

UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE ATRITO INTERNO NO ESTUDO DE GASES EM METAIS.

Luís Filipe Carvalho Pedroso de Lima

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN-CNEN/SP
Travessa R nº 400 - Caixa Postal 11049 - Pinheiros
São Paulo - Brasil

Resumo: A absorção de gases pelos metais modifica as propriedades destes últimos e, em geral, conduz a efeitos nocivos, tais como, fragilização, deterioração das propriedades mecânicas, elétricas, caloríficas, etc. É de suma importância compreender como os gases dissolvidos interagem com o sólido e provocam a alteração destas propriedades. Para estudar estas interações introduzimos inicialmente a noção dos tensores de tensão e de deformação, e o conceito de elasticidade. Em seguida, a apresentação da anelasticidade permite-nos definir o atrito interno e mostrar que se constitui numa técnica adequada para o presente estudo. Neste contexto, tratamos das interações dos defeitos puntiformes (constituídos de gases dissolvidos em metais) com a rede cristalina e também, com as discordâncias, apresentando modelos propostos para explicar os mecanismos responsáveis por estes fenômenos. Por último, abordamos a precipitação e sua observação por meio da técnica do atrito interno, que pode contribuir para a elaboração do diagrama de fase de alguns sistemas gás-metal.



INTRODUÇÃO

Todo o sólido submetido a tensões cíclicas muito pequenas pode dissipar energia: é o fenômeno do atrito interno. Diferentes mecanismos são responsáveis por esta dissipação. O movimento de defeitos puntiformes, o deslocamento de contornos de grão, as mudanças de fase, o movimento de discordâncias, entre outros, foram estudados com sucesso graças a esta técnica. Estes defeitos de estrutura fazem parte de vários assuntos de pesquisa pois bom número das propriedades dos sólidos é determinado pela natureza de suas imperfeições.

Para o estudo de gases em metais, é interessante considerar, particularmente, alguns metais de transição que dissolvem quantidades importantes de oxigênio e nitrogênio. Esta característica, associada a tratamentos termo-mecânicos adequados possibilitam a existência de diversas configurações. Como exemplo, podemos citar: átomos de impurezas em solução sólida, em posições intersticiais ou próximos às discordâncias, precipitados, etc., que podem ser estudados por uma série de técnicas entre elas a do atrito interno.

Para a familiarização com os vários efeitos de atrito interno é indispensável o conhecimento dos conceitos de tensão e de deformação e da propriedade do material que expressa a relação entre estas duas quantidades. Neste sentido, apresentamos nas duas primeiras seções os conceitos de elasticidade e anelasticidade, englobando o atrito interno. A terceira é dedicada à apresentação de alguns tipos de defeitos, com ênfase aos existentes em sistemas gás-metal.

A utilização desta técnica pode contribuir para melhorar os métodos de purificação e dopagem, assim como, a compreensão de fenômenos ligados a defeitos estruturais, em particular, aos defeitos puntiformes em metais.

1 - ELASTICIDADE

1.1 - Noção de tensor .

Para apresentar a teoria da elasticidade é importante a introdução do ente matemático chamado tensor. Entretanto, dentro do contexto do presente trabalho podemos evitar uma definição rigorosa e geral e, contentar-nos em mostrar o sentido físico de alguns tensores no caso particular do espaço euclidiano em três dimensões, em eixos cartesianos.

A noção de tensor está intimamente ligada, quando utilizada em física, à de definição da grandeza representada, assim como à maneira como esta grandeza se transforma numa mudança de coordenadas.

Assim:

- Um escalar ou tensor de ordem 0 é definido por um único número, independente do sistema de eixos. (Ex.: massa, energia).
- Um vetor ou tensor de ordem 1 é definido por suas 3 componentes nos eixos das coordenadas, que se transformam quando de uma mudança de eixos, segundo a lei

$$V'_i = \sum_j a_{ij} V_j$$

onde os a_{ij} são os elementos da matriz de mudança de eixos. Em física, ele representa uma grandeza diretiva (Ex.: força, velocidade).

- Um tensor de ordem 2 é definido pelo conjunto de 9 números T_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) que podemos representar por uma matriz quadrada:

$$\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix}$$

O tensor é simétrico se $T_{ij} = T_{ji}$.

Podemos considerar o tensor de ordem 2 como representando o acoplamento entre 2 grandezas vetoriais tomadas no mesmo sistema de eixos, de tal forma que cada componente de uma seja função linear das 3 componentes da outra

$$P_i = \sum_j T_{ij} q_j$$

Assim, a condutividade elétrica σ que relaciona a corrente ao campo elétrico é representada por um tensor de 2ª ordem

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

Em geral um tensor de ordem p está relacionado a um tensor de ordem q por um tensor de ordem $p + q$.

As componentes T_{ij} de um tensor se transformam, numa mudança de eixos, segundo a lei:

$$T'_{ij} = \sum_{kl} a_{ik} a_{jl} T_{kl}$$

onde os a_{ik} são os elementos da matriz de mudança de eixos.

Da mesma forma, um tensor de ordem 4 (por exemplo o tensor das constantes elásticas que estudaremos mais adiante) se transforma segundo a lei:

$$C'_{ijkl} = \sum_{mnop} a_{im} a_{jn} a_{ko} a_{lp} C_{mnop}$$

Um tensor de 2ª ordem se representa por uma matriz quadrada. Podemos encontrar um sistema de eixos tal que esta matriz se escreva sob forma diagonal, as direções dos eixos são então chamadas direções principais e as componentes diagonais, valores principais do tensor (T_1, T_2, T_3), em notação matricial como veremos mais adiante.

1.2 - Tensão

1.2.1 - Definição

Seja um sólido contínuo em equilíbrio sob ação de forças exteriores, que podem ser de dois tipos: forças de volume (p.ex.: a gravidade) e forças de superfície, aplicadas à superfície exterior do sólido.

Para definir a noção de tensão, isolemos inicialmente no interior do sólido um volume V limitado por uma superfície S , figura 1. Em seguida, suprimamos o resto do sólido. Para que o volume V permaneça em equilíbrio, será necessário aplicar-lhe forças repartidas sobre a superfície S , que representam a ação do resto do sólido sobre V antes da separação.

Seja um elemento dS da superfície S centrado no ponto M , a normal a dS estando orientada positivamente para o exterior de V . A ação do sólido sobre V neste ponto pode reduzir-se a uma força $-T dS$, aplicada ao elemento de superfície na vizinhança de M .

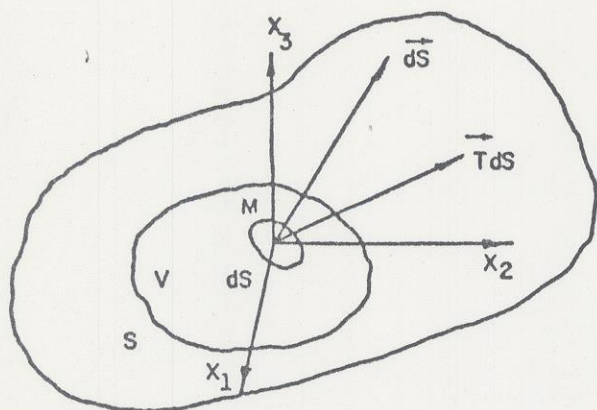


Fig. 1 - Definição do vetor tensão \vec{T} num elemento de superfície dS passando por M.

Chamamos vetor tensão sobre o lado positivo de uma superfície elementar passando por M, à força \vec{T} por unidade de área exercida pela parte do sólido situada do lado da normal positiva sobre a parte situada do lado da normal negativa.

Coloquemo-nos num sistema de coordenadas retilíneas ortogonais tendo M como origem. A superfície elementar dS é definida pelo vetor \vec{dS} orientado positivamente para o exterior de V e de componentes dS_j .

Consideremos agora um tetraedro de dimensões infinitesimais construído com 3 faces paralelas aos planos do triedro de referência, com o ponto em comum coincidindo com M, e a 4ª face paralela à superfície dS . Uma face do tetraedro perpendicular ao eixo x_j tem por superfície dS_j e está sujeita a uma força cuja componente segundo o eixo x_i tem a forma $\sigma_{ji} dS_j$ (Figura 2).

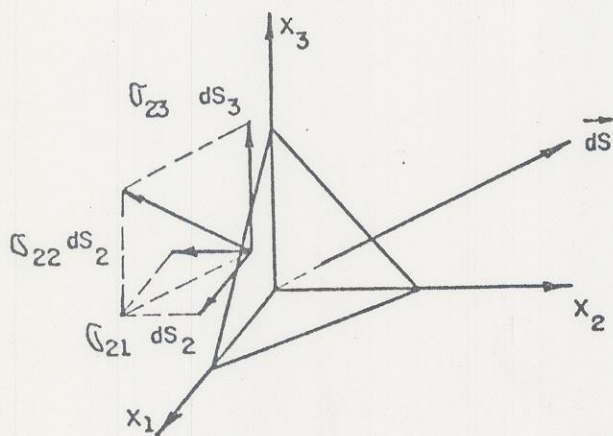


Fig. 2 - Equilíbrio de um tetraedro elementar sob a ação de forças de superfície e de volume.

No sólido em equilíbrio, o tetraedro infinitesimal está em equilíbrio sob a ação das forças na superfície e no volume. Se admitirmos que estas últimas, como por exemplo a gravidade, são desprezíveis, podemos escrever que as somas das projeções das forças sobre os eixos são nulas sobre o eixo x_i :

$$-T_i dS + \sum_j \sigma_{ji} dS_j = 0$$

ou

$$T_i = \sum_j \sigma_{ji} n_j \quad (1)$$

com $dS_j = n_j dS$ onde n_j são os cossenos diretores do vetor unitário da normal.

As 9 quantidades σ_{ij} são chamadas tensões em M.

σ_{ij} representa a componente segundo o eixo x_i do vetor tensão em M ligado ao elemento de superfície perpendicular ao eixo x_j (vemos que não tem sentido falar da tensão em um ponto. É necessário falar das tensões ou então precisar de qual componente se trata).

Os σ_{ij} são as componentes de um tensor de 2ª ordem chamado tensor das tensões em M. As componentes diagonais σ_{ii} do tensor são chamadas tensões normais e as componentes não diagonais ($i \neq j$) tensões de cisalhamento ou tangenciais.

1.2.2 - Equações de equilíbrio

Podemos agora escrever o equilíbrio do volume V sujeito às forças de superfície $\vec{T} dS = \sum_j \sigma_{ji} dS_j$ exercidas pelo resto do sólido sobre V.

$$\int_S \sum_j \sigma_{ji} dS_j = 0 \quad (2)$$

Utilizando o teorema de Green-Ostrogradski podemos transformar a integral de superfície em integral de volume.

$$\int_S \sum_j \sigma_{ji} dS_j = \int_V (\text{div } \sigma_{ji})_i dV$$

Como a divergência do tensor σ_{ij} tem por i-ésima componente

$$(\text{div } \sigma_{ji})_i = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial x_j}$$

e comparando-a com (2) obtemos:

$$\sum_j \frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial x_j} = 0 \quad (3)$$

ou $\text{div } \sigma_{ji} = 0$

que constituem as condições de equilíbrio.

O requisito do equilíbrio estático (aceleração angular de qualquer elemento de volume nula) é satisfeito pela relação

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (4)$$

O tensor das tensões é portanto simétrico e o número de componentes independentes é reduzido a 6.

1.3 - Deformação

1.3.1 - Definição

Consideremos num sólido contínuo não deformado dois pontos vizinhos P e P' de coordenadas respectivas x_i e $x_i + dx_i$ num sistema de coordenadas retilíneas ortogonais ($i = 1, 2, 3$). O quadrado de sua distância é:

$$ds^2 = \sum_i (dx_i)^2$$

Suponhamos que cada ponto do sólido sofra um deslocamento $\vec{u}(x_i)$ definido de maneira única e dependente das coordenadas do ponto dado.

P se desloca para Q de coordenadas $X_i = x_i + u_i$

P' se desloca para Q' de coordenadas $X'_i = x_i + u_i + dx_i + du_i = X_i + dX_i$

O quadrado da distância dos dois pontos deslocados QQ' é dado por

$$dS^2 = \sum_i (dX_i)^2$$

Diremos que existe deformação local se dS^2 for diferente de ds^2 . (Se $dS^2 = ds^2$ só existe um deslocamento rígido do conjunto).

Fazendo a hipótese de que o deslocamento $\vec{u}(x_i)$ seja uma função contínua e derivável das coordenadas x_i , podemos então escrever

$$dX_k = dx_k + du_k = dx_k + \sum_1 \frac{\partial u_k}{\partial x_i} dx_i$$

e calculando dS^2 e ds^2 , obter, no caso de deformações infinitesimais

$$dS^2 - ds^2 = \sum_{ij} 2 \epsilon_{ij} dx_i dx_j$$

onde

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (5)$$

Quando os deslocamentos $\vec{u}(x_i)$ são dados, o conjunto das 9 grandezas ϵ_{ij} forma um tensor de 2.^a ordem, chamado tensor de deformação. Como a resposta de um sólido a uma força aplicada é governada pela lei que relaciona o tensor de tensão ao tensor de deformação, este último deve apresentar também seis componentes independentes, ou seja, deve ser simétrico.

1.3.2 - Relações de compatibilidade

As 6 componentes ϵ_{ij} do tensor das deformações foram definidas a partir das 3 componentes u_i do deslocamento. Portanto devem existir relações entre os ϵ_{ij} que são automaticamente verificadas quando as deformações são definidas a partir dos deslocamentos. Estas relações ditas equações de compatibilidade são as 6 equações de segunda ordem das derivadas parciais:

$$\frac{\partial^2 \epsilon_{ij}}{\partial x_k \partial x_l} + \frac{\partial^2 \epsilon_{kl}}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 \epsilon_{ik}}{\partial x_j \partial x_l} + \frac{\partial^2 \epsilon_{jl}}{\partial x_i \partial x_k} \quad (6)$$

1.4 - Relações Tensão-Deformação (Lei de Hooke)

Na ausência de deformação plástica, fluência ou mudanças na temperatura, a relação tensão-deformação é dada pela forma generalizada da lei de Hooke. Para o sólido elástico, as seis componentes do tensor tensão estão linearmente relacionadas às seis componentes da deformação e vice versa.

Então

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (i,j,k,l=1,2,3) \quad (7)$$

e

$$\epsilon_{ij} = \sum_{kl} S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (8)$$

Os 36 valores C_{ijkl} que formam uma matriz 6x6, são os "módulos de elasticidade" do meio e, nem todos são independentes. As simetrias dos tensores σ_{ij} e ϵ_{ij} permitem a introdução de uma notação matricial que consiste em substituir cada par de índices ij e kl por um único índice de acordo com a regra

11 → 1	12 → 6	13 → 5
21 → 6	22 → 2	23 → 4
31 → 5	32 → 4	33 → 3

Exemplo: $C_{2213} = C_{2231} \rightarrow C_{25}$. Assim, $C_{ij} = C_{ji}$, o que reduz o número de constantes elásticas para 21. Este número pode ser ainda reduzido de acordo com a simetria da estrutura cristalina do sólido; quanto maior a simetria, menor o número de constantes. A matriz dos coeficientes C_{ij} muda quando a orientação dos eixos das coordenadas para tensão e deformação é alterada em relação aos eixos de simetria do cristal. Em particular, as matrizes apresentam as suas formas mais simples quando os eixos das coordenadas para tensão e deformação estão numa orientação padrão em relação aos eixos do cristal [1]. As constantes elásticas para um cristal em sua orientação padrão são chamadas constantes características do material. Como exemplo da forma da matriz para cristais de simetria mais elevada, consideremos o caso cúbico, cuja matriz toma a forma padrão quando os três eixos das coordenadas coincidem com os três eixos do cubo,

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Então, para cristais do sistema cúbico, existem somente três constantes elásticas. Finalmente, para materiais que são macroscopicamente isotrópicos (ou porque a substância não é cristalina ou porque o material está na forma policristalina), permanecem somente duas constantes. Estas duas constantes elásticas λ e μ são chamadas coeficientes de Lamé. Eles determinam a relação tensão-deformação (Lei de Hooke):

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \sum_k \epsilon_{kk} + 2 \mu \epsilon_{ij} \tag{10}$$

onde

$$\delta_{ij} \begin{cases} = 0 & \text{se } i \neq j \\ = 1 & \text{se } i = j \end{cases}$$

Geralmente as constantes elásticas são expressas em termos do módulo de Young E, do módulo de cisalhamento G, e da razão de Poisson ν , ao invés, dos coeficientes de Lamé. As relações entre os módulos elásticos convencionais e os coeficientes de Lamé são

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \tag{11}$$

$$G = \mu \tag{12}$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \tag{13}$$

Os valores E, G e ν não são independentes mas relacionados por

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \tag{14}$$

Usando as equações 11 a 13 nas equações 10 e resolvendo para as deformações, obtêm-se:

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} &= \frac{1}{E} [\sigma_{11} - \nu (\sigma_{22} + \sigma_{33})] \\ \epsilon_{22} &= \frac{1}{E} [\sigma_{22} - \nu (\sigma_{11} + \sigma_{33})] \\ \epsilon_{33} &= \frac{1}{E} [\sigma_{33} - \nu (\sigma_{22} + \sigma_{11})] \end{aligned} \quad (15)$$

$$\epsilon_{12} = \frac{1}{2G} \sigma_{12} \quad \epsilon_{13} = \frac{1}{2G} \sigma_{13} \quad \epsilon_{23} = \frac{1}{2G} \sigma_{23} \quad (16)$$

Além das elongações causadas pelas tensões aplicadas, uma mudança na temperatura produz deformações normais (mas não deformações de cisalhamento) dadas por

$$(\epsilon_{ii})_{\text{térmicas}} = \alpha \Delta T \quad (17)$$

onde α é o coeficiente de expansão térmica linear e ΔT o aumento da temperatura em relação a uma temperatura de referência. A componente térmica dada pela equação 17 é adicionada a cada uma das deformações normais dadas pelas equações 15 para se obter a deformação total.

1.5 - Energia de deformação elástica

A deformação de um sólido decorrente de tensões aplicadas significa que foi realizado trabalho no material. Este trabalho é armazenado no meio como energia interna ou energia de deformação elástica. Esta energia por unidade de volume é dada pela fórmula [2]:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} \quad (18)$$

Para finalizar é importante frisar que o comportamento de um sólido sob a ação de tensões aplicadas é determinado pela aplicação simultânea das condições de equilíbrio (equação 3), das condições de compatibilidade (equação 6) e de uma relação tensão-deformação. Deformações e deslocamentos estão relacionadas pelas componentes do tensor deformação (equação 5).

2 - ANELASTICIDADE

2.1 - Definição

A fim de descrever a anelasticidade de maneira formal é conveniente introduzir a teoria da elasticidade linear. Toda esta teoria, da qual certos aspectos foram abordados anteriormente, se baseia no comportamento elástico ideal descrito pela lei de Hooke (eqs. 7 e 8). Entretanto, para a finalidade do presente trabalho, esta generalização tornaria o desenvolvimento desnecessariamente complicado. Assim, consideraremos a equação

$$\sigma = M \epsilon \quad (19)$$

Esta aproximação, que permite considerar as duas grandezas σ e ϵ , como escalares, implica num único modo de deformação tal como cisalhamento puro, deformação uniaxial ou deformação hidrostática. Para tais casos, o módulo M apropriado será o módulo G , E e o módulo de compressibilidade B , respectivamente. Vemos então que existe uma relação biunívoca entre tensão e deformação, na qual não intervem o tempo. Muitos materiais se comportam como sólidos perfeitamente elásticos, desde que a solitação não ultrapasse um valor limite (limite elástico). Entretanto, a maioria dos materiais apresenta desvios sensíveis das leis da elasticidade; por exemplo, a deformação dependente da tensão e do tempo. Este comportamento é observado na fluência elástica dos metais, na qual, uma tensão suposta inferior ao limite elástico, mantida constante durante um tempo suficientemente longo, provoca um aumento da deformação em função do tempo e o alcance de um valor limite (figura 3). Dizemos que existe RELAXAÇÃO da deformação. Com a supressão da tensão a deformação volta progressivamente a zero, ou seja, não há deformação permanente. De maneira geral, o comportamento não elástico de um material sem que, no entanto, haja deformação permanente (deformação plástica) é chamado ANELASTICIDADE. No presente trabalho limitar-nos-emos ao estudo dos fenômenos de relaxação anelástica devidos à existência de gases nos metais.

A verificação da insuficiência da lei de Hooke (eq. 19) para descrever o comportamento anelástico devido ao fato de não conter o parâmetro tempo, levou às generalizações das equações da teoria da elasticidade. Estas generalizações consistiram em admitir que a relação entre a tensão e a deformação contém linearmente as derivadas primeiras em relação ao tempo da tensão e da deformação.

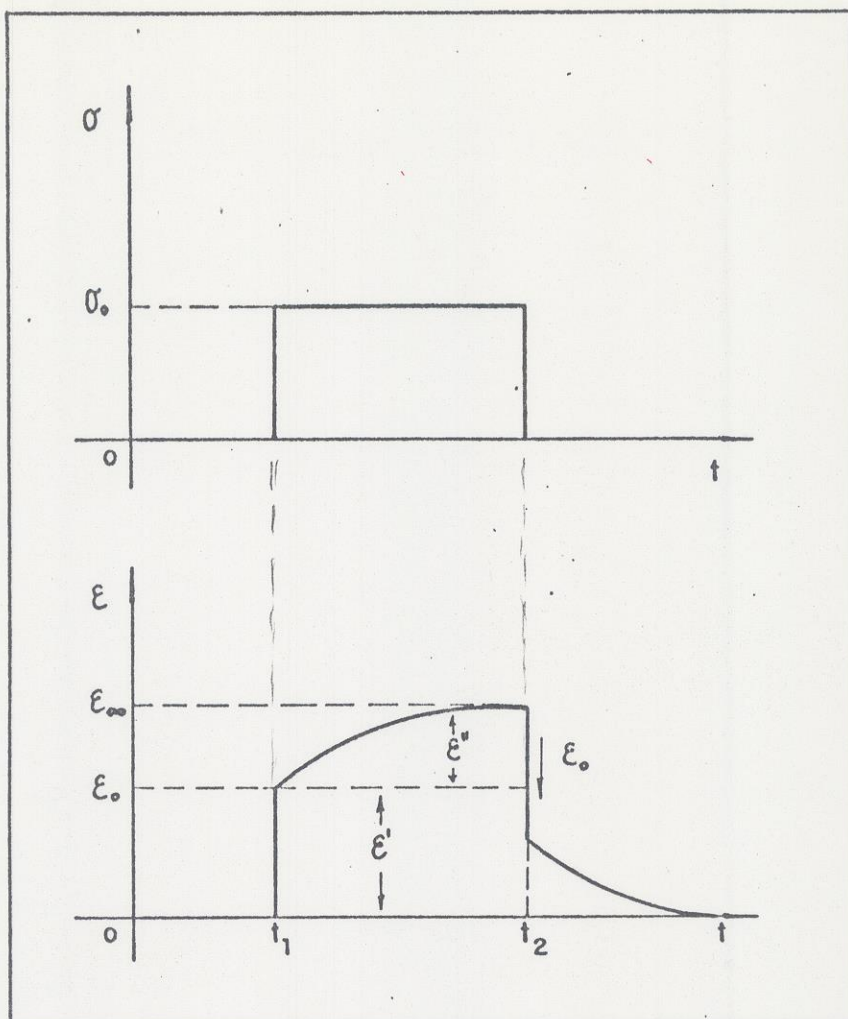


Fig. 3 - Comportamento mecânico dos sólidos reais: fluência elástica a tensão constante, carga e descarga.

2.2 - Sólido linear padrão de Zener

Vários modelos foram propostos para dar conta do comportamento anelástico dos metais [3]. Podemos citar entre outros o sólido de Voigt, o de Maxwell e o de Zener. Os equivalentes mecânicos dos dois primeiros consistiram na combinação de uma mola e um amortecedor, em paralelo e em série, respectivamente. Devido à limitação destes dois modelos, Zener representou o sólido por um sistema mecânico derivado do equivalente mecânico do sólido de Voigt, juntando uma mola em série ao amortecedor. A equação dinâmica deste sistema é da forma [4] :

$$\sigma + \tau_{\epsilon} \dot{\sigma} = M_R (\epsilon + \tau_{\sigma} \dot{\epsilon}) \quad (20)$$

onde τ_{ϵ} e τ_{σ} são os tempos de relaxação a deformação constante e a tensão cons-

tante, respectivamente, e M_R é o "módulo relaxado". O sólido que verifica esta equação é chamado "sólido linear padrão".

As previsões deste modelo estão bem de acordo com os resultados experimentais no que concerne à fluência elástica definida anteriormente e a uma outra manifestação de caráter anelástico dos metais, o ATRITO INTERNO, que descreveremos mais adiante. Vamos então estudar o sólido linear padrão sob duas condições particulares.

2.2.1 - Relaxação da deformação sob carga constante (Fluência elástica)

Vejamos por exemplo a solução da eq. 20 no caso de uma deformação a carga constante. No tempo $t = 0$ aplicamos ao sólido uma tensão constante σ_0 . Assim, $\sigma = \sigma_0$ e $\dot{\sigma} = 0$. Substituindo estes valores na eq. 20 obtemos a equação

$$\sigma_0 = M_R (\epsilon + \tau_\sigma \dot{\epsilon})$$

cuja solução se obtém facilmente

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 + (\epsilon_\infty - \epsilon_0) (1 - \exp(-t/\tau_\sigma)) \quad (21)$$

com $\epsilon_\infty = \sigma_0/M_R$. A deformação pode ser decomposta em dois termos

$$\epsilon(t) = \epsilon' + \epsilon'' = \epsilon_0 + \epsilon''$$

O primeiro é independente do tempo ($\epsilon' = \epsilon_0$ deformação elástica) e o segundo, ϵ'' , é a deformação anelástica caracterizada pelo tempo de relaxação τ_σ (Fig.3).

O módulo relaxado M_R caracteriza a deformação total (instantânea + relaxada) enquanto que o módulo não relaxado M (módulo elástico) caracteriza a deformação instantânea puramente elástica ($M > M_R$). Esta distinção pode deduzir-se diretamente da eq. 20 imaginando dois casos extremos. Se considerarmos inicialmente uma deformação infinitamente lenta ($\dot{\epsilon} = \dot{\sigma} = 0$), durante a qual a relaxação tem todo o tempo de se produzir, a eq. 20 se reduzirá a $\sigma = M_R \epsilon$, portanto M_R é realmente o módulo relaxado. Se, ao contrário, durante um tempo infinitesimal δt , a tensão σ aumentar $\delta\sigma$, integrando a eq. 20 em relação ao tempo no intervalo δt , obteremos

$$\int_t^{t + \delta t} \sigma dt + \int_t^{t + \delta t} \tau_\epsilon \dot{\sigma} dt = M_R \int_t^{t + \delta t} \epsilon dt + M_R \int_t^{t + \delta t} \tau_\sigma \dot{\epsilon} dt$$

O primeiro termo de cada membro tende a zero com δt e resta

$$\tau_\epsilon \delta\sigma = M_R \tau_\sigma \delta\epsilon$$

$$\frac{\delta\sigma}{\delta\epsilon} = M_R \frac{\tau_\sigma}{\tau_\epsilon} \tag{22}$$

A relação $\delta\sigma/\delta\epsilon$ é o módulo elástico instantâneo M ou módulo não relaxado. Então

$$\frac{M}{M_R} = \frac{\tau_\sigma}{\tau_\epsilon}$$

Como $M > M_R$ temos $\tau_\sigma > \tau_\epsilon$

A diminuição do módulo $\Delta M = M - M_R$ que se observa quando uma deformação anelástica se superpõe a uma deformação elástica é chamada EFEITO DE MÓDULO. A INTENSIDADE DE RELAXAÇÃO é dada pela razão entre o efeito de módulo e o módulo relaxado:

$$\Delta_M = \frac{\Delta M}{M_R} = \frac{M - M_R}{M_R} = \frac{\tau_\sigma - \tau_\epsilon}{\tau_\epsilon} \tag{23}$$

2.2.2 - Atrito Interno

Se ao invés de aplicar uma tensão estática, solicitarmos o sólido de maneira dinâmica (tensão alternada), a resposta será do mesmo tipo (deformação alternada). Neste caso, a contribuição anelástica se traduz por uma defasagem entre a tensão e a deformação, devido à absorção de energia que já não acontece no caso de um sólido elástico. Estas duas quantidades são dadas em notação complexa pelas expressões:

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (24)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \phi)} \quad (25)$$

onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência da vibração e ϕ representa a defasagem, cuja tangente é chamada frequentemente ATRITO INTERNO do material.

Substituindo estas duas expressões na eq. 20 obtemos facilmente

$$\sigma = \varepsilon$$

com o módulo complexo

$$= M_R \frac{1 + i\omega \tau_\sigma}{1 + i\omega \tau_\varepsilon} \quad (26)$$

O ângulo de defasagem será dado pelo argumento do módulo

$$\text{tg } \phi = \frac{\omega \delta \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (27)$$

$$\text{onde } \delta\tau = \tau_\sigma - \tau_\varepsilon \text{ e } \tau^2 = \tau_\varepsilon \tau_\sigma$$

Introduzindo ΔM (eq.23) na eq. 27 e admitindo que $\Delta M \ll M_R$, i.é., $\Delta_M \ll 1$, obtemos

$$\text{tg } \phi \approx \Delta_M \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (28)$$

Um cálculo simples fornece a variação do módulo dinâmico (anomalia de módulo):

$$\frac{\Delta M}{M_d} = \Delta_M \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (29)$$

Onde $\Delta M = M - M_d$ e M_d o módulo dinâmico.

As eqs. 28 e 29 (Fig. 4) são as expressões fundamentais de um mecanismo de relaxação caracterizado por um tempo de relaxação τ e uma intensidade de relaxação Δ_M . Nesta figura a abcissa é $\log \omega\tau$, pois assim a curva $\text{tg } \phi$, que representa um pico de atrito interno, é simétrica e concentrada no valor $\omega\tau = 1$, que corresponde ao máximo ($\text{tg } \phi_{\text{máx}} = \Delta/2$). Quanto à variação do valor absoluto do módulo com a frequência, verificamos que, a frequências baixas (condições "isotérmicas), te

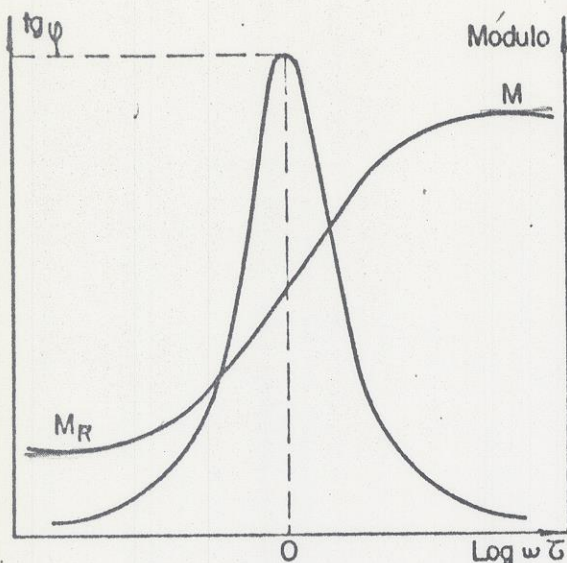


Fig. 4 - Sólido de Zener: variação do valor absoluto do módulo associado ao pico de atrito interno ($\tau = \text{cte}$).

mos o módulo relaxado M_R , enquanto que a frequências elevadas (condições "adiabáticas") o módulo não relaxado M . Nestes dois casos extremos as curvas tensão-deformação são retas com inclinações respectivas M e M_R , figura 5. Em frequências intermediárias o ciclo tensão-deformação é uma elipse, cuja forma elíptica será mínima para a frequência $\omega = 1/\tau$. No decorrer de cada ciclo existe dissipação

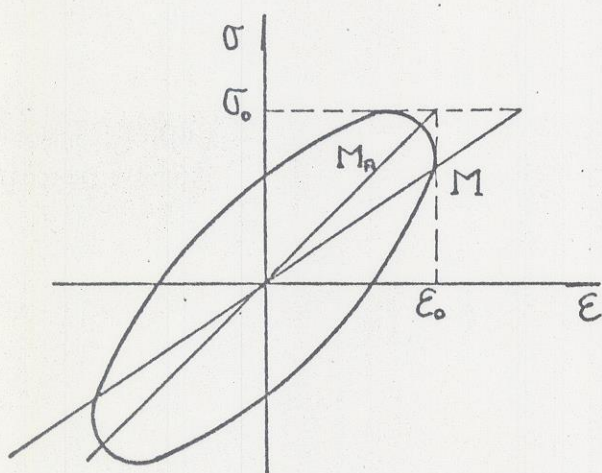


Fig. 5 - Ciclo tensão-deformação.

de energia ΔW , proporcional à área da elipse. Mede-se a perda de energia pela razão $\Delta W/W$ onde W é a energia elástica máxima no decorrer de um ciclo: $W = 1/2 \sigma_0 \epsilon_0$ (vide eq. 18). Utilizando as eqs. 24 e 25 na eq. 18, obtemos

$$\Delta W = \int_0^{2\pi} \sigma d\epsilon = \sigma_0 \epsilon_0 \pi \sin \phi \quad (30)$$

Portanto

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \sin \phi \approx 2\pi \phi \tag{31}$$

A quantidade $1/2\pi \Delta W/W$ é portanto uma medida do ângulo de defasagem ϕ , que para ϕ pequeno coincide com a eq. 28.

Podemos igualmente determinar o atrito interno de um sistema em oscilações forçadas pela largura da curva de ressonância. Definimos então um coeficiente Q^{-1} por analogia com o coeficiente de sobretensão Q de um circuito elétrico. Num sistema em oscilações livres calculamos o decremento logarítmico das oscilações d_{\log} . Estas diversas quantidades estão relacionadas entre si por:

$$Q^{-1} = \frac{d_{\log}}{\pi} = \phi = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} \tag{32}$$

Frequentemente, a origem do mecanismo de relaxação é devida a fenômenos termicamente ativados. Então, o tempo de relaxação varia exponencialmente com a temperatura

$$\tau = \tau^{\infty} e^{E/kT} \tag{33}$$

onde E é a energia de ativação do processo e k a constante de Boltzmann.

Substituindo a eq. 33 na eq. 28, obtemos o atrito interno em função da temperatura:

$$\text{tg } \phi \approx \Delta_M \frac{1}{\text{ch} \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T} \right)} \tag{34}$$

onde T_p é a temperatura do máximo, dada pela relação:

$$\omega \tau^{\infty} e^{E/kT_p} = 1 \tag{35}$$

A eq. 34 corresponde também a um máximo de atrito interno em função da temperatura, sendo este pico de atrito interno, simétrico em relação à abscissa $1/T_p$. O processo de relaxação responsável pelo pico é caracterizado por uma intensidade de relaxação Δ_M (2 vezes a altura do pico) e uma energia de relaxação E , que pode ser obtida experimentalmente registrando-se $\log \omega \times 1/T_p$.

Deduzimos ainda a largura do pico a meia altura:

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \frac{2,633 \text{ k}}{E} \quad (36)$$

2.2.3 - Medida do atrito interno e da frequência (anomalia de módulo).

Os fenômenos de anelasticidade em sólidos podem ser estudados por meio de atrito interno e de fluência elástica. Estes dois efeitos se manifestam num intervalo de frequência bastante amplo (10^{-5} a 10^9 ciclos/s), limitando a concepção de dispositivos experimentais que permitam o seu estudo em função da frequência, numa faixa razoável. Como alternativa, a medida do atrito interno e da frequência de uma amostra em função da temperatura se tornou uma das técnicas mais divulgadas. Podemos efetuarla por medidas do decréscimo da amplitude de oscilações livres ou pela medida da energia fornecida para manter a amplitude constante em oscilações forçadas. Trataremos aqui somente do primeiro método.

Em regime de oscilações livres, o atrito interno Q^{-1} é calculado pela relação

$$Q^{-1} = \frac{1}{n\pi} \ln \frac{A_i}{A_i + n} \quad (37)$$

onde A_j é a amplitude da j -ésima oscilação e n o número de oscilações.

A frequência é determinada pela medida do tempo correspondente a n períodos de oscilação. Esta medida é muito importante pois como a frequência é proporcional à raiz quadrada do módulo de elasticidade (no caso G) a expressão

$$\frac{\Delta G}{G} = 2 \frac{\Delta f}{f_0} \quad (38)$$

onde Δf representa a variação da frequência de vibração da amostra devida à introdução do defeito de estrutura, e f_0 o valor da frequência sem a participação deste defeito, à mesma temperatura, permite-nos obter a anomalia de módulo.

2.2.4 - Descrição da aparelhagem.

O dispositivo experimental é concebido de acordo com a faixa de frequência

que se quer estudar. A técnica de atrito interno abrange três faixas: frequências baixas (~ 1 ciclo/s), médias ($\sim 10^3$ ciclos/s) e altas ($\geq 10^6$ ciclos/s). Geralmente, as relaxações que envolvem migração atômica são investigadas a frequência médias ou inferiores, de modo a serem observadas numa faixa de temperatura conveniente, ou seja, não muito alta. O estudo de gases em metais se enquadra neste caso, e portanto vamos descrever um dispositivo experimental funcionando a baixas frequências.

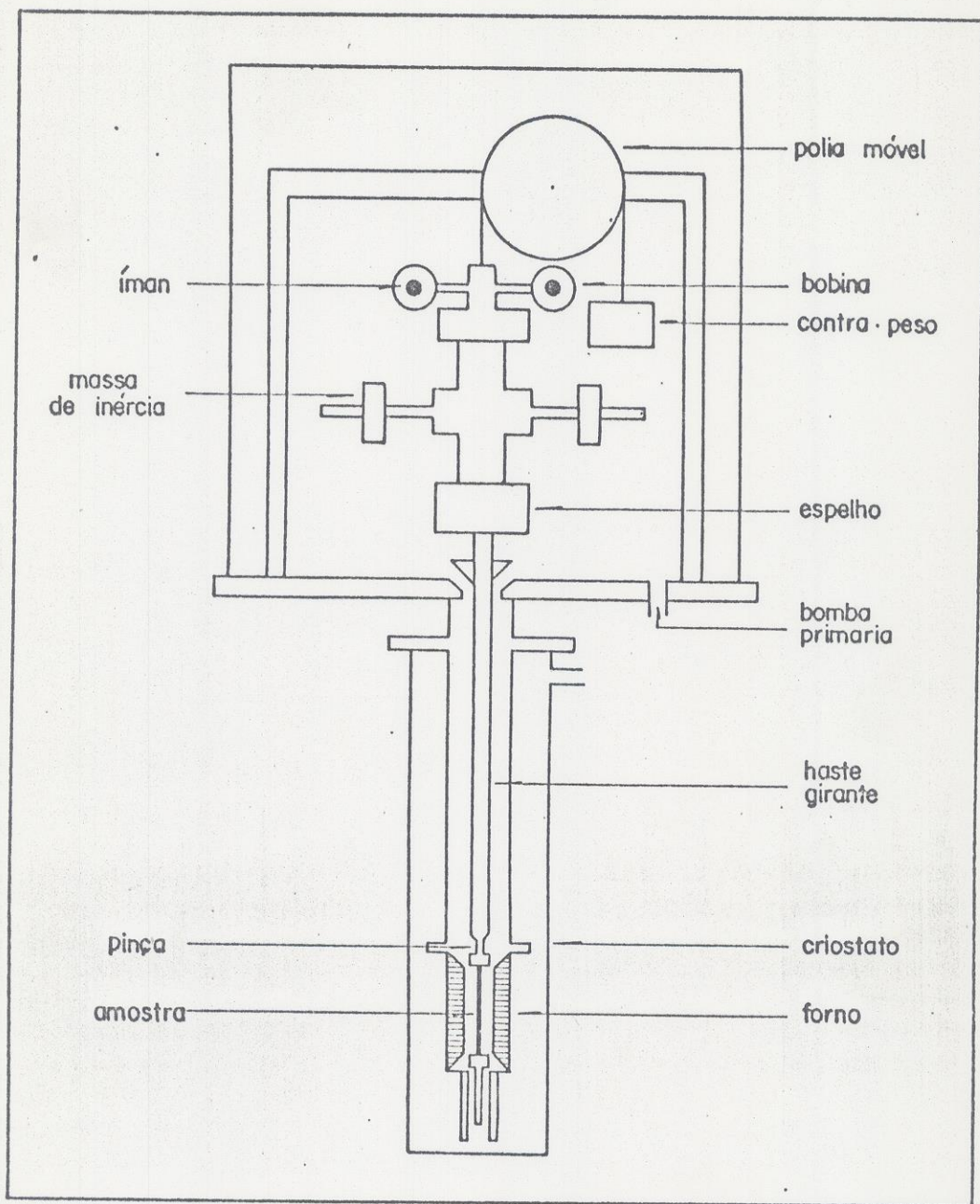
2.2.4.1 - Parte mecânica.

Este dispositivo é composto basicamente por uma parte mecânica e uma parte eletrônica.

A parte mecânica é constituída por um pêndulo de torção (Fig. 6) similar ao concebido por Norton [5]. É portanto do tipo invertido, ou seja, a massa de inércia que determina essencialmente a frequência, está situada acima da amostra, suspensa por um fio com momento de torção desprezível. A vantagem desta disposição em relação ao conhecido pêndulo de Kê [6], é que um contra-peso equilibra o conjunto de tal maneira que a amostra suporta uma tensão estática inferior a 10 KPa. Podemos dividi-lo em duas partes principais: o porta-amostra colocado dentro do criostato, preso à superfície inferior do prato, e a parte de equilibragem que fica acima do prato, onde estão colocadas as massas de inércia. Devido à colocação forno-criostato, podemos variar a temperatura de 120 até 700 K. Através de um pequeno motor variamos a distância das massas de inércia ao eixo colinear com o eixo maior da amostra, modificando assim a frequência de solicitação. Solidários ao conjunto móvel estão um espelho e dois imãs introduzidos em bobinas. A amostra, em forma de fio de $\sim 10^{-3}$ m de diâmetro por 35×10^{-3} m de comprimento útil é presa em suas extremidades por meio de pinças. A pinça inferior é fixada ao suporte do forno e a superior à haste girante. Assim, a amostra é solicitada fazendo-se passar pulsos de corrente pelas bobinas. A deflexão é seguida pelo registro do movimento de um feixe de luz, que incide no espelho e, refletido, é captado por uma fotocélula de um seguidor de sinal luminoso.

Medimos a temperatura por meio de um termopar de Chromel-Alumel colocado na parede interna do forno na posição correspondente ao meio da amostra. Para minimizar os gradientes térmicos na amostra as experiências são realizadas sob pressão de aproximadamente 1,5 KPa de Hélio.

Uma desvantagem da maioria dos pêndulos de torção é a amplitude de deformação relativamente elevada imposta à amostra. A deformação de torção é altamente hete



6
Fig. 8 - Pêndulo de atrito interno.

rogênea variando desde zero no eixo da amostra até um valor máximo na superfície, dada por

$$\epsilon = \frac{A r}{4 L l} \tag{39}$$

onde A é a amplitude da vibração registrada no seguidor de sinal luminoso, r o raio da amostra, L a distância do espelho móvel ao seguidor de sinal luminoso e l o comprimento da amostra. Assim, a deformação de medida na superfície da amostra é cerca de 10^{-5} . Em muitos casos, esta amplitude é suficientemente elevada para influir no amortecimento, que passa a ser dependente da amplitude, o que dificulta a interpretação dos resultados. Existem pêndulos que foram construídos levando-se em conta esta dificuldade, nos quais a utilização de absorvedores de choque adequados, permite alcançar amplitudes de deformação de $\sim 5 \cdot 10^{-7}$.

2.2.4.2 - Parte eletrônica.

A finalidade do dispositivo eletrônico é a obtenção das medidas de atrito interno, frequência e temperatura, de maneira automatizada, pois uma experiência de atrito interno em função da temperatura exige um tempo razoável, tendo em vista que uma velocidade de aquecimento ou resfriamento conveniente é de $\sim 0,02$ K/s. Descreveremos as etapas de tratamento do sinal segundo o esquema de bloco da fig. 7.

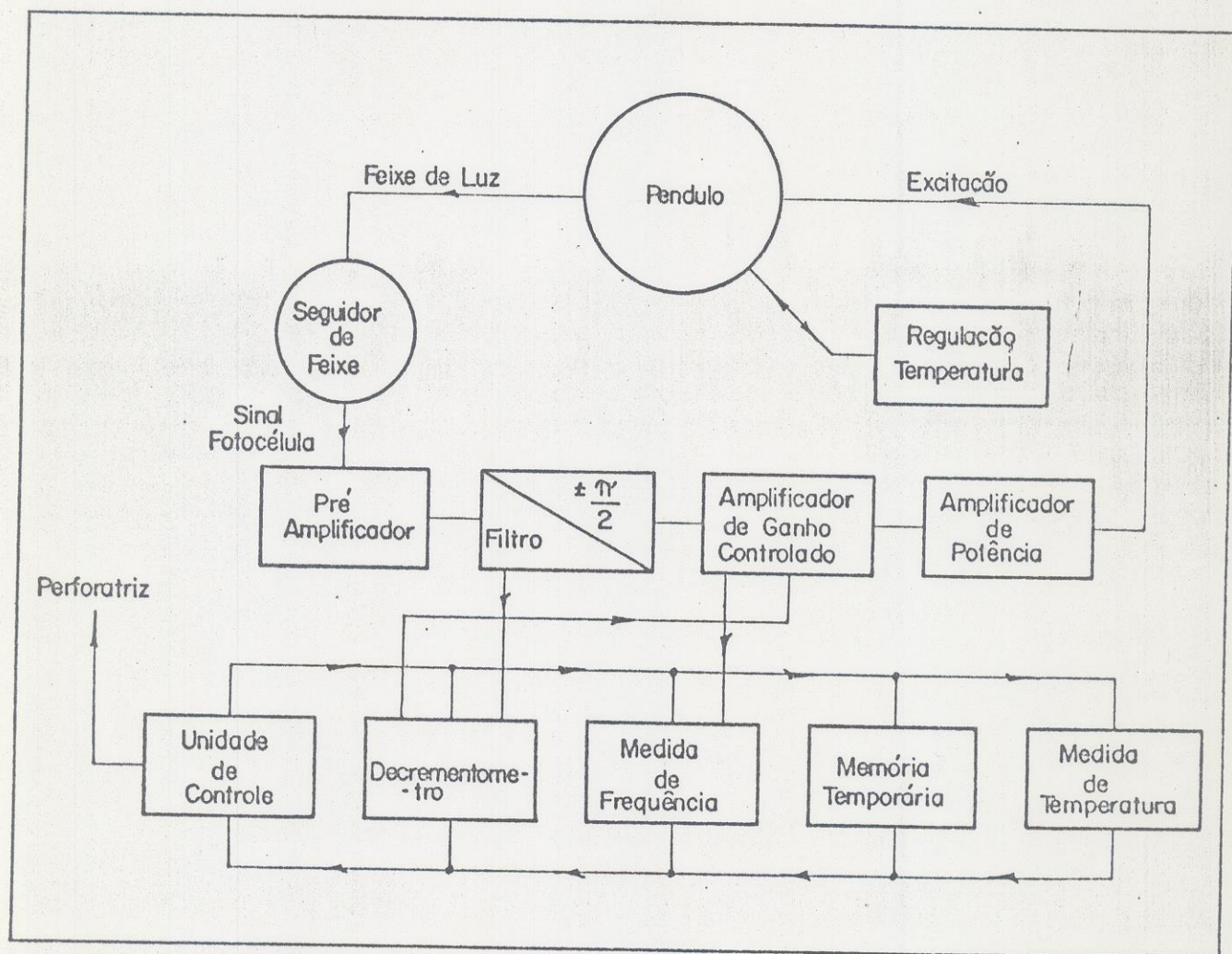


Fig. 7 - Esquema de bloco eletrônico do pêndulo.

O sinal fornecido pelo seguidor de feixe luminoso, convertido em tensão, é tratado numa eletrônica TECTANEL [7]. Inicialmente é amplificado e introduzido em seguida num módulo composto por um filtro e um defasador automático de $\pm \pi/2$. Deste módulo saem dois sinais isentos de ruído: um, defasado de $\pm \pi/2$, comanda a excitação do pêndulo, o outro, serve para a medida do atrito interno e da frequência. A medida da amplitude das oscilações, da frequência e da temperatura é automática. Quando a série de medidas está terminada, um sinal lógico dispara a excitação das oscilações.

Os valores digitais da temperatura, de uma série de amplitudes das oscilações e da frequência são registrados em fita de papel e tratados no computador, obtendo-se então os espectros do atrito interno e da frequência em função da temperatura.

2.2.5 - Principais fontes de atrito interno.

As eqs. 21, 28 e 29 sugerem que o atrito interno dos materiais possa ser devido a fenômenos microscópicos bastante diferentes. O conhecimento dos mecanismos a eles associados é uma condição indispensável à análise dos espectros. No caso de gases em metais, três fontes principais de atrito interno entram em consideração: o movimento e a reorganização de defeitos puntiformes em solução sólida, a interação destes defeitos com discordâncias móveis e os efeitos anelásticos devido aos precipitados. Trataremos destes defeitos e de sua contribuição para o atrito interno na próxima seção.

3 - DEFEITOS EM MATERIAIS

3.1 - Introdução

Para introduzir o conceito de defeitos em materiais é necessário definir o sólido ideal ou perfeito, que é caracterizado por uma repetição periódica tridimensional de sua unidade fundamental. Portanto, pode ser descrito por três vetores de translação não coplanares e pela estrutura completa de um ponto da rede, cujo motivo pode apresentar um ou mais átomos. Entretanto, nos cristais reais alguns fatos conspiram contra esta idealização. Primeiramente, os átomos vibram em torno de suas posições de equilíbrio e, além disso, existem defeitos estruturais, que são os que nos interessam neste trabalho. Eles podem ser classificados, de acordo com a sua dimensão, em: defeitos puntiformes ou de dimensão zero (intersticial, lacuna, impureza), defeitos lineares ou unidimensionais (discordâncias), de

feitos superficiais ou bi-dimensionais (contornos de grão, limites de domínios) e defeitos volumétricos ou tri-dimensionais (vazios, segundas-fases). Na sequência apresentaremos os defeitos que se enquadram no presente estudo.

3.2 - Defeitos puntiformes.

Estes são os defeitos estruturais geometricamente mais simples que existem numa rede cristalina. Teremos um defeito puntiforme sempre que, numa posição normalmente ocupada numa rede perfeita, faltar um átomo ou houver um átomo diferente, e também, um átomo ocupar uma posição geralmente desocupada. O par formado por uma lacuna e um auto-intersticial é chamado par de Frenkel. No caso dos gases em metais, o defeito puntiforme que nos interessa é o átomo ou íon dos elementos que constituem a molécula gasosa, em posição intersticial. Geralmente, esta é a posição devido aos pequenos raios atômicos do H, O, N e C. As redes cúbica de face centrada (cfc), hexagonal compacta (hc) e cúbica de corpo centrado (ccc) apresentam dois tipos de posições intersticiais: as posições octaédricas, definidas por 6 átomos do solvente nos vértices de um octaédro, e as tetraédricas, definidas por 4 átomos do solvente nos vértices de um tetraédro. O caso que nos interessa agora é o das posições intersticiais na rede ccc (Fig. 8), pois co

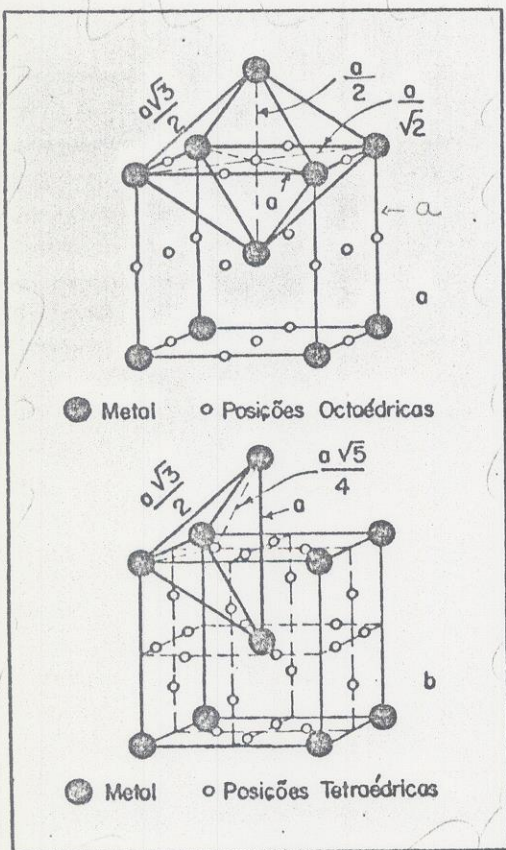


Fig. 8 - Posições intersticiais na rede cúbica centrada:

- a) posições octaédricas nos centros das faces e no meio das arestas.
- b) posições tetraédricas sobre as faces do cubo.

mo foi mencionado na introdução, alguns metais de transição que apresentam esta estrutura dissolvem quantidades razoáveis de O e N e, além disso, as posições octaédricas apresentam a particularidade de não ter a mesma simetria da rede. De fato, entre os 6 átomos que formam o octaédro, os 2 que estão situados sobre um eixo cúbico, estão mais próximos que os outros 4 (Fig. 8). Assim, um átomo de oxigênio, por exemplo, colocado nesse interstício afastará mais fortemente os 2 átomos, o que criará uma distorção anisotrópica da posição segundo o eixo cúbico.

3.2.1 - Conceito de dipolo elástico.

Pelo que acabamos de expor na subseção anterior, podemos concluir que a introdução de defeitos puntiformes num cristal produz distorções elásticas locais. Devido a estas distorções, haverá uma interação entre o defeito e uma tensão aplicada ao cristal. Como existe uma certa analogia entre esta interação e a existente entre um dipolo e um campo elétricos, convencionou-se chamar o defeito que produz distorções localizadas dipolo elástico. A maior diferença é que, enquanto um dipolo elétrico é caracterizado por uma grandeza vetorial (momento dipolar), que determina a sua interação com o campo elétrico, um dipolo elástico é representado por tensor de 2ª ordem pois ele interage com um campo de tensão. Uma caracterização conveniente do dipolo elástico está contida na seguinte equação [8], que descreve a mudança na deformação de um cristal quando são introduzidos defeitos

$$\epsilon_{ij}^d - \epsilon_{ij}^o = \sum_{p=1}^{n_d} \lambda_{ij}^{(p)} C_p \tag{40}$$

onde ϵ_{ij}^d e ϵ_{ij}^o se referem às componentes do tensor de deformação de um cristal, com e sem defeitos, respectivamente ($i, j = 1, 2, 3$), p é um índice que indica uma das n_d orientações possíveis do defeito, e

$$C_p = \frac{N_p}{N_\mu} = v_o N_p \tag{41}$$

é a fração molar de defeitos na orientação p . N_p e N_μ são o número de defeitos na orientação p e o número de átomos por volume unitário, respectivamente, e v_o o volume atômico. A eq. 40 define um tensor de 2ª ordem $\lambda_{ij}^{(p)}$ que caracteriza o dipolo elástico, cujas componentes são dadas por

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial C_p} \tag{42}$$

A quantidade $\lambda_{ij}^{(p)}$ é portanto a deformação (componente ij) por fração molar unitária de defeitos todos tendo a mesma orientação p.

Como o tensor $\lambda_{ij}^{(p)}$ representa um tensor de deformação, deve ser simétrico ($\lambda_{ij}^{(p)} = \lambda_{ji}^{(p)}$) e portanto, pode ser caracterizado por um elipsoide de deformação com três eixos principais mutuamente perpendiculares, como mostrado na fig.9. Quando expresso no sistema de coordenadas dos eixos principais ele se torna diagonal, da forma (em notação matricial)

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \tag{43}$$

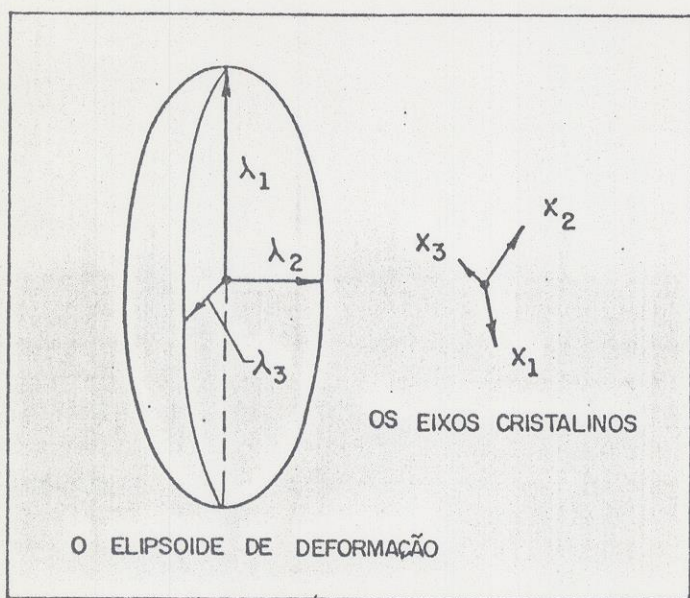


Fig.9 - O elipsoide de deformação do tensor λ para uma orientação de defeito particular no cristal.

A importância das quantidades λ_1 , λ_2 e λ_3 que são chamadas VALORES PRINCIPAIS, é que elas são independentes da orientação p. Esta afirmação vem do fato de que todas as orientações n_d do defeito são cristalograficamente equivalentes; portanto, enquanto cada elipsoide de deformação pode diferir dos outros em orientação, todos devem ter os mesmos 3 valores principais.

No caso já citado da impureza colocada na posição intersticial octaédrica na

estrutura ccc, os dipolos elásticos estão orientados nas direções $\langle 100 \rangle$. Têm si metria tetragonal em sua vizinhança e o eixo de simetria 4 ou eixo do dipolo é uma direção principal. Se associarmos a este eixo o valor principal λ_1 , λ_2 e λ_3 serão iguais entre si pois não há diferença entre as direções perpendiculares restantes. A quantidade $\lambda_1 - \lambda_2$ é chamada fator de forma para este dipolo.

3.2.2 - Relaxação de defeitos puntiformes (Pico de Snoek).

Voltemos ao caso do átomo de oxigênio em posição intersticial octaédrica num metal ccc, por exemplo, Nióbio. Distinguímos então 3 tipos de posições dependendo do eixo do dipolo estar na direção $[100]$, $[010]$ ou $[001]$. Até uma certa concentração de oxigênio, estes átomos se distribuirão de maneira a igualar as populações nos três tipos de posições. Apliquemos uma tensão, por exemplo, uma tração na direção $[001]$; as posições do tipo $[001]$ serão favorecidas, pois a introdução de um átomo deforma a rede, na direção da tensão. Portanto, os átomos intersticiais tenderão a deixar as posições $[100]$ ou $[010]$ para saltar para as posições $[001]$ vizinhas. Ao fazê-lo, eles provocam uma deformação suplementar se gundo este eixo, que se superpõe à deformação elástica produzida pela tensão aplicada. Mas esta deformação suplementar não aparece instantaneamente: ela se de senvolve no decorrer do tempo, com um "tempo de relaxação" característico, de terminado pela frequência de salto dos átomos. Se ao invés de aplicar uma tração submetermos o sólido a uma tensão σ periódica, a deformação ϵ não estará em fase com a tensão devido à existência do tempo de relaxação τ , isto é, devido à re distribuição dos átomos intersticiais. O ângulo de defasagem está relacionado a τ . Com efeito, a frequências baixas σ e ϵ estarão em fase: os átomos intersti ciais têm tempo de se redistribuir antes que a tensão mude de sinal. A frequên cias mais elevadas σ e ϵ estarão ainda em fase, porque os átomos intersticiais não terão tempo de se mexer. A defasagem será máxima para uma frequência interme diária $f = \omega/2\pi$ determinada por $\omega\tau = 1$. Obteremos igualmente um máximo se modifi carmos o tempo de relaxação τ , isto é, se variarmos a temperatura. Como já men cionamos na subseção 2.2.2, este máximo de amortecimento é chamado pico de atri to interno (Fig. 10). O mais conhecido é o pico de Snoek [10] devido à redistri buição dos átomos intersticiais de O, N e C em metais de estrutura ccc. Nestes casos, a intensidade de relaxação é dada, com boa aproximação por [11]

$$\Delta_G = \frac{c}{6 k T} \frac{1}{C'} (\lambda_1 - \lambda_2)^2 f (\Gamma) \quad (44)$$

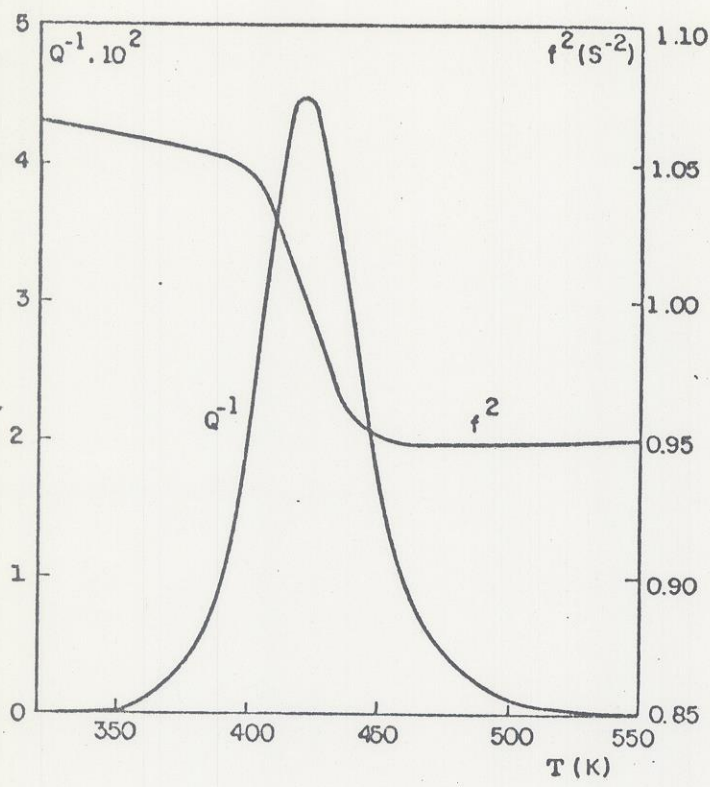


Fig.10 - Pico de Snoek devido ao oxigênio (5900 ppm at) em tântalo [9] .

onde $C' = 1/2 (C_{11} - C_{12})$ é um coeficiente de cisalhamento elástico, c a concentração de dipolos elásticos, $f(T)$ um fator de orientação, e λ_1, λ_2 os valores principais do tensor do dipolo.

Medidas em monocristais com concentrações de impurezas intersticiais conhecidas fornecem com Δ_M , sendo M o módulo particular referente ao modo de deformação, a quantidade $(\lambda_1 - \lambda_2)$.

Outro valor fundamental obtido por meio de experiências de anelasticidade, além do número e fator de forma dos dipolos, é o tempo de relaxação (eq.33), uma quantidade cinética, que mede a velocidade do movimento atômico. Para $\Delta_M \ll 1$, os tempos de relaxação, no caso estático e dinâmico, se tornam iguais e vamos chamá-los τ_R . Um tempo similar aparece na teoria de difusão como "tempo de permanência médio" que chamaremos τ_D . No nosso caso, ou seja, admitindo saltos entre posições octaédricas, valem as relações entre o coeficiente de difusão D e τ_D [12] .

$$D = \frac{a^2}{24} \frac{1}{\tau_D} = \frac{a^2}{24} \nu \tag{45}$$

onde ν dá o número de saltos por segundo, e a relação entre τ_R e τ_D

$$\tau_R = \frac{2}{3} \tau_D \tag{46}$$

A medida da frequência do pico de Snoek permite obter τ_R , pois $\omega \tau_R = 1$ e portanto, o coeficiente de difusão D . Substituindo a eq. 46 na eq. 45, com o valor de τ_R dado pela expressão 33, verificamos que D varia exponencialmente com $1/T$. Os valores de D obtidos por meio de atrito interno, a temperaturas próximas à ambiente, podem então ser comparados aos obtidos a altas temperaturas por métodos clássicos, e traçada a curva $\log D$ em função de $1/T$, num amplo intervalo de temperatura, igual a $\sim 4,5$ em unidades de $1000/T$. Este procedimento permitirá obter-se com grande precisão a energia de ativação do processo, que corresponde à energia de migração do intersticial. Além disso, vimos na subseção 2.2.2 que a altura do pico é igual à metade de Δ_G e, portanto, pela eq. 44, proporcional à quantidade de átomos que participam do processo, isto é, à concentração de intersticiais em solução. Podemos então, graças ao pico de Snoek, estudar quantitativamente todas as cinéticas de precipitação ou de solução dos átomos intersticiais. Para encerrar esta parte, apresentamos a tabela 1, onde constam valores de quantidades acima descritas, para alguns intersticiais em materiais ccc.

TABELA 1 - Parâmetros da relaxação de Snoek de amostras policristalinas [3] .

Sistema	Temperatura (k) para $f=1$ ciclo/s	G [GPa(solvente)]	Δ_G por % at do soluto	$ \lambda_1-\lambda_2 $	E (eV)
V - N	540	47	0,12	0,72	1,48
V - O	455		0,55	1,35	0,87
Fe - C	308	75	0,43	0,87	0,835
Fe - N	290		0,40	0,83	0,796
Nb - N	559	36	0,10	0,67	1,52
Nb - O	418		0,09	0,55	1,17
Ta - C	623	68	0,4	1,03	1,67
Ta - N	616		0,23	0,78	1,64
Ta - O	415		0,17	0,55	1,11

3.3 - Defeitos lineares (Discordâncias)

Embora singularidades lineares tenham sido tratadas pela teoria matemática da elasticidade durante algum tempo, somente a partir de 1940, foi inteiramente re conhecida a sua importância, fundamental para a compreensão das propriedades físicas dos cristais. A partir daí, o interesse, tanto experimental como teórico, na investigação das propriedades das discordâncias se expandiu de maneira acentuada, e o número de publicações sobre o assunto se tornou muito grande. Como exemplo, citaremos o livro de Hirth e Lothe [13]. Para o presente trabalho, vamos limitar-nos a uma descrição de alguns aspectos geométricos das discordâncias e às suas propriedades, que permitem uma investigação por meio da técnica do atrito interno.

Discordâncias são defeitos lineares presentes em todos os materiais. Seu deslocamento é a causa essencial da deformação plástica. Um tipo particular de discordância pode ser visualizado como sendo um plano atômico que termina no interior de um cristal (Fig. 11). A região do cristal em torno da última fileira de átomos é chamada discordância e a linha da discordância coincide com esta fileira. Existem dois vetores associados à discordância: o vetor de Burgers \vec{b} , cujo quadrado é uma medida da sua energia, por unidade de comprimento, a menos de constantes,

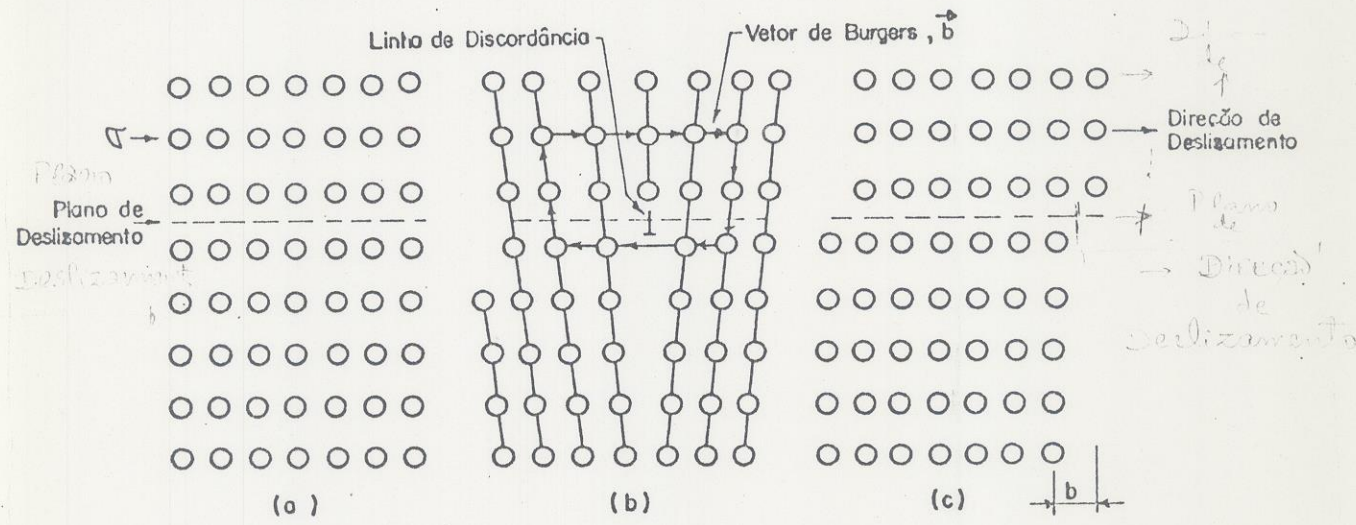


Fig. 11 - A discordância em cunha.

e o vetor $\vec{\tau}$, tangente à sua linha. O caráter da discordância depende da direção dos vetores $\vec{\tau}$ e \vec{b} . Se $\vec{\tau}$ for perpendicular a \vec{b} , a discordância é dita em cunha, se $\vec{\tau}$ for paralelo a \vec{b} ela é em hélice (Fig. 12), e, para situações diferentes destas, a discordância é mixta. O plano de deslizamento é aquele que contém os dois vetores. Assim, ele é bem definido no caso da discordância em cunha, mas o mesmo

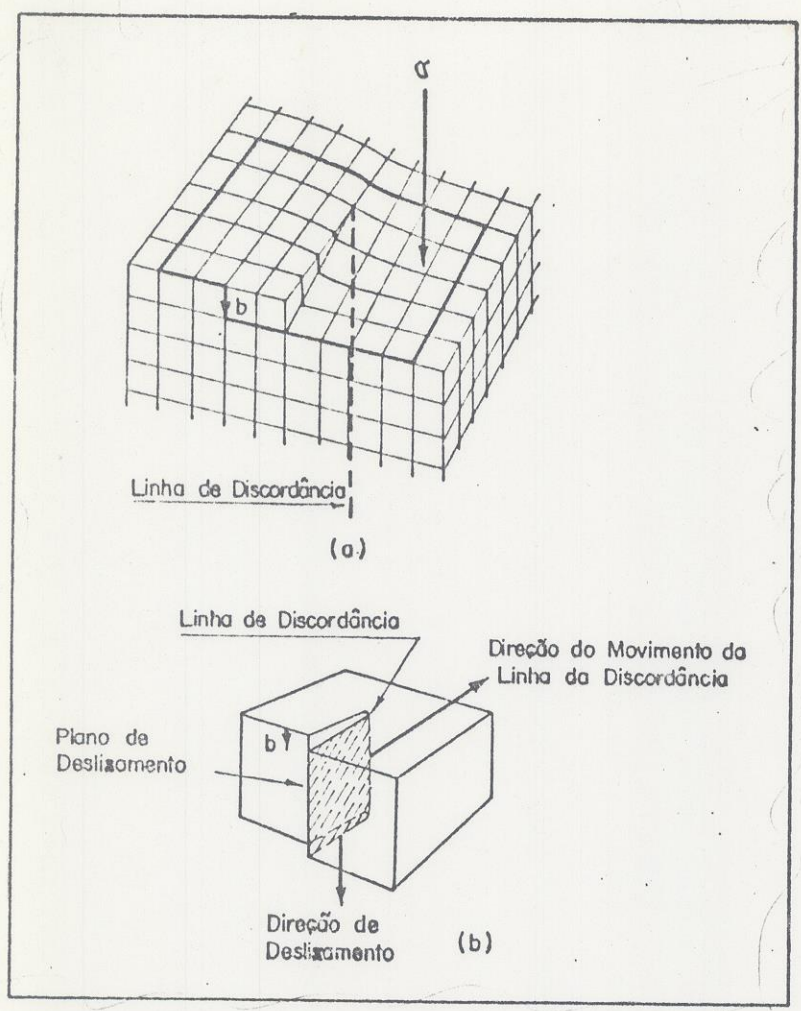


Fig. 12 - A discordância em hélice.

já não acontece com a discordância em hélice. A definição dos planos de deslizamento dependerá do tipo de estrutura cristalina.

3.3.1 - Campos de tensão.

Uma das propriedades fundamentais das discordâncias é a de criar no cristal um campo de tensões elásticas internas. Vamos calcular o campo de tensões correspondente aos deslocamentos produzidos por uma discordância em hélice, infinita, ao longo do eixo x_3 , num meio contínuo. Os deslocamentos são dados por

$$u_1 = u_2 = 0$$

$$u_3 = \frac{b\theta}{2\pi} = \frac{b}{2\pi} \text{Arc tg } \frac{x_2}{x_1} \tag{47}$$

Utilizando as eqs. 5, obtemos o valor das deformações não nulas

$$\epsilon_{13} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_3}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \right] = - \frac{1}{2} \frac{b}{2\pi} \frac{x_2}{x_1^2 + x_2^2} = \frac{-b}{4\pi} \frac{\sin\theta}{r}$$

$$\epsilon_{23} = \frac{b}{4\pi} \frac{\cos\theta}{r}$$

e as tensões não nulas, a partir das eqs. 10.

$$\sigma_{13} = 2\mu\epsilon_{13} = \frac{-\mu b}{2\pi} \frac{\sin\theta}{r}$$

$$\sigma_{23} = 2\mu\epsilon_{23} = \frac{\mu b}{2\pi} \frac{\cos\theta}{r}$$

ou em coordenadas polares cilíndricas:

$$\sigma_{z\theta} = \sigma_{\theta z} = -\sin\theta \cdot \sigma_{13} + \cos\theta \cdot \sigma_{23} = \frac{\mu b}{2\pi r} \quad (48)$$

De maneira geral, considerando uma discordância retilínea infinita na direção do eixo x_3 , as tensões exercidas por esta discordância num ponto $M(r, \theta)$, são dadas por:

$$\sigma_{ij} = \frac{\mu b}{2\pi r} f_{ij}(\theta) \quad (49)$$

A função $f(\theta)$ está compreendida entre 0 e algumas unidades. A expressão 49 mostra que as tensões são proporcionais ao módulo e ao vetor de Burgers e que de crescem com o inverso da distância à discordância.

3.3.2 - Movimento de discordâncias (Relaxação de Bordoni).

As discordâncias durante o seu movimento, podem interagir com diferentes ti pos de obstáculos. O mais simples é a periodicidade da rede. Quando uma discor - dância se desloca no seu plano de deslizamento, sua energia (a energia potencial U do cristal) é uma função periódica de sua posição x (Fig. 13)

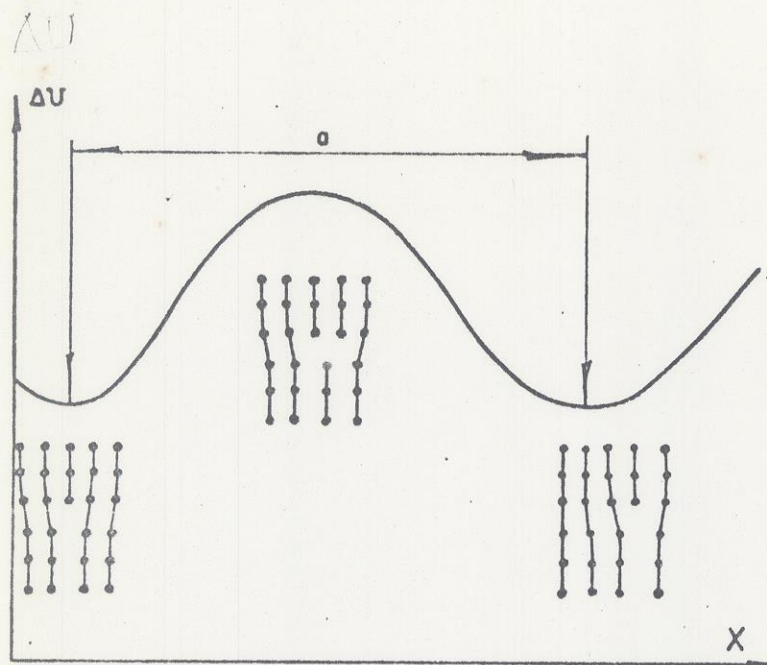


Fig.13 - Seção transversal da superfície de energia potencial de uma linha de discordância perpendicular ao plano da figura.

$$\Delta U(x) = \frac{W_p}{2} \left(1 - \cos \frac{2\pi x}{a} \right) \quad (50)$$

A esta energia potencial, podemos associar uma tensão periódica de resistência da rede:

$$\sigma = \frac{1}{b} \frac{d(\Delta U)}{dx} \quad (51)$$

que pode ser considerada como a tensão necessária ao deslizamento. Assim a tensão máxima τ_p , que é um parâmetro fenomenológico chamado tensão de Peierls é dada por:

$$\tau_p = \frac{1}{b} \left. \frac{d(\Delta U)}{dx} \right|_{\text{máx}} \quad (52)$$

A fim de minimizar U, a discordância permanece ao longo das direções de baixa energia (nos metais cfc direção $\langle 110 \rangle$ e nos ccc direção $\langle 111 \rangle$): os vales de Peierls (Fig. 14). Para se deslocar, uma discordância deve passar de um vale a outro. Vamos verificar como se pode processar esta passagem. Consideremos uma linha de discordância de comprimento L fixa nos pontos A e B, paralela a um vale de Peierls (Fig. 14). A OK, a tensão necessária para deslocar esta linha de uma distância interatômica a é a tensão de Peierls. A uma temperatura finita, sob a ação combinada de flutuações térmicas e da tensão aplicada, podem formar-se "kinks" duplos. Se adquirirem uma separação suficiente, eles se difundirão ao longo da linha num tempo suposto desprezível e assim a discordância vence a colina de Peierls. A formação destes defeitos é termicamente ativada e pode dar origem a um pico de atri

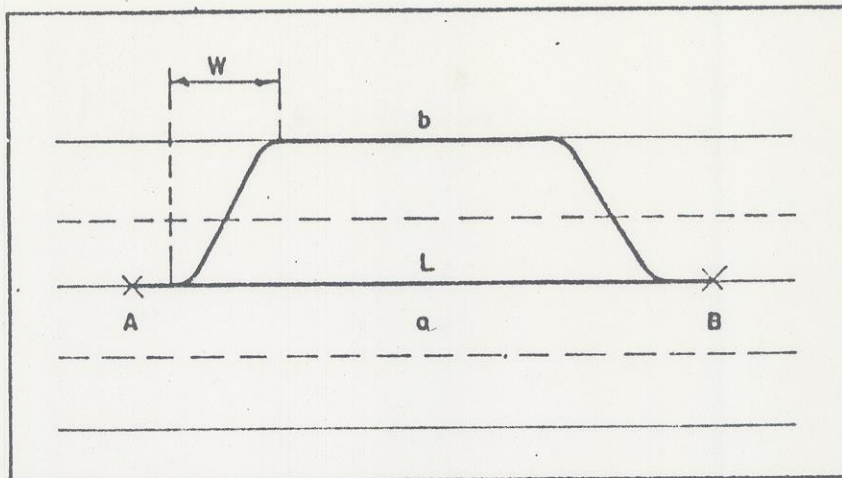


Fig. 14 - Modelo da criação de "kinks" duplos: a) discordância num vale de Peierls, b) discordância contendo um par de "kinks".

to interno sob a ação de uma tensão alternada de frequência f . O atrito interno será máximo se a frequência f for da mesma ordem de grandeza que a frequência de formação dos "kinks". Este modelo foi proposto por Seeger [14] para explicar os processos de relaxação responsáveis pelos picos de atrito interno observados em metais cfc após deformação plástica, por Bordoni [15] e por Niblett e Wilks [16]. Estes dois picos possuem as mesmas características fundamentais, mas face aos tratamentos térmicos eles se comportam independentemente. O estado deformado possui uma estrutura de defeitos muito complexa, incluindo a presença de defeitos puntiformes gerados pelo processo de deformação e vários tipos de configurações de discordâncias. A figura 15 apresenta estes dois picos no alumínio [17]. Nos

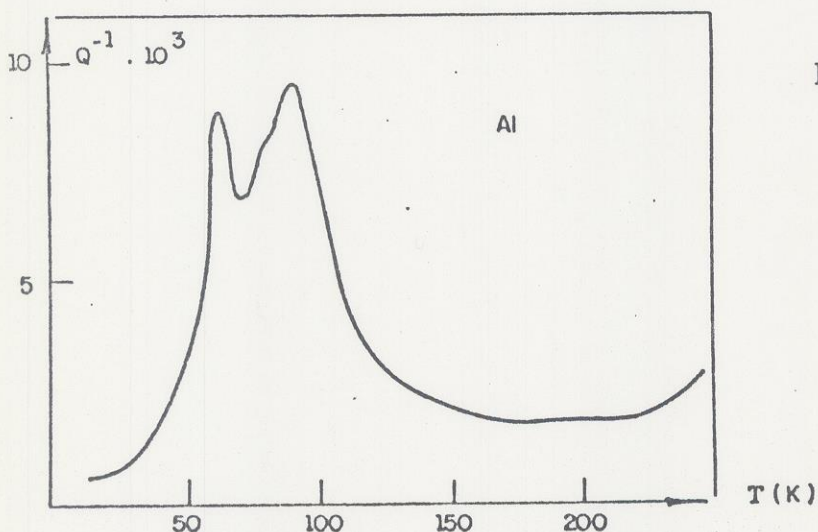


Fig.15 - Relaxação de Bordoni no alumínio 99,9999% deformado por torção de 1,5% a 10 K e recozido a 220 K ($f \approx 1$ ciclo/s) [17].

metais cfc foi proposto associar-se B_2 (Bordoni) às discordâncias em hélice e B_1 , a temperatura mais baixa, às discordâncias com forte caráter em cunha (60°) [18]. Recentemente, Lauzier et al [19] observando a variação destes picos em amostras de cobre durante o bombardeio com elétrons, evidenciaram uma subestrutura dos picos dependente dos tratamentos termo-mecânicos prévios. Estes resultados confirmam simplesmente o fato de que, a tensão de Peierls é aproximadamente a mesma para discordâncias de caráter diferente, pois os picos aparecem a temperaturas próximas. No caso dos metais ccc existe uma diferença importante entre a tensão de Peierls das discordâncias em hélice e das discordâncias com forte caráter em cunha (71°). De fato, os vetores de translação mais pequenos na rede ccc, ou seja, os vetores de Burgers das discordâncias perfeitas, são paralelos à direção $\langle 111 \rangle$, i.é., aos eixos de simetria de ordem 3. Podemos, neste caso, associar a estas discordâncias um potencial de Peierls muito elevado, o que faz a particularidade das discordâncias em hélice nos metais de transição ccc. Esta propriedade desloca o pico devido à relaxação destas discordâncias (pico γ) para temperaturas mais elevadas, enquanto que o pico α (discordâncias 71°) se localiza a baixas temperaturas (Fig. 16).

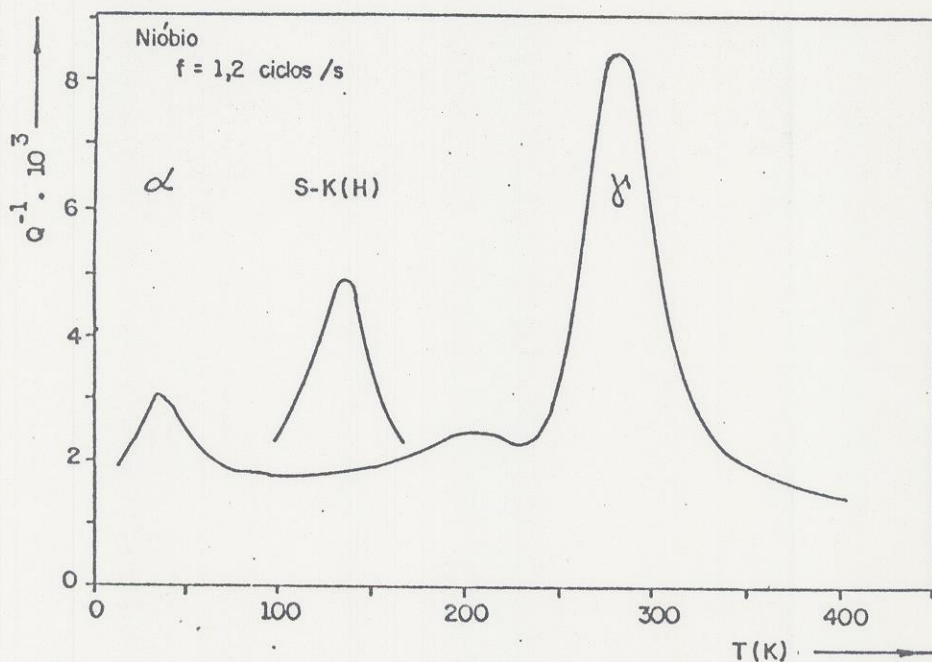


Fig. 16 - Espectro de atrito interno de um monocristal de nióbio de alta pureza, obtido com pêndulo de torção ($f = 1,2$ ciclos/s), após deformação plástica: 1% tração a 293 K + 0,2% torção a 160 K. As relaxações α e γ são observadas no estado livre de hidrogênio obtido pela técnica da superfície de paládio. A relaxação de S - K(H) aparece ao invés da relaxação α , antes da aplicação do tratamento de desgaseificação [20].

Para temperaturas mais elevadas (temperatura ambiente para muitos materiais) o movimento de uma discordância pode ser descrito satisfatoriamente pelo modelo da corda vibrante [21], no qual a discordância não é considerada como estando num poço de potencial, mas se leva em conta a sua tensão de linha, definida por analogia à tensão superficial no caso bidimensional.

3.4 - Interação elástica entre defeitos puntiformes e discordâncias.

Como vimos nas subseções 3.2.1 e 3.3.1, em geral, tanto os defeitos puntiformes como as discordâncias possuem campos de tensão associados. Assim, estes defeitos podem interagir entre si. As interações impurezas-discordâncias podem resultar de efeitos elásticos, elétricos ou químicos. Se levarmos em conta somente os primeiros, poderemos obter a energia de interação entre um dipolo elástico e um campo de tensão σ_{ij} , pela expressão [8] :

$$W = - v_0 \sum_{i,j} \lambda_{ij}^{(p)} \sigma_{ij} \tag{53}$$

onde as grandezas envolvidas foram definidas anteriormente. A substituição dos campos σ_{ij} segundo o caráter das discordâncias permite obter

$$W(r, \theta) = \frac{A \sin\theta}{r} \quad \text{se a discordância for em cunha}$$

$$W(r) = \frac{B}{r} \quad \text{se a discordância for em hélice}$$

onde r é a distância à discordância, θ o ângulo entre o raio vetor \vec{r} e uma direção de referência ligada à discordância, A e B constantes que dependem do solvente e do soluto.

Esta energia de interação W cria uma força \vec{F} sobre o soluto.

$$\vec{F} = - \vec{\nabla} W$$

O fluxo total do soluto é devido ao fluxo induzido por esta força, adicionado ao fluxo devido ao gradiente de concentração (lei de Fick). No equilíbrio, a concentração de soluto é dada por

$$C(r, \theta) = C_0 \exp \left[- \frac{W(r, \theta)}{k T} \right] \tag{54}$$

onde C_0 é a concentração "longe" da discordância.

Esta relação só é válida se $C(r, \theta)$ for inferior ao limite de solubilidade do soluto e se a discordância não se saturar.

O fenômeno de ENVELHECIMENTO DA DEFORMAÇÃO (Strain aging) está relacionado ao ancoramento das discordâncias por impurezas, que para elas migram. Recozimento de uma liga diluída após a deformação resulta num restabelecimento das atmosferas de impurezas em torno das discordâncias. Este processo de envelhecimento pode então conduzir à recuperação do ponto de escoamento nítido observado em certas ligas, no início da curva tensão-deformação.

3.4.1 - Relaxação de Snoek-Köster.

Ao tratar da mobilidade de discordâncias na subseção 3.3.2, exemplificamos um processo de relaxação intrínseco devido a estes defeitos, que é a formação de "kinks" duplos. O movimento de discordâncias pode também ser perturbado pela presença de impurezas com as quais elas interagem. A absorção preferencial das impurezas pelas discordâncias é, como acabamos de ver, uma consequência destas interações. As propriedades das discordâncias são fortemente afetadas modificando o espectro de atrito interno, que propicia então um método para detecção destas impurezas.

As primeiras evidências deste processo foram relatadas por Snoek, que observou um pico de atrito interno próximo a 470 K (0,2 ciclos/s) em amostras de ferro deformadas a frio, contendo nitrogênio e carbono [10]. Esta observação foi confirmada mais tarde por Köster et al. [22] e denominada posteriormente relaxação de Snoek-Köster ou pico de deformação a frio [Cold Work Peak (CWP)]. Uma descrição teórica deste fenômeno foi dada por G. Schoeck [23], que atribuiu a relaxação elástica diretamente ao movimento de discordâncias, que arrastam os átomos do soluto, localizados na sua vizinhança. Considerando dois casos limites da oscilação das discordâncias (amplitudes menores e maiores do que a distância interatômica), constatou que a altura do pico e o tempo de relaxação (e portanto a temperatura do pico) dependem de detalhes estruturais tais como, comprimento livre médio das discordâncias entre precipitados, sua função de distribuição e concentração de átomos do soluto. As dificuldades encontradas relacionaram-se justamente à impossibilidade de quantificação destes parâmetros. Em tratamento recente Seeger [24] propôs a participação das discordâncias em hélice no mecanismo e, que a formação de pares de "kinks" nestas discordâncias seja fortemente afetada pela interação entre "kinks" e átomos de impurezas intersticiais. A confirmação desta hipótese foi relatada em trabalho posterior [25], em amostras de nióbio e tântalo contendo oxigênio. Uma das conclusões deste trabalho foi a seguinte: a

expressão para a entalpia de ativação da relaxação de Snoek-Köster envolve, combinações que dependem das condições experimentais, a entalpia de migração dos átomos de impurezas intersticiais, a entalpia de formação de "kinks", e a entalpia de ligação de átomos de impurezas intersticiais às discordâncias em hélice. A realização do trabalho deste grupo só foi possível graças à obtenção de metais de nióbio e tântalo de altíssima pureza dopados seletivamente com quantidades bem determinadas de elementos intersticiais. Neste contexto, podemos citar o trabalho de Funk e Schultz [20], que aplicando uma técnica de desgaseificação de hidrogênio usando uma camada superficial de paládio, como sugerido por Rodrigues e Kirchheim [26], em monocristais de nióbio e tântalo, puderam estudar os processos de relaxação intrínsecos devidos às discordâncias. Na figura 16, está apresentado o pico de Snoek-Köster devido ao hidrogênio, que desaparece após este tratamento. Estas medidas possibilitam a detecção de quantidades de hidrogênio - próximas ao ppmat.

3.4.2 - Precipitação

Tratamos na subseção anterior da interação entre impurezas e discordâncias. Admitimos então, que a concentração de impurezas era, em qualquer ponto, inferior ao limite de solubilidade. Não havia precipitação, mas sim enriquecimento em solução na vizinhança da discordância (nuvem de impurezas). Vamos considerar agora o caso em que a solução sólida está supersaturada. Há a precipitação de uma segunda fase. Em geral, por razões de germinação, esta precipitação só se produz nas discordâncias. Duas manifestações devidas a este fenômeno, por exemplo, precipitação de hidretos nos metais do grupo VB (V, Nb, Ta), podem ser estudadas por meio da técnica de atrito interno a baixa frequência. A primeira é a torção da amostra decorrente da mudança de volume que acompanha a precipitação e que produz uma deformação plástica da matriz. Esta deformação pode ser registrada seguindo-se o desvio do feixe luminoso (desvio do ponto zero), observado pela primeira vez em amostra de hidrogênio-vanádio por Owen e Scott [27]. A segunda manifestação se traduz pelo aparecimento de um "pico de precipitação" associado à geração de discordâncias durante a formação do hidreto [28].

4 - CONCLUSÃO

Pelo que foi exposto no presente trabalho, podemos concluir que o atrito interno é uma técnica potencial para o estudo de gases em metais. Limitamo-nos aos metais de estrutura ccc, no que concerne aos defeitos puntiformes, porque estes materiais absorvem quantidades importantes de gases, permitindo assim um estudo num amplo intervalo de concentração. Entretanto, o tratamento apresentado

pode ser estendido a outras estruturas, desde que os defeitos possuam simetrias inferiores à da rede. Como exemplo, podemos citar o pico de atrito interno observado em aço austenítico 304 dopado com hidrogênio [29]. Esta relaxação só pode ser observada se o hidrogênio estiver associado a átomos ou lacunas, formando um par ou um complexo, pois o interstício octaédrico possui a simetria da rede.

Mostramos que o atrito interno permite calcular a concentração de intersticiais (O, N, C) em solução sólida nos metais de transição (V, Nb, Ta) e no Fe- α , e, portanto podemos estudar quantitativamente as cinéticas de precipitação ou de solução desses átomos intersticiais. Finalmente, quanto ao sistema hidrogênio-metal, a técnica de atrito interno se mostra particularmente adequada pois permite detectar concentrações num amplo intervalo. Quantidades mínimas de hidrogênio, da ordem do ppm at podem ser detetadas por meio da observação do pico α , ao passo que concentrações superiores ao limite de solubilidade dão origem a um pico de "precipitação" simultaneamente a uma torção da amostra, possibilitando assim a elaboração do diagrama de fase.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Nye, J.F., Physical properties of crystals, Oxford Univ. Press, Londres e Nova York, 1957.
- [2] Adda, Y., Dupouy, J.M., Philibert, J. e Quere, Y., Eléments de Métallurgie Physique, Commissariat à l'Energie Atomique, Saclay, 1976.
- [3] Nowick, A.S. e Berry, B.S., Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New York, 1972.
- [4] Zener, C.M., Elasticity and Anelasticity of Metals, Univ. of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [5] Norton, J.T., Rev. Sci. Instrum. 10, 1939, 77-81.
- [6] Kê, T.S., Phys. Rev. 71, 1947, 533-546.
- [7] Granchamp, P.A. e Fornerod, R.C., J. Sci. Instrum., 3, 1970, 219-223.
- [8] Nowick, A.S. e Heller, W.R., Advan. Phys. 12, 1963, 251-298.
- [9] Weller, M., Zhang, J.X., Li, G.Y., Kê, T.S. e Diehl, J., Acta Metall. 29, 1981, 1055-1060.
- [10] Snoek, J.L., Physica, 8, 1941, 711-733.
- [11] Seeger, A. e Wagner, F.J., Phys. Stat. Sol. 9, 1965, 583-600.

[12] Adda, Y. e Philibert, J., La diffusion dans les solides, Press Universitaires de France, Paris, 1966.

[13] Hirth, J.P. e Lothe, J., Theory of dislocations, McGraw-Hill, New York, 1968.

[14] Seeger, A., *Phil. Mag.*, 1, 1956, 651-661.

[15] Bordoni, P.G., *Ric. Sci.*, 19, 1949, 851-861.

[16] Niblett, D.H. e Wilks, J., *Phil. Mag.*, 1, 1956, 415.

[17] Esnouf, C., Fantozzi, G. e Gobin, P.F., *Mém. Sci. Rev. Met.*, 71, 1974, 10.

[18] Seeger, A., *J. Phys. Colloque C 2*, 32, 1971, 193-200.

[19] Lauzier, J. e Minier, C., *J. Phys. Colloque C 5*, 42, 1981, 133-138.

[20] Funk, G. e Schultz, H., *Z. Metallkde*, 76, 1985, H.5, 311-319.

[21] Koehler, J.S., Imperfections in Nearly Perfect Crystals, John Wiley, New York, 1952.

[22] Köster, W. e Stolte, E., *Z. Metallkde*, 45, 1954, 356.

[23] Schoeck, G., *Acta Metall.*, 11, 1963, 617-622.

[24] Seeger, A., *Phys. Stat. Sol. (a)* 55, 1979, 457-468.

[25] Seeger, A., Weller, M., Diehl, J., Pan, Z., Zhang, J. e Kê, T., *Z. Metallkde*, 73, 1982, 1-20.

[26] Rodrigues, J.A. e Kirchheim, *Scripta Metall.*, 17, 1983, 159-164.

[27] Owen, C.V. e Scott, T.E., *Met. Trans.*, 3, 1972, 1715.

[28] Buck, O., Thompson, D.O. e Wert, C.A., *J. Phys. Chem. Solids*, 32, 1971, 2331-2344.

[29] Lima, L.F.C.P. de e Miranda, P.E.V. de, *J. de Phys. Colloque*, a ser publica do.

$$c_p = \frac{N_p}{N_0} = v_0 N_p \tag{41}$$

é a fração molar de defeitos na orientação p. N_p e N_0 são o número de defeitos na orientação p e o número de átomos por volume unitário, respectivamente, e v_0 o volume atômico. A eq. 40 define um tensor de 2ª ordem $\epsilon_{ij}^{(p)}$ que caracteriza o dipolo elástico, cujas componentes são dadas por