.7 - Espectros de relaxação anelástica para a amostra de nióbio monocristalino, medida com frequência em torno de 1.0, 1.9 e 3.5 Hz.

Podemos observar que também neste caso há um deslocamento da estrutura de relaxação para regiões de alta temperatura com o aumento da frequência.

Esta amostra não foi submetida a nenhum tratamento térmico e podemos observar através das figuras 4.2.8 a 4.2.10, que mostram os espectros de relaxação anelástica para as medidas de atrito interno da amostra de nióbio monocristalino, com o "background" extraído, que um pico de Debye é ajustado com bastante precisão aos resultados experimentais obtidos. As medidas de atrito interno como função da temperatura foram realizadas num intervalo de temperatura de 290 a 600 K, tomando-se um ponto a cada grau de variação na temperatura com taxa de aquecimento em torno de 1 K/min, à uma pressão da ordem de 10^{-4} Torr. A deformação máxima sofrida pela amostra foi de 1.44×10^{-3}.

Os espectros de relaxação apresentados nas figuras 4.2.8 à 4.2.10 foram obtidos da mesma forma que para a amostra de nióbio policristalino. Estes espectros foram analisados também pelo método das subtrações sucessivas. Podemos notar através destas figuras a existência de apenas uma estrutura de relaxação, em torno de 2.3 K^{-1}, característico da reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio, localizados em posições octaedrais, em torno de átomos de nióbio da matriz metálica.

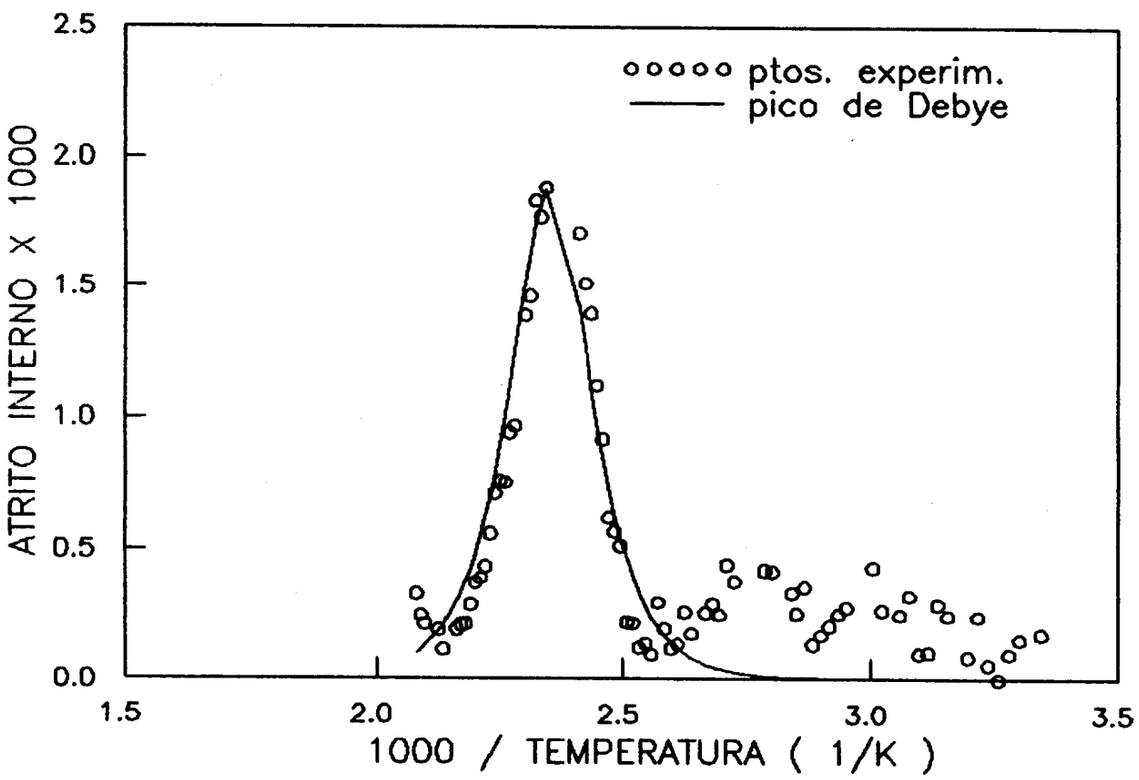

FIGURA 4.2.8 - Decomposição em um único pico de Debye para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.44 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.0 Hz.

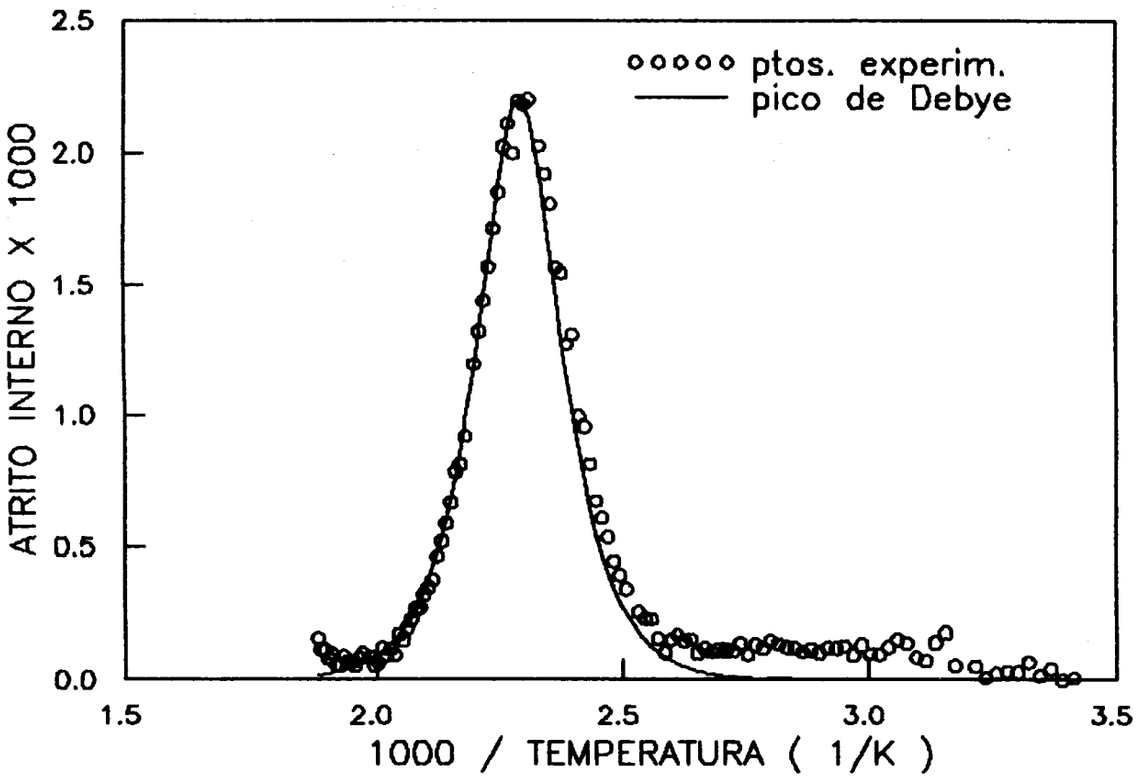

FIGURA 4.2.9 - Decomposição em um único pico de Debye para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.44 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.9 Hz.

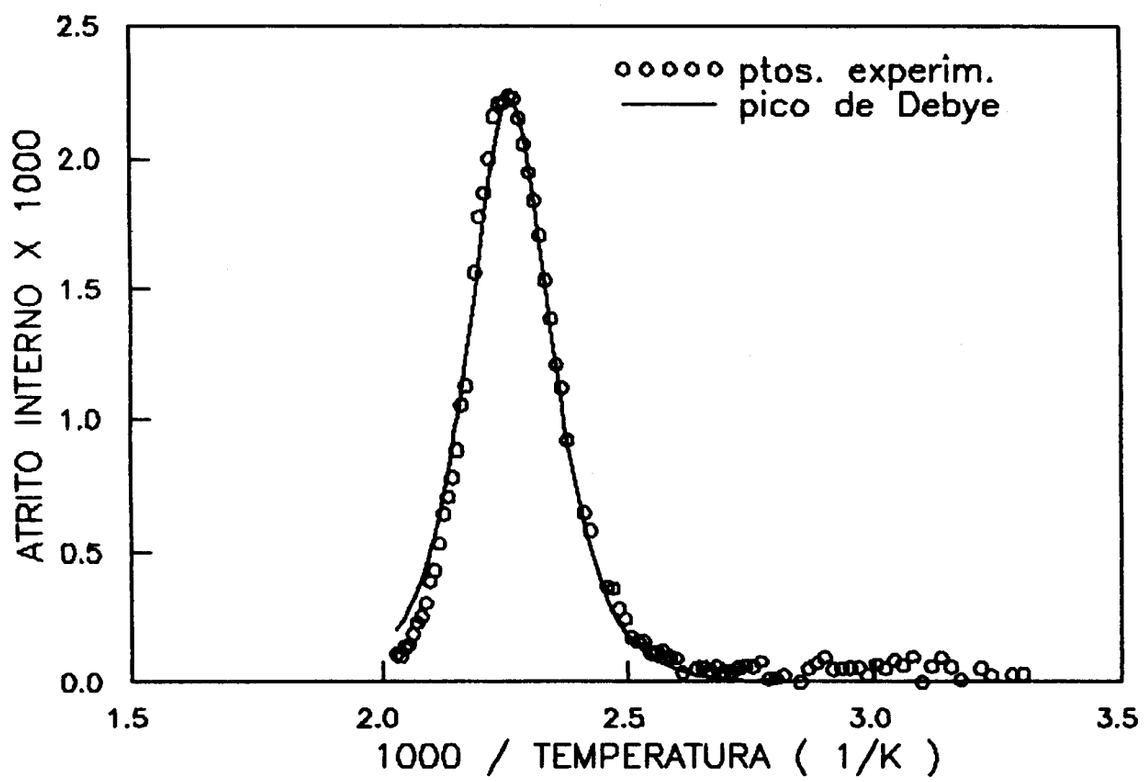

FIGURA 4.2.10 - Decomposição em um único pico de Debye para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.44 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 3.5 Hz.

Os parâmetros de relaxação para o processo Nb-O, da amostra de nióbio monocristalino, são apresentados na tabela IV.1, e também estão em excelente acordo com a literatura, os quais também são apresentados nesta tabela.

A figura 4.2.11 apresenta os resultados de atrito interno como função da temperatura para a amostra de tântalo monocristalino, medida com frequências em torno de 1.3 e 2.7 Hz, obtidos pelo mesmo método que o das amostras de nióbio policristalino e monocristalino.

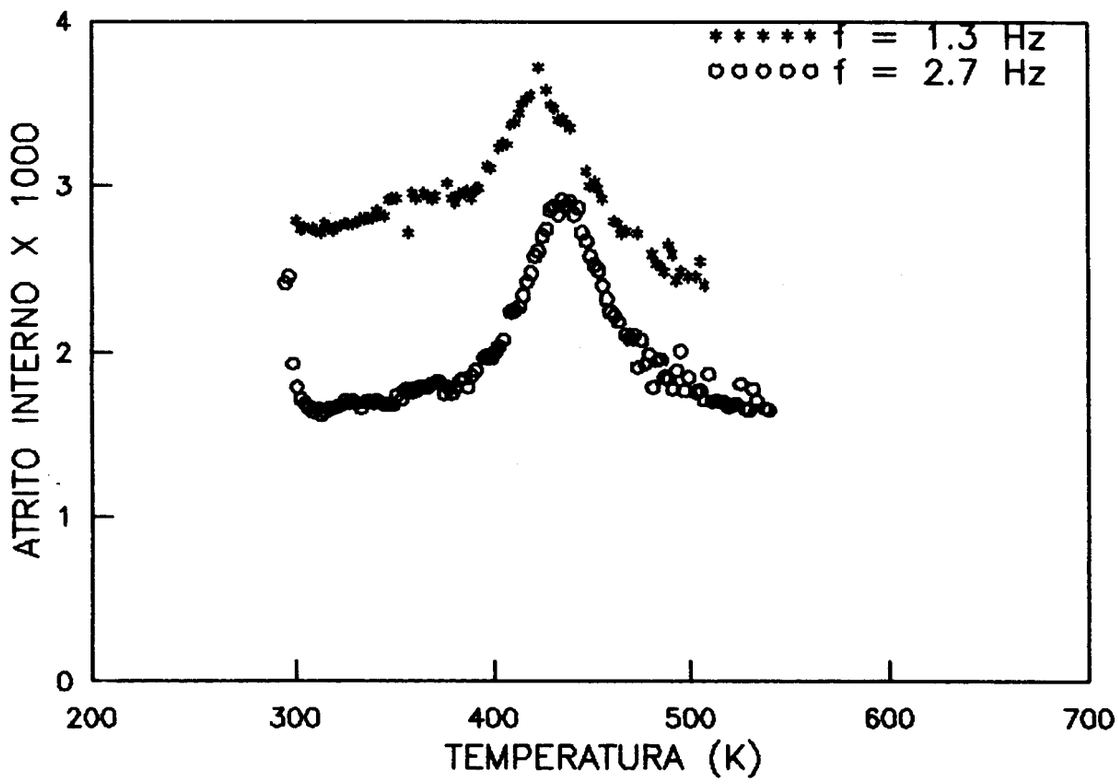

FIGURA 4.2.11 - Espectros de relaxação anelástica para a amostra de tântalo monocristalino, medida com frequência em torno de 1.3 e 2.7 Hz

.

Estas medidas foram realizadas num intervalo de temperatura de 290 a 600 K, tomando-se um ponto a cada grau de variação na temperatura com taxa de aquecimento em torno de 1 K/min, à uma pressão da ordem de 10^{-4} Torr. A deformação máxima sofrida pela amostra foi de 1.44×10^{-3}.

As figuras 4.2.12 e 4.2.13 mostram os espectros de relaxação para a amostra de tântalo monocristalino, com 0.026 %at oxigênio [27], com o "background" extraído, analisados da mesma forma que para as amostras de nióbio mono e policristalinas.

Podemos observar nas figura 4.2.12 e 4.2.13 que o pico de Debye não é perfeitamente ajustado aos pontos experimentais, principalmente para a medida realizada com frequência de 1.3 Hz. A estrutura de relaxação mostrada nestas figuras, em torno de 2.3 K^{-1} é característica da reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio, localizados em posições octaedrais, em torno de átomos de tântalo da matriz metálica. Os parâmetros de relaxação obtidos para esta amostra, através do método das subtrações sucessivas são apresentados na tabela IV.3.

TABELA IV.3 - Parâmetros de relaxação do processo Ta-O, obtidos para a amostra de tântalo monocristalino.

F(Hz)	T(K)	E(eV)	τ_o ($x10^{-15}$s)	REFERÊNCIA
1.3	424	1.09	0.32	
2.7	435	1.10	0.11	
1.0	422	1.12		[2]
1.0	423	1.10	0.11	[13]
1.0	420	1.11		[29]
1.0	421	1.10		[36]
		1.12	7.00	[37]
1.0	419	1.10	8.56	[31]

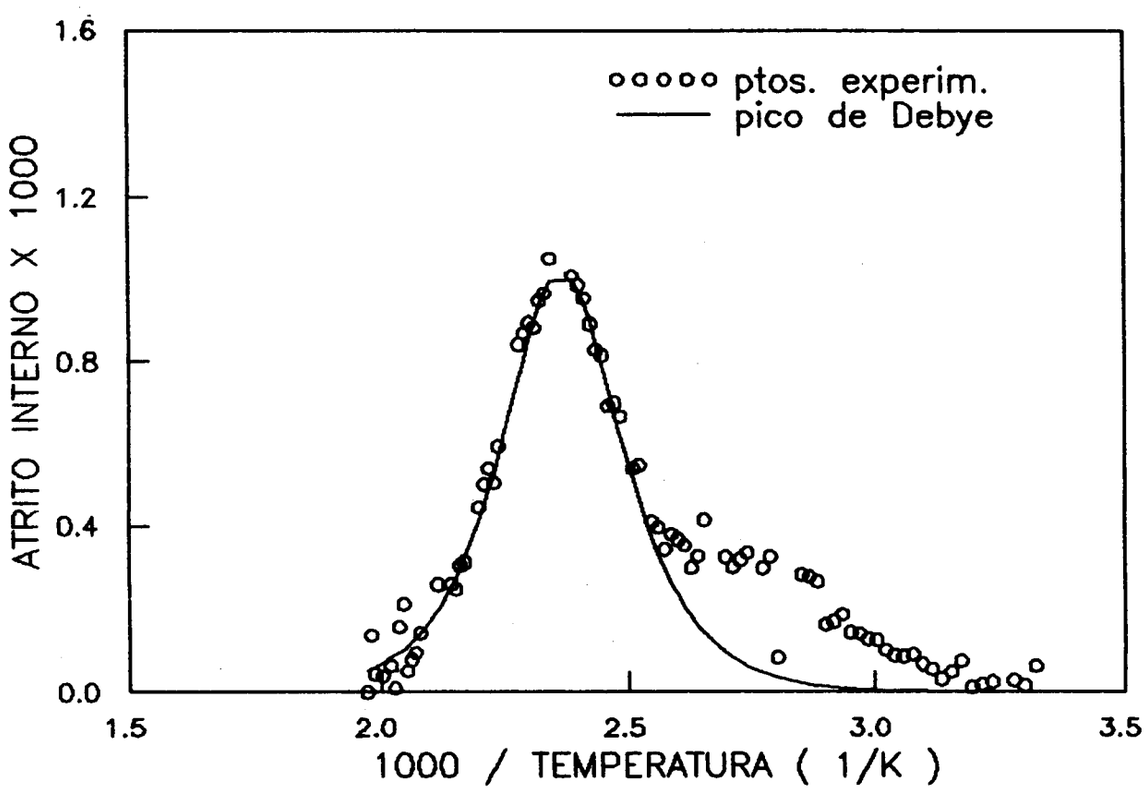

FIGURA 4.2.12 - Decomposição em um único pico de Debye para a amostra de tântalo monocristalino, contendo 0.026%at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.3 Hz.

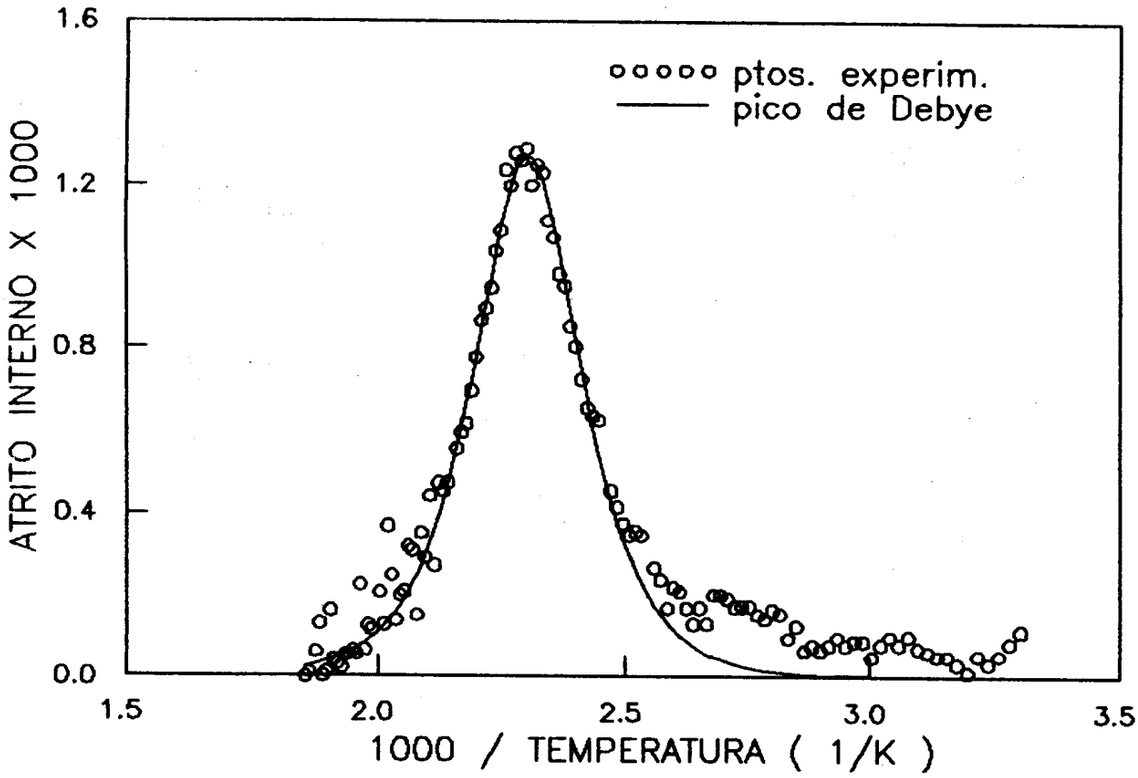

FIGURA 4.2.13 - Decomposição em um unico pico de Debye para a amostra de tântalo monocristalino, contendo 0.026%at oxigênio, medida com frequência em torno de 2.7 Hz .

Comparando os resultados apresentados na tabela IV.3 com os obtidos por WELLER et al [13,29,31,36] , SZKOPIAK et al [2] e FALANGA et al [37], verificamos a existência de uma discordância menor de 3%.. Porém, os tempos de relaxação obtidos através do método das subtrações sucessivas apresentam uma discordância bastante elevada, apresentando ordem de grandeza de 10^{-14} s.

A partir dos espectros de relaxação apresentados nas figuras 4.2.2 à 4.2.13, analisamos as medidas de atrito interno como função da temperatura das amostras de nióbio policristalino, nióbio monocristalino e tântalo monocristalino, utilizando o método desenvolvido por WELLER et al [13], onde plotamos a curva de ln (τ) como função do inverso da temperatura (ver apêndice B). Os valores de ln (τ) são obtidos numericamente fornecendo-se os parâmetros iniciais de frequência à temperatura ambiente, atrito interno máximo e temperatura do pico, para cada medida realizada, a um programa de computador que calcula o tempo de relaxação através da equação [13]:

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC
FÍSICA

$$\tau = \frac{1}{\omega}\left\{\left[\frac{Q_m^{-1} \cdot T_m}{Q^{-1} \cdot T}\right] \pm \sqrt{\left[\frac{Q_m^{-1} \cdot T_m}{Q^{-1} \cdot T}\right]^2 - 1}\right\}$$

O processo de relaxação é associado, em cada caso, com um único tempo de relaxação. Podemos observar, nas figuras 4.2.14 à 4.2.17, da curva de ln (τ) em função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio policristalino medida com frequências em torno de 0.9, 1.6, 1.7 e 2.1 Hz respectivamente, que a curva apresentada é uma reta, obtida através de uma análise de regressão.

Nas figuras 4.2.14 à 4.2.17 podemos observar uma boa concordância da reta ajustada aos pontos experimentais, confirmando que a estrutura de relaxação é devido a um único processo de relaxação, pois pode ser representada por um único tempo de relaxação para cada processo (Nb-O e Nb-N), sendo que a primeira reta nestas figuras representa o processo Nb-N e a segunda reta o processo Nb-O.

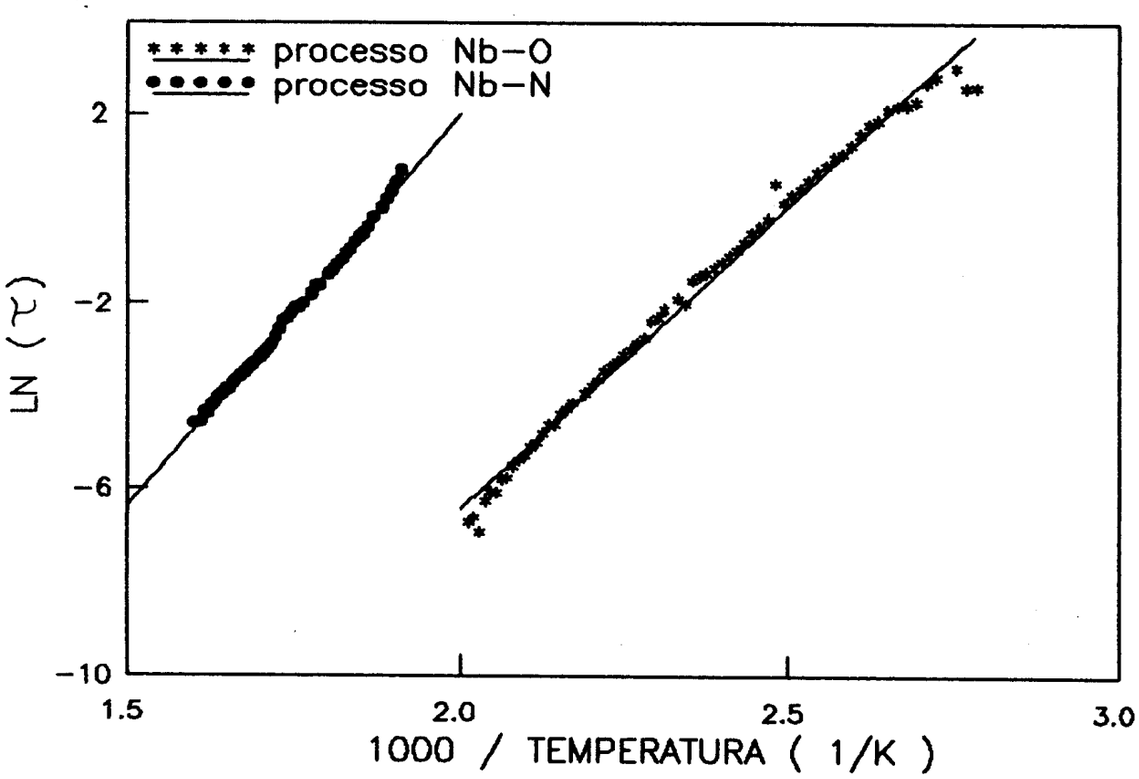

FIGURA 4.2.14 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 0.9 Hz.

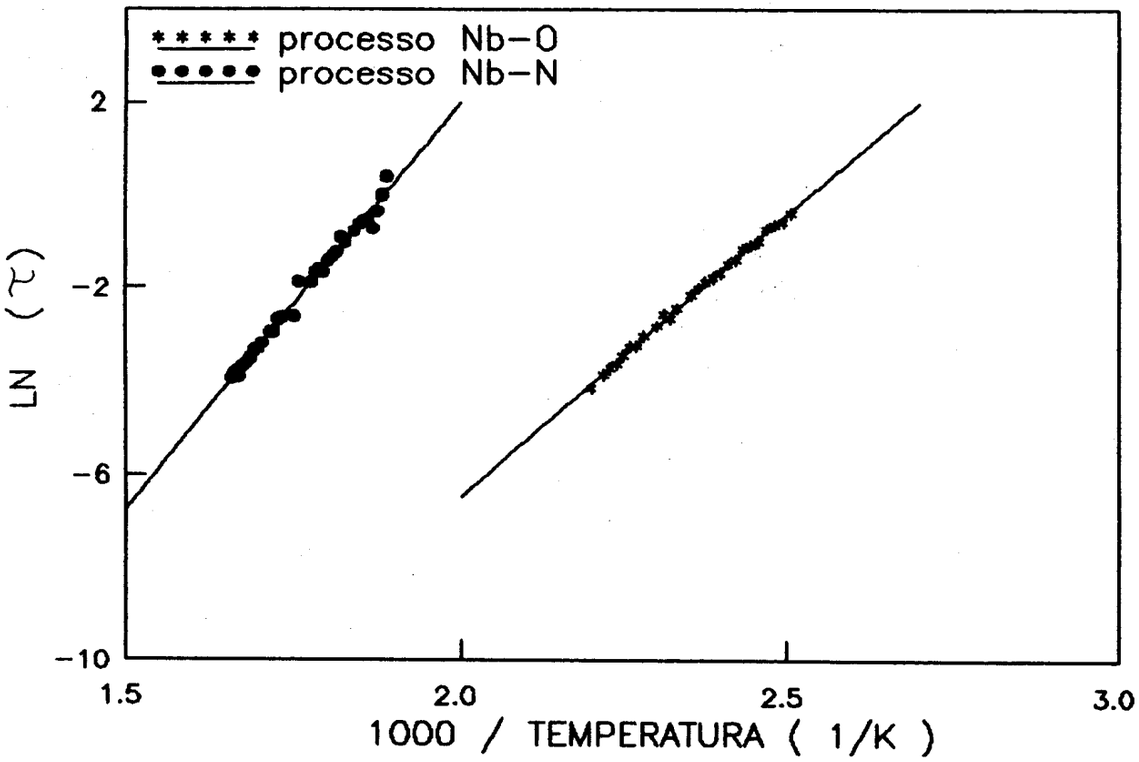

FIGURA 4.2.15 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.6 Hz.

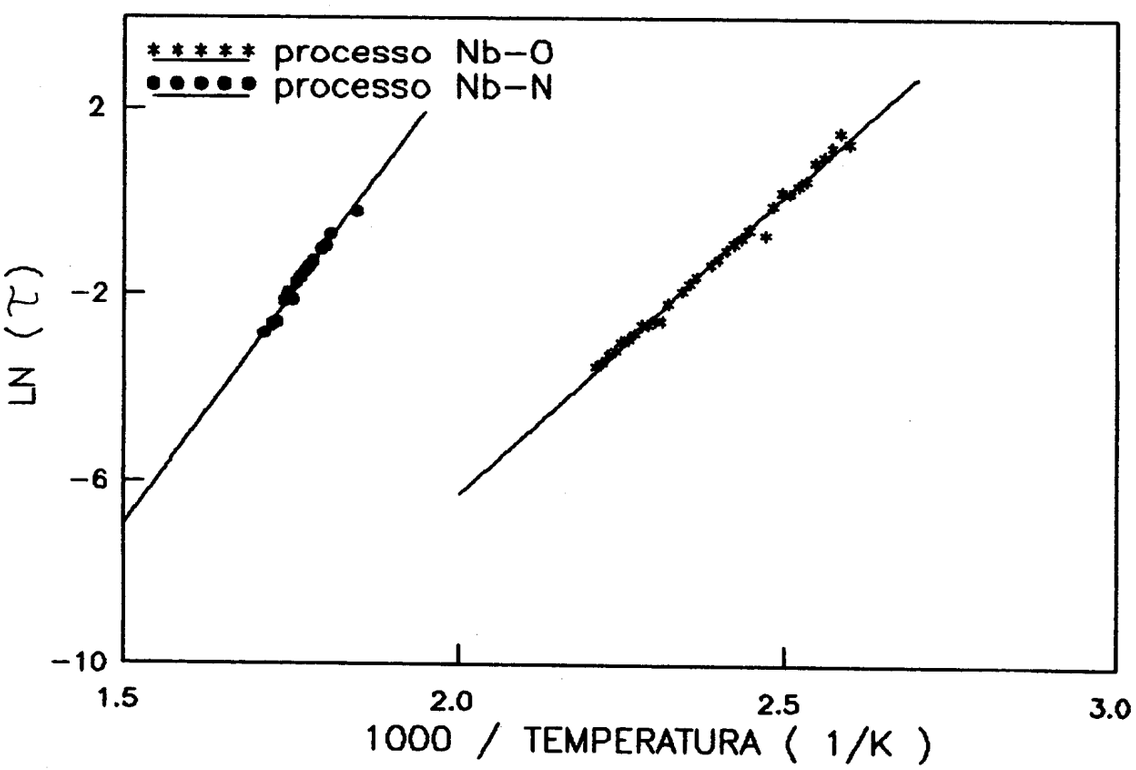

FIGURA 4.2.16 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.7 Hz.

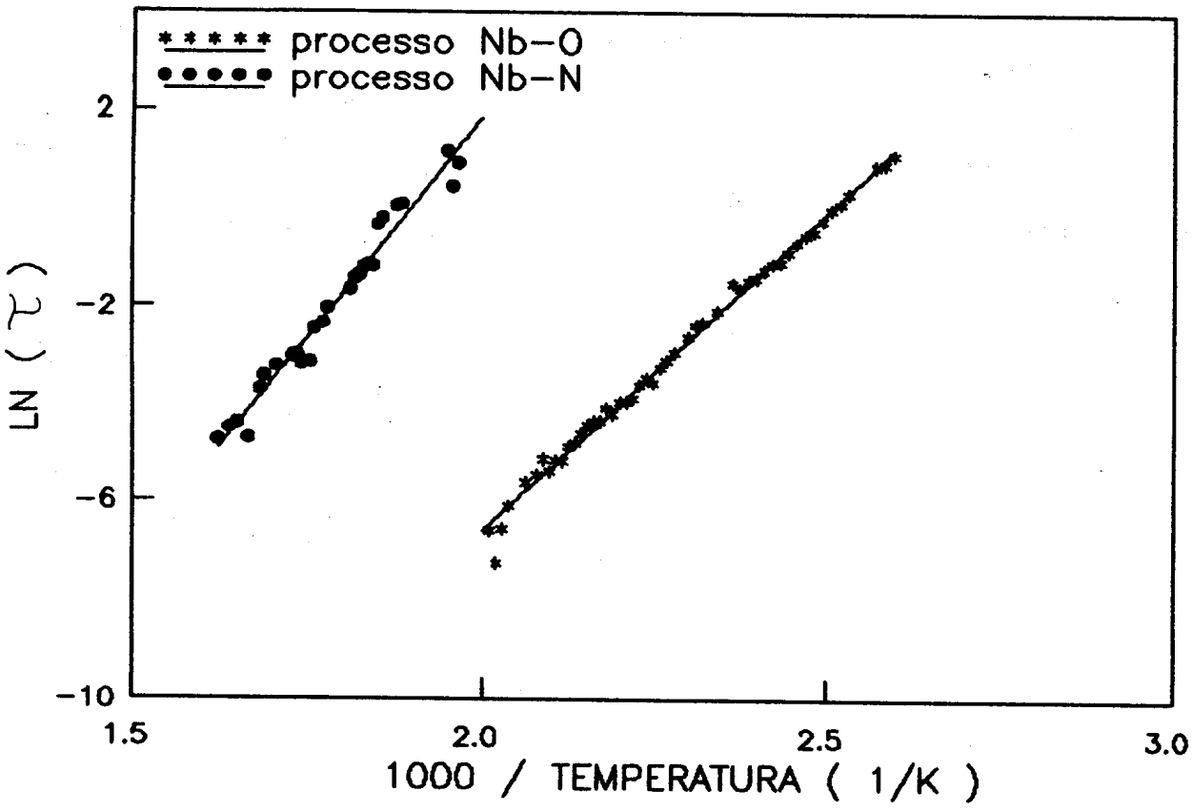

FIGURA 4.2.17 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 2.1 Hz.

Através das retas mostradas nas figuras 4.2.14 à 4.2.17 podemos calcular a energia de ativação e o tempo de relaxação τ_o por este método, onde a inclinação da reta nos dá a energia de ativação e a intersecção da reta com o eixo de ln(τ) nos dá o tempo de relaxação. Os valores obtidos de energia de ativação e τ_o são apresentados na tabela IV.4, onde também fazemos uma comparação da energia de ativação obtida pelo método das subtrações sucessivas (S.S.) [12] e através do método desenvolvido por Weller et al tempo de relaxação (T.R.) [13].

Para a amostra de nióbio monocristalino podemos observar nas figuras 4.2.18 à 4.2.20 que apenas um processo está presente, Nb-O, representado por uma única reta (pois temos apenas um tempo de relaxação), que se apresenta em excelente acordo com os pontos experimentais. A energia de ativação e o tempo de relaxação obtidos para a amostra de nióbio monocristalino são apresentados na tabela IV.4.

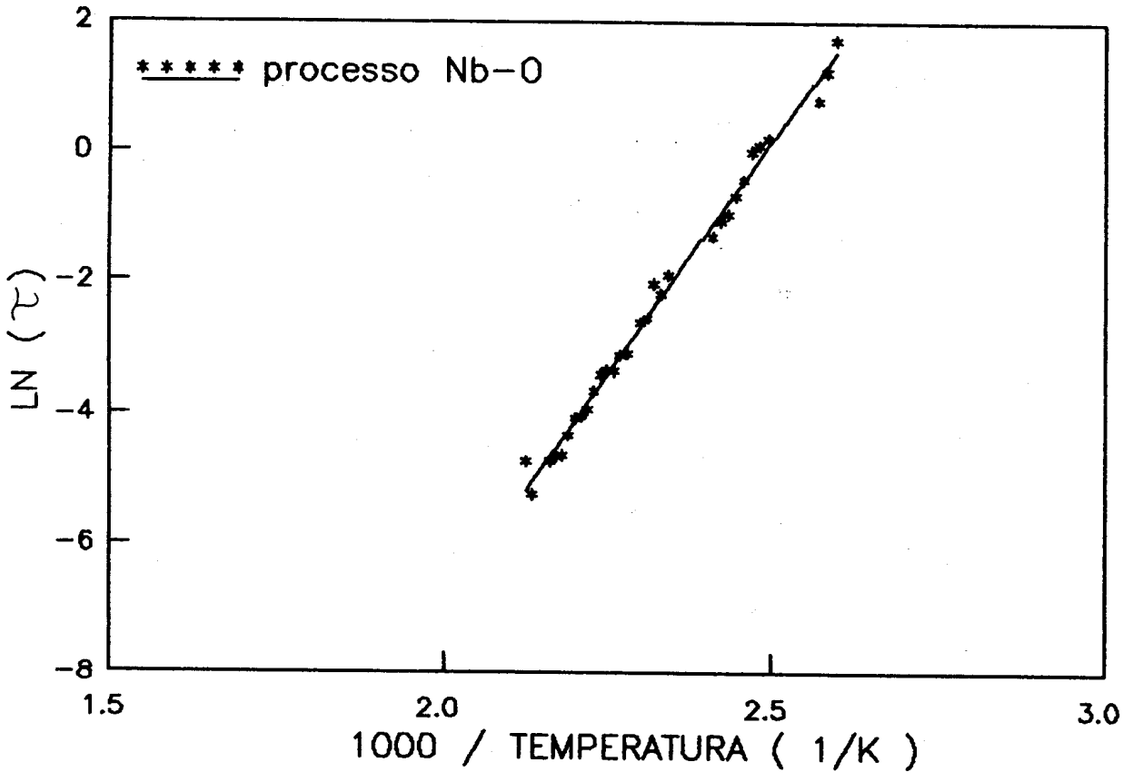

FIGURA 4.2.18 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.0 Hz.

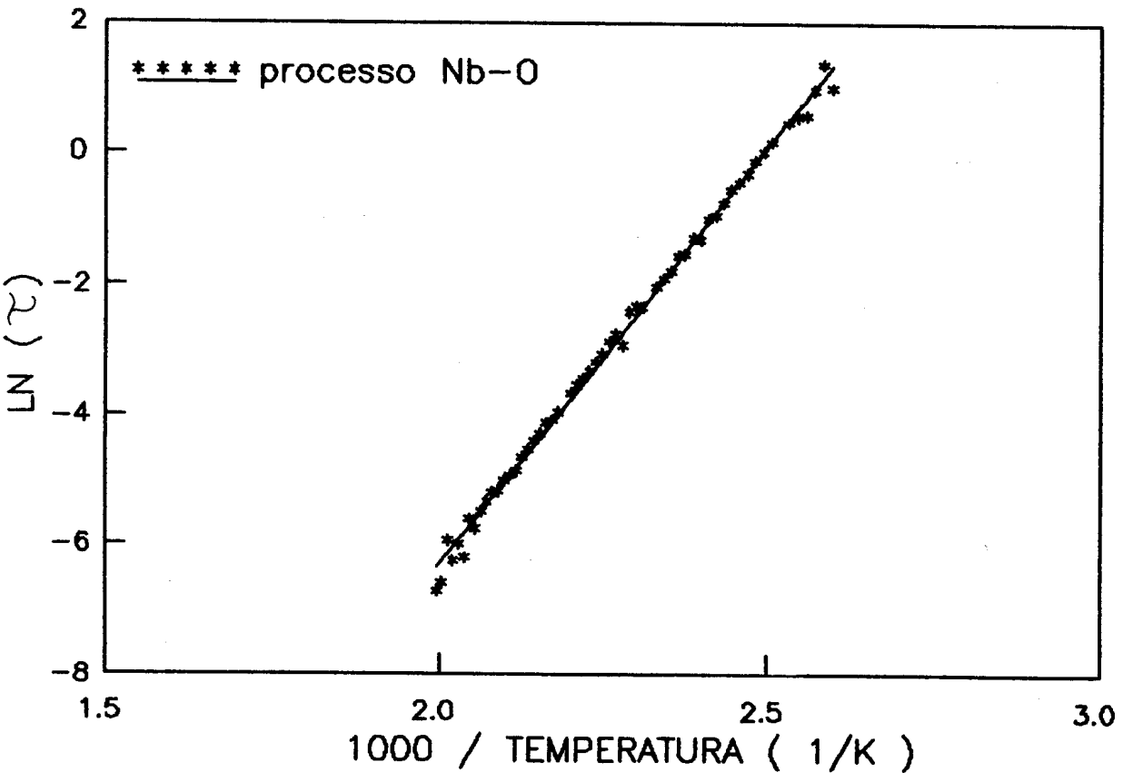

FIGURA 4.2.19 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.9Hz.

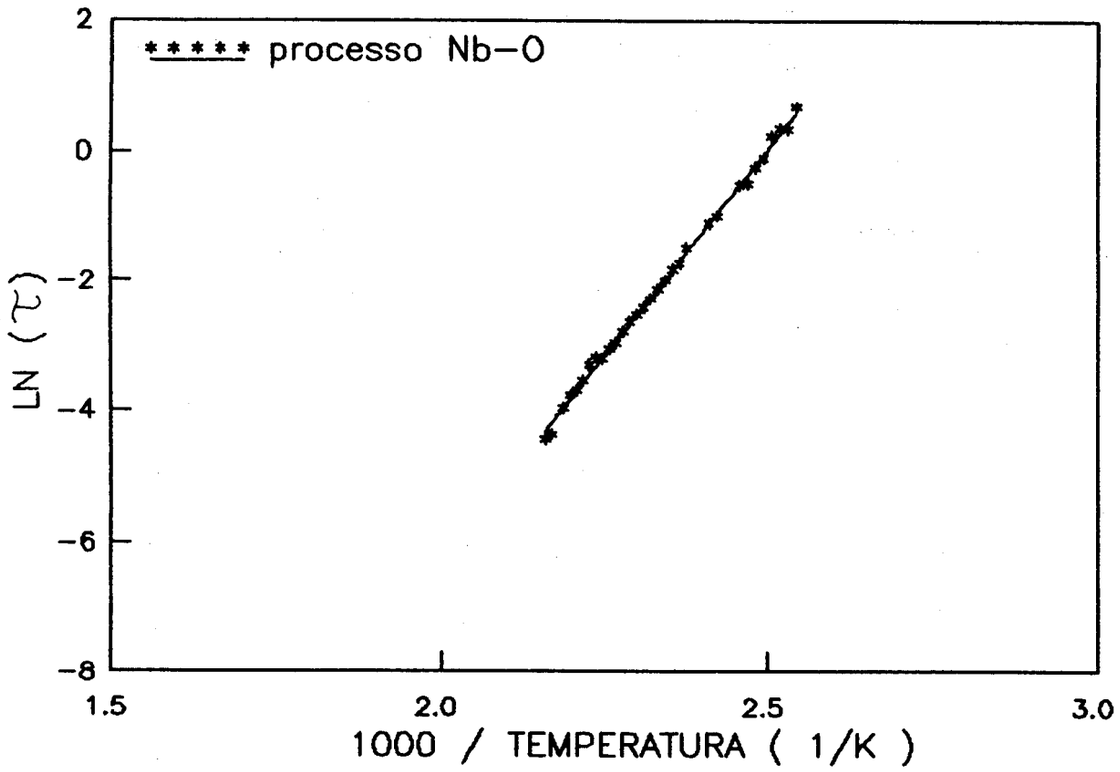

FIGURA 4.2.20 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 3.5Hz.

Podemos observar através da tabela IV.4 que a energia de ativação para cada processo, obtidas através dos dois métodos discutidos, apresentam uma discordância menor que 10%, quando utilizamos os valores obtidos pelo método das subtrações sucessivas como o mais correto, uma vez que são os mais próximos dos valores encontrados na literatura [3,7,13,28-35]. Entretanto, os valores obtidos para os tempos de relaxação apresentam-se bastante diferentes dos obtidos pelo método anterior, subtrações sucessivas, com valores variando de 10^{-14} à 10^{-16} s.

As figuras 4.2.21 e 4.2.22 mostram os resultados obtidos para a amostra de tântalo monocristalino, obtidos pelo método do tempo de relaxação. Podemos observar que a curva obtida é uma reta apresentando uma boa concordância com os pontos experimentais. Os parâmetros de relaxação obtidos para esta amostra são apresentados na tabela IV.5, e também uma comparação dos valores de energia de ativação obtidos pelos dois métodos.

TABELA IV.4 - Parâmetros de relaxação obtidos para as amostras de nióbio policristalino e nióbio monocristalino. T.R.- tempo de relaxação; S.S - subtrações sucessivas.

PROCESSO	F(Hz)	τ_o(x10^{-15}s)	E(eV)-T.R.	E(eV)-S.S.	D%
Nb-O	0.9	15.4	1.12	1.15	2.6
Nb-O	1.0	49.6	1.22	1.15	6.1
Nb-O	1.6	0.49	1.04	1.14	8.8
Nb-O	1.7	0.13	1.11	1.14	2.6
Nb-O	1.9	0.16	1.10	1.16	5.2
Nb-O	2.1	5.81	1.13	1.14	0.9
Nb-O	3.5	7.58	1.12	1.15	2.6
Nb-N	0.9	0.19	1.45	1.52	4.6
Nb-N	1.6	4.86	1.51	1.52	0.7
Nb-N	1.7	11.70	1.71	1.52	12.5
Nb-N	2.1	2.07	1.54	1.52	1.3

TABELA IV.5- Parâmetros de relaxação obtidos para a amostra de tântalo monocristalino. T.R.-tempo de relaxação; S.S.- subtrações sucessivas.

PROCESSO	F(Hz)	τ_o(x10^{-15}s)	E(eV)-T.R.	E(eV)-S.S.	D%
Ta-O	1.3	0.0033	0.89	1.09	18.3
Ta-O	2.7	0.0164	1.00	1.10	9.1

Observamos que os valores obtidos para o tempo de relaxação apresentam-se bastante diferentes dos obtidos anteriormente e o desvio percentual entre as energias de ativação também mostra-se bem maior do que os obtidos para a amostra de nióbio. Estes resultados foram interpretados apenas como erros experimentais ocorridos, possivelmente com o sistema de detecção, nas medidas, pois a concentração de oxigênio é muito baixa nesta amostra, impossibilitando o aparecimento de processos de relaxação mais complexos.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

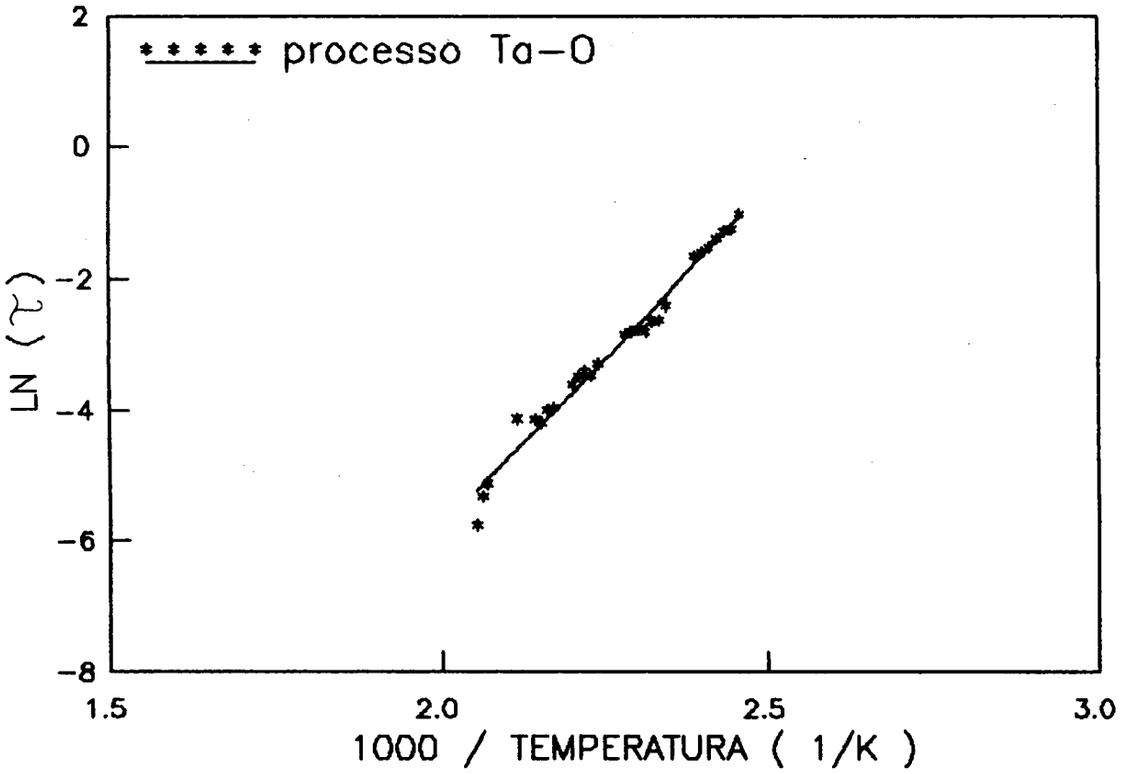

FIGURA 4.2.21 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de tântalo monocristalino, contendo 0.026 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.3 Hz.

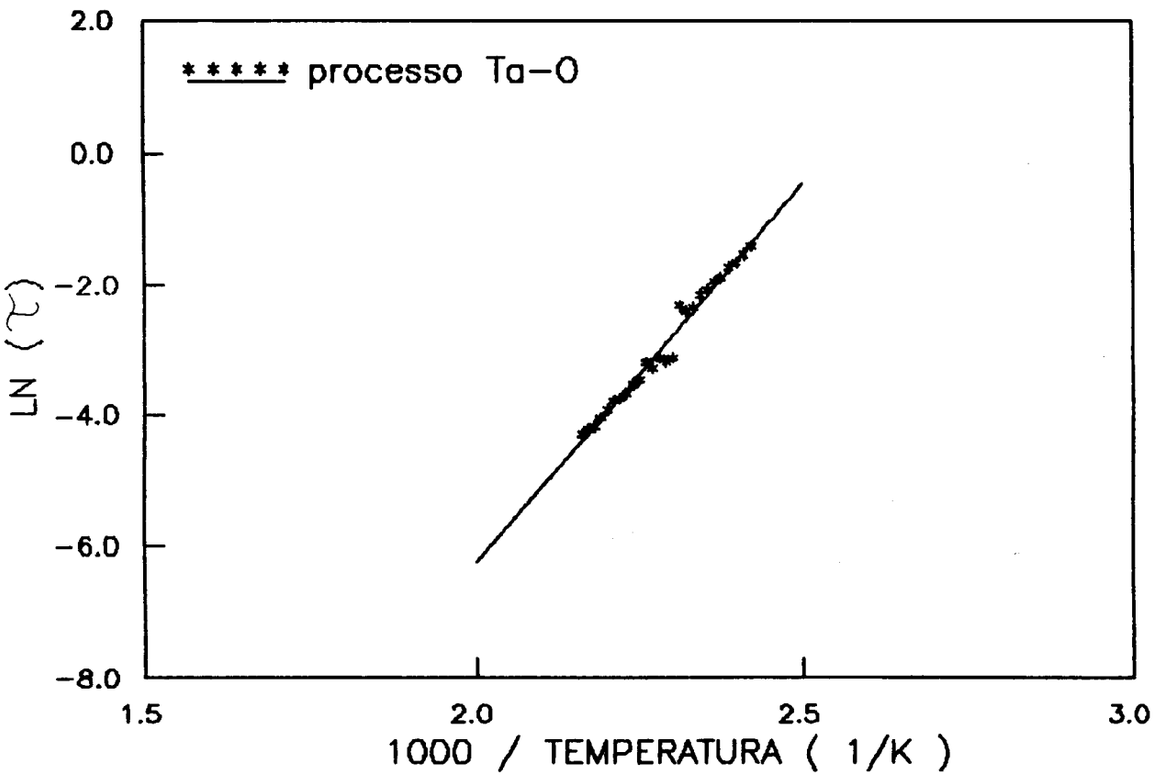

FIGURA 4.2.22 - Curva de ln(τ) a partir de medidas de atrito interno para a amostra de tântalo monocristalino, contendo 0.026 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 2.7 Hz.

IV.3 - FREQUÊNCIA

As medidas de frequência de oscilação em função da temperatura realizadas para as amostras de nióbio monocristalino e nióbio policristalino, utilizando o pêndulo de torção, foram analisadas através de um método que propõe uma relação entre o quadrado da frequência e o inverso da temperatura [14], utilizando a equação (II.46). O desenvolvimento deste método baseia-se no fato de que não encontramos na literatura uma aplicação direta das medidas de frequência em função da temperatura para se obter os parâmetros de relaxação de um determinado processo de relaxação. Alguns autores mostram os espectros do quadrado da frequência como função da temperatura, sem, contudo, mencionar qualquer comentário ou análise a respeito da curva.

As figuras 4.3.1 à 4.3.3 mostram o espectro de frequência em função da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.0, 1.9 e 3.5 Hz.

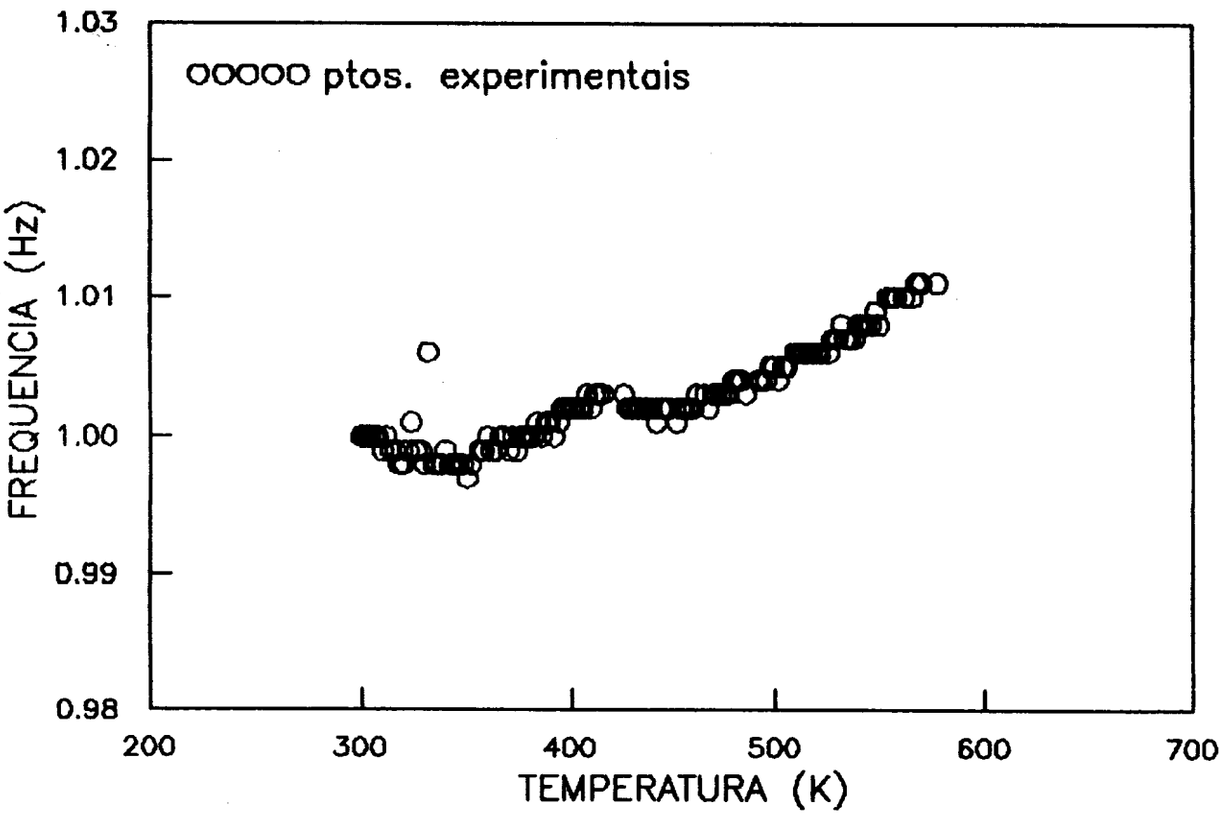

FIGURA 4.3.1 - Frequência em função da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.0 Hz .

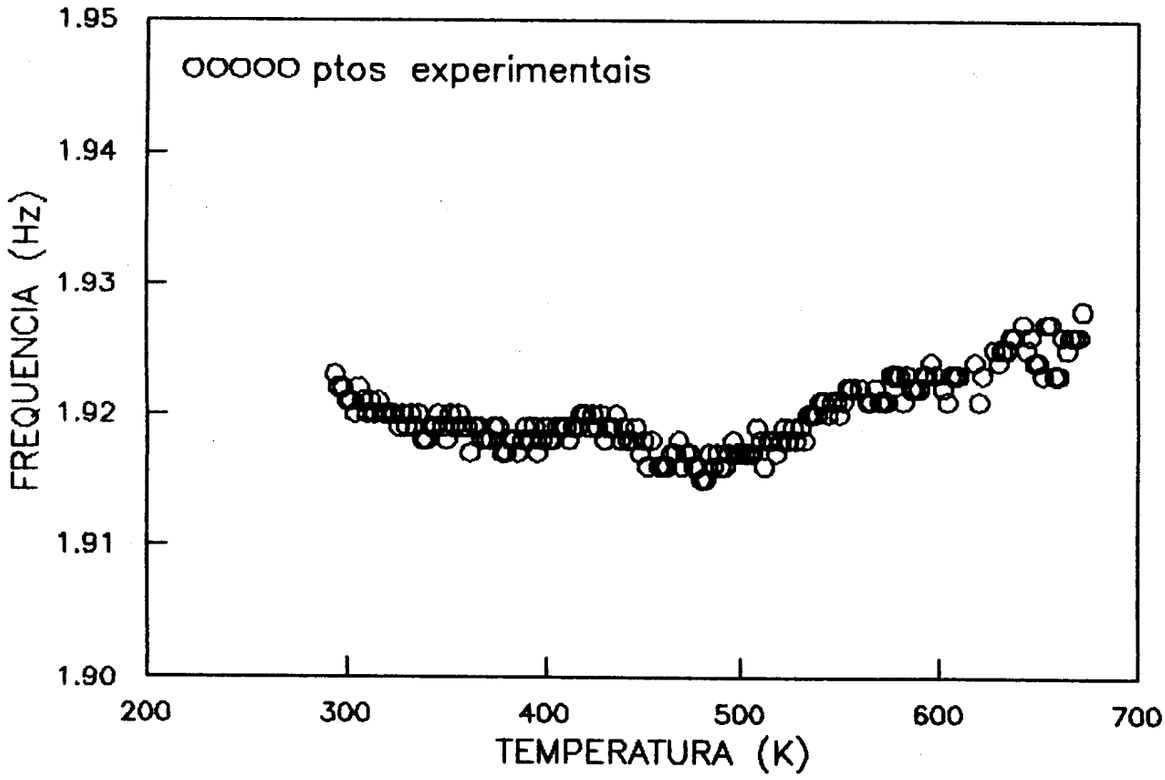

FIGURA 4.3.2 - Frequência em função da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.9 Hz .

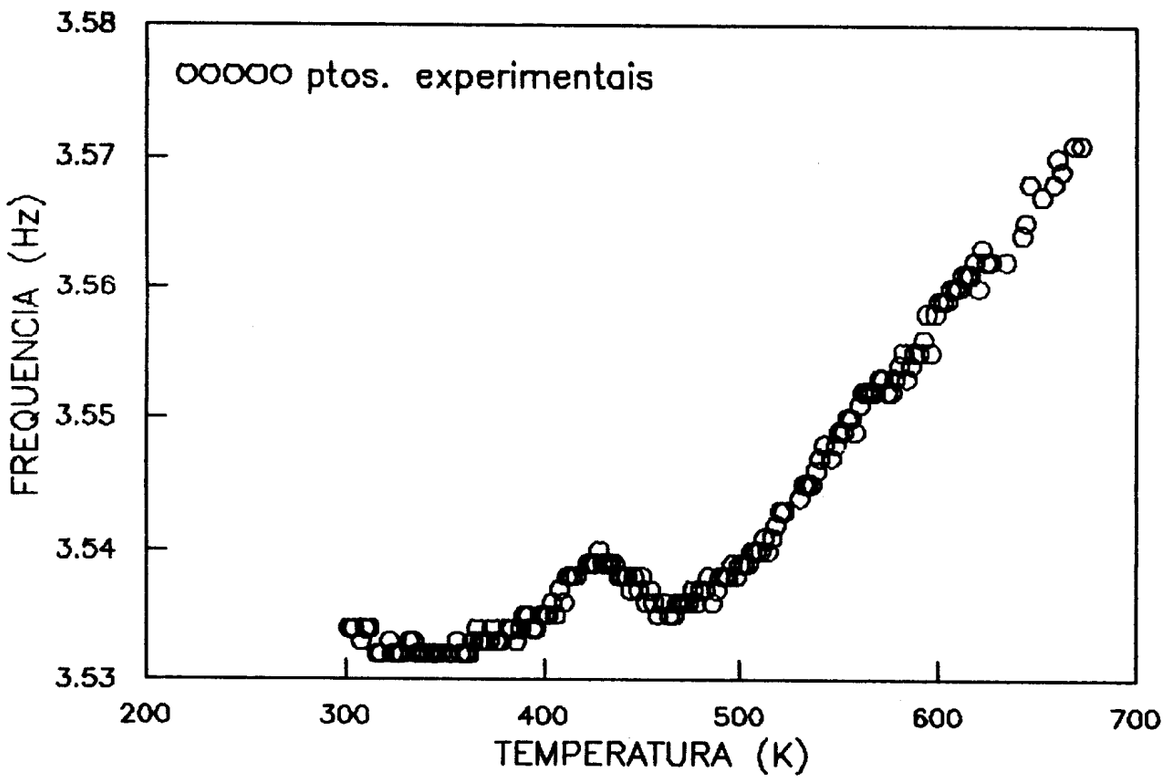

FIGURA 4.3.3 - Frequência em função da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 3.5 Hz .

Podemos observar nas figuras 4.3.1 à 4.3.3 um "degrau" em torno de 430 K nas curvas obtidas experimentalmente. Este "degrau" pode ser interpretado como a interação de um átomo de oxigênio, localizado em posições octaedrais, em torno de um átomo de nióbio, a qual foi também observada nas medidas de atrito interno em função da temperatura, com um pico de relaxação nesta mesma região de temperatura.

Após a extração do "background"* das curvas obtidas para frequência, utilizamos um programa de computador para obtermos o gráfico de $(f^2 - f_o^2) / f_o^2$ em função do inverso da temperatura. Um outro programa de computador (ao qual fornecemos os valores de atrito interno (Q_m^{-1}), energia de ativação (E) e temperatura do pico (T_m)), analisa os resultados obtidos anteriormente, ajustando aos pontos experimentais uma curva teórica, baseado na equação (II.46).

Os resultados obtidos da análise dessas medidas estão apresentados nas figuras 4.3.4 à 4.3.6, e os parâmetros de relaxação para o processo de relaxação Nb-O obtidos através das medidas de frequência em função da temperatura são apresentados na tabela IV.5.

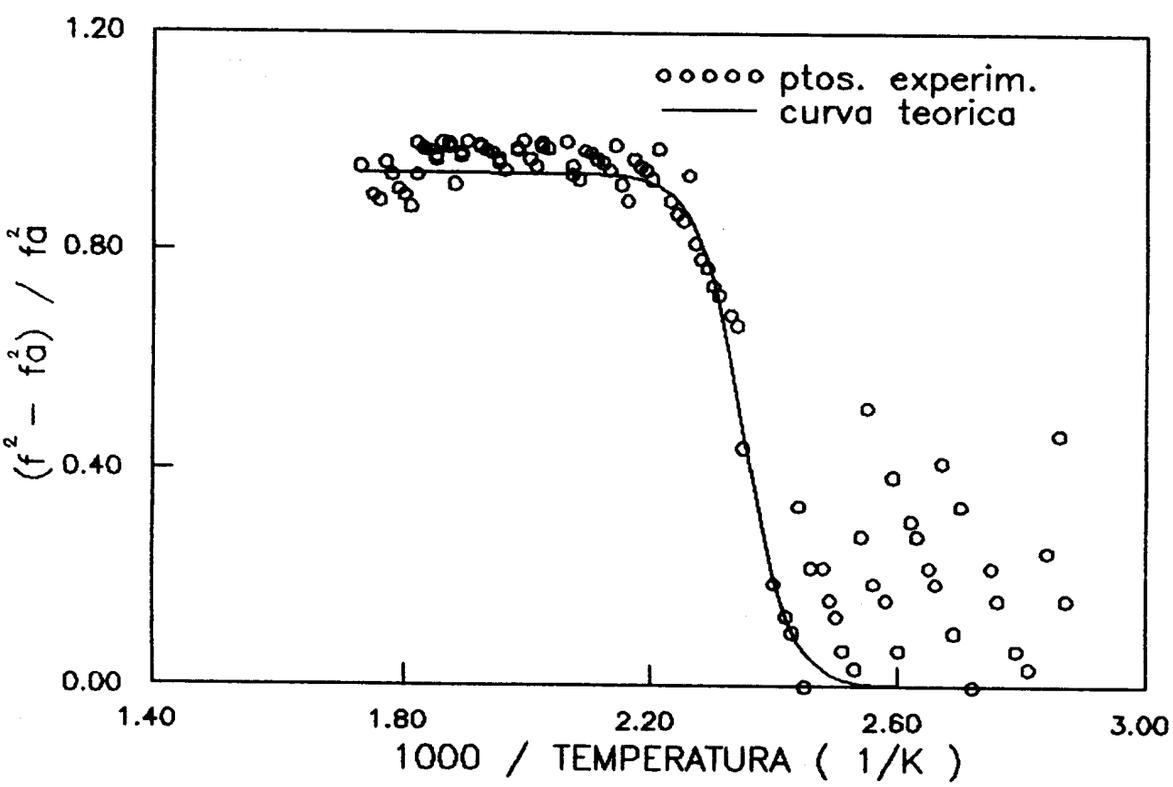

FIGURA 4.3.4 - Frequência ao quadrado em função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.0 Hz .

* ver nota página 61

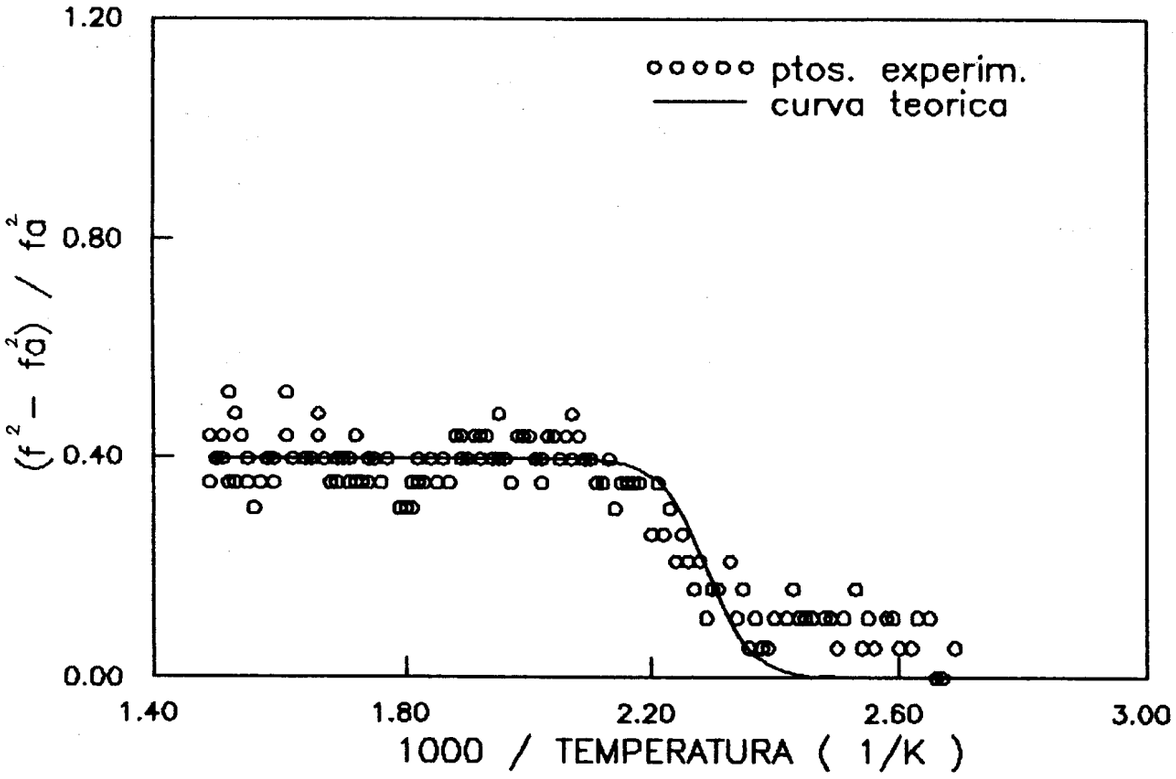

FIGURA 4.3.5 - Frequência ao quadrado em função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.9 Hz.

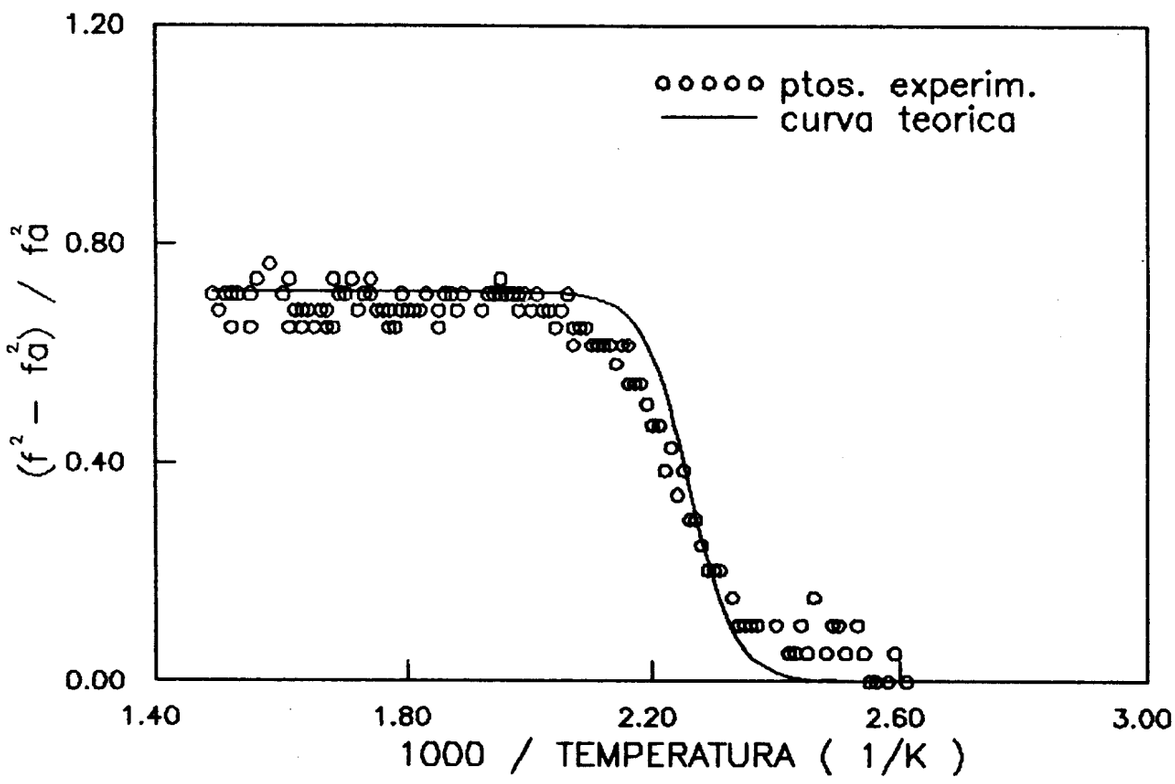

FIGURA 4.3.6- Frequência ao quadrado em função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio monocristalino, contendo 0.044 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 3.5 Hz.

Observamos nas figura 4.3.4 à 4.3.6 que apesar de uma dispersão dos pontos experimentais, a curva teórica apresenta uma boa concordância com estes pontos. Acreditamos que esta dispersão seja devido a fatores experimentais, provavelmente com o sistema de aquisição de dados, onde detectamos alguns problemas com a interface construída, e também devido ao "laser" utilizado que possuia potência bastante alta dificultando a captação do sinal pelo nosso sistema de detecção (fototransistores).

Os parâmetros de relaxação obtidos para a amostra de nióbio monocristalino referentes a frequências de oscilação em torno de 1.0, 1.9 e 3.5 Hz apresentados na tabela IV.5, estão em excelente acordo com os obtidos através das medidas de atrito interno para esta mesma amostra, utilizando os métodos das subtrações sucessivas, tempo de relaxação e, consequentemente, com os valores obtidos na literatura [2,7,13,28-35].

TABELA IV.6 - Parâmetros de relaxação para o processo Nb-O obtidos através de medidas de frequência em função da temperatura.

F (Hz)	T_p (K)	E (eV)	τ_o (x 10^{-15}s)
0.9	425	1.14	4.81
1.0	426	1.15	4.15
1.6	427	1.14	3.22
1.7	433	1.14	4.45
1.9	437	1.16	3.82
3.5	442	1.15	4.00

Verificamos não haver discordância alguma entre os valores de energia de ativação obtidos a partir de medidas de frequência e os valores obtidos a partir do método das subtrações sucessivas para esta amostra. Comparando com os valores de energia de ativação obtidos pelo método do tempo de relaxação a maior discordância é em torno de 5.7%.

Os valores do tempo de relaxação novamente apresentaram uma variação maior, porém, também com ordem de grandeza de 10^{-15}s. Esta variação pode ser justificada pelo fato de que o tempo de relaxação é obtido através de uma expressão que envolve o logarítimo e a energia de ativação numa equação linear. Qualquer pequena variação nos parâmetros, causa uma grande variação no tempo de relaxação.

As figuras 4.3.7 à 4.3.9 mostram os espectros de frequência em função da temperatura obtidos para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 0.9, 1.6 e 1.7 Hz.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC
FÍSICA

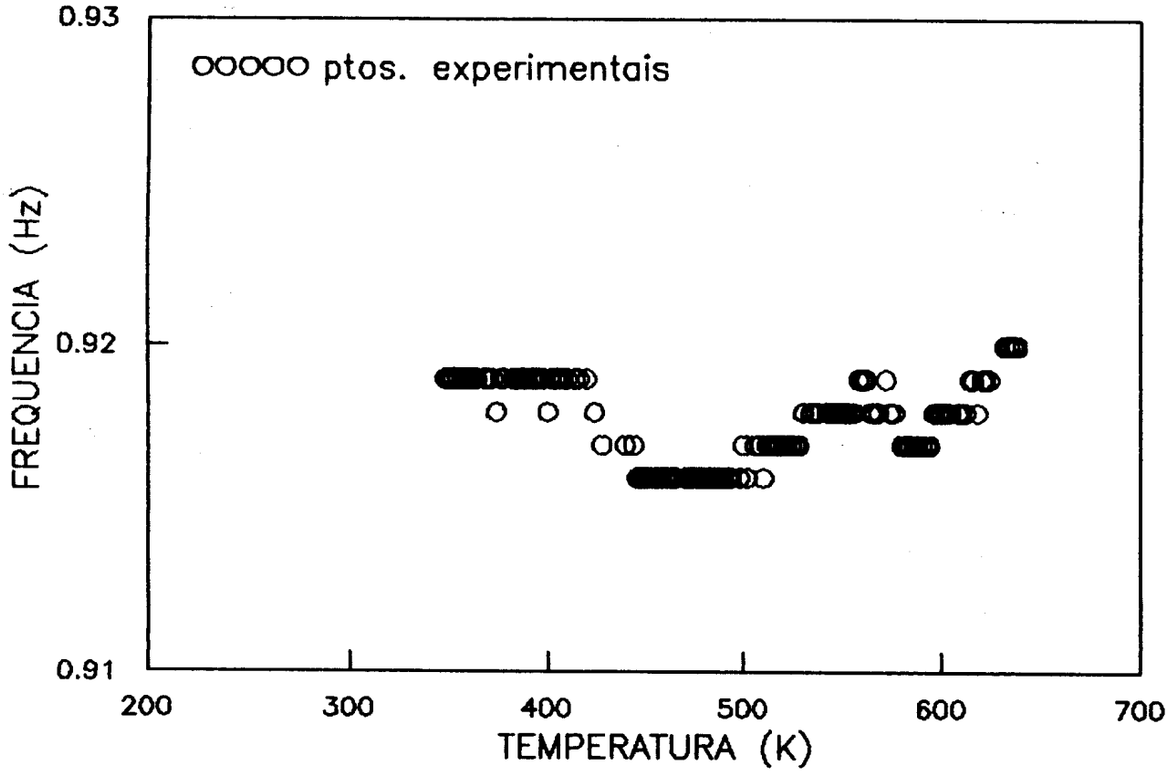

FIGURA 4.3.7 - Frequência em função da temperatura para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 % at nitrogênio, medida com frequência em torno de 0.9 Hz.

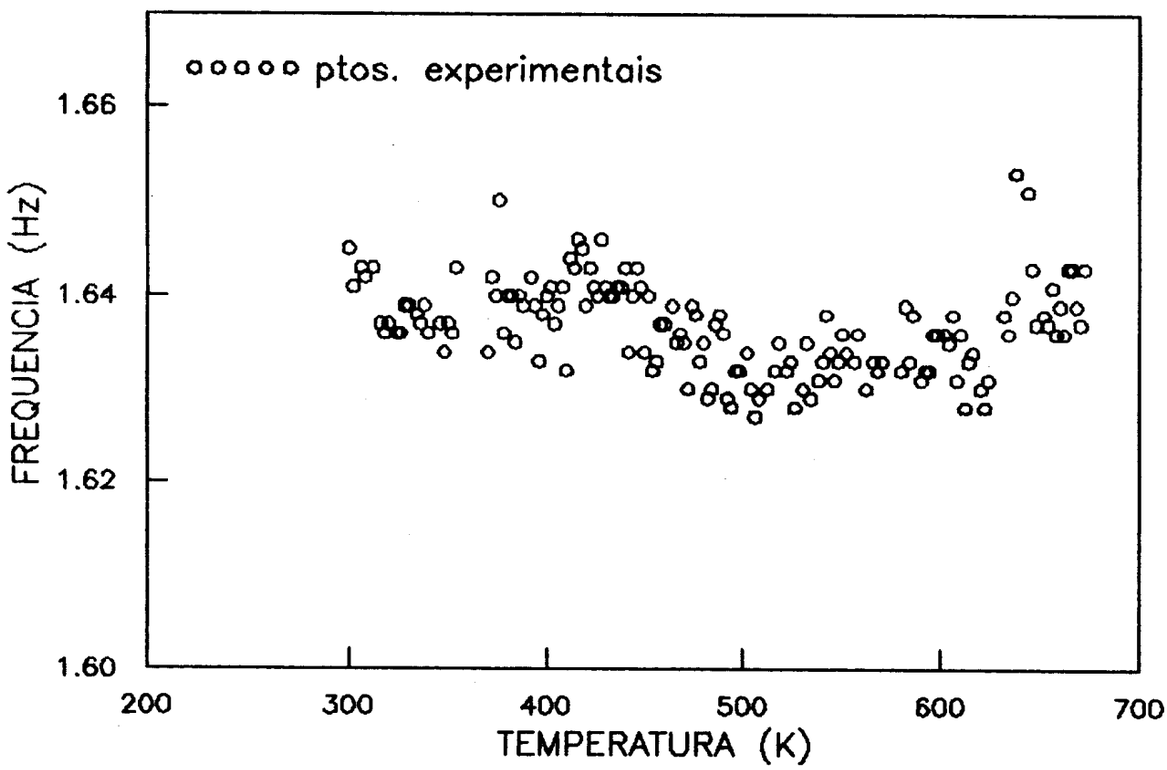

FIGURA 4.3.8 - Frequência em função da temperatura para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 % at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.6 Hz.

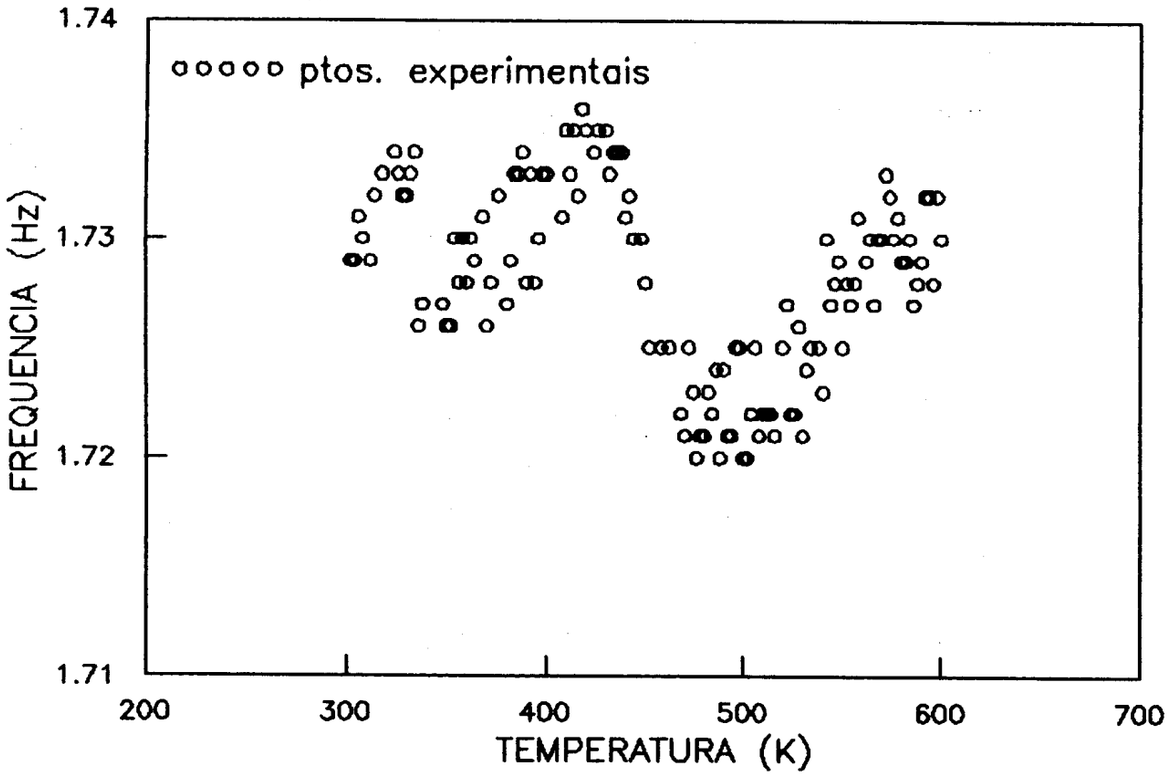

FIGURA 4.3.9 - Frequência em função da temperatura para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 % at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.7 Hz.

Podemos observar o aparecimento de um pequeno "degrau" em torno de 430 K nestas curvas, que sabemos ser devido à interação de um átomo de oxigênio, localizado em posições octaedrais, em torno de um átomo de nióbio, como foi verificado também para a amostra de nióbio monocristalina. Entretanto, o outro processo de relaxação, devido a interação de um átomo de nitrogênio, localizado em posições octaedrais, em torno de um átomo de nióbio da matriz metálica, que sabemos existir nesta amostra, pois foi observado nas medidas de atrito interno, não aparece claramente nas figuras 4.3.7 à 4.3.9. Isto pode ser explicado pelo fato de que a altura do pico de Nb-N ($Q_m^{-1} \approx 1.5$) é consideravelmente menor que a altura do pico Nb-O ($Q_m^{-1} \approx 6.0$), pois a concentração de nitrogênio é bem mais baixa que a de oxigênio, consequentemente a estrutura de relaxação do processo Nb-N é bem menos intensa que a do processo Nb-O, não havendo resolução no espectro para observarmos esta estrutura..

As figuras 4.3.10 à 4.3.12 apresentam as curvas do quadrado da frequência em função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio policristalino, obtidas da mesma forma que para a amostra de nióbio monocristalino.

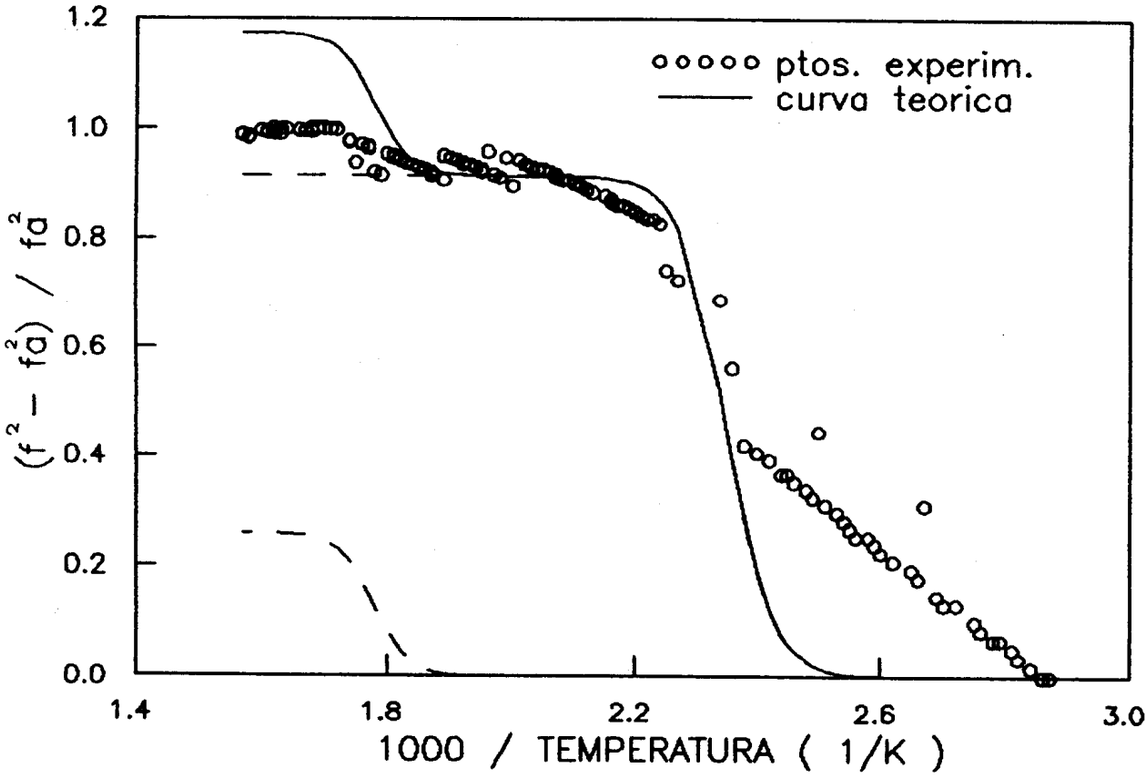

FIGURA 4.3.10 - Frequência ao quadrado em função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 0.9 Hz.

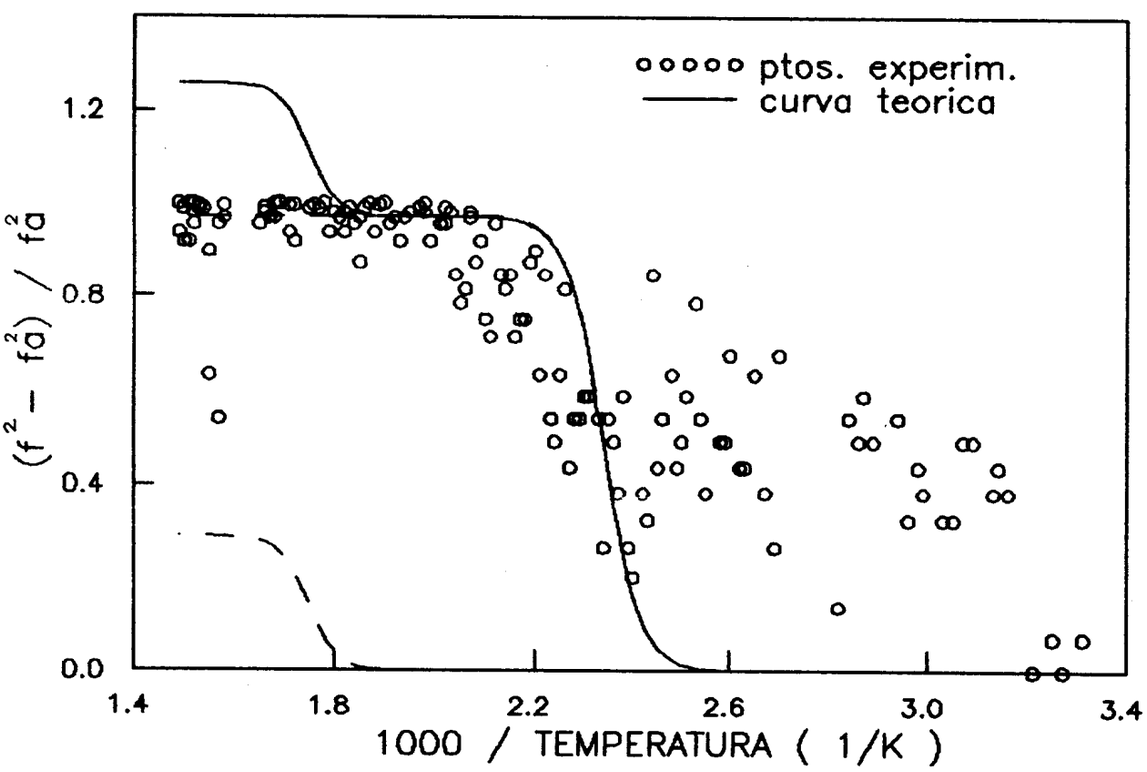

FIGURA 4.3.11 - Frequência ao quadrado em função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.6 Hz.

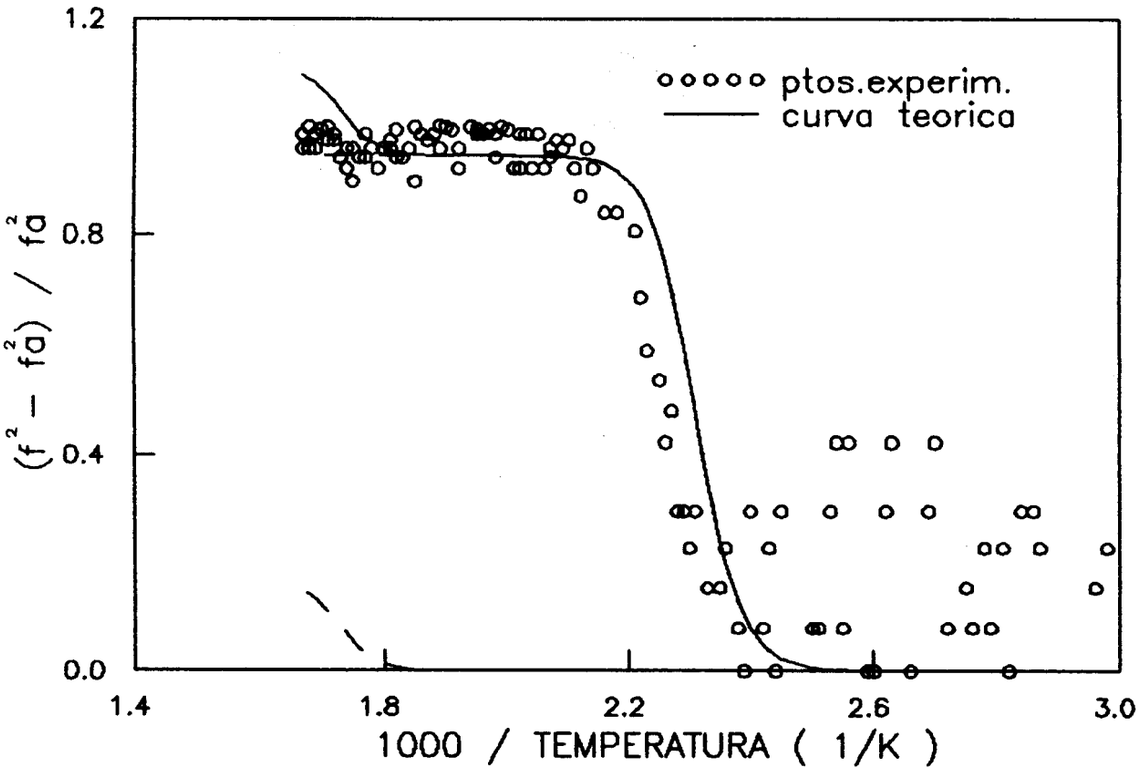

FIGURA 4.3.12 - Frequência ao quadrado em função do inverso da temperatura para a amostra de nióbio policristalino, contendo 0.13 %at oxigênio e 0.015 %at nitrogênio, medida com frequência em torno de 1.7 Hz.

Nas curvas mostradas nestas figuras podemos observar uma dispersão bastante grande dos pontos experimentais principalmente na região acima de 2.4 K^{-1}. Entretanto, há o aparecimento evidente do "degrau" em torno de 2.3 K^{-1}, característico do processo de relaxação Nb-O. A linha tracejada na parte inferior destas figuras representa a curva teórica para o processo de relaxação Nb-N que, de acordo com o que discutimos anteriormente, não foi analisado uma vez que experimentalmente não foi observado. Os parâmetros de relaxação para o processo Nb-O da amostra de nióbio policristalino referentes às frequências em torno de 0.9, 1.6 e 1.7 Hz também são apresentados na tabela IV.6.

Comparando os resultados obtidos para a energia de ativação desta amostra notamos que a maior discordância é de 0.8% em relação ao método das subtrações sucessivas e 9.6% em relação ao método do tempo de relaxação. Porém, o tempo de relaxação para cada medida apresenta uma variação ainda maior do que os obtidos para a amostra de nióbio monocristalino, com ordem de grandeza variando de 10^{-14} à 10^{-15}s.

Para a amostra de tântalo monocristalino não foi realizada a análise para se obter os parâmetros de relaxação através de medidas de frequência, pois, como podemos observar nas figuras 4.3.13 e 4.3.14 do espectro de frequência em função da temperatura, não há o aparecimento do "degrau" característico do processo de relaxação Ta-O, pois a altura do pico para este processo é bastante baixa ($Q_m^{-1} \approx 1.10$ e 1.35 para as amostras medidas com frequências de 1.3 e 2.7 Hz respectivamente), também devido a baixa concentração de oxigênio nesta amostra.

As figuras 4.3.15 e 4.3.16 mostram as medidas de frequência em função do inverso da temperatura para a amostra de tântalo monocristalino, com o "background" extraído, onde podemos verificar claramente o não aparecimento do processo de relaxação Ta-O, devido a sua baixa intensidade conforme dissemos anteriormente.

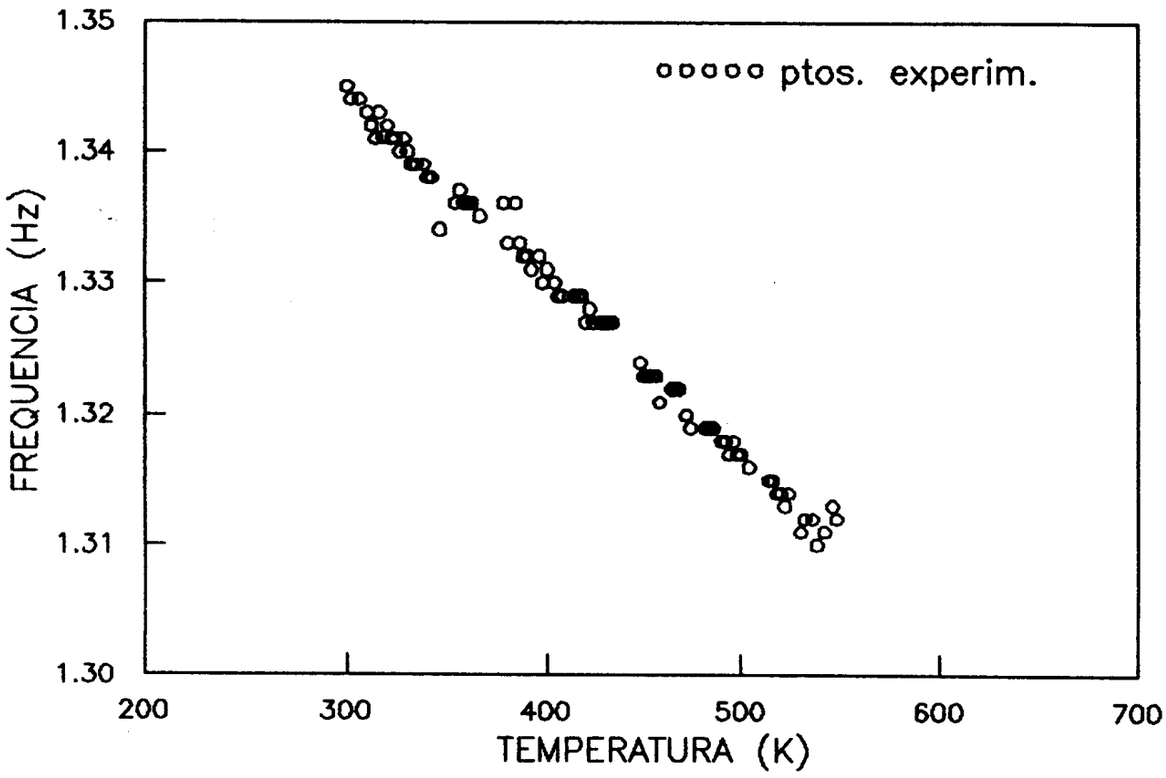

FIGURA 4.3.13 - Frequência em função da temperatura para a amostra de tântalo monocristalino, contendo 0.026 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 1.3 Hz .

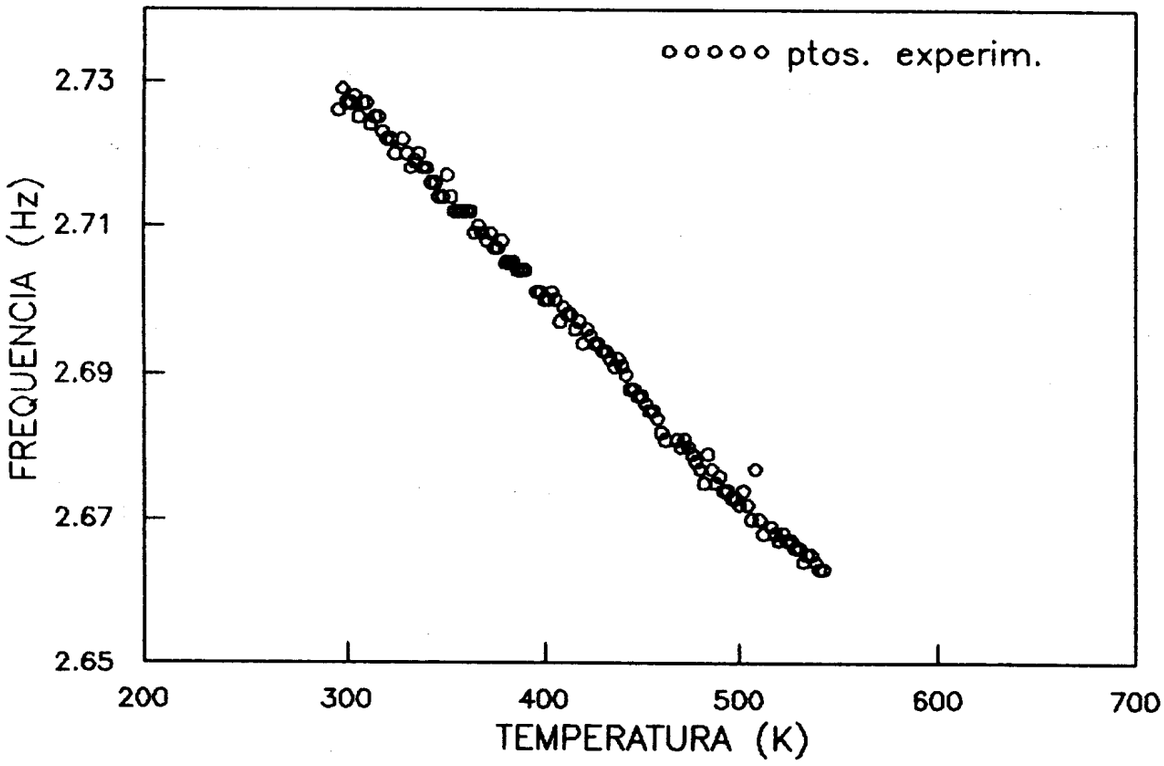

FIGURA 4.3.14 - Frequência em função da temperatura para a amostra de tântalo monocristalino, contendo 0.026 %at oxigênio, medida com frequência em torno de 2.7 Hz.

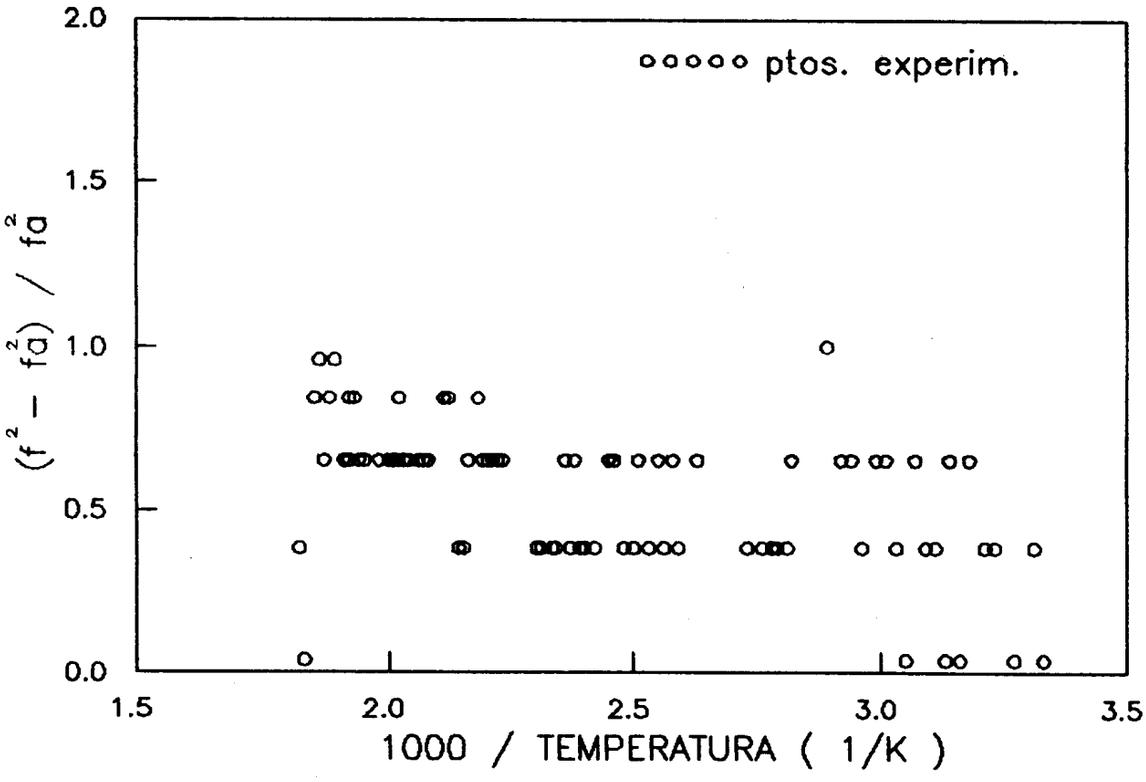

FIGURA 4.3.15 - Frequência em função do inverso da temperatura para a amostra de tântalo monocristalino, contendo 0.026 %at oxigênio, com o "background" extraído, medida com frequência em torno de 1.3 Hz.

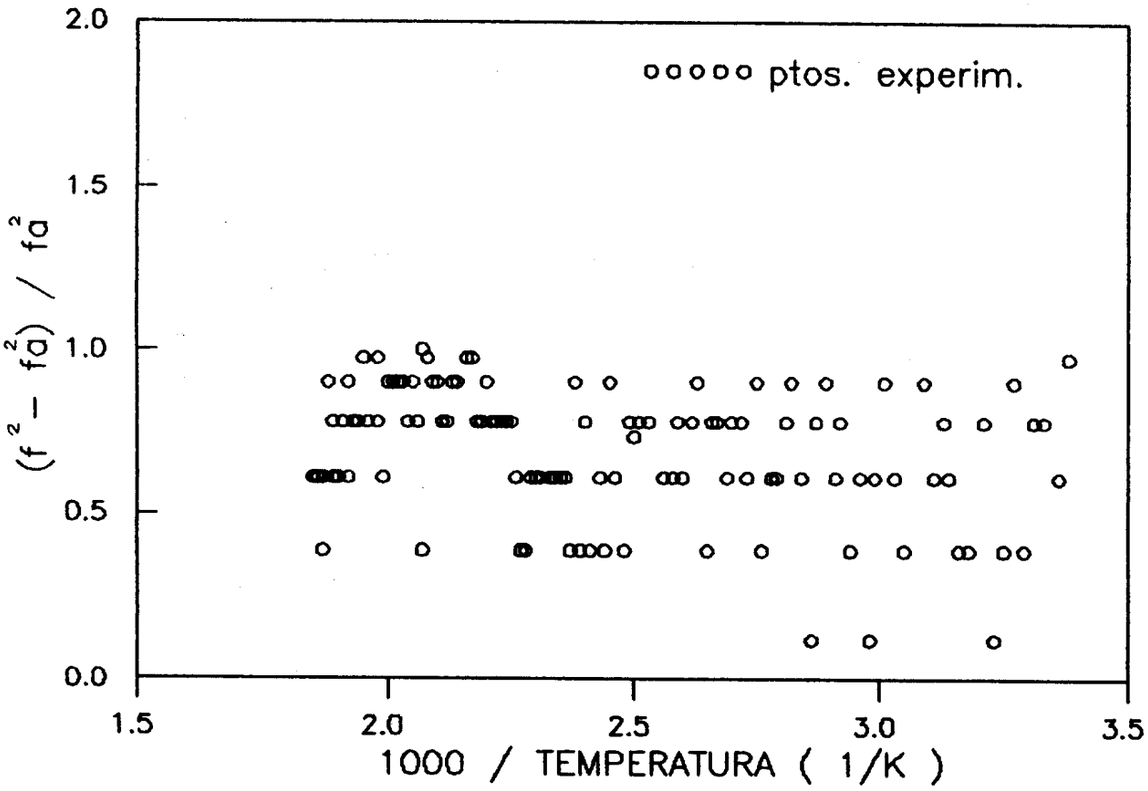

FIGURA 4.3.16 - Frequência em função do inverso da temperatura para a amostra de tântalo monocristalino, contendo 0.026 %at oxigênio, com o "background" extraído, medida com frequência em torno de 2.7 Hz.

Portanto, o método de obtenção dos parâmetros de relaxação de processos de interação devido à reorientação induzida por tensão de átomos intersticiais, localizados em posições octaedrais, com átomos da matriz metálica, através de medidas de frequência em função da temperatura mostrou, ser eficaz apenas em amostras onde um único intersticial está presente (no nosso caso oxigênio), e que a concentração deste intersticial seja suficiente para que possa ser observado experimentalmente nas medidas de frequência. Devido ao fato de ser um procedimento inédito, este método requer estudos específicos mais detalhados, os quais serão objeto da continuidade deste trabalho.

* **NOTA:** Para a extração do "background" fazemos uma análise de regressão da reta que passa pelos pontos experimentais da parte mais alta do degrau observado, por exemplo na figura 4.3.1 esta reta encontra-se na região de 450 à 600 K. A partir dessa reta analisamos também a outra situada na parte mais baixa do degrau, que consideramos paralela à anterior. Na figura 4.3.1 a segunda reta encontra-se na região de 350 a 410 K. Após este procedimento obtemos os valores do quadrado da frequência em cada ponto, sendo f_o a frequência de oscilação do pêndulo à temperatura ambiente.

- V - CONCLUSÕES

Foram realizadas medidas de atrito interno e frequência de oscilação em função da temperatura em amostras policristalinas de nióbio e monocristalinas de nióbio e tântalo, utilizando-se o pêndulo de torção. Foi identificado um processo de relaxação em torno de 565 K, devido à reorientação induzida por tensão de um átomo de nitrogênio, localizado em posições octaedrais, em torno de um átomo de nióbio para a amostra policristalina e também um processo de relaxação em torno de 430 K, devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio, localizados em posições octaedrais, em torno de átomos de nióbio e tântalo para as amostras mono e policristalinas de Nióbio e monocristalina de Tântalo, respectivamente. Estes resultados são bastante coerentes pois, para baixas concentrações de solutos intersticiais, como é o caso das amostras utilizadas, os processos de relaxação podem ser descritos por um único pico de Debye.

Utilizando o método das subtrações sucessivas para analisar as medidas de atrito interno como função da temperatura, verificamos que os parâmetros de relaxação, mais especificamente a energia de ativação, obtidos para o processo de relaxação Nb-O para a amostra policristalina (frequências 0.9, 1.6, 1.7 e 2.1 Hz), mostrados na tabela IV.1, apresentam uma discordância de apenas 2.0% em relação aos obtidos por WELLER et al [35] que apresenta os resultados mais recentes na literatura. Para a amostra de nióbio monocristalino (frequências 1.0, 1.9 e 3.5 Hz) a discordância é menor que 1% quando comparados também com WELLER et al [35]. Os valores obtidos para os tempos de relaxação, mostrados na tabela IV.1, para o processo Nb-O apresentam ordem de grandeza de 10^{-15}s, concordando com os valores obtidos na literatura [13,,27,29-32].

Na tabela IV.2 apresentamos os parâmetros de relaxação para o processo Nb-N, observado na amostra policristalina e, podemos verificar que a discordância, para a energia de ativação, é em torno de 3.2% de acordo com os valores obtidos por WELLER [31], que apresenta os resultados mais recentes.

Para o processo de relaxação Ta-O, mostrados na tabela IV.3, a discordância entre os resultados obtidos e os apresentados por WELLER [31] foi em torno de 3%. Porém, os tempos de relaxação apresentam variação de uma ordem de grandeza, 10^{-16}s, que pode ser

justificada pelo fato de que usamos uma equação logaritimica para este cálculo e portanto pequenas variações na temperatura e frequência causam grandes diferenças nos resultados.

Para os valores de energia de ativação obtidos através do método desenvolvido por WELLER et al [13] , verificamos que a maior discordância entre os valores apresentados na tabela IV.4 para o processo de relaxação Nb-O é em torno de 9.0% quando comparados com WELLER et al [13], tanto para a amostra policristalina quanto para a amostra monocristalina. No entanto, os valores de tempo de relaxação apresentam uma variação bem maior de 10^{-16} a 10^{-14}s. Para o processo de relaxação Ta-O, mostrado na tabela IV.5, também observamos uma variação maior em relação ao método anterior (subtrações sucessivas) e em relação a literatura, com uma discordância em torno de 19% quando comparados com WELLER [13]. A ordem de grandeza dos tempos de relaxação variou de 10^{-18} a 10^{-17}s.

Utilizando o método proposto nesta dissertação, que relaciona o quadrado da frequência e o inverso da temperatura, verificamos que há uma excelente concordância dos resultados obtidos para o processo de relaxação Nb-O, mostrados na tabela IV.6, e os resultados obtidos pelos outros métodos, subtrações sucessivas e tempo de relaxação, e com os resultados encontrados na literatura [2,7,13,28-35]. Os valores obtidos para os tempos de relaxação, para o processo Nb-O, são da ordem de grandeza de 10^{-15}s e estão bem próximos dos obtidos pelo método das subtrações sucessivas. Este método mostrou ser bastante eficaz neste caso, resultando uma expressão clara e explícita para relacionar a variação de f^2 em função de $1/T$. Estes resultados são inéditos, uma vez que encontramos na literatura apenas uma tentativa não direta para esta relação (frequência e temperatura) apresentados por WELLER et al [13].

Para o processo Nb-N não foi possível realizarmos a análise através deste método pois, devido a concentração de nitrogênio na amostra policristalina ser bem menor que a de oxigênio, o aparecimento de um "degrau", em torno de 565 K característico do processo de relaxação Nb-N, não foi claramente observado. Este fato também ocorreu para o processo de relaxação Ta-O, que não apresentou o "degrau", característico deste processo, nas medidas de frequência, conforme podemos verificar através dos gráficos mostrados nas figura 4.3.13 e 4.3.14, onde podemos concluir que o degrau na curva de frequência é pouco intenso, confundindo-se com a dispersão dos pontos experimentais.

FÍSICA

Portanto, o método desenvolvido para se obter os parâmetros de relaxação a partir de medidas de frequência em função da temperatura não se aplicou a amostras com concentrações muito mais baixas de intersticiais. O desenvolvimento deste método terá prosseguimento, fazendo novas considerações teóricas, na expectativa que possa ser aplicado a outros tipos de amostras, com mais de um intersticial presente e com concentrações mais baixas.

Assim, podemos concluir que o pêndulo de torção construído para a realização deste trabalho mostrou estar operando de maneira eficiente e confiável, possibilitando medidas de atrito interno à baixa frequência, bastante úteis no estudo de gases em metais.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

Como continuação desta Dissertação de Mestrado apresentamos algumas sugestões que poderão vir a ser desenvolvidas na Laboratório de Propriedades Físicas de Metais e Ligas Metálicas, implantado no Departamento de Física da UNESP em Bauru, utilizando-se o pêndulo de torção construído, bem como outras técnicas que serão desenvolvidas. Algumas destas idéias são:

- melhorar o sistema de aquisição de dados, utilizando um microcomputador mais avançado (que já está incluído em um novo financiamento aprovado do profº Dr. Carlos Roberto Grandini), utilizando também um "laser" de menor potência na tentativa de minimizar os problemas na detecção do sinal pelos fototransistores e, ainda, desenvolver e utilizar um controlador de temperatura, uma vez que isto tem sido feito manualmente;

- realizar um estudo mais detalhado de frequência de oscilação em função da temperatura, desenvolvendo o método proposto nesta dissertação que relaciona estas duas grandezas (frequência e temperatura), para que seja aplicado a outros tipos de amostras;

- efetuar medidas de atrito interno em função da temperatura, utilizando o pêndulo de torção, em amostras de molibdênio, uma vez que não encontramos na literatura grandes estudos para metais do grupo VI;

- implantar um sistema para medidas de atrito interno na faixa de KHz [40], como o método de medidas por vibrações flexurais, por exemplo;

- utilizar outras técnicas para caracterizar estas amostras como raio-x, medidas de resistividade, medidas de susceptibilidade, etc;

- aplicar os conhecimentos adquiridos na realização deste trabalho em cerâmicas supercondutoras para estudar mobilidade de O nos planos Cu-O.

APÊNDICE A - CONSTRUÇÃO DO PÊNDULO DE TORÇÃO E IMPLANTAÇÃO DO LABORATÓRIO.

Neste apêndice apresentaremos resumidamente, a construção do pêndulo de torção e a implantação do Laboratório de Propriedades Físicas de Metais e Ligas na UNESP, campus de Bauru, que concretizou-se através do projeto do Profº Dr. Carlos Roberto Grandini, financiado pela FUNDUNESP.

A construção do pêndulo de torção em Bauru, bem como a implantação do Laboratório permitiu, a constituição do terceiro grupo para estudar a interação de gases com metais no Brasil. O mais antigo grupo encontra-se no IPEN em São Paulo e o segundo grupo na UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS.

A construção do pêndulo de torção foi dividida em quatro partes: sistema criogênico, pêndulo de torção, sistema de acionamento e detecção e sistema de aquecimento.

A.1 - SISTEMA CRIOGÊNICO:

O sistema criogênico consiste num criostato construído em aço inoxidável contendo em seu interior um reservatório com capacidade para cerca de 5,0 litros de nitrogênio líquido. A figura A.1 mostra um diagrama em corte com as medidas utilizadas para a construção do sistema criogênico.

A.2 - PÊNDULO DE TORÇÃO

O pêndulo de torção constitui a principal ferramenta para as medidas de atrito interno. Este é constituído pelo suporte da amostra, hastes de sustentação, barra de inércia e contrapeso, todos em aço inoxidável. A figura A.2 mostra um diagrama em corte do pêndulo de torção.

Completando o pêndulo de torção, foi construída uma campânula em aço inoxidável com uma janela de vidro, conforme pode ser vista na figura A.4 da fotografia do pêndulo completo. Na figura A.3 é mostrado o diagrama em corte da campânula.

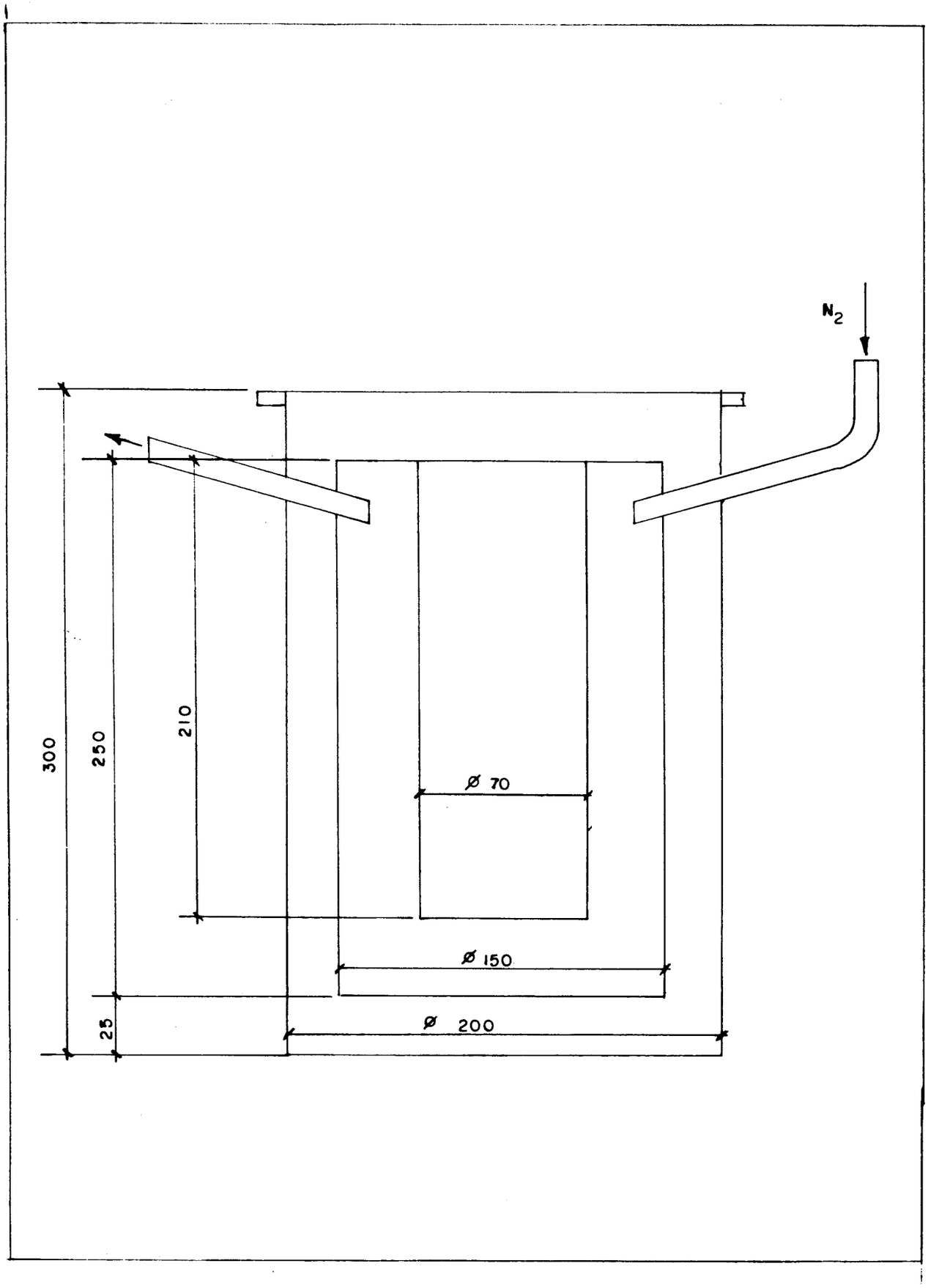

FIGURA A.1 - Diagrama do sistema criogênico

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

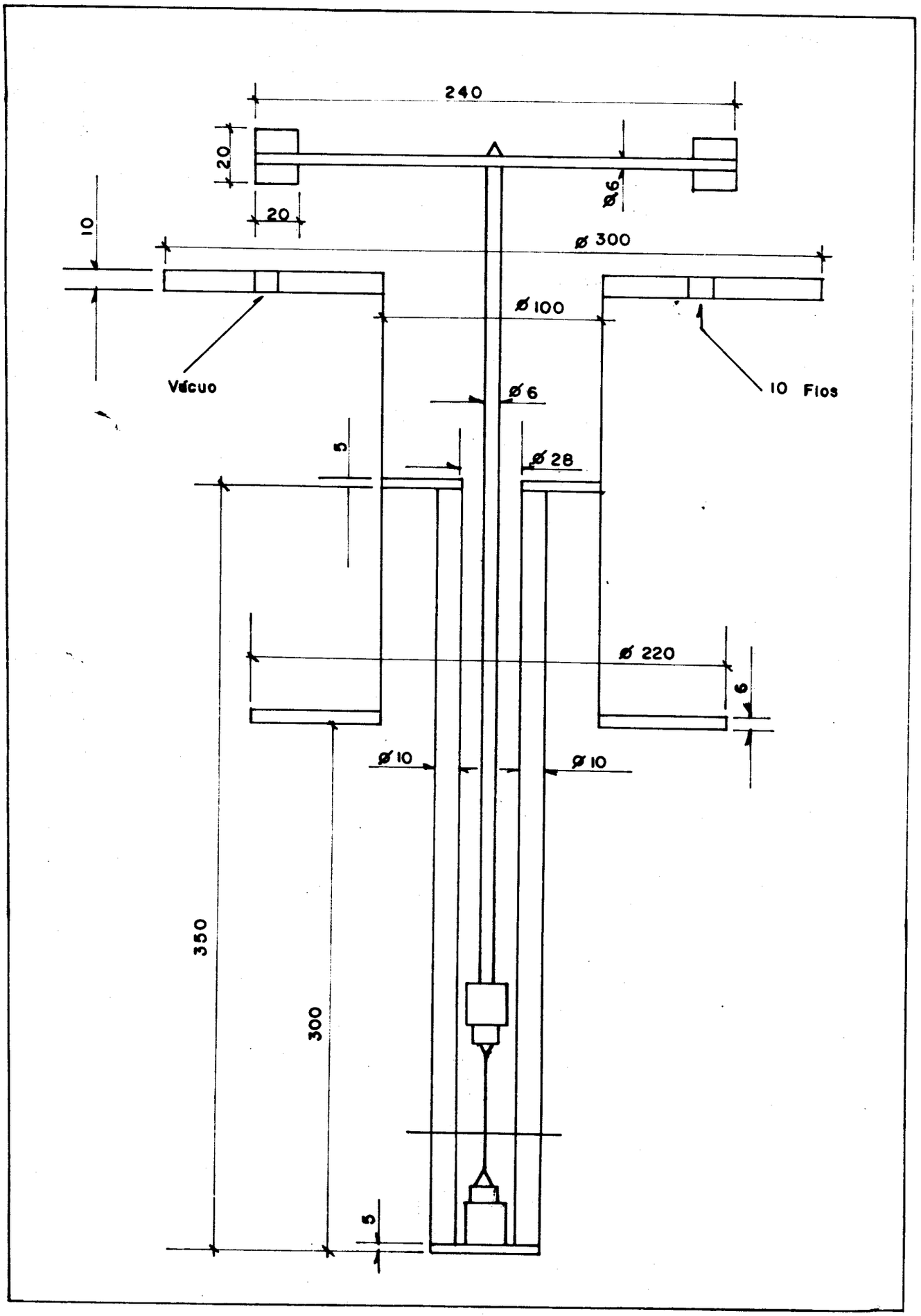

FIGURA A.2 - Diagrama do pêndulo de torção.

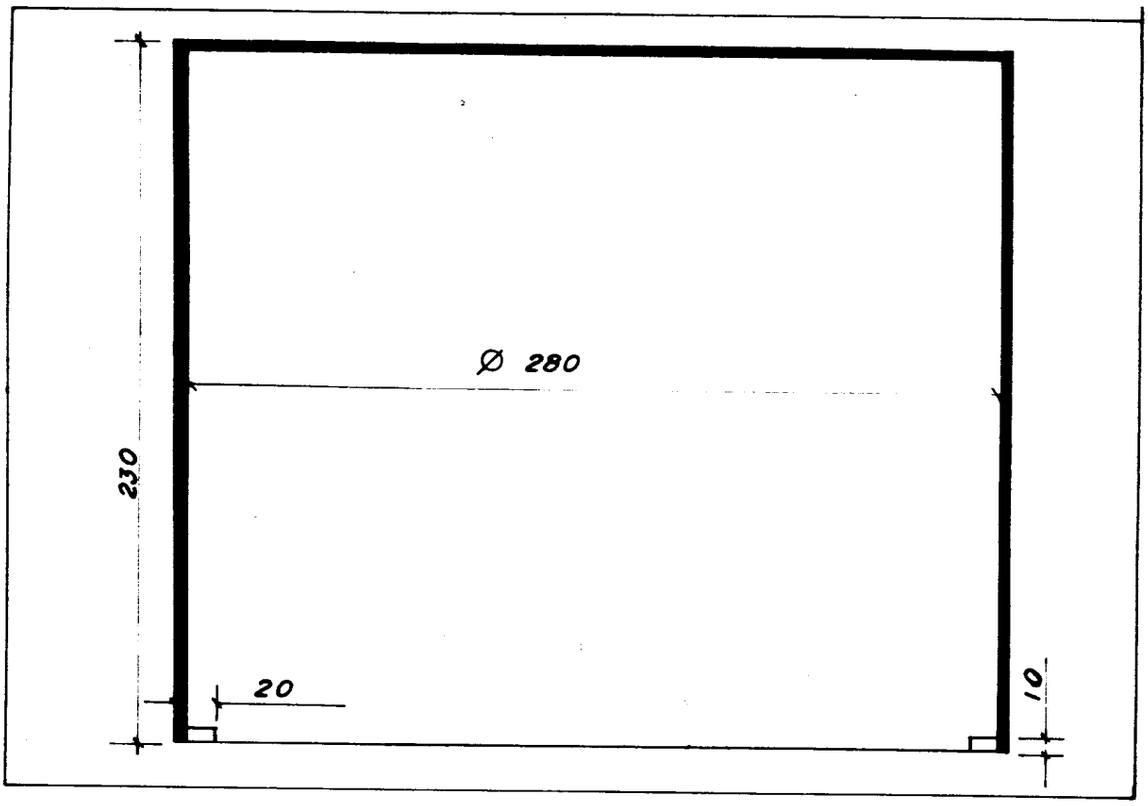

FIGURA A.3 - Diagrama da campânula.

A.3 - SISTEMA DE ACIONAMENTO E DETECÇÃO:

ACIONAMENTO:

Para ser dado um torque inicial e depois deixar o pêndulo oscilar livremente foram utilizados dois eletroimãs colocados um de cada lado da barra de inércia, conforme é mostrado na figura 3.3.2 (capítulo III).

Os eletroimãs foram confeccionados enrolando-se cerca de 200 espiras de fio de cobre AWG 23 num carretel de ferro doce. Para acionar os eletroimãs foi construída uma fonte DC de 11 V e cerca de 1 A de corrente.

DETECÇÃO:

O sistema de detecção e aquisição de dados é formado por um anteparo situado a cerca de 3 m do pêndulo, possuindo dois fototransistores separados por uma distância de 0,04 m, colocados equidistantes à posição de equilíbrio, e uma interface especialmente

construída que é acionada por um microcomputador "Exato" (CCE), tipo Apple, permitindo medir rapidamente o tempo que um feixe gerado por um "laser" e refletido por um espelho colocado no pêndulo, leva para ir de um fototransistor a outro. O sistema de detecção e aquisição dos dados é mostrado na fotografia da figura A.5.

A interface também é utilizada para medir a frequência de cada oscilação, medindo-se o tempo que o feixe de laser leva para ir de um fototransistor e passar novamente no mesmo sentido neste fototransistor. Esta interface foi desenvolvida de tal forma que possa ser utilizada também num microcomputador mais sofisticado e mais rápido.

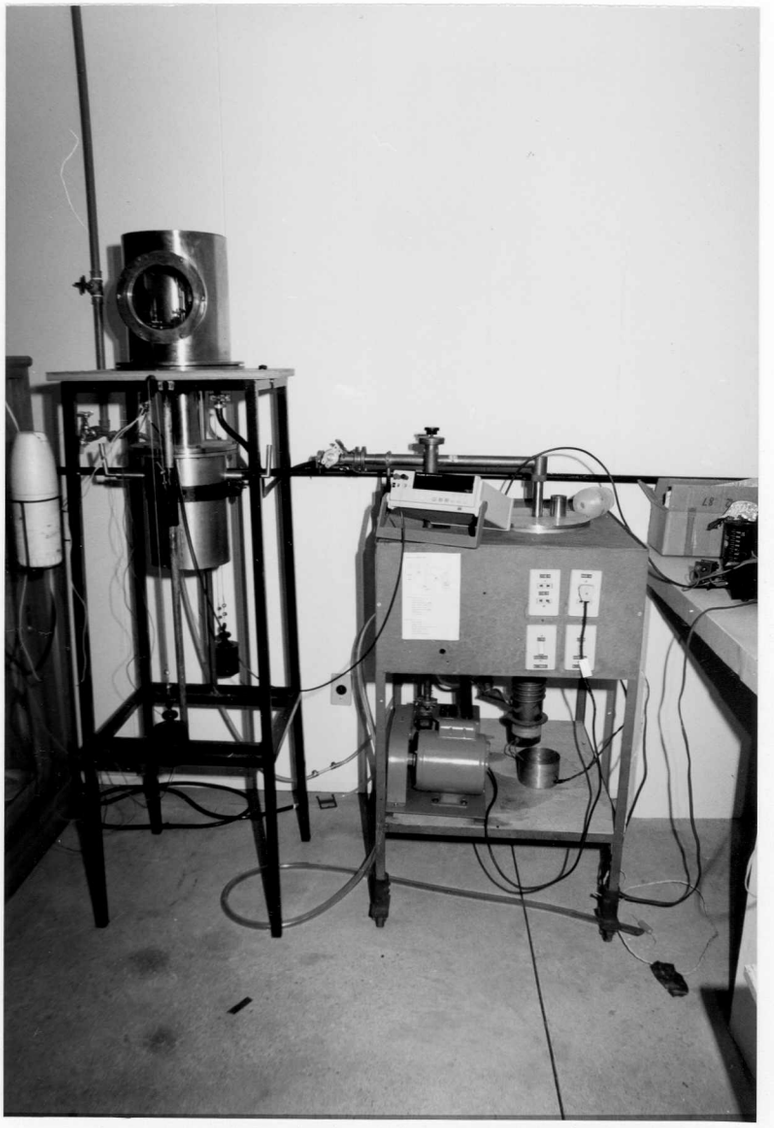

FIGURA A.4 - Pêndulo de torção construído para o estudo de gases em metais.

A.4 - SISTEMA DE AQUECIMENTO

O sistema de aquecimento construído é constituido por um forno de resistência, montado com o enrolamento de fio de Kantal com 1.5 mm de diâmetro, sobre um tubo de cerâmica refratária. O forno é alimentado por uma tensão alternada de 110 V, com a corrente elétrica sendo controlada por um transformador de tensão variável. A temperatura na amostra é medida através de um termopar cobre-constantan e seu valor correspondente é lido num multímetro digital.

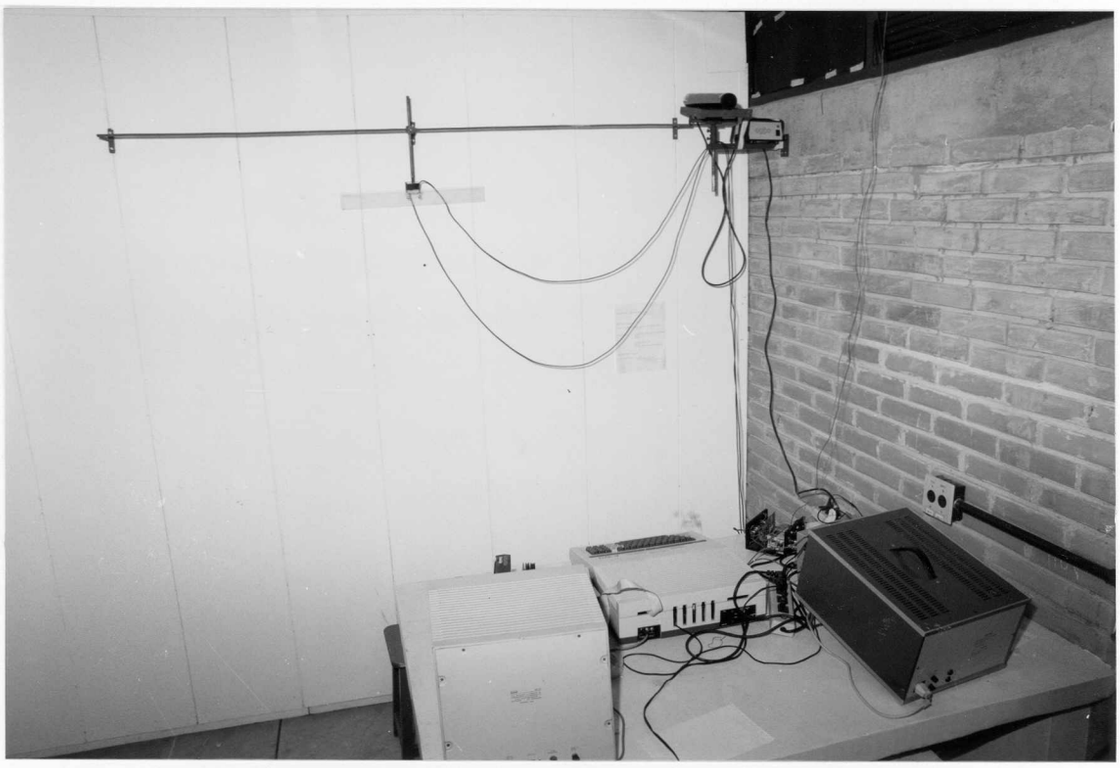

FIGURA A.5 - Sistema de detecção e aquisição de dados.

O pêndulo de torção construído nos permite realizar medidas de atrito interno num intervalo de temperatura de 77 até 700 K, utilizando o mesmo equipamento e, podendo ainda variar a frequência desde 0.5 até 10 Hz. A construção deste pêndulo de torção já possibilitou a apresentação de diversos trabalhos em congressos e encontros nacionais e internacionais, desenvolvidos integralmente no Laboratório de Propriedades Físicas de Metais e Ligas implantando na UNESP, campus de Bauru [11,14,38,39].

APÊNDICE B: MÉTODO DAS SUBTRAÇÕES SUCESSIVAS E MÉTODO DO TEMPO DE RELAXAÇÃO.

B.1 - SUBTRAÇÕES SUCESSIVAS

No método das subtrações sucessivas consideramos que cada um dos picos de relaxação mecânica obtido é caracterizado pela energia de ativação associada ao processo que causa o pico, E; pela temperatura na qual o pico ocorre, T_p ; e pela altura deste pico Q_m^{-1}. Se tomamos este pico como um pico de Debye, podemos descrevê-lo pela equação (II.41).

Para os picos obtidos experimentalmente para a amostra policristalina de nióbio (figura 4.22) e monocristalinas de nióbio e tântalo (figuras 4.27 e 4.21 respectivamente), supomos que há um único processo de relaxação e portanto, necessitamos de apenas três parâmetros, Q_m^{-1}, E e T_p^{-1}, para obtermos a melhor curva teórica que se ajusta a estas curvas experimentais.

Esta curva teórica é obtida por um método de regressão, através de mínimos quadrados, conhecido como método das subtrações sucessivas. Fornecemos ao programa de microcomputador mostrado no diagrama de bloco na figura B.1, os parâmetros de relaxação iniciais, obtidos na literatura e também o número de interações no programa, no nosso caso 10, com um fator de amortecimento de 1.0×10^{-3}, que é o número pelo qual o quadrado da diferença entre as curvas teóricas e experimentais será multiplicado e acrescido ou subtraído da curva teórica após cada interação.

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

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

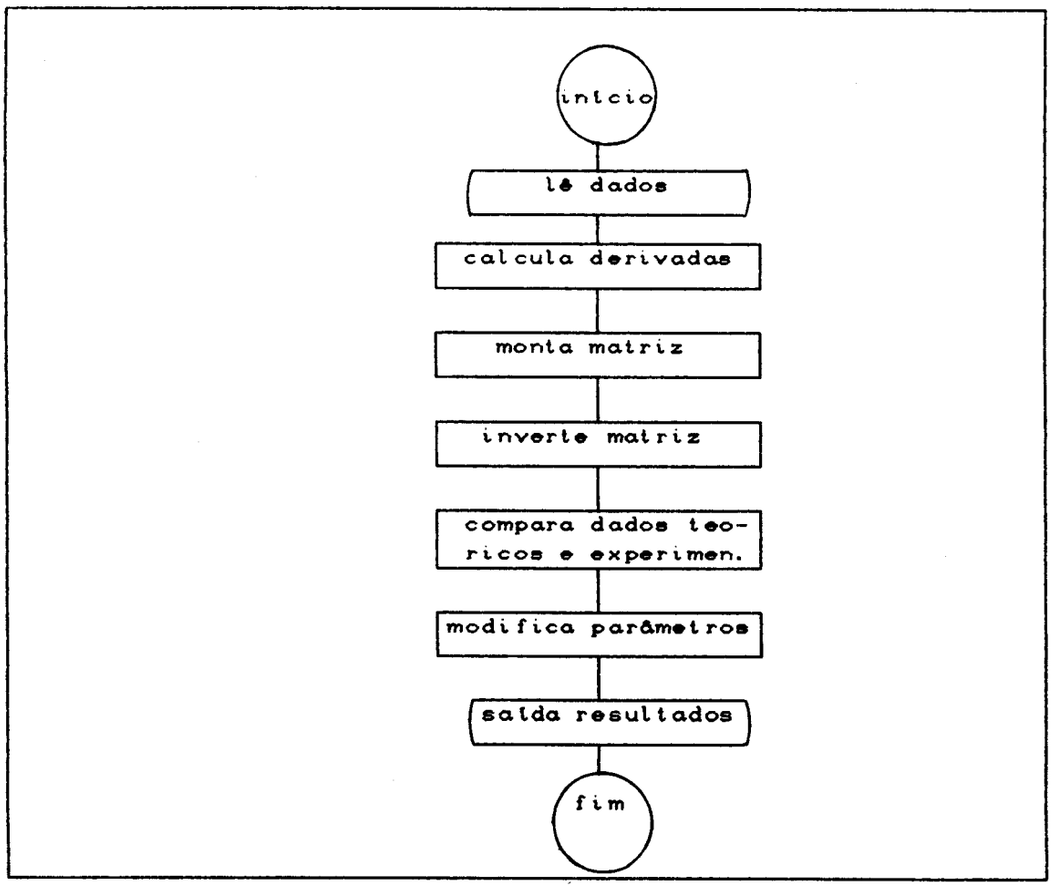

FIGURA B.1 - diagrama de blocos do programa utilizado na análise dos resultados pelo método de subtrações sucessivas.

B.2 - TEMPO DE RELAXAÇÃO

As medidas experimentais de atrito interno foram analisadas através do método desenvolvido por WELLER et al [13] para se obter os parâmetros de relaxação dos processos Nb-N, Nb-O e Ta-O.

Neste método Weller et al consideram que se o atrito interno é determinado por um método de decaimento livre, pode-se calculá-lo a partir do decremento logaritmico δ dado pela expressão (II.19). Se a relaxação anelástica é descrita por um único processo de relaxação (um tempo de relaxação) o atrito interno pode ser descrito pela equação (II.40) e o módulo de elasticidade M por:

$$M(\omega\tau) = M_N - M_O \, \Delta \, \frac{1}{1 + (\omega\tau_\varepsilon)^2} \qquad (B.2.1)$$

sendo $\Delta = (M_N - M_R) / M_O$, onde M_N é o módulo não relaxado, M_R é o módulo relaxado e $M_O = (M_N . M_R)^{1/2}$.

A equação (II.40) pode ser escrita na forma:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{2} \cosh^{-1} Y \qquad (B.2.2)$$

com $Y = \ln(\omega\tau)$ (B.2.3)

Combinando com a lei de Arrhenius (II.38) obtém-se a equação (II.41).

Escrevendo o inverso da equação (B.2.2) como:

$$Y = \text{ar cosh} \frac{\Delta}{2Q^{-1}} \qquad (B.2.4)$$

que pode ser escrita como:

$$Y = \ln \left[\frac{\Delta}{2Q^{-1}} \pm \sqrt{\left[\frac{\Delta}{2Q^{-1}}\right]^2 - 1} \right] \qquad (B.2.5)$$

Equações (B.2.3) e (B.2.5) dão a dependência com a temperatura para o tempo de relaxação:

$$\tau = \frac{1}{\omega} \left[\frac{\Delta}{2Q^{-1}} \pm \sqrt{\left[\frac{\Delta}{2Q^{-1}}\right]^2 - 1} \right] \qquad (B.2.6)$$

Utilizando a seguinte aproximação:

$$\frac{M_N - M_R}{M_N} \propto \frac{1}{T} \quad \text{ou} \quad \frac{M_N - M_R}{M_o} = \Delta \propto \frac{1}{T} \qquad (B.2.7)$$

Weller et al escrevem a constante de proporcionalidade como sendo a altura do pico de Snoek, Q_m^{-1}, para obter-se:

$$\Delta = C\ T^{-1} = \frac{2Q_m^{-1}.\ Tm}{T} \qquad (B.2.8)$$

Introduzindo (B.2.8) em (B.2.6):

$$\tau = \frac{1}{\omega}\left\{\frac{Q_m^{-1}.\ Tm}{Q^{-1}.\ T} \pm \sqrt{\left[\frac{Q_m^{-1}.\ Tm}{Q^{-1}.\ T}\right]^2 - 1}\right\}$$

E o tempo de relaxação $\tau(T)$ pode ser calculado ponto a ponto para todas as temperaturas. Este resultado foi obtido para as amostras monocristalinas de nióbio e tântalo contendo oxigênio e amostras policristalinas de nióbio contendo oxigênio e nitrogênio. Os resultados são mostrados nas figuras (4.2.14) à (4.2.22).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - BERRY, B.S. - Acta Metallurgica, 10, 271 (1962).

2 - SZKOPIAK, Z.C. - Journal de Physique, 32, c2-1 (1971).

3 - WERT, C.A. - Journal Applied Physics, 60, 1888 (1986).

4 - ZENER, C. - Elasticity and Anelasticity of Metals, University of Chicago Press, 1948.

5 - SNOEK, J.L. - Physica, 6, 591 (1939).

6 - SNOEK, J.L. - Physica, 8, 711 (1941).

7 - AHMAD, M.S. and SZKOPIAK, Z.C. - Journal of Physics and Chemistry of Solids , 31, 1799 (1970).

8 - HEULIN, B. - C.R. cad. Sc. Paris, 349 (1972).

9 - COST, J.R. and STANLEY, J.T. - Journal de Physique , 46, c10-35 (1985).

10 - IWASAKI, Y.; IMANAKA, T. and FUJIMOTO, K. - Journal of Physics E: Scientific Instruments, 10, 1050 (1977).

11 - GRANDINI, C.R.; OLIVEIRA, A.R.G. e FERNANDES, R.M. - ANAIS DO X CBECIMAT, Águas de Lindóia - SP, págs.352-356, 1992.

12 - GRANDINI, C.R. -" Dissertação de Mestrado", IFQSC - USP, São Carlos - SP, 1988.

13 - WELLER, M.; LI, G.Y.; ZHANG, J.X.; KÊ, T.S. and DIEHL, J. - Acta Metallurgica, 29, 1047 (1981).

14 - GRANDINI, C.R., FERNANDES, R.M. e SHUKLA, M.M. - In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INTERNAL FRICTION AND ULTRASONIC ATTENUATION IN SOLIDS, 10, Roma - Itália, 06-09 sept. 1993 - para ser publicado no Journal of Alloys and Compounds.

15 - FROM, E. and HÖRZ, G. - International Metals Reviews, nº 5-6, 269 (1980).

16 - NOWICK, A.S. and BERRY, B.S. - Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New York, 1972.

17 - DE BATISTI, R. - Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids, North Holland American Elsevier, Amsterdan, 1972.

18 - IWASAKI, Y. and FUJIMOTO, K. - Journal Phys. D: Appl. Phys., 13, 823 (1980).

19 - MASON, W.P. - Physical Acoustics, vol.III, Part A, Academic Press, New York, 1971.

20 - NYE, J.F. - Physical Properties of Crystals, Oxford University, New York, 1957.

21 - CALLEN, H.B. - Termodynamics, John Willey & Sons, New York, 1960.

22 - ZEMANSKY, M.W. - Calor e Termodinâmica, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978.

23 - REIF, F. - Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, McGraw-Hill, 1965.

24 - KÊ, T.S. - Physical Review, 71, 533 (1947).

25 - MORTON, M.E; LOTT, S.A. and STAINSBY, D.F. - J. Sci. Instrum., 40, 441 (1963).

26 - FAST, J.D. - Gases in Metals, Philips Technical Library, New York, 1976.

27 - MOLINAS, B.J.; WELLER, M.; SCHULZE, K. and DIEHL, J. - Journal de Physique, 48, c8-341, (1987).

28 - POWERS, R.W. and DOYLE, M.V. - Journal of Appl. Phys., 30, 514, (1959).

29 - WELLER, M.; ZHANG, J.X.; SCHULZE, K. and DIEHL, J. - Journal de Physique, 42, c5-817 (1981).

30 - OKAMOTO, M. - Acta Metallurgica, 31, 1169 (1983).

31 - WELLER, M. - Journal Phys., 46, c10-71 (1985).

32 - INDRAWIRAWAN, H.; BRASCHE, L.J.H.; OWEN, C.V.; REHBEIN, D.K.; CARLSON, O.N.; PETERSON, D.T. and BUCK, O. - J. Phys. Chem. Solids, 48, 535 (1987).

33 - DIEHL, J.; HANECZOK, G.; HÖRZ, G.; PURNIAH, B.; SCHULZE, K. and WELLER, M. - Journal de Physique, 48, c8-239 (1987).

34 - HANECZOK, G. and WELLER, M. - J. Less-Common Metals, 159, 269 (1990).

35 - WELLER, M. ; HANECZOK, G. and DIEHL, J. - Phys. Stat. Sol.(b), 172, 145 (1992).

36 - WELLER, M.; ZHANG. J.X.; LI, G.Y.; KÊ, T.S. and DIEHL, J. - Acta Metallurgica, 29, 1055 (1981).

37 - FALANGA, A.; COUDERC, C. et LOZES, G.- Journal de Physique, 44, c9-397 (1983).

38 - FERNANDES, R.M.; GRANDINI, C.R.; SILVA, J.R.G.; FLORÊNCIO, O.; TEJIMA, H. e JORDAO, J.A.R. - Anais do X CBECIMAT, Águas de Lindóia - SP, págs 822-826 (1992).

39 - FERNANDES, R.M.; GRANDINI, C.R.; SILVA, J.R.G.; FLORÊNCIO, O.; TEJIMA, H. e JORDAO, J.A.R. - In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INTERNAL FRICTION AND ULTRASONIC ATTENUATION IN SOLIDS 10, Roma - Itália, 06-09 sept. 1993 - para ser publicado no Journal of Alloys and Compounds.

40 - WELLER, M. and TOROK, E. - Journal de Physique, 48, c8-371 (1987).

41 - SCHAUMANN, G.; VOLKL, J. and ALEFELD, G. - Physics Sta. Sol., 42, 401 (1970).

VÇÃO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC
FÍSICA