UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

SOLUÇÕES SÓLIDAS INTERSTICIAIS

NA LIGA Nb-Ti 46

ODILA FLORENCIO

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos, como
parte dos requisitos para a obten
ção do Título de DOUTOR EM CIÊN
CIAS (FÍSICA APLICADA)

Orientador: Profº Dr. JOSÉ ROBERTO GONÇALVES DA SILVA

São Carlos
Setembro/1986

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

Odila Florêncio

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 18 DE setembro DE 1986.

COMISSÃO JULGADORA:

João Roberto G. da Silva
Dr. José Roberto Gonçalves da Silva - Orientador

João de Anchieta Rodrigues
Dr. José de Anchieta Rodrigues

Maria Cristina Terrile
Dr. Maria Cristina Terrile

Bernhard J. Mokross
Dr. Bernhard Joachim Mokross

João Alberto Rodrigues Jordão
Dr. José Alberto Rodrigues Jordão

A meus pais, Cesar e Edith

Aos sobrinhos: Lilliany

Ágara

Odilon Jr. (in memorium)

Larissa

Silmara

Viviany

Esta tese é parte integrante dos seguintes Programas, Instituições e Projetos:

- Universidade de São Paulo (USP) - Instituto de Física e Química de São Carlos (IFQSC).
- Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) e Departamento de Física (DF).
- Universidade Estadual de Maringá (UEM) - Centro de Ciências Exatas (CCE) - Departamento de Física (DFI).
- Projeto Nióbio da Fundação de Tecnologia Industrial (FTI) do Ministério da Indústria e do Comércio (MIC) - Divisão de Materiais Refratários (DMAR) em Lorena-SP.
- Projeto "Propriedades Mecânicas e Termodinâmicas de Ligas Nb-Ti e Nb-W" apoiado pela Organização dos Estados Americanos junto ao DEMa-UFSCar.
- Projeto "Desenvolvimento de Materiais de Alto Desempenho" com suporte financeiro do FNDCT/FINEP, nº 3195/84 junto ao DEMa-UFSCar.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof^o Dr. José Roberto G. da Silva, pela excelente orientação no decorrer deste trabalho.

Ao Dr. Dyonisio Garcia Pinatti, pelo mérito de iniciação à pesquisa deste programa de doutoramento.

Ao Prof^o Dr. Daltro Garcia Pinatti, da UNICAMP e FTI/MIC, pela doação das amostras de Nb-Ti, e pelas discussões durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores Dr. José de Anchieta Rodrigues, Dr. José Alberto R. Jordão e Dr. Hiroshi Tejima pelas discussões e apoio recebido.

Aos Professores Dr. Ernesto Santino Crivelli e Décio Sperandio, pelo incentivo e apoio concreto na viabilização de meu afastamento das atividades do DFI-UEM.

Ao DFI-UEM pelo afastamento concedido e pelo apoio financeiro recebido.

Ao CNPq pela Bolsa de Doutorado outorgada no início deste programa.

À CAPES-PICD pela Bolsa de Doutorado recebida durante os afastamentos parciais e integral do DFI-UEM.

Ao DEMA e DF da UFSCar pelas autorizações do uso de todas as facilidades de laboratórios, e por terem proporcionado um ambiente adequado para o desenvolvimento de pesquisa e de convivência.

Ao Laboratório de Cristalografia do DFCM do IFQSC-USP pelo uso de seus equipamentos

À Divisão de Metais Refratários (DMAR) da FTI em Lorena-SP, pelo apoio recebido.

Ao Corpo Técnico e Administrativo do DEMA e do DF da UFSCar, pelo carinho e presteza a mim dispensados.

Ao Aristodemo e ao Francisco (Pico) pela confecção dos desenhos.

À Oceania pelo excelente trabalho de datilografia.

Aos meus familiares pelo apoio moral e coragem proporcionados.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

	PAG.
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	I
LISTA DE TABELAS	V
RESUMO E ABSTRACT	VII
 CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	 1
 CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
2.1- TERMODINÂMICA	3
2.2- INTERAÇÃO METAL-GÁS	5
2.2.1- Reações Reversíveis entre Gases e Metais.	6
2.2.2- Reações Irreversíveis entre Gases e Metais	10
2.2.3- Difusão	12
2.2.4- Efeito de Elementos Intersticiais nos Metais	16
 2.3- DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO METAL-GÁS	 24
2.3.1- Sistema Nióbio-Hidrogênio	27
2.3.2- Sistema Titânio-Hidrogênio	30
 2.4- DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO TITÂNIO-NIÓBIO.	 33
2.4.1- Estrutura Cristalina de Hidretos na Liga Nb-Ti	35
 2.5- ATRITO INTERNO	 40
 CAPÍTULO III - EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
3.1- PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	42
3.1.1 Origem da Liga Nb-Ti	42
3.1.2 Caracterização	42

3.2- DOPAGEM DAS AMOSTRAS COM HIDROGÊNIO	43
3.2.1- Câmara de Hidrogenação	43
3.2.2- Procedimento Experimental para Hidrogenação	46
3.2.3- Medidas do Teor de Hidrogênio	48
3.3- CONTROLE DOS INTERSTICIAIS O.e.N NAS AMOSTRAS	52
3.3.1- Sequência da Preparação de Amostras para Análise de Nitrogênio e Oxigênio	52
3.3.2- Análise dos Intersticiais Nitrogênio e Oxigênio	53
3.4- TRATAMENTO TÉRMICO	53
3.5- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA OBTENÇÃO DE MEDIDAS DE ATRITO INTERNO	55
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES	
4.1- RESULTADOS DE CONTROLE (CARACTERIZAÇÃO)	58
4.1.1- Caracterização da Liga Nb-Ti Estudada	58
4.1.2- Tratamentos Térmicos	61
4.2- MEDIDAS DE SOLUBILIDADE DO HIDROGÊNIO NA LIGA Nb-Ti	64
4.2.1- Dados Medidos de Solubilidade	65
4.2.2- Representações Gráficas das Medidas de Solubilidade	65
4.2.3- Solução Sólida Ideal de Hidrogênio na Liga Nb-Ti 46	72
4.2.4- Solução Sólida de Hidrogênio na Liga Nb-Ti 46	94
4.2.5- Medidas de Densidade da Liga Nb-Ti 46 com Hidrogênio	102
4.3- MEDIDAS DE ATRITO INTERNO	104
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	113
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	114

APÊNDICE I - FATORES DE CONVERSÃO	115
APÊNDICE II - ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO MACROSCÓPICA DO HIDROGÊNIO NAS AMOSTRAS DE Nb-Ti 46	117
APÊNDICE III - INTRODUÇÃO DA QUANTIDADE θ (RAZÃO ATÔMICA).	123
APÊNDICE IV - PROGRAMA PARA AJUSTE DE CURVAS	126
APÊNDICE V - DISCUSSÃO DETALHADA DOS TERMOS ENERGIA DE REPULSÃO E DE POLARIZAÇÃO DO MODELO DO PRÓTON BLINDADO	130
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.2.1-1 - Representação do nível de potencial na reação metal-gás para um sistema exotérmico ($\Delta H^0 < 0$) ¹⁴	11
Figura 2.2.2-1 - Absorção de oxigênio a partir de: a) O_2 e b) vapor de H_2O ; e degaseificação de óxidos voláteis ¹⁴	13
Figura 2.2.3-1 - (a) Gráfico da concentração em função da distância $C(x)$; (b) O fluxo $J(x)$ para o gráfico em (a); (c) O fluxo J_1 entrando e o J_2 saindo do elemento de volume ²⁰	15
Figura 2.2.4-1 - Estrutura cúbica de corpo centrado: (a) interstícios octaédrais; (b) interstícios tetraedrais ¹²	18
Figura 2.2.4-2 - Estrutura cúbica de face centrada: (a) interstícios octaédrais; (b) interstícios tetraedrais ¹²	18
Figura 2.2.4-3 - Estrutura hexagonal compacta: (a) interstícios octaédrais; (b) interstícios tetraedrais ¹²	19
Figura 2.2.4-4 - O elipsóide de deformação do tensor λ para uma particular orientação no cristal	23
Figura 2.3-1 - Diagrama de equilíbrio esquemático de um sistema simples metal-gás ¹	25
Figura 2.3-2 - Projeção da temperatura em função da concentração dos átomos de gás com isobáricas de um sistema metal-gás ¹ , baseada na Figura 2.3-1	25
Figura 2.3-3 - Projeção da pressão em função da concentração do gás com isotermas de um sistema metal-gás ¹ , baseada na Figura 2.3-1 ..	26
Figura 2.3.1-1 - Diagrama de equilíbrio do sistema Nb-H com isobáricas ¹	28
Figura 2.3.1-2 - Cella unitária da fase β , do sistema Nb-H, e sua relação com a cela da fase α ³²	29
Figura 2.3.2-1 - Diagrama de equilíbrio simplificado do sistema Ti-H ¹	31
Figura 2.4-1 - Diagrama de equilíbrio do sistema metálico Ti-Nb ^{33,43}	33
Figura 2.4.2 - Extensão da região $\alpha + \beta$ do sistema Ti-Nb ^{33,43}	33
Figura 2.4-3 - Variação do parâmetro de rede da fase β do sistema Ti-Nb em função da concentração de Nb ⁴³	34

II

Figura 2.4.1-1 - Quantidade total de hidrogênio absorvido por ligas Nb-Ti ⁴⁷ .	35
Figura 2.4.1-2 - Absorção máxima de hidrogênio pelas ligas Nb-Ti ⁴⁸	36
Figura 2.4.1-3 - Proposta parcial do diagrama de equilíbrio do sistema Nb-Ti-H, à temperatura ambiente e pressão parcial de H ₂ < 1 atm ⁴⁹	37
Figura 2.4.1-4 - Diagrama parcial de equilíbrio para ligas de Nb-Ti ⁵⁰	37
Figura 3.2.1-1 - Esquema do equipamento de dopagem de amostras metálicas com hidrogênio ⁶⁰	45
Figura 3.2.2-1 - Forma e dimensões da amostra de Nb-Ti usada para dopagem com hidrogênio	47
Figura 3.2.3-1 - Esquema básico de circuito de gases do sistema R H-2 para determinação do teor de hidrogênio ⁶⁴	49
Figura 3.2.3-2 - Curva típica da diferencial da leitura de uma amostra de Nb-Ti 46 pesando 0,0100g e cujo conteúdo de hidrogênio era 2189 ppm-p	51
Figura 3.3.2-1 - Diagrama de blocos do equipamento utilizado na análise dos intersticiais nitrogênio e oxigênio ⁶⁸	54
Figura 3.5-1 - Pêndulo de torção	57
Figura 4.1.1-1 - Densidade de ligas Nb-Ti em função da porcentagem em peso do Ti ⁷²	59
Figura 4.1.2-1 - Fotomicrografia da amostra Nb-Ti 46 submetida a tratamento térmico de 20 min. a 950°C, secção transversal, diâmetro de grão 20µm, aumento 50X. Ataque químico = HF:HNO ₃ :H ₂ O na proporção 2:6:1 durante 30 segundos	63
Figura 4.1.2-2 - Fotomicrografia da amostra de Nb-Ti 46, submetida a tratamento térmico de 20 min. a 950°C, secção longitudinal e diâmetro médio de grão: 14 µm. Aumento 50 X. Ataque químico = HF:HNO ₃ :H ₂ O na proporção 2:6:1 durante 30 segundos	64
Figura 4.1.2-3 - Fotomicrografia da amostra de Nb-Ti 46, submetida a recozimento adicional a 980°C, durante 2 horas num vácuo de 10 ⁻⁵ torr. Aumento 400 X. Ataque químico = HF:HNO ₃ :H ₂ O na propor	

III

ção 2:6:1 durante 30 segundos	65
Figura 4.2.2-1 - Dados de solubilidade do hidrogênio na liga Nb-Ti 46 a pressão parcial da fase gasosa a 40 torr	73
Figura 4.2.2-2 - Dados de solubilidade do hidrogênio em função do inverso da temperatura, à pressão de 60 torr	74
Figura 4.2.2-3 - Dados de solubilidade do hidrogênio em função do inverso da temperatura, à pressão de 80 torr	75
Figura 4.2.2-4 - Diagrama da temperatura em função da concentração de hidrogênio para a liga Nb-Ti a pressão parcial de 40 torr	76
Figura 4.2.2-5 - Diagrama da temperatura em função da solubilidade do hidrogênio na liga Nb-Ti 46, à pressão parcial de 60 torr	77
Figura 4.2.2-6 - Diagrama da temperatura em função da solubilidade do hidrogênio, à pressão parcial de 80 torr, para a liga Nb-Ti 46 .	78
Figura 4.2.3-1 - Dados de solubilidade ideal com hidrogênio no sistema Nb-Ti 46, à pressão parcial de 40 torr	80
Figura 4.2.3-2 - Dados de solubilidade ideal do hidrogênio na liga Nb-Ti 46, à pressão parcial de 60 torr	81
Figura 4.2.3-3 - Resultados obtidos para a solubilidade ideal do hidrogênio na liga Nb-Ti 46, à pressão parcial de 80 torr	82
Figura 4.2.3-4 - Comportamento da lei de Sieverts na solubilidade do hidrogênio na liga Nb-Ti 46	83
Figura 4.2.3-5 - Isobárica de 40 torr do diagrama de fases pseudo-binário do sistema Nb-Ti 46 com hidrogênio, na região de solução sólida ideal	86
Figura 4.2.3-6 - Isobárica de 60 torr do diagrama de fases pseudo-binário do sistema Nb-Ti 46 - H, na região de solução sólida ideal ...	86
Figura 4.2.3-7 - Isobárica de 80 torr do diagrama de fases pseudo-binário do sistema Nb-Ti 46 com hidrogênio, na região de solução diluída idealmente	87
Figura 4.2.3-8 - Isobáricas de 40, 60 e 80 torr do diagrama de fases pseudo-binário do sistema Nb-Ti-H, para a região de solução sólida	

IV

diluida idealmente	87
Figura 4.2.3-9 - Variação da entalpia parcial molar de dissolução do hidrogênio ($\overline{\Delta H}^0$) em função da solubilidade do gás	91
Figura 4.2.3-10- Variação da densidade de estados (N_E) e de $\overline{\Delta H}_H^0$ com razão $\frac{e}{a}$, para ligas binárias de Ti e Nb	93
Figura 4.2.4-1 - Diagrama esquemático das intensidades relativas das "linhas" de difração de raios-X das amostras de Nb.Ti 46 sem e com hidrogênio	100
Figura 4.2.4-2 - Proposta parcial do diagrama de equilíbrio pseudo-binário do sistema Nb-Ti 46 com hidrogênio	101
Figura 4.2.5-1 - Densidade dos sistemas Nb-H ^{87,88,89} , Nb-Ti 46 - H e Ti-H ^{36,86} , em função da concentração do hidrogênio	103
Figura 4.3-1 - Espectros de atrito interno em função da temperatura para amostra de Nb-Ti deformada e tratada termicamente	106
Figura 4.3-2 - Decomposição da estrutura de relaxação da amostra Nb-Ti 46, tratada térmica, em três picos simples de Debye	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.2.3-1 - Composição média de placas, cilindros ou esferas durante di fusão ¹⁴	17
Tabela 2.2.4-1 - Números de sítios intersticiais octaédrais e tetraédrais por átomo do metal solvente.....	20
Tabela 2.2.4-2 - Tamanho dos interstícios para diferentes estruturas cristali nas	21
Tabela 2.2.4-3 - Aumento no parâmetro de rede do Nb e Ti devido à dissolução de 1%at. de H, O e N ¹	24
Tabela 2.4.1-1 - Composições, fases e parâmetros de rede do sistema Nb-Ti-H observados à temperatura ambiente ⁴⁹	38
Tabela 3.1.2-1 - Composição química da liga Nb-Ti ^{5,57,59}	44
Tabela 3.2.3-1 - Condutividade térmica de alguns gases ⁶⁴	50
Tabela 4.1.1-1 - Medidas de dureza da amostra Nb-Ti	60
Tabela 4.1.1-2 - Parâmetros de rede da estrutura cúbica de corpo centrado das ligas Nb-Ti na faixa de decomposição utilizada	60
Tabela 4.1.1-3 - Quadro comparativo das análises da 1 ^a e 2 ^a remessas da liga Nb-Ti 46	61
Tabela 4.1.2-1 - Efeito dos tratamentos térmicos a que foram submetidas as amostras de Nb-Ti 46	62
Tabela 4.2.1-1 - Resultados experimentais da solubilidade do hidrogênio na liga Nb-Ti 46 a pressão parcial de 40 torr	66
Tabela 4.2.1-2 - Resultados experimentais da solubilidade do hidrogênio na liga Nb-Ti 46 a pressão parcial de 60 torr	68
Tabela 4.2.1-3 - Resultados experimentais da solubilidade do hidrogênio na liga Nb-Ti 46 a pressão parcial de 80 torr	70
Tabela 4.2.3-1 - Entalpia e entropia parciais molares da dissolução do hidro gênio na liga Nb-Ti 46	84
Tabela 4.2.3-2 - Parâmetros a e b determinados a partir da eq. (4.2.3-2) e os valores correspondentes de $\overline{\Delta S}^0$ e $\overline{\Delta H}^0$	85
Tabela 4.2.3-3 - Entalpia parcial molar relativa para diluição infinita de	

VI

hidrogênio em Nb, Nb-Ti e Ti	92
Tabela 4.2.4-1 - Resultados das análises por difração de raios-X deste trabalho comparados com os de Hutchison ⁴⁵	96
Tabela 4.2.4-2 - Cálculo da variação do parâmetro de rede de fase β (c.c.c.) da liga Nb-Ti 46 em função da concentração de hidrogênio ..	98
Tabela 4.2.4-3 - Estimativa do acréscimo no parâmetro de rede a_1 da fase α da liga Nb-Ti 46 em função da concentração de hidrogênio ..	99
Tabela 4.2.5-1 - Coeficiente de correlação e inclinação da melhor reta para as medidas de densidade em função da concentração de hidrogênio em Nb, Nb-Ti 46 e Ti	102
Tabela 4.2.5-2 - Decréscimo na densidade do Nb, Nb-Ti 46 e Ti para cada 1 % at. de hidrogênio dissolvido	104
Tabela 4.3-1 - Resultados da decomposição para ligas Nb-Ti 4,6 - N ⁹²	107
Tabela 4.3-2 - Resultados da decomposição para ligas Nb-Ti 4,6 - C ⁹²	108
Tabela 4.3-3 - Resultados da decomposição do sistema Nb-Ti 4,6 - O ⁹¹	108
Tabela 4.3-4 - Parâmetros de relaxação da interação oxigênio e nitrogênio. em nióbio ⁹⁵	110
Tabela 4.3-5 - Parâmetros de relaxação do sistema Nb-Ti 65 com oxigênio e nitrogênio	110
Tabela 4.3-6 - Resultados da decomposição do sistema Nb-Ti 65 com oxigênio e nitrogênio, para concentrações de 0,18 % at. e 0,07 % at. respectivamente	111
Tabela I - 1 - Fatores de conversão para medidas de concentração de gás ..	115
Tabela I - 2 - Conversão de medidas de pressão	116

VII

RESUMO

Utilizando a técnica de equilíbrio de ligas metálicas com fases gasosas foram obtidas as propriedades termodinâmicas de dissolução do hidrogênio no sistema Nb-Ti 46, que se ajustaram ao modelo do próton blindado, na região de solubilidade ideal. Resultou também na proposição do diagrama parcial de fases pseudo-binário Nb-Ti 46 com hidrogênio.

Foi estudado também o comportamento da relaxação anelástica dos solutos oxigênio e nitrogênio através do método de atrito interno usando a técnica do pêndulo de torção para a liga citada.

ABSTRACT

Using the equilibrium technique of metallic alloys with gaseous phases, thermodynamic properties of hydrogen dissolution were obtained for the Nb-Ti 46 system, that obeyed the screened proton model on the region of ideal solubility. A proposition for the partial pseudo-binary phase diagrams of Nb-Ti 46-H resulted.

The behavior of the anelastic relaxation of the solutes O and N was also studied by means of the internal friction method using the torsion pendulum technique on the same referred alloy.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A interação de metais e ligas com atmosferas gasosas é um campo de estudo de grande valor para a Metalurgia e a Ciência dos Materiais. Nas últimas décadas têm sido intensas as investigações acerca de sistemas metal-gás que apresentam interesse teórico (modelos de soluções sólidas intersticiais, de cinética de dissociação de gás na superfície metálica, de difusão, de interação solvente-intersticial, e outros), bem como interesse prático (técnicas de preparação e purificação de metais e ligas, estudo da fragilidade mecânica ao hidrogênio, precipitação de fases, armazenamento de hidrogênio, e outros). As soluções de metais com solutos intersticiais são discutidas por Fromm e Gebhardt¹ e seus dados termodinâmicos foram compilados por Hörz e colaboradores².

Metais de transição como o nióbio, o titânio e suas ligas adquirem grande importância tecnológica como materiais estruturais, ligas refratárias e resistentes à corrosão e fios supercondutores, como é o caso da liga Nb-Ti 46^{3,4,5}. Ligas refratárias binárias como esta, que é objeto deste trabalho, servem de modelo de solvente binário para a investigação e entendimento do comportamento da solubilidade do hidrogênio^{6,7,8}. As reações de dissolução do hidrogênio em nióbio^{1,2,9}, em titânio^{1,2} e suas ligas binárias^{10,11} são exotérmicas.

O material utilizado neste trabalho foi caracterizado pela determinação das quantidades de solutos intersticiais, de densidade, dureza e parâmetro de rede.

A partir dos dados de solubilidade, em equilíbrio, do hidrogênio na liga Nb-Ti 46 em função da temperatura e pressão da fase gasosa, foram calculadas as grandezas termodinâmicas da reação de dissolução do hidrogênio e traçadas isobáricas do diagrama de fases pseudo-binário do sistema Nb-Ti 46-H. Medidas de difração de raios-X mostraram que a estrutura cristalina da liga Nb-Ti 46 à temperatura ambiente é cúbica de corpo centrado (fase β), tendo sido verificada a presença simultânea das fases α (hexagonal compacta) e β (cúbica de corpo cen

trado) para amostras hidrogenadas no intervalo de 730°C a 850°C.

Parâmetros de relaxação mecânica associada à interação de outros solutos intersticiais, como o oxigênio e o nitrogênio, em solução sólida na matriz metálica, foram obtidos a partir de medidas de atrito interno em função da temperatura na liga Nb-Ti 46.

O objetivo deste trabalho é o estudo de algumas propriedades quĩmicas, físicas e termodinâmicas da liga Nb-Ti 46 em função dos solutos intersticiais.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1- TERMODINÂMICA

A termodinâmica possibilita o estudo das consequências macroscópicas de milhares de coordenadas atômicas¹².

A primeira lei da termodinâmica é definida em termos do trabalho pressão-volume ($dW = p dV$) e do calor absorvido (q), estas grandezas dependem do "caminho" entre dois estados, porém suas diferenças não sendo funções somente dos estados inicial (A) e final (B). Esta função é chamada Energia Interna (U), e está contida na lei da conservação da energia¹³:

$$\Delta U = U_B - U_A = q - W = \int_A^B dq - \int_A^B p dV \quad (2.1-1)$$

A segunda lei pode ser enunciada assim: existe uma grandeza chamada entropia (S) que é também uma função de estado, e que num processo irreversível a entropia do sistema e de sua vizinhança aumenta, ao passo que num processo reversível permanece constante, nunca ela diminui. Sua formulação matemática é¹³

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dq_{rev}}{T} \quad (2.1-2)$$

sendo q_{rev} o calor associado com um processo reversível e T a temperatura absoluta.

A terceira lei permite calcular a entropia absoluta de uma substância cristalina perfeita pela expressão¹³:

$$S - S_0 = \int_0^T \frac{dq_{rev}}{T} \quad (\text{com } S_0 = 0, \text{ por convenção}) \quad (2.1-3)$$

Para sistemas simples, a primeira lei pode ser escrita na forma:

$$dU = T dS - p dV \quad (2.1-4)$$

isto implica que:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T \quad \text{e} \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -p \quad (2.1-5)$$

e portanto U é uma função natural de S e V,

As quantidades S e V (especialmente S) são difíceis de serem controladas no laboratório e conseqüentemente não são sempre as variáveis independentes mais desejadas. Um par mais conveniente pode ser T e V ou T e p, então pode-se obter funções de estado termodinâmico destas variáveis com a utilização das Transformadas de Legendre^{12,13} que são:

- A Energia Livre de Helmholtz (F)

$$F(T, V) = U - TS \quad (2.1-6)$$

cuja forma diferencial é

$$dF = -S dT - p dV \quad (2.1-7)$$

- A Entalpia (H)

$$H(S, p) = U + pV \quad (2.1-8)$$

e na forma diferencial

$$dH = T dS + V dp \quad (2.1-9)$$

- A Energia Livre de Gibbs (G):

$$G(T, p) = U - TS + pV \quad (2.1-10)$$

ou

$$G(T, p) = H - TS \quad (2.1-11)$$

na forma diferencial:

$$dG = -S dT + V dp \quad (2.1-12)$$

Estas considerações são apropriadas para sistemas de um único componente. Em geral U, F, H e G dependem do número de moles ou moléculas de cada componente. Seja N_j o número de moles do componente j, então tem-se:

N_j

$$\begin{aligned}
 dU &= T dS - p dV + \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S,V,N_K, j \neq K} dN_j \\
 &= T dS - p dV + \sum_j \mu_j dN_j
 \end{aligned}
 \tag{2.1-14}$$

$$dH = T dS + V dp + \sum_j \mu_j dN_j \tag{2.1-15}$$

$$dF = -S dT - p dV + \sum_j \mu_j dN_j \tag{2.1-16}$$

$$dG = -S dT + V dp + \sum_j \mu_j dN_j \tag{2.1-17}$$

Estas equações mostram que:

$$\begin{aligned}
 \mu_j &= \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S,V,\dots} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_j} \right)_{S,p,\dots} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{V,T,\dots} \\
 &= \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{p,T,\dots}
 \end{aligned}
 \tag{2.1-18}$$

definindo, dessa maneira, a grandeza μ_j que é chamada Potencial Químico do componente j ¹³. Então, para qualquer componente j numa mistura o valor de seu potencial químico é o aumento de energia livre que advém da adição de um número infinitesimal de moles desse componente à mistura, por mol do componente adicionado.

2.2- INTERAÇÃO METAL-GÁS

As leis básicas da termodinâmica, constituição e cinética são ferramentas valiosas para a caracterização de mecanismos típicos de reações e suas energias, e para a definição de áreas onde considerações sobre cinética ou equilíbrio são as aproximações adequadas para a interpretação do comportamento de gases em metais¹⁴.

As interações de metais com atmosferas gasosas têm papel importante na redução de metais a partir de minérios e no seu refino^{15,16}, na preparação e na utilização de metais. Elas são também responsáveis por mudanças desejadas ou não nas propriedades mecânicas, químicas e físicas dos materiais metálicos. Os

elementos hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e carbono são de interesse específico, já que eles podem estar presentes em fases condensadas, como componentes de compostos, em bolhas ou como solutos dissolvidos intersticialmente¹⁴.

Uma descrição qualitativa dos mecanismos fundamentais que comandam o comportamento dos metais frente aos gases, suas inter-relações e significados será apresentada nas próximas seções.

2.2.1- Reações Reversíveis Entre Gases e Metais

O equilíbrio entre uma fase gasosa constituída de moléculas diatômicas de gás A_2 (casos típicos do H_2 , O_2 e N_2) e átomos do gás A dissolvidos no metal sólido (cristalino), pode ser alcançado sob condições moderadas de pressão e temperatura e descrito pela reação:

onde g é a fase gasosa e Me é o metal, e A simboliza H , N , O ou qualquer outro elemento que forme gás diatômico. Nesta reação dois aspectos são importantes: o equilíbrio químico e a cinética da reação.

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

$$x = x(p, T) \quad (2.2.1-2)$$

Baseando-se na reação de dissolução (2.2.1-1) e no fato de que no equilíbrio os potenciais químicos dos átomos na fase gasosa e na solução sólida devem ser iguais, obtém-se:

$$\frac{1}{2} \mu_{A_2} = \mu_A (Me) \quad (2.2.1-3)$$

O potencial químico foi definido na Eq. (2.1-18), para o componente j como:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{p, T, N_K, j \neq K}$$

A energia livre de Gibbs na forma diferencial foi dada pela Eq.

(2.1-12):

$$dG = -S dT + V dp$$

Integrando à temperatura constante desde a pressão de referência p^0 até uma pressão p qualquer, tem-se:

$$\int_{p^0}^p dG = \int_{p^0}^p V dp \quad (2.2.1-4)$$

$$G = G^0(T, p^0) + \int_{p^0}^p V dp \quad (2.2.1-5)$$

Para um gás ideal, já que a fase gasosa pode ser considerada como ideal a menos que a pressão seja muito maior que 1 atm ou esteja perto do ponto crítico do gás, a Eq. (2.2.1-5) torna-se

$$G = G^0(T, p^0) + \int_{p^0}^p \frac{nRT}{p} dp \quad (2.2.1-6)$$

$$\frac{G}{n} = \frac{G^0}{n}(T, p^0) + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad (2.2.1-7)$$

Usando-se como referência padrão a pressão $p^0 = 1$ atm, obtém-se $G^0(T)$ que é a energia livre padrão do componente sob pressão de 1 atm. O potencial químico é a energia livre por mol, então:

$$\mu_{A_2} = \mu_{A_2}^0 + RT \ln p_{A_2} \quad (2.2.1-8)$$

Para soluções não ideais a razão $\frac{p}{p^0}$ é chamada atividade química do componente na solução, a , e portanto:

$$\mu_A(\text{Me}) = \mu_A^0(\text{Me}) + RT \ln a_A(\text{Me}) \quad (2.2.1-9)$$

onde $p^0 = p_{A_2}^0$ é a pressão de referência padrão, neste caso, igual a 1 atmosfera.

Agora, igualando as Eq. (2.2.1-8) e (2.2.1-9) pela condição de equilíbrio (ver Eq. 2.2.1-3):

$$\frac{1}{2} \left(\mu_{A_2}^0 + R T \ln p_{A_2} \right) = \mu_{A(Me)}^0 + R T \ln a_{A(Me)} \quad (2.2.1-10)$$

onde μ^0 é o potencial químico de referência padrão, R é a constante universal dos gases e $a_{A(Me)}$ é a atividade química dos átomos de gás A dissolvido no metal. A pressão parcial p_{A_2} surgiu da definição de potencial químico de um gás ideal.

A atividade de A dissolvido no metal é então dada por:

$$\begin{aligned} a_{A(Me)} &= \sqrt{p_{A_2}} \exp \left[\frac{-(\mu_{A(Me)}^0 - \frac{1}{2} \mu_{A_2}^0)}{R T} \right] \\ &= \sqrt{p_{A_2}} \exp \left[- \frac{\Delta G^0}{R T} \right] \end{aligned} \quad (2.2.1-11)$$

ou seja

$K(T)$

$$a_{A(Me)} = K(T) \sqrt{p_{A_2}}$$

onde $K(T)$ é a constante de equilíbrio da reação de dissolução do gás. Portanto, a constante de equilíbrio $K(T)$ para a reação é dada por :

$$K(T) = \frac{a_{A(Me)}}{\sqrt{p_{A_2}}} = \exp \left[\frac{-\Delta G^0}{R T} \right] \quad (2.2.1-12)$$

sendo ΔG^0 a variação da Energia Livre Padrão de Gibbs da reação.

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

$$a_{A(Me)} = \gamma_{A(Me)} x_{A(Me)} \quad (2.2.1-13)$$

onde $\gamma_{A(Me)}$ é o coeficiente de atividade, que fornece o desvio do comportamento ideal, dos átomos de gás A no metal e $x_{A(Me)}$ é sua concentração. Para $x_{A(Me)} \rightarrow 0$, $\gamma_{A(Me)} (p_{A_2}, T) = \text{constante}$; que é conhecida como lei de Henry, e quando $x_{A(Me)} \rightarrow 1$, $\gamma_{A(Me)} = 1$, tem-se a lei de Raoult.

Se a solução diluída e ideal de átomos na matriz do metal for usada como estado de referência e a lei de Henry for obedecida dentro de uma grande faixa de concentração, como normalmente ocorre, a Eq. (2.2.1-6) será idêntica à lei de Sieverts:

$$x_{A(M)} = \sqrt{p_{A_2}} \cdot K(T) = \sqrt{p_{A_2}} \cdot \exp \left[\frac{\Delta S^O}{R} - \frac{\Delta H^O}{RT} \right] \quad (2.2.1-14)$$

e $K(T)$ representa a constante de Sieverts dependente da temperatura, $x_{A(Me)}$ é a concentração de equilíbrio do componente A, ΔS^O é a entropia da solução e ΔH^O é a entalpia (calor) da solução. Se $\Delta H^O > 0$, a solubilidade para uma pressão constante aumenta com o aumento da temperatura, e o sistema é conhecido como oclisor endotérmico. Se $\Delta H^O < 0$, a solubilidade diminui com o aumento da temperatura e o sistema é conhecido como oclisor exotérmico. Desvios da lei de Sieverts são observados sob algumas circunstâncias, por ex., para altas concentrações quando uma grande fração dos vazios intersticiais disponíveis é ocupada pelos átomos do gás, ocorrendo interações entre eles.

O segundo aspecto importante de reações metal-gás é a sua cinética refletida pela velocidade de reação. O entendimento detalhado da cinética de reação só é possível após o conhecimento do mecanismo de reação envolvido. O mecanismo de reação é um conjunto de etapas de reação, que podem ocorrer paralelamente ou em série dependendo da complexidade específica da reação, e que a soma delas resultará na reação global observada. A seguir apresenta-se as etapas de reação no caso de absorção a partir de um gás A_2 :

(I) transporte das moléculas do gás na fase gasosa, para a superfície do metal, seguido por uma adsorção molecular (adsorção física) a baixas temperaturas

(II) dissociação das moléculas gasosas e adsorção dos átomos de gás (adsorção química)

(III) transferência de átomos do gás através da superfície do metal superando a barreira de potencial da mesma

(IV) difusão dos átomos na rede do metal.

Na reação de desgaseificação as mesmas etapas ocorrem na sequência inversa, conforme mostraram as Eq. 2.2.1-15 a 2.2.1-17.

As condições energéticas da reação metal-gás estão esquematizadas na Fig. 2.2.1-1¹⁴, onde a energia de 1 mol de A_2 ou 2 átomo-grama de A é representada graficamente em função da distância das moléculas ou átomos da superfície do metal, num sistema cujo calor de solução é negativo ($\Delta H^0 < 0$), como no caso do sistema Nb-Ti com H_2 . Sendo ΔH_D : entalpia de dissociação; ΔH_S : calor (ou entalpia) de solução; Q_{quim} : energia de ativação para adsorção química; Q_{ab} : energia de ativação para a absorção; Q_{dif} : energia de ativação de difusão e $Q_{\text{desg.}}$: energia de ativação para a desgaseificação.

As reações reversíveis de gases em metais ocorrem nas condições de equilíbrio termodinâmico ou seja, quando a taxa de absorção é igual à taxa de desgaseificação. Isto acontece principalmente com os gases: hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2) e monóxido de carbono (CO).

Os dados experimentais destas reações podem ser obtidos do Physics Data².

2.2.2- Reações Irreversíveis Entre Gases e Metais

Para muitos metais as reações de absorção e desgaseificação com o oxigênio (O_2) são irreversíveis, sendo que a absorção segue a sequência descrita anteriormente, ver sec. 2.2.1 - etapas (I), (II), (III) e (IV), mas a desgaseificação não, pois é acompanhada pela formação e evaporação de moléculas de óxi

Fig. 2.2.1-1 - Representação do nível de potencial na reação metal-gás para um sistema exotérmico ($\Delta H^0 < 0$)¹⁴.

dos voláteis para a fase gasosa. Geralmente vários tipos de óxidos são formados e evaporados simultaneamente. A Fig. (2.2.2-1) mostra, esquematicamente, a absorção de oxigênio a partir de O_2 e de vapor de H_2O e a desgaseificação através da formação de óxidos voláteis¹⁴.

Para o oxigênio e o vapor d'água prevalece o estado estacionário, de corrente de etapas não reversíveis e que provoca uma taxa de absorção de O_2 quantitativamente igual à taxa de volatilização¹⁴.

2.2.3- Difusão

Devido à energia térmica, os átomos num metal estão em movimento constante em torno de suas posições de equilíbrio na rede e nos seus interstícios e ocasionalmente podem saltar para um sítio vizinho semelhante, e como resultado desse movimento de átomos individuais ocorre o fenômeno conhecido como difusão. Quando a temperatura aumenta, a frequência de salto aumenta, resultando em migrações atômicas bem pronunciadas, incluindo transporte de átomos em distâncias consideráveis e mudanças apreciáveis na composição química ou distribuição atômica¹⁷.

A difusão pode ser substitucional ou intersticial. Na solução sólida substitucional os átomos movem-se através do mecanismo de troca com vacâncias. Na difusão intersticial os átomos de soluto saltam de uma posição intersticial para outra vizinha, sendo esta portanto mais simples, já que não necessita da presença de vacâncias para sua ocorrência.

A expressão que descreve a difusão intersticial é dada por¹⁸:

$$D = \alpha a^2 p \nu \exp \left[\frac{-\Delta G}{R T} \right] \quad (2.2.3-1)$$

onde: α é um fator de geometria que depende do cristal, a é o parâmetro de rede do cristal, p é o número de posições intersticiais equivalentes mais próximas, ν é a frequência de vibração de um átomo soluto no sítio intersticial, ΔG é a energia livre de movimento por mol necessária para os átomos de soluto saltarem entre as posições intersticiais. A variação na energia livre pode ser escrita da seguinte maneira:

Fig. 2.2.2-1 - Absorção de oxigênio a partir de: a) O_2 e b) vapor de H_2O ; e desgaseificação de óxidos voláteis¹⁴

$$\Delta G = Q_m - T \Delta S_m \quad (2.2.3-2)$$

e assim a Eq. (2.2.3-1) torna-se:

$$D = \alpha a^2 p v \exp \left(\frac{\Delta S_m}{R} \right) \exp \left(- \frac{Q_m}{RT} \right) \quad (2.2.3-3)$$

onde ΔS_m é a variação na entropia da rede (por mol de átomos de soluto) e Q_m é o trabalho (por mol de átomos de soluto) associado com a condução de átomos de soluto ao ponto de sela durante o salto entre posições intersticiais.

O coeficiente de difusão intersticial D do soluto pode ser obtido empiricamente através de uma equação do tipo

$$D = D_0 \exp \left[- \frac{Q}{RT} \right] \quad (2.2.3-4)$$

sendo D_0 uma constante conhecida como fator frequência e Q é a energia de ativação experimental para a difusão do soluto. Dados experimentais tabulados podem ser conseguidos a partir do Physics Data².

Comparando-se a Eq. (2.2.3-4) com a expressão teórica (2.2.3-3), obtêm-se:

$$Q = Q_m \quad (2.2.3-5)$$

$$D_0 = \alpha a^2 p v \exp \left[\frac{\Delta S_m}{R} \right] \quad (2.2.3-6)$$

Do ponto de vista macroscópico o coeficiente de difusão D do soluto é o coeficiente de proporcionalidade entre o fluxo J do soluto e o gradiente de concentração $\frac{\partial C}{\partial x}$ do soluto, que é a 1ª lei de Fick:

$$J = - D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.2.3-7)$$

Do ponto de vista atômico a difusão é o resultado, dentro do cristal, de saltos elementares de sítio para sítio¹⁹.

A 2ª lei de Fick para a difusão é dada por

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \text{ para } D = \text{constante} \quad (2.2.3-8)$$

Geometricamente a interpretação da Eq. (2.2.3-8) é simples, pois

$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ é a curvatura de C (concentração) em função de x (distância). Assim se C(x) é côncava para cima numa curta região, nesta região, C aumenta com o tempo então $\frac{\partial C}{\partial t}$ é positivo em qualquer ponto, conforme mostra a Fig. (2.2.3-1)²⁰.

Fig. 2.2.3-1 - (a) Gráfico da concentração em função da distância; (b) o fluxo $J(x)$ para o gráfico em (a); (c) O fluxo J_1 entrando e o J_2 saindo do elemento de volume²⁰.

Supondo que a difusão dos átomos do gás no metal é a etapa determinante da reação de absorção e desgaseificação, caso de baixas temperaturas ou corpos grandes, para se conseguir distribuição homogênea do soluto na amostra, pode-se estimar o tempo de dopagem resolvendo a 2ª lei de Fick em função da geometria da amostra. Para amostras em forma de placa, cilindro ou esfera o tempo t necessário para atingir uma distribuição homogênea numa amostra correspondendo ao valor de equilíbrio na superfície é dado aproximadamente por²¹:

$$t \approx \frac{L^2}{D} \quad (2.2.3-9)$$

onde D é o coeficiente de difusão do soluto e L é a meia espessura da placa, ou então o raio do cilindro ou da esfera.

A Tabela (2.2.3-1) apresenta a composição média, C_m , em placas, cilindros ou esferas, no tempo t, com C_0 igual a concentração inicial uniforme e C_s a concentração na superfície^{14,21}

2.2.4- Efeito de Elementos Intersticiais nos Metais

As mudanças de propriedades de metais e ligas dependem dos níveis de gases ou carbono dissolvidos intersticialmente, apresentando influências diferentes quando em solução sólida e quando ocorre precipitação de segundas fases na matriz.

Os átomos não-metálicos com pequeno raio iônico ou atômico tais como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio ou carbono (em comparação com os átomos do solvente metálico) quando dissolvidos nos metais ocupam posições intersticiais na rede²². Nas estruturas cúbica de corpo centrado (c.c.c.), cúbica de face centrada (c.f.c.) e hexagonal compacta (h.c.) existem dois tipos diferentes de sítios: interstícios de simetria octaedral e de simetria tetraedral. Essas estruturas e os interstícios estão representados nas Fig. (2.2.4-1), (2.2.4-2) e (2.2.4-3), respectivamente¹².

A Tabela (2.2.4-1) apresenta o número de sítios intersticiais octaedrais e tetraedrais por átomo do metal solvente para as estruturas: c. c. c., c. f. c. e h. c.

As estruturas c.c.c., c.f.c. e h.c. podem acomodar átomos pequenos de outros elementos em seus interstícios de modo que, os raios máximos de esferas rígidas que podem ser inseridas sem causar deformação na rede do solvente dependem do tamanho dos interstícios. Esta relação pode ser obtida utilizando-se o modelo de esferas rígidas de raio r para os átomos solventes, conforme mostra a Tabela (2.2.4-2).

TABELA 2.2.3-1

Composição média em placas, cilindros ou esferas durante a difusão¹⁴ .

$\frac{D \cdot t}{L^2}$	$\frac{C_m - C_o}{C_s - C_o}$		
	PLACA	CILINDRO	ESFERA
0,005	0,078	0,157	0,226
0,01	0,110	0,216	0,310
0,02	0,161	0,302	0,421
0,03	0,195	0,360	0,500
0,04	0,227	0,412	0,560
0,05	0,251	0,452	0,604
0,06	0,275	0,488	0,648
0,08	0,320	0,550	0,720
0,10	0,357	0,606	0,774
0,15	0,438	0,708	0,861
0,20	0,503	0,781	0,916
0,25	0,560	0,832	0,948
0,30	0,612	0,878	0,969
0,40	0,702	0,9316	0,988
0,50	0,764	0,9616	0,9957
0,60	0,816	0,9785	0,9984
0,70	0,856	0,9879	0,9994
0,80	0,887	0,9932	0,9998
0,90	0,912	0,9960	0,9999
1,00	0,931	0,9979	
1,50	0,980	0,9999	
2,00	0,9942		
3,00	0,9995

Fig. 2.2.4-1 - Estrutura cúbica de corpo centrado: (a) interstícios octaédrais;
(b) interstícios tetraédrais¹².

Fig. 2.2.4-2 - Estrutura cúbica de face centrada: (a) interstícios octaédrais
(b) interstícios tetraédrais¹²

Fig. 2.2.4-3 - Estrutura hexagonal compacta: (a) interstícios octaédrais; (b) interstícios tetraédrais¹²

TABELA 2.2.4-1

Números de sítios intersticiais octaedrais e tetraedrais por átomo do metal
solvente

Estrutura	Átomos de Solvente	Sítios Octaedrais (o)	Sítios Tetraedrais (T)
c.c.c.		6 sítios octaedrais com partilhados por 2 cel unitárias + 12 com 4 ce la	24 sítios tetraedrais compartilhados por 2 ce las unitárias
	2/cela	6/cela	12/cela
	1	3/átomo	6/átomo
		$\beta_O = 3$	$\beta_T = 6$
c.f.c.	4/cela	4/cela	8/cela
	1	1/átomo	2/átomo
		$\beta_O = 1$	$\beta_T = 2$
h.c.	6/cela	6/cela	12/cela
	1	1/átomo	2/átomo
		$\beta_O = 1$	$\beta_T = 2$
$\beta = \frac{\text{nº de sítios intersticiais/cela}}{\text{átomo de solvente/cela}}$			

TABELA 2.2.4-2

Tamanho dos interstícios para diferentes estrutura cristalinas

<div>SITIOS</div> <div>ESTRUTURA</div>	Octaedral	Tetraedral
c.c.c.	0,154 r	0,291 r
c.f.c. e h.c.	0,41 r	0,225 r

As distorções locais criadas por solutos intersticiais podem ser discutidas à luz da teoria da elasticidade, pela aplicação do conceito de dipolo elástico no qual o defeito é descrito como um dipolo elástico e pode ser caracterizado pelo tensor $\lambda_{ij}^{(p)}$ 24,25.

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial C_p} \right) \tag{2.2.4-1}$$

onde ϵ_{ij} são os componentes da deformação e $C_p = n_p v_o$ é a fração molar de defeitos na orientação p (com n_p sendo o número de defeitos por unidade de volume na orientação p).

Como o tensor λ é simétrico, é possível, pela rotação das coordenadas, encontrar as direções ortogonais principais onde o tensor tem a forma diagonal:

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \tag{2.2.4-2}$$

As quantidades λ_1 , λ_2 e λ_3 são chamadas valores principais do tensor λ e podem ser representadas por um elipsóide de deformação, como mostra a Fig. 2.2.4-4. Já que todas as orientações dos defeitos, $p = 1, \dots, n$, são cris

talograficamente equivalentes, e segue que cada tensor $\lambda_{ij}^{(p)}$ deve ter o mesmo conjunto de valores principais. Assim, os três valores de λ_1 , λ_2 e λ_3 são independentes de p.

O significado desses valores principais pode ser visto da seguinte maneira:

$$\frac{1}{C_0} \frac{\Delta V}{V} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = \text{traço } \lambda \quad (2.2.4-3)$$

onde C_0 é a concentração total (fração molar) de defeitos, enquanto $\frac{\Delta V}{V}$ é a variação no volume em decorrência dos defeitos. Em cristais cúbicos, de parâmetros de rede a, esta equação é equivalente a

$$\frac{1}{C_0} \frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} (\text{traço } \lambda) \quad (2.2.4-4)$$

O lado esquerdo da Eq. (2.2.4-4) é conhecido como "fator tamanho" associado com a introdução dos defeitos. Assim, a média dos três valores principais do tensor λ é o "fator tamanho" do defeito em questão.

As diferenças dos valores principais: $\lambda_1 + \lambda_2$ ou $\lambda_1 - \lambda_3$ são consideradas como os "fatores de forma". Os "fatores de forma" representam a diferença na deformação, por unidade de concentração, ao longo de duas das direções principais e portanto, o grau de "elipsidade" da distorção num plano perpendicular aos eixos principais (ver Fig. 2.2.4-4).

Os três valores principais, juntos com um conjunto de direções convenientes que os eixos principais podem tomar, constituem seis números independentes que descrevem completamente o dipolo elástico.

A simetria deste tensor deformação λ_{ij} corresponde à simetria da distorção local da rede, geralmente equivale à simetria do defeito.

Fig. 2.2.4-4 - O elipsóide de deformação do tensor λ para uma particular orientação no cristal.

Em cristais cúbicos, a variação relativa no parâmetro de rede a é dada por ¹⁴:

$$\frac{1}{a_0} \frac{d a}{d x} = (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) \quad (2.2.4-1)$$

sendo a_0 : o parâmetro de rede do metal puro; λ_1 , λ_2 e λ_3 as dilatações por fração molar x dos defeitos nas direções eixos principais do tensor λ . Portanto, o parâmetro de rede aumenta linearmente com a concentração dos defeitos. Para cristais hexagonais obtêm-se as seguintes relações para as variações dos parâmetros de rede a_1 e a_2 por concentração de defeito x :

$$\frac{1}{a_{01}} \frac{d a_1}{d x} = \frac{1}{2} (\lambda_1 + \lambda_2) \quad (2.2.4-2)$$

$$\frac{1}{a_{02}} \frac{d a_2}{d x} = \lambda_3 \quad (2.2.4-3)$$

onde a_{01} e a_{02} são os parâmetros de rede dos metais puros.

O aumento no parâmetro de rede $\frac{\Delta a}{\Delta c}$ devido ao hidrogênio, oxigênio e nitrogênio dissolvidos intersticialmente em nióbio (Nb) e Titânio (Ti) estão na Tabela (2.2.4-3)¹

TABELA 2.2.4-3

Aumento no parâmetro de rede do Nb e Ti devido à dissolução de 1% - at de H, O e N¹

Aumento no Parâmetro de Rede Å/% at	Nb-H	Nb-O	Nb-N	Ti-H	Ti-O	Ti-N
$\Delta a_1/\Delta c$	$2,3 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$		$2,0 \times 10^{-3}$	$9,0 \times 10^{-4}$
$\Delta a_2/\Delta c$					$6,7 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$

Obs: Para evitar confusão com a concentração c, os parâmetros da rede h.c. do Ti são indicados por a_1 e a_2 .

2.3- DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO METAL-GÁS

Um diagrama completo de sistemas binários metal-gás deve conter os parâmetros: pressão, p, temperatura, T, e concentração, x¹. Mesmo para sistemas relativamente simples o diagrama de equilíbrio completo é complicado. Um diagrama binário já deverá ser representado tridimensionalmente. Isto é consequência do fato de que alguns dos estados de equilíbrio dependem fortemente da pressão do gás. A Fig. (2.3-1) apresenta um diagrama esquemático de um sistema simples metal-gás, consistindo de uma fase solução sólida α , uma fase líquida L, uma fase gasosa G (gás + vapor do Metal) e um composto β que se dissocia para baixas pressões em moléculas de gás e solução sólida α . Notar que todas as fases existentes estão conectadas por linhas de ligação com a fase gasosa, pois esta é uma necessidade de equilíbrio do sistema metal-gás.

A Fig. (2.3-1) apresenta um sistema eutético relativamente simples com um único composto β dissociável. Muitas vezes é conveniente descrever o sistema através de cortes ou projeções adequados facilitando, desta maneira, as informações desejadas. Como, por exemplo, a projeção da temperatura em função da concentração através de isobáricas (Fig. 2.3-2) e a projeção da pressão em função da concentração através de isotermas (Fig. 2.3-3)¹.

Fig. 2.3-1 - Diagrama de equilíbrio esquemático de um sistema simples metal-gás¹

Fig. 2.3-2 - Projeção da temperatura em função da concentração dos átomos de gás com isobáricas de um sistema metal-gás¹, baseada na Figura 2.3-1.

Fig. 2.3-3 - Projeção da pressão em função da concentração do gás com isotermas de um sistema metal-gás¹, baseada na Figura 2.3-1.

O diagrama de estado mostrado na Fig. (2.3-2) é obtido ao se incluir as isobáricas da pressão de equilíbrio do componente gasoso no diagrama (T, x) para a representação de fases condensadas. A solubilidade de equilíbrio isobárica diminui com o aumento da temperatura numa reação exotérmica ($\Delta H < 0$) (Caso da Fig. 2.3-2) e cresce com o aumento da temperatura numa reação endotérmica ($\Delta H > 0$).

O diagrama de fases apresentado na Fig. (2.3-3) pode ser obtido medindo-se a pressão de equilíbrio à temperatura constante como função da concentração conseguindo-se um grupo de isotermas.

Não confundir estas projeções com cortes verticais e horizontais.

Conforme pode ser observado, um diagrama de equilíbrio é uma maneira rápida de representar dados termodinâmicos na condição de equilíbrio, ou seja onde a variação na Energia Livre de Gibbs da reação é igual a zero, que para um número fixo de componentes, torna fixo o número máximo de fases que podem coexistir e quantos parâmetros intensivos podem ser variados sem que o número de fases em equilíbrio varie. A Regra de Fases de Gibbs relaciona estas grandezas da seguinte maneira¹:

$$W = \Psi + K - \Phi$$

(2.3-1)

onde W é o número de variáveis intensivas (por ex.: T, p, x_i) que se pode variar dentro de certa faixa sem alterar o número de fases em equilíbrio, é conhecido como grau de liberdade do sistema; Ψ é o número de variáveis externas ao sistema: temperatura, pressão, campo elétrico, campo magnético, campo gravitacional, etc., nas condições mais simples de experimentação as variáveis externas normalmente aplicadas são temperatura e pressão, portanto $\Psi = 2$; K é o número de componentes (substâncias independentes) e Φ é o número de fases coexistentes em equilíbrio.

Nas próximas seções serão apresentados os sistemas binários Nióbio-Hidrogênio e Titânio-Hidrogênio, na forma simplificada de projeção da temperatura em função da concentração de hidrogênio com isobáricas, descrevendo-se as fases presentes.

2.3.1- Sistema Nióbio-Hidrogênio

O diagrama de fases simplificado do sistema Nb-H apresentando a projeção da temperatura do metal em função da concentração de hidrogênio com as isobáricas, que variam de 1×10^{-6} a 760 torr, é mostrado na Fig. (2.3.1-1)¹

As linhas de contorno entre as fases foram determinadas por vários métodos, como por ex.: resistividade elétrica, microscopia eletrônica de transmissão, difração de neutrons, efeito Gorski, medidas de parâmetros de rede por Raios-X, metalografia, etc.²⁶

A estrutura da matriz nióbio (Nb) é cúbica de corpo centrado (ccc) com parâmetro de rede igual a $3,3007 \text{ \AA}$ a 20°C ²⁷, as estruturas das outras fases são descritas a seguir:

(a) Fases α e α' : nestas fases o hidrogênio forma com a matriz metálica solução sólida intersticial, onde a rede do Nb retém sua simetria cúbica, elas diferem entre si somente pelas diferentes concentrações de H e expansão do parâmetro de rede. A fase α ocorre para baixas concentrações e α' para altas concentrações. α e α' surgem como consequência da existência de uma região de imiscibilidade com temperatura crítica de 220°C . Os parâmetros de rede de α e α' aumentam linearmente com a concentração de H pela relação²⁸:

$$\frac{\Delta a}{a} = (4,72 \pm 0,25) \times 10^{-4} / \% \text{ at. (H/Nb)} \quad (2.3.1-1)$$

Fig. 2.3.1-1 - Diagrama de equilíbrio do sistema Nb-H com isobáricas¹.

Os átomos de H dissolvidos na matriz de Nb ocupam os interstícios te
traedrais²⁹.

(b) Fase β : é uma solução sólida intersticial ordenada de H, cuja estrutura é ortorrômbica de face centrada (ofc) sendo resultante de distorções na rede ccc da matriz pela presença do hidrogênio³⁰. Estas distorções são de dois tipos: uma deformação angular γ e outra tetragonal x . Caso γ fosse igual a zero e x diferente de zero, a rede resultante seria tetragonal, mas como γ é diferente de zero obtém-se a estrutura ortorrômbica de face centrada, conforme mostra a Fig. (2.3.1-2). Estas distorções são devidas as interações Nb-H e H-H, embora a interação H-H seja pequena comparada com a Nb-H ela é responsável pela transição da estrutura ccc para a ofc durante o ordenamento do hidrogênio. A fase β é extremamente frágil e fratura por clivagem nos planos $\{100\}_c$ e $\{110\}_c$ ³¹, sua morfologia de equilíbrio é em forma de placas e seus planos de hábito $\{100\}_c$ ³².

Fig. 2.3.1-2 - Cella unitária da fase β , do sistema Nb-H, e sua relação com a célula da fase α ³²

(c) Fase γ : para ligas de alta concentração de H, no resfriamento foi observada uma precipitação de fase dentro da fase β , que é provavelmente tetragonal (pseudocúbica). Uma transição de segunda ordem é possível entre a estrutura ortorrômbica e tetragonal. Não foi determinado nenhum plano de hábito para os precipitados γ ²⁶.

(d) Fase δ : apresenta estrutura cúbica de face centrada e composição Nb H₂, as placas da fase δ tem planos de hábito em {210}_c e são extremamente frágeis.

Através de métodos experimentais envolvendo o equilíbrio de hidrogênio com Nb foram levantadas as seguintes equações que descrevem a solubilidade deste gás no metal¹:

(a) Solução Sólida Ideal (fase α):

$$\log x \text{ [\% at. - H]} = \frac{1}{2} \log p_{H_2} \text{ [torr]} - 2,85 + \frac{2070}{T[K]} \quad (2.3.1-1)$$

dentro do limite: $x < 5 \text{ \% at. - H}$ e $150^\circ\text{C} \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$.

(b) Para uma faixa de concentração mais extensa, incluindo os comportamentos ideal e não-ideal, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \log p_{H_2} &= \log r - \log (0,904 - r) + 4,45 - \\ &- \frac{1}{T[K]} (1843 + 1738 r - 3847 r^2 + \\ &+ 8395 r^3 - 7039 r^4) \end{aligned} \quad (2.3.1-2)$$

sendo $r = \frac{x [\%at-H]}{100 - x [\%at-H]}$, $x < 28\%at. - H$ e $350^\circ C \leq T \leq 700^\circ C$.

A concentração máxima de hidrogênio que o Nb, na fase α , pode absorver sem que nenhuma outra fase precipite, que é o limite de solubilidade, é dada por¹:

$$\log x_{\max} [\%at-H] = 2,58 - \frac{598}{T[K]} \quad (2.3.1-3)$$

para $-60^\circ C \leq T \leq 100^\circ C$

As fases β , γ e δ que se formam a partir de α ou α' são hidretos metálicos, pois são novos compostos (isto é, apresentam estrutura cristalina diferente do Nb) formados do elemento metálico e hidrogênio. Estas novas fases podem ser compostos intermediários (estequiométricos) ou fases intermediárias (larga faixa de solubilidade em torno de uma composição estequiométrica).

2.3.2- Sistema Titânio-Hidrogênio

Uma simplificação do diagrama binário Ti-H com a projeção da temperatura em função da concentração do gás com as isobáricas, que variam de 1×10^{-8} a 760 torr, é apresentada na Fig. (2.3.2-1)¹.

O metal Ti sofre a $882^\circ C$ uma transformação alotrópica^{1,33}, apresentando acima desta temperatura estrutura cúbica de corpo centrado com parâmetro de rede igual a $3,3065 \text{ \AA}$ a $900^\circ C$, e abaixo, estrutura hexagonal compacta com parâmetros $a_1 = 2,9506 \text{ \AA}$ e $a_2 = 4,6788 \text{ \AA}$ a $25^\circ C$ ²⁷.

As fases que surgem neste diagrama são:

(a) Fase α : onde o hidrogênio forma com a matriz Ti solução sólida intersticial com estrutura hexagonal compacta. A presença de H não apresenta efeito mensurável no parâmetro de rede do Ti_α ³⁴. A solubilidade do H na fase α deste sistema é dada pela equação¹:

$$\log x \left[\% \text{ at H} \right] = \frac{1}{2} \log p_{\text{H}_2} \left[\text{torr} \right] - 2,0 + \frac{2360}{T[K]} \quad (2.3.2-1)$$

dentro do limite: $x < 7 \% \text{ at. H}$ e $550^\circ\text{C} \leq T \leq 882^\circ\text{C}$.

O limite de solubilidade do H no Ti_α é ¹:

$$\log x_{\text{max}} \left[\% \text{ at} \right] = 2,6 - \frac{1090}{T[K]} \quad (2.3.2-2)$$

para $44^\circ\text{C} \leq T \leq 300^\circ\text{C}$.

Fig. 2.3.2-1 - Diagrama de equilíbrio simplificado do sistema $\text{Ti} - \text{H}$ ¹.

(b) Fase β : sua estrutura é cúbica de corpo centrado com hidrogênio dissolvido intersticialmente. As equações seguintes descrevem a solubilidade deste gás nesta solução sólida intersticial ideal e não-ideal, respectivamente ¹:

$$\log x \left[\% \text{ at} \right] = \frac{1}{2} \log p_{\text{H}_2} \left[\text{torr} \right] - 2,3 + \frac{3040}{T[K]} \quad (2.3.2-3)$$

para $x < 20\% \text{ at. H}$ e $600^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} \log p \left[\text{torr} \right] = & 2 \log x - 4,65 + 5,8 \cdot 10^{-5} x^{2,64} + \\ & + \frac{(6080 + 5,7 \cdot 10^{-5} x^{2,4})}{T \left[\text{K} \right]} \end{aligned} \quad (2.3.2-4)$$

sendo $x > 10 \%$ at H e $600^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1000^{\circ}\text{C}$.

O limite de solubilidade do H em Ti_{β} é 49% at. para 640°C e pressão igual a $760 \text{ torr}^{1,33}$.

(c) Fase γ : existe na literatura divergência nos resultados em relação às fases hidretos do sistema Ti-H. As fórmulas Ti_2H , TiH e TiH_2 têm sido usadas para serem relacionadas com fases que provavelmente existem. Segundo Hägg³⁵, a relação estequiométrica Ti_2H ocorre para 33% at -H, e existe uma única fase estendendo-se entre composições correspondentes a TiH e próximo a TiH_2 , onde a estrutura modelo do ZnS representaria a parte inferior e do CaF_2 (Fluorita) a parte superior. Gibb e Kruschwitz³⁴ afirmam que a fórmula TiH_2 $[66,67 \%$ at. H] é instável abaixo de 400°C e que este composto é obtido somente como uma fase metaestável, ou transitória, no resfriamento e se decompõe dentro de poucos dias quando armazenado à temperatura ambiente. Estes autores usaram Ti de pureza comercial e pressões de até 800 Torr .

A estrutura da fase hidreto γ foi encontrada como sendo cúbica de face centrada por Hägg³⁵, Gibb e colaboradores³⁶, Fitzwilliam e colaboradores³⁷, McQuillan³⁴ e Chrétien e colaboradores³⁸ que calcularam a variação do parâmetro de rede da matriz Ti em função da concentração de hidrogênio.

Segundo Yakel³⁹ e Sidhu e colaboradores⁴⁰ para altas concentrações de H próximo da composição TiH_2 , o hidreto se transforma numa estrutura tetragonal, com a relação $\frac{c}{a} < 1$ para baixas temperaturas, e foi chamado hidreto δ .

Numakura e Koiwa⁴¹ estudaram o sistema Ti - H com amostras contendo de 1 a 3% at. H por microscopia eletrônica de transmissão, MET, e encontraram que o hidreto formado a partir da matriz de Ti_{α} apresenta estrutura tetragonal de face centrada com $\frac{c}{a} = 1,09$. As reflexões de superestrutura (110) indicam que os átomos de H estão ordenados. Eles propõem uma nova nomenclatura para os hidretos do sistema Ti - H: o hidreto γ de Ti (c.f.c.) como δ ; o hidreto δ (t.f.c., $\frac{c}{a} < 1$) como ϵ e o hidreto ordenado t.f.c. como γ . Woo e colaboradores⁴² confirmaram também por M.E.T. para o sistema Ti - H com baixa concentração de hidrogênio a estrutura tetragonal de face centrada.

2.4- DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO TITÂNIO-NÍOBIO

O diagrama de equilíbrio do sistema binário Ti - Nb é apresentado na Fig. (2.4-1), onde os contornos das soluções sólidas α e β foram determinados por micrografias, difração de Raios-X, etc.^{33,43}

Fig. 2.4-1 - Diagrama de equilíbrio do sistema metálico Ti - Nb^{33, 43}

Os contornos da região α e β são mostrados em maiores detalhes na Fig. (2.4-2)^{33,43}. A estrutura da fase α é hexagonal compacta, a da fase β cúbica de corpo centrado.

Fig. 2.4-2 - Expansão da região $\alpha + \beta$ do sistema Ti - Nb^{33, 43}

O contorno $\beta/(\alpha + \beta)$ foi determinado com precisão para temperaturas acima de 750°C , e abaixo de 700°C este contorno foi tracejado e acredita-se que estas condições representem o equilíbrio. Temperaturas de recozimento menores do que 600°C não foram utilizadas, já que não foi possível atingir o equilíbrio, mesmo depois de longo tempo de tratamento.

Os parâmetros de rede da fase β desse sistema de composição do Nb entre 40 e 90% em peso (25,8 e 83,1 % at.) foram determinados por difração de Raios-X⁴³. A adição de Nb aumenta o parâmetro de rede do Ti_{β} , esta variação apresenta um pequeno desvio negativo da lei de Vegard (Fig. 2.4-3).

Fig. 2.4-3 - Variação do parâmetro de rede da fase β do sistema Ti - Nb em função da concentração de Nb.⁴³

O principal uso da liga Nb-Ti é em supercondutividade cuja produção de magnetos supercondutores, capazes de produzir campos de até 160 K gauss, é fabricado com cabos filamentosares da liga Nb Ti. A liga apresenta as melhores propriedades supercondutoras na faixa compreendida entre 50 e 70% em peso (34 a 54 % at.) de Nb^{4,5,44}

As estruturas cristalinas das fibras supercondutoras de Nb Ti (46,5 % peso de Ti) comercial foram determinadas por difração Raios-X (Debye-Scherrer) confirmadas por padrões de difração em microscopia eletrônica de transmissão e de varredura²⁹. Os valores calculados para as fases α , β e ω , à temperatura ambiente, são:

(a) Fase β : com estrutura cúbica de corpo centrado e parâmetro de rede igual a $3,28 \text{ Å}$.

(b) Fase α : apresenta estrutura hexagonal compacta e parâmetros $a = 2,95 \text{ Å}$ e

$$c = 4,68 \text{ \AA}.$$

(c) Fase hexagonal ω com $a = 4,85 \text{ \AA}$ e $c = 3,01 \text{ \AA}$, $\frac{c}{a} = 0,62$. Esta fase aparece como sendo levemente distorcida daquela esperada em que $a_{\omega} = \sqrt{2} a_{\beta}$.⁴⁶ Esta fase ω surge como etapa precedente da fase hexagonal α , e é conhecida em ligas à base de Ti.

2.4.1- Estrutura Cristalina de Hidretos na Liga Nb-Ti-H

Medidas de Raios-X indicam que a fase hidreto cúbica de face centrada surge em ligas Nb-Ti com composição de Nb variando de 0 a 67% at., depois obtém-se uma região de duas fases entre 67 e 74 % at. em que os hidretos cúbico de face centrada e cúbico de corpo centrado coexistem, e as ligas ricas em Nb apresentam hidretos de estrutura cúbica de corpo centrado distorcida. A Fig. 2.4.1-1 apresenta a quantidade de hidrogênio absorvida para cada liga na saturação em termos da razão de átomos de H e átomos de metal $(\frac{H}{M})$.⁴⁷

Fig. 2.4.1-1 - Quantidade total de hidrogênio absorvido por ligas Nb-Ti⁴⁷

A diminuição contínua na solubilidade do H com o aumento da razão eletron/átomo nos hidretos c.c.c. de 26 % at. até 0 % at. de Ti (região rica em Nb) sugere fortemente que a solubilidade máxima do H depende da estrutura eletrônica da liga^{7,47}.

Mikheyeva e Chertkov⁴⁸ encontraram resultados próximos aos de Upadhyaya e McQuillan⁴⁷ quanto à solubilidade máxima do H em ligas Nb-Ti (ver

Fig. 2.4.1-2).

Fig. 2.4.1-2 - Absorção máxima de hidrogênio pelas ligas Nb-Ti⁴⁸

A estrutura da fase hidreto com concentração de até 79% at. de Nb (região de uma única fase) é semelhante ao di-hidreto de Ti e corresponde à rede cúbica de face centrada do tipo Ca F_2 . O parâmetro de rede aumenta com o aumento da concentração de Nb sendo $a = 4,48 \text{ \AA}$ para 34% at. de Nb e $a = 4,50 \text{ \AA}$ para 62% at. de Nb. Para o di-hidreto de Ti, $a = 4,45 \text{ \AA}$. Hidreto na liga com 89% at. de Nb contém uma fase cúbica de corpo centrado semelhante ao monohidreto de Nb além da fase c.f.c.⁴⁸

Stalinski e Nowak⁴⁹ propõem um diagrama tentativo do sistema Ti-Nb-H à temperatura ambiente e pressão menor ou igual a uma atmosfera (ver Fig. 2.4.1-3). As estruturas foram determinadas por difração de R - X (câmeras de Debye-Scherrer e Guinier) à temperatura ambiente conforme mostra Tabela 2.4.1-1, sendo a fase α solução sólida de H na liga apresentando rede c.c.c., a fase γ di-hidreto de estrutura c.f.c., a fase δ hidreto tetragonal de face centrada e a fase β monohidreto ortorrômbico de face centrada.

Miller e Westlake⁵⁰ determinaram, por resistividade, o limite máximo de solubilidade do H em ligas de Nb com 3,10 e 30% at. de Ti e apresentaram um diagrama de equilíbrio parcial como mostra a Fig. 2.4.1-4, onde cada linha sólida determina a solubilidade do H para a liga Nb-Ti indicada, sendo do lado esquerdo solução sólida e do lado direito uma região de duas fases consistindo de solução sólida saturada e uma fase hidreto ainda não bem determinada. Para es

tes autores a estrutura c.c.c. não é mantida para ligas de Nb-Ti com mais de 50% at. de Ti.

Fig. 2.4.1-4 - Diagrama parcial de equilíbrio para ligas de Nb-Ti.⁵⁰

Nesta seção foram apresentados os trabalhos que tratam de propostas de diagramas de equilíbrio parciais do sistema Nb-Ti-H, já que não foi encontrado um diagrama completo deste sistema.

TABELA 2.4.1-1

COMPOSIÇÕES, FASES E PARÂMETROS DE REDE DO SISTEMA Nb-Ti-H
OBSERVADOS À TEMPERATURA AMBIENTE ⁴⁹

COMPOSIÇÃO	FASES	PARÂMETROS DE REDE			
		a ₁ = a	a ₁ ¹ = b	a ₂ = c	c/a
Ti _{0,95} Nb _{0,05} H _{1,94}	γ	4,457			
Ti _{0,95} Nb _{0,05} H _{1,91}	γ	4,457			
Ti _{0,95} Nb _{0,05} H _{1,81}	δ	4,502		4,322	0,960
Ti _{0,95} Nb _{0,05} H _{1,70}	δ	-		-	-
Ti _{0,95} Nb _{0,05} H _{1,49}	γ	4,414			
Ti _{0,95} Nb _{0,05} H _{1,21}	γ+α(?)	4,407			
Ti _{0,90} Nb _{0,10} H _{1,95}	γ	4,470			
Ti _{0,90} Nb _{0,10} H _{1,88}	γ	4,468			
Ti _{0,90} Nb _{0,10} H _{1,83}	δ	4,514		4,318	0,956
Ti _{0,85} Nb _{0,15} H _{1,90}	γ	4,491			
Ti _{0,75} Nb _{0,25} H _{1,94}	γ	4,490			
Ti _{0,75} Nb _{0,25} H _{1,66}	δ	4,580		4,149	0,906
Ti _{0,60} Nb _{0,40} H _{1,94}	γ	4,500			
Ti _{0,50} Nb _{0,50} H _{1,94}	γ	4,525			
Ti _{0,50} Nb _{0,50} H _{1,80}	γ	4,494			
Ti _{0,50} Nb _{0,50} H _{1,49}	γ+β	γ4,493			
Ti _{0,50} Nb _{0,50} H _{1,20}	β	4,842	4,751	3,615	
Ti _{0,50} Nb _{0,50} H _{1,04}	β	4,842	4,751	3,529	
Ti _{0,50} Nb _{0,50} H _{0,90}	β	4,830	4,769	3,484	
Ti _{0,50} Nb _{0,50} H _{0,75}	β	4,820	4,761	3,464	
Ti _{0,50} Nb _{0,50} H _{0,60}	β+α	-	-	-	
Ti _{0,35} Nb _{0,65} H _{1,94}	γ	4,533			
Ti _{0,35} Nb _{0,65} H _{1,80}	γ+β	γ4,522			
		β4,849	4,793	3,592	
Ti _{0,35} Nb _{0,65} H _{1,50}	γ+β	γ4,521			
Ti _{0,35} Nb _{0,65} H _{1,18}	β	-	-	-	
Ti _{0,35} Nb _{0,65} H _{0,91}	β	4,875	4,790	3,473	
Ti _{0,35} Nb _{0,65} H _{0,75}	β+α	β4,865	4,795	3,460	
		α3,336			
Ti _{0,35} Nb _{0,65} H _{0,60}	β+α	β4,855	4,795	3,449	
		α3,336			
Ti _{0,20} Nb _{0,80} H _{1,80}	γ+β	γ4,55			
		β3,45			

Continuação da TABELA 2.4.1-1

$\text{Ti}_{0,20}\text{Nb}_{0,80}\text{H}_{0,91}$	β	4,886	4,828	3,455	
$\text{Ti}_{0,16}\text{Nb}_{0,84}\text{H}_{1,55}$	$\gamma+\beta$	$\gamma 4,55$ $\beta 3,45$			
$\text{Ti}_{0,10}\text{Nb}_{0,90}\text{H}_{0,89}$	β	4,886	4,828	3,455	

OBS: Os parâmetros de rede são expressos em Å.⁰

2.5- ATRITO INTERNO

Medidas de atrito interno tem sido bastante utilizadas para se obter informações sobre o comportamento de gases dissolvidos em metais.

Em princípio, esse tipo de medida é simples: a amostra metálica é colocada para vibrar e a dissipação de energia (transformação da energia de vibração em calor) ocorrendo como resultado de causas internas é medida direta ou indiretamente. Do ponto de vista atômico, qualquer atrito interno está relacionado com movimento relativo das imperfeições da rede provocada pela vibração⁵¹. As imperfeições capazes de causarem direta ou indiretamente atrito interno do tipo relaxação são: átomos intersticiais, elétrons de condução, fonons (quanta acústicos), vacâncias, átomos substitucionais, contornos de grãos e discordâncias.

Como qualquer relaxação está relacionada com o tempo necessário para que o equilíbrio interno seja ajustado, o atrito interno (ou amortecimento) devido a intersticiais é dependente do quociente de duas frequências, a frequência de salto dos átomos intersticiais e a de oscilação da amostra contendo os intersticiais. Não existe praticamente nenhum atrito interno quando a frequência de salto é muito menor ou muito maior que a frequência de oscilação. O amortecimento é grande quando as duas frequências são da mesma ordem de grandeza, ele pode ser estudado experimentalmente ou pela variação da frequência de oscilação a temperatura constante ou pela variação da temperatura, para uma frequência constante de oscilação. Geralmente o amortecimento de Snoek é medido como uma função da temperatura, já que é muito simples, experimentalmente, variar a temperatura do que variar a frequência de oscilação sobre um intervalo grande²².

O atrito interno (Q^{-1}) é dado por²⁴.

$$Q^{-1} = \frac{\epsilon(\infty) - \epsilon(0)}{\epsilon(0)} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.5-1)$$

onde ω é a frequência angular da medida; $\epsilon(0)$, $\epsilon(\infty)$ e τ estão relacionados com $\epsilon(t)$ que é a deformação dependente do tempo da seguinte maneira:

$$\varepsilon(t) = [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \exp(-t/\tau) + \varepsilon(\infty) \quad (2.5-2)$$

sendo $\varepsilon(0)$ a deformação instantânea, $\varepsilon(\infty)$ a deformação relaxada e τ o tempo de relaxação, para uma resposta de Debye puramente anelástica. Qualquer função de frequência que varia com $\frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$ é conhecida como pico de Debye.

Admitindo que o processo de relaxação envolvido é termicamente ativado, tem-se um comportamento que pode ser descrito pela equação de Arrhenius e assim calcula-se o tempo (ou a frequência) de relaxação²⁴:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{k T_p}\right) \quad (2.5-3)$$

onde T_p é a temperatura absoluta do máximo do pico de Debye, ΔH é a energia de ativação, $\tau_0 = f_0^{-1}$ e f_0 é a frequência.

A energia de ativação do processo pode ser calculada a partir da largura do pico de Debye²⁴:

$$\delta(T^{-1}) = (1,144) (2,303) \frac{k}{\Delta H} = (2,635) \frac{k}{\Delta H}$$

Assim, a largura do pico é inversamente proporcional à energia de ativação.

A teoria geral de relaxação devido a defeitos pontuais foi proposta por Nowick e Heller⁵² e Nowick⁵³.

De acordo com a teoria do dipolo elástico²⁴, a intensidade de relaxação é dada por:

$$Q^{-1} = \frac{\delta \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{C_0 v_0}{n_t k T} \left[\sum_p (\lambda^{(p)})^2 - \frac{1}{n_t} \left(\sum_p \lambda^{(p)} \right)^2 \right] \quad (2.5-5)$$

onde C_0 é a concentração molar total de defeitos; $\lambda^{(p)}$ é a deformação local de defeitos que tenham a mesma orientação p ; v_0 é o volume molecular, sendo $v_0 = \frac{1}{N_\mu}$ e N_μ o número de moléculas por unidade de volume; n_t é o número de direções equivalentes existentes em cada retículo cristalino ($n_t = 3$ para a rede cúbica de corpo centrado).

CAPÍTULO III

EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1- PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

3.1.1- Origem da liga Nb-Ti

As amostras da liga Nb-Ti com $\approx 50\%$ em peso de Ti foram produzidas pelo Programa de Desenvolvimento de Cabos Supercondutores no Brasil, iniciado em 1981, dirigido pela Fundação de Tecnologia Industrial com suporte científico da Universidade Estadual de Campinas-SP.

A liga Nb-Ti foi fundida a partir do Nb obtido do minério das minas de Araxá, Minas Gerais, pelo processo aluminotérmico e refinado em forno de feixe de elétrons^{14,54}, e de Ti importado da indústria Toho (Japão) com 99,8% de pureza. A fusão e o refino da liga foram realizados num forno de feixe de elétrons, tipo ES 1/3/60, 60 kW, da Leybold-Heraeus. A produção segue os seguintes passos: (a) preparação de fios de Nb e Ti com diâmetros de 1mm e 1,6mm, respectivamente; (b) dupla fusão por feixe de elétrons em vácuo melhor que 10^{-4} torr, entrando-se com excesso de 6% em peso de Ti já que existe perda da ordem de 3% em peso deste metal em cada fusão; (c) os lingotes obtidos tinham diâmetro inicial de 38mm que após o forjamento rotativo foi reduzido a 18,5mm; (d) os lingotes assim obtidos foram submetidos a um tratamento térmico durante uma hora a 1170 K em vácuo melhor do que 10^{-4} torr e resfriados em água. Este resfriamento visa a homogeneização da fase β tornando possível a deformação a frio posterior, pois ocorre endurecimento da matriz; (e) os lingotes são novamente deformados a frio por forjamento rotativo até o diâmetro de cerca de 8mm; e (f) a recristalização é feita durante 20 minutos a 1220 K em vácuo melhor do que 10^{-4} torr.

Este foi o procedimento experimental a que foram previamente submetidas as amostras recebidas como barras cilíndricas tendo aproximadamente 8mm de diâmetro.

3.1.2- Caracterização

As ligas Nb-Ti tem sido tradicionalmente obtidas por fusão a arco^{47,48,49,50,56}, sendo que a fusão e o refino por feixe de elétrons^{5,46,57,58}

possibilitam melhor ajuste das propriedades mecânicas destas ligas supercondutoras.

A liga Nb-Ti produzida pela FTI^{5,57} apresenta baixos teores de gases intersticiais, condição necessária dada à importância tecnológica deste material usado na indústria eletrônica, em tecnologia de reatores nucleares, etc. A Tabela 3.1.2-1^{5,57,59} apresenta a composição química destas ligas comparando-as com aquelas obtidas por outros fornecedores.

3.2- DOPAGEM DAS AMOSTRAS COM HIDROGÊNIO

As dopagens das amostras de Nb-Ti com hidrogênio foram realizadas utilizando-se a técnica do equilíbrio da amostra, a uma determinada temperatura, com a atmosfera de hidrogênio mantida a uma certa pressão. Tendo, desta maneira, o controle dos parâmetros temperatura e pressão necessários para a obtenção do equilíbrio com um processo isotérmico e isobárico.

Os próximos sub-itens descreverão o método, os equipamentos e o procedimento experimental utilizados na hidrogenação das amostras.

3.2.1- Câmara de Hidrogenação

Para a hidrogenação das amostras foi utilizado o equipamento de dopagem cujo esquema é mostrado na Fig. 3.2.1-1⁶⁰.

A amostra, pronta para a hidrogenação, é colocada no interior dos dois tubos concêntricos de vidro pirex: tubo interno que é a câmara da amostra (1) e o tubo externo (2).

Os gases utilizados são: Hidrogênio AP - White Martins ou Hidrogênio U - Oxigênio do Brasil, os quais segundo informações técnicas possuem os mesmos níveis de impurezas^{61,62}. O gás entra pela câmara da amostra em (c) passando pelo absorvedor de oxigênio (3) antes de alcançar a amostra (4). Usa-se absorvedor de oxigênio feito de Ti pela sua grande afinidade com possíveis impurezas residuais do gás, principalmente o oxigênio, cuja presença na câmara desenvolve uma camada de óxido alterando a cinética da dopagem. O gás sai do sistema através da bomba de vácuo (5) ou pelo borbulhador (6). Para o controle da pressão através da vazão do gás existem as válvulas (7) e (8) quando a dopagem é

TABELA 3.1.2-1
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA Nb-Ti^{5,57,59}

COMPOSIÇÃO QUÍMICA [ppm-p]	INDÚSTRIAS			
	F T I	K B I	TELEDYNE WAH-CHANG	M C A
Ta	< 500	415	1000	1000
W	-	100	-	-
Zr	-	10	-	-
Ti	44 - 53 %	46,4 %	(46,5 ± 1,5) %	(46,5 ± 2) %
Fe	67	150	200	125
Si	65	10	100	100
Ni	93	10	100	100
Mo	-	10	-	-
Cu	6	30	50	50
Mg	-	10	-	-
Cr	-	20	-	60
Al	29	10	100	100
Sn	-	25	-	-
Mn	-	10	-	-
Co	-	10	-	-
B	-	10	-	-
Ca	-	10	-	-
O	500	265	1000	1000
N	126	10	150	150
C	44	45	100	200
H	-	5	50	35

- 1- Câmara da amostra
- 2- Tubo externo
- 3- Absorvedor feito de titânio
- 4- Amostra
- 5- Bomba mecânica de vácuo
- 6- Borbulhador
- 7- Válvula de duas posições para o vácuo
- 8- Válvula de agulha para o vácuo
- 9- Válvula de agulha para saída do gás
- 10- Válvula de agulha para a vazão do gás
- 11- Reservatório do gás (H_2)
- 12- Bobina de indução para o titânio

- 12- Bobina de indução para a amostra
- 13- Manômetro em U de mercúrio
- 14- Flange principal de latão
- 15- Percurso do gás dentro da câmara
- 16- Corpo
- 17- Válvula de duas posições

- A- Acoplamento para os medidores de pressão
 B- Acoplamento para o vácuo e saída do gás
 C- Entrada do gás
 D- Saída do gás.

Fig. 3.2.1-1 - Esquema do equipamento de dopagem de amostras metálicas com hi drogênio⁶⁰.

feita com pressão inferior a 1 atmosfera, e a válvula (9) para pressão superior a 1 atmosfera. A válvula (10) é sempre ajustada para que o fluxo mantenha uma pressão sempre superior a 1 atmosfera na tubulação que conduz o gás do reservatório (11) até o sistema, caso venha a existir um vazamento, este será de dentro para fora evitando assim contaminação do gás.

A pressão do gás é controlada pelo ajuste das válvulas (7), (8) e (10) e monitorada através de um manômetro em forma de U (13) com mercúrio, que possibilita medidas de pressão na faixa de 5 torr até 760 torr, para pressões menores pode-se usar um McLeod (18).

O aquecimento da amostra é feito por uma bobina de indução (12) que envolve o tubo externo de pirex (2). Esta bobina é alimentada por uma fonte de rádio-frequência da Politron, modelo IN-10 de 450 k Hz e 20 kW ou da LECO, modelo 596-100 com um variac para controle de temperatura.

A temperatura da amostra durante a hidrogenação é lida com um pirômetro óptico de intensidade luminosa Pirolux I, cujos intervalos de leitura são de: 700°C a 1400°C e 1200°C a 2000°C, e corrigidas segundo o catálogo técnico, com precisão de $\pm 20^{\circ}\text{C}^{63}$.

3.2.2- Procedimento Experimental para Hidrogenação

A hidrogenação da liga Nb-Ti segue os seguintes passos: (a) das barras cilíndricas recebidas são preparadas amostras com diâmetro de cerca de 8mm e espessura de 5mm com um entalhe pelo qual a amostra é suspensa na câmara de hidrogenação, a Fig. 3.2.2-1 mostra a forma da amostra para hidrogenação; (b) as amostras preparadas são submetidas a decapagem química em solução de HF : HNO_3 na proporção 1 : 1, os ácidos usados são concentrados, durante cerca de 30 segundos; (c) após isto são lavadas com água e acetona num tanque com vibração ultra-sônica Ultramet II; (d) colocação da amostra na câmara de hidrogenação; (e) estabelecimento de vácuo no sistema e depois fechamento das válvulas (7) e (8) e introdução de H_2 através da válvula (10) até que a pressão deste gás no sistema esteja um pouco acima da pressão atmosférica. Renovação do vácuo, repetindo este passo por cinco vezes; (f) estando a câmara com vácuo, eleva-se a

ESCALA: 10:1
cotas em cm

Fig. 3.2.2-1 - Forma e dimensões da amostra de Nb-Ti usada para dopagem com hidrogênio.

temperatura da amostra até cerca de 1200°C , durante alguns minutos, para a de estabilização de uma possível camada de óxido existente na superfície da amostra; (g) com o ajuste das válvulas (7), (8) e (10) obtém-se a pressão de gás desejada no sistema; (h) ajuste da temperatura da amostra; (i) aplicação do tempo necessário para que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado; (j) com o término da dopagem fecha-se simultaneamente as válvulas (8) e (10) mantendo-se a pressão de trabalho de H_2 ; (l) desliga-se a fonte aquecedora; (m) espera-se o resfriamento total da amostra antes de retirá-la da câmara.

Com a amostra já hidrogenada esta será cortada com serra manual bem fina e refrigerada a álcool, em várias partes, evitando assim que ocorra aquecimento da mesma e conseqüentemente perda de hidrogênio. As amostras cortadas são submetidas a decapagem química de $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ na proporção 1 : 1 : 1 durante cerca de 5 segundos, depois lavadas com água e acetona.

O corte em várias partes da amostra hidrogenada é usado para uma leitura média da quantidade de gás introduzida e também para levantar a distribuição macroscópica do hidrogênio através da amostra, ou seja, para a constatação de que o tempo foi suficiente para que o equilíbrio termodinâmico fosse atingido.

3.2.3- Medida do Teor de Hidrogênio

Estando as amostras prontas para a medida do teor de hidrogênio, efetuam-se os passos finais da limpeza da superfície das mesmas que são: com tricloroetileno num tanque com vibração ultra-sônica Ultramet II e posteriormente com acetona p.a..

A técnica para medir o conteúdo de hidrogênio das amostras foi de extração a quente com gás de arraste, utilizando-se o Analisador de Hidrogênio LECO, modelo RH-2, composto por um determinador modelo 778-500 e um forno de indução modelo 764-100. O esquema básico do circuito de gases do sistema RH-2 é mostrado na Fig. 3.2.3-1⁶⁴.

O primeiro passo para a leitura da concentração de hidrogênio é a degaseificação do cadinho de grafite (3), em temperatura superior àquela que será

Fig. 3.2.3-1 - Esquema básico do circuito de gases do sistema RH-2 para determinação do teor de hidrogênio⁶⁴.

usada na análise. Depois coloca-se a amostra, e o forno (4) é re-aquecido a 1400°C. Os gases que se desprendem da amostra são arrastados através do circuito por um fluxo contínuo de nitrogênio. Esses gases que saem do forno são filtrados (8) antes de atingirem a célula termo-condutora (11) de modo que somente hidrogênio + nitrogênio atinja o determinador. A célula termo-condutora detecta a diferença na condutividade térmica dos gases. A Tabela 3.2.3-1 mostra a condutividade térmica de alguns gases⁶⁴. A célula é composta de dois termistores (e) idênticos ligados a dois braços de uma ponte de Wheatstone (F). O termistor de referência é mantido num ambiente com N₂ (fluxo de referência) a pressão, fluxo e temperatura constantes. O termistor de medida é mantido num ambiente de pressão, fluxo e temperatura constantes mas que recebe a mistura gasosa vinda da amostra. Estando os dois termistores em ambientes idênticos a ponte de Wheatstone estará balanceada, qualquer variação na composição do fluxo de medida resultará numa variação da dissipação de calor do termistor de medida provocando o desbalanceamento da Ponte. O sinal da ponte é amplificado, integrado e compensado em relação ao peso da amostra, obtendo-se a concentração de hidrogênio em partes por milhão em peso, ppm-p, diretamente da leitura digital do aparelho.

TABELA 3.2.3-1
CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE ALGUNS GASES⁶⁴

GÁS	SÍMBOLO	PESO MOLECULAR	CONDUTIVIDADE TÉRMICA [Calorias cm. seg. °C x 10 ⁵]
Hidrogênio	H ₂	2	39,0
Oxigênio	O ₂	32	5,7
Nitrogênio	N ₂	28	5,6
Ar (seco)		29	5,4
Monóxido de Carbono	CO	28	5,4

Além da leitura digital direta da concentração de hidrogênio em ppm-p, pode-se acompanhar a cinética da desgaseificação do hidrogênio na amostra através de um registrador diferencial acoplado ao Determinador, que registra o desbalanceamento da ponte em função do tempo de análise. A integral sob a curva fornece o teor do gás na amostra, só que esta relação não é direta para isto torna-se necessário levantar uma curva padrão. A Fig. 3.2.3-2 apresenta uma curva típica da desgaseificação de uma amostra de Nb-Ti, que não é nem isotérmica e nem isobárica. Esta cinética está distorcida pelo efeito da coluna de transporte do gás liberado pela amostra até a célula.

Fig. 3.2.3-2 - Curva típica do sinal da ponte de medida associada a análise de uma amostra de Nb-Ti 46 pesando 0,0100g e cujo conteúdo de hidrogênio era 2189 ppm-p.

O analisador de Hidrogênio R H - 2 recebe informações do peso das amostras no intervalo de 1,00 a 12,00 gramas e o máximo teor de hidrogênio possível de ser analisado, sob estas condições, era de aproximadamente 100 ppm-p. Para superar esta limitação do aparelho, foi desenvolvida uma relação entre a massa da amostra e a massa do compensador, para amostras com massa menores do

que 1 grama, e chegou-se à seguinte relação⁹ :

$$\text{ppm-p-H} = \frac{\text{massa do compensador}}{\text{massa da amostra}} \times \text{leitura digital}$$

Desta maneira, amostras com altas concentrações de hidrogênio podem ser analisadas.

3.3- CONTROLE DOS INTERSTICIAIS NITROGÊNIO E OXIGÊNIO NAS AMOSTRAS

Os átomos de Nitrogênio e Oxigênio se dissolvem intersticialmente nos metais, o que provoca consideráveis mudanças nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais^{1,14} já que estes possuem raio atômico relativamente grande. Os solutos nitrogênio e oxigênio têm efeitos semelhantes nas propriedades mas diferem bastante daqueles provocados pelo hidrogênio em muitos metais⁶⁵, portanto no estudo de solubilidade de hidrogênio em metais é necessário conhecer também a quantidade de outros intersticiais presentes, pois a presença destes altera o limite de solubilidade do hidrogênio na liga, muda o espectro das medidas de atrito interno etc.

Durante a realização deste trabalho foram levantadas as concentrações destes intersticiais em cada remessa de material e em algumas amostras hidrogenadas. O método de análise usado foi o de extração a quente por fusão, num Analisador Evolograph V H - 9 da Leybold - Heraeus no Laboratório do Departamento de Materiais Refratários da Fundação de Tecnologia Industrial de Lorena-SP. As seqüências de preparação das amostras e da análise com a descrição do aparelho serão feitas nos próximos itens.

3.3.1- Seqüência da Preparação de Amostras para Análise de Nitrogênio e Oxigênio.

As análises de nitrogênio e oxigênio em metais e ligas refratárias são realizadas pelo método de extração a quente por fusão a vácuo usando a técnica de fluxo ou "sanduiche" com platina (Pt)⁶⁶. As amostras são preparadas conforme recomendação da Comissão Européia de Referências^{16,67}, ou seja: lavar 2 vezes em água deionizada, 2 vezes com acetona em ultra-som, passar em metil isobutil cetona (MIBK), decapagem química em HF : HNO₃ : H₂O na proporção 2 : 2 : 1, 2

vezes em água deionizada e acetona alternadas e finalmente secadas com ar quente ($\approx 60^{\circ}\text{C}$).

As folhas de Pt, que são usadas como abaixador do ponto de fusão, são cortadas em pedaços de $7 \times 13 \times 0,25\text{mm}$ (aproximadamente 5 g), dobradas e submetidas à seguinte sequência de limpeza da superfície: lavadas com acetona, depois com água deionizada, atacadas quimicamente com $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ na proporção 3 : 1 a 50°C e finalmente lavadas com água deionizada. A seguir os pedaços de Pt são tratados termicamente a 1500°C , num vácuo de 10^{-6} torr por 12 hs e estocada em vidros¹⁶.

Imediatamente antes da análise, a amostra é preparada conforme foi descrito e então enrolada com a platina.

3.3.2- Análise dos Intersticiais Nitrogênio e Oxigênio

O diagrama de blocos do equipamento utilizado na análise dos intersticiais nitrogênio e oxigênio, indicando o forno de extração, o sistema de bombeamento, a bomba coletora, o sistema de medida e fluxo dos gases liberados é mostrado na Fig. 3.3.2-1⁶⁸.

A técnica de extração a quente consiste em aquecer a amostra num cadinho de grafite (3) acima do ponto de fusão dos materiais, geralmente entre 1600°C e 2300°C . O nitrogênio é liberado na forma elementar enquanto que o oxigênio presente em solução no metal, ou como óxido reage com o carbono do cadinho e é liberado como monóxido de carbono (CO) e são levados à célula de medida pelo sistema de bombeamento. Na determinação dos gases liberados é usada absorção de infra-vermelho para o monóxido de carbono na análise de oxigênio e a condutividade térmica na determinação de nitrogênio.

3.4- TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos foram realizados num forno de indução a vácuo, que é composto por uma fonte de rádio-frequência Politron, modelo I N - 10 de 450 kHz e 20 kW com um sistema de vácuo Bendix, modelo 4". A Câmara para o recozimento consiste internamente de uma bobina de indução de cobre e uma blindagem em lâminas de Nb. O vácuo constatado durante os tratamentos térmicos foi melhor

- 1 - Eletrodo superior do forno
- 2 - Eletrodo inferior do forno
- 3 - Cadinho
- 4 - Compartimento da amostra
- 5 - Válvula solenóide controladora
- 5a - Válvula solenóide controladora
- 6 - Armadilha
- 7 - Bomba de alto vácuo de Hg
- 7a - Bomba de alto vácuo de Hg p/gases de anal.
- 8 - Bomba primária
- 9 - Válv. solenóide controladora de 3 vias
- 9a - Válv. solenóide controladora de 3 vias
- 10 - Válvula de Argônio ou He
- 11 - Bomba de alto vácuo de Hg
- 12 - Válvula de injeção de gás
- 13 - Volume de amostragem } Bomba coletora
- 14 - Câmara de coleta
- 15 - Válvula de bombeamento
- 15a - Válvula de ventilação
- 16 - Estocagem de Hg
- 17 - Filtro de cerâmica
- 18 - Bomba primária
- 19 - Válv. de injeção de Argônio ou He
- 20 - Coluna cromatográfica
- 21 - Detector
- 22 - Circuito da ponte de Wheatstone
- 23 - Registrador
- 24 - Cilindro de gás de calibração
- 25 - Entrada de gás de calibração
- 25a - Entrada de gás de calibração
- 26 - Controle de pressão
- 27 - Válvula da bomba primária
- 28 - Válvula de estrangulamento de gás
- 29 - Membrana da bomba coletora

Fig. 3.3.2-1 - Diagrama de blocos do equipamento utilizado na análise dos intersticiais nitrogênio e oxigênio⁶⁸.

que 10^{-5} torr. Antes de serem tratadas termicamente as amostras foram decaçadas em solução ácida de HF e HNO_3 na proporção 1 : 1 durante aproximadamente 20 segundos e então eram lavadas, em sequência, com água, acetona, tricloroetileno e acetona. Depois do tratamento térmico os pequenos cilindros foram cortados longitudinalmente (isto é, paralelo ao eixo de crescimento), podendo-se desta maneira fazer a análise metalográfica das duas seções da amostra: transversal e longitudinal. Para a análise metalográfica as superfícies das amostras eram lixadas e polidas, e depois atacadas quimicamente com solução ácida para realçar os contornos de grãos, a solução usada era HF : HNO_3 : H_2O na proporção 2:6:1 durante 30 segundos.

As microestruturas reveladas nas metalografias foram fotografadas, e a partir destes registros pode ser feita a medida do tamanho médio de grão, através do método de interceptação de Heyen⁶⁹, onde o diâmetro médio ($\langle d \rangle$) foi considerado inversamente proporcional ao número de interceptos (N) numa linha imaginária na superfície da amostra multiplicado pelo aumento (A) observado:

$$\langle d \rangle = \frac{1}{N A} 10^4 \quad (\mu\text{m})$$

3.5- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA OBTENÇÃO DE MEDIDAS DE ATRITO INTERNO

As medidas de atrito interno da amostra Nb-Ti 46 foram realizadas num pêndulo de torção invertido, tipo Kê⁷⁰, que foi projetado e construído no Departamento de Física da UFSCar. A Fig. 3.5-1 apresenta um esquema desse pêndulo.

A amostra é presa por duas garras, sendo a da parte inferior fixa na base do pêndulo. A garra superior é conectada à parte superior do sistema através de um tubo fino de aço inoxidável, que transmite a oscilação torsional à amostra. A atenuação na amplitude de oscilação é então medida por reflexão, de um feixe de raios "laser", em um espelho plano solidário ao tubo de inox. O sistema é posto para oscilar através da interação de seus braços com eletro-ímãs colocados de maneira adequada.

Amostras de Nb-Ti 46 para este tipo de medida foram obtidas a partir das barras recebidas, cortando-se um tarugo de aproximadamente 25mm de compri

mento com diâmetro em torno de 8mm. Este pequeno tarugo foi laminado a frio até a espessura de 1mm, desta chapa foram cortadas amostras com seção quadrada com área de 1mm^2 e comprimento de 80mm. Os dados sobre o amortecimento em função da temperatura foram obtidos com a amostra altamente deformada (consequência da preparação) e após o tratamento térmico. O comprimento útil da amostra, acoplada ao pêndulo, media aproximadamente 45mm.

Fig. 3.5-1 - Pêndulo de Torção

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- RESULTADOS DE CONTROLE (CARACTERIZAÇÃO)

Os dados de solubilidade do ¹hidrogênio em metal puro ou liga dependem fortemente da composição química do material a ser estudado. Para o V, Nb e Ta, o aumento na concentração dos intersticiais O, N e C aumenta bastante a solubilidade ao hidrogênio⁷¹. Por esta razão foram medidas, para fins de controle, determinadas grandezas físicas e mecânicas das amostras de Nb-Ti recebidas e comparadas com a literatura. Os resultados serão apresentados a seguir.

4.1.1- Caracterização da Liga Nb-Ti Estudada

Os resultados deste trabalho foram obtidos a partir de amostras policristalinas da liga supercondutora Nb-Ti, produzidas pela FTI (ver sec. 3.1) com composição nominal que varia de 44 a 53% em peso de Ti^{5,57,59}. A determinação da quantidade de Ti presente foi feita pela medida da densidade da liga, conforme Fig. (4.1.1-1)⁷². Para isto o primeiro passo é a limpeza da superfície que tem a seguinte sequência: água, acetona, metil isobutil cetona, acetona, decapagem química com HF: HNO₃: H₂O na proporção 2:2:1 durante aproximadamente 5 segundos, lava-se com água e duas vezes com acetona p.a. e finalmente seca-se em ar quente. O método de medida de densidade é o do empuxo (Archimedes) usando-se uma balança eletrônica Mettler H K 60. A média das densidades das amostras recebidas foi de $(6,13 \pm 0,04) \text{ g/cm}^3$ correspondendo a $(45,7 \pm 0,8) \%$ em peso de Ti, portanto para efeito de notação, neste trabalho, a liga será denominada Nb-Ti 46 (%-p-Ti) ou Nb-Ti 65 (%-at-Ti).

Já que os teores de outros elementos intersticiais têm grande importância na solubilidade do hidrogênio num metal ou liga, foram determinadas as quantidades de nitrogênio e oxigênio nas amostras recebidas e os valores encontrados foram: $(112 \pm 8) \text{ ppm-p-N}$ e $(411 \pm 32) \text{ ppm-p-O}$ para a 1ª remessa, $(149 \pm 11) \text{ ppm-p-N}$ e $(480 \pm 87) \text{ ppm-p-O}$ para a 2ª remessa. Estes resultados confirmaram os valores tabelados de referência da composição química da liga Nb-Ti que foram fornecidos pela FTI (ver Tabela 3.1.2-1).

Fig. 4.1.1-1 - Densidade de ligas Nb-Ti em função da porcentagem em peso do Ti^{72} .

Como parte da caracterização da liga Nb-Ti 46 foram realizadas medi_{das} de dureza nas amostras, e os resultados obtidos foram (150 ± 3) Hv 5 e (160 ± 12) Hv 5 para a 1^a e 2^a remessas, respectivamente. Estes valores encon_{trados} são compatíveis com a quantidade de intersticiais presente nas amostras, isto é, maior quantidade de intersticiais resultando um endurecimento maior da matriz metálica e estão em boa concordância com a literatura. A Tabela 4.1.1-1 compara estes resultados com os dados publicados.

A estrutura da liga Nb-Ti 46 foi determinada por difração de Raios-X num goniômetro horizontal. Os parâmetros de rede determinados foram $(3,285 \pm 0,005)$ Å e $(3,291 \pm 0,005)$ Å para a 1^a e 2^a remessas, respectivamente.

TABELA 4.1.1-1
MEDIDAS DE DUREZA DA AMOSTRA Nb-Ti

COMPOSIÇÃO	DUREZA [Hv]	REFERÊNCIA	ORIGEM
Nb-Ti 46,2	150 ± 3	este trabalho	F T I
Nb-Ti 45,1	160 ± 12	este trabalho	F T I
Nb-Ti 45	150	72	não conhecida
Nb-Ti 44	140 - 152	73	F T I

Estes valores estão compatíveis com os níveis de intersticiais e com a literatura^{4,5}, conforme mostra a Tabela 4.1.1-2.

TABELA 4.1.1-2
PARÂMETROS DE REDE DA ESTRUTURA CÚBICA DE CORPO CENTRADO DAS LIGAS Nb-Ti NA FAIXA DE COMPOSIÇÃO UTILIZADA

COMPOSIÇÃO	PARÂMETRO DE REDE [Å]	REFERÊNCIA
Nb-Ti 46,2	3,285 ± 0,005	este trabalho
Nb-Ti 45,1	3,291 ± 0,005	este trabalho
Nb-Ti 48	3,29 ± 0,05	04
Nb-Ti 46,5	3,28	45

A Tabela 4.1.1-3 apresenta um quadro comparativo da caracterização das duas remessas de amostras recebidas.

Como pode ser constatado, estes resultados estão bastante próximos, não causando portanto variações significativas nos dados finais da solubilidade do hidrogênio nesta liga de Nb-Ti.

TABELA 4.1.1-3

QUADRO COMPARATIVO DAS ANÁLISES DA 1^a E 2^a REMESSAS DA LIGA Nb-Ti 46

ANÁLISE	Nb-Ti 46 (1 ^a Rem.)	Nb-Ti 45 (2 ^a Rem.)
Teor de Nitrogênio	(112 ± 8) ppm-p (499 ± 36) ppm-at	(149 ± 11) ppm-p (662 ± 49) ppm-at
Teor de Oxigênio	(411 ± 32) ppm-p (1572 ± 122) ppm-at	(480 ± 87) ppm-p (1828 ± 331) ppm-at
Densidade	6,10 g/cm ³	6,15 g/cm ³
Titânio	46,2 % p.	45,1 % p.
Dureza	(150 ± 3) Hv 5	(160 ± 12) Hv 5
Parâmetro de rede	(3,285 ± 0,005) Å	(3,291 ± 0,005) Å

4.1.2- Tratamentos Térmicos

Das barras cilíndricas recebidas da liga Nb-Ti 46 (1^a remessa) foram confeccionadas amostras em forma de pequenos cilindros, com comprimento de 5mm e diâmetro em torno de 8mm, cortados transversalmente em relação ao lingote original. As amostras assim preparadas foram usadas para tratamentos térmicos com o objetivo de medir a temperatura e o tempo necessários para conseguir uma morfologia e uniformidade de composição convenientes.

As amostras de Nb-Ti recebidas já tinham sido submetidas a tratamento térmico durante 20 minutos a 950°C (1220 K) em vácuo melhor que 10⁻⁴ torr (ver seq. 3.1).

Os efeitos obtidos nas amostras através de medidas do tamanho médio dos grãos, transversal e longitudinalmente, como função do tempo e temperatura dos tratamentos térmicos efetuados podem ser constatados pelos valores apresentados na Tabela (4.1.2-1). Os resultados desta Tabela mostram uma tendência dos grãos da seção transversal apresentarem diâmetros maiores que os da longitudinal, isto provavelmente seja decorrência do alongamento dos grãos du

TABELA 4.1.2-1

EFEITOS DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS A QUE FORAM SUBMETIDAS AS AMOSTRAS DE Nb-Ti 46

TRATAMENTO TÉRMICO (FTI)				TRATAMENTO TÉRMICO ADICIONAL			
TEMPO	TEMPERATURA	DIÂMETRO MÉDIO (μm)		TEMPO	TEMPERATURA	DIÂMETRO MÉDIO (μm)	
[min]	[°C]	TRANSVERSAL	LONGITUDINAL	[min]	[°C]	TRANSVERSAL	LONGITUDINAL
20	950	20	14	120	950	26	33
				180	950	29	33
				240	950	40	35
				270	950	100	80
20	950	20	14	120	1150	73	68
				180	1150	80	73
				240	1150	100	68
20	950	20	14	120	1350	67	80

rante o forjamento rotativo na preparação da amostra.

A Fig. (4.1.2-1) apresenta a fotomicrografia da seção transversal da amostra policristalina de Nb-Ti 46 onde podem ser observadas inhomogeneidade na composição, ou seja, zoneamento da fase β (estrutura cúbica de corpo centrado). Revelou-se também os contornos de grãos resultantes da recristalização a que os lingotes foram submetidos anteriormente (ver seq. 3.1), o diâmetro médio destes grãos é 20 μm .

Fig. 4.1.2-1 - Fotomicrografia da amostra Nb-Ti 46 submetida a tratamento térmico de 20 min. a 950°C, seção transversal, diâmetro de grão 20 μm , aumento 50 X. Ataque químico = HF : HNO₃ : H₂O na proporção 2 : 6 : 1 durante 30 segundos.

A fotomicrografia do corte longitudinal desta amostra é apresentada na Fig. 4.1.2-2, observa-se novamente a inhomogeneidade de concentração já mencionada, que desta vez aparece com aspecto de "fibras" paralelas ao eixo de crescimento da amostra. Os contornos de grãos apresentam diâmetro médio de 14 μm .

Este aspecto "rugoso" apresentado nas superfícies das seções transversal e longitudinal surgiu depois do ataque químico na amostra polida; como pode ser observado estas marcas características cruzam os contornos de grãos. Este efeito também foi verificado por Read⁷³ em amostras com diferentes concen

trações de Ti: Nb-Ti 45 e Nb-Ti 55, sendo também atribuído por ele a inome
neidade na composição química em amostras comerciais utilizadas em seu trabalho
e em amostras preparadas em laboratório por Collings e Smith⁷⁴.

Fig. 4.1.2-2 - Fotomicrografia da amostra de Nb-Ti 46, submetida a tratamento -
térmico de 20 min. a 950°C , seção longitudinal e diâmetro médio
de grão $14\ \mu\text{m}$. Aumento 50 X. Ataque químico = $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ na
proporção 2 : 6 : 1 durante 30 segundos.

A Fig. 4.1.2-3 mostra uma fotomicrografia da amostra de Nb-Ti 46 reco-
zida a 980°C , durante 2 horas, num vácuo de 10^{-5} torr. Conforme pode ser obser-
vado, este tratamento térmico foi suficiente para a recristalização completa da
amostra, pois os contornos de grãos estão retilíneos e formando ângulos de 120°

4.2- MEDIDAS DE SOLUBILIDADE DO HIDROGÊNIO NA LIGA Nb-Ti 46

Os resultados da concentração do hidrogênio na liga Nb-Ti 46 depen-
dem do equilíbrio termodinâmico (função da pressão parcial do gás e da tempera-
tura do metal) e da cinética da reação (determinada pela adsorção, absorção e
difusão do hidrogênio). Nos próximos itens estes dados serão apresentados e dis-
cutidos.

Fig. 4.1.2-3 - Fotomicrografia da amostra de Nb-Ti 46, submetida a recozimento adicional a 980°C , durante 2 horas num vácuo de 10^{-5} torr. Aumento 400 X. Ataque químico = $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ na proporção 2:6:1 durante 30 segundos.

4.2.1- Resultados Medidos de Solubilidade

As amostras de Nb-Ti 46 hidrogenadas eram cortadas em vários pedaços e usados para a leitura da quantidade e da distribuição do soluto dentro do metal. No Apêndice II serão apresentadas várias destas análises.

Os resultados experimentais da solubilidade do hidrogênio, em termos de partes por milhão em peso (ppm-p), da razão atômica (θ_{H}) e da fração atômica (x), na liga Nb-Ti 46 como função da temperatura do metal e da pressão parcial do gás estão apresentados nas Tabelas (4.2.1 - 1, 2 e 3) para as pressões de 40, 60 e 80 torr, respectivamente.

4.2.2- Representações Gráficas das Medidas de Solubilidade

O equilíbrio da atmosfera gasosa constituída por moléculas de H_2 com os átomos de H dissolvidos intersticialmente na rede cristalina em condições moderadas de pressão e temperatura, que é um caso particular da reação (2.2.1-1), pode ser descrito por:

TABELA 4.2.1-1

RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE DO HIDROGÊNIO NA LIGA Nb-Ti 46 A PRESSÃO PARCIAL DE 40 TORR

TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO			CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO				
T [°C]	T [K]	$T^{-1} \cdot 10^4 [K^{-1}]$	PPM-P	$\theta_H \cdot 10^2 \left(\frac{N_H}{N_{Me}} \right)$	$\ln \theta_H$	$x \cdot 10^2 \left(\frac{N_H}{N_H + N_{Me}} \right)$	$\ell n x$
735 ± 20	1008 ± 20	9,921	1694,44 ± 147,02	10,924 ± 0,946	- 2,21421	9,848 ± 0,937	- 2,31788
750 ± 20	1023 ± 20	9,775	1434,45 ± 59,42	9,245 ± 0,383	- 2,38107	8,463 ± 0,382	- 2,46951
750 ± 20	1023 ± 20	9,775	1292,84 ± 86,96	8,331 ± 0,559	- 2,48515	7,690 ± 0,556	- 2,56521
760 ± 20	1033 ± 20	9,681	1138,74 ± 132,19	7,338 ± 0,851	- 2,61213	6,836 ± 0,844	- 2,68292
775 ± 20	1048 ± 20	9,542	849,76 ± 98,97	5,474 ± 0,637	- 2,90518	5,190 ± 0,633	- 2,95845
800 ± 20	1073 ± 20	9,320	708,84 ± 109,55	4,565 ± 0,705	- 3,08671	4,366 ± 0,700	- 3,13139
800 ± 20	1073 ± 20	9,320	567,64 ± 110,53	3,655 ± 0,711	- 3,30895	3,526 ± 0,706	- 3,34497
825 ± 20	1098 ± 20	9,107	556,66 ± 86,20	3,585 ± 0,556	- 3,32837	3,461 ± 0,553	- 3,36363
840 ± 20	1113 ± 20	8,985	640,01 ± 51,65	4,122 ± 0,333	- 3,18890	3,959 ± 0,332	- 3,22922
845 ± 20	1118 ± 20	8,945	579,51 ± 83,52	3,730 ± 0,538	- 3,28879	3,596 ± 0,535	- 3,32538
880 ± 20	1153 ± 20	8,673	531,84 ± 32,07	3,425 ± 0,206	- 3,37407	3,405 ± 0,206	- 3,34590
900 ± 20	1173 ± 20	8,525	452,97 ± 22,91	2,916 ± 0,148	- 3,53485	2,833 ± 0,148	- 3,56370
950 ± 20	1223 ± 20	8,177	447,50 ± 32,31	2,882 ± 0,208	- 3,54669	2,801 ± 0,208	- 3,57510

Continuação da TABELA 4.2.1-1

1000 ± 20	1273 ± 20	7,855	327,51 ± 25,56	2,109 ± 0,164	- 3,85899	2,065 ± 0,164	- 3,87983
1040 ± 20	1313 ± 20	7,616	302,41 ± 27,66	1,939 ± 0,173	- 3,94280	1,902 ± 0,173	- 3,96220
1050 ± 20	1323 ± 20	7,559	314,73 ± 13,06	2,026 ± 0,084	- 3,89897	1,986 ± 0,084	- 3,01003

TABELA 4.2.1-2

RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE DO HIDROGÊNIO NA LIGA Nb-Ti 46 A PRESSÃO PARCIAL DE 60 TORR

TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO			CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO				
T [°C]	T [K]	$T^{-1} \cdot 10^4 [K^{-1}]$	PPM-P	$\theta_H \cdot 10^2 \left[\frac{N_H}{N_{Me}} \right]$	$\ln \theta_H$	$x \cdot 10^2 \left[\frac{N_H}{N_H + N_{Me}} \right]$	$\ln x$
730 ± 20	1003 ± 20	9,970	1657,13 ± 187,12	10,683 ± 1,204	- 2,23650	9,652 ± 1,190	- 2,33802
745 ± 20	1018 ± 20	9,823	1865,13 ± 84,16	12,027 ± 0,538	- 2,11802	10,736 ± 0,535	- 2,23159
750 ± 20	1023 ± 20	9,775	2251,31 ± 142,77	14,523 ± 0,920	- 1,92946	12,681 ± 0,912	- 2,06504
755 ± 20	1028 ± 20	9,728	1317,39 ± 167,05	8,490 ± 1,075	- 2,46623	7,826 ± 1,064	- 2,54777
755 ± 20	1028 ± 20	9,728	2066,95 ± 287,54	13,331 ± 1,852	- 2,01510	11,763 ± 1,818	- 2,14022
760 ± 20	1033 ± 20	9,681	1636,32 ± 132,23	10,553 ± 0,851	- 2,24877	9,546 ± 0,844	- 2,34908
760 ± 20	1033 ± 20	9,681	1827,34 ± 223,26	11,783 ± 1,437	- 2,13851	10,541 ± 1,417	- 2,24990
770 ± 20	1043 ± 20	9,588	892,04 ± 130,33	5,747 ± 0,839	- 2,85653	5,437 ± 0,832	- 2,91237
775 ± 20	1048 ± 20	9,542	842,96 ± 81,10	5,430 ± 0,522	- 2,91323	5,150 ± 0,519	- 2,96611
800 ± 20	1073 ± 20	9,320	891,45 ± 140,32	5,743 ± 0,904	- 2,85724	5,431 ± 0,896	- 2,91303
815 ± 20	1088 ± 20	9,191	894,85 ± 97,39	5,764 ± 0,626	- 2,85347	5,450 ± 0,622	- 2,90958
820 ± 20	1093 ± 20	9,149	861,88 ± 90,11	5,552 ± 0,580	- 2,89101	5,260 ± 0,577	- 2,94505
850 ± 20	1123 ± 20	8,905	745,70 ± 122,67	4,802 ± 0,790	- 3,03594	4,582 ± 0,784	- 3,08304

Continuação da TABELA 4.2.1-2

900 ± 20	1173 ± 20	8,525	706,46 ± 49,97	4,550 ± 0,322	- 3,09011	4,352 ± 0,321	- 3,13454
950 ± 20	1223 ± 20	8,177	585,86 ± 38,87	3,773 ± 0,250	- 3,27722	3,636 ± 0,249	- 3,31434
1000 ± 20	1273 ± 20	7,855	540,98 ± 27,21	3,484 ± 0,182	- 3,35703	3,367 ± 0,182	- 3,39124
1030 ± 20	1303 ± 20	7,675	390,36 ± 32,41	2,513 ± 0,209	- 3,68364	2,451 ± 0,209	- 3,70851

TABELA 4.2.1-3

RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE DO HIDROGÊNIO NA LIGA Nb-Ti 46 A PRESSÃO PARCIAL DE 80 TORR

TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO			CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO				
T [°C]	T [K]	$T^{-1} \cdot 10^4 [K^{-1}]$	PPM-P	$\theta_H \cdot 10^2 \left[\frac{N_H}{N_{Me}} \right]$	$\ln \theta_H$	$X \cdot 10^2 \left[\frac{N_H}{N_H + N_{Me}} \right]$	$\ln X$
740 ± 20	1013 ± 20	9,872	1958,02 ± 114,24	12,627 ± 0,735	- 2,06936	11,211 ± 0,730	- 2,18824
750 ± 20	1023 ± 20	9,775	1418,60 ± 112,63	9,143 ± 0,725	- 2,39220	8,377 ± 0,720	- 2,47967
760 ± 20	1033 ± 20	9,681	1879,46 ± 226,59	12,119 ± 1,459	- 2,11039	10,809 ± 1,438	- 2,22479
760 ± 20	1033 ± 20	9,681	1953,42 ± 113,70	12,597 ± 0,732	- 2,07174	11,188 ± 0,727	- 2,19036
770 ± 20	1043 ± 20	9,588	853,93 ± 149,64	5,507 ± 0,963	- 2,89916	5,220 ± 0,954	- 2,95276
790 ± 20	1063 ± 20	9,407	781,25 ± 82,77	5,026 ± 0,532	- 2,99049	4,785 ± 0,529	- 3,03958
795 ± 20	1068 ± 20	9,363	843,76 ± 118,55	5,436 ± 0,763	- 2,91219	5,156 ± 0,757	- 2,96506
795 ± 20	1068 ± 20	9,363	755,00 ± 71,78	4,863 ± 0,462	- 3,02351	4,637 ± 0,460	- 3,07100
800 ± 20	1073 ± 20	9,320	832,60 ± 102,49	5,363 ± 0,660	- 2,92560	5,090 ± 0,657	- 2,97789
815 ± 20	1088 ± 20	9,191	854,91 ± 63,17	5,507 ± 0,406	- 2,89916	5,220 ± 0,404	- 2,95276
820 ± 20	1093 ± 20	9,149	1760,58 ± 99,55	11,351 ± 0,641	- 2,17587	10,194 ± 0,637	- 2,28338
820 ± 20	1093 ± 20	9,149	1010,77 ± 80,11	6,512 ± 0,516	- 2,73155	6,114 ± 0,513	- 2,79461
830 ± 20	1103 ± 20	9,066	1950,59 ± 119,89	12,579 ± 0,772	- 2,07313	11,173 ± 0,766	- 2,19163

Continuação da TABELA 4.2.1-3

830 ± 20	1103 ± 20	9,066	805,33 ± 119,89	5,188 ± 0,772	- 2,95891	4,932 ± 0,766	- 3,00940
840 ± 20	1113 ± 20	8,985	1017,09 ± 69,30	6,553 ± 0,446	- 2,72522	6,150 ± 0,444	- 2,78872
850 ± 20	1123 ± 20	8,905	1342,37 ± 179,19	8,652 ± 1,154	- 2,44741	7,963 ± 1,141	- 2,53036
850 ± 20	1123 ± 20	8,905	771,90 ± 113,22	4,962 ± 0,729	- 3,00333	4,727 ± 0,724	- 3,05179
870 ± 20	1143 ± 20	8,749	975,39 ± 37,37	6,284 ± 0,241	- 2,76710	5,912 ± 0,240	- 2,82811
915 ± 20	1188 ± 20	8,418	761,85 ± 78,61	4,907 ± 0,506	- 3,01451	4,677 ± 0,503	- 3,06241
920 ± 20	1193 ± 20	8,382	788,79 ± 33,67	5,081 ± 0,217	- 2,97965	4,835 ± 0,217	- 3,02922
950 ± 20	1223 ± 20	8,177	799,28 ± 69,54	5,148 ± 0,448	- 2,96656	4,900 ± 0,446	- 3,01676
960 ± 20	1233 ± 20	8,110	739,19 ± 84,86	4,761 ± 0,546	- 3,04480	4,545 ± 0,543	- 3,09122
1000 ± 20	1273 ± 20	7,855	560,39 ± 40,98	3,609 ± 0,264	- 3,32176	3,483 ± 0,263	- 3,35719
1050 ± 20	1323 ± 20	7,559	525,42 ± 53,03	3,381 ± 0,341	- 3,38700	3,270 ± 0,340	- 3,42038

onde g significa fase gasosa e Me a liga metálica.

Os resultados obtidos das concentrações de hidrogênio na liga Nb-Ti 46 serão apresentados nesta secção em termos da razão atômica do soluto $\theta_H = \frac{N_H}{N_{Me}}$, onde N_H é o número de átomos de hidrogênio e N_{Me} o número de átomos da liga metálica.

Os pontos experimentais levantados são resultados de até 3 dopagens com hidrogênio em condições idênticas, e as barras de erro indicam o desvio padrão destas medidas. Foram traçados nas Figs. (4.2.2 - 1, 2, 3) o logaritmo da solubilidade do hidrogênio (θ_H) em função do inverso da temperatura absoluta de trabalho à pressão constante de 40, 60 e 80 torr, respectivamente.

Com as medidas de solubilidade do hidrogênio pode-se traçar isobáricas do diagrama pseudo-binário do sistema Nb-Ti 46 com H, as Figs. (4.2.2-4,5,6) apresentam estes resultados da temperatura em função da concentração do soluto para as pressões parciais de 40, 60 e 80 torr, respectivamente.

Observando os gráficos das Figs. (4.2.2 - 1 a 6) podemos dividir os resultados em duas regiões de solução sólida do hidrogênio na liga Nb-Ti 46 a parte ideal (obedecendo a Lei de Sieverts) e a não-ideal, as quais serão discutidas nas próximas duas secções.

4.2.3- Solução Sólida Ideal de Hidrogênio na Liga Nb-Ti 46

A solução sólida ideal do hidrogênio na matriz metálica ocorre quando existe apenas interação entre soluto e solvente, isto acontece para baixas concentrações de hidrogênio e portanto dentro da validade da Lei de Sieverts. A equação da solubilidade, neste caso, é dada por:

$$\theta_H = \beta p_{H_2}^{1/2} \exp \left[- \left(\frac{\Delta \bar{H}^O - T \Delta \bar{S}^O}{RT} \right) \right] = K_S p_{H_2}^{1/2} \quad (4.2.3-1)$$

onde θ_H = razão atômica do soluto hidrogênio $\theta = (\text{nº de átomos de H}) / (\text{nº de átomos de metal})$, β = número de sítios intersticiais por átomo de solvente, p_{H_2} = pressão parcial de H_2 em unidade de atmosfera (1 atm = 760 torr), $\Delta \bar{H}^O$ = entalpia parcial molar de dissolução do hidrogênio, $\Delta \bar{S}^O$ = entropia parcial molar de

Fig. 4.2.2-1 - Dados de solubilidade do hidrogênio na liga Nb-Ti 46 com pressão parcial da fase gasosa de 40 torr.

Fig. 4.2.2-2 - Dados de solubilidade do hidrogênio em função do inverso da temperatura, à pressão de 60 torr.

Fig. 4.2.2.-3 - Dados de solubilidade do hidrogênio em função do inverso da temperatura na liga Nb-Ti 46 à pressão parcial de 80 torr.

Fig. 4.2.2-4-Diagrama da temperatura em função da concentração de hidrogênio para a liga Nb-Ti 46 a pressão parcial de 40 torr.

Fig. 4.2.2-5 - Diagrama da temperatura em função da solubilidade do hidrogênio na liga Nb.Ti 46, à pressão parcial de 60 torr.

Fig. 4.2.2-6 - Diagrama da temperatura em função da solubilidade do Hidrogênio, à pressão parcial de 80 torr, para a liga Nb.Ti 46.

dissolução do hidrogênio e K_s = contante de Sieverts.

A Eq. (4.2.3-1) foi obtida considerando-se a expressão da entropia configuracional do soluto (ver Apendice III) e portanto o tipo de sítio intersticial ocupado pelo mesmo. Os valores de β foram apresentados na Tabela (2.2.4-1) para as estruturas c.c.c., c.f.c. e h.c.

Calculando o logarítmo natural da Eq. (4.2.3-1) tem-se:

$$\ln \theta_H = \ln \left(\beta p_{H_2}^{1/2} \right) + \frac{\Delta \bar{S}^0}{R} - \frac{\Delta \bar{H}^0}{RT}$$

que é a equação de uma reta, resultando numa dependência linear do $\ln \theta_H$ em função do inverso da temperatura $|T^{-1}|$. As Figs. (4.2.3 - 1, 2 e 3) apresentam a solubilidade do hidrogênio na liga Nb-Ti 46 à pressão de 40, 60 e 80 torr, respectivamente, comparando estes resultados com as retas de solubilidade deste gás com Ti_β e Nb, dentro do intervalo de solução sólida ideal (ver Eqs. 2.3.1-1 e 2.3.2-1) .

A região de solução sólida ideal ocorre dentro da validade da Lei de Sieverts, i. e., na variação linear da solubilidade do hidrogênio (θ_H) com raiz quadrada da pressão da fase gasosa ($\sqrt{p_{H_2}}$) conforme mostra a Fig. 4.2.3-4 obtida a partir dos resultados apresentados nas Figs. 4.2.3 - 1, 2 e 3. Estas regiões estão compreendidas nas faixas de temperatura: de 840 a 1050° para 40 torr, de 850 a 1030°C para 60 torr e de 870 a 1050°C para 80 torr.

Considerando as retas de solubilidade do hidrogênio na liga Nb-Ti 46, foram escolhidas 4 temperaturas e tomadas as concentrações de soluto correspondentes, para cada pressão, e então obtida a Fig. 4.2.3-4. Como pode ser observado, à medida que diminui a temperatura as retas traçadas vão se desviando dos pontos, indicando desta maneira pequenos desvios mas não significativos na idealidade da solução.

Com os dados de solubilidade, dentro da validade da Lei de Sieverts, foram calculadas a Entalpia Parcial Molar de dissolução do hidrogênio ($\Delta \bar{H}^0$) e a Entropia Parcial molar de dissolução do hidrogênio ($\Delta \bar{S}^0$) para as três pressões parciais usadas, com o uso da Eq. 4.2.3-1. A Tabela 4.2.3-1 mostra estes

Fig. 4.2.3-1 - Dados de solubilidade ideal com hidrogênio no sistema Nb-Ti 46, à pressão parcial de 40 torr,

Fig. 4.2.3-2 - Dados de solubilidade ideal do hidrogênio na liga Nb-Ti 46, à pressão parcial de 60 torr.

Fig. 4.2.3-3 - Resultados obtidos para a solubilidade ideal do hidrogênio na liga Nb-Ti 46, à pressão parcial de 80 torr.

Fig. 4.2.3-4 - Comportamento da Lei de Sieverts na solubilidade do hidrogênio na liga Nb-Ti 46.

valores.

TABELA 4.2.3-1
ENTALPIA E ENTROPIA PARCIAIS MOLARES DA DISSOLUÇÃO DO HIDROGÊNIO NA
LIGA Nb-Ti 46

PRESSÃO PARCIAL [torr]	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO	ENTALPIA $-\Delta \bar{H}^{\circ}$ [kCal/mol H]	ENTROPIA $-\Delta \bar{S}^{\circ}$ [Cal/mol H K]
40	0,980	9,85	15,88
60	0,924	9,42	15,29
80	0,951	10,36	15,86

Os valores apresentados na Tabela 4.2.3-1 demonstram a boa concordância entre as grandezas determinadas mesmo com a variação da pressão de trabalho

Ainda considerando a região de solução sólida ideal é possível traçar as isobáricas do diagrama de fase pseudo-binário do sistema Nb-Ti 46 com hidrogênio, partindo da Eq. (4.2.2-2) podemos obter uma relação direta entre a temperatura (T) e a solubilidade de hidrogênio (θ_H) da seguinte maneira:

$$\ln \left(\frac{\theta_H}{\beta_{P_{H_2}}^{1/2}} \right) = - \frac{\Delta \bar{H}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}^{\circ}}{R}$$

$$\frac{1}{T} = \left[\frac{\Delta \bar{S}^{\circ}}{R} - \ln \frac{\theta_H}{\beta_{P_{H_2}}^{1/2}} \right] \frac{R}{\Delta \bar{H}^{\circ}}$$

$$T = \frac{1}{\left[\frac{(\Delta \bar{S}^{\circ} + R \ln \beta_{P_{H_2}}^{1/2})}{\Delta \bar{H}^{\circ}} \right] - \left(\frac{R}{\Delta \bar{H}^{\circ}} \right) \ln \theta_H} \tag{4.2.3-1}$$

ou

$$T = \frac{1}{a + b \ln \theta_H}$$

(4.2.3-2)

$$a = \frac{\overline{\Delta S}^o + R \ln \beta p_{H_2}^{1/2}}{\overline{\Delta H}^o} \quad \text{em } [K^{-1}]$$

$$b = - \frac{R}{\overline{\Delta H}^o} \quad \text{em } [K^{-1}]$$

As isobáricas para 40, 60 e 80 torr do diagrama de fases pseudo-binário da liga Nb-Ti 46 com hidrogênio, para temperaturas de cerca de (855 ± 15)°C a (1040 ± 10)°C, obtidas a partir da Eq. 4.2.3-1, estão nas Figs. 4.2.3-5,6 e 7, respectivamente. A Fig 4.2.3-8 mostra apenas as curvas destas isobáricas.

Procedimento idêntico foi aplicado para outras ligas de Nb-Ti e ligas Nb-Mo, utilizando dados experimentais de vários autores⁷⁵.

TABELA 4.2.3-2

PARÂMETROS a E b DETERMINADOS A PARTIR DA EQ. (4.2.3-2) E OS VALORES CORRESPONDENTES DE $\overline{\Delta S}^o$ E $\overline{\Delta H}^o$

PARÂMETROS PRESSÃO PARCIAL DE H ₂ [TORR]	a [K ⁻¹]	$-\overline{\Delta S}^o$ [Cal/mol H ^o K]	b [K ⁻¹]	$-\overline{\Delta H}^o$ [kCal/mol H]	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO
40	1,520 x 10 ⁻³	15,01	1,929 x 10 ⁻⁴	10,30	0,9801
60	1,412 x 10 ⁻³	14,61	1,793 x 10 ⁻⁴	11,08	0,9241
80	1,348 x 10 ⁻³	14,18	1,727 x 10 ⁻⁴	11,50	0,9509

Os resultados para a solubilidade ideal do hidrogênio na liga Nb-Ti46 têm seus valores apresentados nas Tabelas 4.2.3-1 e 2 obtidos através de cálculos do logaritmo da concentração do soluto em função do inverso da temperatura (ajuste da melhor reta por regressão linear, Eq. 4.2.2-2) e de calculos da temperatura em função da concentração do hidrogênio (função hiperbólica de $T \times \ln \theta_H$ Eq. 4.2.3-2), respectivamente. A média destes valores são:

Fig. 4.2.3-5 - Isobárica de 40 torr do diagrama de fases pseudo-binário do sistema Nb-Ti 46 com hidrogênio, na região de solução sólida ideal.

Fig. 4.2.3-6 - Isobárica de 60 torr do diagrama de fases pseudo-binário do sistema Nb-Ti 46 - H, na região de solução sólida ideal.

Fig. 4.2.3-7 - Isobárica de 80 torr do diagrama de fases pseudo-binário do sistema Nb-Ti 46 com hidrogênio, na região de solução diluída idealmente.

Fig. 4.2.3-8 - Isobáricas de 40, 60 e 80 torr do diagrama de fases pseudo-binário do sistema Nb-Ti 46 - H, para a região de solução sólida diluída idealmente.

$$\langle \Delta \bar{H}^O \rangle = (9,88 \pm 0,47) \text{ kCal/mol H} \quad \text{e} \quad \langle \Delta \bar{H}^O \rangle = (10,96 \pm 0,61) \text{ kCal/mol H}$$

para a Entalpia Parcial Molar de dissolução do hidrogênio,

$$\langle \Delta \bar{S}^O \rangle = (15,68 \pm 0,33) \text{ Cal/mol H K} \quad \text{e} \quad \langle \Delta \bar{S}^O \rangle = (14,60 \pm 0,42) \text{ Cal/mol H K}$$

para a Entropia Parcial Molar de dissolução do hidrogênio.

As pequenas diferenças encontradas nos valores dessas grandezas termo-
dinâmicas são conseqüências dos métodos de análise numérica utilizados.

As variações na solubilidade de um soluto intersticial de um metal pa-
ra outro a uma certa temperatura e pressão são dependentes das variações no ca-
lor de solução (entalpia) da reação,⁷⁶ já que a entropia da solução é pratica-
mente constante para todos os metais⁶.

Os modelos de solubilidade mais razoáveis para a solução de hidrogê-
nio nos metais de transição estão relacionados com a estrutura eletrônica do
solvente,⁷⁷ eles são baseados na dissolução do hidrogênio atômico como um pro-
ton; com seu eletron cedido para a banda de condução do metal. A ionização do
hidrogênio em metais foi provada através de cálculos por Isenberg⁷⁸, mostrando
que um átomo deste gás localizado num sítio octaédrico numa rede c.f.c. não po-
de ter nenhum estado ligado, já que a condição mais estável seria a ionização do
átomo resultando na localização do próton no sítio octaédrico e a contribuição
do elétron para o gás de eletrons do metal. Pelo método utilizado foi concluído
que o hidrogênio em solução seria ionizado em todos os metais.

Dentro dos modelos propostos será discutido o do próton blindado
("screened proton model"). Considerando que o hidrogênio está ionizado na solu-
ção, a reação (4.2.2-1):

onde g significa fase gasosa e Me o metal com hidrogênio dissolvido, pode ser
decomposta nos seguintes passos sugeridos por Franck⁷⁹:

Em (a) o valor 366,7 kCal/at.-g H surge devido a dissociação de $\frac{1}{2}$

mol de H_2 e ionização de 1 at.-g de H, (b) ϕ é a função trabalho do metal e para os metais de transição este valor encontra-se no intervalo: 69,2 a 115 kCal/mol H (3 a 5 e V), e em (c) h é o calor de solução de um próton.

O calor de solução obtido experimentalmente é a soma destes 3 termos:

$$\Delta H_{\text{exp}} = 366,7 \text{ kCal/mol H} - \phi + h \quad (4.2.3-4)$$

Segundo Schnabl⁸⁰ desprezando-se a diferença entre entalpia e energia livre, h pode ser escrito como:

$$h = \epsilon_0 + \epsilon_{\text{rep}} + \epsilon_{\text{pol}} \quad (4.2.3-5)$$

sendo ϵ_0 a energia do ponto zero (cerca de 1,15 kCal) e portanto pode ser desprezada nestas considerações. ϵ_{rep} representa a interação núcleo iônico-próton blindado, este termo incluirá uma contribuição da polarização dos núcleos iônicos, mas a maior contribuição virá da repulsão coulombiana entre os prótons blindados. ϵ_{pol} representa a diminuição na energia pela blindagem da carga protônica pelo gás de eletrons.

No Apêndice V será apresentada uma discussão mais detalhada sobre os termos ϵ_{rep} e ϵ_{pol} .

Portanto, pelo modelo do próton blindado o calor de solução experimental será dado conforme as Eq. (4.2.3-4 e 5) por:

$$\Delta H_{\text{exp}} = 366,7 - \phi + \epsilon_{\text{rep}} + \epsilon_{\text{pol}} \quad [\text{kCal/mol}] \quad (4.2.3-6)$$

onde $\epsilon_{\text{rep}} + \epsilon_{\text{pol}}$ serão mais negativos com o aumento da densidade de estados do nível de Fermi. Desta maneira deve existir uma correlação entre solubilidade do hidrogênio e densidade de estados eletrônicos⁶.

O modelo do próton blindado supõe que o calor de solução é diretamente dependente da densidade de estados. Existe evidência que para ligas metálicas o calor de solução do hidrogênio para diluição infinita (ΔH_H^∞) está relacionado com a razão e/a (número de elétrons externos s e d por átomo) da liga⁷.

Neste trabalho, foi calculado o calor de solução do hidrogênio para

diluição infinita utilizando os resultados da solubilidade do hidrogênio pelo método de regressão linear, tomando-se $\Delta \bar{H}^0$ (para cada pressão parcial) e a correspondente concentração do soluto, e os pontos considerados foram a temperaturas idênticas (ver Fig. 4.2.3-9). Usando o método de regressão linear foi calculada a Entalpia da Solução para a diluição infinita do hidrogênio:

$$\Delta \bar{H}_H^\infty = - 10,8 \text{ kCal/mol H} \quad \text{a } 1176 \text{ K}$$

O cálculo do calor de solução para diluição infinita do hidrogênio torna-se necessário já que a presença deste soluto altera a relação $\frac{e}{a}$ e consequentemente a densidade de estados.

A Tabela 4.2.3-3 apresenta os valores da Entalpia Parcial Molar Relativa para diluição infinita de hidrogênio no Nb, em ligas Nb-Ti, em Ti_α e Ti_β ; encontrados na literatura e neste trabalho.

A variação da densidade de estados (N_E) com a razão $\frac{e}{a}$ foi obtida a partir da correlação entre N_E e a susceptibilidade magnética (ψ_m), conforme Burch e Francis⁸. A Fig.4.2.3-10 relaciona esta variação de N_E e de $\Delta \bar{H}_H^\infty$ com a razão $\frac{e}{a}$ para o Ti, ligas Ti-Nb e Nb segundo vários autores.

Existe uma boa concordância qualitativa de comportamento entre a variação de $\Delta \bar{H}_H^\infty$ e N_E com o aumento da concentração de Ti no Nb até cerca de 50% at., isto indica que para estas ligas a correlação entre as grandezas $\Delta \bar{H}_H^\infty$ e N_E satisfaz plenamente o resultado previsto pelo modelo do próton blindado.

Para as ligas de Nb com 50 a 75% at. de Ti, a concordância na variação de $\Delta \bar{H}_H^\infty$ e N_E não é tão marcante, mas apresenta uma pequena tendência no comportamento dentro da faixa de distribuição dos valores apresentados, o que só tem sido analisado qualitativamente na maioria das ligas metálicas.

No caso do Ti, a previsão deste modelo falha, já que para os primeiros metais de transição com poucos elétrons d (Ti, Zr e Hf), as funções de onda eletrônicas são essencialmente ligadas. Isto significa que a densidade eletrônica está concentrada na região entre os átomos e portanto nos sítios intersticiais. Comparando o potencial médio do metal como um todo, o sítio intersticial é uma região de potencial negativo que ligará o próton com uma energia ele

Fig. 4.2.3-8 - Variação da Entalpia Parcial molar de dissolução do hidrogênio ($\Delta \bar{H}^{\circ}$) em função da solubilidade do gás.

TABELA 4.2.3-3

ENTALPIA PARCIAL MOLAR RELATIVA PARA DILUIÇÃO INFINITA DE HIDROGÊNIO

EM Nb, Nb-Ti e Ti

MATERIAL (*)	RAZÃO $\frac{e}{a}$	ENTALPIA $-\Delta \bar{H}_H^\infty$ [kCal/mol H]	REFERÊNCIA
Ti _α	4	10,7	81
Ti _β	4	12,9	81
Ti _β	4	13,5	7
Nb-Ti 75	4,25	12,9	8
Nb-Ti 75	4,25	13,0	7
Nb-Ti 65	4,35	10,8	Este trabalho
Nb-Ti 55	4,45	11,5	7
Nb-Ti 50	4,5	13,2	8
Nb-Ti 25	4,75	10,0	7
Nb-Ti 25	4,75	10,8	8
Nb	5	5,0	82
Nb	5	6,4	81
Nb	5	7,5	7
Nb	5	8,3	8

(*) Concentração de Ti nas ligas dada em % atômica.

Fig. 4.2.3-10- Variação da densidade de estados (N_E) e de $\Delta \bar{H}_H^\infty$ com a razão e/a , para ligas binárias de Ti e Nb.

trostática extra, o que torna o calor de solução mais negativo ⁶. Portanto, para os primeiros metais de transição a natureza direcional dos orbitais metálicos favorece a dissolução do hidrogênio ⁸³.

Para uma comparação mais rigorosa destes resultados é necessário conhecer o histórico de preparação e a composição química das amostras, mas geralmente estes dados não são apresentados nos artigos da literatura. Das quatro citações de outros autores, feita na Tabela 4.2.3-3 e na Fig. 4.2.3-8 o trabalho de Burch e Francis ⁸ cita o tipo de fusão do material (fusão a arco em atmosfera de argônio) e a estrutura c.c.c. das amostras Nb-Ti 25, Nb-Ti 50 e Nb-Ti 75 (em % at.), Jones et alii ⁷ descrevem que para baixas concentrações de hidrogênio as ligas de Nb-Ti continuam com a estrutura c.c.c., Jones e McQuillan ^{11,82} usaram Nb preparado por refinamento zonal e Gallagher e Oates ⁸¹ nada mencionam sobre o processo de fabricação e de caracterização das amostras. Mesmo assim, existe boa concordância da variação de $\Delta \bar{H}_H^\infty$ com o teor de Ti nas ligas para vários autores que usaram amostras, intervalos de temperaturas e pressões diferentes ⁸⁴.

4.2.4- Solução Sólida de Hidrogênio na Liga Nb-Ti 46

A solubilidade do hidrogênio na liga Nb-Ti 46 para temperatura entre 730°C e 850°C encontram-se na região de solução sólida, apresentando regiões de maior e menor dissolução desse soluto intersticial. Um comportamento semelhante é encontrado no diagrama de equilíbrio simplificado do sistema Ti-H ¹ (Fig. 2.3.2-1) para pressão de hidrogênio a 3 torr. Ao se fazer o acompanhamento desta isobárica observa-se que acima de 810°C, ela se encontra na região de fase β (estrutura c.c.c.), e para esta temperatura ocorre uma diminuição na solubilidade do intersticial, de 5,2% at. cai para 2,7% at. onde a isobárica cruza uma região de 2 fases ($\alpha + \beta$); entre 810°C e 680°C a isobárica permanece no campo da fase α (estrutura h.c.) com um aumento na solubilidade do hidrogênio até 6,7% at., quando ela volta para a faixa de 2 fases com um acréscimo na solubilidade do hidrogênio de 6,7% at. para 15,2% at. e então entra novamente na região da fase β .

A solubilidade de um soluto intersticial num metal depende da natureza direcional dos orbitais metálicos (para os primeiros metais de transição) ⁸³,

da afinidade eletrônica e também da estrutura cristalina do material que o armazena. Na Tabela (2.2.4-1) pode-se encontrar o número de sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos por átomo do metal solvente em função da estrutura, onde observa-se que independentemente do tipo de ocupação do soluto a estrutura c.c.c. tem mais sítios disponíveis por átomo de metal que a c.f.c. (ou h.c.).

O metal utilizado tem estrutura c.c.c., à temperatura ambiente. Pelo comportamento das curvas experimentais, (Fig. 4.2.3-1 a 8), obtidas para temperaturas acima de 860°C, esta estrutura é mantida para as concentrações de hidrogênio atingidas em função das pressões e temperaturas utilizadas. No intervalo de 730°C e 860°C, região em que foi observada uma diminuição na solubilidade do hidrogênio, foram realizadas medidas de difração de raios-X em 3 amostras de Nb-Ti 46 e em seguida cada uma delas foi hidrogenada à pressão de 80 torr às temperaturas de 760, 795 e 810°C. Os padrões de difração de raios-X foram obtidos à temperatura ambiente.

Hutchison e colaboradores⁴⁵ determinaram os parâmetros de rede de fibras supercondutoras comerciais de Nb-Ti 46,5 obtidas da "Magnetic Corp. of America" por difração de raios-X (método de Debye-Scherrer) e por microscopia eletrônica de transmissão e de varredura. As técnicas comprovaram a presença das fases: β (c.c.c. com $a = 3,28 \text{ \AA}$); α (h.c. com $\frac{c}{a} = 1,59$) e ω (h.c. com $\frac{c}{a} = 0,62$). O processo de produção das ligas foi obtido por extrusão a quente, de formação a frio e recozimento a baixa temperatura (375°C) durante longo tempo, para que ocorresse precipitados de Ti_{α} nos contornos de subgrãos.

A Tabela 4.2.4-1 apresenta uma síntese dos resultados das medidas de difração de raios-X, deste trabalho comparando-as com aqueles encontrados por Hutchison⁴⁵.

Pode ser feita uma análise desses parâmetros de rede com a concentração de hidrogênio para as duas fases, β e α :

(a) fase β : para efeito dos cálculos será usado o valor médio total do parâmetro de rede da estrutura c.c.c. da liga Nb-Ti 46 sem hidrogênio:

$$a_1 \equiv a = (3,288 \pm 0,006) \text{ \AA}$$

TABELA 4.2.4-1

RESULTADOS DAS ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DESTE TRABALHO COMPARADOS COM OS DE HUTCHISON .

HUTCHISON e COLABORADORES ⁴⁵			ESTE TRABALHO
Nb-Ti 46,5			Nb-Ti 46 (2 ^a Remessa)
FASE β (c.c.c.)	FASE α (h.c.)	FASE ω (h.c.)	FASE β (c.c.c.)
$d \left[\begin{smallmatrix} 0 \\ \text{\AA} \end{smallmatrix} \right] (h \ K \ \ell)$	$d \left[\begin{smallmatrix} 0 \\ \text{\AA} \end{smallmatrix} \right] (h \ K \ \ell)$	$d \left[\begin{smallmatrix} 0 \\ \text{\AA} \end{smallmatrix} \right] (h \ K \ \ell)$	$d \left[\begin{smallmatrix} 0 \\ \text{\AA} \end{smallmatrix} \right] (h \ K \ \ell)$
		4,19 10.0 3,01 00.1	
	2,56 (010)	2,46 10.1 2,43 11.0	
2,32 (110)	2,34 (002)		2,324 (110)
	2,23 (011)	1,91 11.1	
1,64 (200)	1,74 (012)		1,649 (200)
1,34 (211)	1,48 (110)		1,342 (211)
	1,31 (103)		
	1,25 (112)	1,41 12.1 1,40 30.0	
1,160 (220)	1,23 (201)		1,163 (220)
1,038 (310)	1,172 (004)	1,20 22.0	
	1,129 (202)		1,041 (310)
0,946 (211)	0,990 (203)	1,11 22.1	
	0,944 (211)		
	0,880 (015)		
$a_1 \equiv a = 3,28 \text{ \AA}$	$a_1 \equiv a = 2,95 \text{ \AA}$ $a_2 \equiv c = 4,68 \text{ \AA}$ $\frac{c}{a} = 1,59$	$a_1 \equiv a = 4,85 \text{ \AA}$ $a_2 \equiv c = 3,01 \text{ \AA}$ $\frac{c}{a} = 0,62$	$a_1 \equiv a = (3,291 \pm 0,005) \text{ \AA}$

Continuação TABELA 4.2.4-1

ESTE TRABALHO					
Nb-Ti 46 C _H = 4,2% at.		Nb-Ti 46 C _H = 5,2% at.		Nb-Ti 46 C _H = 11,2% at.	
FASE β (c.c.c.)	FASE α (h.c.)	FASE β (c.c.c.)	FASE α (h.c.)	FASE β (c.c.c.)	FASE α (h.c.)
d [$\overset{0}{\text{Å}}$] (h K ℓ)	d [$\overset{0}{\text{Å}}$] (h K ℓ)	d [$\overset{0}{\text{Å}}$] (h K ℓ)	d [$\overset{0}{\text{Å}}$] (h K ℓ)	d [$\overset{0}{\text{Å}}$] (h K ℓ)	d [$\overset{0}{\text{Å}}$] (h K ℓ)
	2,596 (010)		2,59 (010)		2,578 (010)
2,344 (110)		2,338 (110)		2,323 (110)	
1,655 (200)		1,652 (200)			
		1,347 (211)			
1,169 (220)		1,169 (220)		1,168 (220)	
		1,045 (310)		1,044 (310)	
a ₁ ≡a=(3,311±0,004) $\overset{0}{\text{Å}}$	a ₁ ≡a=(2,998±0,005) $\overset{0}{\text{Å}}$	a ₁ ≡a=(3,304±0,003) $\overset{0}{\text{Å}}$	a ₁ ≡a=(2,985±0,005) $\overset{0}{\text{Å}}$	a ₁ ≡a=(3,298±0,010) $\overset{0}{\text{Å}}$	a ₁ ≡a=(2,977±0,005) $\overset{0}{\text{Å}}$

Os resultados da variação desta grandeza com a concentração de hidrogênio estão na Tabela 4.2.4-2.

TABELA 4.2.4-2

CÁLCULO DA VARIAÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE DA FASE β (c.c.c.) DA LIGA Nb-Ti 46
EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO

$\left[\overset{0}{A} / \% \text{ at.} \right]$	$C_H = 4,2\% \text{ at.}$	$C_H = 5,2\% \text{ at.}$	$C_H = 11,2\% \text{ at.}$
$\Delta a / \Delta c$	$5,5 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$8,9 \times 10^{-4}$
$\langle \frac{\Delta a}{\Delta c} \rangle = (3,2 \pm 2,3) \times 10^{-3} \frac{\overset{0}{A}}{\% \text{ at.}}$			

O desvio padrão da média de $\frac{\Delta a}{\Delta c}$ é da ordem de 70%, mas se o valor médio for comparado com a variação $\frac{\Delta a}{\Delta c}$ para a estrutura c.c.c. do sistema Nb-H (ver Tabela 2.2.4-3), eles estão bem próximos.

(b) fase α : para fazer esta estimativa serão considerados os valores dos parâmetros de rede, sem hidrogênio, dados por Hutchison⁴⁵ :

$$a_1 \equiv a = 2,95 \overset{0}{A}$$

$$a_2 \equiv c = 4,68 \overset{0}{A}$$

A Tabela 4.2.4-3 mostra o acréscimo no parâmetro de rede a_1 em função da concentração de hidrogênio.

Novamente o desvio padrão é da ordem de 65%. A Tabela 2.2.4-3 não fornece as variações dos parâmetros de rede do Ti_α em função da concentração de hidrogênio.

Pelos resultados apresentados na Tabela 4.2.4-1 observa-se a presença da fase α (h.c.) para amostras hidrogenadas no intervalo de temperatura de 740 a 860°C. Pode-se relacionar o aparecimento e desaparecimento de picos de difra

TABELA 4.2.4-3

ESTIMATIVA DO ACRÉSCIMO NO PARÂMETRO DE REDE a_1 DA FASE α DA LIGA Nb-Ti 46 EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO

$\left[\frac{\overset{0}{A}}{\% \text{ at.}} \right]$	$C_H = 4,2\% \text{ at.}$	$C_H = 5,2\% \text{ at.}$	$C_H = 11,2\% \text{ at.}$
$\Delta a_1 / \Delta c$	$11,4 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-3}$
$\left\langle \frac{\Delta a_1}{\Delta c} \right\rangle = (6,8 \pm 4,5) \times 10^{-3} \left \frac{\overset{0}{A}}{\% \text{ at.}} \right $			

ção com mudanças na estrutura devido à presença do hidrogênio, esta é apenas uma análise qualitativa já que existem outros parâmetros que podem influenciar (por ex.: tempo em que a amostra permaneceu a alta temperatura durante a hidrogenação).

A Fig. 4.2.4-1 mostra um diagrama esquemático da sequência e intensidade relativa aproximada das "linhas" de difração de raios-X de amostras de Nb-Ti 46 sem e com hidrogênio.

Com estes resultados pode-se associar a diminuição na solubilidade do hidrogênio na região de 730 a 850°C à presença significativa da fase hexagonal compacta do sistema Nb-Ti 46-H. Segundo West e Larbalestier⁸⁵ grandes precipitados da fase α rica em Ti ocorrem na liga Nb-Ti (com 45 a 65% p. de Ti) como consequência de deformação a frio e tratamento térmico. A obtenção, neste trabalho, de pico de difração de raios-X da fase α rica em Ti foi induzida pela presença do hidrogênio.

Baseando-se nestes dados é possível propor parte do diagrama de equilíbrio pseudo-binário do sistema Nb-Ti 46 com H, conforme mostra a Fig. (4.2.4-2), onde acima de $(850 \pm 20)^\circ\text{C}$ tem-se uma região de estrutura c.c.c. (fase β) e de $(850 \pm 20)^\circ\text{C}$ a $(730 \pm 20)^\circ\text{C}$ outra região com fase β (h.c.), esta presença simultânea pode ser confirmada pelo diagrama de difração de raios-X.

Fig. 4.2.4-1 - Diagrama Esquemático das Intensidades Relativas das "Linhas" de Difração de Raios-X das Amostras de Nb-Ti 46 sem e com Hidrogênio.

Fig. 4.2.4-2 - Proposta Parcial do Diagrama de Equilíbrio pseudo-binário do Sistema Nb-Ti 46 com Hidrogênio.

4.2.5- Medidas de Densidade da Liga Nb-Ti 46 com Hidrogênio.

As densidades de amostras da liga Nb-Ti 46 com hidrogênio foram obtidas pelo Método Hidrostático (empuxo) usando água destilada e uma balança analítica Mettler H 10. A Fig. (4.2.5-1) mostra os valores encontrados neste trabalho comparando-os com aqueles encontrados na literatura para Nb-H e Ti-H, onde os pontos apresentados para Ti-H foram estimados por interpolação dos valores de Gibb e colaboradores³⁶ e Biltz⁸⁶. Na Tabela (4.2.5-1) encontram-se o coeficiente de correlação e a inclinação da melhor reta que se ajusta aos pontos para os três sistemas apresentados, onde a liga de Nb-Ti 46 tem um comportamento semelhante aos outros dois sistemas.

TABELA 4.2.5-1

COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO E INCLINAÇÃO DA MELHOR RETA PARA AS MEDIDAS DE DENSIDADE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM Nb, Nb-Ti 46 e Ti.

MATERIAL	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO	INCLINAÇÃO
Nb-H	- 0,9228	- 0,01316
Nb-Ti 46-H	- 0,8896	- 0,02136
Ti-H	- 0,6643	- 0,01774

Estes resultados confirmam que o hidrogênio se dissolve intersticialmente nestes metais, aumentando os parâmetros de rede da matriz (ver Tabela 4.2.4-1) e conseqüentemente o volume e como ele é o elemento mais leve, sua presença vai se tornar significativa na medida do volume, o que ocasiona uma diminuição na densidade do metal com hidrogênio. A Tabela 4.2.5-2 apresenta decréscimo na densidade destes metais para cada 1% at. de hidrogênio dissolvido.

Fig. 4.2.5-1 - Densidade dos sistemas Nb-H^{87,88,89}, Nb-Ti 46-H e Ti-H^{36,86} em função da concentração do hidrogênio.

TABELA 4.2.5-2

DECRÉSCIMO NA DENSIDADE DO Nb, Nb-Ti 46 E Ti PARA CADA 1% at. DE
HIDROGÊNIO DISSOLVIDO

DECRÉSCIMO NA DENSIDADE $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} / \% \text{ at.} \right]$	Nb-H	Nb-Ti 46-H	Ti-H
$\frac{\Delta \rho}{\Delta c}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$2,33 \times 10^{-2}$	$1,67 \times 10^{-2}$

4.3- MEDIDAS DE ATRITO INTERNO

Medidas de atrito interno são utilizadas para estudar as relaxações mecânicas, conhecidas como Efeito Snoek, de átomos intersticiais em metais e ligas de estrutura cúbica de corpo centrado.

O 1º espectro de atrito interno em função da temperatura para a amostra de Nb-Ti 46, no intervalo de 30 a 400°C, foi obtido com a amostra bastante deformada (consequência da preparação), conforme mostra a Fig. (4.3-1) onde pode ser observado o início de um pico para alta temperatura. Quando um metal de estrutura c.c.c., contendo impurezas intersticiais, é deformado plasticamente à temperatura ambiente ele apresenta não somente o pico normal de Snoek mas também um máximo no atrito interno para temperaturas mais altas²². Este pico associado à deformação foi mencionado por Snoek em seu artigo original sobre atrito interno em ferro contendo carbono ou nitrogênio⁹⁰.

A amostra foi recozida num forno de ultra-alto vácuo da Varian, modelo F C 12 E, a 800°C durante 2 hs num vácuo da ordem de 10⁻⁸ torr, o aquecimento foi por Efeito Joule.

Em seguida foram levantadas as medidas de atrito interno em função da temperatura, de -120°C a 400°C. Reproduzidas através de várias varreduras de temperaturas. Na Fig. (4.3-1) encontram-se os espectros obtidos antes e depois do tratamento térmico, e conforme pode ser observado o pico

associado à deformação plástica desapareceu, restando apenas um pico formado por várias relaxações mecânicas (pico composto). Estes 2 espectros foram obtidos medindo-se o tempo de amortecimento entre 2 máximos de amplitudes, não consecutivos, (assinaladas num anteparo) com a utilização de um cronômetro manual e por esta razão os intervalos de leitura variavam de 5 a 10 graus (ou mais).

A presença de um elemento intersticial num metal cúbico de corpo centrado provoca o aparecimento de um pico de Snoek na curva de atrito interno, se a solução sólida é suficientemente diluída. No caso de uma liga, as interações entre elementos substitucionais e intersticiais conduzem a observações mais complexas, que podem ser decompostas em picos elementares.^{91,92,93,94,95}

A altura dos picos, como pode ser observado, aumentou quase 280% depois do tratamento térmico. Este aumento pode ser atribuído à difusão de gases, principalmente oxigênio, depositados na superfície para o interior da amostra durante o tratamento. Medidas de resistividade em amostras de Nb durante vários tratamentos térmicos confirmam esta hipótese⁹⁶. Para a amostra deformada a quantidade de intersticiais aprisionados pelas deslocções seria menor que 10%, e mesmo que fossem liberados, após o tratamento, a contribuição para o aumento do pico de relaxação não seria da ordem dos 280% observados.

A estrutura de relaxação apresentada na Fig (4.3-1) foi decomposta em três picos de Debye, pelo método de subtrações sucessivas, conforme mostra a Fig. (4.3-2).

Como o nióbio e o titânio têm raios atômicos muito próximos, 1,46 Å e 1,47 Å (respectivamente), será descartada a possibilidade de algum desses picos ser devido ao efeito Zener. Vamos comparar os resultados deste trabalho com aqueles obtidos por Heulin⁹² para as ligas Nb-Ti 4,6-N e Nb-Ti 4,6-C, por Heulin e Vercaemer⁹¹ para Nb-Ti 4,6-O e por Ahmad⁹⁵ para Nb-O e Nb-N.

A Tabela 4.3-1 mostra os resultados da decomposição para Nb-Ti 4,6-N⁹², a concentração de Ti é em % at., onde o pico de Snoek Nb-N é encontrado para temperatura em torno de 280°C. Cujas intensidade de relaxação aumenta linearmente com a concentração de N e move-se para temperaturas mais altas. Os picos a 350°C apresentam aumento parabólico em função da concentração de nitrogênio.

Fig. 4.3-1 - Espectros de atrito interno em função da temperatura para amostra de Nb-Ti 46 deformada e tratada termicamente

nio e estão associados a pares ou configurações mais complexas de átomos de nitrogênio próximos a átomos de titânio.

TABELA 4.3-1
RESULTADOS DA DECOMPOSIÇÃO PARA LIGAS Nb-Ti 4,6-N⁹²

% at. N	0,04	0,25	0,65	0,85	1,3	2,0
T (°C)		270	270	280	290	310
$Q^{-1} \times 10^3$		0,81	3,74	5,4	5,3	7,9
T (°C)			350	350	350	350
$Q^{-1} \times 10^3$			3,9	5,3	8,2	22

A Tabela 4.3-2 mostra os dados obtidos por Heulin para o sistema Nb-Ti 4,6 C , onde os picos a cerca de 350°C e 315°C apresentam variação para**ba**bólica com a concentração de carbono e estão associados a pares ou triplete**s** de átomos de carbono em torno de titânio. O pico a 260°C corresponde ao pico Snoek do Nb-C.

Os resultados encontrados por Heulin e Vercaemer⁹¹ estão na Tabela 4.3-3, para concentração de 0,52% at. de oxigênio.

Os resultados experimentais de Heulin⁹² e Heulin e Vercaemer⁹¹ foram obtidos num pêndulo de torção invertido em vácuo da ordem de 10⁻⁴ Pa operando a uma frequência em torno de 1 Hz.

Ahmad⁹⁵ utilizou também um pêndulo de torção tipo Kê⁷⁰ operando com fre**qu**ência de 1 Hz. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 4.3-4 para os sistemas Nb-O e Nb-N.

TABELA 4.3-2

RESULTADOS DA DECOMPOSIÇÃO PARA LIGAS Nb-Ti 4,6-C⁹²

% at. C	0,015	0,04	0,08	0,12	0,14	0,28	0,52
T (°C)		352	352	364	352	344	360
Q ⁻¹ x 10 ³		0,49	0,83	1,25	4,03	0,55	0,42
T (°C)	305	312	312	322	315	312	308
Q ⁻¹ x 10 ³	0,53	1,4	1,48	2,82	7,26	1,16	1,2
T (°C)	242	248	250	256	253	270	259
Q ⁻¹ x 10 ³	0,77	0,86	0,95	3,82	6,14	0,3	0,47

Obs: A concentração de Ti nesta liga é em % atômica

TABELA 4.3-3

RESULTADOS DA DECOMPOSIÇÃO DO SISTEMA Nb-Ti 4,6-O⁹¹

INTERAÇÃO	Ti-O-Ti	Nb-O	Ti-O	Ti-O-O
T (°C)	120	150	190	230
Q ⁻¹ x 10 ³	1,6	0,7	2,2	1,3

A Tabela 4.3-5 apresenta os parâmetros de relaxão do sistema Nb-Ti 46 (ou Nb-Ti 65, com concentração de Ti em % at.) com os intersticiais oxigênio e nitrogênio obtidos a partir das Eqs. (2.5-3), (2.5-4) e (2.5-5) baseados na decomposição apresentada na Fig. (4.3-2). A frequência de oscilação do pêndulo, para estes resultados, foi cerca de 1,6 Hz.

Fig. 4.3-2 - Decomposição da estrutura de relaxação da amostra Nb-Ti 46, tratada termicamente, em três picos simples de Debye.

TABELA 4.3-4

PARÂMETROS DE RELAXAÇÃO DA INTERAÇÃO OXIGÊNIO E NITROGÊNIO EM NIÓBIO⁹⁵

INTERAÇÃO	TEMPERATURA DO PICO (°C)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO ($\Delta H \times 10^{-3} \text{Cal/mol}$)	TEMPO DE RELAXAÇÃO (s)
Nb-O	157	26,5	$2,7 \times 10^{-14}$
Nb-O-O	170	28,0	$1,7 \times 10^{-14}$
Nb-N	223	31,1	$2,2 \times 10^{-14}$

TABELA 4.3-5

PARÂMETROS DE RELAXAÇÃO DO SISTEMA Nb-Ti 65 COM OXIGÊNIO E NITROGÊNIO

INTERAÇÃO	TEMPERATURA DO PICO (°C)	INTENSIDADE DO PICO ($Q^{-1} \times 10^3$)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO ($\Delta H \times 10^{-3} \text{Cal/mol}$)	TEMPO DE RELAXAÇÃO (s)
Ti-O	190	3,8	28,5	1×10^{-14}
Ti-O-O	220	1,0	47,0	3×10^{-22}
Nb-N	260	2,6	32,0	1×10^{-14}

Levando-se em conta que esse processo é termicamente ativado e depende da frequência de oscilação do pêndulo, podemos verificar que as posições dos picos encontrados na amostra Nb-Ti 65% at. sem e com tratamento térmico de verão ser coincidentes ou muito próximas. A Tabela 4.3-6 compara as posições e as intensidades dos picos de atrito interno na amostra antes e depois do recozi

mento. As concentrações de oxigênio e nitrogênio eram 0,18% at. e 0,07% at., respectivamente, antes do tratamento térmico.

TABELA 4.3-6

RESULTADOS DA DECOMPOSIÇÃO DO SISTEMA Nb-Ti 65 COM OXIGÊNIO E NITROGÊNIO, PARA CONCENTRAÇÕES DE 0,18% at. E 0,07% at., RESPECTIVAMENTE

INTERAÇÃO	ANTES DO TRATAMENTO TÉRMICO		DEPOIS DO TRATAMENTO TÉRMICO	
	T(°C)	$Q^{-1} \times 10^3$	T(°C)	$Q^{-1} \times 10^3$
Ti-O	190	1,3	190	3,8
Ti-O-O	220	1,5	220	1,0
Nb-N	265	1,1	260	2,6

OBS: Concentração de Ti em % atômica.

A intensidade total do atrito interno devido ao oxigênio é de $2,8 \times 10^{-3}$ para uma concentração estimada de 0,18% at., para o sistema Nb-Ti 65% at. Enquanto que para Heulin e Vercaemer⁹¹ esta intensidade total é de $5,8 \times 10^{-3}$ para concentração de 0,52% at. de oxigênio no sistema Nb-Ti 4,6% at. Examinando as relações $\frac{2,8 \times 10^{-3}}{0,18}$ e $\frac{5,8 \times 10^{-3}}{0,52}$ encontramos uma coincidência na faixa de 30%. Isto nos permite afirmar que as ligas Nb-Ti 65% at. comportam-se da mesma forma que a liga Nb-Ti 4,6% at. em relação aos intersticiais e podemos afirmar que a rede cristalina das duas ligas são cúbicas de corpo centrado, já que as intensidades de relaxação destas ligas são da mesma ordem de grandeza e portanto n_t na Eq. 2.5.5 é o mesmo ($n_t = 3$ para a estrutura c.c.c.).

Comparando as energias de ativação deste processo de relaxação com aquelas obtidas por Ahmad⁹⁵ no estudo de Nb dopado com oxigênio e nitrogênio, observamos que os sítios equivalentes em que a reorientação dos defeitos intersticiais estão ocupando são os mesmos.

Fazendo todas estas considerações, podemos estimar com razoável precisão as concentrações de oxigênio e nitrogênio na amostra de Nb-Ti 65% at. após o tratamento térmico. Estas concentrações são: 0,31% at. e 0,16% at., respectivamente.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

1- O estudo demonstrou a viabilidade do conhecimento do teor global de solutos intersticiais numa liga de interesse comercial como é o caso do Nb-Ti 46 utilizado neste trabalho.

2- Confirmação da ocorrência da estrutura cúbica de corpo centrado para a liga Nb-Ti 46 à temperatura ambiente.

3- Verificação da aplicação do estudo de propriedades fundamentais eletrônicas em ligas metálicas a partir da solubilidade ideal do hidrogênio em alta temperatura.

4- Esse estudo da solubilidade ideal de equilíbrio do hidrogênio na liga comercial Nb-Ti 46 ajustou-se ao modelo de próton blindado.

5- Na região de solução sólida, diluída idealmente, foram determinadas as grandezas termodinâmicas da reação metal-gás, ou seja a entalpia e entropia parciais molares relativas de dissolução do hidrogênio na liga Nb-Ti 46.

6- A diminuição na solubilidade do hidrogênio foi associada ao aparecimento da fase α (h.c.), induzida pelo hidrogênio dissolvido intersticialmente na matriz metálica.

7- Verificação do efeito do hidrogênio na liga Nb-Ti 46 sobre o comportamento de transição reversível de fase à semelhança do sistema Ti-H.

8- A partir dos dados de solubilidade de hidrogênio na liga binária foi possível traçar isobáricas do diagrama pseudo-binário.

9- Proposição do diagrama parcial pseudo-binário do sistema Nb-Ti 46 em equilíbrio com o hidrogênio.

10- O atrito interno mostrou ser um método experimental aplicável ao estudo de solutos intersticiais pesados, oxigênio e nitrogênio, em ligas metálicas, de aplicação comercial e de alta pureza.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- 1- Estender o estudo da solubilidade do hidrogênio em solução sólida e no limite de solubilidade para o sistema Nb-Ti.
- 2- Realizar investigações experimentais com outras técnicas como resistividade, difusão e/ou permeação de hidrogênio.
- 3- Investigar transformações de fases por técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica e atrito interno de sistemas Nb-Ti com hidrogênio.
- 4- Explorar com a técnica de atrito interno o efeito de diferentes teores de hidrogênio no mecanismo de relaxação provocado pelo oxigênio e nitrogênio em ligas Nb-Ti.
- 5- Realizar medidas de atrito interno para diferentes frequências de oscilação do pêndulo de torção.

APÊNDICE I

FATORES DE CONVERSÃO

TABELA I-1

FATORES DE CONVERSÃO PARA MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO DE GÁS

$C \text{ [ppm p]} = X \text{ [\% p]} \cdot 10^4$
$C \text{ [ppm p]} = \frac{X \text{ [ppm at]} \cdot M_A}{X \text{ [ppm at]} \cdot M_A + (10^6 - X \text{ [ppm at]} \cdot M_A) M_B} \cdot 10^6$
$C \text{ [ppm p]} = \frac{10^4 \cdot X \text{ [\% at]} \cdot M_A}{10^4 X \text{ [\% at]} \cdot M_A + (10^6 - 10^4 X \text{ [\% at]} M_A) M_B} \cdot 10^6$
$C \text{ [ppm p]} = \left[\frac{1}{1 + \frac{M_B}{M_A \theta \left(\frac{N_A}{N_B} \right)}} \right] \cdot 10^6$

M_A : mol de soluto

M_B : mol de solvente

TABELA I-2
CONVERSÃO DE MEDIDAS DE PRESSÃO

UNIDADES	ABREVIACÃO	Pa ou N/m ²	N/cm ²	bar	mm Hg ou torr	atm	lb/pol ²
1 pascal = 1 newton por metro quadrado	Pa N/m ²	1	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	7,50062x10 ⁻³	9,86923x10 ⁻⁶	1,45038x10 ⁻⁴
1 newton por centímetro quadrado	N/cm ²	10 ⁴	1	0,1	75,0062	9,86923x10 ⁻²	1,45038
1 bar	bar	10 ⁵	10	1	7,50062x10 ²	0,986923	14,5038
1 mm de Hg = 1 torr	mm Hg torr	133,322	133,322x10 ⁻⁴	133,322x10 ⁻⁵	1	1,31579x10 ⁻³	0,0193368
1 atmosfera	atm	1,01325x10 ⁵	10,1325	1,01325	760	1	14,6959
1 libra-força por polegada ao quadrado	lb _f /pol ²	6,89476x10 ³	0,689476	6,89476x10 ⁻²	51,7149	0,068046	1

APÊNDICE II

ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO MACROSCÓPICA DO HIDROGÊNIO NAS AMOSTRAS DE Nb-Ti 46

1) $p_{H_2} = 40$ torr; $T = 735^{\circ}C$; $t = 110$ min.

massa g	C_H ppm-p	localização
0,0291	1.795,19	lateral inferior
0,0227	2.037,89	lateral inferior
0,0108	1.759,26	lateral inferior
0,0140	1.622,86	lateral inferior
0,0122	1.660,66	centro inferior
0,0215	1.716,74	centro inferior
0,0131	1.648,09	centro superior
0,0195	1.557,43	centro superior
0,0102	1.522,55	lateral superior
0,0198	1.623,74	lateral superior

$$C_H = (1.694,44 \pm 147,02) \text{ ppm-p}$$

2) $p_{H_2} = 40$ torr; $T = 750^{\circ}C$; $t = 50$ min.

massa g	C_H ppm-p	localização
0,0350	1.503,10	lateral inferior
0,0202	1.456,40	lateral inferior
0,0208	1.463,90	lateral inferior
0,0235	1.474,50	lateral inferior
0,0272	1.450,00	lateral inferior
0,0152	1.315,80	centro inferior
0,0155	1.416,80	centro superior
0,0248	1.512,90	lateral superior
0,0095	1.417,90	lateral superior
0,0212	1.410,85	lateral superior
0,0213	1.356,81	lateral superior

$$C_H = (1.434,45 \pm 59,42) \text{ ppm-p}$$

3) $p_{H_2} = 40$ torr; $T = 750^\circ C$; $t = 70$ min.

massa g	C_H ppm-p	localização
0,0201	1.314,90	lateral inferior
0,0162	1.430,86	lateral inferior
0,0162	1.417,90	lateral inferior
0,0193	1.277,20	lateral inferior
0,0115	1.174,78	lateral inferior
0,0171	1.280,12	lateral inferior
0,0229	1.287,77	lateral inferior
0,0163	1.289,57	centro inferior
0,0200	1.169,00	centro inferior
0,0162	1.281,48	centro superior
0,0175	1.200,00	centro superior
0,0042	1.390,48	lateral superior

$$C_H = (1.292,84 \pm 86,96) \text{ ppm-p}$$

4) $p_{H_2} = 40$ torr; $T = 1040^\circ C$; $t = 75$ min.

massa g	C_H ppm-p	localização
0,0144	311,81	lateral inferior
0,0128	353,91	lateral inferior
0,0173	267,63	lateral inferior
0,0091	292,31	lateral inferior
0,0273	341,39	lateral inferior
0,0222	267,57	centro inferior
0,0257	324,12	centro superior
0,0221	287,78	lateral superior
0,0179	266,48	lateral superior
0,0160	296,25	lateral superior
0,0088	303,41	lateral superior
0,0113	321,24	lateral superior
0,0159	297,48	lateral superior

$$C_H = (302,41 \pm 27,66) \text{ ppm-p}$$

5) $P_{H_2} = 60$ torr; $T = 745^\circ\text{C}$; $t = 100$ min.

massa [g]	C_H [ppm-p]	localização
0,0190	1.977,37	lateral inferior
0,0092	1.838,04	lateral inferior
0,0163	1.819,02	lateral inferior
0,0193	1.741,45	lateral inferior
0,0133	1.833,83	centro inferior
0,0097	2.029,90	centro inferior
0,0126	1.809,52	centro superior
0,0088	1.825,00	centro superior
0,0092	1.816,30	lateral superior
0,0150	1.896,67	lateral superior
0,0131	1.830,53	lateral superior
0,0119	1.963,87	lateral superior

$$C_H = (1.865,13 \pm 84,16) \text{ ppm-p}$$

6) $P_{H_2} = 60$ torr; $T = 750^\circ\text{C}$; $t = 120$ min.

massa [g]	C_H [ppm-p]	localização
0,0170	2.270,59	lateral inferior
0,0112	2.097,32	lateral inferior
0,0144	2.395,83	lateral inferior
0,0272	2.488,60	centro inferior
0,0182	2.175,27	centro superior
0,0078	2.183,33	lateral superior
0,0170	2.148,24	lateral superior

$$C_H = (2.251,31 \pm 142,77) \text{ ppm-p}$$

7) $P_{H_2} = 60$ torr; $T = 800^\circ\text{C}$; $t = 85$ min

massa g	C_H ppm-p	localização
0,0287	780,84	lateral inferior
0,0166	919,28	lateral inferior
0,0185	776,22	lateral inferior
0,0149	668,46	lateral inferior
0,0221	922,62	lateral inferior
0,0189	847,09	lateral inferior
0,0145	1.130,34	lateral inferior
0,0119	1.057,98	centro inferior
0,0282	1.065,25	centro inferior
0,0145	733,79	centro superior
0,0154	882,47	centro superior
0,0093	809,68	lateral superior
0,0176	994,89	lateral superior

$$C_H = (891,45 \pm 140,32) \text{ ppm-p}$$

8) $P_{H_2} = 60$ torr; $T = 815^\circ\text{C}$; $t = 90$ min.

massa g	C_H ppm-p	localização
0,0176	902,27	lateral inferior
0,0215	783,26	lateral inferior
0,0111	984,69	lateral inferior
0,0100	943,00	lateral inferior
0,0145	1.024,83	lateral inferior
0,0142	828,87	centro inferior
0,0182	968,13	centro inferior
0,0056	673,21	centro superior
0,0141	867,38	centro superior
0,0193	840,93	centro superior
0,0132	907,58	lateral superior
0,0174	1.000,58	lateral superior
0,0120	908,33	lateral superior

$$C_H = (894,85 \pm 97,39) \text{ ppm-p}$$

9) $p_{H_2} = 80$ torr; $T = 740^{\circ}C$; $t = 120$ min.

massa [g]	C_H [ppm-p]	localização
0,0097	1.954,64	lateral inferior
0,0105	2.080,95	lateral inferior
0,0131	2.001,53	lateral inferior
0,0205	1.895,12	lateral inferior
0,0057	2.133,33	centro inferior
0,0084	1.790,48	centro inferior
0,0145	2.062,76	centro superior
0,0157	1.809,55	centro superior
0,0127	1.889,76	lateral superior
0,0116	1.962,02	lateral superior

$$C_H = (1.958,02 \pm 114,24) \text{ ppm-p}$$

10) $p_{H_2} = 80$ torr; $T = 750^{\circ}C$; $t = 110$ min.

massa [g]	C_H [ppm-p]	localização
0,0144	1.454,16	lateral inferior
0,0140	1.525,71	lateral inferior
0,0101	1.513,86	lateral inferior
0,0127	1.448,03	centro inferior
0,0146	1.456,16	centro inferior
0,0154	1.241,56	centro superior
0,0139	1.214,39	centro superior
0,0152	1.483,55	lateral superior
0,0120	1.430,00	lateral superior

$$C_H = (1.418,60 \pm 112,63) \text{ ppm-p}$$

11) $p_{H_2} = 80$ torr; $T = 870^{\circ}C$; $t = 70$ min.

massa g	C_H ppm-p	localização
0,0131	1.061,83	lateral inferior
0,0275	972,00	lateral inferior
0,0133	961,65	lateral inferior
0,0108	995,37	lateral inferior
0,0190	1.001,05	centro inferior
0,0210	930,00	centro superior
0,0108	967,59	lateral superior
0,0197	969,54	lateral superior
0,0237	955,27	lateral superior
0,0154	939,61	lateral superior

$$C_H = (975,39 \pm 37,37) \text{ ppm-p}$$

12) $p_{H_2} = 80$ torr; $T = 1000^{\circ}C$; $t = 80$ min.

massa g	C_H ppm-p	localização
0,0114	525,44	lateral inferior
0,0359	553,76	lateral inferior
0,0184	614,67	lateral inferior
0,0279	531,18	lateral inferior
0,0080	660,00	lateral inferior
0,0210	596,12	lateral inferior
0,0145	531,03	lateral inferior
0,0201	554,90	centro inferior
0,0329	551,37	centro superior
0,0136	519,12	lateral superior
0,0182	557,14	lateral superior
0,0158	525,95	lateral superior
0,0267	564,42	lateral superior

$$C_H = (560,39 \pm 40,98) \text{ ppm-p}$$

APÊNDICE III

INTRODUÇÃO DA QUANTIDADE θ (RAZÃO ATÔMICA)

As variáveis termodinâmicas mais importantes usadas na discussão das propriedades de soluções são as quantidades parciais molares.

Supondo que um número de moles dn_1 do componente 1 é adicionado reversivelmente a um volume infinitamente grande de solução a pressão e temperatura constantes e sem mudar o número de moles de outros componentes, a mudança resultante na função termodinâmica extensiva Q é dQ , então a quantidade parcial molar do componente 1 em solução é

$$\bar{Q}_1 = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2, n_3, \dots} \quad (\text{III-1})$$

Estas quantidades podem ser definidas para todas funções de estado extensivas da solução e estão sujeitas a inter-relações da mesma forma que aquelas relacionando as quantidades termodinâmicas integrais⁹⁷.

Como a reação dada por: $\frac{1}{2} A_2 (g) \rightarrow A (Me)$ representa a transição de um elemento de uma fase para outra, seguem as identidades^{1,14,66}:

$$\Delta G^0 = \bar{G}_A (Me) - \frac{1}{2} \bar{G}_{A_2}^0 = \Delta \bar{G}^0 \quad (\text{III-2})$$

$$\Delta H^0 = \bar{H}_A (Me) - \frac{1}{2} \bar{H}_{A_2} = \Delta \bar{H}^0 \quad (\text{III-3})$$

$$\Delta S^0 = \bar{S}_A (Me) - \frac{1}{2} \bar{S}_{A_2}^0 = \Delta \bar{S}^0 \quad (\text{III-4})$$

ou seja, as funções termodinâmicas da reação são dadas pelas diferenças das correspondentes quantidades parciais molares.

Para o caso particular do hidrogênio, tem-se:

$$\Delta \bar{G}_H = R T \ln p_{H_2}^{1/2} = \Delta \bar{H}_H - T \Delta \bar{S}_H \quad (\text{III-5})$$

onde p_{H_2} : é a pressão de equilíbrio do hidrogênio na fase gasosa, $\Delta \bar{G}_H$: a energia livre parcial molar relativa, $\Delta \bar{H}_H$ e $\Delta \bar{S}_H$ são a entalpia e a entropia parciais molares relativas de dissolução do hidrogênio.

Para melhor aplicarmos a Lei de Sieverts, podemos recorrer ao seguinte resultado da termodinâmica estatística:

$$\bar{S}_H^C = -R \ln \left(\frac{\theta/\beta}{1-\theta/\beta} \right) \quad (III-6)$$

onde $\bar{S}_H^C$: é a entropia configuracional parcial ideal, θ : é a razão atômica entre hidrogênio-metal ($\theta = \frac{N_H}{N_{Me}}$) e β é o número de interstícios de um dado tipo (octaedral ou tetraedral) por átomo de solvente metálico.

O termo $\bar{S}_H^C$ é obtido considerando a função de partição para um sistema onde os átomos de hidrogênio estariam aleatoriamente distribuídos entre βN_{Me} interstícios em um cristal contendo N_{Me} átomos de metal.

Na região de solubilidade ideal, intervalo de validade da Lei de Sieverts, e portanto para baixa concentração de hidrogênio intersticial:

$$\Delta \bar{G}_H = \Delta \bar{H}_H^O - T \left(\bar{S}_H^O + \bar{S}_H^C - \frac{1}{2} S_{H_2}^O \right) = \Delta \bar{G}_H^O - T \bar{S}_H^C \quad (III-7)$$

onde $\Delta \bar{H}_H^O$ é a entalpia parcial molar relativa do hidrogênio à diluição infinita, $\bar{S}_H^O$ é a entropia parcial molar não configuracional na diluição infinita, e $\Delta \bar{G}_H^O$ é dado por $\Delta \bar{H}_H^O - T \left(\bar{S}_H^O - \frac{1}{2} S_{H_2}^O \right)$. O termo $\bar{S}_H^O$ representa a contribuição de efeitos eletrônicos e de efeitos devidos a expansão da rede metálica. Contudo, a principal contribuição seria o termo originado da vibração do átomo de hidrogênio em torno de sua posição de equilíbrio.

Combinando as equações (III-5) e (III-7) temos:

$$\Delta \bar{H}_H^O - T \Delta \bar{S}_H^O + RT \ln \left(\frac{\theta/\beta}{1-\theta/\beta} \right) = RT \ln (P_{H_2}^{1/2}) \quad (III-8)$$

Resolvendo para $\frac{\theta/\beta}{1-\theta/\beta}$

$$\frac{\theta \beta}{1 - \theta/\beta} = p_{H_2}^{1/2} \exp \left(-(\Delta \bar{H}_H^O - T \Delta \bar{S}_H^O) / RT \right) \quad (III-9)$$

A interação do termo $\frac{\theta/\beta}{1 - \theta/\beta}$ ao invés do termo usual para concentração $\{x_H\}$ na expressão da entropia configuracional tem a vantagem que desvios da Eq. (III-9) para concentrações mais altas são desvios reais do comportamento de uma solução intersticial ideal causados principalmente por interações entre átomos dissolvidos.

Considerando $\theta \rightarrow 0$ isto implica que $1 - \frac{\theta}{\beta} \approx 1$ e a Eq. (III-9) se reduz a:

$$\theta = \beta p_{H_2}^{1/2} \exp \left[- \frac{(\Delta \bar{H}_H^O - T \Delta \bar{S}_H^O)}{RT} \right] = K_S p_{H_2}^{1/2} \quad (4.2.3-1)$$

Esta é a expressão para a Lei de Sieverts da solubilidade ideal do hidrogênio dissolvido num metal, sendo K_S a constante de Sieverts, utilizando a quantidade θ como medida de concentração do hidrogênio, ou solubilidade de equilíbrio.

APÊNDICE IV

PROGRAMA PARA AJUSTE DE CURVAS, UTILIZANDO UM MICROCOMPUTADOR C.C.E. EXATO

LIST

```
10 REM "AJUSTE"
20 PRINT "ESTE PROGRAMA FAZ O AJ
    USTE DE CURVAS A PONTOS DADO
    S"
30 PRINT
40 CLEAR
50 PRINT "1=LINEAR      Y=A+B*X"

60 PRINT "2=EXPONENCIAL Y=A*EXP(
    B*X), A>0"
70 PRINT "3=LOGARITMICO Y=A+B*LN
    (X)"
80 PRINT "4=POTENCIA    Y=A*X^B,
    A>0"
90 PRINT "5=HIPERBOLICO Y=1/(A+B
    *X)"
100 PRINT "6=PARABOLICO Y=A+B*X
    +C*X^2"
110 DIM X(200),Y(200)
120 PRINT
130 PRINT "INTRODUZA O NUMERO DE
    PONTOS N"
140 INPUT N
150 PRINT
160 PRINT "INTRODUZA AS COORDENA
    DOS 'X' E 'Y' DOS PONTOS DIS
    PONEIVIES, NESTA ORDEM"
170 FOR M = 1 TO N
180 INPUT X(M)
190 INPUT Y(M)
200 IF X(M) < = 0 OR Y(M) < =
    0 THEN GOTO 250
210 NEXT M
220 GOTO 290
230 HOME
240 PRINT
250 PRINT "FOI INTRODUIDO X OU
    Y <=0 USE TRANSLOCADO Y=Y+K
    E/OU X=X+K, RETORNANDO A EQU
    ACAO FINAL ACHADA"
260 GOTO 160
270 SX = 0
280 SY = 0
290 XL = 0
300 YL = 0
310 XX = 0
320 YY = 0
330 LX = 0
340 LY = 0
350 YI = 0
360 X3 = 0
370 Y3 = 0
380 X4 = 0
390 Y4 = 0
400 XY = 0
```

```
430 X2 = 0
440 AX = 0
450 BX = 0
460 CX = 0
470 DX = 0
480 AY = 0
490 FOR M = 1 TO N
500 SX = SX + X(M)
510 SY = SY + Y(M)
520 XL = XL + LOG (X(M))
530 YL = YL + LOG (Y(M))
540 XX = XX + X(M) * X(M)
550 YY = YY + Y(M) * Y(M)
560 LX = LX + LOG (X(M)) * LOG
    (X(M))
570 LY = LY + LOG (Y(M)) * LOG
    (Y(M))
580 YI = YI + 1 / Y(M)
590 X3 = X3 + X(M) ^ 3
600 Y3 = Y3 + Y(M) ^ 3
610 X4 = X4 + X(M) ^ 4
620 Y4 = Y4 + Y(M) ^ 4
630 XY = XY + X(M) * Y(M)
640 X2 = X2 + X(M) * X(M) * Y(M)
650 AX = AX + LOG (Y(M)) * X(M)
660 BX = BX + LOG (X(M)) * Y(M)
670 CX = CX + LOG (X(M)) * LOG
    (Y(M))
680 DX = DX + (1 / Y(M)) * X(M)
690 AY = AY + (1 / Y(M)) ^ 2
700 NEXT M
710 PRINT
720 PRINT "INTRODUZA O NUMERO CO
    DIGO DO AJUSTE"
730 INPUT CO
740 IF CO = 1 GOTO 820
750 IF CO = 2 GOTO 980
760 IF CO = 3 GOTO 1080
770 IF CO = 4 GOTO 1170
780 IF CO = 5 GOTO 1270
800 IF CO = 6 GOTO 1470
810 STOP
820 A = (SY * XX - SX * XY) / (N *
    XX - SX * SX)
830 B = (N * XY - SX * SY) / (N *
    XX - SX * SX)
840 R2 = (A * SY + B * XY - (SY *
    SY) / N) / (YY - (SY * SY) /
    N)
850 HOME
860 PRINT "AJUSTE LINEAR"
870 PRINT "Y = A + B*X"
880 PRINT "A = ";A
890 PRINT "B = ";B
900 PRINT "R2 = ";R2
910 PRINT : PRINT "PARA OUTRO AJ
    USTE COM OS MESMOS PONTOS DI
    GITE 0; PARA USAR NOVOS PONT
    OS DIGITE 1; PARA INTERPOLAR
    DIGITE 2; PARA TERMINAR O U
    SO DO PROGRAMA DIGITE 3"
920 INPUT MO
930 HOME
940 IF MO = 0 GOTO 720
950 IF MO = 1 GOTO 40
960 IF MO = 2 GOTO 1700
```

```

965 IF M0 = 3 GOTO 1940
970 GOTO 20
980 AL = (YL * XX - SX * AX) / (N
      * XX - SX * SX)
990 B = (N * AX - SX * YL) / (N *
      XX - SX * SX)
1000 R2 = (AL * YL + B * AX - (YL
      * YL) / N) / (LY - (YL * YL
      ) / N)
1010 A = EXP (AL)
1020 HOME
1030 PRINT "AJUSTE EXPONENCIAL"
1040 PRINT "Y = A*EXP(B*X)"
1050 PRINT "A = ";A
1060 PRINT "B = ";B
1070 GOTO 900
1080 A = (SY * LX - XL * BX) / (N
      * LX - XL * XL)
1090 B = (N * BX - XL * SY) / (N *
      LX - XL * XL)
1100 R2 = (A * SY + B * BX - (SY *
      SY) / N) / (YY - (SY * SY) /
      N)
1110 HOME
1120 PRINT "AJUSTE LOGARITMICO"
1130 PRINT "Y = A+B*LN(X)"
1140 PRINT "A = ";A
1150 PRINT "B = ";B
1160 GOTO 900
1170 AL = (YL * LX - XL * CX) / (
      N * LX - XL * XL)
1180 B = (N * CX - XL * YL) / (N *
      LX - XL * XL)
1190 R2 = (AL * YL + B * CX - (YL
      * YL) / N) / (LY - (YL * YL
      ) / N)
1200 A = EXP (AL)
1210 HOME
1220 PRINT "AJUSTE POTENCIA"
1230 PRINT "Y = A*X^B"
1240 PRINT "A = ";A
1250 PRINT "B = ";B
1260 GOTO 900
1270 A = (YI * XX - SX * DX) / (N
      * XX - SX * SX)
1280 B = (N * DX - SX * YI) / (N *
      XX - SX * SX)
1290 R2 = (A * YI + B * DX - (YI *
      YI) / N) / (AY - (YI * YI) /
      N)
1300 HOME
1310 PRINT "AJUSTE HIPERBOLICO"
1320 PRINT "Y = 1/(A+B*X)"
1330 PRINT "A = ";A
1340 PRINT "B = ";B
1350 GOTO 900
1470 D = N * (XX * X4 - X3 * X3) -
      SX * (SX * X4 - X3 * XX) + X
      X * (SX * X3 - XX * XX)
1480 DA = SY * (XX * X4 - X3 * X3
      ) - XY * (SX * X4 - X3 * XX)
      + X2 * (SX * X3 - XX * XX)
1490 DB = N * (XY * X4 - X2 * X3)
      - SX * (SY * X4 - X2 * XX) +
      XX * (SY * X3 - XY * XX)
1500 DC = N * (XX * X2 - X3 * XY)
      - SX * (SX * X2 - X3 * SY) +
      XX * (SX * XY - XX * SY)

```



```
1510 A = DA / D
1520 B = DB / D
1530 C = DC / D
1540 YM = SY / N
1550 VY = 0
1560 YE = 0
1570 FOR M = 1 TO N
1580 VY = VY + (Y(M) - (YM)) * (Y
      (M) - YM)
1590 YE = YE + ((A + B * X(M) + C
      * (X(M)) * (X(M))) - YM) *
      ((A + B * X(M) + C * (X(M)) *
      (X(M))) - YM)
1600 NEXT M
1610 R2 = SQR (YE / VY)
1620 HOME
1630 PRINT "AJUSTE PARABOLICO"
1640 PRINT "Y = A+B*X+C*X^2"
1650 PRINT "A = ";A
1660 PRINT "B = ";B
1670 PRINT "C = ";C
1680 GOTO 900
1700 HOME
1710 XM = X(1)
1720 YM = Y(1)
1730 MX = X(1)
1740 MY = Y(1)
1750 FOR M = 1 TO N
1760 IF XM < X(M) THEN XM = X(M)
1770 IF YM < Y(M) THEN YM = Y(M)
1780 IF MX > X(M) THEN MX = X(M)
1790 IF MY > Y(M) THEN MY = Y(M)
1800 NEXT M
1805 HOME
1810 PRINT "XMAX = ";XM
1820 PRINT "YMAX = ";YM
1830 PRINT "XMIN = ";MX
1840 PRINT "YMIN = ";MY
1850 PRINT "INTRODUZA O VALOR DE
      'X' E O MICRO CALCULARA Y =
      F(X)"
1860 INPUT IX
1870 IF CO = 1 GOTO 1950
1880 IF CO = 2 GOTO 1980
1890 IF CO = 3 GOTO 2010
1900 IF CO = 4 GOTO 2040
1910 IF CO = 5 GOTO 2070
1930 IF CO = 6 GOTO 2130
1940 END
1950 Y = A + B * IX
1970 GOTO 2140
1980 Y = A * EXP (B * IX)
2000 GOTO 2140
2010 Y = A + B * LOG (IX)
2020 GOTO 2140
2040 Y = A * IX ^ B
2060 GOTO 2140
2070 Y = 1 / (A + B * IX)
2090 GOTO 2140
2130 Y = A + B * IX + C * IX ^ 2
2140 PRINT "Y = ";Y;" PARA X = "
      ;IX
2150 GOTO 910
```

APÊNDICE V

DISCUSSÃO DETALHADA DOS TERMOS ENERGIA DE REPULSÃO E DE POLARIZAÇÃO DO MODELO DO PRÓTON BLINDADO

O calor de solução de um próton (h), segundo Schnabl⁸¹, pode ser escrito conforme mostrou a Eq. 4.2.3-5:

$$h = \epsilon_0 + \epsilon_{rep} + \epsilon_{pol} \quad (4.2.3-5)$$

sendo ϵ_0 a energia do ponto zero, ϵ_{rep} a energia de repulsão e ϵ_{pol} a energia de polarização.

Conforme Gubanov e Nikulin⁹⁹ o termo de repulsão pode ser escrito como:

$$\epsilon_{rep} = \left[(Z - a/r_0) \operatorname{cosech} (\lambda r_0) + \left(\frac{a}{\lambda} \right) \sinh (\lambda r_0) \right] \frac{n q^2 e^{-\lambda r}}{r} \quad (V-1)$$

onde Zq é a carga do núcleo; r é a distância metal-próton; a e r_0 são parâmetros caracterizando o pseudo-potencial dos núcleos iônicos; n é o número de vizinhos dos átomos metálicos.

Para metais com bandas d cheias ou completamente cheias (Ni, Pd, Cu, etc.) r_0 pode ser considerado como raio atômico do metal. Para λ grande, a Eq. (V-1) torna-se:

$$\epsilon_{rep} = \frac{1}{2} Z' n q^2 \frac{1}{r} \exp [-\lambda (r - r_0)] \quad (V-2)$$

onde $Z' = (Z - a/r_0 + \frac{a}{\lambda})$ pode ser considerada a carga efetiva do núcleo iônico.

Nikulin¹⁰⁰ determinou a para o níquel a partir da energia de ativação experimental para difusão. Deste resultado obtém-se $Z' \approx 0,4$. Para o níquel então podemos calcular a ϵ_{rep} através da Eq. (V-2), tomando n igual a 6 resulta em $\epsilon_{rep} \approx 5,8 \text{ kCal/mol}$ (0,25 e V). Devemos ter uma grande medida de incerteza neste resultado, mesmo assim ele é suficientemente pequeno para demonstrar que o termo de repulsão não é a maior contribuição para o calor de solução do próton. Mas é de considerável importância na comparação dos dados de solubilidade

para elementos diferentes. Assim, em contraste com os últimos metais de transição, os elementos dos grupos III b e IV b têm um volume atômico bastante grande tal que $\underline{r}$ será grande, para estes dois grupos de metais, $\underline{r}_0$ não será o raio atômico e sim menor, fazendo desta maneira $(r - r_0)$ grande.

O termo ϵ_{pol} representa a diminuição na energia pela blindagem da carga protônica pelo gás de elétrons. É pode ser mostrado que introduzindo o potencial perturbador do próton não afetará a energia eletrônica, isto porque a diminuição na energia eletrostática dos elétrons é compensada pelo aumento na energia cinética devido ao confinamento do excesso de densidade eletrônica em volta do próton. Por esta razão precisamos calcular somente a diminuição na energia do próton no campo extra da perturbação pelos elétrons; isto é igual à energia eletrostática da carga eletrônica extra no potencial a to-consistente do próton blindado:

$$\epsilon_{pol} = - \left(\frac{q}{2}\right) \int_0^{\infty} V(r) \Delta n(r) 4 \pi r^2 dr \quad (V-3)$$

sendo Δn o aumento na densidade eletrônica a uma distância $\underline{r}$ do próton, decorrente da nuvem formada pelos elétrons (íons negativos) em volta do próton, é da do por:

$$\Delta n(r) : \left(\frac{\lambda^2}{4 \pi r}\right) e^{-r \lambda} \quad (V-4)$$

O potencial devido à carga protônica q será reduzido do valor $\frac{q}{r}$ no espaço livre para:

$$V(r) = \frac{q}{r} e^{-r \lambda} \quad (V-5)$$

Nestas expressões, $\frac{1}{\lambda}$ é a distância de blindagem, que de acordo com Herzfeld e Goeppert-Mayer¹⁰¹ é dada por $\lambda = \lambda_0$ onde

$$\lambda_0^2 = 4 \pi q \frac{1}{\left(\frac{\partial \mu_e}{\partial n}\right)} \quad (V-6)$$

onde μ_e é o potencial químico do elétron na ausência de um campo eletrostático,

e $\underline{n}$ é a concentração de elétrons. É bem conhecido que μ_e é igual à energia de Fermi tal que $\frac{1}{\left(\frac{\partial \mu_e}{\partial n}\right)} = N_0$, e a equação acima pode ser escrita como:

$$\lambda_0^2 = 4 \pi q^2 N_0 \quad (V-7)$$

N_0 tem unidades de números de estados por unidade de energia por unidade de volume. Como λ_0 varia de $1,5$ a $7 \text{ \AA}^{0-1}$, a carga blindada está concentrada numa região comparável com a distância inter-atômica.

Assim obtemos:

$$\epsilon_{pol} = - \frac{\lambda a^2}{4} \quad (V-6)$$

que é o resultado dado por Herzfeld e Goeppert-Mayer¹⁰¹.

Para $\lambda \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ isto dá $\epsilon_{pol} \approx - 277 \text{ kCal/mol}$ (-12 e V), que é da ordem de grandeza para satisfazer o calor de solução observado, $\frac{1}{\lambda}$ é a distância da blindagem.

Concluindo, o modelo do próton blindado prediz que o calor de solução será dado pela Eq. 4.2.3-6, resultado das Eqs. 4.2.3-4 e 5,:

$$\Delta H_{exp} = 366,7 - \phi + \epsilon_{rep} + \epsilon_{pol} \left[\text{kCal/mol} \right] \quad (4.2.3-6)$$

onde $\epsilon_{rep} + \epsilon_{pol}$ serão mais negativos com o aumento da densidade de estados. Então deve existir uma correlação entre solubilidade do hidrogênio e densidade de estados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FROMM, E., Gase und Kohlenstoff in Metallen, (eds. E. Fromm and E. Gebhardt), 1; Berlin Springer, 1976.
2. HÖRZ, G. et alii Gases and Carbon in Metals, Physics Data, 1981.
3. SAVITSKII, E.M. & BURKAHANOV, G.S., Physical Metallurgy of Refractory Metals and Alloys. Consultants Bureau, N. York, 1970.
4. PETOILHO, J.C., Obtenção e Caracterização da Liga Nb-Ti e Cabos Multifilamentares Supercondutores. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1977.
5. PINATTI, D.G. et alii, Superconductor Cable Development in Brazil. Status Seminar - Niobium Technology STI/FTI - Lorena / KFA - JÜLICH, Guaratinguetá-SP, 1984.
6. EBISUZAKI, Y. & O'KEEFE, M., The Solubility of Hydrogen in Transition Metals and Alloys. Progress in Solid State Chemistry, 4, pp. 187-211, Pergamon Press, New York, 1967.
7. JONES, D.W. et alii, Phil. Mag., 6, 455-459, 1961.
8. BURCH, R. & FRANCIS, N.B., J. Less-Common Met., 49, 371-384, 1976.
9. ISHIKAWA, T.T., Soluções Sólidas de Hidrogênio em Nióbio, Molibdênio e Suas Ligas. São Carlos, EESC-USP, Dissertação de Mestrado, 1981.
10. CABRAL, F.A.O., Soluções Sólidas de Hidrogênio em ligas Nióbio-Titânio. Dissertação de Mestrado - PG-EM - UFSCar, São Carlos, 1984.
11. SILVA, J.R.G. et alii, Ci. e Cult. 37(3), 475-480, 1985.
12. CALLEN, H.B., Thermodynamics. New York and London, John Wiley & Sons, Inc., 1960.
13. McQUARRIE, D.A., Statistical Thermodynamics. New York, Harper & Row Publishers, 343p., 1973.
14. FROMM, E. & HÖRZ, G., Gases and Carbon in Metals. Int. Met. Rev. (5 and 6) 269-311, 1980.

15. PINATTI, D.G.; CONTI, R.A. & TAKANO, C., Processo modificado de refino de nióbio por feixe eletrônico. (Trabalho apresentado ao 36º Congresso Anual da ABM, Recife, 1981.
16. CONTI, R.A., Interações Metal-Gás no Refino de Nióbio. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1984.
17. DIFFUSION - Papers presented at a Seminar of the American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1972.
18. REED-HILL, R.E., Physical Metallurgy Principles. 2^a Ed. New York, Cincinnati, Toronto, London Melbourne; D. Van Nostrand Company, 1973.
19. BREBEC, G., La Diffusion dans les Métaux, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Section de Recherches de Métallurgie Physique.
20. SHEWMON, P.G., Transformations in Metals. New York, St. Louis, San Francisco, London, Sydney, Toronto, México, Panamá, McGraw-Hill Book Company 1969.
21. CRANK, J., The Mathematics of diffusion. 2^a ed. Oxford, Clarendon Press, 1975.
22. FAST, J.D., Gases in Metals. Philips Technical Library, 1976.
23. CAHN, R.W. - Physical Metallurgy. North-Holland Company. Amsterdam-London, 1970.
24. NOWICK, A.S. and BERRY, B.S., Anelastic Relaxation in Crystalline Solids. Academic Press. New York and London, 1972.
25. BERRY, B.S. & NOWICK, A.S., Physical Acoustic, Academic Press, New York, 1966.
26. WELTER, J.M. et alii, Investigations on the phase diagram of the Nb-H System. Paris, France, 3p. 1977. (Trabalho apresentado no 2nd International Congress on Hydrogen in Metals, Paris, France, 1977).
27. BARRET, C.S., Structure of Metals, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 2nd. Edition, 1952.

28. PICK, M.A. & BAUSCH, R., J. Phys. F.: Metal Phys., 6(10): 1751-1763, 1976.
29. SOMENKOV, V.A. et alii, Sov. Phys. Solid State, 10, 1076-1082, 1968.
30. PICK, M.A., The phase diagram of niobium hydrogen. In: CONFERENCE INTERNATIONAL ON HYDROGEN IN METALS, 6, Kernforschungsanlage, Jülich, 1, 1972.
31. BIRNBAUM, H.K.; GROSSBECK, M.L.; AMANO, M., J. Less Common Metals, 49: 357-370, 1976.
32. SCHÖBER, T. & LINKE, U., J. Less Common Metals, 44, 63-76, 1976.
33. HANSEN - Constitution of binary alloys-Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, 2^a Ed., McGraw-Hill, 1958.
34. McQUILLAN, A.D., Proc. Roy. Soc. (London), A 204, 309-323, 1950.
35. HÄGG, G., Z. physik. Chem., B11, 1930-1931, 433-454 ou B12, 33-56, 1931.
36. GIBB JR., T.R.P. & KRUSCHWITZ JR., H.W., J. Am. Chem. Soc., 72, 5365-5369, 1950.
37. FITZWILLIAM, J. et alii, J. Chem. Phys, 9, 678-682, 1941.
38. CHRÉTIEN, A. et alii., Compt. rend., 238, 1423-1424, 1954.
39. YAKEL JR., H.L. - Acta Crystallogr., 11, 46-51, 1958.
40. SIDHU, S.S., et alii, Acta Crystallogr, 9, 607-614, 1956.
41. NUMAKURA, H. & KOIWA, M., Acta Metall., 32(10), 1799-1807, 1984.
42. WOO, O.T. et alii, Acta Metall., 33(10), 1897-1906, 1985.
43. HANSEN; M, et alii, Trans. AIME, 881-888, 1951.
44. BETHOUX, O., Revue de Physique Appliquée. Tome 5, 1, 495, 1970.
45. HUTCHISON, T.S. et alii, Scripta Met., 19, 635-638, 1985.
46. PFEIFFER, I. & HILLMANN, H., Acta Met., 16, 1429, 1968.
47. UPADHYAYA, G.S. & McQUILLAN, A.D., Trans. Met. Soc. AIME, 224, 1290-1291, 1962.

48. MIKHEYEVA, V.I. & CHERTKOV, A.A., Russ. Metall., 6, 56-58, 1973.
49. STALINSKI, B. & NOWAK, B., Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 25, nº 6, 451-456, 1977.
50. MILLER, J.F. & WESTLAKE, D.G., Enhanced terminal solubilities for hydrogen in Nb alloyed with V, Ti e Mo. Hydrogen in Metals.
51. ZENER, C.M., Elasticity and Anelasticity of Metals, University Press, Chicago, 1948.
52. NOWICK, A.S. & HELLER, W.R., Anelasticity and Stress-induced Ordering of points defects in crystals - Advan. Phys. 12, 251-297, 1963.
53. NOWICK, A.S., Dielectric and Anelastic Relaxation of Crystals containing point defects II. Advan. Phys., 16(61), 1-47, 1967.
54. NEVES, E.M., Perfil anlítico do pirocolo. Boletim do Ministério das Minas e Energia. Rio de Janeiro, (18):18p., 1973.
55. BROWN, A.R.G. et alii, Nature, 201, (29), 914-915, 1964.
56. LIAN, Z. et alii, J. de Phys. Colloque C₁, 45, 437-440, 1984.
57. CONTI, R.A. & AYRES, M.J.G., Quality Control of niobium and Nb products with respect to non-metal-Status Seminar-Niobium Technology STI/FTI-Lorena/KFA - JÜLICH, Guaratinguetã-SP, 1984.
58. RONDELLI, G. et alii, J. de Phys., 45, 433-436, 1984.
59. PINATTI, D.G. et alii, Alternativas tecnológicas do Nióbio. Anais do XXXVI Congresso Anual da ABM, Recife, 397-413, 1981.
60. PANTALENA, G., Dopagem do Nb com hidrogênio. Trabalho de iniciação científica, apresentado à Fundação Universidade Federal de São Carlos -Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos, 1979.
61. WHITE MARTINS, Catálogo de Gases Especiais (Catálogo Técnico).
62. OXIGÊNIO DO BRASIL S/A., Para Indústria e Laboratório Gás de alta pureza e Mistura de Gases. (Catálogo Técnico).
63. PYROLUX I (Catálogo Técnico).

64. LECO, Instruction Manual R H - 2 hydrogen determination. St. Joseph, Michigan, s,d, (Catálogo Técnico), 1976.
65. CARLSON, N. & ALEXANDER, D., Rev. High Temp. Mat., 2, 263-288, 1974.
66. MELNICK, L. & HOLT, Ed., Determination of Gaseous Elements in Metals; Chemical Analysis; Wiley Interscience, 40, 1974.
67. QUAQLIA, L. et alii, Traitements de Surface des Metaux Non Ferreux dans e' Analyse des Gaz; Comission des Communantes Europeennes; Rapport nº 90, 1976.
68. LEYBOLD-HERAEUS, Instruction Manual of Evolograph VH-9, Hanau, West Germany, 1978.
69. COLPAERT, H., Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns, São Paulo - Brasil, Ed. Edgard Blücher Ltda, 2^a ed., 1959.
70. Kê, T.S., Phys. Rev., 71, 533-546, 1947.
71. SPITZIG, W.A.; OWEN, C.V.; SCOTT, T.E., Met. Trans. A, 17 A, 527-535, 1986.
72. READ, D.T., Metallurgical effects in niobium-titanium alloys. Cryogenics . 579-584, 1978.
73. PETOILHO, J.C. & PINATTI, D.G., Recrystallization of Nb-Ti alloys - Status Seminar - Niobium Technology STI/FTI - Lorena / KFA - JÜLICH,Guaratinguetá-SP, 1984.
74. COLLINGS, E.W. & SMITH, R.D., J. Less Common Met. 48, 187-198, 1976.
75. FLORENCIO, O. et alii, Rev. Lat. Met. y Mater., aceito em agosto/1985 para publicação.
76. LOUTHAN; M:R. et alii, Mater. Sci. Eng., 10, 357 -369, 1972.
77. JONES, F.G. & PEHLKE, R.D., Metal. Trans. 2, 2655 a 2663, 1971.
78. ISENBERG, I. - The Ionization of Hydrogen in Metals. Phys. Rev., 79, 736-737, 1950.
79. FRANCK, J., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math-phys, Klasse, 293, 1933.

- 80- SCHNABL, H., Ber. Bunsengesll. Phys, Chem. 68, 549, 1964.
- 81- GALLAGHER, P.T. & OATES, W.A., Trans. TMS-AIME, 245, 179-182, 1969.
82. JONES, D.W. & McQUILLAN, A.D., J. Phys. Chem. Solids, 23, 1.962.
83. BURCH, R., Theoretical Aspects of the Absorption of Hidrogen by Palladium and its Alloys. Part 1. Trans. Faraday Soc., 66, 736-748, 1970.
84. FLORÊNCIO, O & SILVA, J.R.G. - Rev. Lat. Met. y Mater., aceito em fevereiro /1985 para publicação.
85. WEST, A.W. & LARBALESTIER, D.C., Met. Trans., 15A, 843-852, 1984.
86. BILTZ, W., Rauchemie der festen Stoffe, L. Voss, Leipzig, 1934.
87. FLORÊNCIO, O., Efeito da Tensão Estática no Limite de Solubilidade de Hi drogênio em Nióbio. Dissertação de Mestrado, IFQSC-USP, 1981.
88. FISHER, E.S.; WESTLAKE, D.G. and OCKERS, S.T., Phys. Stat Sol. (a) 28, 591-603, 1975.
89. BARATA, A.C. , Parâmetros Elásticos e Anelásticos do Distema NB-H 300 K-77,3 K. Dissertação de Mestrado - I.F. Gleb Wataghin. UNICAMP, Campinas 1980.
90. SNOEK, J.L., Physica, Grav. 8, 711, 1941.
91. VERCAEMER; C. & HEULIN, B., C.R. Acad. Sc. Paris 272, 1200-3, 1971.
92. HEULIN, B., C.R. Acad. Sc. Paris, 349-353.
93. CANELLI, G. & CANTELLI, R., J. Physique, 42, C5 - 793-797, 1981.
94. CANTELLI, R. & SZKOPIAK, Z.C., Appl. Phys, 9, 153-160, 1976.
95. AHMAD, M.S.; SZKOPIAK, C.Z., J. Phys. Chem. Solids, 3, 1799, 1970.
96. RODRIGUES; J.A. & FROMM, E., Max-Planck-Institut fur Metallforschung Stuttgart - Arbeits Bericht MPI/84/W 3, 1984.
- Study Section Nemo*

97. McLELLAN, R.B., Solution Thermodynamics - Treatise on Materials Science and Technology, v.5., Academic Press, Inc. 1974.
98. FLANAGAN, T.B. & OATES, W.A., Ber. Bunsenges Phys Chem., 76, 706-714, 1972.
99. GUBANOV, A.I. & NIKULIN, V.K., Sov. Phys. Solid State, 7, p.2184, 1965.
100. NIKULIN, V.K., Sov. Phys Solid State, 8, p.499, 1966.
101. HERZFELD, K.F. & GOEPPERT-MAYER, M. Z. Phys. Chem. B 26, p.203, 1934.