Estudo da interação do oxigênio intersticial com a matriz metálica em ligas de Nb – 0,3%pTi

Terlize Cristina Niemeyer

Dissertação apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini

USP/IFSC/SBI

São Carlos – 2003

8-2-001525

Niemeyer, Terlize Cristina

“Estudo da interação do oxigênio intersticial com a matriz metálica em ligas de Nb – 0,3%pTi”

Terlize Cristina Niemeyer – São Carlos, 2003

Dissertação (Mestrado) – Área de Física da Universidade de São Paulo,
2003 - Páginas: 99

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini

1. Atrito Interno; 2. Ligas de Nióbio; 3. Elementos Intersticiais.

I. Título

Universidade de São Paulo

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 - 13560-970 - São Carlos, SP • Fone (16) 273-9589 • Fax (16) 273-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE TERLIZE CRISTINA NIEMEYER, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 02/07/2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini (Presidente) – UNESP

Profa. Dra. Odila Florêncio – UFSCar

Prof. Dr. Antônio Tallarico Vicente Adorno – UNESP

Agradecimentos

Ao orientador e amigo Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini pelo incentivo e pela orientação.

À Prof. Dra. Dayse Iara dos Santos pela atenção nas medidas de resistividade.

À FAPESP, pelo suporte financeiro.

Aos amigos Kelly, Juliana, Luciano e Renata, pela força que me deram no dia a dia.

Ao meu pai, a quem devo tudo o que sou hoje pela excelente educação que me proporcionou.

À minha mãe e minha irmã, pelo apoio recebido.

Ao Gian, por seu carinho e compreensão.

Enfim, a todos que de um modo ou outro colaboraram para a realização deste trabalho.

NIEMEYER, T. C. *Estudo da interação do oxigênio intersticial com a matriz metálica em ligas de Nb - 0,3%pTi* São Carlos, 2003. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

RESUMO

As propriedades mecânicas de metais com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), tais como nióbio e suas ligas, são alteradas de forma bastante significativa com a adição de elementos intersticiais pesados. Estes elementos intersticiais (oxigênio, nitrogênio e carbono) presentes na matriz metálica ocupam sítios octaédrais e constituem um dipolo elástico de simetria tetragonal, podendo produzir relaxações anelásticas. As amostras utilizadas foram policristais da liga Nb-Ti, contendo 0,3 % em peso de Ti. As medidas de espectroscopia anelástica foram efetuadas usando um pêndulo de torção invertido, operando com frequência da ordem de hertz, em um intervalo de temperatura entre 300 e 700 K, com taxa de aquecimento de 1 K/min. Esta dissertação apresenta estruturas de relaxação termicamente ativadas observadas em amostras da liga Nb - 0,3%pTi, contendo diferentes concentrações de oxigênio em solução sólida. Estas estruturas de relaxação foram atribuídas à reorientação induzida por tensão de átomos intersticiais em torno de átomos da matriz metálica. Tais estruturas foram analisadas e foram encontrados os seguintes processos de relaxação: Nb-O, Ti-O, Nb-N e Nb-C. Os resultados mostraram também uma relação direta entre as intensidades das estruturas de relaxação e a concentração dos elementos intersticiais presentes nas amostras.

Palavras-chave: atrito interno; relaxações anelásticas; ligas de nióbio; elementos intersticiais.

NIEMEYER, T. C. *Study of the interaction of interstitial oxygen with the metallic matrix in Nb - 0.3%wt.Ti alloys* São Carlos, 2003. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

ABSTRACT

The mechanical properties of metals with body centered cubic (BCC) crystalline structure such as Nb and its alloys, are modified of sufficiently significant form with the addition of heavy interstitial elements. These interstitial elements (oxygen, for example) present in the metallic matrix occupy octahedral sites and constitute an elastic dipole of tetragonal symmetry, being able to produce anelastic relaxation. The used samples were polycrystals of the Nb-Ti alloy, having 0.3 % in weight of Ti. The anelastic spectroscopy measurements were taken using an inverted torsion pendulum, operating with frequency of the order of hertz, in a temperature range between 300 and 700 K, with heating rate of 1 K/min. This dissertation shows thermally activated relaxation structures observed in samples of the Nb - 0.3wt.%Ti alloy, having different concentrations of oxygen in solid solution. These relaxation structures were attributed to stress induced ordering of interstitial atoms around the metallic matrix atoms. Such structures were analyzed and were found the following relaxation processes: Nb-O, Ti-O, Nb-N and Nb-C. The results had also shown a direct relation between the intensities of the relaxation structures and the concentration of interstitial elements in the samples.

Keywords: internal friction; anelastic relaxation; niobium alloys; interstitial elements.

SUMÁRIO

Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	x
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO ANELÁSTICO ..	7
II.1. O Significado da Anelasticidade	7
II.2. Relaxação da Tensão	9
II.3. Funções Resposta Dinâmicas	10
II.4. Modelos Mecânicos	15
II.5. Propriedades Dinâmicas do Sólido Anelástico	17
II.6. Propriedades Dinâmicas de um Sólido Anelástico como Função da Temperatura	18
II.7. Relaxação Devido a Defeitos Pontuais	20
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL	23
III.1. Caracterização das Amostras	23
III.1.1. Análise Química	24
III.1.2. Medidas de Densidade	25
III.1.3. Medidas de Difração de Raios X	27
III.1.3.a. A Lei de Bragg	27
III.1.3.b. Métodos de Difração	30
III.1.4. Resistividade Elétrica	33
III.1.5. Microscopia Ótica	35
III.1.6. Microscopia Eletrônica	38
III.1.6.a. Microscopia Eletrônica de Varredura	38
III.1.6.b. Microscopia Eletrônica de Transmissão	51
III.2. Medidas de Atrito Interno	57
III.2.1. Pêndulo de Torção	57
III.2.2. Método das Velocidades	60
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E ANÁLISE	63
CAPÍTULO V - CONSIDERAÇÕES FINAIS	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - O modelo dos três parâmetros contendo uma unidade de Voigt.

Figura 2 - Comparação de $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ como função de $\log(\omega t)$ para um único processo de relaxação.

Figura 3 - Concentração de oxigênio e densidade das amostras Nb₃Ti # 1, # 2 e # 3.

Figura 4 - Difração de raios X nos planos cristalinos.

Figura 5 - Esquema de um difratômetro de raios X.

Figura 6 - Espectro de difração de raios X para a amostra Nb₃Ti # 1, obtido antes e depois das medidas de atrito interno.

Figura 7 - Espectro de difração de raios X para a amostra Nb₃Ti # 2, obtido antes e depois das medidas de atrito interno.

Figura 8 - Espectro de difração de raios X para a amostra Nb₃Ti # 3, obtido antes e depois das medidas de atrito interno.

Figura 9 - Gráfico ρ/ρ_{20} em função da temperatura para as amostras Nb₃Ti # 1, # 2 e # 3.

Figura 10 - Fotomicrografias da amostra Nb₃Ti # 1, com aumentos de 200 e 500 vezes.

Figura 11 - Fotomicrografias da amostra Nb₃Ti # 2, com aumentos de 200 e 500 vezes.

Figura 12 - Fotomicrografias da amostra Nb₃Ti # 3, com aumentos de 200 e 500 vezes.

Figura 13 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb₃Ti # 1, realizada na matriz com aumento de 500 vezes.

Figura 14 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb₃Ti # 1, realizada na matriz com aumento de 3000 vezes.

Figura 15 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb₃Ti # 1, realizada na matriz com aumento de 10000 vezes.

Figura 16 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb₃Ti # 2, realizada na matriz com aumento de 500 vezes.

Figura 17 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb₃Ti # 2, realizada na matriz com aumento de 3000 vezes.

Figura 18 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb₃Ti # 2, realizada na matriz com aumento de 10000 vezes.

Figura 19 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb₃Ti # 3, realizada na matriz com aumento de 500 vezes.

Figura 20 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb₃Ti # 3, realizada na matriz com aumento de 3000 vezes.

Figura 21 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb₃Ti # 3, realizada na matriz com aumento de 10000 vezes.

Figura 22 - Resultado do EDS realizado na matriz da amostra Nb₃Ti # 1.

Figura 23 - Resultado do EDS realizado em inclusão da amostra Nb₃Ti # 1.

Figura 24 - Resultado do EDS realizado na matriz da amostra Nb₃Ti # 2.

Figura 25 - Resultado do EDS realizado em inclusão da amostra Nb₃Ti # 2.

Figura 26 - Resultado do EDS realizado na matriz da amostra Nb₃Ti # 3.

Figura 27 - Resultado do EDS realizado em inclusão da amostra Nb₃Ti # 3.

Figura 28 - Micrografia obtida via MET para a amostra Nb₃Ti # 1.

Figura 29 - Micrografia obtida via MET para a amostra Nb₃Ti # 2.

Figura 30 - Micrografia obtida via MET para a amostra Nb₃Ti # 3.

Figura 31 - Padrão de difração obtido via MET para a amostra Nb₃Ti # 1.

Figura 32 - Padrão de difração obtido via MET para a amostra Nb₃Ti # 2.

Figura 33 - Padrão de difração obtido via MET para a amostra Nb₃Ti # 3.

Figura 34 - Diagrama do pêndulo de torção.

Figura 35 - Fotografia do sistema de medidas de atrito interno.

Figura 36 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 1, medida com frequência de 5,4 Hz.

Figura 37 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 1, medida com frequência de 7,2 Hz.

Figura 38 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 1, medida com frequência de 10,5 Hz.

Figura 39 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 1, medida com frequência de 33,8 Hz.

Figura 40 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 2, medida com frequência de 4,5 Hz.

Figura 41 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 2, medida com frequência de 6,1 Hz.

Figura 42 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 2, medida com frequência de 9,8 Hz.

- Figura 43 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 2, medida com frequência de 11,4 Hz.
- Figura 44 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 2, medida com frequência de 28,2 Hz.
- Figura 45 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 3,7 Hz.
- Figura 46 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 5,0 Hz.
- Figura 47 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 7,2 Hz.
- Figura 48 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 8,5 Hz.
- Figura 49 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 9,7 Hz.
- Figura 50 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 23,3 Hz.
- Figura 51 - Deslocamento dos picos para a região de alta temperatura com o aumento da frequência, para a amostra Nb₃Ti # 1.
- Figura 52 - Deslocamento dos picos para a região de alta temperatura com o aumento da frequência, para a amostra Nb₃Ti # 2.
- Figura 53 - Deslocamento dos picos para a região de alta temperatura com o aumento da frequência, para a amostra Nb₃Ti # 3.
- Figura 54 - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 450 K para a amostra Nb₃Ti # 1.
- Figura 55 - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 600 K para a amostra Nb₃Ti # 1.
- Figura 56 - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 450 K para a amostra Nb₃Ti # 2.
- Figura 57 - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 550 K para a amostra Nb₃Ti # 2.
- Figura 58 - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 450 K para a amostra Nb₃Ti # 3.

- Figura 59 - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 600 K para a amostra Nb₃Ti # 3.
- Figura 60 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 1, medida com frequência de 5,4 Hz.
- Figura 61 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 1, medida com frequência de 7,2 Hz.
- Figura 62 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 1, medida com frequência de 10,5 Hz.
- Figura 63 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 1, medida com frequência de 33,8 Hz.
- Figura 64 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 2, medida com frequência de 4,5 Hz.
- Figura 65 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 2, medida com frequência de 6,1 Hz.
- Figura 66 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 2, medida com frequência de 9,8 Hz.
- Figura 67 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 2, medida com frequência de 11,4 Hz.
- Figura 68 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 2, medida com frequência de 28,2 Hz.
- Figura 69 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 3,7 Hz.
- Figura 70 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 5,0 Hz.
- Figura 71 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 7,2 Hz.
- Figura 72 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 8,5 Hz.
- Figura 73 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 9,7 Hz.
- Figura 74 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 23,3 Hz.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeitos da simetria do defeito em valores principais e eixos principais do tensor λ .

Tabela 2 - Composição química dos pós utilizados na preparação das amostras.

Tabela 3 - Resultados da análise química nas amostras Nb₃Ti # 1, # 2 e # 3.

Tabela 4 - Concentração de oxigênio e densidade das amostras Nb₃Ti # 1, # 2 e # 3.

Tabela 5 - Processos de relaxação e as respectivas energias de ativação.

Tabela 6 - Parâmetros de relaxação para o processo Nb-O.

Tabela 7 - Parâmetros de relaxação para o processo Ti-O.

Tabela 8 - Parâmetros de relaxação para o processo Nb-N.

Tabela 9 - Parâmetros de relaxação para o processo Nb-C.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

O interesse no estudo da relaxação mecânica de átomos intersticiais pesados tais como carbono, nitrogênio e oxigênio presentes em metais de transição com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado iniciou-se com o primeiro trabalho de Snoek, no qual ele postulou que uma reorientação induzida por tensão destes intersticiais dava origem a um pico no espectro de atrito interno que ficou conhecido como pico de Snoek¹⁻¹⁰. A interação de elementos intersticiais com estes metais tem sido muito estudada através de medidas de atrito interno como função da temperatura¹¹⁻¹⁷.

A gênese do fenômeno de relaxação foi a descoberta por Richter de um efeito pós-elástico observado em ferro- α ^{14,18}. Em 1939, Snoek⁵ mostrou que o pico de atrito interno presente em ferro- α era devido à presença de carbono e nitrogênio como solutos intersticiais. Dois anos depois⁶, ele propôs que os picos de atrito interno eram devido à reorientação induzida por tensão de átomos de carbono e nitrogênio intersticiais ocupando sítios octaédrais. Snoek propôs uma teoria formal supondo que o material sofre um efeito pós-elástico, que pode ser caracterizado por um tempo de relaxação único.

Como os picos de relaxação em ferro- α (um metal com estrutura cristalina CCC) são devido à reorientação induzida por tensão de átomos de carbono e nitrogênio, esperava-se que

metais de transição com a mesma estrutura cristalina contendo estes elementos intersticiais apresentassem o mesmo efeito. Investigações efetuadas por muitos pesquisadores confirmaram esta expectativa e a existência de picos de relaxação foi observada em metais do grupo V. Além disso, foi observado que, nestes metais, o oxigênio também pode causar reorientação induzida por tensão^{12,19}.

Na relaxação de Snoek, os defeitos pontuais são átomos de solutos intersticiais (como C, N, O) em metais cúbicos de corpo centrado (como Fe, Nb, Ta). O soluto está localizado principalmente em sítios intersticiais octaédrais que são os centros das faces e das arestas do reticulado CCC².

Os metais do grupo V são aqueles que possuem a mais alta solubilidade sólida para átomos de solutos intersticiais, o que facilita o estudo da reorientação induzida por tensão devido a intersticiais¹². Nestes metais, os átomos de solutos intersticiais estão posicionados em sítios octaédrais causando deformação local e distorção de simetria tetragonal. Na ausência de tensão, os átomos intersticiais estão distribuídos aleatoriamente em posições onde os eixos tetragonais estão ao longo das três coordenadas cartesianas do reticulado. Na presença de tensões mecânicas oscilantes, a redistribuição destes átomos intersticiais ao longo dos diferentes sítios deve ocorrer pela interação com a tensão variante, levando assim a uma transformação de energia, isto é, o atrito interno.

O atrito interno pode ser observado onde a introdução de um defeito pontual produza distorções as quais têm uma simetria mais baixa do que a do reticulado⁷. Normalmente o atrito interno é determinado pelo decaimento (amortecimento) de oscilações mecânicas e é medido em função da temperatura^{19,20}.

Cada tipo de átomos de soluto intersticial dá origem a um pico no espectro de atrito interno, o qual deve ser observado a uma temperatura distinta (dependendo da frequência da medida). As intensidades do pico de Snoek são muito usadas em estudos de vários processos diferentes que ocorrem em soluções sólidas intersticiais em um reticulado CCC. Através delas podemos determinar a concentração de oxigênio, carbono e nitrogênio em solução sólida, uma vez que estão diretamente relacionadas com o conteúdo de defeitos intersticiais²⁰⁻²⁴.

No caso de átomos intersticiais diluídos (conteúdo do intersticial $< 0,01$ at %) o pico de Snoek é ajustado por uma equação de Debye²². Em ligas concentradas, os picos de Snoek são alargados, devido a interações entre os átomos intersticiais. Isto foi encontrado primeiramente por Powers e Doyle²⁵ em tântalo dopado com oxigênio. O alargamento foi interpretado supondo configurações de dois (pares) ou mais (tripletos, etc.) átomos de oxigênio os quais deveriam causar um pico discreto adicional a temperaturas mais altas do que o pico de Snoek de átomos intersticiais isolados.

O modelo de agrupamento (“clustering”) para ligas intersticiais concentradas foi estendido para outros metais c.c.c.²⁰⁻²². Com este modelo de agrupamento, foi admitido que a interação entre os átomos de soluto intersticiais é basicamente de curto alcance, o que corresponde a uma distribuição discreta de tempos de relaxação. Este modelo foi questionado por Weller et al.¹³, pela introdução de uma distribuição contínua de tempos de relaxação os quais devem corresponder a modelos de interação de longo alcance^{26,27}.

Atualmente, depois de muitos anos da descoberta dos “Picos de Snoek”, vários estudos ainda continuam sendo realizados para a compreensão dos mecanismos de relaxação em metais puros²⁶⁻²⁸ e ligas metálicas tais como Nb-Ti²⁹⁻³³ e Nb-Zr^{34,35}.

Os metais CCC geralmente apresentam a maioria das propriedades necessárias para aplicações em alta temperatura. O nióbio, em relação a outros metais, tem uma combinação favorável de propriedades físicas, isto é, um alto ponto de fusão, uma relativamente alta condutividade térmica, boa resistência a ataque químico e corrosão líquida do metal, comparativamente baixa densidade e apreciável resistência à alta temperatura³⁶.

O nióbio foi descoberto inicialmente em um mineral pelo químico inglês Charles Hatchett na Inglaterra em 1801. Ele denominou o novo metal de columbium (ou colúmbio) em homenagem ao descobridor da América, de onde veio o metal. Porém esta descoberta foi esquecida, já que não houve aplicações de imediato do metal. Passados cinquenta anos, o químico alemão Heinrich Rose, ao separar o nióbio do tântalo, pensou ter encontrado um novo elemento químico e o denominou nióbio^{37,38}.

O nome nióbio vem de Niobe, que na mitologia grega é a filha do rei Tântalo, isto porque o metal nióbio é encontrado na natureza quase sempre associado ao metal tântalo em minerais como pirocloros, columbitas e tantalitas³⁹.

Na década de 1930 o nióbio começou a ser usado na fabricação de aços inoxidáveis. Na década de 1950 foram descobertas reservas de pirocloro no Brasil e Canadá, aumentando a produção primária do nióbio, uma vez que antes ele era encontrado somente como um subproduto do tântalo e isto elevava seu custo. A partir de então ganhou muita importância no desenvolvimento de materiais de engenharia.

O interesse pelo nióbio aumentou muito com a corrida espacial na década de 50. Foram desenvolvidas ligas de nióbio, como Nb-Ti, Nb-Zr, Nb-Ta-Zr para o uso nas indústrias nuclear e espacial, e na supercondutividade. O nióbio também é usado nas superligas aeronáuticas e nos aços microligados³⁷.

A aplicação mais importante do nióbio é como elemento de liga para melhorar as propriedades em produtos de aço, principalmente nos aços de alta resistência e baixa liga usados na fabricação de automóveis e de tubulações para transmissão de gás sob alta pressão. É utilizado também em superligas que operam a altas temperaturas em turbinas de aeronaves a jato. Quando adicionado ao aço inoxidável é utilizado em sistemas de escapamento dos automóveis.

Hoje em dia o consumo do nióbio é dividido em: 75 % na fabricação de aços microligas, 12 % na fabricação de aços inoxidáveis resistentes ao calor, 10 % na produção de superligas e 3 % para outros usos. A maior produtora mundial de nióbio é a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) sediada em Araxá, em Minas Gerais. Esta jazida constitui a maior reserva mundial de nióbio³⁸.

Com o conhecimento científico foram realizados avanços que aumentaram a aplicação do nióbio em aços, superligas, materiais intermetálicos e ligas de nióbio, também em nanomateriais, revestimentos, compostos, catalisadores e dispositivos eletrônicos.

Quando o nióbio é ligado a elementos tais como titânio, tântalo, zircônio, háfnio, molibdênio, entre outros metais, o resultado é a obtenção de materiais que tenham propriedades de engenharia muito desejáveis.

O nióbio é supercondutor, sua temperatura crítica é próxima do zero absoluto. No estado puro, o nióbio é usado em aceleradores de partículas subatômicas. As ligas nióbio-titânio e nióbio-estanho também são supercondutoras. O aumento do consumo do nióbio como supercondutor ainda depende de projetos governamentais. Em 1998 começou o fornecimento de lingotes de nióbio-titânio para fabricantes de cabos. Existem projetos futuros de geração de energia por fusão atômica e o armazenamento de tal energia.

Algumas aplicações do nióbio e suas ligas são: cabos anódicos de nióbio platinizados para proteção contra corrosão nas plataformas marítimas de grandes dimensões e em estruturas de concreto reforçadas; lâminas de nióbio puro usadas na produção de diamantes sintéticos; equipamentos eletrônicos criogênicos de baixo poder de dissipação; óxido de nióbio na construção de vidros ópticos; ligas supercondutoras de nióbio-titânio, usadas na fabricação de magnetos para tomógrafos de ressonância magnética; componentes de nióbio-titânio que são resistentes à ignição usados na mineração (principalmente do ouro); nióbio em alvos de evaporação que são usados na indústria de lâminas de barbear e na indústria eletrônica³⁷⁻³⁹.

Esta dissertação teve como objetivo principal o estudo do comportamento de elementos intersticiais, principalmente oxigênio, presentes em solução sólida, em amostras de uma liga Nb-Ti, contendo 0,3 % em peso de Ti, utilizando técnicas de espectroscopia anelástica. Para tanto, a amostra foi caracterizada utilizando técnicas de análise química, difração de raios X, resistividade elétrica, microscopias ótica e eletrônica (varredura e transmissão), para garantir que os elementos intersticiais presentes estavam realmente em solução sólida. Com esta garantia, foram efetuadas medidas de espectroscopia anelástica em amostras com três teores diferentes de oxigênio. Os resultados mostraram estruturas de relaxação termicamente ativadas que foram decompostas em seus picos componentes, que foram associados a processos de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de nióbio (pico de Snoek Nb-O); reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de titânio (pico de Snoek

Ti-O); reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio em torno de átomos de nióbio (pico de Snoek Nb-N) e reorientação induzida por tensão de átomos de carbono em torno de átomos de nióbio (pico de Snoek Nb-C). Para cada processo de relaxação, foram obtidos os parâmetros básicos para se analisar os mecanismos de relaxação, ou seja, temperatura do processo, energia de ativação, tempo de relaxação e intensidade de relaxação.

Esta dissertação foi estruturada em três partes, na primeira é apresentada uma introdução aos conceitos básicos de anelasticidade e os processos de relaxação anelástica; na segunda, a parte experimental, composta pela caracterização das amostras, a técnica e o aparato experimental utilizado; na terceira são apresentados os resultados experimentais obtidos, suas análises e discussões.

CAPÍTULO II - CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO ANELÁSTICO

II.1. O Significado da Anelasticidade

Um sólido é considerado perfeitamente elástico quando a Lei de Hooke define a relação entre a tensão σ e a deformação ε como²:

$$\sigma = M \varepsilon \quad (1)$$

onde: σ é a tensão aplicada;

M é o módulo de elasticidade do material;

ε é a deformação correspondente.

com:

$$M = 1 / J \quad (2)$$

onde: J é a flexibilidade do material.

A equação (1) é uma forma simplificada da Lei de Hooke. Na realidade (forma generalizada) as quantidades σ e ϵ são tensores de segunda ordem, enquanto M e J , são tensores de quarta ordem.

Existem três condições que definem o comportamento de um sólido perfeitamente elástico implícitas na Lei de Hooke:

- i) A resposta em deformação, para cada nível de tensão aplicada ao sólido possui um único valor de equilíbrio e vice-versa.
- ii) O valor de equilíbrio da resposta é obtido instantaneamente (a equação 1 não possui o tempo como variável).
- iii) A resposta é linear.

Um sólido será considerado anelástico se a condição ii) não for satisfeita, isto é, há uma diferença de fase ou atraso do efeito (deformação) em relação à causa (tensão).

Portanto, para um sólido anelástico, a Lei de Hooke possui o tempo como variável.

Do ponto de vista termodinâmico, isto significa que em resposta a uma mudança nas forças mecânicas aplicadas, é preciso um certo tempo para o sólido anelástico alcançar o equilíbrio. Então, o auto-ajuste do sistema em resposta a uma mudança na variável externa é conhecido como relaxação.

Quando a variável externa é mecânica (uma tensão ou uma deformação), o fenômeno é conhecido como relaxação anelástica.

Pode-se, portanto, interpretar o comportamento anelástico como uma manifestação de processos de relaxação interna.

II.2. Relaxação da Tensão

Em um experimento de relaxação da tensão, uma deformação constante ε_0 é imposta sobre a amostra em $t = 0$ e mantida por $t \geq 0$, enquanto a tensão σ é observada como uma função do tempo. Pode-se definir a função de relaxação como²:

$$M(t) = \sigma(t) / \varepsilon_0 \quad (t \geq 0) \quad (3)$$

Define-se o módulo não relaxado M_U :

$$M(0) \equiv M_U \quad (4)$$

Aproximando o valor de equilíbrio, obtém-se o módulo relaxado M_R :

$$M(\infty) \equiv M_R \quad (5)$$

O módulo relaxado é o recíproco da flexibilidade relaxada:

$$M_R = 1 / J_R \quad (6)$$

O módulo e a flexibilidade não relaxados também são recíprocos:

$$M_U = 1 / J_U \quad (7)$$

A quantidade δM , chamada de relaxação do módulo M é dada por:

$$\delta M \equiv M_U - M_R \quad (8)$$

É importante notar que δM não é recíproco de δJ e sim que:

$$\delta M = \delta J / J_U J_R \quad (9)$$

II.3. Funções Resposta Dinâmicas

Para informações sobre o comportamento de um material em curtos espaços de tempo, experimentos dinâmicos são mais apropriados. Nestes experimentos, uma tensão (ou deformação) a qual é periódica no tempo, é imposta ao sistema e é determinada a fase em que a deformação atrasa-se em relação à tensão. Este comportamento do sistema é melhor descrito com o auxílio da notação complexa, ou seja, em comportamento de sólidos anelásticos cuja tensão aplicada é senoidal².

Então:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (10)$$

onde: σ_0 é a amplitude de tensão, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de vibração, sendo f a frequência de vibração.

Como a deformação é periódica com a mesma frequência da tensão, obtém-se:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp[i(\omega t - \phi)] \equiv (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) \exp(i\omega t) \quad (11)$$

onde: ε_0 é a amplitude de deformação, ϕ é o ângulo pelo qual a deformação atrasa-se em relação à tensão (ângulo de perda) e ε_1 e ε_2 são, respectivamente, os componentes da deformação em fase e 90° fora de fase com a tensão.

A relação entre deformação e tensão pode ser expressa como:

$$\varepsilon = J^*(\omega) \sigma \quad (12)$$

onde: $J^*(\omega)$ é chamada de flexibilidade complexa e é dada por:

$$J^*(\omega) = J_1(\omega) - i J_2(\omega) \quad (13)$$

onde: $J_1(\omega) \equiv \varepsilon_1 / \sigma_0$ é a parte real de $J^*(\omega)$ e $J_2(\omega) \equiv \varepsilon_2 / \sigma_0$ é a parte imaginária de $J^*(\omega)$.

A relação do ângulo de fase ϕ com estas quantidades é:

$$\operatorname{tg} \phi = \varepsilon_2 / \varepsilon_1 = J_2 / J_1 \quad (14)$$

Já que $J^* (\omega)$ é recíproco de $M^* (\omega)$, então:

$$M^* (\omega) = [J^* (\omega)]^{-1} \quad (15)$$

$$M^* (\omega) = M_1 (\omega) + i M_2 (\omega) \quad (16)$$

Assim:

$$\operatorname{tg} \phi = M_2 / M_1 \quad (17)$$

Enquanto as quantidades complexas $J^* (\omega)$ e $M^* (\omega)$ são recíprocas uma da outra, J_1 não é a recíproca de M_1 , nem J_2 é a recíproca de M_2 .

Mas, admitindo-se $\phi^2 \ll 1$ e expandindo-se $\operatorname{tg} \phi$ em série de Taylor, obtém-se:

$$\operatorname{tg} \phi \approx \phi \quad (18)$$

Dentro desta aproximação:

$$M_1 \approx |M| \text{ e } J_1 \approx |J| \quad (19)$$

Então:

$$M_1 \approx J_1^{-1} \quad (20)$$

Assim, as quantidades M_1 e J_1 são recíprocas para termos de ordem ϕ^2 .

Em frequências suficientemente baixas, a deformação será proporcional à tensão. Assim:

$$J^*(0) = 1 / M^*(0) = J_R \quad (21)$$

Inversamente, em frequências muito altas:

$$J^*(\infty) = 1 / M^*(\infty) = J_U \quad (22)$$

Do significado das quantidades J_1 e J_2 como flexibilidade armazenada e perda na flexibilidade respectivamente, e calculando-se as energias armazenada e dissipada no ciclo de vibração, obtém-se a energia por unidade de volume em qualquer fase como $\int \sigma d\varepsilon$, tomadas entre o início do ciclo e o ponto de interesse. Então, a energia ΔW dissipada em um ciclo completo, por unidade de volume, é:

$$\Delta W = \oint \sigma d\varepsilon = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (23)$$

A energia máxima W , por unidade de volume, é:

$$W = \int_{\omega t=0}^{\pi/2} \sigma d\varepsilon = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \quad (24)$$

A razão entre a energia dissipada e a energia armazenada total está relacionada ao ângulo de perda ϕ por:

$$\Delta W/W = 2\pi (J_2 - J_1) = 2\pi \tan \phi \quad (25)$$

Por causa do fato que ϕ (ou $\tan \phi$) é a medida dos mecanismos internos os quais dão origem à dissipação de energia por ciclo devido ao comportamento anelástico, a quantidade ϕ é geralmente conhecida como o atrito interno do material.

O princípio da medida de atrito interno é muito simples: a amostra é posta para vibrar em seu modo fundamental (vibrações livres ou forçadas), que causa a dissipação de energia

sob a forma de calor, devido à existência de atrito interno. Essa dissipação de energia pode ser medida direta ou indiretamente. No caso do pêndulo de torção, esta dissipação de energia é medida através do decremento logarítmico que, a menos de uma constante, é o próprio atrito interno da amostra, Q^{-1} .

Em geral, um sistema ressonante deve possuir dois elementos: o elemento elástico (que, de fato, deve ser anelástico), e a inércia. A situação é consideravelmente simplificada quando este sistema, por exemplo, é um fio esticado com um peso colocado em uma extremidade, possuindo vibrações torsionais. Este é o caso do pêndulo de torção, no qual a deformação em qualquer ponto pode ser expressa em termos de um único parâmetro, o deslocamento angular, Θ , do componente inercial. A grandeza física responsável por este deslocamento é o torque, Γ , que atua na amostra.

No caso de um sólido elástico ideal, $\Gamma = G \Theta$, onde G é o módulo torsional da amostra. Para um sólido anelástico $\sigma = M^* \varepsilon$, com $\sigma \equiv \Gamma$, $M^* \equiv G^*$ e $\varepsilon \equiv \Theta$. Assim:

$$\Gamma = G^* \Theta = G_0 (1 + i \tan \phi) \Theta \quad (26)$$

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

$$I \ddot{\Theta} + G_0 (1 + i \tan \phi) \Theta = 0 \quad (27)$$

A solução que descreve vibrações livres, na presença de atrito interno é da forma:

$$\Theta = \Theta_0 \exp(i \omega^* t) \quad (28)$$

com:

$$\omega^* = \omega_0 (1 + i \delta / 2\pi) \quad (29)$$

onde: $\omega_0 = 2\pi f_0$ é a frequência e δ é uma constante.

Quando esta solução é substituída na equação (27) e as partes real e imaginária são separadamente igualadas, obtém-se:

$$\omega_0^2 \approx G_0 / I \quad (30)$$

Enquanto:

$$\delta \approx \pi \phi \quad (31)$$

Considerando duas oscilações separadas por N períodos:

$$x_1 = x_0 \exp(-\delta f_0 t_1) \exp(i \omega_0 t_1) = A_1(t_1) \exp(i \omega_0 t_1) \quad (32)$$

$$x_2 = x_0 \exp(-\delta f_0 t_2) \exp(i \omega_0 t_2) = A_2(t_2) \exp(i \omega_0 t_2) \quad (33)$$

Combinando as equações acima, obtém-se:

$$\exp[-\delta f_0 (t_2 - t_1)] = A_2 / A_1 \quad (34)$$

Então:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \quad (35)$$

A quantidade adimensional δ representa o logaritmo natural da razão das amplitudes A_n em duas vibrações sucessivas, e é chamada de decremento logarítmico. Então, o atrito interno é dado por:

$$Q^{-1} = \tan \phi \approx \phi \approx (\delta / \pi) = \frac{1}{N\pi} \ln \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \quad (36)$$

II.4. Modelos Mecânicos

Uma forma alternativa para descrever o comportamento anelástico é em termos de um grupo de parâmetros que podem ser considerados como atributos intrínsecos do material. O ponto inicial para esta aproximação é um relacionamento tensão-deformação na forma de uma equação diferencial linear, envolvendo tensão, deformação e suas derivadas no tempo².

A equação diferencial mais simples tensão-deformação capaz de representar a anelasticidade envolve três parâmetros independentes.

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

Quando é aplicada uma tensão uniforme σ_0 em $t = 0$, a mola (b) se deforma instantaneamente, enquanto a Unidade de Voigt vai levar um certo tempo para se deformar completamente, com a flexibilidade passando de um valor não relaxado J_U até um valor relaxado J_R .

Então, a flexibilidade do elemento (a) é δJ .

Quando se elimina a tensão σ_0 , a mola (b) volta imediatamente à posição inicial e a Unidade de Voigt leva um certo tempo para alcançar sua posição inicial, devido ao amortecedor.

Se o amortecedor for constituído por um líquido viscoso linear, as relações entre tensão e deformação são:

$$\text{Em (a):} \quad \varepsilon_a = \delta J \sigma_a \quad (37)$$

$$\text{Em (b):} \quad \varepsilon_b = J_U \sigma_b \quad (38)$$

Em (c): $\dot{\varepsilon}_c = \delta J \sigma_c / \tau$ (39)

Figura 1 - O modelo dos três parâmetros contendo uma unidade de Voigt.

Sabe-se, do conceito de linearidade que:

$$\varepsilon = \varepsilon_a + \varepsilon_b \quad (40)$$

$$\varepsilon_a = \varepsilon_c \quad (41)$$

$$\sigma = \sigma_b = \sigma_a + \sigma_c \quad (42)$$

Combinando as equações acima, eliminando ε_a , ε_b e ε_c , σ_a , σ_b e σ_c , obtém-se:

$$J_R \sigma + \tau J_U \dot{\sigma} = \varepsilon + \tau \dot{\varepsilon} \quad (43)$$

A equação (43) é a equação diferencial da tensão-deformação para o Modelo dos Três Parâmetros.

II.5. Propriedades Dinâmicas do Sólido Anelástico

Para resolver a equação (43), usa-se as seguintes condições²:

$$\sigma = \sigma_0, \quad \dot{\sigma} = 0; \quad t \geq 0 \quad (44)$$

$$\varepsilon = J_U \sigma \quad t = 0$$

Assim:

$$J(t) = J_U + \delta J (1 - \exp(-t / \tau)) \quad (45)$$

Quando uma tensão dinâmica é aplicada como mostrado nas equações (10) e (11) e substituída na equação diferencial (43), obtém-se:

$$J_1 = J_U + \frac{\delta J}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (46)$$

$$J_2 = \delta J \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (47)$$

lembrando que: $J_1 = \varepsilon_1 / \sigma_0$, $J_2 = \varepsilon_2 / \sigma_0$ e $J^*(\omega) = J_1 - i J_2$.

As equações (46) e (47) são as chamadas equações de Debye e são mostradas na figura 2.

A quantidade J_1 vai de J_U a altas frequências ($\omega\tau \gg 1$) para J_R a baixas frequências ($\omega\tau \ll 1$). A quantidade J_2 mostra uma função de pico: pequenos valores em altas e baixas frequências e vai a um máximo em $\omega\tau = 1$. Qualquer função de frequência que varie como $\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2)$ pode ser chamada pico de Debye.

Figura 2 - Comparação de $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ como função de $\log(\omega t)$ para um único processo de relaxação.

II.6. Propriedades Dinâmicas de um Sólido Anelástico como Função da Temperatura

Em muitos casos, a taxa de relaxação τ^{-1} é expressa por uma equação do tipo²:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E / kT) \quad (48)$$

onde: τ é o tempo de relaxação;

τ_0^{-1} é a probabilidade do defeito saltar entre sítios equivalentes;

E é a energia de ativação do processo de relaxação;

k é a constante de Boltzmann;

T é a temperatura absoluta.

Assim, torna-se possível tratar as funções resposta como funções da temperatura, substituindo-se a equação (48) nas equações (46) e (47) considerando ω como uma constante. Aplicando o logaritmo na equação (48), obtém-se:

$$\ln (\omega \tau) = \ln (\omega \tau_0) + E / kT \quad (49)$$

Desta forma, há uma relação linear entre $\ln (\omega \tau)$ e o recíproco da temperatura absoluta. O atrito interno está relacionado com as partes real e imaginária da flexibilidade por:

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \phi = J_2 / J_1 \quad (50)$$

Então:

$$Q^{-1} = \left(\frac{\Delta}{(1 + \Delta)^{1/2}} \right) \left(\frac{\omega \tau_r}{1 + (\omega \tau_r)^2} \right) \quad (51)$$

onde:

$$\Delta = \delta J / J_U \quad (52)$$

$$\tau_r = \tau (1 + \Delta)^{-1/2} \quad (53)$$

A quantidade adimensional Δ é chamada de intensidade de relaxação.

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

$$Q^{-1} = \Delta \left(\frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \right) \quad \Delta \ll 1 \quad (54)$$

Utilizando a representação de Arrhenius para o tempo de relaxação, o atrito interno pode ser escrito como:

$$Q^{-1} = \frac{Q_m^{-1} T_m}{T} \operatorname{sech} \left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (55)$$

onde:

$$\Delta = (2 Q_m^{-1} T_m) / T \quad \Delta \ll 1 \quad (56)$$

II.7. Relaxação Devido a Defeitos Pontuais

A base física para um processo de relaxação anelástica é um conjunto de variáveis internas que são influenciadas pela tensão e que estão relacionadas com a concentração de defeitos pontuais em vários sítios do cristal².

A introdução de um defeito em um cristal produz distorções elásticas locais. Como um resultado destas distorções haverá uma interação entre o defeito e a tensão homogênea aplicada ao cristal. Esta interação é análoga à interação de um dipolo elétrico com um campo elétrico aplicado. Conseqüentemente, um defeito o qual produz distorções locais tem sido chamado de dipolo elástico. A maior diferença é que um dipolo elétrico é caracterizado por um vetor (momento de dipolo) que determina a interação com um campo elétrico e um dipolo elástico é caracterizado por um tensor de segunda ordem, já que interage com o campo de tensão¹⁰.

Uma caracterização conveniente do dipolo elástico está contida na seguinte equação que descreve a mudança na deformação do cristal quando defeitos são introduzidos:

$$\epsilon_{ij}^d - \epsilon_{ij}^0 = \sum_{p=1}^{nd} \lambda_{ij}^{(p)} C_p \quad (57)$$

onde: ε_{ij}^d e ε_{ij}^0 são as componentes do tensor da deformação de um cristal com e sem defeito e p é o índice denotando uma das orientações equivalentes possíveis do defeito, e

$$C_p \equiv N_p / N_\mu = v_0 N_p \quad (58)$$

é a fração molar de defeitos com orientação p ; N_p e N_μ são, respectivamente, o número de defeitos em orientação p e o número de moléculas por unidade de volume; v_0 é o volume molecular.

A equação (59) define um tensor de segunda ordem $\lambda_{ij}^{(p)}$ que caracteriza o dipolo elástico, cujas componentes são dadas por:

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \partial \varepsilon_{ij} / \partial C_p \quad (59)$$

A quantidade $\lambda_{ij}^{(p)}$ é portanto a deformação (componente ij) por unidade de fração molar de todos os defeitos tendo a mesma orientação p . O tensor λ determina completamente a interação de um defeito com um campo de tensão e , portanto, o comportamento de um defeito como um dipolo elástico. A tabela 1² resume os efeitos de simetria nos eixos principais e valores principais do tensor λ .

O fato que a forma do tensor λ é determinada somente pelo sistema da simetria do defeito tem conseqüências importantes. A interação de um defeito com um campo de tensão (e , portanto, o comportamento do defeito como um dipolo elástico) é determinada na sua totalidade pelo tensor λ . Conseqüentemente, dois defeitos que diferem em orientação, mas que aumentam tensor λ da mesma quantidade, são distinguíveis em termos de seus comportamentos sob tensão.

O critério para a ocorrência de anelasticidade devido a defeitos pontuais pode também ser apresentado como segue: a relaxação anelástica pode ser produzida por um defeito cuja simetria é mais baixa do que a do cristal. Na aplicação desta regra, os sistemas em ordem descendente de simetria são: cúbico, hexa-tetragonal, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico e triclinico. Esta regra não diz se o efeito da relaxação pode ser grande ou pequeno.

É importante observar que o tensor λ não é o único método para a caracterização do comportamento do defeito na presença de tensão. As medidas de relaxações anelásticas são capazes de fornecer apenas a quantidade absoluta $|\lambda_1 - \lambda_2|$ se a concentração de defeitos C_0 é conhecida independentemente.

Tabela 1 - Efeitos da simetria do defeito em valores principais e eixos principais do tensor λ^2 .

Simetria do defeito	Valores principais	Eixos principais	Nº de componentes independentes λ
Cúbica	$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$	arbitrário	1
Tetragonal, Hexagonal e trigonal	$\lambda_1 \neq \lambda_2 = \lambda_3$ ou $\lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3$	eixo 1 ao longo do eixo de simetria maior ou eixo 3 ao longo do eixo de simetria maior	2
Ortorrômbica	$\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$	ao longo dos três eixos de simetria	3
Monoclinica	$\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$	eixo 1 ou 3 ao longo do eixo de simetria	4
Triclinica	$\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$	eixos não relacionados para cristal	6

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Caracterização das Amostras

As amostras da liga de Nb-Ti foram fornecidas pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), e foram obtidas por meio da mistura mecânica de pós de Nb e TiO_2 , seguida de prensagem isostática a frio (200 MPa) e sinterização em alto vácuo. O pó de Nb foi obtido pelo processo HDH (hydride-dehydride process). O TiO_2 de alta pureza foi fornecido pela Cerac Inc.. O tamanho médio dos grãos dos pós de Nb e TiO_2 foi de 8 μm e 0,3 μm , respectivamente.

A tabela 2³² mostra a composição típica dos pós utilizados na preparação das amostras usadas neste trabalho, de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante.

A mistura dos pós foi efetuada num moinho de bolas confeccionado com Nb, para evitar contaminação. Uma mistura completa foi obtida após 3 horas.

A sinterização foi efetuada em um forno resistivo a 2100° C por cerca de 85 minutos, usando um tubo de Nb como elemento aquecedor. Durante a sinterização, o oxigênio contido

diminuiu devido à volatilização de NbO e NbO₂, dependendo da quantidade total de O^{40,41}. A dissolução das partículas em átomos O e Ti tomam lugar durante a sinterização. A quantidade de titânio permanece praticamente inalterada após a sinterização em alto vácuo (0,3 % em peso). Após a sinterização, as barras foram trabalhadas a frio (forjamento rotativo) para chegar às dimensões finais de 3,8 mm de diâmetro.

Tabela 2 - Composição química dos pós utilizados na preparação das amostras³².

Pó	Conteúdo Máximo (% em peso)					
	O	N	Al	Fe	Cu	Si
TiO₂	-	-	0,010	0,001	0,001	0,001
Nb	0,620	0,038	0,003	0,004	0,001	0,003

Nas condições acima, de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante, a concentração de oxigênio estimada para as amostras é 0,04 % em peso para a amostra Nb₃Ti # 1; 0,06 % em peso para a amostra Nb₃Ti # 2 e 0,08 % em peso para a amostra Nb₃Ti # 3.

Para caracterizar os elementos intersticiais presentes na amostra, foram efetuadas medidas de análise química; medidas de densidade; medidas de difração de raios X; resistividade elétrica; microscopias ótica e eletrônica (varredura e transmissão).

III.1.1. Análise Química

Os teores de oxigênio e nitrogênio foram determinados por absorção de radiação infravermelha usando um equipamento TC-436 DR da Leco. As medidas foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A tabela 3 apresenta os resultados da análise química realizada nas amostras Nb₃Ti # 1, # 2 e # 3.

Tabela 3 - Resultados da análise química nas amostras Nb₃Ti # 1, # 2 e # 3.

	O (% em peso)		N (% em peso)
Amostra	FAENQUIL	CCDM	CCDM
Nb ₃ Ti # 1	0,04	(0,063 ± 0,002)	(0,029 ± 0,005)
Nb ₃ Ti # 2	0,06	(0,081 ± 0,001)	(0,020 ± 0,002)
Nb ₃ Ti # 3	0,08	(0,13 ± 0,02)	(0,034 ± 0,008)

III.1.2. Medidas de Densidade

Quando se considera um objeto em repouso, imerso em um fluido, a pressão do fluido circundante exerce forças sobre o objeto e a força resultante exercida pelo fluido é o empuxo. No entanto, esta mesma força era exercida sobre o fluido que ocupava o volume agora ocupado pelo objeto. Enquanto o fluido ocupava o volume, estava em equilíbrio translacional e rotacional. Portanto, o fluido circundante deve exercer uma força de flutuação ou empuxo, igual em módulo ao peso do fluido deslocado e dirigida para cima através do centro de gravidade do mesmo^{42,43}. Este é o Princípio de Arquimedes.

A massa do fluido deslocado é $\rho_l V$, portanto seu peso será $\rho_l g V$. Assim define-se o empuxo E sobre qualquer objeto imerso numa solução:

$$E = \rho_l g V \quad (60)$$

onde: ρ_l é a densidade da solução e V é o volume do líquido deslocado.

Para um objeto genérico, o peso é:

$$P = mg \quad (61)$$

onde: m é a massa do objeto e g é a aceleração da gravidade.

No equilíbrio, quando o objeto é imerso num líquido o peso P_l é igual ao empuxo E , mas o peso real ou total deste objeto será:

$$P_t = P_l + E \quad (62)$$

Substituindo os valores de (60) e (61) em (62), obtém-se:

$$m_{ar}g = m_l g + \rho_l g V \quad (63)$$

onde: m_{ar} é a massa medida no ar e m_l é a massa medida num determinado líquido.

Portanto:

$$m_{ar} = m_l + \rho_l V \quad (64)$$

Uma vez que V é o volume deslocado quando o objeto é imerso em água, pode-se concluir que este volume V é:

$$V = \frac{m_{ar}}{\rho_m} \quad (65)$$

onde: ρ_m é a densidade do material.

Substituindo a equação (65) em (64) obtém-se:

$$m_{ar} = m_l + \rho_l \frac{m_{ar}}{\rho_m} \quad (66)$$

Rearranjando a equação acima, obtém-se:

$$\rho_m = \frac{m_{ar}}{(m_{ar} - m_l)} \rho_l \quad (67)$$

Com a equação (67) pode-se determinar a densidade de qualquer objeto, usando a massa deste objeto, medida no ar e a massa do objeto quando imerso em um líquido, sabendo-se a densidade do líquido utilizado. Foi utilizada uma balança analítica modelo Explorer da Ohaus Corporation para a determinação das massas das amostras.

A tabela 4 mostra a concentração de oxigênio em peso para cada uma das amostras e suas respectivas densidades. Podemos observar na figura 3 que a densidade aumenta com o aumento da concentração de oxigênio nas amostras, e que é um aumento não linear.

Tabela 4 - Concentração de oxigênio e densidade das amostras Nb₃Ti # 1, # 2 e # 3.

Concentração de oxigênio (% p.)	Densidade (g/cm ³)
0,063	7,49
0,081	7,55
0,13	7,58

Figura 3 - Concentração de oxigênio e densidade das amostras Nb₃Ti # 1, # 2 e # 3.

O valor teórico⁴⁴ encontrado para a densidade do nióbio é 8,57 g/cm³ e para o titânio é 4,54 g/cm³, sendo então coerentes os valores encontrados nas medidas de densidade.

III.1.3. Medidas de Difração de Raios X

III.1.3.1. A Lei de Bragg

Se um feixe de raios X com uma determinada frequência (ou comprimento de onda) incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios X em todas as direções e com a mesma frequência do feixe incidente. Em outras palavras, o átomo isolado espalha (espalhamento de raios X) o feixe incidente de raios X em todas as direções^{45,46}.

Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem um comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros.

A figura 4 mostra os raios X indo de encontro a um conjunto de planos atômicos com índices (hkl) e fazendo um ângulo θ com eles. A distância entre os planos é d_{hkl} , considerando que os átomos localizados nos planos agem como fonte de espalhamento, e para estes planos d_{hkl} corresponde a uma distância interatômica. Olhando somente para os feixes 1 e 2, vê-se que o feixe 2 deve atravessar a distância ABC a mais que o feixe 1. Se os feixes saem fora de fase, então a distância ABC faz com que o feixe 2 esteja desalinhado com o 1 após a reflexão⁴⁷.

Figura 4 - Difração de raios X nos planos cristalinos.

Uma interferência construtiva ou difração ocorre quando duas ondas estiverem em fase, isto é, quando a distância $ABC = 1\lambda$ ou 2λ ou 3λ ou, em geral, quando:

$$n\lambda = ABC \quad (68)$$

onde: n é um inteiro.

Pode-se observar na figura 4 o triângulo retângulo OAB, e nota-se que $d \sin \theta = AB$, ou $2d \sin \theta = ABC$. Então a condição para que a difração ocorra é:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (69)$$

A equação (69) é conhecida como lei de Bragg e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados de ângulos de Bragg. Esta equação permite relacionar a distância entre um conjunto de planos em um cristal e o ângulo no qual estes planos difratam raios X de um comprimento de onda particular. Normalmente é mais conveniente dividir ambos os lados da equação por n e definir d/n como d_{hkl} , isto faz com que a equação de Bragg fique como⁴⁷:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (70)$$

A lei de Bragg é, em certo sentido, uma lei negativa, ou seja, se ela não for satisfeita, a difração não ocorre. A intensidade do feixe difratado depende de vários fatores tais como densidade atômica do plano em questão, natureza dos átomos que o compõe, número de planos, ângulo de incidência, temperatura e outros^{45,46}.

Então, sabendo λ e medindo θ , pode-se calcular d_{hkl} e descobrir as dimensões da cela unitária. Para a estrutura cristalina cúbica, pode-se relacionar o parâmetro de rede e a distância entre os planos pela seguinte equação:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (71)$$

III.1.3.2. Métodos de Difração

Os métodos de difração de raios X utilizados para estudos de monocristais e os utilizados para estudos de policristais diferem basicamente quanto à fixação do ângulo de incidência e quanto à radiação incidente.

No caso da análise de policristais, denominado de método do pó, a radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência varia durante a análise. O método do pó é muito utilizado na caracterização de materiais, mesmo que eles não estejam na forma de pó^{45,46}.

A figura 5 mostra um esquema do funcionamento de um difratômetro de raios X. O feixe de raios X é gerado pela fonte S, passa pelo colimador A e incide na amostra C, a qual é fixada sobre o suporte H. A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo O, perpendicular ao plano do papel. O feixe difratado passa pelos colimadores B e F e incide no detector de raios X, G, o qual está sobre o suporte E. Os suportes E e H são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de 2x graus do detector é acompanhado pela rotação de x graus da amostra.

Este acoplamento faz com que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão sejam iguais à metade do ângulo de difração 2θ . O detector pode varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou ser posicionado manualmente em uma posição desejada. A intensidade do feixe difratado é medida pelo detector. A amostra deve ter uma superfície plana^{45,46}.

Os dois equipamentos mais utilizados no método do pó são o difratômetro e a câmara de Debye-Scherrer.

Neste trabalho, as medidas de difração de raios X foram efetuadas utilizando-se um difratômetro Rigaku D/Max - 2100/PC, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$, colocando as amostras em forma de cilindros (como foram recebidas) em um suporte. As figuras 6, 7 e 8 mostram os espectros de difração de raios X para as amostras Nb₃Ti # 1, # 2 e # 3, respectivamente, obtidos antes e depois das medidas de atrito interno.

Figura 5 - Esquema de um difratômetro de raios X.

Por intermédio das figuras 6, 7 e 8 podemos observar que não houve uma alteração estrutural significativa nas amostras depois da realização das medidas de atrito interno.

Figura 6 - Espectro de difração de raios X para a amostra Nb₃Ti # 1, obtido antes e depois das medidas de atrito interno.

Figura 7 - Espectro de difração de raios X para a amostra Nb3Ti # 2, obtido antes e depois das medidas de atrito interno.

Figura 8 - Espectro de difração de raios X para a amostra Nb3Ti # 3, obtido antes e depois das medidas de atrito interno.

III.1.4. Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas no Laboratório de Materiais Supercondutores da Faculdade de Ciências da UNESP - Câmpus de Bauru. Foi utilizada a técnica dos quatro terminais, utilizando pequenas partes da amostra. Foi aplicada uma corrente constante de 180 mA.

Para obter a resistência da amostra foi utilizada a segunda lei de Ohm, na qual a resistividade elétrica é dada pela equação⁴⁸:

$$\rho = R \cdot A / l \quad (72)$$

onde: l é a distância entre os eletrodos para a medida da tensão;

A é a área da seção transversal da amostra percorrida pela corrente.

O equipamento utilizado foi um criostato de ciclo fechado de hélio SCC Displex APD Cryogenics, uma fonte de tensão Keithley 228A e um voltímetro Keithley 182.

A figura 9 mostra a relação entre a resistividade elétrica à temperatura ambiente (ρ) e a resistividade elétrica a 20 K (ρ_{20}) para as amostras Nb₃Ti # 1, # 2 e # 3. Não foi possível chegar à temperatura de transição supercondutora por estar abaixo do limite de temperatura do criostato. O comportamento é típico de uma amostra metálica supercondutora.

O valor da Razão da Resistividade Residual (RRR) obtido para a amostra Nb₃Ti # 1 foi de 4,0; para a amostra Nb₃Ti # 2 foi de 17,0 e para a amostra Nb₃Ti # 3 foi de 24,0.

O comportamento se apresenta bastante coerente, pois quanto maior a quantidade de intersticiais presentes na amostra, maior sua razão da resistividade residual.

Figura 9 - Gráfico ρ/ρ_{20} em função da temperatura para as amostras Nb₃Ti # 1, # 2 e # 3.

III.1.5. Microscopia Ótica

Com o objetivo de verificar se houve a formação de óxidos TiO_2 , as amostras foram submetidas a análises microscópicas.

Na microscopia ótica, um microscópio comum é usado no estudo da microestrutura; sistemas ótico e de iluminação são seus elementos básicos. Para materiais que são opacos à luz visível, somente a superfície é submetida à observação e o microscópio deve ser usado no modo refletor. Os contrastes na imagem produzida resultam de diferenças da refletividade das várias regiões da microestrutura⁴⁹.

A superfície da amostra deve ser polida e a microestrutura é revelada por um tratamento de superfície usando um reagente químico apropriado.

As amostras foram embutidas em baquelite, depois foram lixadas com lixas de água na seguinte seqüência: 80, 120, 240, 360, 400. Foi efetuado um polimento com suspensão de diamante de 1 μm e em seguida um polimento final com óxido de cromo. Por fim foram limpas em ultra-som. Todo este procedimento foi realizado no CCDM da UFSCar.

As figuras 10, 11 e 12 apresentam as fotomicrografias óticas para as amostras Nb₃Ti # 1, Nb₃Ti # 2 e Nb₃Ti # 3. O equipamento utilizado foi um Quantimet 600s da Leica. Foram realizadas fotomicrografias com aumentos de 200 e 500 vezes. Pode-se observar uma matriz mais clara com a presença de algumas inclusões.

As estruturas observadas são inclusões, pois se fossem artificios de preparação metalográfica estariam distribuídas aleatoriamente, e como pode se observar nas fotomicrografias, há um certo alinhamento de tais inclusões em regiões de contorno de grão.

Figura 10 - Fotomicrografias da amostra Nb₃Ti # 1, com aumentos de 200 e 500 vezes.

Figura 11 - Fotomicrografias da amostra Nb₃Ti # 2, com aumentos de 200 e 500 vezes.

Figura 12 - Fotomicrografias da amostra Nb₃Ti # 3, com aumentos de 200 e 500 vezes.

III.1.6. Microscopia Eletrônica

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) e o microscópio eletrônico de transmissão (MET) foram desenvolvidos a partir dos anos 40. Estes dois microscópios têm colunas óticas as quais são fundamentalmente similares, diferindo no modo de operação e informação⁵⁰.

Um MEV usa um feixe focado de elétrons de baixa energia o qual percorre a superfície de uma amostra volumosa. Neste instrumento, vários produtos da interação amostra-elétron são usados na imagem ou microanálise: elétrons secundários revelam a topografia da superfície, enquanto elétrons retroespalhados contêm a informação da composição ou orientação, e os raios X emitidos são coletados para análise química. As imagens são produzidas em série ou no modo seqüencial em um tubo de raios catódicos, e somente dados da superfície ou próximos da superfície são fornecidos.

Alternativamente, num MET, um feixe paralelo de elétrons de alta energia é usado para irradiar uma amostra fina. São produzidas imagens de alta ampliação e alta resolução da estrutura interna da amostra, ou um padrão de difração de elétrons de uma área selecionada, a qual contém informação cristalográfica ou da estrutura cristalina. As imagens ou padrões da difração de elétrons são vistas em uma tela fluorescente, e portanto a informação é proporcionada em um modo “paralelo” ou simultâneo.

III.1.6.a. Microscopia Eletrônica de Varredura

O MEV é a forma mais usada de microscópio eletrônico no campo da Ciência de Materiais e é popular porque combina simplicidade e facilidade na preparação das amostras do microscópio ótico com muito da capacidade e flexibilidade do desempenho dos mais caros e complexos microscópios eletrônicos de transmissão⁵¹.

O princípio de funcionamento de um MEV é o seguinte: dois feixes de elétrons são usados simultaneamente, um colide com a amostra a ser examinada e o outro colide com um tubo de raios catódicos visto pelo operador. Como um resultado do impacto do feixe incidente na amostra uma variedade de emissões de fótons e elétrons são produzidas. O sinal escolhido

é coletado, detectado, amplificado e usado para modular o brilho do segundo feixe de elétrons até que um grande sinal coletado produza um ponto brilhante no tubo de raios catódicos quando um pequeno sinal produz um ponto opaco. Os dois feixes estão fazendo a varredura simultaneamente até que para cada ponto varrido na amostra exista um ponto correspondente no tubo de raios catódicos. Tipicamente, os feixes varrem padrões quadrados na amostra e no tubo de raios catódicos. A imagem que aparece na tela representa as características da superfície da amostra. A superfície deve ou não ser polida e atacada, mas deve ser eletricamente condutiva; um revestimento condutor metálico muito fino deve ser aplicado em materiais não condutores⁴⁹.

Acessórios do equipamento permitem análises qualitativas e semiquantitativas da composição elementar de áreas da superfície bem localizadas.

A capacidade em realizar análise química em um microscópio eletrônico de varredura é resultado da existência da relação entre o comprimento de onda λ dos raios X característicos emitidos de um elemento e seu número atômico Z . Os raios X são detectados e caracterizados por meio de um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) ou espectrômetro de difração de cristal (CDS)⁵¹.

A seguir são apresentados os resultados da microscopia eletrônica de varredura para as amostras Nb₃Ti # 1, Nb₃Ti # 2 e Nb₃Ti # 3, realizadas no CCDM da UFSCar. O equipamento utilizado foi um Stereoscan 440.

As figuras 13 a 21 apresentam os resultados das microscopias eletrônicas de varredura para as amostras Nb₃Ti # 1, # 2 e # 3 realizadas com aumento de 500, 3000 e 10000 vezes. Pode-se observar mais claramente a matriz e as inclusões nela presentes.

Para verificar se as inclusões poderiam constituir-se de óxidos estáveis, foram efetuadas análises de EDS nas amostras Nb₃Ti # 1, Nb₃Ti # 2 e Nb₃Ti # 3. As figuras 22 a 27 mostram tais análises.

Figura 13 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb₃Ti # 1, realizada na matriz com aumento de 500 vezes.

Figura 14 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb₃Ti # 1, realizada na matriz com aumento de 3000 vezes.

Figura 15 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb3Ti # 1, realizada na matriz com aumento de 10000 vezes.

Figura 16 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb3Ti # 2, realizada na matriz com aumento de 500 vezes.

Figura 17 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb₃Ti # 2, realizada na matriz com aumento de 3000 vezes.

Figura 18 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb₃Ti # 2, realizada na matriz com aumento de 10000 vezes.

Figura 19 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb3Ti # 3, realizada na matriz com aumento de 500 vezes.

Figura 20 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb3Ti # 3, realizada na matriz com aumento de 3000 vezes.

Figura 21 - Resultado da microscopia eletrônica de varredura para a amostra Nb₃Ti # 3, realizada na matriz com aumento de 10000 vezes.

Embora parte da matriz esteja participando do volume analisado, não foi encontrado nenhum elemento na inclusão que não estivesse também presente na matriz. O objetivo da análise por EDS era de encontrar a formação de óxidos sendo para isto suficiente tal análise, pois o equipamento detecta a presença de oxigênio quando em quantidade razoável (no caso da formação de óxido).

Nas figuras 22, 24 e 26 podemos observar na matriz a presença de uma grande quantidade de nióbio, e quantidades menores de titânio, silício, alumínio, oxigênio e carbono como eram previstos na tabela 2. Nas figuras 23, 25 e 27 podemos observar uma grande quantidade de nióbio e silício, e quantidades menores de titânio, alumínio, oxigênio e carbono. O silício presente vem da preparação da amostra e não da preparação metalográfica, pois se fosse originário da preparação metalográfica também haveria a presença de carbono proporcional à quantidade de silício, devido ao fato da amostra ser polida com carvão de silício.

MEM1: amostra 1 - matriz
 Livetime = 100 s

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
C Ka	.22	.30	5	937	207	1.00	.73
O Ka	.48	.56	5	954	152	1.00	.53
AlKa	1.42	1.52	6	2609	158	1.00	.55
SiKa	1.68	1.78	6	2991	81	1.00	.28
NbLa	2.10	2.22	7	84625	27764	1.00	97.50
TiKa	4.42	4.58	9	1902	116	1.00	.41

Figura 22 - Resultado do EDS realizado na matriz da amostra Nb₃Ti # 1.

MEM1: amostra 1 - inclusao

Livetime = 100 s

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
C Ka	.22	.30	5	1786	416	1.00	1.41
O Ka	.48	.56	5	987	127	1.00	.43
AlKa	1.42	1.52	6	3118	574	1.00	1.95
SiKa	1.68	1.78	6	23563	8272	1.00	28.07
NbLa	2.10	2.22	7	62764	19984	1.00	67.81
TiKa	4.42	4.58	9	1592	98	1.00	.33

Figura 23 - Resultado do EDS realizado em inclusão da amostra Nb₃Ti # 1.

MEM1: amostra 2 - matriz
 Livetime = 100 s

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
C Ka	.22	.30	5	1068	158	1.00	.56
O Ka	.48	.56	5	1063	131	1.00	.46
AlKa	1.42	1.52	6	2789	89	1.00	.31
SiKa	1.68	1.78	6	3104	92	1.00	.32
NbLa	2.10	2.22	7	86440	27770	1.00	97.77
TiKa	4.42	4.58	9	1965	165	1.00	.58

Figura 24 - Resultado do EDS realizado na matriz da amostra Nb₃Ti # 2.

MEM1: amostra 2 - inclusao
 Livetime = 100 s

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
C Ka	.22	.30	5	2315	675	1.00	1.98
O Ka	.48	.56	5	919	94	1.00	.28
AlKa	1.42	1.52	6	3433	652	1.00	1.91
SiKa	1.68	1.78	6	42738	16263	1.00	47.63
NbLa	2.10	2.22	7	49735	16244	1.00	47.57
TiKa	4.42	4.58	9	1627	219	1.00	.64

Figura 25 - Resultado do EDS realizado em inclusão da amostra Nb₃Ti # 2.

MEM1: Amostra 3 - matriz
 Livetime = 100 s

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
C Ka	.22	.30	5	916	81	1.00	.29
O Ka	.48	.56	5	976	94	1.00	.33
AlKa	1.42	1.52	6	2285	149	1.00	.53
SiKa	1.68	1.78	6	3110	2	1.00	.01
NbLa	2.10	2.22	7	87120	27855	1.00	98.38
TiKa	4.42	4.58	9	2002	135	1.00	.48

Figura 26 - Resultado do EDS realizado na matriz da amostra Nb₃Ti # 3.

MEM1: Amostra 3 - inclusao
 Livetime = 100 s

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
C Ka	.22	.30	5	3292	910	1.00	1.90
O Ka	.48	.56	5	724	79	1.00	.16
AlKa	1.42	1.52	6	2827	10	1.00	.02
SiKa	1.68	1.78	6	83101	31882	1.00	66.54
NbLa	2.10	2.22	7	46652	14988	1.00	31.28
TiKa	4.42	4.58	9	1642	49	1.00	.10

Figura 27 - Resultado do EDS realizado em inclusão da amostra Nb3Ti # 3.

Pela baixa quantidade de oxigênio nas inclusões, podemos admitir que não estão relacionadas com a formação de óxidos.

III.1.6.b. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A seguir são apresentados os resultados da microscopia eletrônica de transmissão para as amostras Nb₃Ti # 1, Nb₃Ti # 2 e Nb₃Ti # 3, que foram realizadas pelo Prof. Dr. Walter José Botta Filho no Departamento de Materiais (DEMa) da UFSCar.

Nas figuras 28, 29 e 30 podemos observar as micrografias onde não foram observadas características de contraste que pudessem ser associadas a precipitados. Os contrastes observados são contrastes de orientação ou devido a linhas de discordâncias. Nas figuras 31, 32 e 33 podemos observar os padrões de difração de área selecionada, onde não foram observadas reflexões que pudessem ser associadas a precipitados. Os padrões de difração correspondem somente à matriz Nb-Ti.

Figura 28 - Micrografia obtida via MET para a amostra Nb₃Ti # 1.

Figura 29 - Micrografia obtida via MET para a amostra Nb₃Ti # 2.

Figura 30 - Micrografia obtida via MET para a amostra Nb₃Ti # 3.

Figura 31 - Padrão de difração obtido via MET para a amostra Nb₃Ti # 1.

Figura 32 - Padrão de difração obtido via MET para a amostra Nb₃Ti # 2.

Figura 33 - Padrão de difração obtido via MET para a amostra Nb₃Ti # 3.

Analizando as micrografias e os padrões de difração não foi encontrada nenhuma estrutura que pudesse estar relacionada à formação de óxidos.

III.2. Medidas de Atrito Interno

Para se medir o atrito interno, podem ser usados diferentes métodos, dependendo do domínio das frequências de vibração. No caso dos metais, o ângulo de defasagem é pequeno, então geralmente é difícil medir diretamente a defasagem entre deformação e tensão. Na região de baixas frequências (~ 1 ciclo/s) e médias frequências ($\sim 10^4$ ciclos/s), normalmente são usados métodos baseados em sistemas ressonantes, vibrando à frequência natural, em vibrações forçadas ou em decaimentos livres⁵².

Dos instrumentos utilizados para a investigação de fenômenos anelásticos, o pêndulo de torção é o que permite mais facilmente estudar relaxações por causa da facilidade de variação da temperatura.

A parte mecânica do equipamento é constituída por um pêndulo de torção invertido, isto é, a massa de inércia que determina essencialmente a frequência está situada acima da amostra, suspensa por um fio com momento de torção desprezível.

III.2.1. Pêndulo de Torção

As medidas de atrito interno e frequência foram realizadas utilizando um pêndulo de torção invertido do tipo Kê⁵³, para medidas na faixa de temperatura compreendida entre 300 e 700 K. A figura 34 mostra um diagrama do pêndulo de torção com os seus componentes.

O pêndulo é constituído pelo suporte com a amostra (A e D), haste de sustentação (E), barra de inércia (I) e contrapeso (J).

A amostra (A) é colocada na parte inferior do pêndulo, fixada pelas extremidades através de mandris, um preso ao corpo do pêndulo e outro preso a uma extremidade da haste (D). Existem na barra de inércia (E), que é presa à haste de sustentação, dois pequenos blocos de ferro, um de cada lado da barra, os quais juntamente com dois eletroímãs (H), acionados por uma fonte de corrente externa, vão dar o deslocamento inicial ao pêndulo.

Figura 34 - Diagrama do pêndulo de torção.

No espelho (K) centrado na barra de inércia, faz-se incidir o feixe de luz de um laser de He-Ne, o qual é refletido no anteparo que contém os elementos detectores para se efetuar as medidas do tempo de oscilação através de um microcomputador, utilizando o método das velocidades, que será descrito em detalhes na seção III.2.2.

A parte superior do pêndulo é coberta por uma campânula de aço inoxidável para permitir que se faça vácuo no sistema, evitando assim a contaminação da amostra. Existe uma janela de vidro nesta campânula para dar passagem ao feixe de luz proveniente do laser. Na parte central do pêndulo há uma camisa de aço inoxidável com duas entradas, uma para vácuo e outra para quando se deseja realizar medidas em atmosferas controladas.

Ao redor da amostra existe um elemento aquecedor (B) e em torno deste, um reservatório para nitrogênio líquido (C). Para variar a temperatura da amostra é utilizado um forno de resistência cuja potência é ajustada através de um autotransformador regulável. Para se conseguir baixas temperaturas, nitrogênio líquido é colocado no reservatório e a variação

de temperatura é obtida acionando-se o elemento aquecedor. A temperatura da amostra é medida através de um termopar de cobre-constantan com referência no gelo (colocado na sua parte central), juntamente com um multímetro digital HP 3401A.

Os dados são coletados automaticamente, via microcomputador, utilizando-se o método das velocidades, que consiste na medida da velocidade de oscilação de um feixe de laser He-Ne refletido pelo espelho colocado na haste, quando passa por dois fototransistores posicionados em um anteparo, separados por uma distância de 0,04 m, um de cada lado da posição de equilíbrio, equidistantes a ela.

Como o movimento do pêndulo é harmônico amortecido, em torno da posição de equilíbrio a velocidade instantânea do feixe é muito próxima da sua velocidade média. Então, conhecendo-se a distância entre os dois fototransistores e medindo-se o tempo que o feixe leva para ir de um fototransistor ao outro, pode-se calcular a velocidade média do feixe e como consequência, sua velocidade instantânea máxima. A velocidade instantânea máxima do feixe está relacionada com a amplitude de oscilação do pêndulo. Assim, a razão entre as amplitudes está na mesma razão direta das velocidades instantâneas máximas (vide equação 36).

Uma interface acionada por um microcomputador permite medir rapidamente o tempo que o feixe leva para ir de um fototransistor a outro⁵⁴. Este método é muito rápido e permite coletar dados a cada meio grau de variação de temperatura, independente da magnitude do atrito interno.

Os espectros do atrito interno foram obtidos por intermédio do pêndulo de torção descrito acima, operando com a frequência na faixa de 3,0 a 40,0 Hz, com a temperatura variando no intervalo de 300 a 700 K, com as amostras na forma de cilindros (0,38 cm de diâmetro e 10 cm de comprimento). As medidas de atrito interno foram efetuadas utilizando uma taxa de aquecimento de 1,0 K/min em um vácuo da ordem de 10^{-6} mBar. A máxima deformação sofrida pela amostra durante as medidas foi 10^{-5} .

A figura 35 mostra uma fotografia do sistema de medidas de atrito interno.

Figura 35 - Fotografia do sistema de medidas de atrito interno.

III.2.2. Método das Velocidades

Um oscilador harmônico simples com amortecimento é descrito por⁵⁵:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2k \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0 \quad (73)$$

onde: k representa o amortecimento e ω_0 é $2\pi f$, f sendo a frequência natural sem amortecimento.

Quando $x = 0$ a $t = 0$, a solução de (73) é dada por:

$$x = A e^{-kt} \sin \omega t \quad (74)$$

onde:

$$\omega = \omega_0 (1 - k^2 / \omega_0^2)^{1/2} \quad (75)$$

O decremento logarítmico é dado por:

$$\delta = k\tau = \pi / Q \quad (76)$$

onde: τ é o período e $1/Q$ é o atrito interno, que é normalmente determinado tomando o número de oscilações N para a amplitude decair de x_1 a x_2 . Então:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right) \quad (77)$$

O decremento logarítmico pode também ser obtido da medida da velocidade a um deslocamento zero ao invés do deslocamento a velocidade zero.

$$\text{Em } x = 0, v = \dot{x} = \omega A e^{-kt}$$

Medindo v_0 a $t = 0$, e v_n a $t = n\tau$, obtém-se:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{v_0}{v_n} \right) \quad (78)$$

Se os tempos para atravessar a distância 0 a s_1 são t_0 e t_n , então, usando a média das velocidades sobre esta distância, (78) se torna:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{t_n}{t_0} \right) \quad (79)$$

Uma boa aproximação quando δ é pequeno é:

$$\delta = \frac{1}{n} \frac{t_n - t_0}{\frac{1}{2}(t_n + t_0)} \equiv \frac{1}{n} \frac{\Delta t}{t} \quad (80)$$

Uma condição que é sempre utilizada para verificar a possibilidade de utilização do método é que os valores de t_n / t_0 estejam acima de 1,5.

A condição sobre a qual a média da velocidade entre $x = 0$ e $x = s_1$ deve ser usada ao invés da velocidade atual a $x = 0$ é obtida retornando a equação (74) a qual leva a:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{\sin \omega t_n}{\sin \omega t_0} \right) \quad (81)$$

negligenciando o fator $1/(1 + \Delta t/n\tau)$.

Expandindo, em termos de Δt e $\bar{t}$,

$$\delta = \frac{1}{n} \frac{\Delta t}{\bar{t}} \left(1 - \frac{\omega^2}{3} \bar{t}^2 + \dots \right). \quad (82)$$

Usando as condições acima, raramente causará mais do que 3 % de erro.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E ANÁLISE

A figura 36 mostra um espectro típico de atrito interno e frequência em função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 1 medida com frequência de 5,4 Hz (à temperatura ambiente). A linha tracejada representa o “background”, que foi admitido do tipo crescimento exponencial ($A + B \exp(C/T)$).

Pode-se observar uma estrutura de relaxação (pico) mais intensa localizada em torno de 450 K, e outra estrutura de relaxação (pico) menos intensa e mais larga em torno de 600 K. Pode-se observar um correspondente “degrau” no módulo torsional (frequência), associado aos picos, que é um comportamento característico de processos de relaxação do tipo Snoek^{2,6,9}.

A estrutura de relaxação localizada em torno de 450 K pode ser atribuída a um processo de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de nióbio (ou titânio), processo Nb-O (Ti-O) e a estrutura de relaxação localizada em torno de 600 K pode ser atribuída a processos de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio e carbono em torno de nióbio, processos Nb-N e Nb-C. Estas suposições são baseadas em resultados previamente publicados na literatura para amostras de nióbio puro^{11,13}.

Figura 36 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 1, medida com frequência de 5,4 Hz.

Para verificar a suposição acima, a amostra foi medida com outras três frequências: 7,2; 10,5 e 33,8 Hz, cujos espectros de atrito interno e frequência são mostrados nas figuras 37, 38 e 39, respectivamente. Pode-se observar a mesma fenomenologia observada anteriormente, porém há um deslocamento dos picos para a região de alta temperatura com o aumento da frequência, outra característica de um processo de relaxação do tipo Snoek².

A figura 40 mostra o espectro de atrito interno e frequência como função da temperatura medido com frequência de 4,5 Hz, para a amostra Nb₃Ti # 2.

Figura 37 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 1, medida com frequência de 7,2 Hz.

Figura 38 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 1, medida com frequência de 10,5 Hz.

Figura 39 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb3Ti # 1, medida com frequência de 33,8 Hz.

Figura 40 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb3Ti # 2, medida com frequência de 4,5 Hz.

Pode-se observar o mesmo tipo de estrutura de relaxação observada anteriormente, com um pico mais intenso localizado em torno de 450 K e outro pico, agora bem menos intenso, localizado em torno de 550 K. As mesmas suposições anteriores continuam válidas também neste caso e para verificar tais suposições, a amostra foi medida com outras quatro frequências: 6,1; 9,8; 11,4 e 28,2 Hz, cujos espectros de atrito interno e frequência são mostrados nas figuras 41, 42, 43 e 44, respectivamente.

Pode-se observar ainda, que a intensidade das estruturas mais intensas aumentaram em relação à amostra Nb3Ti # 1, mostrando coerência, pois houve um aumento na quantidade de intersticiais.

Figura 41 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb3Ti # 2, medida com frequência de 6,1 Hz.

Figura 42 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb3Ti # 2, medida com frequência de 9,8 Hz.

Figura 43 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb3Ti # 2, medida com frequência de 11,4 Hz.

Figura 44 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb₃Ti # 2, medida com frequência de 28,2 Hz.

A figura 45 mostra o espectro de atrito interno e frequência como função da temperatura medido com frequência de 3,7 Hz para a amostra Nb₃Ti # 3. Pode-se observar também aqui a mesma fenomenologia observada anteriormente e para confirmar as suposições anteriores, a amostra foi medida com outras cinco frequências: 5,0; 7,2; 8,5; 9,7 e 23,3 Hz, cujos espectros de atrito interno e frequência são mostrados nas figuras 46, 47, 48, 49 e 50, respectivamente. Aqui também os espectros mostram coerência com relação à intensidade e concentração de intersticiais.

As figuras 51 a 53 mostram as curvas apresentadas anteriormente com o background extraído. Pode-se observar claramente o deslocamento dos picos para a região de alta temperatura com o aumento da frequência para as três amostras, indicando que o processo é termicamente ativado, característica marcante de processos de relaxação do tipo Snoek².

Figura 45 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb3Ti # 3, medida com frequência de 3,7 Hz.

Figura 46 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb3Ti # 3, medida com frequência de 5,0 Hz.

Figura 47 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb3Ti # 3, medida com frequência de 7,2 Hz.

Figura 48 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb3Ti # 3, medida com frequência de 8,5 Hz.

Figura 49 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb3Ti # 3, medida com frequência de 9,7 Hz.

Figura 50 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Nb3Ti # 3, medida com frequência de 23,3 Hz.

Figura 51 - Deslocamento dos picos para a região de alta temperatura com o aumento da frequência, para a amostra Nb3Ti # 1.

Figura 52 - Deslocamento dos picos para a região de alta temperatura com o aumento da frequência, para a amostra Nb3Ti # 2.

Figura 53 - Deslocamento dos picos para a região de alta temperatura com o aumento da frequência, para a amostra Nb3Ti # 3.

Um processo de relaxação do tipo Snoek é termicamente ativado e segue a Lei de Arrhenius².

$$\tau = \tau_0 \exp (E / kT) \quad (83)$$

onde: k é a constante de Boltzmann;

T é a temperatura do pico.

Assim, o atrito interno e a frequência medidos nas proximidades do pico de Snoek, como função da temperatura, constituem uma ferramenta que pode ser utilizada para a obtenção da energia de ativação E , e a frequência de reorientação, $1/\tau_0$, do processo de relaxação, utilizando a Lei de Arrhenius.

Considerando ω constante:

$$\omega\tau = \omega\tau_0 \exp(E/kT) \quad (84)$$

A condição básica para a ocorrência de um pico de relaxação é:

$$\omega\tau = 1 \quad (85)$$

onde: τ é o tempo de relaxação do processo, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular e f é a frequência de oscilação do pêndulo.

Assim:

$$\ln f = -\ln 2\pi\tau_0 - E/kT_p \quad (86)$$

onde: T_p é a temperatura do pico.

Fazendo um gráfico do logaritmo da frequência em função do inverso da temperatura, pode-se obter a energia de ativação e o tempo de relaxação do processo. Admitindo que os dois picos que aparecem nas figuras anteriores sejam devido a um único processo de relaxação. Toma-se a frequência para cada pico mostrado nas figuras 36 a 50 com sua respectiva temperatura. O resultado é mostrado separadamente nas figuras 54 e 55 para a amostra Nb3Ti # 1, nas figuras 56 e 57 para a amostra Nb3Ti # 2 e nas figuras 58 e 59 para a amostra Nb3Ti # 3.

Através de uma análise de regressão linear, foram obtidos os parâmetros para as curvas mostradas nas figuras 54 e 55.

No caso da curva da figura 54, a energia de ativação para o primeiro processo é:

$$E = (1,44 \pm 0,04) \text{ eV}$$

No caso da curva da figura 55, a energia de ativação para o segundo processo é:

$$E = (4,3 \pm 0,5) \text{ eV}$$

Figura 54 - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 450 K para a amostra Nb3Ti # 1.

Figura 55 - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 600 K para a amostra Nb3Ti # 1.

Figura 56 - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 450 K para a amostra Nb3Ti # 2.

Figura 57 - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 550 K para a amostra Nb3Ti # 2.

Através de uma análise de regressão linear, foram obtidos os parâmetros para as curvas mostradas nas figuras 56 e 57.

No caso da curva da figura 56, a energia de ativação para o primeiro processo é:

$$E = (1,26 \pm 0,06) \text{ eV}$$

No caso da curva da figura 57, a energia de ativação para o segundo processo é:

$$E = (2,42 \pm 0,18) \text{ eV}$$

Figura 58 - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 450 K para a amostra Nb3Ti # 3.

Figura 59 - Logaritmo da frequência como função do inverso da temperatura para o processo de relaxação localizado em torno de 600 K para a amostra Nb3Ti # 3.

Através de uma análise de regressão linear, foram obtidos os parâmetros para as curvas mostradas nas figuras 58 e 59.

No caso da curva da figura 58, a energia de ativação para o primeiro processo é:

$$E = (0,46 \pm 0,02) \text{ eV}$$

No caso da curva da figura 59, a energia de ativação para o segundo processo é:

$$E = (0,47 \pm 0,09) \text{ eV}$$

Estes resultados apresentam uma certa discrepância com os obtidos anteriormente para processos simples de relaxação e, de acordo com a literatura consultada^{13, 27, 31, 33}, pode-se observar na tabela 5 os processos de relaxação e as respectivas energias de ativação.

Tabela 5 - Processos de relaxação e as respectivas energias de ativação.

Processo	Energia de ativação (eV)
Nb-O	1,15
Ti-O	1,23
Nb-N	1,57
Nb-C	1,41

Desta forma, os processos observados acima não podem ser atribuídos a um único processo de relaxação e sim a uma composição de vários processos.

Quando mais de um processo de relaxação está presente, um comportamento mais complicado do espectro anelástico é esperado e interações de defeitos devem alargar os picos com a distribuição de tempos de relaxação. Assim, o espectro anelástico é uma superposição de vários picos de Debye (cada um representado pela equação 55).

Usando um método de regressão não linear baseado em subtrações sucessivas, o espectro de atrito interno foi analisado e decomposto em três ou quatro processos (figuras 60 a 74).

O primeiro processo, à mais baixa temperatura, foi atribuído à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio livres entre sítios octaédrais da matriz metálica; é o pico de Snoek Nb-O. O segundo processo, o qual é dominante, está localizado à temperatura intermediária. Como o titânio substitucional na liga Nb-Ti é um forte centro de aprisionamento para átomos de oxigênio³⁶, foi proposto que este processo principal seja devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio ao redor de átomos de titânio da matriz metálica. O terceiro e o quarto processos de relaxação localizados em temperaturas mais altas são devido a nitrogênio e carbono (picos de Snoek Nb-N e Nb-C), os quais representam o segundo e terceiro conteúdo de impurezas intersticiais na liga⁵⁶.

Para comprovar esta suposição, foi efetuado um “fitting” das curvas em termos da teoria de Fuoss-Kirkwood². Foram admitidos três processos de relaxação: um deles devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de nióbio da matriz metálica (processo Nb-O), um segundo que é devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de titânio (processo Ti-O) e um terceiro devido à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio em torno de átomos de nióbio (processo Nb-N). Para as amostras Nb₃Ti # 1 e # 3 foi admitido também um quarto processo devido à reorientação induzida por tensão de átomos de carbono em torno de átomos de nióbio (processo Nb-C).

Os resultados desta análise são apresentados nas figuras 60 a 74, para as amostras Nb₃Ti # 1, # 2 e # 3. As linhas tracejadas representam os três (ou quatro) processos de relaxação propostos e a linha cheia corresponde à soma destes três (ou quatro) processos.

Pode-se observar através destas análises que há uma boa concordância entre os pontos experimentais e a curva teórica (linha cheia).

As tabelas 6, 7, 8 e 9 mostram os parâmetros obtidos para os processos de relaxação observados nas amostras Nb₃Ti # 1, # 2 e # 3, mostrando também resultados obtidos anteriormente em amostras de nióbio puro.

Figura 60 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 1, medida com frequência de 5,4 Hz.

Figura 61 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 1, medida com frequência de 7,2 Hz.

Figura 62 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb3Ti # 1, medida com frequência de 10,5 Hz.

Figura 63 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb3Ti # 1, medida com frequência de 33,8 Hz.

Figura 64 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb3Ti # 2, medida com frequência de 4,5 Hz.

Figura 65 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb3Ti # 2, medida com frequência de 6,1 Hz.

Figura 66 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb3Ti # 2, medida com frequência de 9,8 Hz.

Figura 67 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb3Ti # 2, medida com frequência de 11,4 Hz.

Figura 68 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb3Ti # 2, medida com frequência de 28,2 Hz.

Figura 69 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb3Ti # 3, medida com frequência de 3,7 Hz.

Figura 70 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 5,0 Hz.

Figura 71 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 7,2 Hz.

Figura 72 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 8,5 Hz.

Figura 73 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 9,7 Hz.

Figura 74 - Análise em termos da Teoria de Fuoss-Kirkwood para a amostra Nb₃Ti # 3, medida com frequência de 23,3 Hz.

Pode-se observar uma boa concordância entre os resultados obtidos neste trabalho e aqueles previamente publicados na literatura, confirmando assim, a suposição inicial de que os processos observados são realmente três (ou quatro): um primeiro devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de nióbio (processo Nb-O), um segundo e mais intenso devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de titânio (processo Ti-O), um terceiro devido à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio em torno de átomos de nióbio (processo Nb-N) e um quarto devido à reorientação induzida por tensão de átomos de carbono em torno de átomos de nióbio (processo Nb-C) da matriz metálica. Este quarto processo não foi observado na amostra Nb₃Ti # 2 em função do teor de carbono presente na mesma estar abaixo do limite de detecção do pêndulo de torção.

A intensidade dos picos que representam cada processo de relaxação está relacionada com o teor de intersticiais presentes na amostra. Pode-se observar que as intensidades dos picos Nb-O e Ti-O aumentam com o aumento da quantidade de oxigênio presente em cada amostra, o que é coerente. A intensidade do pico Nb-N é menor para a amostra Nb₃Ti # 2 porque esta possui uma menor quantidade de nitrogênio do que as outras amostras (tabela 3).

O pico Nb-C não aparece na amostra Nb₃Ti # 2, pois a quantidade de carbono provavelmente esteja abaixo do limite de detecção do pêndulo.

Tabela 6 - Parâmetros de relaxação para o processo Nb-O.

Processo	Amostra	f (Hz)	T _p (K)	Q ⁻¹	E (eV)	Ref.
Nb-O	Nb ₃ Ti # 1	5,4	429,3	0,0014	1,15	Este
		7,2	434,6	0,0014		
		10,5	440,0	0,0015		
		33,8	453,6	0,0015		
	Nb ₃ Ti # 2	4,5	404,2	0,0016		
		6,1	418,2	0,0015		
		9,8	433,1	0,0010		
		11,4	439,1	0,0012		
		28,2	459,8	0,0015		
	Nb ₃ Ti # 3	3,7	432,3	0,0025		
		5,0	436,9	0,0026		
		7,2	439,8	0,0023		
		8,5	444,7	0,0024		
		9,7	447,0	0,0024		
		23,3	453,6	0,0024		
	Nb		429,0		1,16	12
		1,3	424,0		1,14	17
		1,0	422,0		1,15	28
					1,15	27
	Nb-Ti	6,0	485,0		1,15	33

Tabela 7 - Parâmetros de relaxação para o processo Ti-O.

Processo	Amostra	f (Hz)	Tp (K)	Q^{-1}	E (eV)	Ref.
Ti-O	Nb3Ti # 1	5,4	474,6	0,0063	1,23	Este
		7,2	481,2	0,0063		
		10,5	487,7	0,0064		
		33,8	504,7	0,0064		
	Nb3Ti # 2	4,5	442,9	0,0105		
		6,1	456,4	0,0105		
		9,8	474,3	0,0103		
		11,4	482,1	0,0097		
		28,2	519,6	0,0101		
	Nb3Ti # 3	3,7	475,6	0,0139		
		5,0	478,8	0,0139		
		7,2	483,9	0,0130		
		8,5	487,9	0,0139		
		9,7	487,7	0,0137		
		28,2	499,7	0,0140		
	Nb-48%pTi		467,0		1,23	30
	Nb-1,6%pTi	0,4	406,0		1,23	56
		0,9	418,0		1,23	
		2,6	427,0		1,23	

Tabela 8 - Parâmetros de relaxação para o processo Nb-N.

Processo	Amostra	f (Hz)	Tp (K)	Q^{-1}	E (eV)	Ref.
Nb-N	Nb3Ti # 1	5,4	609,3	0,0028	1,57	Este
		7,2	611,9	0,0025		
		10,5	611,8	0,0024		
		33,8	652,4	0,0028		
	Nb3Ti # 2	4,5	533,8	0,0015		
		6,1	544,4	0,0016		
		9,8	553,3	0,0009		
		11,4	556,7	0,0009		
		28,2	626,2	0,0010		
	Nb3Ti # 3	3,7	625,2	0,005		
		5,0	629,2	0,005		
		7,2	631,9	0,005		
		8,5	634,8	0,005		
		9,7	637,5	0,004		
		23,3	665,9	0,004		
	Nb		560,0		1,51	12
			562,0		1,51	11
	Nb-48%pTi		541,0		1,52	30
	Nb		562,0		1,57	28
	Nb-1,6%pTi	2,6	542,0		1,57	56

Tabela 9 - Parâmetros de relaxação para o processo Nb-C.

Processo	Amostra	f (Hz)	Tp (K)	Q^{-1}	E (eV)	Ref.
Nb-C	Nb3Ti # 1	5,4	571,8	0,0020	1,41	Este
		7,2	580,3	0,0020		
		10,5	584,5	0,0022		
		33,8	603,6	0,0025		
	Nb3Ti # 3	3,7	568,3	0,0031		
		5,0	575,3	0,0032		
		7,2	583,5	0,0024		
		8,5	584,3	0,0030		
		9,7	588,3	0,0025		
		23,3	597,3	0,0030		
	Nb		512,0		1,41	13

CAPÍTULO V - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram realizadas medidas de atrito interno e frequência como função da temperatura em amostras da liga Nb - 0,3%pTi contendo oxigênio, nitrogênio e carbono em solução sólida. A amostra Nb₃Ti # 1 foi medida com as seguintes frequências: 5,4; 7,2; 10,5 e 33,8 Hz. A amostra Nb₃Ti # 2 foi medida com as seguintes frequências: 4,5; 6,1; 9,8; 11,4 e 28,2 Hz. A amostra Nb₃Ti # 3 foi medida com as seguintes frequências: 3,7; 5,0; 7,2; 8,5; 9,7 e 23,3 Hz.

Para a caracterização das amostras, foram efetuadas medidas de difração de raios X e os resultados mostraram que não houve alteração estrutural significativa nas amostras.

Foram também realizadas medidas de microscopia ótica e eletrônica de varredura nas amostras e foi observada a existência de algumas inclusões, mas que não podem ser associadas à formação de óxidos, o que foi comprovado pelo resultado dos EDS e também pela microscopia eletrônica de transmissão, mostrando que o oxigênio presente nas amostras está em solução sólida.

Os resultados mostraram espectros com a presença de duas estruturas de relaxação (picos), que foram associadas a quatro processos: um primeiro devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de nióbio (processo Nb-O),

um segundo e mais intenso devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de titânio (processo Ti-O), um terceiro devido à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio em torno de átomos de nióbio (processo Nb-N) e um quarto devido à reorientação induzida por tensão de átomos de carbono em torno de átomos de nióbio (processo Nb-C) da matriz metálica.

Através de uma análise em termos da teoria de Fuoss-Kirkwood, foram encontrados os valores de 1,15 eV para a energia de ativação da reorientação termicamente ativada (difusão) de átomos oxigênio em torno de átomos de nióbio (processo Nb-O); 1,23 eV para a energia de ativação da reorientação termicamente ativada (difusão) de átomos de oxigênio em torno de átomos de titânio (processo Ti-O); 1,57 eV para a energia de ativação da reorientação termicamente ativada (difusão) de átomos nitrogênio em torno de átomos de nióbio (processo Nb-N) e 1,41 eV para a energia de ativação da reorientação termicamente ativada (difusão) de átomos de carbono em torno de átomos de nióbio (processo Nb-C). Estes valores estão bem próximos daqueles apresentados na literatura, mostrando que a técnica do pêndulo de torção é bastante útil para o estudo de relaxações mecânicas em materiais.

A fase inicial deste trabalho foi publicada na Materials Research em 2002 (vide referência 33). Outra parte deste trabalho foi apresentada na 13th International Conference on Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids (ICIFUAS) realizada em Bilbao em 2002 e foi submetida à publicação na Materials Science and Engineering A. Nesta mesma conferência foi apresentado um trabalho com uma liga Nb-Ti com uma concentração diferente de titânio no qual houve minha participação, já aceito para publicação na Materials Science and Engineering A (vide referência 56).

Foi apresentado no XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais (CBECIMAT) outra parte deste trabalho que foi submetido à publicação nos anais do evento, e também mais dois trabalhos em ligas Nb-Ti com diferentes concentrações de titânio, que foram submetidos à publicação na Materials Research, os quais tiveram minha participação.

Como uma sugestão para trabalhos futuros, seria interessante dopar estas amostras com diferentes teores de nitrogênio e carbono e realizar medidas de espectroscopia anelástica

para observar qual efeito estes elementos teriam no espectro anelástico, combinados ao oxigênio já existente em solução sólida intersticial.

REFERÊNCIAS BIBLOGRÁFICAS

- [1] ZENER, C. **Elasticity and Anelasticity of Metals**, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [2] NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**, Academic Press, New York, 1972.
- [3] FAST, J. D. **Interactions of Metals and Gases**, Academic Press, 1965.
- [4] FAST, J. D. **Gases in Metals**, Philips Technical Library, New York, 1976.
- [5] SNOEK, J. L. **Physica**, v. 6, p. 591, 1939.
- [6] SNOEK, J. L. **Physica**, v. 8, p. 711, 1941.
- [7] BERRY, B. S. **Acta Metallurgica**, v. 10, p. 271, 1962.
- [8] BERRY, B. S.; NOWICK, A. S. Anelastic and Internal Friction Due to Point Defects in Crystals, **Physical Acoustics**, v. III, part A, p. 1, Academic Press, 1966.
- [9] DE BATIST, R. **Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids**, North Holland Publishing Company, 1972.
- [10] NOWICK, A. S. Anelasticity: an Introduction, **Physical Acoustics**, v. XIII, p. 1, Academic Press, 1977.
- [11] AHMAD, M. S.; SZKOPIAK, Z. C. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 31, p. 1799, 1970.
- [12] SZKOPIAK, Z. C. **J. de Physique**, v. 32, p. C2-1, 1971.
- [13] WELLER, M. **J. de Physique**, v. 46, p. C10-7, 1985.

- [14] WERT, C. A. **J. of Applied Physics**, v. 60, p. 1888, 1986.
- [15] WELLER, M.; TORÖK, E. **J. de Physique**, v. 48, p. C8-371, 1987.
- [16] HEULIN, B. **Acad. Sci. Paris**, v. 349, 1972.
- [17] INDRAWIRAWAN, H. et al **J. Phys. Chem. Solids**, v. 48, p. 535, 1987.
- [18] RICHTER, G. **Ann. Physik**, v. 32, p. 683, 1938.
- [19] WERT, C. A. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 31, p. 1771, 1970.
- [20] HANECZOK, G.; WELLER, M. **J. Less Common Metals**, v. 159, p. 269, 1990.
- [21] HANECZOK, G. et al **Phys. Stat. Sol. (b)**, v. 172, p. 557, 1992.
- [22] WELLER, M. et al **Phys. Stat. Sol. (b)**, v. 172, p. 145, 1992.
- [23] BLANTER, M. S. **Phys. Met. Metall.**, v. 69, p. 72, 1990.
- [24] NUMAKURA, H. et al **Acta Metal. Mater.**, v. 43, p. 705, 1995.
- [25] POWERS, R. W.; DOYLE, M. V. **J. Applied Phys.**, v. 30, p. 514, 1959.
- [26] HANECZOK, G. **Phil. Mag. A**, v. 78, p. 845, 1998.
- [27] HANECZOK, G.; RASEK, J. **Defect and Diffusion Forum**, v. 188-190, p. 3, 2001.
- [28] WELLER, M. **J. Phys. IV**, v. 5, p. C7-199, 1995.
- [29] RITCHIE, I. G.; PAN, Z. L. **Phil. Mag. A**, v. 63, p. 1105, 1991.
- [30] FLORÊNCIO, O. et al **Journal of Alloys and Compounds**, v. 211, p. 37, 1994.
- [31] FLORÊNCIO, O. et al **J. Phys. IV**, v. 6, p. C8-123, 1996.
- [32] GRANDINI, C. R. et al **J. Phys. IV**, v. 6, p. C8-135, 1996.
- [33] NIEMEYER, T. C. et al **Materials Research**, v. 5, p. 143, 2002.
- [34] BOTTA F^o, W. J. et al **Acta Metall. et Mater.**, v. 38, p. 391, 1990.
- [35] GRANDINI, C. R. et al **Journal of Alloys and Compounds**, v. 211, p. 226, 1994.
- [36] CANTELLI, R.; SZKOPIAK, Z. C. **Applied Physics**, v. 9, p. 153, 1976.
- [37] COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO Disponível em:
<<http://www.cbmm.com.br>>. Acesso em 05 jan. 2003.
- [38] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL Disponível em:
<<http://www.dnpm.com.br>>. Acesso em 05 jan. 2003.
- [39] MODERNA ONLINE Disponível em:
<http://www.moderna.com.br/quimica/quimica_am/tperiodica/0004>. Acesso em 24 fev. 2003.
- [40] SHULZE, K. et al **J. Metals**, v. 40, p. 25, 1988.
- [41] FROMM, E.; HÖRZ, G. **International Metals Review**, v. 5/6, p. 269, 1980.
- [42] NUSSENZWEIG, H. M. **Curso de Física Básica**, v. 2, Editora Edgard Blucher, 1990.

- [43] KELLER, F. J. et al **Física**, v. 1, Makron Books, 1997.
- [44] LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**, 80^a. edição, CRC Press, 1999.
- [45] PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia**, Editora Hemus, 1997.
- [46] CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Amsterdam, 1978.
- [47] SNYDER, R. L. X-Ray Diffraction. In: **Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment**, v. 2A, part 1, VCH, New York, 1992.
- [48] KELLER, F. J. et al **Física**, v. 2, Makron Books, 1997.
- [49] CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering**. Editora Wiley, 1994.
- [50] HALL, E. L. Analytical Electron Microscopy. In: **Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment**, v. 2A, part 1, VCH, New York, 1992.
- [51] JOY, D. C. Scanning Electron Microscopy. In: **Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment**, v. 2A, part 1, VCH, New York, 1992.
- [52] LIMA, L. F. C. P. de. Utilização de técnicas de atrito interno no estudo de gases em metais. In: **Gases em metais e ligas**, Editora Didática e Científica, Rio de Janeiro, 1994. p. 161-215.
- [53] KÊ, T. S. **Physics Review**, v. 71, p. 533, 1947.
- [54] OLIVEIRA, A. R. G. et al **Revista Brasileira de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 10, p. 133, 1995.
- [55] MORTON, M. E. et al **J. Sci. Instrum.**, v. 40, p. 441, 1963.
- [56] ALMEIDA, L. H. et al **Materials Science and Engineering A**, 2003.