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

PRÓPRIEDADES DE TRAÇÃO DO Nb POLICRISTALINO DOPADO COM HIDROGÊNIO

JOSÉ DE ANCHIETA RODRIGUES

(Trabalho apresentado ao Instituto
de Física e Química de São Carlos,
para a obtenção do título de Mes
tre em Física Aplicada e Ciências
dos Materiais).

Orientador: DR. DYONISIO GARCIA PINATTI

SÃO CARLOS
- ABRIL/1980 -

Aos meus Pais

dedico este trabalho à minha
esposa Cecília e ao meu filho Emmanuel
pelo carinho e compreensão de ambos.

Esta dissertação é parte integrante dos seguintes programas:

- Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa).

- Projeto Nióbio em execução pelo Convênio Fundação de Tecnologia Industrial (FTI) do Ministério da Indústria e do Comércio (MIC) e a UFSCar.

- Universidade de São Paulo (USP) - Instituto de Física e Química de São Carlos (IFQSC).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao Prof. Dr. Dyonisio Garcia Pinatti pela rica orientação que dispensou para com este trabalho, assim como pela sensibilidade que teve para incentivar-me dentro dos laboratórios. Além disto, a sua amizade foi a principal mola propulsora para a efetivação desta dissertação.

Ao Dr. John Melville Roberts, da Rice University-USA, meus sinceros agradecimentos pela co-orientação e profundas discussões que enriqueceram este trabalho.

Aos Drs. E. Fromn e H. Jehn, do Max-Planck-Institut, Alemanha, agradeço pelas sugestões valiosas quanto à dopagem com hidrogênio.

A FAPESP, meus agradecimentos pelo suporte técnico-científico através do Processo Nº 78/0310.

Também agradeço ao pessoal do Processamento de Dados da UFSCar que não mediram esforços para o atendimento das minhas necessidades de computação.

A todo o Corpo Técnico e Administrativo do DEMa, que me atenderam com todo carinho e presteza. Em especial, agradeço ao Sr. Silvio Aparecido Calciolari, pela confecção dos corpos de prova; ao Sr. Gilberto Firmino Fragiácomo, pelos serviços gerais prestados; ao Sr. João Clemente Ferri, pela operação do Microscópio Eletrônico de Varredura e fotografias; ao Sr. Marco Antonio Militão de Lima Prieto, pela ajuda com as fotografias e à Sra. Virginia Ludovica Zanetti Brochini, pelo carinho, seriedade e precisão na datilografia deste trabalho.

A Sra. Oceania Maria Carocci Crnkovic, meus agradecimentos pe
la ajuda na revisão e correção de datilografia, que o fez com muito carinho
e paciência.
Paciência

Ao Sr. Raimundo Garbelotti Filho, pelos excelentes desenhos,
meus agradecimentos.

Aos Srs. Herivelto M. dos Santos e Gerardo Pantanela, bolsista
tas de Iniciação Científica da FAPESP, meus sinceros agradecimentos pela ajud
da inestimável no tratamento termo-mecânico e equipamento de dopagem, respect
tivamente.

Enfim, a todas as pessoas que direta ou indiretamente contrib
uíram para a conclusão deste trabalho e que não propositadamente não se
encontram aqui mencionadas.

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de JOSÉ DE
ANCHIETA RODRIGUES

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO, EM 23 DE Abril DE 1980.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Dyonísio Garcia Pinatti - Orientador

Dr. John Melville Roberts

Dr. Milton Ferreira de Souza

RESUMO

Foi estudado, através de ensaio de tração, o Nb policristalino com teor de hidrogênio de 0 a 50 partes por milhão em peso (ppm-p) nas temperaturas de 223, 273 e 293 K. Os ensaios de tração a velocidades constantes foram realizados com taxas iniciais de deformação de $4,2 \times 10^{-5}$ e $42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, e os parâmetros de ductilidade e resistência mecânica foram analisados em função da concentração de hidrogênio. Foram também obtidos o coeficiente de sensibilidade a taxa de deformação (m) e o volume de ativação (V) através de ensaios de tração, alternando-se abruptamente a taxa de deformação entre os valores acima mencionados, em sucessivos pontos da curva tensão-deformação. Para o cálculo destes dois últimos parâmetros foi proposta uma análise detalhada, considerando-se os efeitos elásticos e o encruamento durante a deformação plástica uniforme. Todo o estudo foi acompanhado por análise fratógráfica que permitiu verificar três comportamentos de ruptura da liga Nb-H, dependendo do teor de hidrogênio e da temperatura. A 223K, foi observado que há uma forte redução de ductilidade do Nb para teores de hidrogênio até 10 ppm-p, sendo que para este teor o seu comportamento foi totalmente frágil.

ABSTRACT

Tensile testing at 223, 273 and 293 K was carried out on polycrystalline Nb doped from 0 to 50 parts per million in weight (ppm-wt) of Hydrogen. The tensile testing at constant velocity was done at $4,2 \times 10^{-5}$ and $42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ of initial strain rate, and the ductility and strength parameters was analysed as a function of the hydrogen content. It was also obtained the strain rate sensitivity (m) and the activation volume (V), from tensile testing, cycling between the two above specified strain rates, at several points of the stress-strain curve. For the calculation of this two last parameters it was proposed a detailed analysis, considering the elastic effect and the work hardening during the uniform plastic deformation. All these studies was followed by fractographic analysis that allowed the identification of three rupture behavior for the Nb-H alloy, depending of the temperature and the hydrogen content. At 223 K, it was observed that there is a strong embrittlement of Nb for hydrogen content up to 10 ppm-wt, and for this value the behavior was completely brittle.

CONTRIBUIÇÃO ORIGINAL

Cálculo do coeficiente de sensibilidade à taxa de deformação levando-se em consideração os efeitos elásticos do sistema corpo de prova-máquina de tração e o encruamento ao longo da deformação plástica.

LISTA DE SÍMBOLOS PRINCIPAIS

a : comprimento do cilindro; espessura da placa infinita; espessura da tira retangular infinita; espessura do paralelepípedo; constante

$a_{i\alpha}$: atividade de i em α

a_r : área recristalizada

$a_{H(\alpha)}$: atividade do H na solução sólida α

A : constante; área da secção transversal do corpo de prova

A_1 : área da secção transversal do corpo de prova em t_1

A_{1-Dt} : área da secção transversal do corpo de prova em $t = t_1 - Dt$

A_0 : área da secção transversal inicial do corpo de prova

A_r : área da secção transversal do corpo de prova no limite de resistência

A_R : área da menor secção transversal do corpo de prova na ruptura

b : módulo do vetor de Burgers; largura da tira retangular infinita; largura do paralelepípedo

c : comprimento do paralelepípedo; concentração de intersticial; comprimento da trinca

C_c : concentração no centro

C_H : concentração de hidrogênio

C_0 : concentração inicial uniforme

C_s : concentração na superfície

d : tamanho de grão; diâmetro da célula da subestrutura

D : coeficiente de difusão; fratura dúctil

D-F : fratura dúctil-frágil transgranular

D_0 : pré-exponencial de D

Dt : intervalo de tempo antes de t_1

F : força; fratura frágil intergranular

F_1 : força em t_1

F_e : força no ponto de escoamento

F_{1-Dt} : força em $t = t_1 - Dt$

F_r : força no limite de resistência

F_R : força de ruptura

g_1 : energia livre molar de Gibbs de 1

G : energia livre de Gibbs, módulo de cisalhamento

G_α : energia livre integral de Gibbs de α

$k(T)$: constante de Sieverts

K : rigidez do sistema máquina-garras-acoplamentos; coeficiente de resistência. (K_1 , K_2 , K_3 e K_4)

$K(T)$: constante de equilíbrio

K_y : constante da relação de Hall-Petch

l : comprimento livre da deslocação

L : a, b, c ou r

L_e : comprimento elástico

L_{eo} : comprimento elástico inicial

L_o : comprimento útil inicial do corpo de prova

L_p : comprimento plástico

L_{p1} : comprimento plástico em t_1

L_{po} : comprimento plástico inicial

$L_{p(1-Dt)}$: comprimento plástico em $t = t_1 - Dt$

L_r : comprimento instantâneo no limite de resistência

m : constante; coeficiente de sensibilidade à taxa de deformação

n : constante; coeficiente de encruamento (n_1, n_2, n_3, n_4)

$n_{i\alpha}$: número de moles de i em α

n_j : número de moles de j

$n_{j\alpha}$: número de moles de j em α

N : número de fontes de deslocções

N_1 : número de fontes de deslocções em t_1

N_0 : número de fontes de deslocções do material livre de tensão

p : pressão do gás; trabalho plástico

r : raio do cilindro; porcentagem de redução em área

S : estrutura constante

t : tempo; tempo de dopagem

t_1 : instante da variação de velocidade

t_m : tamanho médio de grão

t_{mg} : tamanho médio dos grãos grandes

t_{mp} : tamanho médio dos grãos pequenos

t_{mu} : tamanho médio dos grãos da região uniforme

v : velocidade do ensaio

v_1 : velocidade do ensaio antes de t_1

v_n : velocidade de ensaio genérica

V : volume de ativação

V_{exp} : volume de ativação experimental

x : distância de movimento de uma deslocação; variável genérica

$x_{i\alpha}$: fração molar de i em α

$x_{j\alpha}$: fração molar de j em α

$x_{H(\alpha)}$: fração molar de H em α

α : fase solução sólida; fator geométrico

β : segunda fase hidreto; recíproco do tempo de incubação

γ : coeficiente de atividade; energia de superfície

$\dot{\gamma}$: taxa de deformação de cisalhamento

$\gamma_{i\alpha}$: atividade de i em α

ϵ : deformação real

ϵ_p : deformação plástica real

ϵ_{pnu} : deformação real não uniforme

ϵ_{pt} : deformação plástica real total

ϵ_{pu} : deformação plástica real uniforme

$\dot{\epsilon}$: taxa de deformação real

$\dot{\epsilon}_p$: taxa de deformação plástica real

$\dot{\epsilon}_0$: pré-exponencial de $\dot{\epsilon}$

θ : tensão de encruamento

$\mu_{i\alpha}$: potencial químico de i em α

$\mu_{1\alpha}^0$: potencial químico padrão de 1 em α

ν : frequência de vibração da deslocação; razão de Poisson

ρ : densidade de deslocações móveis

σ : tensão real

$\bar{\sigma}$: tensão real média

σ^* : tensão efetiva para policristal

σ_0 : tensão de escoamento

σ_f : tensão de resistência das florestas de deslocações

σ_1 : tensão devido a átomos de impurezas; tensão real em t_1

σ_0 : tensão de escoamento de monocristal ou de policristal

σ_r : tensão real de resistência

σ_{P-N} : tensão de Peierls - Nabarro

σ_R : tensão real de ruptura

$\sigma_{\epsilon, T}$: tensão real de fluxo plástico para um dado ϵ e T

τ : tensão de cisalhamento

τ^* : tensão de cisalhamento efetiva (térmica)

τ_μ : tensão de cisalhamento não térmica

ÍNDICE

	PÁG.
AGRADECIMENTOS	i
COMISSÃO JULGADORA	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
CONTRIBUIÇÃO ORIGINAL	vi
LISTA DE SÍMBOLOS PRINCIPAIS	vii
1- INTRODUÇÃO	01
2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	04
2.1- Introdução	04
2.2- Propriedades Mecânicas do Nióbio em Geral	05
2.3- Hidrogênio em Metal	12
2.4- Coeficiente de Sensitividade à Taxa de Deformação	23
3- EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.1- Preparação das Amostras	43
3.1.1- Origem e Obtenção do Nióbio Usado	43
3.1.2- Forno de Tratamento Térmico	44
3.1.3- Corpo de Prova e Tratamento Termo-Mecânico	49
3.2- Dopagem Controlada com Hidrogênio	55
3.2.1- Equipamento de Dopagem	55
3.2.2- Equipamento de Análise do Teor de Hidrogênio	65
3.2.3- Controle da Dopagem e Curvas de Solubilidade	67
3.3- Ensaios de Tração	80
3.3.1- Definição das Variáveis de Ensaio	80
3.3.2- Controle da Temperatura	83

3.4- Fratografia e Metalografia	93
4- RESULTADOS EXPERIMENTAIS	97
4.1- Metalografia dos Corpos de Prova	97
4.2- Ensaio de Tração à Velocidade Constante	109
4.3- Tensão de Escoamento Macroscópico como Função da Temperatura . .	158
4.4- Ensaio com Velocidade Variada	166
4.5- Característica da Fratura	178
5- DISCUSSÃO E CONCLUSÃO	202
5.1- Efeito do Hidrogênio e Temperatura na Tração à Velocidade <u>Cons</u> tante	202
5.1.1- Aspectos das Curvas de Tração	202
5.1.2- Encruamento	204
5.1.3- Parâmetros de Ductilidade e Resistência	206
5.1.4- Tensão de Escoamento Macroscópico	210
5.1.5- Fratura	211
5.2- Efeito do Hidrogênio e Temperatura na Sensitividade à Taxa de <u>De</u> formação	212
5.3- Resumo das Conclusões	213
BIBLIOGRAFIA	216
APÊNDICE A	222
APÊNDICE B	229

1- INTRODUÇÃO

O nióbio (Nb) é um metal altamente reativo com gases (O, N, H, C), e por isso necessita sofisticada tecnologia para ser produzido. Teor total acima de 0,04% at. (O+N+C) de gases em solução já inviabiliza a fabricação de peças de nióbio por conformação plástica à frio, devido a alta fragilidade que apresenta.

A aplicação do nióbio metálico, ou a sua adição em ligas metálicas para a melhoria de propriedades, vem tornando este metal uma fonte de recurso econômico importante para o Brasil, que supre 83% do minério utilizado no mundo (consumo mundial de 19.000 t/ano). Em termos econômicos, a exportação mineral de Nb, significa 1,5% de toda a exportação mineral brasileira, 4% de toda a exportação de minerais metálicos e equivale a 5,4% da exportação de minério de ferro⁽⁴⁰⁾. Por outro lado, a tonelagem de minério de Nb exportada corresponde a 0,00585% de todos os minerais, 0,00588% de todos os minerais metálicos e 0,00594% do minério de ferro. Em 1977 os valores na exportação do Setor Mineral para os bens primários foi para os cinco primeiros mais importantes o seguinte: 1) Ferro: 907 milhões de US\$, 2) Manganês: 32 milhões de US\$, 3) Tungstênio: 15 milhões de US\$, 4) Nióbio-tântalo: 10 milhões de US\$ e 5) Cromo: 5 milhões de US\$. Todos estes valores são FOB⁽¹⁾.

As reservas brasileiras de Nb correspondem a 75% das reservas mundiais, sendo que o teor médio é de 2,5%, que é quatro vezes superior ao teor do minério canadense, segundo maior produtor mundial. A principal reserva brasileira é de pirocloro, situada no município de Araxá, em Minas Gerais⁽¹¹⁾. A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) é a exploradora daquela reserva.

Atualmente o Brasil exporta basicamente dois produtos: concen

trado (US\$ 5,6/kg óxido contido) e ferro-nióbio baixo grau (US\$ 11,3/kg Nb contido), significando apenas 38% do montante econômico envolvido em toda a comercialização mundial deste metal. Os produtos : Fe-Nb alto grau (US\$ 30,0/kg Nb contido), Ni-Nb (US\$ 36,2/kg Nb contido), óxido (US\$ 12,3/kg) e Nb-metálico puro (US\$ 72,6/kg) ⁽²⁾, são os que tem maior peso na economia internacional. Os preços acima são de 1977. O Brasil deverá ser o futuro fornecedor de todo este espectro de produtos, promovendo assim o equilíbrio entre participação econômica e tonelagem comercializada.

Atualmente já existe uma consciência nacional voltada para a importância técnico-econômica do Nb. A siderurgia nacional já há algum tempo vem desenvolvendo produtos com adição de nióbio : a substituição do vanádio pelo Nb para o controle de tamanho de grão austenítico em aços ferramentais ⁽³⁾; o aço Niocor, um ARBL ao nióbio, é um desenvolvimento experimental da CSN ⁽⁴⁾; nos aços ARBL, estruturais microligados, o nióbio maximiza o efeito de refinamento do grão ferrítico e promove o aumento da tenacidade ⁽⁵⁾; o aço para trilhos niobrás 200, ao nióbio, atende aos requisitos de propriedades mecânicas especificadas, como a alta resistência ao desgaste ⁽⁶⁾.

Também universidades (UNICAMP, UFSCar) e setores federais (FTI /MIC) desenvolvem esforços no avanço científico e tecnológico do Nb.

O Nb é um importante elemento de liga em aços, encontrando larga aplicação em aços de alta resistência e baixa liga, inoxidáveis, e para altas temperaturas. Porém, o atraso histórico no reconhecimento deste metal como elemento de adição fez com que somente à partir da década de 60 este começasse a ter relativa importância econômica. Hoje, sabe-se que o Nb promove dureza e endurecimento por solução sólida, forma carbeto e carbonitretos estáveis, estabiliza aços inoxidáveis, aumenta a resistência à fluência em aços alta liga, é refinador de grão e endurecedor por precipitação em aços

microligados (7).

Desde a descoberta do elemento químico Nb em 1801 por Charles Hatchett (USA), somente em 1844 o metal foi reduzido do óxido Nb_2O_5 por Henry Rose (Europa). Em 1925 já se encontra aplicação deste elemento em aços ferramenta, em 1933 em aços inoxidáveis e entre 1958 e 1962 nos EUA e Europa aplica-se o Nb em aços carbono-manganês. Assim, basicamente o consumo de Nb, passa a partir de 1965 a acompanhar a produção mundial de aços (8).

Além destas importantes aplicações em aços, o nióbio ainda é essencial na tecnologia nuclear, para o próprio "core" do reator, pois apresenta baixa secção de choque para a captura de neutrons térmicos. Na tecnologia dos materiais supercondutores é o elemento puro de maior temperatura crítica (9,5 K) e forma ligas, como Nb_3Al e Nb_3Sn , com temperaturas críticas de 18,0 e 18,5 K, respectivamente. Na indústria química revela-se como um material altamente resistente a grande variedade de ácidos, sendo fortemente atacado pelo ácido fluorídrico.

Enfim, é objetivo deste trabalho, enfocando aspectos básicos do comportamento de tração do nióbio dopado com hidrogênio, contribuir para a caracterização e qualificação deste material obtido de nossas próprias jazidas e purificado no Brasil, incentivando a pesquisa e aplicação tecnológica deste metal.

O efeito do hidrogênio nas propriedades de ductilidade, na característica de fratura e na sensibilidade à taxa de deformação, são os enfoques principais do presente estudo.

2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1- Introdução

A alta importância tecnológica que os metais refratários apresentam no mundo atual conduz uma grande parcela dos pesquisadores para o estudo profundo das propriedades desses metais. Somente nos últimos anos é que se conseguiu um entendimento quase claro dos mecanismos de deformação plástica daqueles metais que apresentam estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Por muito tempo houve acirradas discussões à respeito da influência real dos elementos intersticiais sobre alguns parâmetros mecânicos tal como a tensão de escoamento. Hoje, experiências cuidadosas reforçam a idéia de que a forte dependência da tensão de escoamento com o abaixamento da temperatura é uma propriedade intrínseca dos metais CCC.

As aplicações sofisticadas, que exigem rigorosas especificações para os materiais empregados, por exemplo, nos reatores nucleares, aviação e indústria química são consequências do profundo conhecimento das propriedades gerais dos materiais. Porém, as características mecânicas são exigências básicas para qualquer aplicação. Aqui, então, torna-se patente a necessidade de se conhecer detalhadamente os mecanismos de fragilização pelo hidrogênio nestes metais especiais.

Nas três próximas seções, tentar-se-á mostrar o estado da arte dividindo-a em três partes principais: Propriedades Mecânicas do Nb em Geral, Hidrogênio em Metal e Coeficiente de Sensitividade à Taxa de Deformação. Dar-se-á ênfase aos parâmetros de ductilidade e a sensibilidade à taxa de deformação.

2.2- Propriedades Mecânicas do Nióbio em Geral

O estudo do comportamento dos parâmetros mecânicos sob a influência do teor de intersticiais, é de suma importância para o entendimento de dois aspectos bastante distintos:

a) O primeiro, é que tal estudo fornece dados para o entendimento dos mecanismos de deformação plástica.

b) O segundo, como consequência natural de (a), é a correlação que se pode estabelecer entre parâmetros mecânicos e algumas propriedades exigidas na produção de peças metálicas. A partir de um teste simples de tração uniaxial pode-se obter informações para um bom controle de fabricação⁽⁹⁾:

b.1) A deformação real uniforme relaciona-se com a habilidade de um material ser flexionado, estirado ou conformado por compressão.

b.2) A deformação real de ruptura relaciona-se com a capacidade de flexão e máxima redução permitida durante o repuxe.

b.3) A taxa de encruamento por trabalho correlaciona-se com a facilidade de estiramento e estampagem profunda. O conhecimento deste parâmetro permite o conhecimento das pressões durante a extrusão à frio.

A literatura internacional há muito apresenta rico material concernente ao metal nióbio e suas ligas, tendo-se já bem conhecidas as suas propriedades mecânicas de uma maneira geral.

Tankins e Maddin⁽¹⁰⁾ em 1961 mostraram que o nióbio se comporta mecanicamente como os outros metais cúbicos de corpo centrado (CCC). São marcantes a influência do tamanho de grão, taxa de deformação e temperatura na tensão de escoamento dos metais CCC. A tensão de escoamento aumenta com a

diminuição do tamanho de grão, com o aumento da taxa de deformação e com o abaixamento da temperatura. Comprovou-se que a tensão de escoamento (σ_e) e a taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$) são relacionadas por $\ln \sigma_e = \ln A + m \ln \dot{\epsilon}$, sendo A e m constantes. O parâmetro m é a sensibilidade à taxa de deformação e mostrou-se não depender do tamanho de grão. Comprovou-se também que a dependência da tensão de escoamento com o tamanho de grão segue a relação de Hall-Petch da qual k_y cresce com o abaixamento da temperatura revelando ser o contorno de grão a barreira mais efetiva na deformação plástica em baixas temperaturas.

Sisco e Epremian⁽¹¹⁾, em 1963 reúnem num volume os trabalhos de vários autores, deixando assim um compêndio de propriedades do nióbio e tântalo. As propriedades mecânicas do nióbio são altamente dependentes do estado metalúrgico e da pureza do metal, ou seja, a sua história termo-mecânica tem grande relevância⁽¹²⁾. O nióbio puro é dúctil à temperatura ambiente, podendo chegar a reduções em área de até 95% sem tratamento térmico intermediário. Begley⁽¹³⁾, Dyson, Jones e Tegart⁽¹⁴⁾ e Mincher e Sheely⁽¹⁵⁾ encontraram a temperatura de transição frágil-dúctil abaixo de -195°C para amostras com tamanho de grão fino e recristalizado, com diferentes graus de pureza.

Normalmente encontra-se apenas o tântalo como impureza metálica acima da faixa de traços, e é pouco marcante a sua influência nas propriedades do nióbio⁽¹²⁾.

Begley e France⁽¹⁶⁾, fizeram um estudo detalhado da recristalização do nióbio fundido por feixe eletrônico e encontraram para a temperatura de recristalização do nióbio com 60% de redução em área o valor de 1160°C e com 95% de redução em área, 965°C .

Para os metais refratários, a dependência das propriedades mecânicas com a temperatura, é fortemente afetada pela pureza inicial e pela

estrutura da recristalização, tal como a textura⁽¹⁷⁾.

O que tem chamado muito a atenção dos pesquisadores que trabalham com as propriedades mecânicas de metais, é a forte dependência da tensão de escoamento com a temperatura (abaixo de 273 K), no caso dos metais CCC. Esta forte dependência não existe para os metais cúbicos de face centrada (CFC). A figura 2.2.1 apresenta as curvas típicas de tensão de escoamento X temperatura para metais CCC e CFC⁽³⁶⁾.

Esta diferença marcante entre os metais CCC e CFC foi bastante estudada. Seeger e Wüthrich⁽¹⁸⁾, em 1976, dão como explicação, que as deslocamentos em hélice são impedidas de movimento, à medida que se abaixa a temperatura do metal. O vetor de Burgers nos metais CCC é paralelo à direção $\langle 111 \rangle$, que é um eixo de simetria de rotação de ordem 3. Nos cristais CFC o vetor de Burgers é paralelo à direção $\langle 110 \rangle$, que é de simetria 2. Será bastante diferente o comportamento de uma deslocação ao longo de direções com simetria 3, pois o núcleo da deslocação se estende em forma de estrela também com simetria 3. A figura 2.2.2 mostra as duas possibilidades para a configuração estendida do núcleo de uma deslocação em hélice, vendo-se perpendicular ao plano (111).

Esta configuração não escorregará facilmente, pois seu núcleo deverá sofrer uma grande modificação antes de movimentar-se. Isto significa uma alta barreira para o seu movimento.

Por muito tempo vários autores argumentaram que a forte dependência com a temperatura, da tensão de escoamento nos metais CCC, era consequência da interação das deslocamentos com solutos que pouco se conhecia a respeito⁽¹⁹⁾. Outros autores, argumentavam ser este comportamento intrínseco aos metais CCC. Assim, Hirsch, em 1960, sugeriu pela primeira vez que o fenômeno teria origem cristalográfica, ou seja, que as linhas de deslocação em

FIGURA 2.2.1

Comparação entre a tensão de escoamento X temperatura homóloga, para três estruturas cristalinas diferentes: cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC). O nióbio apresenta estrutura CCC. Esta figura foi extraída do livro: Elements of Mechanical Metallurgy, W. J. McGregor Tegart, Collier-McMillan Limited, London, 1966, p:29^[36]. Os materiais estudados foram policristalinos. T_f : temperatura de fusão.

FIGURA 2.2.2

Deslocações em hélice $\frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ de simetria 3, extendidas sobre os planos $\{112\}$. (a) e (b) apresentam duas configurações distintas e não equivalentes energeticamente. Esta diferença energética explica qualitativamente a assimetria de escorregamento observada experimentalmente nos metais CCC. Esta figura foi extraída do artigo: Dislocation Relaxation Processes in Body - Centred Cubic Metals, A. Seeger and G. Wüthrich, Il Nuovo Cimento, Vol. 33, N.1, 1976, p:38⁽¹⁸⁾.

(a)

PLANO {111}

(b)

hélice na direção $\langle 111 \rangle$ apresentariam simetria de ordem 3. As outras linhas de deslocação comportam-se analogamente as dos planos compactos dos cristais CFC e hexagonal compacto (HC). Assim, ao abaixar-se a temperatura, o que significa restringir a ativação térmica, as linhas de deslocações em hélice se riam gradativamente impedidas de movimento, restando apenas as componentes em cunha, livres para caminharem. Isto significa, então, que a forte depen dência da tensão de escoamento com a temperatura simplesmente reflete a di ficuldade de movimento das deslocações em hélice à baixas temperaturas.

Zwieseles e Diehl⁽²⁰⁾, em 1978, confirmam que o aumento da ten são crítica de cisalhamento (tensão de escoamento) com o abaixamento da tem peratura não segue uma lei uniforme e que isto seria uma característica in trínseca para o Fe (CCC) e que provavelmente também para os outros metais CCC.

Muito curioso, é o trabalho de Sethi e Gibala⁽²¹⁾, em 1977, em que mostram o efeito de amolecimento (softening), do nióbio monocristali no provocado por um filme de óxido (Nb_2O_5) sobre o material. Como consequên cia consegue-se reduzir consideravelmente a dependência da resultante críti ca da tensão de cisalhamento com a temperatura. O efeito ainda depende da espessura do filme e do grau de pré-deformação que se aplica na amostra. Este fenômeno assenta-se no modelo de duas deslocações (two-dislocation model) para a deformação plástica a baixa temperatura, em que os metais CCC pode riam se deformar muito com baixos níveis de tensão se o movimento das deslo cações em cunha predominasse sobre o impedimento das deslocações em hélice. Realmente foi verificado que a interface metal-óxido é uma fonte eficiente de deslocações em cunha reduzindo, portanto, a resultante crítica da tensão de cisalhamento e aumentando a ductilidade do monocristal de Nb.

Estudo da influência da microestrutura formada durante o

tratamento térmico sobre a tensão de escoamento do nióbio foi realizado por Minakov e outros⁽²²⁾. A expressão empírica de Hall-Petch para a tensão de escoamento é dada por:

$$\sigma_e = \sigma_o + k_y d^{-1/2} \quad (2.2.1)$$

onde k_y é uma constante, d é o diâmetro do grão ou diâmetro da célula da sub-estrutura de deslocamentos, σ_o é a tensão de escoamento para $d = \infty$ e que pode ser escrita como:

$$\sigma_o = \sigma_f + \sigma_{P-N} + \sigma_i \quad (2.2.2)$$

onde σ_f significa a resistência das florestas de deslocamentos, σ_{P-N} a tensão de Peierls-Nabarro, e σ_i a tensão devido aos átomos de impureza em solução sólida. O parâmetro k_y apresenta valores menores para o nióbio do que para os outros metais CCC, e varia de 0,16 à 1,25 kg*/mm^{3/2}. O valor 1,25 kg*/mm^{3/2} corresponde a faixa de $d = 10 - 100 \mu m$ que são os grãos visíveis metalograficamente, ao passo que o valor 0,16 kg*/mm^{3/2} corresponde a faixa de d associado ao tamanho da célula de deslocamentos. Ainda não é claro o porquê da fraca dependência de σ_e com d .

Finalmente, no presente trabalho, foi dada ênfase ao estudo da sensibilidade a taxa de deformação e nos parâmetros de ductilidade, tais como deformação plástica real uniforme e total, e redução em área, para Nb e liga Nb-H. A ductilidade não é um conceito quantitativo bem definido, mas sim a síntese de várias propriedades que dependem de processos básicos, tais como: relaxação da concentração de tensão local, dissipação e absorção de energia mecânica, encruamento por deformação e propagação de trincas⁽²³⁾.

É interessante observar que os fatores que elevam a tensão de

fluxo plástico em relação a taxa de encruamento, causará um abaixamento no valor da deformação real uniforme⁽⁹⁾. Assim, o aumento do conteúdo de intersticiais tende a diminuir a deformação real uniforme, porém, um efeito combinado de intersticiais e tamanho de grão, poderá inclusive elevar a deformação real uniforme, pois, o diâmetro médio do grão influi na taxa de encruamento.

2.3- Hidrogênio em Metal

Foi destacado na secção anterior, que o conhecimento das propriedades mecânicas dos metais significa o entendimento dos mecanismos de deformação assim como o bom controle na fabricação de produtos metálicos. Porém, aquelas informações são bastante enriquecidas quando se conhece a influência das impurezas sobre as propriedades mecânicas. O nível de impurezas intersticiais, principalmente dos gases (H_2 , O_2 , N_2) pode trazer surpresas, introduzindo profundas mudanças de comportamento do material, que por vezes, devem ser evitadas por causarem desastrosas alterações de comportamento. A fragilização dos metais pelo hidrogênio é uma dessas alterações radicais.

Em muitos casos, a mudança de propriedade depende do nível de intersticiais que se tem, apresentando um aspecto quando em solução sólida e outro quando em forma de segunda fase na matriz através da precipitação de hidretos, nitretos, carbeto ou óxidos. Estes dois aspectos se revelam de suma importância para o caso dos metais que apresentam oclusão exotérmica de gases⁽²⁴⁾. Este é o caso, por exemplo, do Ti, Zr, V, Nb e Ta, metais refratários, sendo que os dois primeiros apresentam estrutura cristalina HC e os

três últimos, CCC.

Os elementos gasosos quando introduzidos numa matriz metálica exotérmica, provocam dois efeitos:

a) para concentração abaixo do limite de solubilidade, em que o gás está dissolvido na matriz, há um processo de encruamento que pode ser:

a.1) pela formação de atmosfera de Cottrell, dificultando o movimento das deslocações. Isto é válido para qualquer estrutura cristalina e tem maior efeito sobre o ponto de escoamento do material;

a.2) pela difusão para as falhas de empilhamento nos metais HC e CFC, bloqueando o movimento das deslocações parciais;

a.3) e de um modo geral, os intersticiais tais como O, N e H provocam uma distorção elástica tetragonal da matriz, promovendo forte interação com o campo elástico das linhas de deslocações em movimento⁽²⁵⁾.

b) acima do limite de solubilidade, ocorrerá a precipitação de segunda fase. Neste caso, observa-se, então:

b.1) o encruamento pela precipitação da segunda fase dispersa se esta for esferoidal como no caso dos nitretos e carbetos;

b.2) a fragilização quando a segunda fase é frágil e se apresenta em forma de agulhas ou placas. Este último é o caso do hidreto de nióbio (NbH), que além de ser frágil, para o seu aparecimento é necessário uma variação de volume da matriz de + 12% o que origina fortes tensões internas localizadas⁽²⁶⁾.

Antes de se prosseguir com estas consequências da introdução de intersticiais nos metais, serão desenvolvidos alguns aspectos básicos termoquímicos referentes especificamente à dopagem com hidrogênio.

Uma reação possível do hidrogênio com o metal é a de solução sólida:

onde α significa a matriz metálica com hidrogênio em solução sólida. Dois aspectos são importantes nesta reação:

a) *o equilíbrio*, que determina a concentração (c) final do intersticial no metal, dependendo da pressão (p) do gás que compõe a atmosfera em que o material está envolvido, e da temperatura (T) do metal. Esta relação é representada por:

$$c = c(p, T) \quad (2.3.2)$$

b) *a cinética da reação*, que informa a respeito da velocidade da reação.

Assim, é imprescindível o conhecimento do equilíbrio e da cinética, para a descrição do sistema.

Para o equilíbrio, parte-se da equação básica de uma reação química:

onde A, B, C e D são substâncias puras e n_A , n_B , n_C e n_D são os respectivos números de moles. Neste caso, a variação da energia livre de Gibbs, G , é escrita como:

$$\Delta G = n_C g_C + n_D g_D - n_A g_A - n_B g_B \quad (2.3.4)$$

onde g_A, g_B, g_C e g_D , representados por g_i , é a energia livre molar de Gibbs para a substância i . No caso de solução sólida, onde $g_{i\alpha}$ é a energia livre molar de Gibbs para o componente i da fase α , $n_{i\alpha}$ é o número de moles de i na fase α , G é a energia livre de Gibbs integral da fase α , pode-se escrever:

$$g_{i\alpha} = \left(\frac{\partial G_\alpha}{\partial n_{i\alpha}} \right)_{T, P, n_{j\alpha} \neq n_{i\alpha}} \quad (2.3.5)$$

para substâncias puras $g_{i\alpha} = g_i$. Nestas substâncias, o potencial químico ($\mu_{i\alpha}$) é definido como:

$$\mu_{i\alpha} \equiv g_{i\alpha} = g_i \quad (2.3.6)$$

Ao se tratar de solução sólida ideal, o potencial químico será escrito como:

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\alpha}^0 + RT \ln x_{i\alpha} \quad (2.3.7)$$

onde R é a constante dos gases e

$$x_{i\alpha} = \frac{n_{i\alpha}}{\sum_j n_{j\alpha}} \quad (2.3.8)$$

e $\mu_{i\alpha}^0$ é o potencial padrão definido como o valor de $\mu_{i\alpha}$ para $x_{i\alpha} = 1$, ou seja, i puro. No caso de uma solução sólida ideal diluída, escreve-se que:

$$\mu_{i\alpha}' = \mu_{i\alpha}^{0'} + RT \ln x_{i\alpha} \quad (2.3.9)$$

onde agora $\mu_{i\alpha}^{0'}$ é o potencial padrão para $x_{i\alpha} \rightarrow 0$, e $\mu_{i\alpha}^{0'}$ é diferente de

$\mu_{1\alpha}^0$ somente para soluções reais.

Se a solução sólida é real ou não ideal, o potencial químico deve ser escrito como:

$$\mu_{1\alpha} = \mu_{1\alpha}^0 + RT \ln a_{1\alpha} \quad (2.3.10)$$

onde $a_{1\alpha}$ é chamado de atividade do componente 1, e vale a seguinte relação:

$$a_{1\alpha} = \gamma_{1\alpha} x_{1\alpha} \quad (2.3.11)$$

onde $\gamma_{1\alpha}$ é o coeficiente de atividade do componente 1 em α . $\gamma_{1\alpha} = \gamma_{1\alpha}(x_{j\alpha}, p, T)$ e para $x_{1\alpha} \rightarrow 0$, $\gamma_{1\alpha}(p, T) = \text{cte}$, chamada lei de Henry. No caso em que $x_{1\alpha} \rightarrow 1$, $\gamma_{1\alpha} = 1$, a chamada lei de Raoult.

Para se encontrar a condição de equilíbrio $c = c(p, T)$, baseia-se na reação de dissolução (2.3.1) na qual α representará a solução sólida de hidrogênio em nióbio.

Como no equilíbrio $\Delta G = 0$, de (2.3.4) e (2.3.10) vem que:

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2} = \mu_{H(\alpha)} \quad (2.3.12)$$

$$\frac{1}{2} \left(\mu_{H_2}^0 + RT \ln p_{H_2} \right) = \mu_{H(\alpha)}^0 + RT \ln a_{H(\alpha)} \quad (2.3.13)$$

onde a pressão p_{H_2} aparece por causa da definição do potencial químico para um gás ideal (fase gasosa do sistema gás-metal). Assim,

$$a_{H(\alpha)} = \sqrt{p_{H_2}} \cdot \exp \left(\frac{-(\mu_{H(\alpha)}^0 - (1/2) \mu_{H_2}^0)}{RT} \right) = \sqrt{p_{H_2}} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta G^0}{RT} \right) \quad (2.3.14)$$

$$a_{H(\alpha)} = K(T) \cdot \sqrt{p_{H_2}} \quad (2.3.15)$$

Dois casos são possíveis para a definição de $\mu_{H(\alpha)}^0$ e $a_{H(\alpha)}$:

$$\mu_{H(\alpha)}^0 = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^0 \quad (2.3.16)$$

e, então, para solução sólida ideal (Lei de Sieverts):

$$\frac{x_{H(\alpha)}}{\sqrt{p_{H_2}}} = \frac{1}{\gamma} = K(T) \quad (2.3.17)$$

e

$$\mu_{H(\alpha)} = \mu_{H(\alpha)}^{0'} + RT \ln x_{H(\alpha)}, \quad x_{H(\alpha)} \rightarrow 0 \quad (2.3.18)$$

portanto:

$$\frac{x_{H(\alpha)}}{\sqrt{p_{H_2}}} = \exp \left(\frac{-(\mu_{H(\alpha)}^{0'} - (1/2)\mu_{H_2}^0)}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{\Delta G^{0'}}{RT} \right) = K(T) \quad (2.3.19)$$

A conclusão importante que se extrai das considerações acima é que a concentração do hidrogênio em solução sólida na fase α , Nb + H, é proporcional a raiz quadrada da pressão de H_2 , onde essa constante (constante de Sieverts) depende da temperatura. Esta é a base teórica para a obtenção da relação (3.2.1) apresentada na secção 3.2, da qual se construiu as curvas p-T-c para o controle da dopagem. Cabe ainda destacar, que no caso de soluções sólidas intersticiais deve-se considerar a posição ocupada pelos intersticiais, pois o fator entropia de configuração é importante.

É interessante, agora, considerar alguns aspectos referentes a cinética de reação. A bem da verdade, o processo de dopagem de um metal com gás constitui-se de 6 etapas básicas⁽²⁴⁾:

- a) absorção física da molécula do gás na superfície do metal, através de forças secundárias;
- b) dissociação da molécula na superfície;
- c) absorção química dos átomos dissociados na superfície, através de forças primárias;
- d) superação da barreira de potencial da superfície do metal penetrando algumas camadas atômicas, e
- e) difusão dos átomos do gás para o interior da matriz metálica.

Todas estas etapas possuem velocidades diferentes e dependem, dentre outros fatores, da pressão do gás, da temperatura e da barreira de potencial da superfície. A etapa mais lenta será a etapa controladora de todo o processo de dissolução. Destas 5 etapas, a (d) é de fundamental importância, como será chamada a atenção no capítulo 3.

Reconsiderando o efeito do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas do nióbio, deve-se introduzir um outro aspecto típico da liga Nb-H, que é a precipitação do hidreto induzida por tensão.

O limite de solubilidade do hidrogênio no Nb segue o seguinte comportamento: ≈ 500 ppm-p a temperatura ambiente, ≈ 300 ppm-p à 273 K, ≈ 100 ppm-p à 223 K, e dos trabalhos de Westlake⁽²⁷⁾, 40 ppm-p à 190 K e 5 ppm-p à 154 K. Estes valores da curva solvus concernentes a liga Nb-H valem para a condição do material livre de tensões. A temperatura de um ponto da curva solvus pode ser elevada de vários graus quando se aplica tensão mecânica ao material. Este fenômeno provoca o que se chama de precipitação induzida por tensão, que é a obtenção da segunda fase hidreto metálico em temperaturas mais elevadas do que a indicada pela curva solvus livre de tensão.

Estudos recentes e mais profundos, tais como o de Grossbeck e

Birnbaum⁽²⁶⁾, mostram que a forte fragilização causada pelo hidrogênio no Nb é consequência do hidreto induzido por tensão. O hidrogênio em solução só lida com baixas concentrações é relativamente pouco prejudicial ao Nb, ao passo que a fragilização pelo hidrogênio ocorrerá quando este precipitar na forma de segunda fase hidreto. Os mesmos autores, ainda, mostram que as condições que um sistema deve satisfazer para se aplicar o mecanismo de fratura frágil por hidreto induzido são:

- a) a existência de uma fase hidreto;
- b) uma variação positiva de volume na formação do hidreto;
- c) o hidreto deverá ter baixa ductilidade;
- d) a concentração local de hidrogênio na extremidade da trinca nucleada deve ser aumentada para a formação do hidreto, e
- e) a mudança estrutural requerida para a formação do hidreto deve ocorrer rapidamente para a temperatura do ensaio.

A liga Nb-H satisfaz todas as condições, acima, de (a) a (e). O modelo apresentado por Gahr e outros⁽²⁸⁾, estabelece que a fase α do Nb-H apresenta comportamento dúctil até que este seja interrompido pela clivagem da fase hidreto β que pode precipitar induzido por tensão. Porém, neste caso, a trinca nucleada se propagará somente se houver uma permanente nucleação e crescimento de hidreto na extremidade da trinca. Isto só ocorrerá se a temperatura, em relação à velocidade do ensaio, permitir uma difusividade suficiente para que o hidrogênio da matriz se dirija para a extremidade da trinca, antes que a ruptura dúctil da matriz se estabeleça. Logicamente, não só a difusividade é importante, mas a própria quantidade de hidrogênio disponível na região em torno da trinca. Deve-se destacar aqui que a força motriz que leva o hidrogênio à extremidade da trinca é aquela gerada pelo gradiente do potencial químico devido ao estado triaxial de tensão existente ali.

Embora o modelo apresentado no parágrafo anterior tenha boas evidências experimentais, existem outras linhas de pensamento como o modelo apresentado por Wood e Daniels⁽²⁹⁾, no qual o hidrogênio é conduzido até às microtrincas por indução de tensão e ali causam o abaixamento da energia superficial da trinca e o enfraquecimento das ligações químicas da matriz permitindo a propagação da trinca. Também neste modelo, a difusividade e a quantidade de hidrogênio na região que circunda a trinca são importantes, e determinarão a velocidade de crescimento desta.

Tanto Wood e Daniels⁽²⁹⁾ como Grossbeck e Birnbaum⁽²⁶⁾, acusam a existência do fenômeno de formação múltipla de trincas em que as mesmas são nucleadas simultaneamente ao longo de todo o comprimento útil do corpo de prova competindo entre si. Somente aquelas que tiveram condições favoráveis, tal como suficiente suprimento de hidrogênio, conseguirão propagar-se a grandes distâncias, causando enfim a ruptura frágil do material.

Além destes aspectos relativos às características de fratura das ligas Metal-H, as outras propriedades mecânicas também apresentam forte mudança de comportamento imposta pela presença do hidrogênio ou outros intersticiais. Assim, a deformação uniforme, a deformação total até a ruptura, a redução em área na ruptura, a tensão de resistência, tensão de ruptura e tensão de escoamento, apresentam máximos e mínimos quando estudadas como função da temperatura para diferentes teores de hidrogênio.

Wood e Daniels⁽²⁹⁾, mostram um mínimo profundo na tensão de ruptura X temperatura localizado em torno de 150 K para teores variando desde 19 até 252 ppm-p. Após este mínimo a tensão de ruptura cresce abruptamente para 77 K. Para o nióbio puro, este parâmetro se mantém praticamente constante entre 300 e 77 K. A redução em área X temperatura apresenta mínimo em torno de 150 K para teor de hidrogênio abaixo de 43 ppm-p, e em 77 K para teores de 70 à 252 ppm-p. O Nb puro apresenta suave decréscimo na redução em

área, até 77 K.

Ravi e Gibala⁽³⁰⁾, apresentam um máximo na sensibilidade à taxa de deformação (STD) X temperatura localizado em 113 K tanto para o Nb desgaseificado como para ligas Nb-H desde 0,1 à 7 ppm-p, apenas que o máximo era mais alto para a liga. Neste trabalho também se mostrou que a resultante crítica da tensão de cisalhamento X temperatura tornava-se mais sensível ao abaixamento da temperatura quando o nióbio possuía hidrogênio, abaixo de 300 K.

Hardie e McIntyre⁽³¹⁾, mostram um mínimo em torno de 220 K para a elongação uniforme X temperatura nas ligas Nb-H com 25-100 ppm-p. O Nb puro apresentou decréscimo monotônico da elongação uniforme com o abaixamento da temperatura.

Chen e Arsenault⁽³²⁾, mostram dois máximos e um mínimo na curva (STD) X temperatura (T) para a liga Nb-H (4 ppm-p). O máximo de alta temperatura se localiza em 100 K e o de baixa temperatura em torno de 30 K. O mínimo se situa em torno de 50 K. Para o Nb puro, existe um máximo apenas, e muito suave, em torno de 150 K. Neste trabalho também é destacado o fenômeno da perturbação local que se observa na curva tensão de escoamento X temperatura. A tensão de escoamento da liga Nb-H (4 ppm-p), apresenta um máximo em torno de 77 K após o qual a curva tensão de escoamento X temperatura volta a ter a mesma dependência que o Nb puro apresenta com T; apenas com o nível de tensão da ordem de 40 MPa acima. Estes pesquisadores ainda mostram que a mesma perturbação aparece também na liga V-H (60 ppm-p), e desaparece quando se executa ensaios com taxas de deformação tão alta quanto $8,3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Gahr e outros⁽²⁸⁾, apresentam dados sobre a deformação na ruptura X temperatura em que se observam dois mínimos para a liga Nb-H. O mínimo de alta temperatura é bastante estreito e ocorre em temperaturas cada

vez mais baixa à medida que a concentração de hidrogênio diminui e não foi observado para ligas muito diluídas. Após este mínimo estreito, ocorre um segundo decréscimo na deformação de ruptura a temperaturas mais baixas, seguido, então, de um aumento na ductilidade a temperaturas ainda mais baixa; este é o mínimo de baixa temperatura. Não existiu precipitação de hidreto associada ao mínimo de alta temperatura, ao passo que ocorre a precipitação ao longo das bandas de escorregamento à frente da trinca principal, na região do mínimo de baixa temperatura.

Farahani e outros⁽³³⁾, mostram a dependência da deformação uniforme com a temperatura tanto para o mono como policristal de nióbio. Abaixo de 300 K, a deformação uniforme, para o mono e policristal contendo 80 e 130 ppm-p de hidrogênio, diminui rapidamente com o abaixamento da temperatura, formando um mínimo (250 K). Após este mínimo, há uma recuperação e novamente uma segunda queda brusca exibindo um mínimo após o qual não ocorre recuperação com o abaixamento da temperatura. Para a concentração de 30 ppm-p, a deformação uniforme X temperatura apresenta apenas um largo máximo de ductilidade localizado em torno de 250 K.

O que se mostrará nos resultados experimentais do presente trabalho, é que a liga Nb-H usada apresentou alta fragilidade em temperatura mais elevada e concentração de hidrogênio mais baixa do que se encontra em geral na literatura.

Os efeitos gerais do hidrogênio nas propriedades de tração do Nb foram verificados para a liga Nb-H estudada.

2.4- Coeficiente de Sensitividade à Taxa de Deformação

O coeficiente de sensibilidade à taxa de deformação (m), é um importante parâmetro mecânico para descrever o comportamento plástico dos metais⁽³⁴⁾, sendo uma medida relacionada com grandezas fundamentais dos mecanismos de deformação⁽³⁵⁾. Este parâmetro relaciona-se com a capacidade do material em resistir à estricção (quando o material encontra-se sob tração), sendo, portanto, usado para testar modelos teóricos de plasticidade⁽³⁴⁾. A relação mais geral que tenta descrever a tensão de fluxo plástico, $\sigma_{\epsilon,T}$, para uma dada deformação, ϵ , e uma dada temperatura, T , como função da taxa de deformação, $\dot{\epsilon}$, é dada por⁽³⁶⁾:

$$\sigma_{\epsilon,T} = C \dot{\epsilon}^m \quad (2.4.1)$$

onde C é uma constante. Usualmente m é definido como:

$$m = \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right)_{T,S} = \left(\frac{\Delta \ln \sigma}{\Delta \ln \dot{\epsilon}} \right)_{T,S} \quad (2.4.2)$$

onde a derivada parcial está definida para temperatura (T) e estrutura (S) constantes. Estrutura aqui significando, principalmente, distribuição e densidade de deslocamentos.

Vários métodos têm sido propostos para se medir experimentalmente o valor de m , e todos estes resultam em grande discrepância⁽³⁴⁾.

O coeficiente de sensibilidade à taxa de deformação, ainda se relaciona com um outro parâmetro, o volume de ativação (V), que é fundamental para o entendimento do comportamento das deslocamentos durante a deformação plástica.

Evans e Rawlings⁽³⁷⁾, num artigo de revisão, mostram que, à

partir de considerações termodinâmicas, pode-se encontrar uma relação entre V e parâmetros mecânicos. Para isto, assume-se que a tensão de cisalhamento externa necessária para se promover o movimento de uma deslocação através de obstáculos, é dada por

$$\tau = \tau^* + \tau_{\mu} \quad (2.4.3)$$

onde τ^* é a tensão efetiva (ou componente térmica), que está associada às interações de curto alcance, tais como florestas de deslocações e defeitos tetragonais, e τ_{μ} é a tensão associada às interações de longo alcance, que varia muito lentamente com a posição da linha de deslocação sobre o plano de escorregamento. Estas forças de longo alcance são geradas, por exemplo, por grandes obstáculos e outras deslocações ao longo de planos de escorregamento paralelos. A variação da energia livre de Gibbs, quando um segmento de comprimento ℓ de uma linha de deslocação se move entre duas posições de equilíbrio é dada por:

$$\Delta G = \Delta g - \tau^* \ell b \Delta R \quad (2.4.4)$$

onde b é o vetor de Burgers da linha de deslocação; ΔR é a distância de ativação; e Δg é a variação na energia livre associada ao deslocamento atômico localizado, durante a ativação. O fator $\ell b \Delta R$ é chamado de volume de ativação. A relação (2.4.4) exige condições de reversibilidade e o processo deve ser isotérmico.

Por outro lado, a taxa de deformação gerada por um único tipo de deslocações que se movem é dada por:

$$\dot{\epsilon} = \rho b x v \cos \theta \cos \phi \exp \left[- \frac{\Delta G}{kT} \right] \equiv \dot{\epsilon}_0 \exp \left[- \frac{\Delta G}{kT} \right] \quad (2.4.5)$$

onde ρ é a densidade de linhas de deslocação móveis, x é a distância movida após uma tentativa de salto bem sucedida, ν é a frequência de vibração da deslocação, $\cos\theta\cos\phi$ é um fator de orientação da tensão aplicada e a direção de escorregamento, e k é a constante de Boltzmann.

Assim, de (2.4.4) e (2.4.5), mostra-se que:

$$V = \ell b \Delta R = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \tau^*} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right)}{\partial \tau^*} \right)_T \quad (2.4.6)$$

$$V = kT \left(\frac{\partial (\ln \dot{\epsilon} - \ln \dot{\epsilon}_0)}{\partial \tau^*} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau} \right)_T - kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_0}{\partial \tau} \right)_T \quad (2.4.7)$$

desde que τ_μ seja independente de τ , e, portanto:

$$\partial \tau^* = \partial (\tau - \tau_\mu) = \partial \tau. \quad (2.4.8)$$

Por outro lado, usando-se a nomenclatura de Schoeck e Wielke⁽³⁸⁾, define-se como volume de ativação experimental:

$$V_{\text{exp}} = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau} \right)_T \quad (2.4.9)$$

de onde, substituindo-se em (2.4.7), temos:

$$V = V_{\text{exp}} - kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_0}{\partial \tau} \right)_T \quad (2.4.10)$$

Assim, o volume de ativação poderá ser igual ao volume de ativação experimental, se $\dot{\epsilon}_0$ for independente de τ durante a variação de taxa de deformação.

Neste caso então:

$$V = V_{\text{exp}}, \text{ se } \dot{\epsilon}_0 = \text{cte.} \quad (2.4.11)$$

Portanto, podemos escrever que:

$$V = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau} \right)_{T,S} \quad (2.4.12)$$

onde o sub-índice S da derivada parcial significa, portanto, estrutura de -
deslocações constante, já que (2.4.5) mostra que $\dot{\epsilon}_0$ depende de ρ . Evans e
Rawlings, ainda mostraram que V pode ser colocado em função de grandezas ex-
perimentais como a tensão aplicada de tração (σ):

$$V = \left(\frac{kT}{\cos \theta \cdot \cos \phi} \right) \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right)_{T,S} \quad (2.4.13)$$

ou, ainda, que:

$$V \approx \left(\frac{kT}{\cos \theta \cdot \cos \phi} \right) \left(\frac{\Delta \ln \dot{\epsilon}}{\Delta \sigma} \right)_{T,S} \quad (2.4.14)$$

com a condição de que $\Delta \sigma$ seja pequeno.

No caso de um ensaio de tração axial, de um material policris-
talino, cujo fator de Schmidt, $(\cos \theta \cos \phi)$ é 0,5, (2.4.14), pode ser escrita
como:

$$V = 2kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right)_{T,S} \approx 2kT \left(\frac{\Delta \ln \dot{\epsilon}}{\Delta \sigma} \right)_{T,S} \quad (2.4.15)$$

Assim comparando-se (2.4.15) com (2.4.2), e considerando-se que:

$$\left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right)_{T,S} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right)_{T,S} \quad (2.4.16)$$

a relação entre V e m será:

$$V = \frac{2kT}{m\sigma} \quad (2.4.17)$$

É interessante, às vezes, expressar esta relação de maneira adimensional, normalizando-a com um volume fictício b^3 , utilizando-se do ve tor de Burgers associado a linha de deslocação móvel.

$$\frac{V}{b^3} = \frac{2kT}{m\sigma b^3} \quad (2.4.18)$$

Neste trabalho a relação (2.4.18) foi utilizada para a cons trução dos gráficos $(V/b^3) \times \bar{\sigma}$ e $(V/b^3) \times \epsilon_p$ da secção 4.4, à partir dos valores de m medidos experimentalmente.

Como já foi dito antes, a medida experimental de m , apresenta da na literatura em geral, tem mostrado discrepância. Isto é devido:

- a) A critérios distintos de interpretação da relação (2.4.2);
- b) Dificuldades experimentais que até hoje geram discussões para obedecer-se às condições de temperatura e estrutura de deslocação constan tes ^(34,37,38,39);
- c) Critérios de como se medir experimentalmente a variação de σ ^(38,40);
- d) Limitação das máquinas comuns de ensaio mecânico, em que não se mantém a taxa de deformação constante, embora se tenha a velocidade de en saio constante ⁽³⁵⁾.

Em investigações recentes foram empregados sistemas de ensaio que conseguem manter a taxa de deformação constante até a ruptura, à partir de informações à respeito da força e do diâmetro do corpo de prova, ou do raio de curvatura durante a estrição.

Hartley e outros⁽³⁵⁾, mostram, através de ensaios como descritos acima, que a sensibilidade à taxa de deformação depende da deformação e da taxa de deformação (m diminui com o incremento de ϵ e aumenta com o incremento de $\dot{\epsilon}$), além de chamarem a atenção para possível aquecimento adiabático durante a variação de $\dot{\epsilon}$. Estes resultados foram obtidos para o aço 1080.

Um ensaio muito usado para se determinar experimentalmente o valor de m, é a tração com variação brusca de taxa de deformação. Assim, inicia-se o ensaio de tração, com uma dada taxa de deformação $\dot{\epsilon}_1$, e após atingir-se a região de deformação plástica, com tensão de fluxo plástico σ_1 , aplica-se uma brusca variação de taxa de deformação, ($\Delta\dot{\epsilon}$), obtendo-se como resposta um aumento rápido do nível de tensão ($\Delta\sigma$) até um novo valor de tensão de fluxo plástico σ_2 , para a nova taxa de deformação $\dot{\epsilon}_2$. Este incremento na tensão não é instantâneo, mas segue um transiente, que as vezes pode ser simples e outras vezes complexos, ocorrendo efeito de ponto de escoamento. Este transiente está associado ao comportamento elástico do corpo de prova e da máquina de tração, sendo importante o conhecimento da rigidez do sistema de tração, incluindo a máquina em si, as garras e dispositivos de acoplamento.

Em geral, o que se vê na literatura é o uso das relações (2.4.2) para o cálculo de m a partir do teste de variação de taxa de deformação, em que se utiliza a aproximação $m \approx (\Delta \ln \sigma) / (\Delta \ln \dot{\epsilon})$, escrita como:

$$m = \frac{\ln (\sigma_2 / \sigma_1)}{\ln (\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1)} \quad (2.4.19)$$

A relação (2.4.19) é muito simplista, além de não levar em conta os efeitos elásticos do sistema máquina-corpo de prova. Além disto, como já foi dito antes, o transiente associado a σ pode apresentar ponto de escoamento, tornando não única a determinação de σ_2 ^(38,40), dependendo das condições de temperatura e nível de intersticiais.

Povolo ⁽³⁴⁾, destaca como é inadequado quatro métodos usados por outros investigadores em que três deles não considera os incrementos diferenciais das variáveis, e o outro os considera, porém, não leva em conta a contribuição elástica da amostra e da máquina.

Neste trabalho, seguiu-se a linha de raciocínio de Povolo, porém, indo mais além com a inclusão do encruamento do material e da variável tempo, deixando claro qual o ponto específico que se está medindo após o incremento de $\dot{\epsilon}$. Além disto, sempre se teve em mente a fonte de dados para o cálculo de m , que é uma máquina de ensaios comum, de onde se obtém apenas a curva $F \times \Delta L$ (em escala de tempo) e com a garantia única de que v é constante.

Assim, usou-se como definição básica a relação (2.4.2), que é transformada em:

$$m = \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}_p} \right)_T = \left(\frac{\dot{\epsilon}_p}{d\dot{\epsilon}_p} \right) \left(\frac{d\sigma}{\sigma} \right) = \left(\frac{\dot{\epsilon}_p}{d\dot{\epsilon}_p} \right) \left(1 - \frac{\sigma_1}{\sigma} - \frac{\theta}{\sigma} d\epsilon_p \right) \quad (2.4.20)$$

onde $\dot{\epsilon}_p$ é a taxa de deformação plástica real para a velocidade de ensaio v ; $d\dot{\epsilon}_p$ o incremento na taxa de deformação plástica real quando se aumenta a velocidade de ensaio de v_1 para v no ponto $t = t_1$ em análise; $\sigma_1 = F_1/A_1$, a tensão real no ponto 1, sendo F_1 e A_1 , respectivamente, a força e a área da secção transversal do corpo de prova no ponto 1; $\sigma = F/A$ a tensão real no

ponto para $t = t_1 + \delta t$, sendo F e A , respectivamente, a força e a área da secção transversal do corpo de prova no ponto $t = t_1 + \delta t$, $d\epsilon_p$ o incremento na deformação plástica real durante o intervalo de tempo δt após o ponto 1, e finalmente, $\theta = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon_p} \right)_{\epsilon_p, T}$ a tensão de encruamento macroscópico do material durante o intervalo δt . Neste ponto, sugere-se que:

$$\theta = \theta_1 + \theta_t \quad (2.4.22)$$

onde a parcela θ_1 é a contribuição ao encruamento mantendo-se as condições de deformação no ponto 1, e θ_t é a contribuição devido a ativação de novas fontes de deslocamentos, em virtude da variação de $\dot{\epsilon}_p$.

Cada termo da relação (2.4.20) se escreve como:

$$\dot{\epsilon}_p = \frac{\frac{v}{L_p} - \frac{\dot{F}}{L_p} \left(\frac{1}{K} + \frac{L_o}{EA} \right) + \frac{FL_o 2v\dot{F}}{A^2 E^2 L_p} \left(\frac{vF}{A_o E} - 1 \right)}{1 + \frac{FL_o^2 A_o}{A^2 E L_p^2}} \quad (2.4.22)$$

$$\begin{aligned} d\dot{\epsilon}_p = & \frac{v}{L_p} - \frac{v_1}{L_{p1}} - \frac{F}{L_p} \left(\frac{1}{K} + \frac{L_o}{EA_o} \right) + \frac{F_1}{L_{p1}} \left(\frac{1}{K} + \frac{L_o}{EA_1} \right) + \\ & + \frac{F}{A^2 EL_p} \left(\frac{2vF}{E} \left(\frac{vF}{A_o E} - 1 \right) - \frac{A_o L_o}{L_p^2} \frac{dL_p}{dt} \right) - \\ & - \frac{F_1 L_o}{A_1^2 EL_{p1}} \left(\frac{2vF_1}{E} \left(\frac{vF_1}{A_o E} - 1 \right) - \frac{A_o L_o}{L_{p1}^2} \frac{dL_{p1}}{dt} \right) \end{aligned} \quad (2.4.23)$$

$$d\epsilon_p = \frac{v\delta t}{L_{p1}} - \frac{(F - F_1)}{EA_1} + \frac{F_1(\lambda - A_1)}{EA_1^2} \quad (2.4.24)$$

$$\theta_1 = \frac{\frac{F_1 - F_{1-Dt}}{A_{1-Dt}} - \frac{F_{1-Dt}(A_1 - A_{1-Dt})}{A_{1-Dt}^2}}{\frac{v_1 Dt}{L_{p(1-Dt)}} - \frac{(F_1 - F_{1-Dt})}{EA_{1-Dt}} + \frac{F_{1-Dt}(A_1 - A_{1-Dt})}{EA_{1-Dt}^2}} \quad (2.4.25)$$

$$\theta_t = \frac{\alpha G b}{\sqrt{A_1}} \left(\exp(\beta \delta t) - 1 \right)^{1/2} \sqrt{N_0} \exp\left(\frac{\beta t_1}{2}\right) \quad (2.4.26)$$

onde: K, rigidez do sistema máquina-garras-acoplamentos; E, módulo de Young; ν , razão de Poisson; α , fator geométrico; G, módulo de cisalhamento; b, vetor de Burgers; β , recíproco do tempo de incubação para a criação de novas fontes de deslocações; N_0 , número inicial de fontes de deslocações na condição do material livre de tensões; L_{p1} , comprimento plástico instantâneo em $t = t_1$; $\dot{F}$, dF/dt no ponto $t = t_1 + \delta t$; $\dot{F}_1$, dF/dt ponto $t = t_1$; L_0 , comprimento do corpo de prova; F_{1-Dt} , força no tempo $t = t_1 - Dt$; A_{1-Dt} , área da secção transversal do corpo de prova para $t = t_1 - Dt$; $L_{p(1-Dt)}$, comprimento plástico instantâneo em $t = t_1 - Dt$.

A figura 2.4.1 mostra um esquema em que está detalhado o significado dos parâmetros e variáveis definidos nas relações de (2.4.22) à (2.4.26). Estas relações, advêm do estudo detalhado à partir da equação fundamental para a máquina de tração:

$$dx = \frac{dF}{K} + dL_e + dL_p \quad (2.4.27)$$

FIGURA 2.4.1

Esquema de uma curva $F \times \Delta L$ (tempo) em que em pontos sucessivos da deformação se aplica repentina mudança na taxa de deformação. Os parâmetros importantes estão definidos na figura. Neste exemplo, o ponto de análise é em t_1 . O desenho lateral mostra o deslocamento da travessa móvel da máquina de tração. ① é a inclinação elástica.

onde dx é o incremento total na posição da travessa móvel da máquina em relação a um ponto de referência para a distância entre as travessas; dF/K é a componente devido a deformação elástica do sistema máquina-garras-acoplamentos, onde dF é o incremento na força de resistência do material e K é a rigidez do sistema máquina-garras-acoplamentos; dL_e , a componente devido somente a deformação elástica do corpo de prova; e dL_p a componente devido somente a deformação plástica do corpo de prova. Assim, dividindo-se (2.4.27) por dt , o incremento de tempo em que ocorreu dx , temos que:

$$v = \frac{\dot{F}}{K} + \frac{dL_e}{dt} + \frac{dL_p}{dt} \quad (2.4.28)$$

ou ainda que:

$$v = \frac{\dot{F}}{K} + \frac{dL_e}{dt} + \frac{1}{L_p} \frac{dL_p}{dt} \quad L_p = \frac{\dot{F}}{K} + \frac{dL_e}{dt} + \dot{\epsilon}_p L_p \quad (2.4.29)$$

e finalmente:

$$\dot{\epsilon}_p = \frac{1}{L_p} \left(v - \frac{\dot{F}}{K} - \frac{dL_e}{dt} \right) \quad (2.4.30)$$

Foi considerado ainda como definição básica que o comprimento elástico instantâneo, L_e , é dado por:

$$L_e = L_o \left(1 + \frac{F}{AE} \right) \quad (2.4.31)$$

Supõe-se agora a realização de um ensaio com o descrito na figura 2.4.1, em que a partir do estado livre de tensão do corpo de prova, inicia-se o seu tracionamento. Se até um tempo t_1 , qualquer, houve i intervalos,

de tempo Δt_n (intervalo de tempo associado somente a deformação plástica) em que a velocidade de ensaio em cada intervalo foi v_n , então teremos que para o ponto t_1 e para o ponto $t_1 + \delta t$, as seguintes definições são válidas:

$$L_{e1} = L_0 \left(1 + \frac{F_1}{A_1 E} \right) \quad (2.4.32)$$

$$L_e = L_0 \left(1 + \frac{F}{AE} \right) \quad (2.4.33)$$

onde L_{e1} é o comprimento elástico instantâneo em $t = t_1$, e L_e em $t = t_1 + \delta t$,

$$L_{p1} = L_0 + \sum_{n=1}^{n=1} v_n \Delta t_n \quad (2.4.34)$$

$$L_p = L_{p1} \left(1 + \frac{v \delta t}{L_{p1}} - \frac{(F - F_1)}{EA_1} + \frac{F_1 (A - A_1)}{EA_1^2} \right) \quad (2.4.35)$$

$$A_1 = A_0 \left(1 + \frac{F_1}{A_0 E} \left(\frac{v^2 F_1}{A_0 E} - 2v \right) + \frac{(L_0 - L_{p1})}{L_{p1}} \right) \quad (2.4.36)$$

$$A = A_0 \left(1 + \frac{F}{A_0 E} \left(\frac{v^2 F}{A_0 E} - 2v \right) + \frac{(L_0 - L_p)}{L_p} \right) \quad (2.4.37)$$

$$L_{p(1-Dt)} = L_{p1} - v_1 Dt, \text{ para } Dt \text{ pequeno,} \quad (2.4.38)$$

$$A_{1-Dt} = A_0 \left(1 + \frac{F_{1-Dt}}{A_0 E} \left(\frac{v^2 F_{1-Dt}}{A_0 E} - 2v \right) + \frac{(L_0 - L_{p(1-Dt)})}{L_{p(1-Dt)}} \right) \quad (2.4.39)$$

$$F_{1-Dt} = F_1 - \dot{F}_1 Dt \quad (2.4.40)$$

$$t_1 = \sum_{n=1}^{n=1} \Delta t_n \quad (2.4.41)$$

onde, nas relações de (2.4.32) à (2.4.41), os sub-índices i e $i-Dt$, se referem àqueles parâmetros medidos ou calculados nos pontos t_1 e t_1-Dt , respectivamente, assim como os parâmetros sem sub-índice são aqueles calculados ou medidos no ponto $t_1 + \delta t$. Ainda, está implícito nas relações acima a seguinte aproximação:

$$L_o = L_{eo} = L_{po} \quad (2.4.42)$$

onde L_{eo} e L_{po} são os comprimentos iniciais elástico e plástico, respectivamente.

As derivadas temporais que aparecem nas relações anteriores, são dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{dL_p}{dt} = L_{pi} & \left(\frac{v-v_1}{L_{pi}} - \frac{(\dot{F} - \dot{F}_1)}{EA_1} + \frac{(F - F_1)}{EA_1^2} \frac{dA_1}{dt} + \frac{\dot{F}_1 (A - A_1)}{EA_1^2} + \right. \\ & \left. + \frac{F_1}{EA_1^2} \frac{dA}{dt} + \frac{F_1}{EA_1^2} \left(1 - 2 \frac{A}{A_1} \right) \frac{dA_1}{dt} \right) - \\ & - \frac{v\delta t}{L_{pi}} \frac{dL_{pi}}{dt} + \frac{dL_{pi}}{dt} \left(1 + \frac{v\delta t}{L_{pi}} - \frac{(F - F_1)}{EA_1} + \frac{F_1 (A - A_1)}{EA_1^2} \right) \end{aligned} \quad (2.4.43)$$

$$\frac{dL_{pi}}{dt} = v_1 \frac{\overline{CD}}{\overline{AB}} \quad ; \text{ ver figura 2.4.1, } \dot{L}_{pi} \leq v_1 \quad (2.4.44)$$

$$\frac{dA}{dt} = A_o \left(\frac{2v\dot{F}}{A_o E} \left(\frac{vF}{A_o E} - 1 \right) - \frac{L_o}{L_p^2} \frac{dL_p}{dt} \right) \quad (2.4.45)$$

$$\frac{dA_1}{dt} = A_0 \left(\frac{2v\dot{F}_1}{A_0 E} \left(\frac{vF_1}{A_0 E} - 1 \right) - \frac{L_0}{L_{p1}^2} \frac{dL_{p1}}{dt} \right) \quad (2.4.46)$$

Cabe ainda, comentar, que θ_t foi calculado, usando-se o seguinte raciocínio: a taxa de aumento do número de novas fontes de deslocações criadas durante o incremento de $\dot{\epsilon}$, é dada por:

$$\frac{dN}{dt} = \beta N \quad (2.4.47)$$

ou seja:

$$\frac{dN}{N} = \beta dt \quad (2.4.48)$$

$$\int_{N_1}^N \frac{dN}{N} = \int_{t_1}^{(t_1 + \delta t)} \beta dt \quad (2.4.49)$$

$$\ln \frac{N}{N_1} = \beta \delta t \quad (2.4.50)$$

$$N = N_1 \exp(\beta \delta t) \quad (2.4.51)$$

A variação de tensão interna de resistência, devido ao aumento do número de novas fontes de deslocações, é dada por:

$$\Delta\tau = \theta t = \frac{\alpha G b}{\sqrt{A_1}} \sqrt{N - N_1} \quad (2.4.52)$$

Para que este raciocínio fique consistente com o tipo de ensaio da figura 2.4.1, temos que usar:

$$N_1 = N_0 \exp(\beta t_1) \quad (2.4.53)$$

Assim:

$$(N - N_1)^{1/2} = \left(N_1 \exp(\beta \delta t) - N_1 \right)^{1/2} = \sqrt{N_1} \left(\exp(\beta \delta t) - 1 \right)^{1/2} \quad (2.4.54)$$

$$(N - N_1)^{1/2} = \sqrt{N_0} \left(\exp(\beta \delta t) - 1 \right)^{1/2} \exp(\beta t_1/2) \quad (2.4.55)$$

e, finalmente, substituindo-se (2.4.55) em (2.4.52), obtém-se a relação (2.4.26) para θ_t .

Neste trabalho, objetivou-se estudar o comportamento de m e V como função da tensão real de fluxo plástico e da deformação plástica real ao longo de uma curva $F \times \Delta L$. Para isto, então, programou-se um ensaio em que a taxa de deformação era variada ciclicamente entre dois valores, obtendo-se uma curva $F \times \Delta L$ como a mostrada na figura 4.4.1. Neste caso, então, foi levado em consideração o fenômeno de relaxação que ocorre ao se abaixar bruscamente a taxa de deformação.

A figura 2.4.2 mostra esquematicamente uma curva $F \times \Delta L$ para velocidade variada, onde se vê os parâmetros definidos para este ensaio específico. Supondo-se que o ponto a ser estudado é o do tempo $t = t_1$, então, devem ser considerados os intervalos de tempo de deformação plástica, Δt_n , onde $n=1,2,\dots,(2i-1)$, que agora alternadamente serão medidos pela inclinação elástica para $v_1=v_1$ e $v_2=v$. Além disso, os intervalos Δt_{rk} , onde $k>2,\dots,i$, são usados para descrever a relaxação de tensão em todos os pontos antes de i , em que se executou a variação brusca de velocidade de v_2 para v_1 . Nestes pontos a força é relaxada de F_{1k} para F_{2k} no intervalo de tempo Δt_{rk} . Usou-se, então, como hipótese básica que a deformação plástica durante Δt_{rk} é igual ao valor da relaxação elástica nesse tempo. Assim, o comprimento plástico no ponto i , L_{pi} , incluindo os intervalos de relaxação fica escrito como:

$$L_{p1} = L_o + \sum_{n=1}^{n=1} v_n \Delta t_n + \sum_{\substack{k=1 \\ i>2}}^{k=1} \left(v_1 \Delta t_{rk} - \frac{(F_{2k} - F_{1k})}{K} \right) \quad (2.4.56)$$

onde $v_n = v_1, v_2, v_1, v_2, \dots, v_1$, respectivamente, conforme $n = 1, 2, 3, 4, \dots, i$. Então, a relação (2.4.56) substitui a relação (2.4.34). No Apêndice A é mostrada a listagem do programa construído para o computador HP-2100 em linguagem FORTRAN IV, com o qual foram calculados os valores de m como função de ϵ_p e $\bar{\sigma}$. Os valores das constantes, tais como $E, K, G, \alpha, \beta, N_o, b$ e v utilizados nos cálculos estão mostrados no Apêndice A.

Vários pesquisadores têm estudado m e V para o Nb e outros metais cúbico de corpo centrado do grupo VB, tanto para o metal "puro" como para ligas metal-intersticial (Nb-H, Nb-N, V-H, Ta-H, etc.).

Ravi e Gibala⁽³⁰⁾, Chen e Arsenault⁽³²⁾, Bowen e Taylor⁽⁴⁰⁾, usaram como definição para a sensibilidade a taxa de deformação (STD) = $\Delta\tau/\Delta\ln\dot{\gamma}$, onde τ é a tensão de cisalhamento e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação de cisalhamento. Deve-se destacar aqui que (STD) = $m \cdot \tau$ para m definido como (2.4.2). Além disto estes autores apresentam gráficos $V \times \tau^*$ ou $(V/b^3) \times \tau^*$, que não são equivalentes aos gráficos $(V/b^3) \times \bar{\sigma}$ apresentados na secção 4.4. As curvas $V \times \tau^*$ na verdade são gráficos $V \times T$, pois, para se variar τ^* usa-se variar a temperatura de ensaio. Assim, logo após o ponto de escoamento executa-se a variação de taxa de deformação, e para aumentar-se o valor de τ^* , abaixa-se a temperatura. O resultado deste tipo de ensaio é o decréscimo no valor de V com o aumento de τ^* , ou seja, com o abaixamento de T . Isto tem grande significado físico, pois sugere que um curto comprimento das linhas de deslocação toma parte no processo de deformação à baixas temperaturas⁽⁴⁰⁾. O valor de V aumenta bruscamente próximo a temperatura ambiente, onde a tensão efetiva tende a zero.

FIGURA 2.4.2

Esquema de um ensaio de tração com velocidade variada. O ponto de análise é t_i e é mostrado o tempo de relaxação Δt_{rk} .

Ravi e Gibala apresentam valores para $(STD) \approx 0,20 \text{ kg}^*/\text{mm}^2$ na faixa de temperatura 225 à 300 K e $(V/b^3) \approx 5$ para $5 \leq \tau^* \leq 20 \text{ kg}^*/\text{mm}^2$ e $(V/b^3) \approx 5$ à 140 para $5 \geq \tau^* \gtrsim 0 \text{ kg}^*/\text{mm}^2$, além de destacar que a variação do teor de hidrogênio não afeta $(V/b^3) \times \tau^*$, pelo menos até 7 ppm-p de hidrogênio aproximadamente.

Chen e Arsenault apresentam $V = 1,5 \times 10^{-19}$ à $4,5 \times 10^{-19} \text{ mm}^3$ $(V/b^3) \approx 6$ a 19), para $50 \geq \tau^* \geq 10 \text{ kg}^*/\text{mm}^2$ com 4 ppm-p de hidrogênio aproximadamente, e mostra um decréscimo sensível no valor de V para o nióbio desgaseificado.

Hoge e Mukherjee⁽⁴¹⁾ mostram para o tântalo policristalino que $(V/b^3) = 10$ à 30 para $40 \geq \sigma^* \geq 5 \text{ kg}^*/\text{mm}^2$ e $(V/b^3) = 30$ à 600, para $5 \geq \sigma^* \gtrsim 0 \text{ kg}^*/\text{mm}^2$. Ainda mostram um gráfico $(V/b^3) \times \epsilon$ para as temperaturas de 105 e 170 K, em que neste caso os pesquisadores executaram um ensaio ciclico entre dois valores de ϵ para uma dada temperatura, e, portanto, mediram V ao longo do ensaio. Cabe destacar que neste caso (V/b^3) não mostrou dependência com a deformação, reforçando a idéia de que o processo de Peierls é operativo no mecanismo de deformação, mais do que um processo de intersecção de deslocações, pois senão V deveria decrescer com o aumento de ϵ , dado que o comprimento efetivo das deslocações deveria diminuir com a deformação.

Bowen e Taylor, mostram para a liga Nb-N, à semelhança dos outros autores, que (V/b^3) diminui com o aumento de τ^* e não mostra dependência com o teor de hidrogênio, a não ser entre 20 e 30 kg^*/mm^2 onde ocorre um máximo para o nióbio com pouco nitrogênio (0,3 à 50 ppm-at.) que praticamente desaparece com 300 ppm-at.

3- EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1- Preparação das Amostras

3.1.1- Origem e Obtenção do Nióbio Usado

O mineral pirocloro é teoricamente representado por $A_2B_2O_6$ (O,OH,F), onde A significa Ca, Na e B o Nb. Ainda em A pode ocorrer K, Mg, Fe, Pb, Sb, Ce, La, Di, Er, Y, Th, Zr e U e em B poderá aparecer Ta, Ti, Sn, Fe e W. Na verdade somente quando o teor de nióbio é predominante sobre o do Ta é que esse minério recebe o nome de pirocloro.

A extração do minério é feita a céu aberto e beneficiado numa secção de flutuação. Nesta secção é obtido o concentrado de pirocloro cuja concentração sobe de 3% para 60% de Nb_2O_5 . O pirocloro beneficiado já é um produto intermediário que após tratamento químico torna-se comerciável.

A partir do concentrado de pirocloro obter-se-á, então, o nióbio metálico ou a liga ferro-nióbio, ambos através de processo aluminotérmico⁽⁴²⁾. O nióbio metálico policristalino de alta pureza é, então, obtido por lingotamento contínuo com fusão por feixe eletrônico em vácuo da ordem de 10^{-3} Pa⁽⁴³⁾. Nesta operação são destilados todos os componentes mais voláteis que o Nb.

Todo o metal base utilizado para a confecção dos corpos de prova, deste trabalho, foi gentilmente doado pelo Dr. Daltro Garcia Pinatti, da Fundação de Tecnologia Industrial, Lorena (SP). A composição química típica desse material é apresentada na tabela 3.1.1⁽⁴⁴⁾

Os lingotes recebidos apresentaram uma macroestrutura com grãos colunares longitudinais tendo uma secção média cujo diâmetro é da ordem de 15 mm. A figura 3.1.1, mostra em (a) uma macrografia da secção transversal do lingote e em (b) uma macrografia da secção longitudinal do mesmo

lingote destacando-se o crescimento axial dos grãos orientado pelo resfriamento específico utilizado no lingotamento contínuo.

3.1.2- Forno de Tratamento Térmico

O tratamento térmico intermediário, isto é, a primeira recristalização, foi feito com a barra de nióbio inteira num forno de indução à vácuo G.C.A./Vacuum Industries, modelo 2426-1. Este forno primeiramente é utilizado para a fundição de aços e ligas especiais que necessitam de vácuo para o controle de intersticiais ou controle da concentração de elementos de liga. Com pequenas modificações foi adaptada uma bobina com 38 espiras e diâmetro interno de 100 mm, construída com tubo de cobre de 10 mm de diâmetro externo. Esta bobina é refrigerada à água e ajustada horizontalmente. Dois suportes de nióbio foram montados com isolantes nas próprias espiras, servindo de mesa para a peça a ser tratada. A figura 3.1.2 mostra em (a) uma vista geral do equipamento e em (b) um detalhe da câmara de trabalho com a bobina assentada. Este sistema trabalha com um dispositivo automático de alto

TABELA 3.1.1	
COMPOSIÇÃO QUÍMICA TÍPICA DOS LINGOTES DE NÍOBIO RECEBIDOS ⁽⁴⁴⁾	
ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppm-p)
⁺ Ag	< 3
Mo	35
Fe	10
⁺ Co	40
Ni	< 10
⁺ Mg	3
⁺ Al	40
Si	35
Ti	< 5
Ta	400
⁺ Sn	< 3
⁺ Pb	5
⁺ B	< 5
Nb	restante
W	< 50

H ₂	8
N ₂	24
O ₂	105
C	80
S	4

(+) significa valor estimado para aquele elemento.

FIGURA 3.1.1

Macroestrutura bruta de fusão do lingote de Nb. (a) secção transversal (b) secção longitudinal. Ataque com solução de ácido lático, nítrico e fluorídrico (3:1:1). 1 X.

(a)

(b)

vácuo e utiliza uma fonte de rádio frequência de 3 KHz, até 400 V e até 60 KW.

A segunda recristalização, ou seja, o tratamento térmico do corpo de prova já usinado, foi efetuado num outro forno de indução à vácuo adequado para peças de dimensões de até 50 mm de comprimento por 20 mm de diâmetro. Basicamente o sistema consiste de uma câmara cilíndrica de aço com 280 mm de diâmetro interno e 300 mm de altura. Na parede cilíndrica existem os dois terminais, com vedação para vácuo, para o acoplamento da bobina indutora e conexão com a fonte de rádio frequência. No interior da câmara, após montada a bobina adequada, e acomodada a peça a ser tratada, instala-se uma caixa, construída em folha de nióbio, a qual envolve a bobina e serve como refletor de calor.

A posição de trabalho da câmara é vertical de tal modo que na extremidade inferior existe a flange de acoplamento com o sistema de vácuo e na extremidade superior a flange móvel por onde se prepara o tratamento. Nessa parte superior, existe um visor de vidro que permite a leitura da temperatura diretamente na superfície do corpo de prova através da abertura da caixa refletora e por entre as espiras da bobina de indução. O corpo de prova é assentado sobre uma fina folha de nióbio suportada por uma barca de alumina que é introduzida dentro da bobina sobre as espiras. Esta câmara foi construída no próprio departamento para este fim específico.

A leitura da temperatura é feita através de um pirômetro óptico Pirolux-I, com faixa de leitura de 700°C até 2000°C. A câmara de tratamento é montada sobre um sistema de alto vácuo Bendix com bomba difusora à óleo de 110 mm de abertura. A fonte de rádio frequência utilizada neste sistema foi Politron, modelo IN-10 de 450 KHz e 20 KW. A figura 3.1.3 em (a) mostra uma vista geral do equipamento e em (b) um detalhe da câmara de trabalho.

O procedimento para o tratamento térmico, tanto na primeira como na segunda recristalização foi o abaixo descrito:

- a) A peça é lavada com tricloroetileno seguido de acetona.
- b) Acomoda-se a peça no suporte.
- c) Fecha-se a câmara e espera-se até que o vácuo atinja valores da ordem de 10^{-3} Pa.
- d) Executa-se o tratamento propriamente dito.
- e) Espera-se o completo resfriamento até a temperatura ambiente antes de que o sistema seja aberto para a retirada da amostra, pois o nióbio é altamente reativo com o O_2 e N_2 do ar, acima de $230^{\circ}C$ ^(45,46).

3.1.3- Corpo de Prova e Tratamento Termo-Mecânico

Os corpos de prova para o ensaio de tração foram num total de 55, todos tratados termo-mecanicamente. Uma parte do lote foi dopado com diferentes teores de hidrogênio.

As etapas de preparação pelas quais passou o corpo de prova inclusive sua fabricação, estão mostradas na figura 3.1.4. As etapas (a), (b), (c), (d), (e) e (f) compõem a fabricação de um corpo de prova a partir de um lingote bruto de fusão. As etapas (g), (h) e (i) preparam o corpo de prova para o ensaio de tração (j), e finalmente (k) e (l) informam à respeito do teor de hidrogênio, microestrutura e características da fratura.

A primeira recristalização foi usada para quebrar a macroestrutura bruta de fusão do lingote recebido e se obter uma estrutura refinada de

FIGURA 3.1.2

Sistema de forno de indução à vácuo GCA/Vacuum Industries no qual foi realizada a primeira recristalização. (a) vista geral do equipamento. (b) detalhe da câmara de tratamento mostrando a bobina indutora horizontal.

FIGURA 3.1.3

Sistema de tratamento térmico à vácuo Politron-Bendix no qual foi realizada a segunda recristalização já no corpo de prova usinado. (a) vista geral do equipamento. (b) detalhe da câmara de tratamento mostrando a bobina de indução e a caixa de nióbio refletora (sem a tampa).

(a)

(b)

(a)

(b)

FIGURA 3.1.4

Etapas de preparação de um corpo de prova. (a), (b), (c), (d), (e) e (f) é a fabricação, através de tratamento termo-mecânico. (g), (h) e (i) preparação para o ensaio de tração. (j), (k) e (l) obtenção de dados. Ainda, (b) é a primeira deformação; (c) primeira recristalização; (d) segunda deformação e (g) segunda recristalização.

grãos da ordem de 2,0 mm de diâmetro. A segunda recristalização efetuada já no corpo de prova usinado, forneceu a microestrutura final desejada. Cada uma destas etapas foram precedidas pela laminação à frio do material executada num laminador FENN, modelo 051. A laminação (b) reduz de 50% a área da secção transversal, transformando o lingote cilíndrico numa barra de secção retangular, deformando a estrutura bruta de fusão e dando condições para a primeira recristalização (c). A relaminação à frio (d) leva a barra obtida a uma placa cujas dimensões finais são adequadas para a confecção dos corpos de prova. A laminação foi feita com passos da ordem de 0,1 mm cada, tendo-se o cuidado de alternadamente trocar a extremidade da peça que primeiro toca os cilindros. Isto em princípio causa uma maior uniformidade de deformação ao longo da peça.

Embora o nióbio apresente uma alta capacidade de redução em área sem a necessidade de tratamento térmico intermediário, 95%⁽⁴⁷⁾, usou-se neste trabalho duas laminações com recristalização intermediária porque a laminação direta até as dimensões finais, partindo-se do lingote com estrutura bruta de fusão resultaria num material com acentuada heterogeneidade de deformação. Além disso, como foi necessário mais de um lingote para a fabricação de todos os corpos de prova necessários, as etapas (b) e (c) padronizaram o material. A figura 3.1.5 mostra a microestrutura da secção transversal da barra após a etapa (c).

A decapagem com $\text{HF} + \text{HNO}_3$, 1:1, da etapa (h) proporcionou a limpeza da superfície de possível oxidação ocorrida durante todo o processamento anterior. Na dopagem com hidrogênio é de suma importância a condição da superfície a ser dopada.

Após efetuado o ensaio de tração foram dissecados um pedaço de aproximadamente 1 grama, na região do comprimento útil do corpo de prova, para a medida do teor de hidrogênio introduzido e uma cabeça do corpo de prova

para o exame metalográfico. A região da fratura foi separada para o exame metalográfico. A figura 3.2.3 mostra esses cortes.

As dimensões do corpo de prova adotadas neste trabalho estão descritas na figura 3.1.6.

3.2- Dopagem Controlada com Hidrogênio

3.2.1- Equipamento de Dopagem

Para a dopagem do nióbio, com hidrogênio, foi usada a técnica de equilíbrio da amostra em atmosfera de hidrogênio a alta temperatura. Foi projetado e construído um equipamento de dopagem cujas partes principais estão esquematizadas na figura 3.2.1. A figura 3.2.2 mostra em (a) uma vista geral de todo o sistema e em (b) um detalhe do aquecimento da câmara da amostra.

A câmara da amostra é envolvida por um segundo tubo de vidro com 450 mm de comprimento, 40 mm de diâmetro interno e 1,5 mm de parede, formando o vaso externo (2). O vaso externo é preso ao corpo (17) por meio de anel de vedação de borracha.

O gás (16), hidrogênio AP-White Martins, entra pela câmara da amostra no sentido descendente, passa primeiramente pelo titâneo para depois fluir pelo vaso externo no sentido ascendente e sair do sistema ou através da bomba de vácuo (7) ou pelo borbulhador (14). Para controlar a pressão e vazão do gás existem as válvulas (10), (8), (9), (13). As válvulas (8) e (9) são usadas quando a dopagem é com pressão menor do que 1 atmosfera e a válvula (13) para com mais do que 1 atmosfera. A válvula (10)

FIGURA 3.1.5

Macroestrutura da barra laminada na primeira deformação. Sec
ção transversal. (a) barra deformada com 50% de redução em área. (b) par
cialmente recristalizada a 1300°C por 2 horas. (c) recristalização a 1300°C
por 3 horas. Ataque: 3:1:1, ácido lático, nítrico e fluorídrico. 1 X.

FIGURA 3.1.6

Dimensões do corpo de prova, de acordo com a norma ABNT-MB-4,
(1953) para corpo de prova proporcional. Unidades em mm.

FIGURA 3.2.1

Parte principal do equipamento de dopagem com hidrogênio.

- 1- Câmara da amostra
 - 2- Vaso externo
 - 3- Amostra
 - 4- "Getter" de titânio
 - 5- Bobina de indução para o titânio
 - 6- Bobina de indução para a amostra
 - 7- Bomba mecânica de vácuo
 - 8- Válvula de duas posições para o vácuo
 - 9- Válvula de agulha para o vácuo
 - 10- Válvula de agulha para a vazão do gás
 - 11- Reservatório do gás (H_2)
 - 12- Medidor de pressão tipo termopar ou McLeod
 - 13- Válvula de agulha para saída do gás
 - 14- Borbulhador
 - 15- Flange principal de latão
 - 16- Percurso do gás dentro da câmara
 - 17- Corpo
 - 18- Válvula de duas posições
 - 19- Manômetro em U de mercúrio
-
- A- Acoplamento para os medidores de pressão
 - B- Acoplamento para o vácuo e saída do gás
 - C- Entrada do gás
 - D- Saída do gás

FIGURA 3.2.2

Sistema de dopagem com hidrogênio pelo método de equilíbrio com a fase gasosa a alta temperatura. (a) vista geral do equipamento. (b) detalhe da bobina de aquecimento da amostra e "getter" de titânio.

(a)

(b)

está sempre ajustada de tal maneira a propiciar o fluxo de gás adequado e a manter uma pressão sempre superior a 1 atmosfera na tubulação, desde o reservatório de gás (11) até o sistema, para que se tenha um vazamento de dentro para fora, se este ocorrer, evitando-se assim a contaminação do gás.

A válvula (8) é de duas posições para a lavagem do sistema. A válvula (9) é de agulha e ajusta à pressão desejada durante a dopagem.

A medição da pressão do gás (12) é feita através de um tubo em U, aberto, com mercúrio, para a faixa de 101323,2 Pa (760 Torr) até 666,6 Pa (5 Torr) e por um medidor McLeod de mercúrio para a faixa de 666,6 à 6,6 Pa (5×10^{-2} Torr), que é o limite da bomba mecânica usada no sistema.

O procedimento de dopagem empregado foi o descrito abaixo:

a) A amostra a ser dopada deve ser decapada para limpar a superfície. Esta limpeza é feita por ataque com uma mistura ácida diluída de $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, (1:1). Após o ataque, que dura entre 1 e 2 minutos, dependendo do estado da superfície, a amostra é lavada em água destilada seguida de lavagem em acetona ou álcool.

b) O corpo de prova é introduzido na câmara da amostra. Esta é retirada desconectando-se a flange principal e puxando-a para cima. O sistema é fechado e se ajusta a altura do dopador em relação a bobina de indução.

c) Com as válvulas (13) e (10) fechadas é feito vácuo através da (8) totalmente aberta. O sistema é bombeado até um vácuo da ordem de 1 Pa. Fecha-se (8) e abre-se (10) até a pressão de 10^5 Pa e em seguida fecha-se (10) e abre-se (8). Este último ciclo de válvulas é repetido por 5 vezes garantindo-se assim uma boa limpeza da câmara em termos de gases diferentes do H_2 .

d) É feito novamente vácuo de 1 Pa e ligado a fonte de indução

para aquecimento. A amostra é mantida durante aproximadamente 5 minutos a uma temperatura de 1000°C . Com isto também é promovida uma limpeza superficial.

e) As válvulas (10), (8) e (9) são então ajustadas até que se obtenham a pressão e o fluxo de gás desejados e, então, a temperatura de dopagem é ajustada.

f) O tempo de dopagem programado é esperado e ao final deste são fechadas simultaneamente (10), (8) e (9), conservando-se a pressão estabelecida durante a dopagem. Em seguida é desligada a fonte aquecedora e espera-se o total reasfriamento da amostra antes desta ser retirada da câmara.

3.2.2- Equipamento de Análise do Teor de Hidrogênio

Imediatamente após o ensaio mecânico a amostra foi cortada de tal modo que grande parte do seu comprimento útil fosse utilizada na medida do teor de hidrogênio. A figura 3.2.3 mostra o esquema de corte.

O corte foi executado com serra manual decapada (para retirar a tinta protetora do aço) e resfriado com álcool. A secção para análise foi lavada com tricloroetileno seguido de acetona. Em seguida foi secada.

A medida do teor de hidrogênio foi feita utilizando-se o analisador de hidrogênio LECO, modelo RH-2. Este sistema é composto de um determinador, modelo 778-500, e de um forno modelo 764-100 de indução. A figura 3.2.4 mostra o sistema completo, inclusive os reservatórios de gases.

A figura 3.2.5 mostra o esquema básico do circuito de gases do sistema RH-2⁽⁴⁸⁾. A amostra a ser analisada é colocada num cadinho de

FIGURA 3.2.3 : esquema de corte do corpo de prova fratura
do. Corte A : metalografia, corte B : fratografia,
pedaço AB : análise de hidrogênio.

grafite (3) e aquecida por indução em torno de 1300°C (a temperatura é con
tinuamente ajustável). Os gases que se desprendem da amostra são transporta
dos através do circuito pelo fluxo contínuo de nitrogênio, o gás transporta
dor. Esses gases saem do forno e antes de entrarem no determinador são fil
trados (8) antes de atingirem a célula termo-condutora (11).

A célula termo-condutora pode detectar a diferença de conduti
vidade térmica de gases. Dois termistores (E) idênticos usados em dois bra
ços de uma ponte de Wheatstone (F) compõem a célula. O termistor que é

mantido num ambiente com gás, pressão, fluxo e temperatura constantes, é o de referência. O termistor que é mantido no ambiente de pressão, fluxo e temperatura constantes, mas com possibilidade da variação do gás, é o termistor de medida. Ambos os termistores estão montados num bloco metálico localizado numa estufa com temperatura constante.

A ponte de Wheatstone estará balanceada enquanto os dois termistores estiverem essencialmente em ambientes idênticos. O valor da corrente de ponte é tal que promove um auto aquecimento dos termistores. Sempre a temperatura dos termistores é maior do que a temperatura da estufa. A estufa é mantida com $45^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Qualquer distúrbio do ambiente, isto é, qualquer variação do gás, resultará numa variação da dissipação do termistor e consequentemente numa variação da saída da ponte. O sinal da ponte é amplificado, integrado e compensado em relação ao peso da amostra, tendo-se, assim, finalmente a concentração de hidrogênio medida em partes por milhão em peso. A figura 3.2.6 mostra uma curva típica do sinal da célula durante a operação com uma amostra de nióbio. Ela descreve a cinética de degaseificação da amostra. A área sob o gráfico está relacionada com a quantidade de hidrogênio total liberada pela amostra.

A tabela 3.2.1 apresenta os valores para a condutividade térmica de alguns gases, incluindo o N_2 e H_2 ⁽⁴⁸⁾.

3.2.3- Controle da Dopagem e Curvas de Solubilidade

Os parâmetros importantes para o controle da dopagem são: o tempo de dopagem, a temperatura de dopagem e a pressão do gás. Para um certo teor de hidrogênio desejado, os valores desses parâmetros são facilmente

FIGURA 3.2.4

Sistema LECO, RH-2 de análise de hidrogênio em metal. Vê-se o forno de indução (a), o determinador (b) e os reservatórios de gases (c).

FIGURA 3.2.5

Esquema básico do circuito de gases dos sistema RH-2, para a medida do teor de hidrogênio. Nesta figura mostra-se o circuito apenas na condição de medida

- 1- Reservatório de N_2 (gás transportador)
- 2- Dosímetro de gás
- 3- Cadinho de grafite e amostra
- 4- Forno de indução
- 5- Válvulas solenóides
- 6- Válvulas de agulha
- 7- Fluxímetro de gás
- 8- Filtros
- 9- Medidor de vácuo
- 10- Bomba de vácuo
- 11- Célula termo-condutora
- A- Alimentação da ponte (+)
- B- Alimentação da ponte (-)
- C- Pré-amplificador
- D- Segue para o circuito eletrônico
- E- Termistores
- F- Ponte de Wheatstone

FIGURA 3.2.6 : Curva de desgasificação do nióbio no sistema RH-2.

TABELA 3.2.1

Valor da termocondutividade de alguns gases importantes

GÁS	SÍMBOLO	PESO MOLECULAR	TERMOCONDUTIVIDADE ((cal/cm s °C)X10 ⁻⁵)
vapor d'água	H ₂ O	18	150
hidrogênio	H ₂	2	39
oxigênio	O ₂	32	5,7
nitrogênio	N ₂	28	5,6
ar (seco)	ar	29	5,4

determinados segundo a previsão das curvas p-T-c, (pressão-temperatura-concentração)⁽⁴⁹⁾. Estas curvas são baseadas em informações termoquímicas e a relação (3.2.1), abaixo, foi utilizada para as previsões de dopagem.

$$\ln C_H (\% \text{ atômica}) = \ln \sqrt{p_{H_2} (\text{Torr})} - 6,56 + \frac{4766,4}{T(K)} \quad (3.2.1)$$

sob condição de que $T > 150^\circ\text{C}$ e $C < 5\%$ atômico. A figura 3.2.7 mostra o gráfico usado para o controle da dopagem e construído usando-se (3.2.1). Num sistema $C_H \times T$, as curvas estão parametrizadas por p. Cabe aqui destacar que pelo fato do nióbio ser um receptor exotérmico para o H_2 a solubilidade deste diminui com o aumento da temperatura⁽²⁴⁾.

O tempo de dopagem foi estimado usando-se expressões que levam em conta a geometria da peça e supõem que somente a difusão do gás dentro do material é que controla o processo de dopagem. Pelo fato de que no caso do nióbio é de extrema dificuldade o controle do estado da superfície e esta tem papel relevante na cinética de dopagem⁽⁵⁰⁾, sempre foi usado um tempo bastante maior de dopagem, para se garantir o equilíbrio com a atmosfera de H_2 . A tabela 3.2.2 mostra as expressões para o cálculo do tempo de dopagem adequadas para cada geometria, incluindo-se a forma cilíndrica. Para o corpo de prova usado, cuja seção de teste mede 23 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro, foi usada a expressão simplificada para cilindro infinito. A tabela 3.2.3 mostra os valores para as expressões da tabela 3.2.2 variando o argumento de zero até 0,50 em intervalos de 0,05. As expressões $C(Dt/r^2)$ e $S(Dt/a^2, b^2, \text{ ou } c^2)$, para $Dt/L^2 > 0,20$, são dadas por:

$$\log_{10} C\left(\frac{Dt}{r^2}\right) = 0,204654 - 2,51161 \left(\frac{Dt}{L^2}\right) \quad (3.2.2)$$

e

$$\log_{10} S\left(\frac{Dt}{a^2, b^2, \text{ ou } c^2}\right) = 0,10491 - 4,28631 \left(\frac{Dt}{L^2}\right) \quad (3.2.3)$$

FIGURA 3.2.7

Curvas p-T-c (pressão-temperatura-concentração) para o controle da dopagem.

TABELA 3.2.2

CONCENTRAÇÃO NO CENTRO DE CERTAS FORMAS GEOMÉTRICAS DURANTE A DIFUSÃO *	
FORMA GEOMÉTRICA	$\frac{C_s - C_c}{C_s - C_o}$
CILINDRO INFINITO	$C(Dt/r^2)$
CILINDRO FINITO	$C(Dt/r^2) \times S(Dt/a^2)$
PLACA INFINITA	$S(Dt/a^2)$
TIRA RETANGULAR INFINITA	$S(Dt/a^2) \times S(Dt/b^2)$
PARALELEPÍPEDO	$S(Dt/a^2) \times S(Dt/b^2) \times S(Dt/c^2)$

* C_c : concentração no centro; C_s : concentração na superfí
cie; C_o : concentração uniforme inicial; r : raio do cilindro; a :
comprimento do cilindro, ou espessura da placa infinita, ou espessura da ti
ra retangular infinita, ou espessura do paralelepípedo; b : largura da ti
ra retangular infinita, ou largura do paralelepípedo; c : comprimento do
paralelepípedo; L : a , b , c , ou r ; D : coeficiente de difusão; t :
tempo de dopagem.

TABELA 3.2.3

VALORES DAS FUNÇÕES $S(Dt/L^2)$ e $C(Dt/r^2)$ PARA O ARGUMENTO VARIANDO DE 0 A 0,50 EM INTERVALOS DE 0,05*

Dt/L^2	$S\left[Dt/(a,b,c, \text{ ou } r)^2\right]$	$C(Dt/r^2)$
0	1,00000	1,00000
0,05	0,77231	0,98710
0,10	0,47449	0,84836
0,15	0,28971	$\approx$ 0,67284
0,20	0,17687	0,50145
0,25	0,10798	0,37684
0,30	0,06592	0,28249
0,35	0,04024	0,21161
0,40	0,02457	0,15849
0,45	0,01500	0,11869
0,50	0,00916	0,08889

*As relações (3.2.2) e (3.2.3) foram usadas para completar-se alguns valores desta tabela e elas são válidas apenas para $Dt/L^2 > 0,20$.

onde: C_s , concentração na superfície da peça; C_c , concentração local no centro da peça; C_o , concentração inicial uniforme; r , raio do cilindro; a , comprimento do cilindro (ou espessura da placa infinita ou espessura da tira retangular infinita ou espessura do paralelepípedo); b , largura da tira retangular infinita (ou largura do paralelepípedo); c , comprimento do paralelepípedo); $L = a$ ou b ou c ou r ; D , coeficiente de difusão e t , tempo de dopagem.

A homogeneização da distribuição de hidrogênio no interior da peça pode ser representada por:

$$\frac{C_s - C_c}{C_s - C_o} = \text{expressões da tabela 3.2.2} \quad (3.2.4)$$

ou mais simplificadamente, como para o caso deste trabalho em que se usou $C_o = 0$:

$$\frac{C_s - C_c}{C_s} = 1 - \frac{C_c}{C_s} = \text{expressões da tabela 3.2.2} \quad (3.2.5)$$

Para uma boa homogeneização, como por exemplo, $C_c = 0,90 C_s$ o valor de (3.2.5) será igual a 0,10. Para este trabalho, (cilindro infinito), baseando-se na tabela 3.2.2, temos

$$\frac{C_s - C_c}{C_s} = C\left(\frac{Dt}{r^2}\right) = 0,10 \quad (3.2.6)$$

Adotando-se para o coeficiente de difusão do hidrogênio no nióbio a expressão (50):

$$D = D_o \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \quad (3.2.7)$$

onde:

$$D_0 = 5,0 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} ; U = 0,106 \text{ eV} = 2443,30 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} ; T > 273 \text{ K}$$

$$D_0 = 0,9 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} ; U = 0,068 \text{ eV} = 1567,40 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} ; T < 223 \text{ K}$$

sendo que: D_0 , fator pré-exponencial; U , energia de ativação para a difusão; R , constante dos gases = 1,98 cal/mol.K e T , temperatura absoluta.

A tabela 3.2.4 mostra os valores de D , e t para algumas temperaturas de interesse.

TABELA 3.2.4

Valores de D e t usando-se $r^2 = 0,0225 \text{ cm}^2$ e $C(\frac{Dt}{r^2}) = \frac{C_s - C_c}{C_s} = 0,10$

e, portanto, $\frac{Dt}{r^2} \approx 0,50$ pela Tabela 3.2.3

$T(^{\circ}\text{C})$	$T(\text{K})$	$D(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}})$	$t(\text{s})$	$t(\text{min})$
900	1173	$1,7 \times 10^{-4}$	66,15	1,10
700	973	$1,4 \times 10^{-4}$	80,38	1,34
500	773	$1,0 \times 10^{-4}$	112,50	1,87
0	273	$5,4 \times 10^{-6}$	2083,30	34,72
-50	223	$2,0 \times 10^{-6}$	5624,99	93,75

Neste trabalho foi explorada a faixa de zero a 50 ppmp de H_2 drogênio o que exigiu pressão de hidrogênio em torno de 100 Pa e temperatura

em torno de 973 K. Portanto, pela tabela 3.2.4 o tempo necessário para uma homogeneização próxima a 90% seria de apenas 1,5 minutos.

Cabe aqui observar que os cálculos feitos na tabela 3.2.4 ba seiam-se em funções que consideram a difusão como o estágio controlador no processo de dopagem, como já citado anteriormente. Por isto usou-se, como pa drão, a dopagem durante 60 minutos o que garantiu uma boa homogeneização a pós atingido o equilíbrio com o gás, mesmo se a superfície tivesse tido gran de influência. A boa concordância encontrada entre os valores previstos pela figura 3.2.7 (curvas p-T-c) e os valores medidos com o analisador de H_2 con firmam o corretismo do procedimento adotado.

3.3- Ensaio de Tração

3.3.1- Definição das Variáveis de Ensaio

Os testes de tração foram executados numa máquina Instron modelo 1127. As velocidades de ensaio usadas foram 0,05 mm/min e 0,50 mm/min as quais significaram taxas de deformação iniciais $4,2 \times 10^{-5} s^{-1}$ e $42 \times 10^{-5} s^{-1}$, respectivamente. As temperaturas de ensaio foram 77, 223, 273 e 293 K, sendo que apenas nas três últimas explorou-se a faixa de teor de hi drogênio de zero a 50 ppmp.

As variáveis de ensaio usadas neste trabalho são definidas co mo:

I- Tensão de Escoamento - σ_e ,

$$\sigma_e = \frac{F_e}{A_0} \quad (3.2.8)$$

onde F_e é a força no limite de escoamento para a qual foi usado o seguinte

critério: F_e é igual a força de escoamento inferior se o ponto de escoamento era nítido, ou igual ao valor da carga definida pelo cruzamento das tangentes à região elástica e início da região plástica, se o ponto de escoamento não era nítido. A_0 é a área inicial da secção transversal do corpo de prova, na região do comprimento de medida.

II- Tensão real de resistência - σ_r

$$\sigma_r = \frac{F_r}{A_r} \quad (3.2.9)$$

onde F_r é a força no limite máximo de resistência para o qual foi usado o seguinte critério: F_r é o valor do máximo na curva força X elongação ($F \times \Delta L$) quando ocorre a estricção da amostra, ou igual ao maior valor de F quando não ocorre estricção e a curva $F \times \Delta L$ é interrompida bruscamente pela ocorrência de fratura muito frágil. A_r é a área da menor secção transversal dentro do comprimento útil do corpo de prova, no limite máximo de resistência. Usando-se a conservação do volume durante a deformação plástica, temos que

$$A_r = A_0 \left(\frac{L_0}{L_r} \right) \quad (3.2.10)$$

onde L_0 é o comprimento útil inicial do corpo de prova (nominalmente 20,0mm) e L_r o comprimento útil no limite máximo de resistência, seguindo-se o mesmo critério usado para F_r .

III- Tensão real de ruptura - σ_R

$$\sigma_R = \frac{F_R}{A_R} \quad (3.2.11)$$

onde F_R é a força de ruptura e A_R é a área da secção transversal na região da fratura a qual foi medida através das fratógrafias descritas na secção 3.4.

IV- Deformação plástica real total - ϵ_{pt} ,

$$\epsilon_{pt} = \ln \left(\frac{A_0}{A_R} \right) \quad (3.2.12)$$

V- Deformação plástica real uniforme - ϵ_{pu} ,

$$\epsilon_{pu} = \ln \left(\frac{L_r}{L_0} \right) \quad (3.2.13)$$

VI- Deformação plástica real não uniforme - ϵ_{pnu} ,

$$\epsilon_{pnu} = \epsilon_{pt} - \epsilon_{pu} \quad (3.2.14)$$

VII- Porcentagem de redução em área - r

$$r = \left(\frac{A_0 - A_R}{A_0} \right) \cdot 100 \quad (3.2.15)$$

Foram efetuados dois tipos distintos de ensaio de tração:

a) Testes à velocidade constante, nas duas velocidades citadas acima, para fornecerem, à partir dos gráficos força X alongação, os seguintes parâmetros mecânicos: tensão de escoamento, tensão real de resistência, deformação plástica real uniforme, deformação plástica real total e tensão real de ruptura. Além destes parâmetros, foram também obtidas a redução em área na fratura, a deformação plástica real não uniforme, as frutografias correspondente a cada ensaio e as curvas tensão real X deformação plástica real.

b) Testes variando-se ciclicamente a velocidade entre as citadas acima. Deste tipo de ensaio foram obtidos os valores da sensibilidade à taxa de deformação (m) como função da tensão real e da deformação plástica real. A partir de m foi calculado o volume de ativação (V).

O corpo de prova foi fixado na máquina de ensaios através de

um sistema de garras tipo mandril com juntas universais, conforme mostra a figura 3.3.1. Este sistema de fixação oferece perfeito alinhamento do corpo de prova, além de apresentar baixa inércia térmica e bom desempenho dentro de uma larga faixa de temperatura. Estes fatores são fundamentais para ensaios a baixa temperatura. Todo o sistema de fixação foi construído em aço inoxidável AISI 316.

3.3.2- Controle da Temperatura

Os testes à 293 K foram realizados sem nenhuma guarda em torno do corpo de prova em uma sala com temperatura controlada e sem corrente de ar que pudesse causar flutuações de temperatura de mais de 1 K durante o tempo de ensaio.

Para os testes à 273 K e a 77 K foi utilizado um criostato com isolamento térmico de Isopor, adaptado a haste de acoplamento inferior do sistema de fixação do corpo de prova, o qual mantinha o sistema de garras e o corpo de prova imersos em banho de água destilada mais gelo, ou nitrogênio líquido, para as temperaturas de 273 K ou 77 K, respectivamente. No caso do banho de água e gelo o líquido foi mantido em frequente agitação para garantir a homogeneidade da temperatura que foi medida com termômetro de mercúrio. Em ambos os casos (273 K e 77 K) foi aguardado um tempo da ordem de 20 minutos antes de que fosse iniciado o ensaio, para que ocorresse equilíbrio da temperatura da amostra. A nitrogênio líquido, o sistema de garras apresentou uma contração de cerca de 1,3 mm, quando a temperatura foi abaixada de 293 K a 77 K. Por isto foi tomado o cuidado de se dar esta folga entre as travessas da máquina, antes do abaixamento da temperatura, para que não

FIGURA 3.3.1

Sistema de garras tipo mandril

- 1- garra inferior
- 2- garra superior
- 3- corpo de prova
- 4- junta universal inferior
- 5- junta universal superior
- 6- haste de acoplamento inferior
- 7- haste de acoplamento superior
- 8- adaptador da base da máquina de tração
- 9- adaptador da célula de carga

ocorresse uma pré-carga no corpo de prova.

Os testes a 223 K foram efetuados utilizando-se um criostato⁽⁵¹⁾, projetado no Departamento de Engenharia de Materiais-UFSCar e fabricado pela Criometal S.A., Campinas. A figura 3.3.2 mostra um corte deste criostato.

A entrada do gás refrigerante (vapor de nitrogênio líquido) (1) é feita por um tubo de aço inoxidável que se prolonga até à base da câmara de difusão (2) onde há um depósito para N₂ líquido (7). Este depósito serve para receber algumas possíveis gotas de N₂ líquido que venha pelo duto e af evaporarem. O vapor que chega é, então, espalhado naturalmente pela câmara de difusão e, então, atravessa o trocador de calor (3) penetrando na câmara da amostra (4). Esse trocador de calor é construído em tela de cobre, cuja malha é de 24 fios/cm, em forma cilíndrica. Sobre a tela existe uma resistência elétrica feita com fio de cobre, $\varnothing = 0,08$ mm, com isolamento de Teflon, que tem a finalidade de aquecer o sistema e de refinar o controle da temperatura. Esta resistência poderá ser alimentada por uma fonte de controle automático de temperatura para obter-se bom patamar durante o ensaio. Ainda, existem orifícios no trocador de calor para permitirem a passagem do tubo de saída do gás refrigerante (6) e saída do termopar (5) de medida da temperatura do corpo de prova.

O criostato foi construído em aço inoxidável polido, sendo basicamente dois cilindros concêntricos e de parede dupla que permite o uso do vácuo (8) como isolante térmico e nitrogênio líquido (14) como inibidor de troca de calor com o ambiente.

Todo o corpo do criostato é suportado por um sistema de mesa e tripé que se assenta na base da máquina Instron e permite o alinhamento com o sistema de fixação do corpo de prova. A parte inferior do criostato é

presa à haste de acoplamento inferior do sistema de garras através da vedação fixa (12) superiormente o criostato é fechado pela vedação móvel (9) que nada mais é do que um copo cilíndrico invertido fixo a haste de acoplamento superior do sistema de garras. O acabamento e ajuste deste acoplamento é tal que permite um atrito imperceptível pela célula de carga, ao mesmo tempo que não permite fuga do gás refrigerante.

Para alimentar o criostato foi utilizado um sistema de evaporação de N_2 líquido cujo esquema é apresentado na figura 3.3.3. Ao se controlar a abertura da válvula de pressão (1), a altura da coluna de nitrogênio líquido (7), no tubo longo de cobre (3), varia. Com isto tem-se um maior ou menor fluxo de vapor de nitrogênio pelo condutor flexível (5) até o criostato, pois será maior ou menor a troca de calor com o meio ambiente. Para monitorar a pressão no recipiente foi utilizado um manômetro de álcool colorido (2). Durante a operação deste sistema, devido a passagem do vapor de N_2 líquido pelo condutor flexível, cria-se uma espessa camada de gelo em torno desse duto que servirá como um eficiente isolamento, permitindo assim a conservação da baixa temperatura do vapor de N_2 líquido durante o percurso até o tubo de entrada no criostato.

Com este conjunto evaporador-criostato, conseguiu-se temperaturas de 293 K até 77 K, mantendo-se um certo valor fixo dentro de um erro de ± 2 K, por tempo indeterminado. A monitoração da temperatura foi feita com um termopar envolto na amostra. Este termopar é de cobre-constantan com referência em 273 K e foi usado um voltímetro digital Hewlett-Packard, modelo 3455A, para a leitura da milivoltagem oferecendo grande rapidez de leitura, necessário ao bom controle da temperatura.

Para a montagem do sistema, primeiramente é ajustado o criostato na base da máquina de ensaios e afrouxada a vedação fixa (12). Introduz-

FIGURA 3.3.2

O criostato Criometal de aço inoxidável é mostrado em corte.

- 1- entrada do gás refrigerante
- 2- câmara de difusão
- 3- trocador de calor
- 4- câmara da amostra
- 5- saídas de serviço
- 6- saída do gás refrigerante
- 7- depósito de nitrogênio líquido
- 8- vácuo
- 9- vedação móvel
- 10- assento do conjunto 3, 4, 9 e 13
- 11- junta para a vedação fixa
- 12- vedação fixa
- 13- tubo de entrada
- 14- nitrogênio líquido
- 15- sistema de vácuo

FIGURA 3.3.3

Sistema de alimentação de vapor de nitrogênio líquido para o criostato Criometal

- 1- Válvula de pressão
- 2- Manômetro em U
- 3- Tubo de cobre trocador de calor
- 4- "Dewar" para nitrogênio líquido
- 5- Condutor flexível
- 6- Rolha de borracha
- 7- Coluna de nitrogênio líquido

se pelo tubo de entrada (13) o sistema de fixação do corpo de prova com este já em posição. A haste de acoplamento superior é engatada no adaptador para a célula de medida de carga. A travessa móvel é abaixada até que o corpo de prova esteja entrando no criostato. Ajusta-se o termopar na amostra e continua-se abaixando a travessa móvel até que a haste de acoplamento inferior transpasse a vedação fixa e o copo invertido (9) penetre no tubo de entrada (13). Continua-se abaixando a travessa móvel até que seja possível o engate da haste de acoplamento inferior ao fixador da base da máquina. Uma vez engatado completamente o sistema de fixação do corpo de prova, inicia-se o resfriamento do corpo de prova pelo fechamento da válvula do evaporador de N_2 .

Para atingir a temperatura de 223 K levou-se aproximadamente 40 minutos e mais 15 adicionais para a estabilização desta.

Com o término do ensaio a amostra fraturada é retirada, seguindo-se a sequência inversa das operações descritas anteriormente. A metade inferior do sistema de fixação será retirada pela parte inferior do criostato soltando-se a vedação fixa completamente. Foi usado um secador com ventilação de ar quente para reaquecer todo o sistema até a temperatura ambiente. Assim se conseguiu uma rápida evaporação do vapor d'água condensado durante a abertura do criostato.

O tempo necessário para a montagem e desmontagem do sistema num teste, desconsiderando-se o tempo do ensaio propriamente dito, é da ordem de 100 minutos. A figura 3.3.4 em (a) mostra o sistema de tração montado para operar em 293 K e em (b) para operar em 273 K e 77 K. A figura 3.3.5 mostra em (a) o sistema com o criostato, e em (b) é mostrado em detalhe o criostato.

3.4- Fratografia e Metaïografia

Para o estudo fratógráfico foi usado um microscópio eletrônico de varredura Cambridge, modelo S4-10, cuja voltagem máxima de operação é de 50 KV.

Após cada corpo de prova ter sido fraturado no teste de tração, foi dissecada uma das duas superfícies de fratura, cortando-se 5 mm antes da ruptura. Esse pedaço foi colado com adesivo condutor sobre o suporte de amostra do microscópio eletrônico, na posição vertical. Desta maneira, foi possível examinar-se a topografia da fratura, classificando-a como muito dúctil, dúctil com trincas, frágil com trincas ou muito frágil, além de se poder medir a área da secção de fratura para o cálculo de r , σ_R e ϵ_{pt} . Em geral foi usado aumentos de 50X, 300X e 800X.

As situações de destaque que caracterizaram a fratura, foram fotografadas. Das fotografias de baixo aumento, onde se observam o contorno da fratura, foi medida a área da secção de ruptura, usando-se um planímetro MOM-Budapest.

Na preparação das amostras para o exame metalográfico, após embutidas em baquelite, foi usado um processo de polimento químico mecânico^(52,53). Este consiste em lixamento até granulometria 600 Mesch, seguido de polimento com alumina 1 μ m. Após este polimento primário, é observado ao microscópio uma densidade bastante grande de marcas de polimento adquiridas durante o lixamento. Para se retirar estes defeitos de polimento, foi alternadamente usado o polimento mecânico com alumina 0,05 μ m e o polimento químico, até o completo desaparecimento dos defeitos. Este polimento químico foi feito esfregando-se suavemente, por 5 segundos, algodão embebido com uma mistura de ácidos lático: nítrico: fluorídrico, 25:15:1. Este processo de polimen

FIGURA 3.3.4

Sistema de fixação do corpo de prova com garras tipo mandril. O sistema de tração com as garras expostas foi ocupado para ensaios à 293 K (a). O criostato de isopor fixo na haste inferior do sistema de fixação foi ocupado para ensaios a 273 K e 77 K (b).

FIGURA 3.3.5

Sistema de tração com o criostato Criometal para ensaios na faixa de 300-77 K. (a) vista geral mostrando o criostato, painel de controle e reservatório de nitrogênio líquido. (b) detalhe do criostato.

(a)

(b)

(a)

(b)

-to químico-mecânico, foi de todos os tentados, o único que deu excelente resultado, conseguindo-se uma superfície completamente isenta de defeitos de polimento. Outra vantagem deste processo é a considerável abreviação do tempo total de polimento.

Para a revelação da microestrutura foi feito ataque químico por imersão da amostra, durante aproximadamente 30 segundos, numa mistura de ácidos lático:nítrico:fluorídrico, 3:1:1.

4- RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1- Metalografia dos Corpos de Prova

A microestrutura obtida após o tratamento termo-mecânico, descrito na secção 3.1.3, foi bastante irregular e com baixa reproducibilidade. De um modo geral, apresentou-se três morfologias distintas:

a) Recristalização relativamente uniforme, onde a microestrutura apresentou grãos equiaxiais de razoável homogeneidade com pouca diferença entre o tamanho máximo e mínimo. A figura 4.1.1 (a) mostra um exemplo disto.

b) Recristalização heterogênea, podendo significar uma microestrutura com faixas sucessivas de tamanhos de grãos grandes e pequenos paralelos ao plano de laminação. Estas faixas aparecem até em número de 4 na secção transversal do corpo de prova. Por outro lado, também significa uma estrutura totalmente recristalizada, porém, com larga variação no tamanho de grão. A figura 4.1.1 (b) mostra um exemplo de microestrutura em faixas e a 4.1.1 (c) um exemplo de grande variação no tamanho de grão.

c) Recristalização parcial, ou seja, uma certa área da secção transversal examinada onde não ocorreu a recristalização. Esta área às vezes apresentou-se uniformemente espalhada, outras vezes concentradas em grandes regiões. Em geral as áreas recristalizadas apresentaram granulação muito fina. A figura 4.1.1 (d) mostra um exemplo deste tipo de microestrutura.

A tabela 4.1.1 descreve, amostra por amostra, as características da microestrutura encontrada. Cabe aqui comentar, que o corte feito para o exame metalográfico foi aquele já apresentado na figura 3.2.3, onde ocupou-se o lado da cabeça do corpo de prova para tal. Sendo este corte na curvatura do corpo, a distorção dos grãos pela deformação plástica da amostra foi mínima não causando perda de qualidade no exame microestrutural. Embora

FIGURA 4.1.1

Microestruturas resultantes da segunda recristalização do Nb laminado já na primeira deformação. Recristalização a 1210°C por 4 horas. (a) microestrutura uniforme. (b) microestrutura com faixas de granulação. (c) microestrutura com larga variação de tamanho de grão. (d) microestrutura parcialmente recristalizada. Ataque 3:1:1, ácido láctico, nítrico e fluouorídrico. 100 X.

(a)

(b)

(c)

(d)

a tabela 4.1.1 revela uma grande variação microestrutural dos corpos de prova usados neste trabalho, isto não impediu concluir-se importantes efeitos do hidrogênio sobre o nióbio. Como será visto adiante, a consequência disto foi um grande espalhamento em certos parâmetros estudados.

TABELA 4.1.1

DESCRIÇÃO DETALHADA DA MORFOLOGIA OBTIDA NOS CORPOS DE PROVA

AMOSTRA	DESCRIÇÃO (TAMANHOS DE GRÃO EM μm , ÁREA em %)
4	uniforme $t_m = 63$
5	uniforme $t_m = 274$
11	recristalização parcial $ar = 50$ $t_m = 30$
12	heterogênea $t_{mg} = 60$ $t_{mp} = 20$
14	recristalização parcial $ar = 90$ $t_m = 43$
16	recristalização parcial $ar = 80$ $t_m = 40$
17	heterogênea $t_{mg} = 100$ $t_{mp} = 50$
18	heterogênea $t_{mu} = 78$
19	heterogênea $t_{mu} = 103$
20	recristalização parcial $ar = 70$ $t_m = 40$
21	heterogênea $t_{mu} = 160$
23	heterogênea $t_{mu} = 97$
24	uniforme $t_m = 145$
25	heterogênea $t_{mu} = 173$
27	uniforme $t_m = 145$
28	uniforme $t_m = 140$
29	heterogênea $t_{mg} = 400$ $t_{mp} = 80$

AMOSTRA	DESCRIÇÃO (TAMANHOS DE GRÃO EM μm , ÁREA EM %)
30	heterogênea $t_{mu} = 170$
32	heterogênea $t_{mg} = 286$ $t_{mp} = 91$
33	heterogênea muito
34	uniforme $t_m = 317$
35	heterogênea $t_{mg} = 600$ $t_{mp} = 300$
36	heterogênea $t_{mn} = 158$
37	uniforme $t_m = 133$
38	heterogênea $t_m = 170$
42	heterogênea $t_{mg} = 545$ $t_{mp} = 190$
43	heterogênea $t_{mg} = 775$ $t_{mp} = 300$
46	uniforme $t_m = 165$
47	heterogênea $t_{mu} = 265$
49	heterogênea $t_{mu} = 235$
51	uniforme $t_m = 222$
52	uniforme $t_m = 245$
54	uniforme $t_m = 435$
55	uniforme $t_m = 286$
57	heterogênea $t_{mu} = 204$
58	uniforme $t_m = 308$

onde: t_m = tamanho médio de grão
 t_{mg} = tamanho médio dos grãos grandes
 t_{mp} = tamanho médio dos grãos pequenos
 t_{mu} = tamanho médio dos grãos da região uniforme
 ar = porcentagem em área recristalizada (estimada)

São várias as causas desta grande heterogeneidade obtida com este

procedimento adotado na preparação das amostras. Esta parte do trabalho está incluída num projeto mais amplo do grupo de metalurgia do DEMa, e na verdade a obtenção de microestrutura refinada e uniforme desenvolveu-se paralelamente a todo este trabalho de ensaios mecânicos. Assim, após estas primeiras tentativas de se estabelecer um procedimento adequado para o tratamento termo-mecânico, o trabalho se desdobrou em dois, ou seja, a caracterização mecânica do produto obtido e o aperfeiçoamento e otimização daquele procedimento. Com algumas mudanças em certas etapas do tratamento termo-mecânico foi obtido pleno sucesso quanto a uniformidade no tamanho de grão. Mais adiante será rapidamente descrito o tratamento aperfeiçoado.

Voltando, então, a heterogeneidade que a tabela 4.1.1 mostra, as principais causas são:

a) A laminação não é o processo mais adequado para a quebra da estrutura bruta de fusão do lingote. Como pode ser observado nas figuras 3.1.1 (a) e (b), o lingote já apresentou de início uma morfologia bastante heterogênea. Esta estrutura foi quebrada usando-se a laminação, transformando o lingote em uma barra de secção retangular. Muito embora, industrialmente, tanto a laminação à frio como à quente são largamente usadas para a obtenção de placas, chapas, barras e perfis a partir de lingotes, pois consegue-se bom controle das dimensões finais do produto⁽⁵⁴⁾, este processo de conformação mecânica introduz textura e gradientes de deformação plástica. A figura 4.1.2 mostra a distorção causada numa rede retangular de linhas, desenhada na lateral (a), e no final (b) de uma barra de secção quadrada⁽⁵⁴⁾: A heterogeneidade da deformação consequente da laminação foi mais acentuada neste trabalho, pois partiu-se de uma secção circular do lingote para se obter uma secção retangular da barra. Além disso, a direção de laminação foi a axial, ou seja, ao longo dos grãos colunares axiais, causando pouca deformação nestes e de maneira não uniforme.

Enfim, ao ter-se partido de uma morfologia heterogênea (lingote) de grãos axiais e processado mecanicamente de modo a acentuar esta heterogeneidade, tanto a primeira como a segunda recristalização geraram morfologias também heterogêneas.

Após algumas considerações decidiu-se por usar-se o forjamento axial, reduzindo-se o comprimento do lingote em 50%, como o procedimento para a quebra da estrutura bruta de fusão e obter-se na primeira recristalização uma microestrutura uniforme e refinada⁽⁵⁵⁾. Na segunda deformação continuou o uso da laminação, porém, agora, esta última deformação partiu de uma microestrutura uniformemente recristalizada cujo tamanho médio de grão era 3 mm. Os resultados positivos deste procedimento aperfeiçoado podem ser vistos na figura 4.1.3. Em (a) mostra-se a macroestrutura da seção transversal do lingote, forjado axialmente 50% de seu comprimento, obtida após a primeira recristalização. Em (b) a microestrutura é do produto final onde usou-se na segunda deformação a laminação ao longo do eixo do lingote, causando uma redução em área de 80% após o que sofreu a segunda recristalização.

A figura 4.1.4 mostra alguns exemplos que merecem destaque em termos de heterogeneidade na primeira recristalização sem o forjamento.

Deste modo a etapa (b) da figura 3.1.2 fica substituída pelo forjamento axial, reduzindo-se 50% o comprimento inicial do lingote; na etapa (d) deve-se laminar até uma redução em área de 80% e na etapa (g) usa-se 1270°C como temperatura de tratamento.

b) Um outro fator relevante é a própria temperatura da segunda recristalização. Foi usado 1210°C. Esta temperatura é baixa para o nióbio (49% da temperatura de fusão), com somente 50% de redução em área, e é de transição entre a recuperação e a recristalização. A leitura da temperatura foi feita por pirometria óptica, com erro associado de ± 20 K, o que certamente

FIGURA 4.1.2

Distorção causada nas redes retangulares de linhas desenhadas, na lateral (a) e no fim (b) de uma barra de secção retangular. Esta figura foi extraída do livro: Mechanical Metallurgy; George E. Dieter, Jr., McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokio, 1961, p.502.

FIGURA 4.1.3

Recristalização do Nb forjado axialmente na primeira deformação reduzindo 50% de seu comprimento. (a) primeira recristalização, secção transversal, 1300°C - 3 horas, 1 X. (b) segunda recristalização após laminação com 80% de redução em área na segunda deformação, 1270°C - 2 horas e 30 minutos. Ataque 3:1:1, ácido láctico, nítrico e fluorídrico. 100 X.

FIGURA 4.1.4

Exemplos que demonstram a tendência do nióbio laminado, a partir da estrutura bruta de fusão, de se recristalizar não uniformemente. (a) amostra com 50% de redução em área e tratada por 4 horas à 1150°C, mostrando claramente alguns grãos em que não ocorreram núcleos de recristalização, 3 X. (b) amostra com 30% de redução em área e tratada por 4 horas à 1250°C, mostrando a heterogeneidade no tamanho de grão, 3 X.

(a)

(b)

(a)

(b)

acentuou a possibilidade de heterogeneidade na recristalização.

c) Outras causas possíveis, porém de menor preponderância, seriam a dificuldade de se manter boa repetitividade no estabelecimento da temperatura no forno de tratamento térmico para a segunda recristalização já que a fonte de rádio frequência Politrón não possui ajuste contínuo de potência; a temperatura foi lida somente num ponto do corpo de prova não se tendo bom controle ao longo do mesmo; a bobina de indução usada foi de formato cilíndrico sendo que o corpo de prova não é um cilindro de diâmetro constante; alguns tratamentos foram feitos com mais de um corpo de prova, simultaneamente, causando condições térmicas distintas em amostras diferentes. Estes fatores não são tão importantes já que a segunda recristalização que ocupou o material originado do lingote forjado, embora estivesse sob estas condições, apresentou excelente reproducibilidade de microestrutura.

Cabe ainda comentar que a causa *b* para a heterogeneidade microestrutural não ocorreu no processo aperfeiçoado com o forjamento, pois a segunda recristalização foi, então, feita a 1270°C que já está claramente na região de recristalização para o nióbio com 80% de redução em área. Além disso, a causa *a* foi praticamente anulada com o forjamento axial, pois foi grande a deformação dos grãos colunares axiais. Por outro lado conseguiu-se um bloco de secção circular de diâmetro maior (70 mm), o que possibilitou uma alta redução em área (80%) na segunda deformação, antes de se atingir a espessura desejada para a fabricação dos corpos de prova. Isto aumentou o número de núcleos de recristalização e consequentemente se obteve um maior refino neste segundo tratamento térmico⁽⁵⁶⁾.

4.2- Ensaio de Tração à Velocidade Constante

As curvas de tração à velocidade constante, obtidas conforme descrito na seção 3.3.1, apresentaram algumas peculiaridades que merecem destaque. Deve-se deixar claro que neste trabalho não se explorou detalhadamente o comportamento dos parâmetros mecânicos como função da velocidade de ensaio. Apenas estudou-se as duas velocidades já mencionadas com o intuito de se verificar alguns efeitos gerais que pudessem auxiliar o estudo do ensaio de tração com velocidade variada, cujos resultados serão apresentados na seção 4.4. Uma curva típica de força (F) X elongação (ΔL) sem ponto de escoamento nítido é mostrada na figura 4.2.1. Várias amostras, mesmo com teor zero de hidrogênio apresentaram ponto de escoamento nítido, sendo alguns regulares e outros bastante irregulares, como mostram as figuras 4.2.2 (a), (b) e (c). As amostras com alto teor de hidrogênio ensaiadas à 223 K não apresentaram estricção e uma curva força X elongação típica é mostrada na figura 4.2.3. Foram feitos alguns ensaios à 77 K (nitrogênio líquido) em amostras sem hidrogênio com taxa de deformação inicial é de $4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Uma amostra apresentou fratura frágil, porém, fora do comprimento de medida causada por alguma falha local; outras duas apresentaram curvas força X elongação incomuns, além de apresentarem estricção acentuada (78% de redução em área). A peculiaridade destas últimas curvas é que após o ponto de escoamento a força decresce monotonicamente, não apresentando, portanto, encruamento além de se delinear dois patamares de força após o escoamento. A figura 4.2.4 mostra um exemplo deste tipo de curva. Vários autores já reportaram irregularidades nas curvas tensão X deformação de monocristais e policristais de nióbio assim como em outros metais C.C.C. (30,31,57,58). Ainda em baixa temperatura Begley (1959)⁽¹³⁾, reporta o máximo de resistência com baixa elongação.

FIGURA 4.2.1

Exemplo de uma curva $F \times \Delta L$ que não apresenta ponto de escoamento nítido. Amostra-35, $T = 293 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $C_H = 38,3 \text{ ppm-p}$.

FIGURA 4.2.2

Início da curva $F \times \Delta L$ em que se mostra o ponto de escoamento nítido.

- (a) ponto de escoamento regular; amostra-49, $T = 293 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $C_H = 0$.
- (b) ponto de escoamento irregular; amostra-11, $T = 293 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $C_H = 0$.
- (c) ponto de escoamento irregular; amostra-20, $T = 273 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $C_H = 8,6 \text{ ppm-p}$.

FIGURA 4.2.3

Curva $F \times \Delta L$ típica de amostras que se romperam sem estrição,
com forte caráter frágil na fratura. Amostra-55, $T = 223 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} =$
 $4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $C_H = 29,7 \text{ ppm-p}$

FIGURA 4.2.4

Curva típica de $F \times \Delta L$ para o nióbio sem hidrogênio onde ob
serva-se dois patamares A e B, após o ponto de escoamento. Amostra-12,
 $T = 77 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $C_H = 0$.

Dos gráficos $F \times \Delta L$ foram calculadas as curvas tensão real (σ) X deformação plástica real (ϵ_p) desde o ponto de escoamento (ou desde o ponto de escoamento inferior quando este era nítido) até o limite máximo de resistência. A figura 4.2.5 mostra as curvas $\sigma \times \epsilon_p$ para taxa de deformação inicial igual a $4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Em (a) para 293 K em (b) 273 K e em (c) 223 K. Os teores de hidrogênio estão discriminados na própria figura. Estas curvas aqui selecionadas correspondem as mesmas amostras cujas frutografias estão mostradas na seção 4.5. Como pode ser observado, as curvas da figura 4.2.5 nem sempre apresentam o nível de tensão consistente com o teor de hidrogênio, como por exemplo entre as curvas para 15,7 e 37,9 ppm-p à 273 K. Isto certamente é uma consequência da heterogeneidade microestrutural apresentada na tabela 4.1.1, além da possibilidade do teor total de intersticiais ser diferente para amostras distintas devido a flutuações nas condições do vácuo do sistema de tratamento térmico. Note-se, também, a baixa taxa de encruamento, que é consistente com a habilidade do nióbio em ser trabalhável à frio com grandes reduções, sem a necessidade de tratamento térmico intermediário⁽¹²⁾. Também foram construídas as curvas $\ln \sigma \times \ln \epsilon_p$ e $\ln (\sigma - \sigma_0) \times \ln \epsilon_p$, onde σ_0 é o valor da tensão de escoamento. As figuras 4.2.6, 4.2.7 e 4.2.8 mostram esses gráficos para 293, 273 e 223 K, respectivamente, as quais correspondem aos mesmos corpos de prova que geraram as curvas $\sigma \times \epsilon_p$ da figura 4.2.5. Nota-se, então, que todas as curvas $\ln \sigma \times \ln \epsilon_p$ apresentam duas inclinações. No início da curva, até $\epsilon_p = 0,025$ aproximadamente, esta é quase que horizontal e deste valor até o limite de resistência uma reta bem definida de maior inclinação. Já as curvas $\ln (\sigma - \sigma_0) \times \ln \epsilon_p$ apresentaram todas, uma contínua variação de curvatura negativa, onde até aproximadamente $\epsilon_p = 0,030$, tem-se uma região de alta inclinação e de $\epsilon_p = 0,10$ até o final, uma inclinação menor. Note-se as altas inclinações encontradas nas curvas para 12,4 e 29,7 ppm-p de hidrogênio à 223 K, as quais se originaram de corpos

de prova, que se romperam sem estricção,

A interpolação das curvas das figuras 4.2.6, 4.2.7 e 4.2.8, por uma função do tipo:

$$y = a + nx \quad (4.2.1)$$

leva a:

a) Nas curvas $\ln \sigma \times \ln \epsilon_p$, em que $y = \ln \sigma$, $x = \ln \epsilon_p$ e $a = \ln K$ então ⁽³⁶⁾:

$$\ln \sigma = \ln K + n \ln \epsilon_p \quad (4.2.2)$$

$$\ln \sigma = \ln (K \epsilon_p^n) \quad (4.2.3)$$

$$\sigma = K \epsilon_p^n \quad (4.2.4)$$

b) No caso das curvas $\ln (\sigma - \sigma_o) \times \ln \epsilon_p$, temos que $y = \ln (\sigma - \sigma_o)$; $x = \ln \epsilon_p$ e $a = \ln K$, então ⁽³⁶⁾:

$$\ln (\sigma - \sigma_o) = \ln K + n \ln \epsilon_p \quad (4.2.5)$$

$$\ln (\sigma - \sigma_o) = \ln (K \epsilon_p^n) \quad (4.2.6)$$

$$\sigma - \sigma_o = K \epsilon_p^n \quad (4.2.7)$$

$$\sigma = \sigma_o + K \epsilon_p^n \quad (4.2.8)$$

n e K são denominados, respectivamente, de coeficiente de encruamento e coeficiente de resistência.

No alto da figura 4.2.6 mostra-se esquematicamente as regiões das curvas que serão aproximadas pelas relações (4.2.4) e (4.2.8) para o que

FIGURA 4.2.5

Curva $\sigma \times \epsilon_p$ para $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. (a), 293 K; (b), 273 K (c), 223 K. Os teores de hidrogênio estão especificados no desenho. C_H é da do em ppm-p. A linha pontilhada indica o comportamento elástico do Nb.

FIGURA 4.2.6

Pontos calculados para $\ln \sigma \times \ln \epsilon_p$ e $\ln(\sigma - \sigma_0) \times \ln \epsilon_p$ correspondentes às curvas da figura 4.2.5 (a). Os teores de hidrogênio estão discriminados na figura. $T = 293 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. C_H é dado em ppm-p.

FIGURA 4.2.7

Pontos calculados para $\ln \sigma \times \ln \epsilon_p$ e $\ln(\sigma - \sigma_0) \times \ln \epsilon_p$ correspondentes às curvas da figura 4.2.5 (b). Os teores de hidrogênio estão discriminados na figura. $T = 273 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. C_H é dado em ppm-p.

FIGURA 4.2.8

Pontos calculados para $\ln \sigma \times \ln \epsilon_p$ e $\ln(\sigma - \sigma_0) \times \ln \epsilon_p$ correspondentes às curvas da figura 4.2.5 (c). Os teores de hidrogênio estão discriminados na figura. $T = 223 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, C_H é dado em ppm-p.

usou-se a seguinte notação:

a) início da curva $\ln \sigma \times \ln \epsilon_p$:

$$\sigma = K_1 \epsilon_p^{n_1} ; \epsilon_p < 0,025 \quad (4.2.9)$$

b) final da curva $\ln \sigma \times \ln \epsilon_p$:

$$\sigma = K_2 \epsilon_p^{n_2} ; \epsilon_p > 0,025 \quad (4.2.10)$$

c) início da curva $\ln (\sigma - \sigma_0) \times \ln \epsilon_p$

$$(\sigma - \sigma_0) = K_3 \epsilon_p^{n_3} ; \epsilon_p < 0,030 \quad (4.2.11)$$

d) final da curva $\ln (\sigma - \sigma_0) \times \ln \epsilon_p$

$$(\sigma - \sigma_0) = K_4 \epsilon_p^{n_4} ; \epsilon_p > 0,10 \quad (4.2.12)$$

Nas figuras de 4.2.9 à 4.2.14 são mostrados os gráficos de n_1 , n_2 , n_4 , K_1 , K_2 e K_4 , todos contra C_H , para as temperaturas de 293, 273 e 223 K. Os valores de n_3 e K_3 contra C_H não foram apresentadas por resultarem em grande espalhamento, com nenhum comportamento que merecesse destaque. Isto se deve ao fato do início das curvas $\ln (\sigma - \sigma_0) \times \ln \epsilon_p$ apresentarem grande variação de amostra para amostra. Note-se que em geral os dois ou três primeiros pontos da curva $\ln (\sigma - \sigma_0) \times \ln \epsilon_p$ não aparecem nas figuras 4.2.6, 7 e 8.

Cabe destacar aqui alguns aspectos sobre os valores de n e K encontrados:

a) Os valores de n_1 se concentram em torno de 0,1 sem demonstrarem forte dependência de C_H e nenhuma influência de $\dot{\epsilon}$. Apenas parece que n_1 decresce com o abaixamento da temperatura para $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

b) Os valores de K_1 se concentram em torno de 270 MPa, crescendo com o aumento de C_H (para baixas concentrações pelo menos) e mostrando sensível aumento com o incremento de $\dot{\epsilon}$ para as três temperaturas estudadas.

c) Os valores de n_2 se concentram em torno de 0,25 para $C_H = 0$ nas três temperaturas, e em torno de 0,30 para $C_H \approx 40$ ppm-p em 293 e 273 K. Em 223 K, n_2 decresce para 0,15 com altos valores de C_H . O aumento da taxa de deformação parece não ter influência sobre n_2 em 293 e 273 K mas diminui o seu valor a 223 K.

d) Já os valores de K_2 apresentam boa regularidade de comportamento, pois que, K_2 aumenta com o incremento de C_H em 293 e 273 K e apresenta um máximo em torno de $C_H = 14$ ppm-p para 223 K. Para $C_H = 0$ os valores de K_2 se concentram em torno de 450 MPa, subindo para 570 MPa em altos C_H para 293 e 273 K. Os valores de K_2 , para qualquer C_H , sempre se apresentam maiores com $\dot{\epsilon}$ maior.

e) Os valores de n_4 , para 293 e 273 K, concentram-se em torno de 0,45. A 223 K, inicia com 0,55 para $C_H = 0$ e crescem para altos valores maior que 1,0, para altos teores de hidrogênio.

f) Os valores de K_4 se concentram em torno de 450 MPa para 293 e 273 K. Em 223 K inicia com valores em torno de 250 MPa para $C_H = 0$ e cresce para altos valores (acima de 1000 MPa) para altos teores de hidrogênio.

g) É bastante irregular o comportamento de n_4 e K_4 como função de $\dot{\epsilon}$.

h) Nota-se que os altos valores de n_4 e K_4 para 223 K correspondem as curvas $\ln(\sigma - \sigma_0) \times \ln \epsilon_p$ que foram truncadas pela ocorrência de fratura totalmente frágil, sem estricção. Ver as curvas da figura 4.2.5 (c) e 4.2.8, assim como as fraturas das figuras 4.5.8 e 9.

O efeito do hidrogênio sobre ϵ_{pu} , para 293, 273 e 223 K, nas

FIGURA 4.2.9

Curvas de n_1 , n_2 , K_1 e K_2 em função da concentração de hidrogênio para 293 K.

As taxas de deformação estão indicadas na figura.

FIGURA 4.2.10

Curvas de n_1 , n_2 , K_1 e K_2 em função da concentração de hidrogênio para 273 K.

As taxas de deformação estão indicadas na figura.

FIGURA 4.2.11

Curvas de n_1 , n_2 , K_1 e K_2 em função da concentração de hidrogênio para 223 K.

As taxas de deformação estão indicadas na figura.

FIGURA 4.2.12

Curvas de n_4 e K_4 em função da concentração de hidrogênio para
293 K.

As taxas de deformação estão indicadas na figura.

FIGURA 4.2.13

Curvas de n_4 e K_4 em função da concentração de hidrogênio para 273K.

As taxas de deformação estão indicadas na figura.

FIGURA 4.2.14

Curvas de n_4 e K_4 em função da concentração de hidrogênio para
223 K.

As taxas de deformação estão indicadas na figura.

duas taxas de deformação iniciais $4,2$ e $42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ é mostrado na figura 4.2.15. Para 293 e 273 K , ϵ_{pu} aumenta para baixos teores de hidrogênio e parece apresentar um máximo. Já, à 223 K , o comportamento é diferente, apresentando-se uma forte redução em ϵ_{pu} com o aumento de C_H . O máximo agudo da curva 5 assim como a forte redução nas curvas 5 e 6 estão associadas a fratura frágil ocorrida nas amostras com hidrogênio. A figura 4.2.3 mostra a grande redução de ϵ_{pu} pelo truncamento da curva $F \times \Delta L$. A taxa de deformação parece não influenciar ϵ_{pu} como função de C_H .

O efeito do hidrogênio sobre ϵ_{pt} para 293 , 273 e 223 K e taxas de deformação iniciais $4,2$ e $42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ é apresentado na figura 4.2.16. A consequência do aumento de C_H é reduzir drasticamente o ϵ_{pt} , principalmente na faixa de zero a 12 ppm-p , após o que as curvas tendem a uma horizontalização, tornando-se pouco sensível à variação do teor de hidrogênio. A taxa de deformação não afetou estas curvas. Algumas amostras com menos de 1 ppm-p tendem a apresentar ϵ_{pt} maior que $3,0$, inclusive infinito, nos casos em que a área de fratura (A_R) foi a zero. Em 223 K , com C_H maior do que 10 ppm-p , ϵ_{pt} apresenta valores abaixo de $0,1$ evidenciando o alto caráter frágil da fratura nessas condições.

A figura 4.2.17 mostra o efeito do hidrogênio sobre a deformação plástica real não uniforme para 293 , 273 e 223 K com duas taxas de deformação $4,2$ e $42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Este parâmetro mostrou-se bastante sensível ao teor de hidrogênio e consistentemente decresce com o aumento de C_H . Isto porque a deformação não uniforme é aquela associada a estrição do corpo de prova e, portanto, concentrando-se num pequeno volume do material onde ocorrerá de maneira mais intensa os processos de deformação plástica. Até 12 ppm-p de hidrogênio, as curvas são fortemente reduzidas com o aumento de C_H , após o que tornam-se pouco sensíveis. Parece evidenciar-se que o aumento da taxa de deformação reduz os valores de ϵ_{pnu} . Enquanto que para 293 e 273 K , em altos

teores de hidrogênio, ϵ_{pnu} assume valores em torno de 1,0, para 223 K são reduzidos abaixo de 0,1, inclusive zero. Pode-se notar que a dependência com C_H cresce com o abaixamento da temperatura, ou seja, a curva torna-se mais inclinada. Para C_H menor do que 1 ppm-p os valores de ϵ_{pnu} chegam a infinito. A tabela 4.2.1 mostra os valores de ϵ_{pnu} para C_H abaixo de 1 ppm-p. Cabe destacar aqui que mesmo a 223 K com $C_H = 0$ o nióbio ainda se apresenta com alta ductilidade, mostrando valor ∞ para ϵ_{pnu} .

TABELA 4.2.1

VALORES DE ϵ_{pnu} para 293, 273 e 223 K e para TEOR DE HIDROGÊNIO MENOR QUE 1 ppm-p						
TEMPERATURA (K)	TAXA DE DEFORMAÇÃO INICIAL (X 10^{-5} s $^{-1}$)	AMOSTRA	C_H (ppm-p)	ϵ_{pt}	ϵ_{pu}	ϵ_{pnu}
293	4,2	11	0,0	3,31	0,20	3,11
		4	0,2	2,33	0,19	2,15
	42	49	0,0	∞	0,18	∞
		33	0,0	1,70	0,15	1,55
273	4,2	30	0,5	3,00	0,13	2,87
	42	25	0,0	2,76	0,17	2,59
		23	0,0	2,64	0,19	2,46
		34	0,7	2,74	0,21	2,53
223	4,2	43	0,0	∞	0,18	∞
		58	0,0	∞	0,13	∞
	42	42	0,0	∞	0,16	∞
		57	0,0	4,73	0,13	4,59

A figura 4.2.18 mostra o efeito do hidrogênio sobre a redução em área, para 293, 273 e 223 K usando-se $\dot{\epsilon} = 4,2$ e 42×10^{-5} s $^{-1}$. 0

FIGURA 4.2.15

Deformação plástica real uniforme X concentração de hidrogênio
para 293, 273 e 223 K.

As taxas de deformação estão indicadas na figura.

FIGURA 4.2.16

Deformação plástica real total X concentração de hidrogênio,
para 223, 273 e 293 K.

As taxas de deformação estão indicadas na figura.

FIGURA 4.2.17

Deformação plástica real não uniforme X concentração de hidro
gênio para 293, 273 e 223 K.

As taxas de deformação estão indicadas na figura.

FIGURA 4.2.18

Porcentagem de redução em área X concentração de hidrogênio,
para 293, 273 e 223 K. As taxas de deformação estão descritas na figura.

material sem hidrogênio tende a apresentar 100% de redução em área em qual quer das três temperaturas estudadas. A tabela 4.2.2 mostra os valores de r para teores de hidrogênio abaixo de 1 ppm-p.

TABELA 4.2.2

PORCENTAGEM DE REDUÇÃO EM ÁREA PARA 293, 273 e 223 K E PARA TEOR DE
HIDROGÊNIO ABAIXO DE 1 ppm-p

TEMPERATURA (K)	TAXA DE DEFORMAÇÃO INICIAL ($\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)	AMOSTRA	C_H (ppm-p)	A_o (mm^2)	A_R (mm^2)	r (%)
293	4,2	11	0,0	6,85	0,25	96,4
		4	0,2	6,80	0,66	90,3
	42	49	0,0	7,10	0,0	100,0
		33	0,0	6,70	1,22	81,8
273	4,2	30	0,5	6,61	0,33	95,0
	42	25	0,0	6,79	0,43	93,7
		34	0,7	6,97	0,45	93,5
		23	0,0	6,61	0,47	92,9
223	4,2	43	0,0	6,88	0,0	100,0
		58	0,0	6,61	0,0	100,0
	42	42	0,0	6,88	0,0	100,0
		57	0,0	6,79	0,06	99,1

Com o aumento de C_H , r decresce, porém, com maior sensibilidade até aproxima damente 15 ppm-p, após o que as curvas tendem a uma horizontalização. O efei to da temperatura é reduzir drasticamente r para os teores de hidrogênio aci ma de 20 ppm-p.

A figura 4.2.19 apresenta o efeito do hidrogênio sobre a

tensão real de resistência (σ_r), para 293, 273 e 223 K, nas duas taxas de de formação 4,2 e $42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. O aumento de C_H , inicialmente faz aumentar σ_r . Para 293 e 273 K parece que o aumento de C_H causa um máximo suave, porém, a 223 K o máximo em σ_r é bastante acentuado, situando-se em torno de 10 ppm-p. Assim como em ϵ_{pu} , esta forte redução em σ_r coincide com o comportamento acentuadamente frágil das amostras estudadas sob aquelas condições. A tempe ratura afeta as curvas mais acentuadamente em teores altos de hidrogênio. Pa ra C_H maior que 20 ppm-p, σ_r aumenta e depois diminui com o abaixamento da temperatura, como pode ser observado na sequência das curvas 1, 3 e 5 para $4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ou 2, 4 e 6 para $42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Em geral o aumento da taxa de deformação causou a elevação do nível de σ_r para toda a faixa de C_H assim co mo nas três temperaturas estudadas.

A figura 4.2.20, mostra a tensão real de ruptura (σ_R) em fun ção de C_H para 293, 273 e 223 K, sendo que em (a) $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ em (b) $\dot{\epsilon} = 42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Nesta figura ainda aparece associada aos pontos experimen tais, a característica da fratura: Dúctil (D), Dúctil-Frágil-Transgranular - (D-F), Frágil-Intergranular (F). Estes aspectos da fratura são os resultados do exame fratógráfico citados abaixo na secção 4.5. De um modo geral, σ_R as sume valores em torno de 600 MPa para 293 e 273 K com teor de hidrogênio maior que 5 ppm-p e é predominante a característica D-F na fratura, aparecen do D somente para $C_H = 0$ e F para altos valores de C_H e de $\dot{\epsilon}$ em 273 K. Com $C_H = 0$, σ_R fica em torno de 1000 MPa principalmente para $\dot{\epsilon}$ baixo. Já a 223 K o valor de σ_R é reduzido para 200 MPa com C_H maior que 10 ppm-p, apresen tando apenas fratura F. Nesta mesma temperatura, para $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, a baixo de 10 ppm-p, σ_R alcança altos valores e apresenta fratura D-F.

Cabe aqui comentar que na figura 4.2.20 (a) foram apostos dois pontos para $C_H = 0$ na temperatura de 77 K. Note-se que os valores de σ_F são altos (acima de 1000 MPa) e que a fratura é D-F.

FIGURA 4.2.19

Tensão real de resistência X concentração de hidrogênio para 293, 273 e 223 K. As taxas de deformação estão discriminadas na figura.

FIGURA 4.2.20

Tensão real de ruptura X concentração de hidrogênio. (a),
 $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para 77, 223, 273 e 293 K. (b), $\dot{\epsilon} = 42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para
223, 273 e 293 K.

Na figura está indicada a característica da fratura:

D : Dúctil

D-F : Dúctil-Frágil-Transgranular

F : Frágil-Intergranular

Ainda deve ser comentado que algumas amostras geraram indeterminação no cálculo de σ_R , já que tanto A_R como F_R , ambos tenderam a zero. Nas amostras em que F_R desceu a zero, ocorreram trincas superficiais ao longo de todo o comprimento útil do corpo de prova. Estas trincas estão discutidas e mostradas na secção 4.5.

4.3- Tensão de Escoamento Macroscópico como Função da Temperatura

O ponto de escoamento foi estudado de duas maneiras:

a) Dos ensaios de tração tanto à velocidade constante como à velocidade variada, foi calculada a tensão de escoamento adotando-se o seguinte critério: quando o ponto de escoamento era nítido, tomou-se a força no ponto de escoamento inferior e quando o ponto de escoamento não era nítido, tomou-se o valor da força no encontro das tangentes da região elástica e do início da região plástica. No caso dos valores de σ_e advindos dos ensaios com velocidade variada, estes só aparecem no gráfico $\sigma_e \times T$ para $v = 8,3 \times 10^{-4}$ mm/s porque esta era a velocidade inicial naquele tipo de ensaio. A figura 4.3.1 (a) mostra $\sigma_e \times T$ para $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ incluindo dados para 77 K. A figura 4.3.1 (b) mostra $\sigma_e \times T$ para $\dot{\epsilon} = 42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Nestas figuras as indicações para a concentração de hidrogênio significam: ≈ 0 ppm-p, teores de zero a 0,7 ppm-p; ≈ 15 ppm-p, teores de 13,7 a 15,7 ppm-p e ≈ 40 ppm-p, teores de 29,7 a 46,4 ppm-p.

b) Com uma mesma amostra e sucessivos carregamentos e descarregamentos foi-se resfriando continuamente o corpo de prova, utilizando-se do criostato Criometal já descrito na secção 3.3.2. Em cada ponto era permitida uma deformação plástica de 0,05%, necessária para ser determinado o ponto de

escoamento. Do valor de σ determinado, foi subtraído o encruamento acumulado até aquele ponto, pela diferença de tensão entre o ponto medido e o anterior, para a determinação de σ_e . Foram estudadas, desta maneira, duas amostras com $C_H = 0$ e $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. A concordância entre as curvas das duas amostras foi excelente, mostrando baixo espalhamento em σ_e . Cabe ainda, aqui destacar, que estes dois corpos de prova foram preparados pelo processo aperfeiçoado de tratamento termo-mecânico discutido na seção 4.1, item a. A boa concordância encontrada entre estas duas curvas, reforça a confiança no processo proposto de preparação de microestruturas uniformes. A figura 4.3.2, mostra o gráfico de $\sigma_e \times T$ para este processo de resfriamento contínuo.

Na figura 4.3.3 mostram-se 6 curvas, das quais 1 e 2 são para monocristal medidos por Chen e Arsenault⁽³²⁾; 3 e 4 são, respectivamente, para monocristal e policristal, medidas por Farahani e outros⁽³³⁾; 5 é a curva média entre os pontos experimentais obtidos conforme descrito acima no item b; e 6 é a curva resultante considerando-se todos os pontos experimentais como descrito no item a desta seção. Como pode ser observado, a dependência de σ_e com T é semelhante nas seis curvas, sendo que, para qualquer temperatura o nível da tensão de escoamento é cada vez maior com as curvas dispostas na ordem 1, 2, 3, 4, 5 e 6. Deve-se destacar aqui que a curva 4 mostra o efeito, sobre σ_e , do contorno de grão, no material policristalino, que se mantém com valores sempre acima da curva 3 para monocristal. Ainda as curvas 3 e 4 representam amostras com zero, 80 e 130 ppm-p de hidrogênio, indicando pouca influência de C_H sobre σ_e nesta faixa de temperatura de 300 a 220 K. A curva 1 é para monocristal com $C_H = 0$, e a 2 é para monocristal com $C_H = 4$ ppm-p.

Os dados experimentais, mostrados na figura 4.3.3, gerados neste trabalho, apresentam grande espalhamento, não sugerindo efeito de C_H

FIGURA 4.3.1

Tensão de escoamento X temperatura

(a) 77, 223, 273 e 293 K e $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

(b) 223, 273 e 293 K e $\dot{\epsilon} = 42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

FIGURA 4.3.2

Tensão de escoamento X temperatura, com $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $C_H = 0$. Este gráfico originou-se do teste de resfriamento contínuo, onde a mesma amostra foi ocupada para todos os pontos. Duas amostras foram ensaiadas e estão representadas pelos sinais + e $\odot$.

FIGURA 4.3.3

Comparação de $\sigma_e \times T$ deste trabalho com outros autores. $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Os teores de hidrogênio estão especificados na figura.

Curvas 1 e 2 : monocristal, Chen e Arsenault⁽³²⁾.

Curvas 3 e 4 : monocristal e policristal respectivamente, Farahani e outros⁽³³⁾.

Curva 5 : experimento com resfriamento contínuo, policristal.

Curva 6 : Interpolação entre os pontos experimentais mostrados na figura.

Os teores de hidrogênio (ppm-p) para as curvas dos outros autores são:

Curva 1 - zero

Curva 2 - 4

Curva 3 - zero, 80 e 130

Curva 4 - zero, 80 e 130

sobre σ_e nesta faixa de temperatura. Além disso a curva 6 situa-se da ordem de 60 MPa acima da curva 4, o que demonstra uma matriz metalúrgica mais resistente para o nióbio aqui estudado, devido, provavelmente, a níveis maiores de impurezas tanto intersticiais como substitucionais, já que se deve descartar o efeito do tamanho de grão, pois as amostras aqui estudadas apresentaram grãos bem maiores (tabela 4.1.1) do que os 15 μm reportado pelos autores da curva 4⁽³³⁾. Porém, a curva 6 situa-se 40 MPa acima de 5, cujas amostras advêm do mesmo material inicial mas que receberam um tratamento termo-mecânico mais adequado, sendo, portanto, este incremento atribuível à heterogeneidade microestrutural das amostras da curva 6.

4.4- Ensaio com Velocidade Variada

Esta secção apresenta os resultados obtidos para a sensibilidade à taxa de deformação (m) e volume de ativação (V) conforme as definições da secção 2.4. De acordo com o descrito na secção 3.3.1, estes testes foram executados com a variação cíclica da taxa de deformação entre os dois valores nominais 4,2 e $42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, portanto, com 1 ordem de grandeza de variação.

A figura 4.4.1, mostra uma curva típica do teste com variação de velocidade, mostrando as tangentes e pontos de medida dos quais se extraem os dados para o cálculo de m e V . Note-se que após ter sido claramente delineado o início da região plástica, começa-se, então, a ciclagem da velocidade. No caso em que ocorreu ponto de escoamento nítido, esperou-se completar o ponto de escoamento inferior. Os dados foram sempre lidos nos pontos em que a variação da taxa de deformação foi do menor para o maior valor, e

somente até o limite máximo de resistência, pois a deformação é uniforme e vale a conservação do volume.

A figura 4.4.2 mostra os dados obtidos para a sensibilidade X tensão real média ($\bar{\sigma}$) para 293, 273 e 223 K, com diferentes teores de hidrogênio especificados na própria figura.

O valor de m decresce com o aumento de $\bar{\sigma}$ mostrando menor sensibilidade para altos valores de $\bar{\sigma}$. O abaixamento da temperatura causa o aumento da sensibilidade, para um dado valor de $\bar{\sigma}$. No entanto, o valor de m parece não ser afetado pela variação do teor de hidrogênio para uma dada temperatura.

A figura 4.4.3 mostra os dados da sensibilidade X deformação plástica real, para 293, 273 e 223 K, com os teores de hidrogênio especificados. O valor de m decresce com ϵ_p e tende a horizontalizar-se para altas deformações. O teor de hidrogênio não afeta o valor de m , para um dado ϵ_p , a não ser para baixos valores de deformação até 0,02. O abaixamento da temperatura, aumenta o valor de m , para um dado ϵ_p , embora isto não se evidencie entre 293 e 273 K.

A figura 4.4.4 apresenta os valores de $(V/b^3) \times \bar{\sigma}$, para 293, 273 e 223 K, com teores de hidrogênio especificados na própria figura. O incremento de $\bar{\sigma}$ faz crescer o valor de V . O abaixamento da temperatura faz diminuir o valor de V , e a variação do teor de hidrogênio parece não afetar o valor de V para uma dada temperatura.

A figura 4.4.5 apresenta os valores de $(V/b^3) \times \epsilon_p$, para 293, 273 e 223 K, com teores de hidrogênio especificados na própria figura. O incremento de ϵ_p faz aumentar o valor de V . O abaixamento da temperatura faz decrescer o valor de V para um dado ϵ_p . A variação do teor de hidrogênio parece não afetar V para uma dada temperatura.

FIGURA 4.4.1

Curva típica $F \times \Delta L$ para um ensaio com velocidade variada. A mostra-2, $T = 293 \text{ K}$, $C_H = 0$. Mostra-se os pontos de medida $i = 1, 2, \dots, 5$ e as tangentes no início da curva, $\dot{F}_1$ e $\dot{F}_{1+\delta t}$.

FIGURA 4.4.2

Sensitividade à taxa de deformação X tensão real média ($\bar{\sigma}$).

$\bar{\sigma}$ é o valor médio entre a tensão real nos pontos $t = t_1$ e $t = t_1 + \delta t$.

$\delta t = 18,8s$.

		T(K)	C_H (ppm-p)	AMOSTRA
●	-	293	0	2
<hr/>				
○	-	273	0,9	22
△	-	273	11,9	26
▽	-	273	56,6	31
<hr/>				
□	-	223	0	59
◇	-	223	5,4	48
×	-	223	7,9	45
+	-	223	17,5	50
*	-	223	40,2	53

FIGURA 4.4.3

Sensitividade à taxa de deformação X deformação plástica real

$\delta t = 18,8s.$

T(K)			C_H (ppm-p)	AMOSTRA
●	-	293	0	2
○	-	273	0,9	22
△	-	273	11,9	26
▽	-	273	56,6	31
□	-	223	0	59
◇	-	223	5,4	48
×	-	223	7,9	45
+	-	223	17,5	50
✱	-	223	40,2	53

FIGURA 4.4.4

Volume de ativação normalizado X tensão real média ($\bar{\sigma}$). $\bar{\sigma}$ é o valor médio entre a tensão real nos pontos $t = t_1$ e $t = t_1 + \delta t$. $\delta t = 10,8s$.

		T(K)	C_H (ppm-p)	AMOSTRA
●	-	293	0	2
<hr/>				
○	-	273	0,9	22
△	-	273	11,9	26
▽	-	273	56,6	31
<hr/>				
□	-	223	0	59
◇	-	223	5,4	48
×	-	223	7,9	45
+	-	223	17,5	50
*	-	223	40,2	53

FIGURA 4.4.5

Volume de ativação normalizado X deformação plástica real.

$\delta t = 18,8s.$

		T(K)	C_H (ppm-p)	AMOSTRA
●	-	293	0	2
<hr/>				
○	-	273	0,9	22
△	--	273	11,9	26
▽	-	273	56,6	31
<hr/>				
□	-	223	0	59
◇	-	223	5,4	48
χ	-	223	7,9	45
+	-	223	17,5	50
✱	-	223	40,2	53

VOLUME DE ATIVAÇÃO NORMALIZADO — V/b^3

4.5- Característica da Fratura

Do exame fratógráfico foi obtida a indicação de três comportamentos de fratura que dependem da temperatura e do teor de hidrogênio.

Serão apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios de tração com velocidade de $8,3 \times 10^{-4}$ mm/s ou taxa de deformação inicial de $4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Os ensaios com $v = 83 \times 10^{-4}$ mm/s ($\dot{\epsilon} = 42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) não mostraram, qualitativamente, diferenças acentuadas. Quando se fizer necessária, nesta velocidade, a discussão de um detalhe especial, será chamada a atenção.

Para a temperatura de 293 K, é bastante evidente dois comportamentos distintos em função do teor de hidrogênio. Para $C_H = 0$, as figuras 4.5.1 (a) e (b) mostram uma fratura totalmente dúctil. A secção alongada da fratura foi gerada por problemas de morfologia dos grãos dessa amostra. Pode-se ainda notar na figura 4.5.1 (b), a presença de algumas cavidades, "dimples", com sub-cavidades no seu fundo. Para $C_H = 14,3$ ppm-p, as figuras 4.5.2 (a) e (b) mostram um comportamento misto: trincas alongadas, cujas paredes são contorcidas. No espaço entre as trincas, o aspecto é bastante dúctil, podendo-se observar na figura 4.5.2 (b), de maior aumento, que ainda existem várias trincas muito curtas, espalhadas por essas regiões dúcteis. Ainda nesta última fotografia é visto que a parede das grandes trincas, além de contorcidas, apresentam micro ondulações. Com alta concentração de hidrogênio, $C_H = 38,3$ ppm-p, o aspecto é essencialmente o mesmo daquele já descrito na figura 4.5.2, porém, pode-se notar a existência de trincas bem maiores, mais contorcidas e uma densidade maior de trincas menores. As figuras 4.5.3. (a) e (b) mostram esses aspectos. As regiões entre as trincas continuam sendo bastante dúcteis com cavidades bastante refinadas. Nota-

se claramente a micro ondulação existente na parede das trincas, na figura 4.5.3 (b).

Abaixando-se a temperatura para 273 K, já se nota um novo aspecto para a amostra de alta concentração de hidrogênio. Com $C_H = 0,5$ ppm-p, as figuras 4.5.4 (a) e (b) mostram uma fratura totalmente dúctil, com grandes cavidades, que apresentam novamente, ao fundo, sub-cavidades de secção bastante regular, emprestando à cavidade principal um aspecto de "funil". Com $C_H = 15,7$ ppm-p, a densidade de trincas é bastante grande, sendo que as principais (maiores) são bastante alongadas. As figuras 4.5.5 (a) e (b) mostram essa fratura. Note-se que a parede que se destaca em primeiro plano, na figura 4.5.5 (b), mostra claramente degraus alinhados, que é característico de fratura frágil; nas paredes das outras trincas continua aparecendo micro ondulações. As regiões entre as trincas, continuam sendo bastante dúcteis com cavidades bastante refinadas. As figuras 4.5.6 (a) e (b) mostram a fratura para $C_H = 37,9$ ppm-p. A densidade de trincas cresceu muito, porém, além disso, a figura 4.5.6 (b) revela um aspecto misto de algumas trincas com paredes contorcidas dentro de uma região de aspecto dúctil (à esquerda e embaixo) e trincas de paredes perpendiculares à fratura, dentro de uma região já de aspecto frágil (em cima).

Na temperatura de 223 K, já o aspecto de fratura muda sensivelmente para as amostras com hidrogênio. As figuras 4.5.7 (a) e (b) mostram a fratura para $C_H = 0$. A redução em área foi de quase 100%, porém, é curioso notar a única cavidade principal que compõe essa fratura com uma grande sub-cavidade em forma de funil e bastante profunda. Na figura 4.5.7 (a) nota-se ainda a existência de várias pequenas sub-cavidades e na figura 4.5.7 (b) destaca-se a parede micro ondulada da grande sub-cavidade. Com $C_H = 12,4$ ppm-p, a fratura se revela totalmente frágil. As figuras 4.5.8 (a), (b) e (c) mostram esse aspecto; e é importante notar que não existem praticamente

trincas, e os planos de clivagem apresentam muitos degraus paralelos. a figura 4.5.8 (C) mostra uma pequena trinca. Para $C_H = 29,7$ ppm-p, as figuras 4.5.9 (a) e (b) apresentam um aspecto essencialmente frágil, apenas que, devido a problemas microestruturais, uma parte da secção de fratura parece apresentar aspecto levemente dúctil em meio a uma morfologia frágil refinada; a figura de maior aumento, 4.5.9 (b), destaca este aspecto.

Assim, deste elenco de aspectos de fratura fica evidente, que nestas três temperaturas (293, 273 e 223 K), o nióbio tracionado com C_H a baixo de 1 ppm-p apresenta-se totalmente dúctil. Em qualquer destas temperaturas, o aumento do teor de hidrogênio causa o aparecimento de trincas numa matriz dúctil e depois fratura bastante frágil com C_H ainda maior. Ainda deve ser destacado que o efeito do abaixamento da temperatura é ir tornando o aparecimento das regiões frágeis cada vez com menor teor de hidrogênio.

Como foi comentado anteriormente na secção 4.2, alguns corpos de prova com hidrogênio, ensaiados a baixa temperatura, apresentaram tensão real de ruptura igual a zero, embora a redução em área fosse pequena. Isto significa que o processo de fratura estendeu-se por todo o corpo, enfraquecendo continuamente a matriz, através de várias trincas ao longo de todo o comprimento útil, porém, sem propagação imediata. Em algumas região, onde houve coalescência de muitas trincas que se acumularam próximas umas das outras, ou que tiveram condições de propagação imediata, ocorreu a fratura efetivamente, e de maneira totalmente frágil. As figuras 4.5.10 (a), (b) e (c) mostram aspectos curiosos do exposto acima. A figura 4.5.10 (a) mostra um dos dois lados da região de fratura, evidenciando o contínuo enfraquecimento do material pela existência das trincas ao longo do comprimento útil. Note-se que, curiosamente, nesta amostra houve praticamente duas secções de ruptura, sendo que a parte central continuou presa a um lado do corpo de prova. Na figura 4.5.10 (b) pode-se observar, com maior ampliação, as trincas na

superfície da amostra, ao longo do comprimento útil, do mesmo corpo de prova da figura 4.5.10 (a). A figura 4.5.10 (c) mostra a mesma ocorrência em outra amostra, porém com uma região de fratura melhor definida e densidade maior de trincas menores ao longo do comprimento útil. Este fenômeno já foi apontado na literatura, tendo sido chamado por Wood e Daniels⁽²⁹⁾ de "fratura silenciosa com múltiplas trincas".

FIGURA 4.5.1

Ruptura D, totalmente dúctil. Amostra-11, zero ppm-p de H, $T = 293\text{ K}$ e $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$. (a) 50 X. (b) 200 X, mostrando cavidades e sub-cavidades em forma de "funil".

(a)

(b)

FIGURA 4.5.2

Fratura D-F, dúctil com trincas transgranulares. Amostra-32, 14,3 ppm-p de H, 293 K, $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. (a) 50 X. (b) 200 X, mostrando grandes trincas com paredes contorcidas e região intermediária bastante dúctil.

(a.)

(b)

FIGURA 4.5.3

Fratura D-F, dúctil com trincas transgranulares. Amostra-35, $C_H = 38,3$ ppm-p, 293 K, $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. (a) 50 X. (b) 200 X, mostrando as trincas com paredes contorcidas. Note-se a ductilidade da matriz apresentando cavidades refinadas. A parede das trincas são microonduladas.

(a)

(b)

FIGURA 4.5.4

Ruptura D, totalmente dúctil. Amostra-30, $C_H = 0,5$ ppm-p, 273 K, $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. (a) 150 X. (b) 700 X, mostra as cavidades e as subcavidades em forma de "funil".

(a)

(b)

FIGURA 4.5.5

Fratura D-F, dúctil com trincas transgranulares. Amostra-28, $C_H = 15,7$ ppm-p, 273 K, $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. (a) 50 X. (b) 450 X, mostrando trincas com paredes contorcidas e micro-onduladas e com parede plana e degraus alinhados. Já se evidenciam trincas por clivagem. A matriz continua dúctil.

(a)

(b)

FIGURA 4.5.6

Fratura D-F, acentuadamente frágil. Amostra-38, $C_H = 37,9$ ppm-p, 273 K, $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. (a) 50 X. (b) 250 X, mostrando o aparecimento de trincas com paredes planas em meio a matriz frágil. Vê-se algumas trincas com paredes contorcidas.

(a)

(b)

FIGURA 4.5.7

Ruptura D, totalmente dúctil, Amostra-43, $C_H = \text{zero}$, 223 K, $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. (a) 100 X. (b) 500 X. Curiosamente esta ruptura ocorreu com uma única cavidade e uma sub-cavidade gigante em forma de funil e circundada por pequenas sub-cavidades.

(a)

(b)

FIGURA 4.5.8

Fratura F, totalmente frágil. Amostra-51, 12,4 ppm-p de H, 223 K, $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. (a) 20 X. (b) 200 X. (c) 200 X. Note em (c) uma pequena trinca.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 4.5.9

Fratura F, totalmente frágil. Amostra-55, 29,7 ppm-p de H, 223 K, $\dot{\epsilon} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. (a) 20 X. (b) 200 X.

(a)

(b)

FIGURA 4.5.10

Fratura com múltiplas trincas ao longo de todo o comprimento útil do corpo de prova. (a) 20 X, mostra uma dupla ruptura em que a parte central ficou presa a um dos lados do corpo de prova. Note a tendência à coalescência de trincas logo abaixo da fratura. (b) 100 X. (c) 50 X, mostrando outros aspectos. Note-se que estas trincas são de paredes perpendiculares a aplicação da tensão. As fotos (a) e (b) são da amostra-46, 9,1 ppm-p de H, 223 K, $\dot{\epsilon} = 42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e (c) da amostra-52, 25,8 ppm-p de H, 223 K, $\dot{\epsilon} = 42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

5- DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível estabelecer de maneira qualitativa os efeitos do hidrogênio desde zero até 50 ppm-p sobre os parâmetros de dutilidade, resistência mecânica e nas características de fratura. Por outro lado a descrição do coeficiente de sensibilidade à taxa de deformação, levando-se em consideração os efeitos elásticos do sistema de ensaio e corpo de prova, efeito de relaxação e o efeito do encruamento do material, foi tratado em detalhe. O comportamento de m e V como função da tensão real de fluxo plástico e da deformação plástica real ao longo do ensaio, vem trazer novos aspectos a se considerar quanto aos mecanismos de deformação plástica.

Deve ser ressaltado que a heterogeneidade da microestrutura causou razoável espalhamento nos resultados, principalmente nos parâmetros de ductilidade e no aspecto geral das curvas $\sigma \times \epsilon_p$. Na figura 4.2.5 (b) observa-se a inversão, com relação ao efeito esperado para o hidrogênio, das curvas 2 (15,7 ppm-p de H), amostra 28, e 3 (37,9 ppm-p de H), amostra 38. A tabela 4.1.1 mostra que o corpo de prova 38 além de apresentar granulação média maior, teve recristalização heterogênea. Porém, o que a literatura indica é uma fraca dependência de σ_e com $d^{(22)}$, sendo, portanto, mais influente neste caso, a heterogeneidade da microestrutura, ou ainda os níveis totais distintos de intersticiais na matriz de nióbio, adquiridos provavelmente durante o tratamento térmico das amostras.

5.1- Efeito do Hidrogênio e Temperatura na Tração à Velocidade Constante

5.1.1- Aspectos das Curvas de Tração

As figuras 4.2.1 e 4.2.2 mostram diferentes aspectos para o ponto de escoamento do material usado, que aparece até para amostras com zero ppm-p de hidrogênio. Isto é um indício de que o nível de intersticial total variou de amostra para amostra. O intersticial mais provável é o oxigênio uma vez que apresenta a maior pressão parcial no ar e poderia dopar a amostra no tratamento térmico a 1210°C por 4 horas. A tabela 5.1.1 mostra os resultados de análises de oxigênio e nitrogênio para diferentes amostras. Estas medidas foram realizadas em amostras ao acaso durante o desenvolvimento da técnica de medida de O e N. Apesar destas medidas não terem sido sistematicamente exploradas na realização deste trabalho, elas indicam uma dispersão acentuada para o nível de intersticiais em amostras com diferentes histórias. As medidas de N sempre indicaram menos que 8 ppm-p, o que significa ser o O o responsável pelo alto nível de intersticiais.

TABELA 5.1.1

MEDIDAS DE OXIGÊNIO E NITROGÊNIO EM VÁRIAS AMOSTRAS DE Nb COM DIFERENTES TRATAMENTOS

AMOSTRA	A	B	C	D	E	F	G	H
Teor de O (ppm-p)	118	126	140	365	100	106	63	92
Teor de N (ppm-p)	2	2	8	1	0	2	1	0

Quanto as irregularidades do ponto de escoamento apresentadas em 4.2.2 (a), (b) e (c), pode ser visto na própria legenda dessa figura que, pela tabela 4.1.1, as amostras apresentam-se com microestrutura heterogênea

e recristalização parcial. Isto, portanto, sugere que estas irregularidades sejam sucessivos pontos de escoamento causados pelas diferentes regiões do corpo de prova com tamanho de grãos muito diferentes ou não recristalizadas.

O aumento do teor de hidrogênio principalmente a 223 K, causou fratura sem estricção, como mostra a figura 4.2.3. Isto teve consequências diretas sobre os parâmetros de ductilidade, tais como ϵ_{pu} , ϵ_{pnu} e r . As figuras 4.2.5 (c) demonstraram este forte efeito do hidrogênio a 223 K na sequência de curvas 1, 2 e 3 nas quais C_H foi de zero, 12,4 e 29,7 ppm-p respectivamente. Porém este efeito não deve ser do hidrogênio intersticial pois a 293 e a 273 K a figura 4.2.15 mostra a tendência de ϵ_{pu} aumentar com o aumento de C_H . Concluir-se-á mais adiante, que isto certamente é causado pela precipitação induzida por tensão na frente das trincas. Além disto, trabalhos tais como o de Grossbeck e Birnbaum⁽²⁶⁾ mostram evidências de que a fase α da liga Nb-H é bastante dúctil, como poder-se-á ver comprovado nas fractografias com trincas de paredes contorcidas, mais adiante.

É curiosa a forma da curva $F \times \Delta L$ para o Nb à 77 K e $C_H = 0$ como mostra a figura 4.2.4. Como já citado na secção 4.2, encontra-se na literatura a ocorrência desta ausência de encruamento do Nb a baixa temperatura. Uma possível explicação disto é que o alto nível de tensão que o material atinge a 77 K (600 MPa para σ_g) induz o aparecimento de um grande número de fontes de deslocações, anulando, assim, algum possível mecanismo de encruamento. Este fenômeno seria, então, anulado para a liga Nb-H se precipitasse a fase frágil hidreto.

5.1.2- Encruamento

A tentativa de representar as curvas $\ln \sigma \times \ln \epsilon_p$ e $\ln (\sigma - \sigma_0)$

$\times \ln \epsilon_p$ por funções lineares, levou ao aparecimento de duas inclinações para a primeira curva. As curvas $\ln (\sigma - \sigma_0) \times \ln \epsilon_p$ apresentaram todas um contínuo encurvamento. Mesmo assim calculou-se o coeficiente de encruamento e o coeficiente de resistência para cada uma das regiões dessas curvas, segundo as relações (4.2.9-12). n_2 , que está associado a região de deformação uniforme de $\sigma \times \epsilon_p$, apresentou valores em torno de 0,25 para $C_H = 0$ em 293, 273 e 223 K. Com o aumento de C_H até 40 ppm-p, n_2 tende a crescer até 0,30 em 293 e 273 K. Para 223 K, n_2 decresce à 0,15 com altos valores de C_H . O valor de n_2 para $C_H = 0$ concorda com o valor de 0,24 encontrado por Fountain e McKinsey⁽¹²⁾, na região de deformação de 0,02 à 0,26. Portanto, é realmente baixo o coeficiente de encruamento do Nb puro, conferindo-lhe habilidade para suportar grandes deformações. O aumento de C_H em 293 e 273 K proporcionou um maior coeficiente de encruamento, evidenciando leve mecanismo de encruamento pelo hidrogênio provavelmente por nuvem de Cottrell. O baixo valor de n_2 para 223 K com alto C_H foi fortemente influenciado pela fragilização da liga como evidencia as frutografias nesta temperatura.

O coeficiente de resistência K_2 para 293 e 273 K aumenta seu valor de 450 MPa com $C_H = 0$ para 570 MPa com $C_H \approx 40$ ppm-p. Isto significa que a liga é mais resistente do que o Nb. Também o aumento de ϵ eleva os valores de K_2 nas três temperaturas estudadas. O máximo de K_2 em torno de 14 ppm-p de H em 223 K evidencia a mudança de mecanismo de deformação a esta temperatura.

Do final das curvas $\ln (\sigma - \sigma_0) \times \ln \epsilon_p$ extraiu-se valores de n_4 em torno de 0,45 em 293 e 273 K. O valor de n_4 à 223 K cresce abruptamente por causa do truncamento da curva $\sigma \times \epsilon_p$ devido a fragilização.

Conclui-se assim que a região linear $\ln \sigma \times \ln \epsilon_p$ para $\epsilon_p > 0,025$ até a estricção reflete o comportamento dúctil do nióbio e Nb-H em 293 e

273 K. Os parâmetros n_2 e K_2 refletem a habilidade de redução em área do Nb e evidenciam a mudança de mecanismo de deformação e fratura à 223 K.

5.1.3- Parâmetros de Ductilidade e Resistência

Os parâmetros de ductilidade ϵ_{pu} , ϵ_{pt} , ϵ_{pnu} e r foram bastante afetados pelo teor de hidrogênio e todos eles mostraram claramente a fragilização da liga Nb-H à 223 K.

A figura 4.2.15 mostra que ϵ_{pu} cresce com o aumento de C_H em 293 e 273 K, ou seja, para teores de H até 20 ppm-p, a ductilidade é aumentada pela presença do hidrogênio. Isto porque como foi visto na seção anterior, a liga torna-se mais resistente permitindo assim maior elongação uniforme antes da estricção. Já, a 223 K, ϵ_{pu} é fortemente reduzido para $C_H > 6$ ppm-p assumindo valores da ordem de 0,06. Realmente, Farahani e outros⁽³³⁾, reportaram uma ductilidade acentuada de 0,25 à 0,30 para a deformação uniforme no policristal a 225 K com $C_H = 30, 80$ e 130 ppm-p, embora acusem a existência de um mínimo de ductilidade de alta temperatura na região de 240 K. Portanto, a liga Nb-H (>6 ppm-p) usada neste trabalho mostra-se fragilizada a 223 K.

A figura 4.2.16 que mostra o comportamento de $\epsilon_{pt} \times C_H$, deixa evidente a diferença de efeito do H a 293 K e 273 K comparado a 223 K. ϵ_{pt} mostrou forte dependência de C_H nas três temperaturas. Este parâmetro é altamente sensível ao teor de hidrogênio até 10 ppm-p. Pelo fato de ϵ_{pt} incluir a deformação plástica durante a estricção, período em que os mecanismos de deformação são intensificados, pois esta se localiza em pequeno volume do corpo de prova, é evidente que os intersticiais causarão maior efeito. Cabe

destacar aqui que os valores altos de ϵ_{pt} ($>1,0$) para a liga Nb-H ($<2\text{ppm-p}$) demonstram a sua alta ductilidade até 223 K. O efeito do abaixamento da temperatura sobre ϵ_{pt} para $C_H > 10\text{ ppm-p}$ é a forte redução do seu valor, abaixo de 0,2, comparado com 1,0 em 293 e 273 K na mesma faixa de C_H . Isto é devido a não existência de estrição fazendo com que $\epsilon_{pt} \approx \epsilon_{pu}$. Gahr e outros⁽²⁸⁾ mostram razoável deformação na fratura para 223 K com Nb-H (15 ppm-p), porém numa região vizinha ao mínimo de ductilidade da curva deformação de fratura X temperatura.

Dos parâmetros de ductilidade, ϵ_{pnu} é aquele que melhor evidenciou o efeito do hidrogênio na liga Nb-H. Este parâmetro pouco estudado, significa a deformação plástica real associada apenas a estrição. Será, portanto, altamente sensível àqueles fatores que impedem ou proporcionam o movimento das deslocções e àqueles que promovem ou restringem propagação de microtrincas. A figura 4.2.17 mostra que ϵ_{pnu} atinge altos valores ($>1,0$) para $C_H < 1\text{ ppm-p}$ mesmo a 223 K, mostrando a alta ductilidade da fase solução sólida Nb-H para baixos teores de hidrogênio. A 293 e 273 K, ϵ_{pnu} fica em torno de 1,0 para $C_H > 1\text{ ppm-p}$ e chega à zero em 223 K. Fica patente, então, a fragilização a esta temperatura. Portanto ϵ_{pnu} é um parâmetro de ductilidade altamente sensível à influência do H sobre os mecanismos de deformação plástica.

Mais uma vez é confirmada a grande ductilidade da liga Nb-H para baixos teores de hidrogênio pela tendência de r aproximar-se de 100%. A figura 4.2.18 e a tabela 4.2.2 mostraram isto. Mesmo para C_H até 50 ppm-p, r assume valores em torno de 70% em 293 e 273 K. Aqui o processo de fratura é predominantemente dúctil, embora será mostrado adiante que existem muitas trincas interrompidas pertencentes a planos paralelos a aplicação de tensão. A 223 K r chega a apresentar valor zero para $C_H > 10\text{ ppm-p}$ sendo consequen

cia de fratura totalmente frágil por clivagem.

O comportamento de $\sigma_R \times C_H$ (figura 4.2.19) é bastante semelhante ao de $\epsilon_{pu} \times C_H$ (figura 4.2.15). Isto significa que a 293 e 273 K, o hidrogênio em solução eleva a resistência do material promovendo maior deformação uniforme.

A tensão real de fratura fica em torno de 600 MPa em 293 K e 273 K com $C_H > 5$ ppm-p, estando estas condições associadas à fratura D-F. Com $C_H < 5$ ppm-p em 293 e 273 K a fratura é D e σ_R atinge da ordem de 1000 MPa. À 223 K com $C_H > 10$ ppm-p σ_R decresce para 200 MPa associado à fratura F. Estes resultados são compatíveis com o fato da tensão de ruptura decrescer com o aumento do caráter frágil descrito pela relação de Griffith modificada,

$$\sigma = \left(\frac{2E (\gamma + p)}{\pi c} \right)^{1/2} \quad (5.1.1)$$

onde σ é a tensão para propagação da trinca de comprimento c , E é o módulo elástico, γ é a energia de superfície da trinca e, p é um fator de trabalho plástico requerido para o aumento da parede da trinca⁽⁵⁹⁾.

O aumento de C_H causa o decréscimo na ductilidade da matriz, durante a estrição, diminuindo p e conseqüentemente σ . Neste caso deve-se imaginar um mecanismo de ruptura por coalescência de trincas, como sugere as fratógrafias.

σ_R é alto para $C_H = 0$, mesmo em 77 K, pois a matriz é essencialmente dúctil, o que torna possível um grande encruamento antes da ruptura elevando a tensão de fratura. O aumento de C_H favorece a propagação das trincas e conseqüentemente σ_R decresce. A 223 K o baixo valor de σ_R provavelmente reflete a tensão de clivagem da segunda fase frágil, precipitada por

indução de tensão na extremidade de trinca.

Dos trabalhos de Westlake⁽²⁷⁾, o limite de solubilidade para o hidrogênio em nióbio com 5 e 40 ppm-p ocorrem nas temperaturas de 154 e 190 K respectivamente já que estas temperaturas estão abaixo de 223 K (menor temperatura do presente trabalho com $C_H \neq 0$), é claro que o comportamento frágil da liga Nb-H é devido a precipitação de hidreto induzida por tensão. As curvas das figuras 4.2.15, 17, 18, 19 e 20, mostram que quando C_H é maior do que 15 ppm-p, as amostras são fragilizadas a 223 K.

Os altos níveis de tensão utilizados no presente trabalho tem a tendência de conferir fragilização em condições não encontradas por outros pesquisadores. Hardie e McIntyre⁽³¹⁾ reportaram um aumento de ductilidade com o aumento da taxa de deformação em ligas Nb-H. Entretanto as figuras 4.2.15-18 sugerem efeito desprezível do aumento da taxa de deformação sobre a fragilização a 223 K. Já os dados da figura 4.2.20, $\sigma_R \times C_H$, mostram que a fratura frágil é igualmente produzida as mesmas tensões de fratura, independente das duas velocidades utilizadas a 223 K com C_H entre 10 e 30 ppm-p. Estes resultados sugerem que deve existir neste nióbio pesquisado, um efeito anômalo da taxa de deformação.

Comparando as figuras 4.2.15 e 4.2.17, pode ser observado que ϵ_{pnu} é um parâmetro mais sensível que ϵ_{pu} para detectar as tendências de fragilização de ligas Nb-H. Isto porque os dados para ϵ_{pnu} é consistentemente decrescente com o aumento de C_H para todas as condições de ensaio estudadas. Na região de estrição é estabelecido um estado de tensão triaxial que induz a migração de hidrogênio para os empilhamentos de deslocamentos ou contornos de grão, promovendo ou a precipitação de hidreto ou a diminuição da coesão da rede.

É interessante notar nos resultados aqui apresentados que

fratura D-F é observada com frequência a 273 e 293 K, enquanto que apenas D ou F são observados por outros autores^(28,33) nestas temperaturas, taxa de deformação e teor de hidrogênio. O maior nível de tensão observado neste estudo comparado com os de outros pesquisadores, provavelmente induziu a fragilização em temperaturas mais elevadas e menores concentrações de hidrogênio.

5.1.4- Tensão de Escoamento Macroscópico

As curvas de 1 a 6 da figura 4.3.3 apresentam a mesma dependência de σ_e com a temperatura. As amostras ensaiadas por Chen e Arsenault⁽³²⁾, apresentaram um teor combinado de O+N+C de 75 ppm-p e as ensaiadas por Farahani e outros⁽³³⁾, apresentam entre 195 e 225 ppm-p. Para os monocristais, a curva 3 está aproximadamente 30 MPa acima das curvas 1 e 2. Provavelmente o aumento de resistência tenha sido devido ao maior teor dos intersticiais O+N+C para a curva 3. A variação do teor de hidrogênio entre 0 e 130 ppm-p parece ter efeito insignificante nos valores absolutos de σ_e tanto do monocristal como do policristal (curvas 3 e 4 da figura 4.3.3). A diferença entre as curvas 3 e 4, que é da ordem de 15 MPa é o previsto, tendo-se em vista o efeito do tamanho de grão sobre σ_e . O fato das curvas 5 e 6, ou a tendência geral dos dados do presente trabalho, estarem 20 a 70 MPa acima da curva 4 deve ser devido a intersticiais, substitucionais e seus aglomerados, endurecendo a matriz de Nb. Isto é suportado pelo fato de que as amostras ensaiadas no presente estudo são de estrutura granular mais grosseira que os 15 μm reportado por Farahani e outros⁽³³⁾.

As amostras aqui estudadas comparadas com as que geraram a curva 4, são menos puras em N, Ta, Fe, S, Al e Si. Talvez esta seja a possível

razão do porque das curvas 5 e 6 estarem acima de 4.

A variação nas microestruturas deve ser a responsável pela grande dispersão dos resultados experimentais da figura 4.3.3, também vista de maneira mais completa nas figuras 4.3.1 (a) e (b).

5.1.5- Fratura

Os dois mecanismos de propagação de trincas para liga Nb-H discutidos na seção 2.3 podem ser aplicados nos resultados aqui encontrados. Para ambos os modelos, Grossbeck e Birnbaum⁽²⁶⁾ e Hardie e McIntyre⁽³¹⁾ são importantes a difusividade do hidrogênio na matriz e a quantidade deste disponível ao redor da microtrinca. Mesmo a 223 K, ainda é grande o coeficiente de difusão do hidrogênio no Nb ($\approx 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) comparado com o de outros gases ($\text{O, N, C} < 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$), sendo, portanto, rápida a elevação de C_H na extremidade da trinca gerada por gradientes de tensão como exige os dois modelos. As frutografias das figuras 4.5.2, 3, 5 e 6 mostram o caráter competitivo da propagação das trincas. São observadas poucas trincas grandes rodeadas por alta densidade de trincas menores. As primeiras inibiram a propagação das segundas pelo consumo do hidrogênio local. As mesmas frutografias confirmam Grossbeck e Birnbaum em que a matriz solução sólida α , Nb-H, é altamente dúctil, pois se observa uma grande distorção das paredes das trincas. Esta grande deformação plástica associada a este processo misto de fratura D-F é a responsável pela elevação da tensão de ruptura comparada com as fraturas F. Nos espaços entre as trincas cuja intensidade de deformação plástica é grande os processos de encruamento elevam os níveis de tensão, relação (5.1.1). Note-se que C_H maior, resulta em maior densidade de trincas.

A coalescência dessas trincas, mais a coalescência de cavidades dúcteis causaram a ruptura na faixa de C_H entre 10 e 50 ppm-p em 293 e 273 K.

Mesmo a aparência da parede das trincas se modificam com o aumento de C_H , passando de um aspecto de micro ondulações para o aparecimento de degraus típicos de fratura frágil sendo que as últimas são paredes pouco distorcidas revelando já a pouca ductilidade da região próxima a parede da trinca.

A 223 K, a fratura é totalmente frágil e intergranular com $C_H > 10$ ppm-p. Os parâmetros de ductilidade versus C_H mostram a total redução de capacidade de deformação plástica da liga Nb-H, propiciando assim a fratura frágil. Esta mudança de comportamento repentina só tem explicação pela precipitação de hidreto induzida por tensão, pois como já se destacou antes, 50 ppm-p de H está abaixo do limite de solubilidade do H em Nb para 223 K, tomando-se a curva solvus livre de tensão.

Neste estudo também foi confirmada a tendência de múltiplas trincas ao longo do comprimento útil do corpo de prova. As amostras com 9,1 e 25,8 ppm-p de H à 223 K com $\dot{\epsilon} = 42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ apresentaram este comportamento. Estas trincas superficiais são sempre perpendiculares a tensão aplicada, pois neste caso a tensão de tração no plano de precipitação é importante. A coalescência dessas trincas é que determina o local de fratura. A figura 4.5.10 (a) mostra este detalhe.

5.2- Efeito do Hidrogênio e Temperatura na Sensitividade à Taxa de Deformação

O parâmetro m calculado segundo a proposta de análise da

seção 2.4, decresce com o aumento da deformação plástica real ou da tensão real para as três temperaturas estudadas e todas as concentrações de H até 50 ppm-p. Para um dado ϵ_p ou $\bar{\sigma}$, m cresce com o decréscimo da temperatura, e o teor de hidrogênio parece não afetar o comportamento de m .

O comportamento de V com ϵ_p ou $\bar{\sigma}$ calculado a partir de m mostra boa concordância com alguns autores. V/b^3 assume valores em torno de 20 para 293 e 273 K e em torno de 10 para 223 K. Para um dado valor de ϵ_p ou $\bar{\sigma}$, V decresce com o decréscimo da temperatura, em concordância com a literatura^(30,32,41). Porém V aumenta seu valor com o aumento de $\bar{\sigma}$ ou ϵ_p para temperatura constante. O que outros pesquisadores tem observado é V não variar com o aumento de σ (à 77 K para o Fe policristalino⁽²⁰⁾) ou com o aumento de ϵ_p (à 105 e 107 K para o Ta policristalino⁽⁴¹⁾) para metais CCC policristalinos. Este comportamento significa que para baixas temperaturas, o mecanismo de Peierls, isto é, a interação das deslocamentos móveis com o potencial periódico da rede cristalina, é mais importante do que o de intersecção de deslocamentos, nos metais CCC. Os resultados do presente trabalho corrobora o mecanismo de Peierls principalmente pelo fato de V , embora crescer com ϵ_p , o fazer com baixa dependência.

5.3- Resumo das Conclusões

a) O coeficiente de encruamento n_2 valendo 0,24 concorda com a alta capacidade de redução em área da liga Nb-H a 293 e 273 K até 50 ppm-p de hidrogênio.

b) K_2 indica um aumento de resistência da liga Nb-H com o aumento de C_H em 293 e 273 K.

c) ϵ_{pt} , ϵ_{pnu} e r decrescem rapidamente com o aumento de C_H na faixa de temperatura estudada. ϵ_{pu} cresce suavemente com o aumento de C_H , para 293 e 273 K, compatível com o aumento de K_2 , e decresce rapidamente com a elevação de C_H em 223 K pela fragilização da liga Nb-H.

d) A liga Nb-H com menos de 1 ppm-p de hidrogênio é altamente dúctil até 223 K.

e) A tensão de escoamento da liga Nb-H é pouco sensível ao teor de hidrogênio até 50 ppm-p na faixa 293-223 K.

f) Os altos níveis de tensão apresentados pela matriz no Nb usado tem a tendência de deslocar a fragilização para temperaturas maiores e concentrações de hidrogênio menores.

g) O parâmetro ϵ_{pnu} , deformação não uniforme, é o mais adequado para o estudo do efeito do hidrogênio na ductilidade do Nb.

h) O hidrogênio promove a propagação de microtrincas em 293 e 273 K, porém sendo ainda predominante o caráter dúctil da fratura, até 50 ppm-p. As trincas nestas condições apresentam paredes que tendem a ser paralelas à direção axial da tensão, porém, bastante contorcidas. Isto sugere que o estado triaxial de tensão durante a estrição é o responsável por estas trincas. À 223 K, $C_H > 5$ ppm-p, a redução em área vai a zero e, portanto, não existe estado triaxial de tensão. Neste caso as trincas são superficiais e de paredes perpendiculares à direção axial de tração. Isto significa, que nestas condições a tensão de tração nos planos de precipitação de hidreto orientados perpendiculares ao eixo da amostra, responde pelo aparecimento de múltiplas trincas ao longo de todo o comprimento útil do corpo de prova.

i) À 293 e 273 K, $C_H < 1$ ppm-p a ruptura é por coalescência de cavidades. À 293 e 273 K, $C_H > 5$ ppm-p a ruptura é simultaneamente produzida

por coalescência de cavidades e trincas de paredes contorcidas. A 223 K, $C_H = 0$, ainda a ruptura é por coalescência de cavidades e com $C_H > 5$ ppm-p por clivagem.

j) A característica de fratura encontrada nas ligas Nb-H é compatível com o mecanismo de fragilização por precipitação de hidreto induzida por tensão proposto por Grossbeck e Birnbaum⁽²⁶⁾.

k) A sensibilidade à taxa de deformação, calculada considerando os efeitos elásticos do sistema de tração e encruamento do material, decrece com o aumento de $\bar{\sigma}$ e ϵ_p . O volume de ativação cresce com o aumento da tensão e da deformação plástica descartando a possibilidade de um mecanismo de intersecção de deslocamentos nos processos de deformação plástica para a liga Nb-H entre 293 e 223 K.

- 216 -
BIBLIOGRAFIA

- (1) BRASIL, Ministério das Minas e Energia - Anuário Mineral Brasileiro.
Brasília, 1978.318p.
- (2) BUTTNER, F. H. - Columbium: Riding on Good Pipeline Demand. E/MJ,
Mar:118-120. 1978.
- (3) MORI, F. Y. et alii - Controle do Tamanho de Grão Austenítico de um Aço
para Trabalho à Quente através de Adição de Nióbio. Metalurgia-ABM
33(241):743-747, 1977.
- (4) NOBREGA, B. N. & SILVA, A. L. C. & CHAWLA, K. K. - Caracterização Micro
estrutural de Aços Niocor e suas Juntas Soldadas. Metalurgia-ABM
34(242):27-34, 1978.
- (5) NOLASCO, C. A. & BORDIGNON, P. J. P. - Maior Precipitação de Nióbio na
Austenita: Alternativas para Laminação Controlada em Aços ARBL.
Metalurgia-ABM, 34(244):159-168, 1978.
- (6) NOLASCO, C. A. & BORDIGNON, P. J. P. & OLIVEIRA, E. Q. - Soldabilidade
dos Trilhos Niobrás 200. Metalurgia-ABM, 34(245):241-247, 1978.
- (7) HEISTERKAMP, F. & KEOWN, S. R. - Niobium Moves Into High-speed Tool
Steels. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, São Paulo,
Oct., 1978.
- (8) HEISTERKAMP, F. & STUART, H. - Niobium, its Place in the Modern Steel
Industry. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, São Pau
lo.
- (9) PICKERING, F. B. - The Effect of Composition and Microstructure on
Ductility and Toughness, do livro: Toward Improved Ductility and
Toughness, Climax Molybdenum Development Co., Japan, Kyoto,p.9,1971.

- (10) TANKINS, E. S. & MADDIN, R. - Effect of Grain Size, Strain Rate, and Temperature on the Yield Strength of Columbium. In: Douglass, D. L. & KUNZ, F. W. - Columbium Metallurgy. New York, Interscience, p.343-363, 1961.
- (11) SISCO, F. T. & EPREMIAN, E. - Columbium and Tantalum. John Wiley, New York, 1963, 633p.
- (12) FOUNTAIN, R. W. & McKINSEY, C. R. - Physical and Mechanical Properties of Columbium and Tantalum and their Alloys. In: SISCO, F. T. & EPREMIAN, E. - Columbium and Tantalum. John Wiley, New York, 1963, p.198-303.
- (13) BEGLEY, R. T. - Wright Air Development Center Tech. Rept. WADC-TR-57-344, Part II, 192-p., March, 1959. Citado na referência (10).
- (14) BYSON, B. F. & JONES, R. B. & TEGART, W. J. McG. - J. Inst. Metals, 87: 340-342, 1958-1959. Citado na referência (10).
- (15) MINCHER, A. L. & SHEELY, W. F. - Trans. Met. Soc. AIME, 221:19-25, 1961. Citado na referência (10).
- (16) BEGLEY, R. T. & FRANCE, L. L. - "Reactive Metals" (Clough, W. R., ed.), New York, Interscience, p.183-198, 1959. Citado na referência (10)
- (17) SAVITSKII, E. M. & BURKHANOV, G. S. - Interatomic Bond, Crystal Structure, and Principal Physical Properties of Refractory Metals. In: Physical Metallurgy of Refractory Metals and Alloys. New York, Consultants Bureau, p.7-58, 1970.
- (18) SEEGER, A. & WÜTHRICH, C. - Dislocation Relaxation Processes in Body-Centered Cubic Metals. Il Nuovo Cimento, 33(1):38-75, 1976.
- (19) FLEISCHER, R. L. - The Flow Stress of Body-Centered Cubic Metals:

- Inherent Lattice Hardening or Solution Hardening. Acta Met. 15
(sep.):1513-1519, 1967.
- (20) ZWIESELE, S. & DIEHL, J. - Temperature and Strain Rate Dependence of
the Macro Yield Stress of High Purity Iron Single Crystals. 5th
International Conference on Strength of Metals and Alloys, Aachen,
p.59-64, 1979.
- (21) SETHI, V. K. & GIBALA, R. - Surface Oxide Softening of Niobium Single
Crystals. Acta Met., 25:321-332, 1977
- (22) MINAKOV, V. N. & TREFILOV, V. I. & TURTSEVICH, YE. V. - Formation of
Microstruture During Annealing and its Influence on the Yield Point
of Niobium. Fiz. Metal. Metall., 41(2):406-411, 1976.
- (23) SUZUKI, H. - Consideration of the Significance of Ductility and Tough
ness in Terms of Atomic Processes of Deformation and Fracture.
Toward Improved Ductility and Toughness, Kyoto, p.1, 1971.
- (24) COTTERILL, P. - The Hydrogen Embrittlement of Metals. Progr. in Met.
Sce., 9,1961.p.205.
- (25) GIBBS, G. B. - On Fleischer's Potencial for Tetragonal Interaction.
Phil. Mag. 20:611-617, 1969.
- (26) GROSSBECK, M. L. & BIRNBAUM, H. K. - Low Temperature Hydrogen Embrit
tlement of Niobium.II - Microscopic Observations. Acta Met. 25:
135-147, 1977.
- (27) WESTLAKE, D. G. - Hydrogen Embrittlement: A Resistometric Study of
Niobium (Columbium) - Hydrogen Alloys. Met. Trans. 245(Feb.).
p.287-292, 1969.
- (28) GAHR, S. & GROSSBECK, M. L. & BIRNBAUM, H. K. - Hydrogen Embrittlement
of Nb.I - Macroscopic Behavior at Low Temperature. Acta Met. 25:

125-134, 1977.

- (29) WOOD, T. W. & DANIELS, R. D. - The Influence of Hydrogen on the Tensile Properties of Columbium. Trans. Met. Soc. of AIME, 233(May): 898-903, 1965.
- (30) RAVI, K. V. & GIBALA, R. - Low Temperature Strengthening in Niobium-Hydrogen Single Crystal. Met. Trans., 2(April):1219-1225, 1971.
- (31) HARDIE, D. & McINTYRE, P. - The Low-Temperature Embrittlement of Niobium and Vanadium by Both Dissolved and Precipitated Hydrogen. Met. Trans., 4(May): 1247-1254, 1973.
- (32) CHEN, C. C. & ARSENAULT, R. J. - Low Temperature Deformation Characteristics of Group Va Metal-Hydrogen Single Crystals. Acta Met., 23 (Feb.):255-267, 1975.
- (33) FARAHANI, M. M. & ATTIA, F. & SALAMA, K. - Hydrogen Embrittlement in Single - and Poly-Crystal Niobium. Mechanical Engineering Department, University of Houston, USA. Publ. Privada sub. p/ publ. em Dez. 1979.
- (34) POVOLO, F. - On the Measurement of the Strain-Rate Sensitivity Parameter with a Tensile Test. J. Nucl. Mat., 78:309-314, 1978.
- (35) HARTLEY, C. S. & JENKINS, D. A. & LEE, J-J. - Strain Dependence of Strain-rate Sensitivity. 5th International Conference on Strength of Metals and Alloys, Aachen, 1979, p.523-528.
- (36) TEGART, W. J. McG. - Stress-Strain Relation-Ships in Static and Dynamic Tension. In:—. Elements of Mechanical Metallurgy, New York, McMillan, 1966.p.1-47.
- (37) EVANS, A. G. & RAWLINGS, R. D. - The Thermally Activated Deformation of

Crystalline Materials. Phys. Stat. Sol., 34:9-31, 1969.

(38) SHOECK, G. & WIELKE, B. - Strain Rate Changes and Activation Volume. Scripta Met., 10:771-774, 1976.

(39) SHOECK, G. - The Activation Energy of Dislocation Movement. Phys. Stat. Sol., 8:499-507, 1965.

(40) BOWEN, D. K. & TAYLOR, G. - The Deformation Behavior of Dilute Niobium-Nitrogen Alloys. Acta Met., 25:417-436, 1977.

(41) HOGE, K. G. & MUKHERJEE, A. K. - The Temperature and Strain Rate Dependence of the Flow Stress of Tantalum. J. Mat. Sce., 12:1666-1672, 1977.

(42) NEVES, E. M. - Perfil Analítico do Pirocloro, Boletim nº 18. Rio de Janeiro, Ministério das Minas e Energias, 1973.18p.

(43) PETOILHO, J. C. - Obtenção e Caracterização da Liga NbTi e Fios Multifilamentares Supercondutores. Dissertação de Mestrado na Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1977.

(44) BOETTCHE, A., KFA - Jülich - Rep. Fed. da Alemanha, 1977.

(45) Catálogo da Kawecki Berylco Industries, Inc. Columbium. Bulletin 313-PD1, K8/77, USA, 1977.

(46) Catálogo: TELEDYNE WAH CHANG ALBANY. "Columbium Tantalum", 1975.

(47) SCHUSSLER, M. et alii - Mechanical Metallurgy. In: SISCO, F. T. & EPREMIAN, E. - Columbium and Tantalum. New York, John Wiley, 1963. p.132-168.

(48) Catálogo: RH-2 HYDROGEN, LECO Corporation, 1976.

(49) FROMM, E. - Gase und Kohlenstoff in Metallen, Springer, Berlin, 1976.

- (50) VOLKL, J. & ALEFELD, G. - Hydrogen Diffusion in Metals. In: NOWICK, A. S. & BURTON, J.J. - Diffusion in Solids. Recent Developments, New York, Academic Press, 1975.p.231-302 (Materials Science and Tech.).
- (51) WIELKE, B. - A Variable Temperature, Tensile Testing Cryostat. Cryogenics, Feb., 1976.
- (52) FORGENG, W. D. - Metallography of Columbium and Tantalum. In: SISCO, F. T. & EPREMIAN, E. - Columbium and Tantalum, New York, John Wiley.1963.p.507-534.
- (53) KINTER, M. L. & WEISSMAN, I. & STEIN, W. W. - Chemical Polish for Niobium Microwave Structures. Journal of Applied Physics, 41(2): 828-829, 1970.
- (54) DIETER, Jr., G. E. - Rolling of Metals. In:—Mechanical Metallurgy, Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1961.p.488-513.
- (55) SANTOS, H. M. dos - Recristalização e Controle de Grão em Nióbio laminado. Relatório nº 2 para a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Jan. 1980.
- (56) REED-HILL, R. E. - Annealings. In:—Physical Metallurgy Principles, New York, D. Van Nostrand. 1973.p.267-325.
- (57) MITCHELL, T. E. & SPITZIG, W. A. - Three Stage Hardening in Tantalum Single Crystals. Acta Met., 13(nov):1169-1179, 1965.
- (58) MITCHELL, T. E. & FOXALL, R. A. & HIRSCH, P. B. - Work-Hardening in Niobium Single Crystals. Phil. Mag., 8:1895-1920, 1963.
- (59) DIETER, Jr, G. E. - Fracture. In:—Mechanical Metallurgy, Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1961.p.197.
- (60) GUIMARÃES, J. R. C. & CHAWLA, K. K. - Características de Rigidez de Máquina Universal para Ensaios de Tração. Metalurgia-ABM. 34(249): 549-551.1978.

APÊNDICE A

Este programa em linguagem FORTRAN IV para o sistema HP-2100, executa o cálculo das expressões (2.4.20) a (2.4.26), (2.4.35) a (2.4.41), (2.4.43) a (2.4.46) e (2.4.56).

Os nomes das variáveis e funções utilizados são os seguintes:

A : A

AB : $\overline{AB}$

AI : A_1

AIDT : A_{1-Dt}

ALFA : α

AU = A_o

BETA : β

CD = $\overline{CD}$

DA = (A - AI)

DEP = $d\epsilon_p$

DEPP = $d\dot{\epsilon}_p$

DPDT = $F_{2k} - F_{1k}$

DTN = Δt_n

DTDT = Δt_{rk}

DT1 = δt

DT2 = Dt

D01 = dL_{p1}/dt

$$D02 = dA_1/dt$$

$$E = E$$

$$EPP = \dot{\epsilon}_p$$

$$G = G$$

$$I = i$$

$$IMAX = i \text{ de análise}$$

$$K = K$$

$$LP = L_p$$

$$LPI = L_{p1}$$

$$LPIDT = L_{p(1-Dt)}$$

$$LPU = L_o$$

$$M = m$$

$$N = n$$

$$NU = N_o$$

$$P = F$$

$$PI = F_i$$

$$PIDT = F_{1-Dt}$$

$$PIP = \dot{F}_1$$

$$PP = \dot{F}$$

$$RPOI = v$$

$$TETA = \theta$$

$$TETI = \theta_1$$

$$TETT = \theta_t$$

$$TI = t_i$$

$$V = v$$

$$VB = b$$

$$VN = v_n$$

e mais os termos de $T01, T02, \dots, T24$ que são pequenas expressões que compõem as expressões citadas anteriormente.

Para iniciar o programa devem ser introduzidos os valores das variáveis: LPU, I, DTN, IMAX, VI, AB, CD, PP, E, P, RPOI, AU, PIP, PI, DT2, V, DT1, ALFA, G, VB, BETA, NU, K e todos os $VN, DTN, DTD, DPDT$.

O programa emite como resposta os valores de todas as funções e termos $T's$ e os valores de M para valores distintos de ALFA, BETA e NU.

Neste trabalho usou-se os seguintes valores das constantes:

$$E = 11,02 \times 10^4 \text{ MPa}; \quad G = 3,96 \times 10^4 \text{ MPa};$$

$$\alpha = 0,16 \quad \beta = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$N_o = 10^4 \quad b = 2,86 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$v = 0,392$$

a rigidez do sistema K foi calculada para cada ensaio segundo o método proposto por Guimarães e Chawla⁽⁶⁰⁾. Encontrou-se K da ordem de 4,5 N/m.

```
***** DISCO: DISCUS * SUBC: 2 * ARQ: JDA00 * 19/03/80 * 9H 14M 11S * PAG 1 *
-----1-----10-----20-----30-----40-----50-----60-----70-----
0001 :JOH,JDA004
0002 :PR,FTN4,7,99
0003 FTN4,L
0004 PROGRAM JDA03
0005 C
0006 C CALCULO DA SENSITIVIDADE A TAXA DE DEFORMACAO CONSIDERANDO-SE O EN
0007 C CRUJAMENTO DO MATERIAL. DESENVOLVIMENTO SEM APROXIMACOES. APLICACAO
0008 C PARA O NIOHIO.
0009 C ESTE PROGRAMA E PARA ENSAIO COM VARIACAO CICLICA DE VELOCIDADE, OU
0010 C SEJA, APRESENTANDO RELAXACAO DE TENSAO.
0011 C
0012 C JOSE DE ANCHIETA RODRIGUES - DEMA - UFSCAR
0013 C
0014 REAL VN(20),DTN(20),AB,CD,E,RPOI,K,ALFA,G,VB,RETA,NU,V,DT1,DT2,AU,
0015 LPU,P,PI,PP,PIP,DTOT(20),DPDT(20)
0016 REAL T00,T01,T02,T03,T04,T05,T06,T07,T08,T09,T10,T11,T12,T13,T14,
0017 T15,T16,T17,T18,T19,T20,T21,T22,T23,T24
0018 REAL D01,D02,D03,DA,A,AI,LP,LPI,LPIOT,PIDT,AIDT,TI,EPP,DEP,DEPP,
0019 ITETI,TETT,TETA,M,INTE0,INTE1,INTE2,INTE3
0020 INTEGER IMAX,CONTR,CONTA,AMOST
0021 C
0022 C CONTROLE DO NUMERO DE CURVAS A SE ANALISAR
0023 C
0024 READ(5,10)CONTR
0025 DO 200 J=1,CONTR
0026 READ(5,*)E,RPOI,K,G,VB,AU,LPU
0027 WRITE(6,5)E,RPOI,K,G,VB
0028 00005 FORMAT(///4X,"E=",E14.7,1X,"RPOI=",E14.7,3X,"K=",E14.7,3X,"G=",E14
0029 1.7,2X,"VB=",E14.7)
0030 WRITE(6,7)AU,LPU
0031 00007 FORMAT(3X,"AU=",E14.7,2X,"LPU=",E14.7)
0032 READ(5,10)AMOST,IMAX
0033 00010 FORMAT(2I3)
0034 WRITE(6,15)AMOST,IMAX
0035 00015 FORMAT(///3X,"AMOSTRA NO.=",I3,3X,"COM ",I3," MUDANCAS NA VELOCIDA
0036 1DE")
0037 DO 30 I=1,IMAX
0038 READ(5,*)VN(I),DTN(I)
0039 00030 WRITE(6,40)I,VN(I),DTN(I)
0040 00040 FORMAT(10X,"I=",I3,10X,"VN=",E14.7,10X,"DTN=",E14.7)
0041 IF(IMAX-3)48,42
0042 00042 DO 44 J1=2,(IMAX+1)/2
0043 READ(5,*)DTOT(J1),DPDT(J1)
0044 00044 WRITE(6,45)J1,DTOT(J1),DPDT(J1)
0045 00046 FORMAT(9X,"J1=",I3,8X,"DTOT=",E14.7,9X,"DPDT=",E14.7)
0046 00048 DO 200 J2=1,(IMAX+1)/2
0047 J3=J2*2-1
0048 READ(5,*)AB,CD,V,DT1,DT2,P,PI,PP,PIP
0049 WRITE(6,50)AB,CD,V,DT1,DT2
0050 00050 FORMAT(///3X,"AB=",E14.7,3X,"CD=",E14.7,3X,"V=",E14.7,1X,"DT1=",E1
0051 14.7,1X,"DT2=",E14.7)
0052 WRITE(6,52)P,PI,PP,PIP
0053 00052 FORMAT(4X,"P=",E14.7,3X,"PI=",E14.7,2X,"PP=",E14.7,1X,"PIP=",E14.7
0054 1)
0055 C
0056 C CALCULO DAS FUNCOES INTERMEDIARIAS.
0057 C
0058 C ***** NIVEL-8 *****
0059 C
0060 LPI=LPU
```

```

***** DISCO: DISCUS * SUHC: 2 * ARQ: JDA00 * 19/03/80 * 9H 14M 11S * PAG 2 *
-----1-----10-----20-----30-----40-----50-----60-----70-----
0061      DO 60 I=1,J2*2-1
0062      00060 LPI=LPI+VN(I)*DTN(I)
0063      IF(J2-2)67,63
0064      00063 DO 65 J1=2,J2
0065      00065 LPI=LPI+VN(J1*2-1)*DTDT(J1)-DPDT(J1)/K
0066      00067 LPIDT=LPI-VN(J3)*DT2
0067      TI=0.
0068      DO 70 I=1,J3
0069      00070 TI=TI+DTN(I)
0070      D01=VN(J3)*AH/CD
0071      PIOT=PI-PIP*DT2
0072      T01=(RPOI**2*PI)/(E*AU)-2*RPOI
0073      T02=(RPOI**2*PI)/(E*AU)-2*RPOI
0074      T04=(PP/E)*((2*PI*RPOI**2)/(E*AU)-2*RPOI)
0075      T05=(PIP/E)*((2*PI*RPOI**2)/(E*AU)-2*RPOI)
0076      C
0077      C      ***** NIVEL-7 *****
0078      C
0079      AI=AU*(LPU/LPI+(T02*PI)/(E*AU))
0080      D02=(2*RPOI*PIP/E)*((RPOI*PI)/(E*AU)-1)-AU*LPU*D01/LPI**2
0081      T00=(PIOT*RPOI**2)/(E*AU)-2*RPOI
0082      T12=(AU*LPU*V*DT1)/LPI**3
0083      T21=VN(J3)/LPI
0084      C
0085      C      ***** NIVEL-6 *****
0086      C
0087      AIOT=AU*(LPU/LPIOT+(PIOT*T00)/(E*AU))
0088      T03=1+(AU*LPU*PI)/(LPI*E*AI**2)
0089      T06=(LPI*PI)/(E*AI**2)
0090      T07=((PI*LPI)/(E*AI**2))*(PIP/PI-2/AI+D01/LPI)
0091      T08=((AU*LPU*PI)/(LPI*E*AI**2))*(PIP/PI-D01/LPI-2*D02/AI)
0092      T09=((PP-PIP)/(E*AI))*LPI
0093      T11=(P-PI)/(E*AI)
0094      T13=(AU*LPU*(PP-PIP))/(LPI*E*AI)
0095      T14=(AU*LPU*(P-PI))/(E*AI*LPI)
0096      T15=1+(AU*LPU*PI)/(LPI*E*AI)
0097      T16=D01/LPI+D02/AI
0098      T22=(PIP/LPI)*(1/K+LPU/(E*AI))
0099      C
0100      T24=(RPOI*PI)/(AU*E)-1
0101      T24=T24*(2*PIP*RPOI)/E
0102      T24=T24-(AU*LPU*D01)/(LPI**2)
0103      T24=T24*(PI*LPU)/(E*LPI*(AI**2))
0104      C
0105      C      ***** NIVEL-5 *****
0106      C
0107      INTE0=(P*T01)/(E*AU)
0108      INTE1=(PI*T02)/(E*AU)
0109      INTE2=(LPU*V*DT1)/(LPI**2)
0110      INTE3=(LPU*(P-PI))/(LPI*E*AI)
0111      DA=(AU/T03)*((INTE0-INTE1-INTE2+INTE3)
0112      C
0113      TETI=(PI-PIOT)/AIOT
0114      TETI=TETI-PIOT*(AI-AIOT)/(AIOT**2)
0115      INTE0=(VN(J3)*DT2)/LPIOT
0116      INTE1=(PI-PIOT)/(E*AIOT)
0117      INTE2=PIOT*(AI-AIOT)/(E*(AIOT**2))
0118      TETI=TETI/(INTE0-INTE1+INTE2)
0119      C
0120      LP=LPI*(1+V*DT1/LPI-(P-PI)/(E*AI)+PI*DA/(E*AI**2))

```

```

***** DISCO: DISCUS * SUBC: 2 * ARQ: JDA00 * 19/03/80 * 9H 14M 11S * PAG 3 *
1-----10-----20-----30-----40-----50-----60-----70-----
0121      DEP=V*DT1/LPI**2-(P-PI)/(E*AI)+PI*DA/(E*AI**2)
0122      T10=LPI*T11/AI
0123      C
0124      C      ***** NIVEL-4 *****
0125      C
0126      A=AU*(LPU/LP+T01*P/(E*AU))
0127      C
0128      D03=D01-T09+T10*D02-T11*D01+DA*T07
0129      INTE0=T15*(T04-T05+T12*D01+T13-T14*T16)/(T03**2)
0130      INTE1=DA*T08/T03
0131      D03=D03+T05*(INTE0-INTE1)
0132      C
0133      T17=V/LP
0134      C
0135      C      ***** NIVEL-3 *****
0136      C
0137      T18=(PP/LP)*(1/K+LPU/(E*A))
0138      T19=((P*LPU**2*RPOI*PP)/(LP*(A**2)*(E**2)))*(RPOI*P/(E*AU)-1)
0139      T20=1+(P*AU*LPU**2)/(E*(LP**2)*(A**2))
0140      C
0141      T23=(P*RPOI)/(E*AU)-1
0142      T23=T23*(2*PP*RPOI)/E
0143      T23=T23-(AU*LPU*D03)/(LP**2)
0144      T23=T23*(P*LPU)/(E*LP*(A**2))
0145      C
0146      C      ***** NIVEL-2 *****
0147      C
0148      EPP=(T17-T18+T19)/T20
0149      DEPP=T17-T21-T18+T22+T23-T24
0150      C
0151      C      IMPRESSAO DAS FUNCOES INTERMEDIARIAS
0152      C
0153      WRITE(6,80)T00,T01,T02,T03,T04,T05,T06,T07,T08,T09,T10,T11,T12,T13
0154      1,T14,T15,T16,T17,T18,T19,T20,T21,T22,T23,T24
0155      00080 FORMAT(///10X,"*** PARAMETROS INTERMEDIARIOS DE T00 A T24 ***"////
0156      125(20X,E14.7//))
0157      WRITE(6,90)D01,D02,D03
0158      00090 FORMAT(/"      D01=",E14.7,"      D02=",E14.7,"      D03=",E14.7)
0159      WRITE(6,100)DA,A,AI,AIDT
0160      00100 FORMAT(/"      DA=",E14.7,"      A=",E14.7,"      AI=",E14.7,"
0161      1 AIDT=",E14.7)
0162      WRITE(6,110)LP,LPI,LPIDT
0163      00110 FORMAT(/"      LP=",E14.7,"      LPI=",E14.7,"      LPIDT=",E14.7)
0164      WRITE(6,120)PIOT,PI
0165      00120 FORMAT(/"      PIOT=",E14.7,"      PI=",E14.7)
0166      WRITE(6,130)EPP,DEP,DEPP
0167      00130 FORMAT(/"      EPP=",E14.7,"      DEP=",E14.7,"      DEPP=",E14.7)
0168      C
0169      C      ***** NIVEL-1 *****
0170      C
0171      READ(5,10)CONTA
0172      DO 137 I=1,CONTA
0173      C
0174      C      LEITURA DE ALFA, BETA E NU
0175      C
0176      READ(5,*)ALFA,BETA,NU
0177      C
0178      INTE0=SQRT(EXP(BETA*DT1)-1)
0179      INTE1=SQRT(NU)
0180      INTE2=EXP(BETA*TI/2)

```

```
***** DISCO: DISCOS * SUBC: 2 * ANO: JDA00 * 19/03/80 * 9M 14M 11S * PAG 4 *
----- 1-----10-----20-----30-----40-----50-----60-----70-----
0181      INTE3=ALFA*G*VR/SQRT(AI)
0182      TETI=INTE3*INTE0*INTE1*INTE2
0183 C
0184      TETA=TETI+TETT
0185 C
0186 C      SENSITIVIDADE A TAXA DE DEFORMACAO
0187      M=(TEPP/DEPP)*(1-PI*A/(P*AI))-TETA*A*DEP/P)
0188 C
0189      WRITE(6,135)ALFA,HETA,NU
0190 00135 FORMAT(//4X,"ALFA=",E14.7,4X,"HETA=",E14.7,6X,"NU=",E14.7)
0191      WRITE(6,140)TETI,TETT,TETA
0192 00140 FORMAT("      TETI=",E14.7,"      TETT=",E14.7,"      TETA=",E14.7)
0193 00137 WRITE(6,150)M
0194 00150 FORMAT("      *** ROBERTS'S SENSITIVITY ***",19X,"M=",E14.7)
0195 00200 CONTINUE
0196      WRITE(6,210)
0197 00210 FORMAT(///10X,6("FIM DE TRABALHO"))
0198      END
0199      ENDS
0200 :PR.LOADR.,.10
0201 :ST.P
0202 :EJUH
0203 :LU,7,1
***** LISTAGEM TERMINADA *****
```


Como todas as áreas específicas do conhecimento, também a metalurgia apresenta uma nomenclatura própria. Este trabalho, que enfatizou as propriedades de tração de um material metálico mostra todo um rico conjunto de nomes e conceitos bastante específicos que talvez justifique este apêndice que definirá de maneira mais fundamental, alguns conceitos e parâmetros. Isto o tornará mais acessível ao pessoal de outras áreas que se interessarem pela Engenharia de Materiais.

Para uma introdução ao ramo dos materiais metálicos e mais especificamente aos ensaios e propriedades mecânicas destes materiais, aconselha-se a leitura dos seguintes textos:

a) The Structure and Properties of Materials - Volume III - Mechanical Behavior. H. W. Hayden, William G. Moffatt e John Wulff. Editôra: John Wiley & Sons, New York, 1965. Este volume apresenta de maneira introdutória conceitos básicos sobre: Testes Mecânicos; Propriedades Elásticas; Anelasticidade; Deslocações; Microplasticidade de Cristais; Deformação Plástica; Fratura; Mecanismos de Resistência; Cerâmicos e Outros Não-Metálicos Inorgânicos; e Polímeros. Os assuntos são apresentados de um ponto de vista bastante geral e os dois últimos capítulos discutem especificamente materiais cerâmicos e poliméricos.

b) Ensaios Mecânicos de Materiais Metálicos. Sergio Augusto de Souza. Editôra Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1974. Este volume apresenta de maneira bastante detalhada cada um dos ensaios mecânicos importantes para os materiais metálicos. O seu conteúdo é: Introdução; Ensaio de Tração; Ensaio de Dureza; Ensaio de Dobramento; Ensaio de Impacto em Corpos de Prova Entalhados; Ensaio de Torção; Ensaio de Compressão; Ensaio de Fadiga; Efeito

da Temperatura nas Propriedades Mecânicas; Variáveis Metalúrgicas; e Propriedades Mecânicas Elásticas - Critérios de Escoamento.

c) Mechanical Metallurgy. George E. Dieter, JR. - Editora McGraw-Hill Kogakusha, LTD. Tokyo, 1961. Este é um livro de metalurgia mecânica que está dividido em quatro partes: Fundamentos Mecânicos, Fundamentos Metalúrgicos, Aplicações em Testes de Materiais e Conformação Mecânica de Metais. As três primeiras partes são bastante fundamentais para uma aproximação a esta área. Já a parte quatro é específica para os engenheiros de materiais ou metalúrgicos. Os capítulos apresentados neste texto são: Parte Um: Introdução; Relações de Tensão e Deformação para o Comportamento Elástico e Elementos da Teoria de Plasticidade. Parte Dois: Deformação Plástica de Monocristais; Deformação Plástica de Agregados Policristalinos; Teoria das Deslocações; Fratura e Atrito Interno. Parte Três: O Teste de Tração; O Teste de Torção; O Teste de Dureza; Fadiga de Metais; Fluência e Ruptura sob Tensão; Fratura Frágil e Teste de Impacto; Tensões Residuais; Estatística Aplicada aos Testes de Materiais. Parte Quatro: Fundamentos Gerais da Conformação de Metais; Forjamento; Laminação de Metais; Extrusão; Trefilação de Barras, Fios e Tubos; Estampagem de Placas Metálicas.

d) Physical Metallurgy Principles. Robert E. Reed-Hill. Editora D. Van Nostrand Company, New York, 1973. Este é um texto sobre metalurgia física que se inicia com noções básicas de física de metais e evolui apresentando os principais aspectos metalúrgicos tais como a precipitação, difusão, intersticiais, solidificação, etc... Os seguintes capítulos são apresentados: A Estrutura dos Metais; Métodos de Difração; Teoria Elementar dos Metais; Deslocações e Fenômenos de Escorregamento; Deslocações e Contornos de Grão; Vacâncias; Tratamento Térmico; Soluções Sólidas; Endurecimento por Precipitação; Difusão em Soluções Sólidas Substitucionais; Difusão de Intersti

ciais; Fases; Cinética de Nucleação e Crescimento; Diagramas de Fases Binários; Solidificação dos Metais; Deformação por Twinning e Reações Martensíticas; O Sistema Ferro-Carbono; O encruamento do Aço; Fratura e Fluência.

Não cabe aqui, desenvolver toda a base fundamental dos assuntos tratados nesta dissertação, pois isto seria muito extenso. Apenas será definido, a seguir, os principais aspectos de uma curva tensão-deformação. A leitura dos textos sugeridos acima são indispensáveis para aquelas pessoas que desejarem introduzir-se na área de Engenharia de Materiais (ou Ciência dos Materiais) relativa as propriedades mecânicas dos materiais (metálicos).

A deformação plástica (aquela permanente) nos materiais cristalinos tem como fundamento a teoria das deslocções. É o movimento destes defeitos de linha (deslocações) que conferem aos metais a sua alta capacidade de fluir plasticamente quando submetidos a tensões acima de um valor crítico. Este valor crítico é a tensão de escoamento que separa dois comportamentos: o elástico do plástico.

Para os mecanismos de deformação plástica, é importante a estrutura cristalina, o caráter das linhas de deslocção (em hélice, em cunha, mista), as interações deslocções-defeitos cristalinos as interações deslocções-rede cristalina, a temperatura, a distribuição de tensões e o estado metalurgico da matriz metálica.

Especificamente com relação as linhas de deslocção torna-se importante o comprimento livre para a movimentação da linha (ℓ) o vetor de Burgers associado (b) (a distância e a direção do movimento atômico) e a distância efetiva de movimentação da linha (ΔR). O produto deste três fatores definem o que se denomina de volume de ativação associado as linhas de deslocção ($V = \ell \cdot b \cdot \Delta R$). Para o movimento de uma deslocção, além da contribuição externa, através de tensões externas aplicadas ao material é fundamental a ativação térmica na superação da barreira de potencial entre duas posições

de equilíbrio.

Oposto ao movimento das deslocções é importante a dificuldade com que elas caminharão (obstáculos ao movimento) pois esta determinará o grau de encruamento do material, ou seja, quanto a tensão aplicada deve ser aumentada para se somar uma dada quantidade de deformação plástica.

Um teste mecânico simples e muito utilizado é o de tração - axial. Consiste em se puxar as extremidades de um corpo de prova, no sentido axial, com velocidade constante, e medir-se a força de resistência versus variação de comprimento da amostra. Obtem-se então um gráfico da força contra o tempo que pela relação de velocidades entre a da máquina e do papel do registrador, pôde-se convertê-lo em força X elongação.

A figura B-1 mostra um gráfico força X elongação típico. Na figura mostra-se os pontos de escoamento superior e inferior, que demarcam o início da região de deformação plástica, o ponto do limite máximo de resistência e o ponto de ruptura. A inclinação da parte linear inicial está associada ao Módulo de Elasticidade (Young) do material e a rigidez da máquina.

A região até o ponto de escoamento chama-se elástica e do ponto de escoamento até a ruptura, região plástica. Esta última divide-se em duas sub-regiões: a região de deformação plástica uniforme que vai desde o ponto de escoamento inferior até o ponto do limite máximo de resistência, e a região de deformação plástica não uniforme que vai desde o limite máximo de resistência até o ponto de ruptura.

Cabe aqui comentar que pode não ocorrer os pontos de escoamento superior e inferior aparecendo neste caso, apenas uma mudança de enclinação, indicando o início da região plástica. Neste caso existe vários critérios para se determinar o ponto de escoamento já que este não é nítido.

No caso de ocorrer o ponto de escoamento inferior seguirá uma curta região de deformação plástica não uniforme que está associada a propa

gação das bandas de Lüders por todo o corpo de prova.

Neste contexto, deformação plástica uniforme significa aquela que ocorre de tal modo que ao longo de todo o comprimento útil do corpo de prova, a área da secção transversal se reduzirá uniformemente. A deformação plástica não uniforme após o limite máximo de resistência está associada a redução localizada na secção transversal, na região de estrição do corpo de prova. Desta maneira a deformação plástica se localizará somente em torno do ponto em que ocorrerá a ruptura do corpo de prova. Quanto maior for a redução em área na estrição, tanto mais dúctil será o comportamento da amostra. Quando o material se rompe sem estrição e com curta região de deformação plástica uniforme diz-se que é frágil.

A partir dos dados da curva força X alongação, calculando-se a menor área da secção transversal e o comprimento instantâneo constrói-se a curva tensão real X deformação plástica real.

Os parâmetros mecânicos importantes estão definidos no texto (secção 3.3.1).

FIGURA B-1

Curva esquemática de força X elongação. Mostra-se os pontos importantes relacionados com os parâmetros mecânicos.