

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Tese de: DOUTORADO

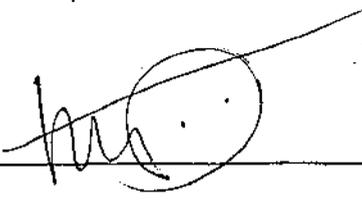
Título da Tese: RECRISTALIZAÇÃO DAS LIGAS  
SUPERCONDUTORAS DO SISTEMA Nb-Ti

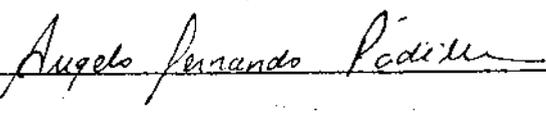
Autor: JOSÉ CARLOS PETOILHO

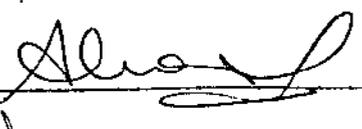
Orientador: ANGELO FERNANDO PADILHA

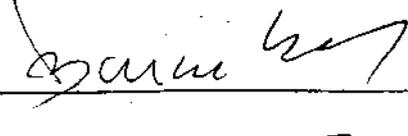
Co-orientador:

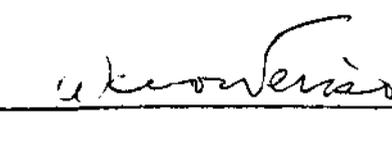
Aprovado por

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. \_\_\_\_\_, Presidente

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. \_\_\_\_\_

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. \_\_\_\_\_

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. \_\_\_\_\_

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. \_\_\_\_\_

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
UNICAMP  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS

RECRISTALIZAÇÃO DAS LIGAS  
SUPERCONDUTORAS DO SISTEMA  
Nb-Ti

JOSÉ CARLOS PETOILHO

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na modalidade de materiais e processos.

ORIENTADOR DE TESE: Dr. Angelo Fernando Padilha  
ORIENTADOR DE PROGRAMA: Dr. Maurício Prates Campos Filho

CAMPINAS-SÃO PAULO-1986  
**UNICAMP**  
BIBLIOTECA CENTRAL

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser realizado sem a pronta colaboração dos orientadores de tese, Dr. Angelo Fernando Padilha e de programa Dr. Maurício Prates Campos Filho.

Devo mencionar ainda o companheirismo e elevado espírito acadêmico que prevalece no Departamento de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Nucleares, IPEN-CNEN/SP, onde me foi permitido efetuar os testes cruciais deste trabalho. Em particular menciono ao Dr. Waldemar A. Monteiro pela inestimável colaboração nas análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão e ainda ao Msc. Nelson B. de Lima do Departamento de Química IPEN-CNEN/SP, pelo auxílio na determinação da textura das ligas por difração de raios-x.

Valeram-me ainda no desenvolvimento deste trabalho a disposição sempre pronta e as discussões edificantes, dos colegas Dr. Ney Freitas de Quadros e Dr. Vitor Baranauskas.

Não me faltaram com o estímulo e a compreensão os meus parceiros diletos Carlos Roberto G. de Freitas e Carlos Fernando Tolomelli.

À estas pessoas presto os meus agradecimentos, uma vez que sem o seu concurso o desenvolvimento deste trabalho seria extremamente difícil, se não impossível.

# RECRISTALIZAÇÃO DAS LIGAS SUPERCONDUTORAS DO SISTEMA Nb-Ti

José Carlos Petoilho

## RESUMO

As ligas do sistema Nb-Ti, na forma de cabos multifilamentares, são utilizadas principalmente na construção de máquinas e equipamentos supercondutores. A possibilidade de se controlar as principais propriedades supercondutoras finais por meio de tratamentos metalúrgicos apropriados e a alta ductilidade destas ligas, são as características que permitem sua ampla utilização.

Este trabalho inicialmente discute, à luz do entendimento atual dos fenômenos, aspectos como a influência das características microestruturais nas propriedades supercondutoras e a influência do processamento mecanotérmico sobre as transformações microestruturais.

Em seguida é descrita a sistemática utilizada na obtenção de lingotes de ligas supercondutoras de Nb-Ti com diâmetro de 50 mm e 200 mm de comprimento, por fusão em forno de feixe eletrônico. Foi também desenvolvida uma metodologia para o acompanhamento das transformações microestruturais de ligas Nb-Ti com teores de titânio na faixa de 44 a 53% em peso. Os lingotes no estado bruto de fusão foram deformados a frio por forjamento rotativo. Os graus de deformação aplicados, foram condicionados pelo diâmetro final da barra, o qual deve ser apropriado para o início do processo de fabricação dos cabos compósitos multifilamentares supercondutoras.

A necessidade de uma ampla caracterização microestrutural das barras de partida, prende-se ao fato de servir de referência para as propriedades finais dos cabos supercondutores. Devido a isto foi dada atenção a aspectos como: variação da composição e microdureza ao longo do lingote e das barras, desenvolvimento de células de deformação, fração recristalizada, tamanho de grão, precipitação e textura em função das variáveis grau de deformação, temperatura e tempo de tratamento térmico. Foram utilizadas técnicas de análise química e microestrutural tais como: absorção atômica, detecção cromatográfica de gases ( $N_2$  e  $O_2$ ), di

fração de raios X, metalografia ótica qualitativa e quantitativa, microscopia eletrônica de transmissão e microdureza.

Do ponto de vista tecnológico, os resultados obtidos permitem estabelecer as condições de processamento de barras de Nb-Ti com composição, diâmetro e granulometria definida. Do ponto de vista de mecanismos básicos, os resultados obtidos possibilitam conclusões a respeito dos fenômenos que ocorrem durante o processamento do material, tais como: encruamento, homogeneização, recuperação, recristalização, crescimento de grão e recristalização secundária.

# RECRYSTALLIZATION OF Nb-Ti SUPERCONDUCTING ALLOYS

José Carlos Petoilho

## ABSTRACT

Multifilamentary cables of Nb-Ti alloys have been used mainly in superconducting engines and devices. These alloys have high ductility and their final most important superconducting properties can be established by suitable metallurgical procedures.

In this work the influence of the microstructural characteristics on the superconducting properties and of the mechanothermal processing on the microstructural transformations are discussed.

All the steps for the preparation of  $\varnothing$  50 mm x 200mm Nb-Ti ingots by electron beam melting are described in detail. A procedure to follow the microstructural transformations in the Nb-Ti alloys with titanium content in the 44-53 wt% range is also presented. The ingots after fusion were cold worked by swaging. The deformation grades have been designed according to the final rod diameter; there is a required rod diameter for the fabrication of the superconducting composite multifilamentary cables. A broad microstructural characterization of the starting rods is necessary because it is the base for the final properties of the superconducting cables.

Hence attention has been paid to the composition and microhardness variation along the ingot and the rods, the development of deformation cells, the recrystallized fraction, the average grain size, the precipitation and texture as a function of deformation grades, annealing temperature and time.

Chemical as well as microstructure analyses have been carried out by means of the following techniques: atomic absorption gas ( $N_2$  and  $O_2$ ) chromatography, X-ray diffractometry, qualitative and quantitative optical metallography, transmission electron microscopy, and microhardness.

The main results show that

- from the technological approach, the procedures for the preparation of Nb-Ti rods with well defined composition, diameter and granulometry are established;

- from the basic mechanisms approach, an understanding of several phenomena ocuring during processing, namely, work hardening, homogenization, recovery, recrystallization, grain growth and secondary recrystallization is attained.

## ÍNDICE

	Pg.
<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</b> .....	01
<b>CAPÍTULO II - NOÇÕES BÁSICAS DE SUPERCONDUTIVIDADE</b> .....	04
II.1- Histórico da Fenomenologia .....	04
II.2- Derivação do Formalismo .....	07
II.2.1- Efeito Meissner .....	07
II.2.2- Equação de London .....	10
II.2.3- Teoria Microscópica .....	13
II.2.4- Supercondutores tipo II .....	15
II.2.5- Aprisionamento das linhas de fluxo .....	19
<b>CAPÍTULO III - MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS DO SIS                   TEMA Nb-Ti</b> .....	23
III.1- Diagrama de Equilíbrio .....	23
III.2- Presença de fases metaestáveis no sistema Nb-Ti .....	24
III.3- Estrutura das fases do sistema Nb-Ti .....	25
III.4- Mecanismos de transformação .....	26
III.5- Mecanismos de deformação no sistema Nb-Ti..	27
III.6- Propriedades mecânicas .....	29
III.6.1- Comportamento elástico .....	31
III.6.2- Correlação entre as constantes elásticas e a temperatura de Debye $\Theta_D$ .....	33
III.6.3- Constantes elásticas macroscópicas do sistema Nb-Ti .....	34
III.6.4- Deformação das ligas Nb-Ti em baixas tem peraturas .....	36
III.7- Propriedades supercondutoras das ligas do sistema Nb-Ti .....	41
III.8- Considerações Finais .....	48

	Pg.
<b>CAPÍTULO IV - NOÇÕES BÁSICAS DE RECRISTALIZAÇÃO .....</b>	<b>50</b>
IV.1- Introdução .....	50
IV.2- O estado encruado .....	52
IV.3- Recuperação .....	61
IV.4- Recristalização Primária .....	64
IV.5- Recristalização Secundária .....	77
IV.6- Recristalização Terciária .....	78
IV.7- Influência da presença de átomos de soluto na recristalização dos materiais .....	79
IV.8- Recristalização das ligas do sistema Nb-Ti..	84
 <b>CAPÍTULO V - OBJETIVOS DO TRABALHO .....</b>	 <b>85</b>
 <b>CAPÍTULO VI - MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E DE ANÁLISE .....</b>	 <b>88</b>
VI.1- Métodos de preparação .....	88
VI.1.1- Fusão das ligas .....	89
VI.1.2- Coleta de amostras para análise química...	91
VI.1.3- Conformação plástica .....	91
VI.1.4- Tratamento térmico .....	92
VI.2- Métodos de análise .....	94
VI.2.1- Análise química .....	94
VI.2.2- Microscopia .....	94
VI.2.2.1- Microscopia ótica .....	95
VI.2.3- Microscopia eletrônica de transmissão ....	107
VI.2.4- Difração de raios-x .....	108
VI.2.5- Medidas de microdureza .....	109
VI.2.6- Densidade .....	109
 <b>CAPÍTULO VII - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	 <b>111</b>
VII.1- Preparação das amostras .....	112
VII.1.1- Fusão das ligas .....	112
VII.1.2- Conformação plástica .....	113
VII.1.3- Tratamentos térmicos .....	116

	Pg.
VII.2- Análise microestrutural .....	117
VII.2.1- Microscopia ótica .....	117
VII.2.2- Microdureza .....	147
VII.2.3- Difração de raios-x .....	156
VII.2.4- Microscopia eletrônica de transmissão ...	162
VII.3- Considerações Finais .....	167
<b>CAPÍTULO VIII - CONCLUSÕES .....</b>	<b>179</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>183</b>



As ligas e os compostos intermediários supercondutores, suportam altos campos magnéticos e são os materiais onde estão centrados os maiores interesses de aplicações tecnológicas. Os compostos  $Nb_3Sn$ ,  $Nb_3Al$ ,  $Nb_3Ge$  são os que apresentam as mais altas temperaturas e campos magnéticos de transição. A ampla aplicação deste tipo de material, está limitada pelas dificuldades de fabricação, uma vez que estes compostos são extremamente frágeis. Como consequência o custo final de produção dos cabos multifilamentares é elevado. Por outro lado as ligas do sistema NbTi desde meados da década de 60, vêm alargando cada vez mais seu espectro de aplicações. A predominância destas ligas ao par de suas propriedades supercondutoras, está associada a fatores metalúrgicos como: alta ductilidade e a possibilidade de se controlar as propriedades supercondutoras finais através de tratamentos termomecânicos apropriados. A densidade e distribuição das discordâncias, dependem da história do processamento termomecânico da liga e influenciam fortemente suas propriedades supercondutoras.

O presente trabalho tem como finalidade principal o estudo da subestrutura de defeitos cristalinos durante a deformação, a recristalização e o crescimento de grão, conforme o tratamento termomecânico sofrido pela liga.

As ligas de NbTi utilizadas têm composições de 44% e 53,5% de Ti em peso e foram fundidas em forno de feixe eletrônico. A deformação dos lingotes foi efetuada por forjamento rotativo a frio. O desenvolvimento das características microestruturais foram acompanhadas a partir dos lingotes com estrutura bruta de fusão, até a obtenção de barras com uma granulo

metria definida e diâmetros apropriados para o início do processo de fabricação dos cabos compósitos multifilamentares.

Foram utilizadas, para a realização do trabalho, técnicas como, microscopia ótica qualitativa e quantitativa, medidas de microdureza, difração de raios-x e microscopia eletrônica de transmissão.

A apresentação do trabalho está organizada em duas partes. Nos capítulos II, III e IV, são apresentadas as bases teóricas, ou entendimento atual que se tem dos fenômenos pertinentes ao trabalho. O capítulo II é constituído por um apanhado da teoria da supercondutividade, e tem a finalidade de aproximar diferentes conceitos facilitando o entendimento de como as propriedades supercondutoras são influenciadas por variações dos parâmetros de processo. No capítulo III é efetuada uma revisão do sistema NbTi visando-se correlacionar as variações da microestrutura com as variações das propriedades mecânicas e supercondutoras deste sistema. No capítulo IV é colocada a base teórica à luz do entendimento atual, para fenômenos como, estado encruado, recuperação e recristalização dos materiais.

No capítulo V são delineados os objetivos do trabalho experimental.

A segunda parte é constituída pelos capítulos VI, VII e VIII nos quais se descreve a metodologia utilizada, (capítulo VI), se discute os resultados encontrados, (capítulo VII) e finalmente as conclusões a que se chega após a análise dos resultados (capítulo VIII).

## CAPÍTULO II - NOÇÕES BÁSICAS DE SUPERCONDUTIVIDADE

### II.1 - HISTÓRICO DA FENOMENOLOGIA

O fenômeno da supercondutividade foi observado pela primeira vez por volta de 1911, quando do estudo da resistividade elétrica do mercúrio, (Hg), em baixas temperaturas. Verificou-se naquela oportunidade o súbito desaparecimento da resistividade elétrica deste metal, quando em temperaturas próximas de 4k. A experiência que detectou este comportamento foi conduzida por H. Kamerlingh Onnes [2], na Universidade de Leiden. A temperatura onde a resistividade muda bruscamente, foi chamada de temperatura crítica. Neste ponto o material sofre uma transição de fase de segunda ordem, passando de um estado de resistividade normal para um estado supercondutor. Este comportamento foi encontrado em vários elementos da tabela periódica, bem como em ligas, compostos intermetálicos e semicondutores.

Estudos posteriores do comportamento dos elementos supercondutores sob um campo magnético permitiram estabelecer outra característica importante destes materiais. Foi observado que a partir de um certo campo magnético, (campo magnético crítico  $H_c$ ), o material reverte para o estado normal, ( $H > H_c$ ), apesar de mantido em temperaturas menores que a temperatura crítica ( $T < T_c$ ). A transição abrupta, conforme foi inicialmente observada sugeriu que o material no estado supercondutor exclui as linhas de campo magnético do seu interior, ou seja o material supercondutor se comporta como se fosse um material diamagnético perfeito. Este efeito foi denominado efeito Meissner Ochsenfeld [3], este efeito foi descoberto por experiências realizadas por volta

de 1933. Em seguida por volta de 1935, London [4] verificou a existência de outra classe de materiais supercondutores, onde a transição para o estado normal, através do campo magnético, transcorre de modo gradativo. Neste caso as linhas do campo magnético penetram gradativamente no material supercondutor a partir de um campo ( $H_{c1} < H_c$ ). A densidade destas linhas no interior do material aumentam com o aumento do campo magnético aplicado até ser atingido um campo magnético crítico superior, ( $H_{c2} > H_c$ ), onde o material supercondutor reverte para o estado normal. O campo magnético crítico  $H_c$  a que se refere aqui é o campo magnético crítico termodinâmico, (uma vez que o fenômeno é reversível), ou seja o campo magnético crítico que o material teria se tivesse uma transição súbita. Assim os materiais supercondutores foram divididos em duas classes, os materiais de tipo I, os quais têm uma transição súbita quando submetidos a um campo magnético  $H$  maior que o campo magnético crítico  $H_c$ . A outra classe é constituída pelos materiais do tipo II os quais têm uma transição gradativa, possuindo um campo magnético crítico  $H_{c1}$ , geralmente baixo, onde o campo magnético aplicado  $H$  começa a penetrar no material e um campo magnético crítico superior,  $H_{c2}$ , onde ocorre a transição para o estado normal. Deve-se ressaltar que entre os campos  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ , o material permanece no estado misto ou estado de vórtices, onde existem regiões normais atravessadas pelo campo magnético cercada por material no estado supercondutor. As linhas de campo, neste caso, é associada a uma corrente supercondutora, (impossibilitada de decaimento uma vez que passa pela região sem resistência elétrica), o que caracteriza o vórtice. Este tipo de supercondutor é chamado supercondutor do tipo II, ou supercondutor de London, ou supercondutor de energia superficial negativa. London desenvolveu algumas formulações fenome

nológicas. A teoria estabelecendo os princípios do comportamento dos materiais do tipo II foi desenvolvida por Abrikosov [5], Gorkov [6], baseados nos trabalhos de Ginzburg-Landau [7].

A teoria microscópica do comportamento supercondutor foi desenvolvida em 1957 por Bardeen, Cooper e Schrieffer [8], (BCS), de acordo com a teoria BCS, a supercondutividade vem da interação entre os elétrons de condução, quando por interação com a rede cristalina é produzida uma fraca correlação entre pares de elétrons de spins e momentum opostos, quando livres de corpos elétricos. Os pares correlacionados podem assim transportar correntes sem dissipação uma vez que não são possíveis os processos de espalhamento comuns, aos elétrons desemparelhados.

Do ponto de vista fenomenológico a teoria de London, bem como os experimentos realizados em amostras finas indicavam a possibilidade de existir supercondutores de alto campo crítico nos materiais do tipo II. Por outro lado nesta argumentação não havia inferências quanto a capacidade de transporte de corrente por este tipo de supercondutor. Logo após a descoberta das propriedades magnéticas do composto  $Nb_3Sn$ , foi observado por Gorter [9] e Anderson [10], que este composto suportava altas correntes, sob campos magnéticos intensos. O fenômeno foi explicado como sendo devido ao aprisionamento dos vórtices supercondutores pelos defeitos metalúrgicos do material.

Estes conceitos fundamentais desenvolvidos desde 1911 até a década de 60 têm permanecido até os dias atuais e orientam o aprimoramento das propriedades dos materiais supercondutores. Nos dias atuais já existem muitos equipamentos que utilizam este tipo de material.

## II.2 - DERIVAÇÃO DO FORMALISMO

### II.2.1 - EFEITO MEISSNER

O efeito observado por Meissner e Ochsenfeld mostra que um supercondutor submetido a um campo magnético ( $B_a$ ) comporta-se como se o campo magnético em seu interior fosse nulo ( $B=0$ ). Considerando-se uma amostra, comprida com o eixo maior orientado paralelamente ao campo magnético aplicado ( $B_a$ ), temos:

$$(CGS) \quad B = B_a + 4\pi M = 0 \quad \text{ou} \quad M/B_a = -1/4\pi \quad (2-1)$$

$$(SI) \quad B = B_a + \mu_0 M = 0 \quad \text{ou} \quad M/B_a = -1/\mu_0$$

Onde:  $B$  = campo magnético no interior da amostra

$B_a$  = campo magnético aplicado

$4\pi M$  ou  $\mu_0 M$  = campo magnético produzido pelas supercorrentes induzidas quando o campo externo é aplicado

A diferença de energia do estado supercondutor para o estado normal, nestas circunstâncias, pode ser calculada termodinamicamente. Assumindo-se que:

$$W = \int_0^{B_a} M \, dB_a \quad (2-2)$$

$W$  é o trabalho realizado por unidade de volume da amostra no estado supercondutor para trazê-la do infinito onde o campo magnético é nulo, para uma posição próxima a um magneto permanente, onde o campo magnético é  $B_a$ . O trabalho aparece na variação da energia do campo magnético. A identidade termodinâmica para o processo será:

$$dU = Tds - M dBa \quad (2-3)$$

substituindo (2-1) em (2-3) temos:

$$(CGS) \quad dU = Tds + (1/4\pi)Ba dBa \quad (2-4)$$

$$(SI) \quad dU = Tds + (1/\mu_0)Ba dBa$$

Na temperatura (OK)  $Tds = 0$ .

O aumento da energia no estado supercondutor será dado por:

$$(CGS) \quad U_s(Ba) - U_s(0) = 1/8\pi Ba^2 \quad (2-5)$$

$$(SI) \quad U_s(Ba) - U_s(0) = 1/2\mu_0 Ba^2$$

Esta é a variação da energia para se trazer o supercondutor de uma posição onde o campo magnético é nulo, para uma posição onde o campo magnético aplicado é Ba. Considerando, agora, um material metálico não magnético, desprezando sua pequena susceptibilidade magnética no estado normal,  $M=0$ . A energia do metal normal será independente do campo magnético aplicado e em particular no campo crítico (BaC) teremos:

$$U_n(BaC) = U_n(0) \quad (2-6)$$

assim com as equações (2-5) e (2-6) podemos determinar a energia de estabilização do estado supercondutor em OK. No campo magnético crítico BaC a energia do estado supercondutor é igual a energia do estado normal.

$$(CGS) \quad U_n(BaC) = U_s(BaC) = U_s(0) + (1/8\pi)Ba^2C \quad (2-7)$$

$$(SI) \quad U_n(BaC) = U_s(BaC) = U_s(0) + (1/2\mu_0)Ba^2C$$

Quando o campo magnético aplicado for igual ao campo crítico a amostra será estável em qualquer estado, supercondutor ou normal. Então temos:

$$U_n(0) = U_s(0) + (1/8\pi)Ba^2C$$

$$\Delta U = U_n - U_s(0) = (1/8\pi)Ba^2C \quad (2-8)$$

Onde  $\Delta U$  é a energia de estabilização a zero grau absoluto por unidade de volume da amostra.

O desenvolvimento do formalismo para o efeito Meissner foi feito primeiramente para supercondutores do tipo I. Foram admitidas as seguintes condicionantes: O processo de transição supercondutora, é reversível e a susceptibilidade magnética  $M$  do material no estado normal é desprezível.

A dependência do campo crítico com a temperatura é dada por uma expressão empírica que se aproxima de uma expressão parabólica dada por:

$$H_C(t) = H_0 (1 - t^2) \quad (2-9)$$

Onde:  $H_C(t)$  = campo crítico como função da temperatura  
 $H_0$  = campo crítico termodinâmico =  $BaC$   
 $t = T/T_c$  = temperatura reduzida

Foram encontradas evidências experimentais que apresentam desvios deste comportamento [11].

Estas formulações são válidas para um supercondutor ideal do tipo I. A figura 1 mostra o comportamento magnético destes materiais.

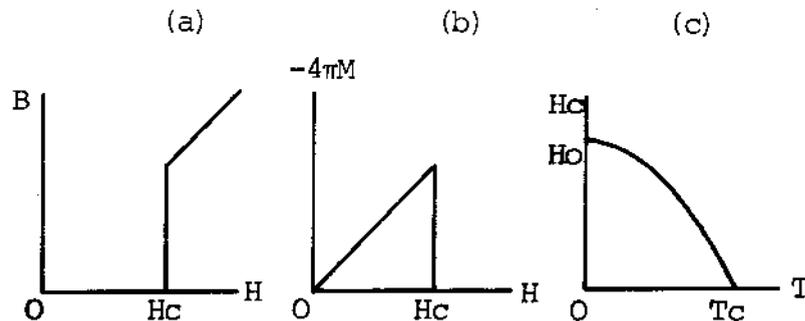


FIGURA 1 - Comportamento magnético de um supercondutor ideal do tipo I  
 (a)  $B \times H$  (b)  $-4\pi M \times H$  (c)  $H_c \times T$   
 Acima de  $H_c$  a amostra é um condutor normal e a magnetização torna-se muito pequena para ser medida nesta escala. A quantidade  $4\pi M$  é produzida pela corrente induzida pelo campo magnético aplicado externamente ( $H$ ). Referência | 1 |

### II.2.2 - EQUAÇÃO DE LONDON

Foi observado experimentalmente que o campo magnético penetra gradativamente em amostras na forma de filmes finos. Tal efeito não foi explicado pelas formulações derivadas do efeito Meissner. London |4| propôs um novo conjunto de equações fenomenológicas para explicar este efeito. Considerando a segunda equação de Maxwell:

$$\text{Curl} \vec{H} = 4\pi \vec{J} \quad (2-10)$$

Esta equação indica que qualquer situação onde  $H$  esteja variando deve haver na amostra um vetor densidade de corrente perpendicular a  $H$ . Isto significa que deve haver uma camada da superfície da amostra dentro da qual a corrente passa nas condições de campo estacionário.

Do ponto de vista físico significa que a corrente deve penetrar a uma pequena profundidade do material, a distância de penetração é chamada de profundidade de penetração dos supercondutores ( $\lambda$ ). O modelo para a determinação de  $\lambda$  foi inicialmente desenvolvido por Becker, Heller, Sauter [12] (BHS) e posteriormente retomado por F. London e H. London [4] em 1935. B.H.S. sugerem que na ausência de resistência elétrica um campo magnético aceleraria os elétrons de acordo com a expressão:

$$eE = Mv \quad (2-11)$$

Considerando  $n$  elétrons por unidade de volume, a corrente será dada por:

$$J = n e v \quad (2-12)$$

eliminando  $v$  nestas duas equações teremos:

$$E = MJ/ne^2 \quad (2-13)$$

escrevendo por conveniência

$$\lambda = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi ne^2}} \quad (2-14)$$

substituindo na equação (2-13) temos:

$$E = \frac{4\pi\lambda^2}{c^2} J \quad (2-15)$$

A qual é a primeira equação de London, que é equivalente a lei de Ohm para condutor normal.

Considerando agora a primeira equação de Maxwell que é dada por

$$\text{CurL } E = - \frac{H}{c} \quad (2-16)$$

e tomando a circulação dos dois lados da equação (2-15) e substituindo em (2-16) temos:

$$H = - \frac{4\pi\lambda^2}{c} \text{CurL J} \quad (2-17)$$

A expressão (2-17) é a segunda equação de London e descreve as condições da camada de penetração. Combinando a equação (2-17) com a equação (2-10) temos:

$$\nabla^2 H = (1/\lambda^2) H \quad (2-18)$$

A equação (2-18) para o caso de uma interface plana entre o material supercondutor e o meio em que se encontra, admite a seguinte solução:

$$H(x) = H(0) \exp (-x/\lambda) \quad (2-19)$$

Onde  $x$  é uma distância dentro do supercondutor. Uma expressão similar também é obtida para a densidade de corrente na camada de penetração, o que significa que o campo magnético e a corrente decaem exponencialmente no interior do supercondutor e a profundidade de penetração,  $\lambda$ , por definição é a distância na qual ambos  $H$  e  $J$  decaem por um fator igual a  $e^{-1}$  de seus valores na interface. O valor de  $\lambda$ , para os metais puros, é da ordem de 500Å.

A equação (2-18) engloba o efeito Meissner uma vez que não possui uma solução uniforme no espaço, assim um campo uniforme não pode existir no interior do supercondutor. Desta forma  $B(r) = B_0 = \text{constante}$ , não é uma solução da equação (2-18) a menos que o campo constante  $B_0$  seja identicamente nulo. Como consequência, em filmes finos com espessura da ordem de  $\lambda$ , o campo magnético penetrará o supercondutor quase que uniformemente, desta forma o efeito Meissner em filmes finos não é completo.

Nestas condições o campo magnético induzido será muito menor que o campo magnético aplicado e como consequência haverá pouco efeito na densidade de energia do estado supercondutor. Portanto o campo magnético crítico  $H_c$  de filmes finos em campos magnéticos paralelos, será muito maior que o campo magnético termodinâmico definido anteriormente.

O parâmetro profundidade de penetração,  $\lambda$ , é um parâmetro importante do supercondutor e aumenta com a temperatura de uma forma aproximada pela expressão

$$\lambda(t) = \lambda(0) (1-t^4)^{-1/2} \quad (2-20)$$

Esta situação em que o campo magnético aplicado penetra quase que uniformemente no material é conhecida como estado intermediário. O aumento do campo magnético crítico,  $H_c$ , verificado nestas condições, é justificado como sendo devido ao abaixamento da energia de estabilização do estado supercondutor.

### II.2.3 - TEORIA MICROSCÓPICA

Em 1957 Bardeen, Cooper e Schrieffer [7], montaram uma teoria para o fenômeno supercondutividade, baseada na interação dos elétrons com as vibrações da rede de fonons de um sólido. O trabalho está fundamentado no fato de que em temperaturas abaixo de  $T_c$ , ocorre uma interação atrativa fraca entre os elétrons, provocando a formação de pares de Cooper.

Os elétrons da banda de condução com momentum e spins opostos, na ausência de campo elétrico, são emparelhados.

Quando é aplicada uma corrente no supercondutor, o momentum de todos os elétrons são orientados paralelamente ao campo elétrico. Devido a este movimento coerente, os pares não colidem com a rede, e como consequência não haverá resistência ao movimento. A força fraca que liga os elétrons em pares de Cooper resulta de uma interação indireta via rede cristalina. Quando um elétron individual se locomove por uma região da rede, este tende a aumentar a densidade iônica, (positiva), local. Este aumento da densidade iônica atua no sentido de atrair outros elétrons da vizinhança. Esta força atrativa é fraca e oposta a força de repulsão entre os elétrons. Nos materiais supercondutores, abaixo de  $T_c$  e  $H_c$  ela é dominante.

A teoria estabelecida segundo este princípio mostrou-se bem sucedida em explicar muitos dos fenômenos físicos associados com a transição supercondutora, havendo poucas exceções. Isto leva a supor que o modelo de interação elétron fonon seja um modelo de validade quase que universal. A teoria de BCS chega a prever a temperatura de transição crítica baseado na densidade de estado eletrônico,  $N(0)$ , no nível de Fermi e o potencial de interação do elétron com a rede cristalina  $V$ , o qual pode ser estimado a partir da resistividade elétrica. Para pares fracamente acoplados  $VN(0) \ll 1$  a teoria BCS prediz:

$$T_c = 1,14 \theta \exp \left| -1/N(0) V \right| \quad (2-21)$$

Onde  $\theta$  é a temperatura de Debye.

Para pares fortemente acoplados McMillan [22] desenvolveu a seguinte formulação:

$$T_c = \frac{\theta}{1,45} \exp \left[ - \frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)} \right] \quad (2-22)$$

Onde:  $\lambda$  = parâmetro de atração elétron fonon  
 $\mu^*$  = termo de repulsão de Coulomb renormalizada

#### II.2.4 - SUPERCONDUTORES TIPO II

Nos supercondutores do tipo II a transição do estado supercondutor para o estado normal, sob um campo magnético, ocorre de modo gradativo. A medida que o campo magnético é aumentado, as linhas de campo penetram gradativamente no material. Nestas condições são definidos um campo magnético crítico inferior,  $H_{c1}$ , onde o campo começa a penetrar no material e um campo crítico superior  $H_{c2}$ , onde o material reverte para o estado normal. Este tipo de material suporta altos campos magnéticos, uma vez que a energia interna do sistema é abaixada pela criação de muitas interfaces supercondutora e normal, S-N. A penetração das linhas de campo é visualizada como uma contribuição negativa da energia superficial. Esta energia foi calculada por London como sendo igual a  $-\lambda H^2/8\pi$  por unidade de área de interface S-N. Como este fenômeno não é observado nos supercondutores do tipo I, London presumiu que neste caso haveria uma contribuição positiva da energia superficial.

A transição nas interfaces S-N, também é gradual. A distância entre uma região totalmente supercondutora e uma

região normal, é definida como comprimento de coerência denotado por  $S$ . Se  $S \gg \lambda$ , o campo magnético decai dentro do contorno e nesta condição o efeito London não ocorre. Temos então um supercondutor do tipo I, ou supercondutor de energia superficial positiva. Por outro lado se  $S \ll \lambda$ , o campo magnético pode penetrar profundamente no material e este se separa espontaneamente em um estado misto próximo ao campo magnético,  $H_{c1}$ , menor que o campo magnético crítico termodinâmico  $H_c$ . As linhas de campo magnético que penetram no material é chamada de linha de fluxo, ou linha de vórtice. É constituída por uma região normal no centro, a qual tem um raio aproximadamente igual a  $S$ , envolvida por uma região supercondutora, onde circula uma corrente induzida pelo campo magnético. A linha de campo circundada pela supercorrente, com raio aproximadamente igual a  $\lambda$ , caracteriza o fluxóide.

Cada fluxóide contém um quantum de fluxo magnético que é dado por

$$\phi_0 = hc/2e = 2 \times 10^{-7} \text{ Gauss-cm}^2, \text{ ou Maxwells.}$$

A figura 2 mostra o comportamento magnético do supercondutor do tipo II.

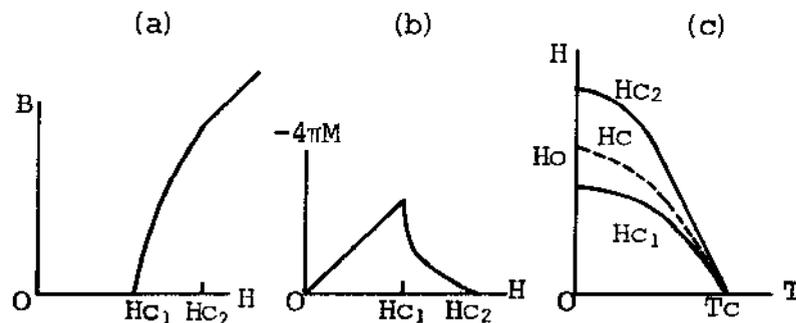


FIGURA 2 - Comportamento magnético de um supercondutor ideal do tipo II  
 (a)  $B \times H$  (b)  $-4\pi M \times H$  (c)  $H_{c1}, H_{c2}, H_c \times T$   
 Referência | 1 |

O campo crítico termodinâmico,  $H_c$ , é definido pela área sob a curva de magnetização e pela equação (2-8). Esta definição é válida tanto para os supercondutores do tipo I como os supercondutores do tipo II.

A figura 3 ilustra a estrutura dos fluxóides no estado misto, a qual é suportada pela circulação de uma supercorrente.

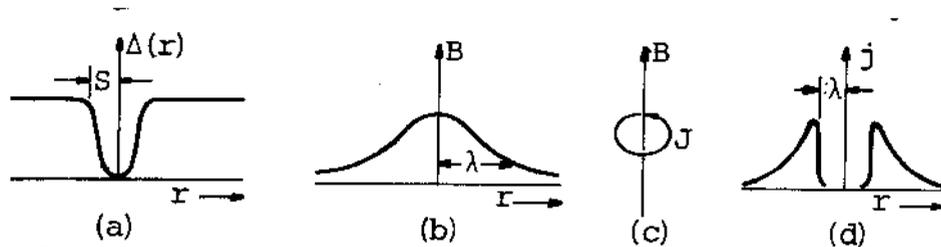


FIGURA 3 - A estrutura de fluxóides no estado misto é suportada por uma super corrente circulante.

- (a) O caroço do fluxóide com raio  $S$ , contém a maior parte das linhas de fluxo e é constituído por material no estado normal,  $\Delta(r)$  diferença de energia entre os estados S-N.  
 (b) O campo magnético penetra à região supercondutora por uma distância  $\sim \lambda$ .  
 (c) e (d) A super corrente circula em torno das linhas de campo, em uma região supercondutora.

A teoria de Ginzburg - Landau, dá origem a um parâmetro adimensional, o qual pode ser utilizado para definir o comportamento do supercondutor. Este parâmetro é dado por:

$$X = \frac{2\pi\sqrt{2}H_c}{\phi_0} \lambda^2 \quad (2-23)$$

- onde:  $X$  - é um parâmetro adimensional  
 $H_c$  - é o campo crítico termodinâmico  
 $\phi_0 = 2 \times 10^{-7}$  Gauss-cm<sup>2</sup>

Os campos críticos  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$  podem ser transcritos em função deste parâmetro:

Para  $X \gg 1$

$$h_1 = \frac{Hc_1}{Hc} = \frac{\text{Ln } X + 0,08}{\sqrt{2X}} \quad (2-24)$$

$$h_2 = \frac{Hc_2}{Hc} = \sqrt{2X} \quad (2-25)$$

Os valores de  $h_1$  para baixo valores de  $X$  são calculados por um outro tipo de formulação, a qual foi desenvolvida por Harden e Arp [14]. Para os valores de  $h_2$  permanece a mesma formulação (2-25).

Da equação (2-25) observa-se que o critério para a existência do comportamento tipo II é que  $X$  seja maior de  $1/\sqrt{2}$ . O valor de  $X$  é aproximadamente igual a  $\lambda/S$ .

Para um metal impuro ou liga, Goodman [15] mostrou, partindo dos cálculos de Gorkov [16], que  $X$  depende do caminho livre médio dos elétrons de condução, no estado normal.

$$X = X_0 + 7,5 \times 10^3 \gamma^{1/2} \rho_n \quad (2-26)$$

onde:  $\gamma$  é o calor específico eletrônico em  $\text{erg cm}^{-3} \text{K}^{-1}$

$\rho_n$  é a resistividade no estado normal em  $\mu\Omega\text{-cm}$

$X_0$  é o parâmetro, G-L, do metal base puro.

Neste ponto é conveniente a separação das propriedades supercondutoras em duas classes. Propriedades supercondutoras primárias as quais independem do caminho livre médio dos elétrons de condução como, temperatura crítica  $T_c$ , e campo magnético crítico termodinâmico  $H_c$ . Propriedades supercondutoras secundárias as quais são sensíveis ao caminho livre médio dos

elétrons  $\lambda$ ,  $S$  e  $X$ . Os campos críticos  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$  também são considerados como propriedades secundárias.

A dependência destas propriedades com a temperatura não está perfeitamente definida. O campo crítico inferior,  $H_{c1}$ , é dado por:

$$H_{c1} = H_c(T) \left| \ln(X) + 0,08 \right| / \sqrt{2X} \quad (2-27)$$

para  $X \gg 1$

O campo crítico termodinâmico próximo a  $T_c$  é dado por:

$$H_c = 4,23 \gamma^{1/2} T_c (1-t) \quad (2-28)$$

Onde:  $\gamma$  = calor específico eletrônico  
 $t$  = temperatura reduzida  $T/T_c$

Observa-se que esta equação difere da equação de forma parabólica  $(1-t^2)$  dos supercondutores do tipo I. Combinando-se as equações (2-28) e (2-25) temos:

$$H_{c2}(t) = 5,98 X \gamma^{1/2} T_c (1-t) \quad (2-29)$$

Estas formulações são válidas apenas para temperaturas próximas de  $T_c$   $|1|$ .

## II.2.5 - APRISIONAMENTO DAS LINHAS DE FLUXO

A capacidade dos supercondutores do tipo II em reterem suas propriedades em altos campos e correntes, está relacionada a possibilidade de interação das linhas de fluxo com

os vários defeitos da estrutura cristalina do material. Defeitos como células de discordâncias, segregações bem como precipitados de uma segunda fase, podem aprisionar as linhas de fluxo, impedindo-as de se movimentarem. Desta forma o aprisionamento das linhas de fluxo, significa impossibilidade de dissipação de energia, portanto ausência de resistência elétrica. A força que atua no sentido de movimentar as linhas de fluxo é a força de Lorentz, esta força surge como decorrência do campo magnético aplicado  $B$  e a corrente associada ao vórtice  $J$ . É dada por  $B \times J = F$ . A influência de cada tipo de defeito na eficiência do aprisionamento, é difícil de ser individualizada. Neste sentido foram desenvolvidos vários modelos visando a representação da força de aprisionamento exercida por diferentes características microestruturais.

O entendimento atual do fenômeno, está baseado na interação de uma rede de linhas de fluxo, com diferentes pontos de aprisionamento distribuídos ao acaso no interior do material. As constantes elásticas desta rede foram estabelecidas por Labuch [17]. O mecanismo básico de aprisionamento, neste modelo, está relacionado com a possibilidade de as linhas de fluxo se deformarem na proximidade dos pontos de aprisionamento, permitindo assim um abaixamento da energia total do sistema. Para o aprisionamento das linhas de fluxo pelos contornos de grão, Zerweck [18] desenvolveu um modelo baseado na variação do caminho livre médio dos elétrons de condução na proximidade do contorno de grão. Fuchs [19] mostrou que a curva experimental  $F(H)$  em alto campo pode ser descrita por um modelo de rede de linhas de fluxo com deformações plásticas, quando se assume uma

linha de aprisionamento. [20]. Fuchs chegou a seguinte expressão para a força de aprisionamento:

$$F(h) \approx 0,38 \rho S \mu_0 \left(\frac{Hc_2}{X}\right)^2 (1-h)^2 \quad (2-30)$$

- Onde:
- $F(h)$  = força de aprisionamento como função do campo reduzido  $H/Hc_2$ .
  - $\rho$  = densidade volumétrica dos centros de aprisionamento.
  - $S$  = comprimento de coerência.
  - $\mu_0$  = susceptibilidade magnética.
  - $X$  = parâmetro de Ginzburg-Landau.

A expressão concorda razoavelmente com os resultados experimentais de  $F(h)$  medidos para NbTi em altos campos.

O critério para que os centros de aprisionamentos sejam considerados como uma linha de aprisionamento é que a distância entre os pontos de aprisionamento ( $d$ ) seja muito menor que um comprimento  $L$ , definido por Kramer [21] como:

$$L = a_0 \left(\frac{C_{44}}{C_{66}}\right)^{1/2} \quad (2-31)$$

- Onde:
- $a_0$  = espaçamento entre as linhas de fluxo.
  - $C_{44}$  = módulo de cisalhamento da rede de linha de fluxo.
  - $C_{66}$  = módulo de elasticidade da rede de linhas.

Os parâmetros  $C_{44}$ ,  $C_{66}$  são dados como função dos campos magnéticos como:

$$C_{44} = \mu_0 Hc_2^2 h^2 \quad (2-32)$$

$$C_{66} = 8,9 \times 10^{-2} \mu_0 \left(\frac{Hc_2}{X}\right)^2 (1-h^2) \quad (2-33)$$

Para o caso da liga NbTi com  $\mu_0 H_{c2} = 11T$  e  $X=40$  temos  $L = 2 \times 10^{-6}m$  para campo reduzido de  $h = 0,4$  e  $L = 8 \times 10^{-6}m$  para  $h = 0,8$ . No caso de NbTi 44% em peso de Ti, o aprisionamento das linhas de fluxo é efetuado por células de discordâncias, as quais têm um diâmetro médio de  $D = 5 \times 10^{-8}m$  e em ligas ricas em Ti (>50 %Ti) o aprisionamento é efetuado por precipitados  $\alpha$  os quais não são supercondutores. A densidade volumétrica destes é da ordem de  $10^{14}$  a  $10^{15}m^{-2}$ . Nos dois casos os centros de aprisionamento estão a uma distância da ordem de  $5 \times 10^{-8}m$ . O que significa que o critério de linhas de aprisionamento é satisfeito.

A densidade de linhas de aprisionamento cresce com a densidade de centros de aprisionamento no material. Para as ligas de NbTi pode-se concluir que a força de aprisionamento em altos campos magnéticos aumentam com o refinamento da estrutura celular e também com o aumento da densidade de precipitados  $\alpha$ , para as ligas ricas em Ti.

Desta forma o controle metalúrgico do processamento da liga pode influir de maneira marcante na capacidade de transporte de corrente da liga.

CAPÍTULO III - MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS DO SISTEMA  
NbTi.

III.1 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO

O Nióbio, Nb, e o Titânio, Ti, formam em altas temperaturas uma série contínua de soluções sólidas para qualquer composição, pertencendo a classificação geral conhecida como  $\beta$  isomorfa, (soluções sólidas de metais de transição com estrutura cúbica de corpo centrado, CCC). Em temperaturas menores que  $600^{\circ}\text{C}$ , dependendo da faixa de composição da liga, são encontrados três campos de fase como mostra a figura 1.

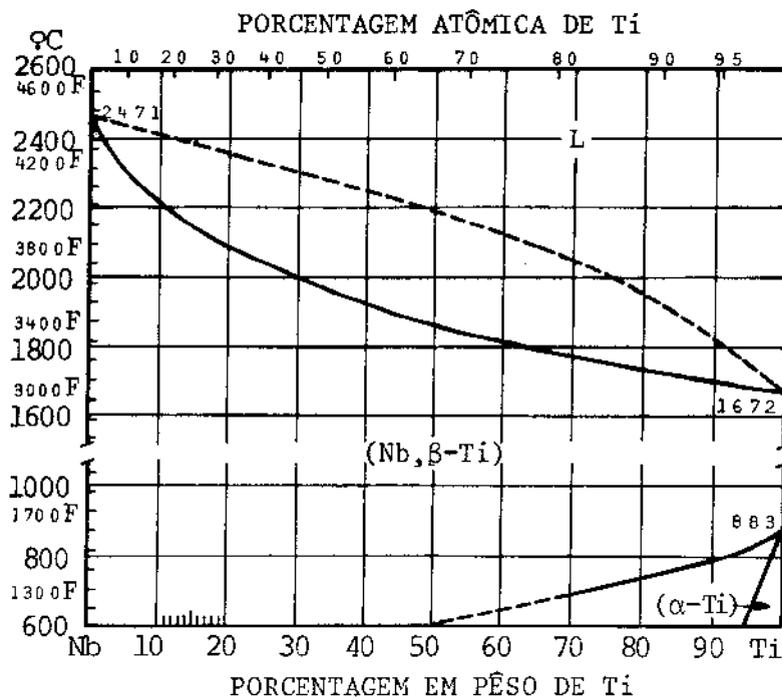


FIGURA 1 - Diagrama da fase do sistema NbTi [23]

Na temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$  observa-se que para composições compreendidas na faixa entre 0-3% em peso de Nb, o sis

tema é constituído pela solução sólida  $\alpha$  com estrutura hexagonal. A composição superior (3% ) corresponderia ao limite de solubilidade do Nb no Ti. Para composições na faixa de 3% a 53% em peso de Nb, observa-se o campo bifásico constituído por ( $\alpha + \beta$ ) sendo  $\beta$  uma estrutura cúbica de corpo centrado CCC. Para composições acima de 53% em peso de Nb estabiliza-se a fase  $\beta$  [24,25].

### III.2 - PRESENÇA DE FASES METAESTÁVEIS NO SISTEMA NbTi

Nas ligas do sistema Nb-Ti com composições na faixa de 3 a 18% em peso de Nb, é formada a fase martensita, quando as ligas são esfriadas à partir do campo  $\beta$ . Em ligas com composições na faixa de 18-40% em peso de Nb, são formadas as fases  $\beta$  e martensita, dependendo da taxa de esfriamento. Em ligas com mais de 40% em peso de Nb, a fase  $\beta$  pode ser estabilizada por superesfriamento, permanecendo na forma metaestável até temperaturas criogênicas [26,27,28]. Para ligas com composições compreendidas no campo bifásico ( $\alpha + \beta$ ), há a possibilidade de ocorrência de precipitações da fase  $\omega$ . Esta fase se forma durante o esfriamento ou durante o envelhecimento da liga temperada. A fase  $\omega$  foi também encontrada nos sistemas Ti-Cr, Ti-Mo [29,45], onde foi verificado que sua formação poderia ser induzida por deformação em temperaturas em torno de 0°C. Este fato caracterizaria uma transformação atérmica, (sem a ocorrência de difusão). Esta transformação é completamente reversível e a fase desaparece quando o sistema é aquecido em temperaturas em torno de 5°C.

A figura 2 mostra a localização dos contornos das fases metaestáveis no diagrama de equilíbrio [26,27].

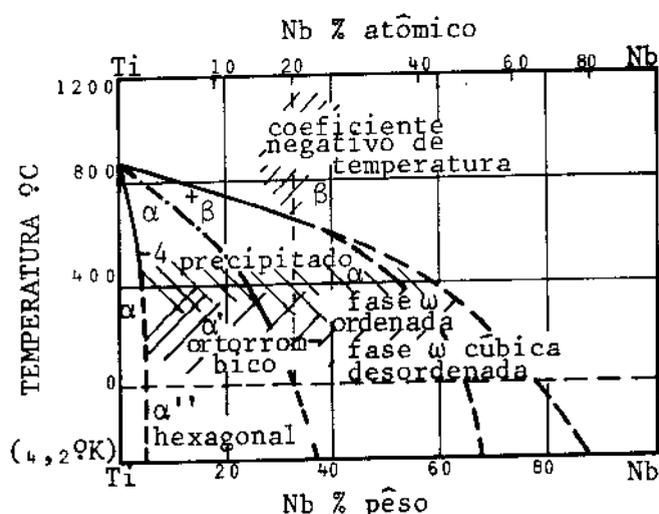


FIGURA 2 - Contornos das fases metaestáveis no sistema Nb-Ti [27]

### III.3 - ESTRUTURA DAS FASES DO SISTEMA Nb-Ti

No sistema Nb-Ti as possíveis fases presentes são:  $\alpha, \beta, \alpha', \alpha'', \omega$ . A fase  $\alpha$  é uma solução sólida rica em Ti e pobre em Nb, com estrutura hexagonal compacta. Para sua formação deve-se subentender um processo de rejeição do Nb, havendo portanto necessidade de ocorrência de difusão. As fases  $\alpha'$  e  $\alpha''$  se formam por transformação martensítica, tendo a fase  $\alpha'$  uma estrutura hexagonal e a fase  $\alpha''$  uma estrutura ortorrômbica. A fase  $\omega$  tem estrutura hexagonal e assim como as transformações  $\alpha'$  e  $\alpha''$  ocorre por deslocamento dos átomos em planos específicos da rede cristalina do material. A fase  $\beta$  possui uma estrutura cúbica de corpo centrado.

### III.4 - MECANISMOS DE TRANSFORMAÇÃO

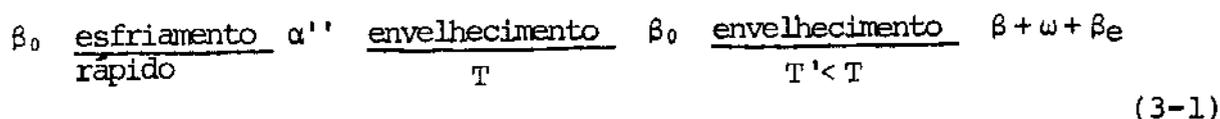
As transformações em sistemas metálicos em escala atômica ocorrem basicamente pela movimentação individual dos átomos, ou por deslocamento cooperativo e simultâneo dos átomos por uma pequena distância de suas posições iniciais na rede cristalina. São exemplos destes mecanismos as transformações que ocorrem por difusão em altas temperaturas e as transformações martensíticas respectivamente.

A transformação martensítica no sistema Nb-Ti,  $\beta \rightarrow \alpha'$  leva a formação de placas grossas de  $\alpha'$  as quais induzirão a formação de martensita secundária  $\alpha''$  provocando a relaxação das deformações na fase  $\beta$ . A martensita secundária ocorrerá em colônias de placas paralelas e as dimensões laterais destas placas diminuem gradativamente a medida que se aprofundam na fase  $\beta$ . As placas de  $\alpha'$  são constituídas por uma subestrutura lamelar, as quais podem ser devidas a bandas de deformação ou maclas.

A fase  $\omega$  foi encontrada em duas situações experimentais diferentes [34]. Na primeira situação esta fase foi formada em baixas temperaturas, o que se presume tenha sido induzida por flutuações elásticas da rede, sendo reversível, isto é, desaparecendo quando a temperatura é aumentada. A segunda situação em que foi encontrada foi após o envelhecimento, em ligas esfriadas bruscamente. Neste caso supõe-se que ocorra difusão dos elementos e a transformação é irreversível. A fase assim formada somente será eliminada por um tratamento de

solubilização.

Backer et al. [30] propuseram a seguinte sequência de reações para a transformação:



A composição da fase  $\omega$  foi estimada pelos autores em Ti 7% Nb em porcentagem atômica. A fase  $\beta_e$  é uma camada rica em Nb, que envolve a fase  $\omega$ . Esta camada é formada pela segregação de Nb quando na formação do precipitado  $\omega$ . Os trabalhos realizados por Sikarov [32], em ligas com composições no campo  $(\alpha + \beta)$ , sugerem que a fase  $\omega$  somente se formará quando a fase  $\alpha$  estiver presente na estrutura inicial da liga. Foi observado ainda que a quantidade da fase  $\beta$  permanece inalterada após o tratamento, ocorrendo uma diminuição da quantidade da fase  $\alpha$ . Estes fatos sugerem que a fase  $\omega$  é formada a partir da transformação da fase  $\alpha$  pela seguinte reação,  $\alpha$  pressão  $\omega$ , o que pode ser levada a reversão por tratamento térmico através da reação  $\omega \xrightarrow{TT} \beta \xrightarrow{TT'} \alpha$ . Esta reação não havia sido apontada até então, as experiências de Sikarov parece confirmá-la.

### III.5 - MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO NO SISTEMA Nb-Ti.

Os mecanismos de deformação do sistema Nb-Ti foram descritos por Narlikar et al [33]. O processo é dividido em três estágios. No primeiro estágio o mecanismo predominante é o escorregamento fácil, com características similares aos proces

sos de deformação dos cristais cúbicos de face centrada CFC. A diferença básica, entre um e outro sistema, é que enquanto nos cristais CFC as discordâncias, tanto em cunha como em hélice se movimentam livremente, nos cristais CCC somente as discordâncias em cunha se movimentam por distâncias apreciáveis. Esta proposição é sustentada pelo surgimento de linhas de escorregamento ondulados e pela observação em microscópio eletrônico de transmissão de anéis e dipolos alongados de discordâncias. Este efeito é considerado como sendo devido ao escorregamento com desvio das discordâncias em hélice. Estes dipolos atuam como obstáculos ao movimento das discordâncias e conforme o seu número é aumentado, a tensão necessária para movimentar as discordâncias aumenta.

O segundo estágio se inicia quando a tensão aplicada mais a resultante da tensão interna do sistema secundário, for suficiente para ativar os sistemas secundários próximo aos dipolos. O endurecimento observado no material neste estágio, é devido a interação das discordâncias nos sistemas primários e secundários. Nos metais CCC, a reação mais significativa é dada por:

$$a/2|111| + a/2|\bar{1}\bar{1}\bar{1}| = a|010| \quad (3-2)$$

A discordância resultante da reação será uma discordância em cunha que poderá escorregar somente no plano (001). Durante este estágio se desenvolve a estrutura celular, devido ao aprisionamento de discordâncias em obstáculos como: dipolos, discordâncias primárias e secundárias.

O terceiro estágio volta a ser similar ao estágio

equivalente observado nos cristais CFC. A diminuição da taxa de encruamento é devido a ocorrência de escorregamento com desvio das discordâncias em hélice. Neste estágio as forças de aprisionamento são superadas e ocorre uma movimentação extensiva das discordâncias. A distribuição das discordâncias é alterada pela presença de impurezas, devido a variação da energia de falha de empilhamento que estas provocam. A medida que a energia de falha de empilhamento é diminuída a distribuição das discordâncias se torna mais uniforme.

### III.6 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas ao par das propriedades supercondutoras do sistema Nb-Ti, são os fatores que garantem a larga utilização destas ligas nos equipamentos supercondutores. As propriedades mecânicas das ligas com composições na faixa de 40 - 60% de Ti, possibilitam se submeter a liga a altas reduções de área a frio, até a obtenção de filamentos com diâmetros de algumas dezenas de micra, sem a necessidade de tratamentos térmicos intermediários.

Read [50] apresentou os resultados de ensaios de tração, realizados em diferentes temperaturas, para ligas supercondutoras comerciais de Nb-Ti. A tabela I mostra estes resultados.

Tabela I resultados dos ensaios de tração das ligas Nb-Ti com 34, 45, 55% de Ti em pêsos, nas temperaturas de 300, 76 e 4K, nas condições encruadas e recozidas. |50|

TABELA I

PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS LIGAS NbTi COMERCIAIS EM DIFERENTES TEMPERATURAS |50|

## AMOSTRAS RECOZIDAS A 800°C

LIGA NbTi % EM PÊSO	300K				76K				4K				d g/cm <sup>3</sup>	E 10 <sup>11</sup> Nm <sup>-2</sup>	Hv	TG (mm)	ρ μΩcm
	RE	RT	ε%	RA%	RE	RT	ε%	RA%	RE	RT	ε%	RA%					
Nb34Ti	.41 (60)	.43 (63)	24	94	.93 (135)	.95 (137)	14	71	1.11 (161)	1.16 (168)	06	.65	6,6	0,85	147	0,03	61
Nb45Ti	.46 (66)	.46 (67)	23	93	1.10 (160)	1.15 (167)	09	48	1.54 (224)	1.54 (224)	03	0	6,1	0,78	150	0,04	71
Nb55Ti	.45 (65)	.49 (71)	22	87	.41 (59)	1.03 (150)	08	56	.83 (120)	1.16 (168)	09	.38	5,7	0,66	145	0,04	80

Obs.: As concentrações são dadas em porcentagem de pêsos.

As propriedades mecânicas são dadas em 10<sup>9</sup>N/n<sup>-2</sup> (KSi)

- RE - limite de escoamento
- RT - limite de resistência
- ε% - alongamento em porcento
- RA% - porcentagem de redução de área
- d - densidade
- E - módulo de Young
- Hv - dureza Vickers
- TG - tamanho de grão
- ρ - resistividade elétrica

### III.6.1 - COMPORTAMENTO ELÁSTICO

Foi observado [34] uma estreita correlação entre as constantes elásticas dos metais e a sua estrutura eletrônica. As constantes elásticas podem ser correlacionadas com a temperatura de Debye e com os módulos de elasticidade macroscópicos, módulo volumétrico  $k$ , módulo de cisalhamento,  $G$  e módulo de Young,  $E$ . As correlações inferidas a partir das constantes elásticas constituem-se, portanto, em um ponto de ligação entre as propriedades, físicas, mecânicas e supercondutoras dos metais.

As constantes elásticas podem ser determinadas por meio de cortes apropriados, separando convenientemente os componentes da matriz de rigidez  $C_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, \dots, 6$ ). No caso dos metais cúbicos de corpos centrados, por razões de simetria, o problema se reduz a determinação das seguintes constantes fundamentais:  $(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$ ,  $C_{44}$  e  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ , sendo que o primeiro está relacionado ao modo de vibração paralelo a direção  $\langle 110 \rangle$  e os dois últimos com vibrações de polarização transversais nos planos  $\{110\} \langle 001 \rangle$  e  $\{110\} \langle \bar{1}10 \rangle$ , os quais estão associados a tensões de cisalhamento.

As constantes elásticas para a liga Nb 43,5%Ti em peso, foram determinadas por Reid et al. [35]. Foi utilizada a técnica de eco de pulso ultrassônico, os resultados encontrados serão resumidos a seguir:

$$\begin{aligned} C_{11} &= 156,5 \pm 0,4 \text{ GPa} \\ C_{12} &= 111,6 \pm 0,4 \text{ GPa} \\ C_{44} &= 39,63 \pm 0,08 \text{ GPa} \\ C' &= 22,47 \pm 0,04 \text{ GPa} \end{aligned}$$

Destes valores foram calculados outros parâmetros e  
lásticos:

Módulo volumétrico

$$K = 1/3 (C_{11} + 2C_{12}) = 126,6 \pm 0,4 \text{ GPa}$$

Fator de anisotropia de Zenner.

$$A = \frac{C_{44}}{C^1} = 1,763 \pm 0,003$$

Módulo de cisalhamento nos sistemas de escorregamento  
to <111>

$$G = 3C_{44}(C_{11} - C_{12}) / (4C_{44} + C_{11} - C_{12}) = 26,26 \pm 0,15 \text{ GPa}$$

Amortecimento elástico

$$S_{11} = 1,571 \pm 0,003 \text{ (TPa)}^{-1}$$

$$S_{12} = 0,654 \pm 0,002 \text{ (TPa)}^{-1}$$

$$S_{44} = 2,524 \pm 0,002 \text{ (TPa)}^{-1}$$

Estes resultados mostram que as propriedades elástica  
cas da liga são apenas medianamente anisotrópicas portanto as  
discordâncias nestas ligas teriam campos de energia que estariam  
de acôrd<sup>o</sup> com a teoria isotrópica. Para um sólido isotrópico  
todas as direções de propagação são equivalentes. Os modos de  
propagação podem ser, longitudinais e transversais. Os módulos  
de elasticidade nestas condições podem ser representados em ter  
mos dos parâmetros de Lamé  $\lambda$  e  $\mu$  |53|.

$$K = \lambda + 3/2\mu \quad (3-3)$$

$$G = \mu \quad (3-4)$$

$$E = \frac{9KG}{3K+G} = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \quad (3-5)$$

Para sólidos anisotrópicos a matriz de rigidez (6x6), é formalmente igual a matriz utilizada para monocristais, conforme foi descrito no início deste parágrafo.

### III.6.2 - CORRELAÇÃO ENTRE OS MÓDULOS ELÁSTICOS E A TEMPERATURA DE DEBYE $\theta_D$ .

Os trabalhos de diferentes autores como Voigt, Reuss, Hill resultaram na tentativa de se correlacionar as constantes elásticas microscópicas e macroscópicas e o formalismo ficou conhecido como aproximação de VRH. Posteriormente o trabalho foi retomado por Anderson, discutindo os resultados de Gilvary e, correlacionando as propriedades mecânicas com a temperatura de Debye, o que resultou em uma nova aproximação conhecida como VRHG. O formalismo tem a seguinte característica [34,55].

$$\begin{aligned} \theta_D &= \frac{h}{KB} \left( \frac{3N}{4\pi} \right)^{1/3} (\rho/M)^{1/3} V_m \\ &= 2,514 \times 10^{-3} (\rho/M)^{1/3} V_m \end{aligned} \quad (3-6)$$

$$V_m = 1/3 \left| \frac{2}{V_S^3} + \frac{1}{V_L^3} \right|^{-1/3} \quad (3-7)$$

$$V_S^2 = GH/\rho \quad (3-8)$$

$$V_L^2 = (KH + 4/3 GH)/\rho \quad (3-9)$$

Onde: KH e GH são funções de  $C_{ij}$ , N é o número de avogrado,  $\rho$  é a densidade, M é o peso molar médio, h e KB são as constantes de Planck e Boltzmann. O sistema de unidade de medidas é o CGS.

Os parâmetros KH e GH em termos de  $C_{ij}$ , para um sistema de simetria cúbica é dado por:

$$KH = 1/3 (C_{11} + 2C_{12}) \quad (3-10)$$

$$GH = 1/2 (GR + GV) \quad (3-11)$$

onde:

$$GV = 1/5 (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (3-12)$$

$$1/GR = 1/5 \left[ 4/(C_{11} - C_{12}) + 3/C_{44} \right] \quad (3-13)$$

### III.6.3 - CONSTANTES ELÁSTICAS MACROSCÓPICAS DO SISTEMA Nb-Ti

A figura (3) mostra a variação do módulo de cisalhamento e módulo de Young conforme a composição das ligas do sistema Nb-Ti.

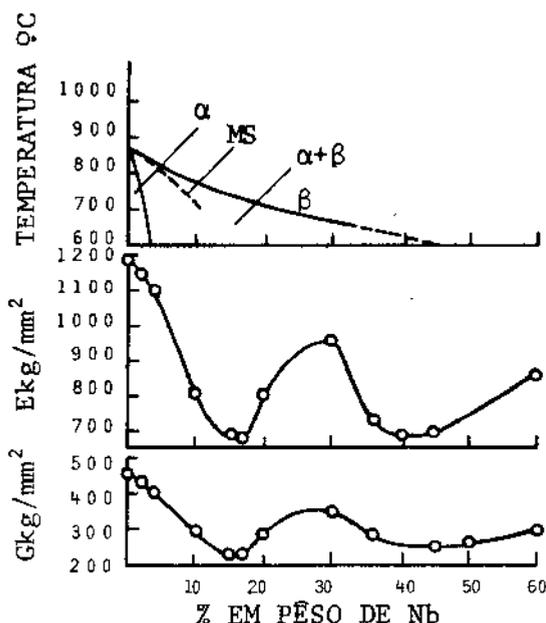


FIGURA 3 - Variação do módulo de cisalhamento,  $G$ , módulo de Young,  $E$ , em função da composição das ligas no sistema Nb-Ti [34,36]

As variações das propriedades fundamentais da liga podem ser interpretadas em termos de suas variações microestruturais. A medida que o Ti é adicionado ao Nb a rede cúbica do corpo centrado sofre um gradativo amolecimento. Ao se atingir uma composição correspondente a relação elétron-átomo igual a 4,2 há um pronunciado aumento da rigidez da rede devido a ocorrência da fase atermica  $\omega$  ou martensita ( $\alpha^m = \alpha'$  ou  $\alpha''$ ). Foi observado que nos sistemas Ti-Cr, Ti-Mo [38,39], os valores de  $C'$  e  $\theta_D$  diminuem gradativamente na proximidade das composições 4,15 - 4,20 elétron-átomo. Supõe-se que esta instabilidade seja precursora a precipitação da fase  $\omega$ , a qual surge para estabilizar a rede e é responsável pelo aumento da rigidez notado em  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  e  $\theta_D$ .

### III.6.4 - DEFORMAÇÃO DAS LIGAS NbTi EM BAIXAS TEMPERATURAS.

Koch et al. [43] observaram que o padrão de fratura taça-cone, característico de fratura dútil, persiste até temperaturas próximas de 77K, embora haja uma diminuição do empescoamento da amostra. Em temperaturas de 4,2K foi observada a ocorrência de uma fratura orientada em 45° com relação a direção de tração. A micrografia da fratura mostra um padrão típico de ruptura dútil por cisalhamento. As curvas de tensão deformação efetuadas à 4,2K, indicam a ocorrência de escoamento descontínuo conforme se observa na figura 4, após os trabalhos de Albert et al. [51]

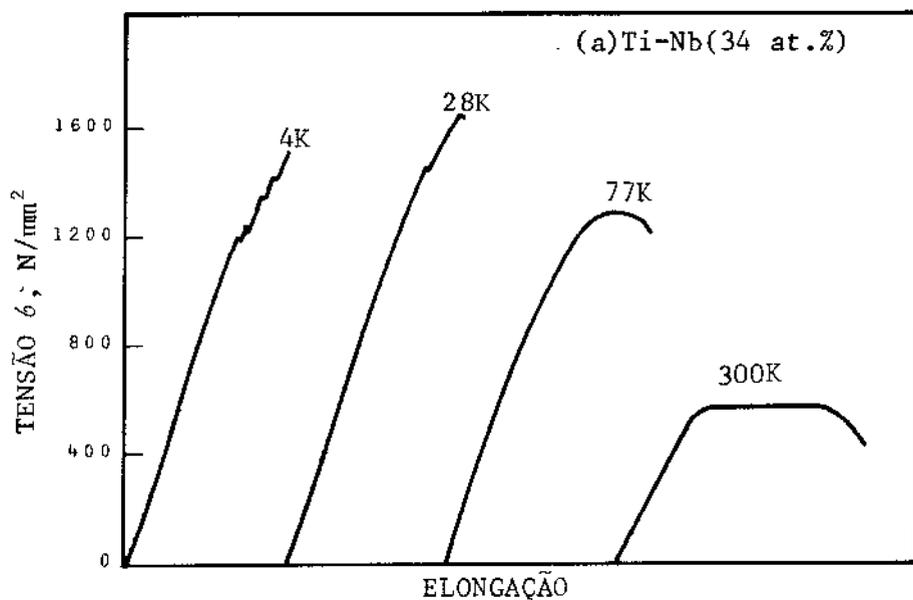


FIGURA 4 - Curva de tensão deformação para a liga Ti-Nb 34% atômico [34,51]

A discussão dos possíveis mecanismos que poderiam explicar o escoamento descontínuo em baixas temperaturas, foi elaborado por Collings |34|, o plano geral da discussão será colocado a seguir:

A curva de transformação martensítica  $M_s$ , conforme determinada por Duwez |28|, Brown et.al. |41| e Backer |42| termina em NbTi 22% atômico a 448K. As observações experimentais da temperatura crítica de transição supercondutora e observações metalográficas à temperatura ambiente levam a supor que a curva  $M_s$  se interrompe em torno de 25% atômico de Nb, descendo verticalmente até as temperaturas criogênicas. Por outro lado a extrapolação da curva  $M_s$  para temperaturas criogênicas conforme efetuado por Koch et.al. |43|, termina na faixa de composição das ligas comerciais de NbTi (30 a 40% atômico de Nb) conforme se observa na figura 5.

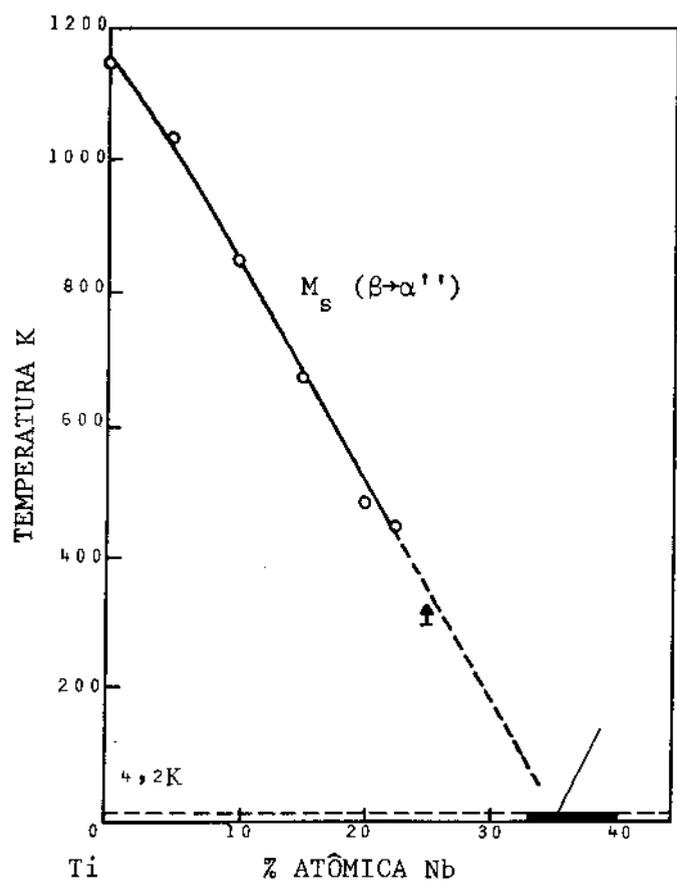


FIGURA 5 - Extrapolação da curva de transformação martensítica para temperaturas criogênicas

Tendo em vista as observações experimentais acima, a extrapolação da curva Ms foi interpretada como sendo a curva de formação da martensita induzida por deformação. Desta forma a martensita induzida por deformação,  $M^d$ , seria responsável pelo surgimento do escoamento descontínuo. No mecanismo proposto por Collings [34] a transformação martensítica induzida por deformação seria nucleada por um processo de decomposição espinodal da deformação. Os princípios deste mecanismo é discutido por Suzuki et.al. [44]. A idéia central do modelo, é que a martensita pode ser nucleada por flutuações de deformação decorrentes do modo de vibração da rede. O modelo exige a existência de um termo de energia anarmônico e um gradiente de energia de deformação para o início do processo de transformação. A instabilização da rede pode ser considerada como a condição que coloca o cristal próximo a uma ou outra posição de sua decomposição espinodal como, a existência de defeitos puntiformes, defeitos de linha ou mesmo a superfície do cristal e a existência de baixos valores de  $C' = 1/2(C_{11} - C_{12})$ , possivelmente devido a adição de elementos de liga. Uma vez estabelecida a instabilidade, a transformação pode ocorrer dinamicamente ou estaticamente.

Estas proposições de Collings foram baseadas nos resultados de De Fontaine [45], o qual verificou por difração do feixe eletrônico a ocorrência da transformação reversível  $\beta \rightleftharpoons \omega$  da liga Ti 15% Mo em peso. A fase  $\omega$  começa a surgir no espectro de difração a 0°C e a intensidade das reflexões aumentam gradativamente a medida que a temperatura diminui até -170°C. O processo inverso se verifica a medida que se aumenta a temperatura, culminando com o desaparecimento das reflexões da fase  $\omega$  a

uma temperatura de aproximadamente 50°C. A transformação que se inicia próximo a 0°C supõe-se que seja análoga a uma transformação de ordem e desordem [45] e a reversibilidade do processo é uma indicação que este ocorre sem difusão. A transformação ocorre por deslocamento correlacionados de curta distância, dos planos atômicos e no espectro de difração dão origem as raias difusas. Os deslocamentos correlacionados de longa distância, abaixo da temperatura de transformação  $\beta + \omega$ , dão origem a reflexões bem definidas nas posições  $1/3 \langle 112 \rangle$ ,  $2/3 \langle 111 \rangle$ . Os deslocamentos correlacionados em questão transformaria a rede CCC, na estrutura hexagonal  $\omega$ . A interpretação da reação  $\beta + \omega$  é explicada por De Fontaine et.al. [45], como se a uma temperatura abaixo da temperatura de transição a onda de deslocamento longitudinal  $2/3 \langle 111 \rangle$  transformasse localmente a rede CCC para a estrutura  $\omega$  hexagonal, por uma distância correspondente a vários períodos da onda de deslocamento. O comprimento de onda é igual a  $\sqrt{3}/2$ , sendo,  $a$ , o parâmetro de rede da estrutura CCC. De Fontaine representou a região  $\omega$  como um conjunto de planos  $\{111\}$  alternados com planos duplos na direção  $\langle 111 \rangle$ , como mostra a figura 6.

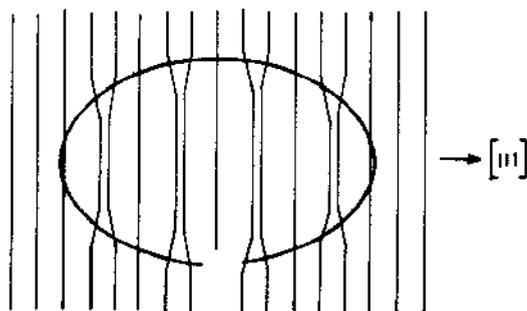


FIGURA 6 - Representação esquemática dos planos  $\{111\}$  da fase  $\omega$  na direção  $\langle 111 \rangle$  [45]

As partículas formadas desta maneira seriam responsáveis pelas reflexões características da fase  $\omega$  e as raias difusas observadas seriam decorrentes das pequenas dimensões das partículas e também dos campos de deformações locais, particularmente na interface  $\beta/\omega$ . Como as partículas são pequenas, o número de átomos na região distorcida da interface representa uma parcela significativa em relação aos átomos dos planos duplos colapsados.

A indução de Collings considera o fato de que a fase  $\omega$  e a fase martensítica se formam em relações elétrons átomos no intervalo 4,15 - 4,20 e que a estas fases precede a instabilidade da rede CCC. A fase martensítica, poderia do mesmo modo que a fase  $\omega$ , se formar em baixas temperaturas, nos sistemas constituídos por Ti e outros metais de transição.

O trabalho de Obst et.al. [31] sobre a liga NbTi 65% em peso, confirma este ponto de vista. Neste trabalho foi observada a formação de martensita induzida por deformação a temperatura de 6k, através de microscopia eletrônica de transmissão. A quantidade de martensita formada aumentava à medida que era aumentada a tensão aplicada e desaparecia quando a carga era retirada. O processo era reversível e se iniciava sempre no mesmo local, sendo que a martensita formada tinha uma subestrutura constituída por bandas ou maclas. Estas observações praticamente confirmam a existência de pseudo elasticidade no sistema, a qual é aventada por Collings [34], como uma possível explicação para o escoamento com descontinuidade em baixas temperaturas para as ligas NbTi 34% atômico e NbTi 36% atômico. Postula-se que o efeito memória de forma observado na liga origina-se da

pseudo elasticidade, devido a formação de martensita induzida por deformação. O mecanismo para nucleação poderia ser a decomposição espinodal da deformação, conforme sugerido por Collings.

Deve-se ressaltar que a transformação  $\beta \rightarrow \alpha''$  é acompanhada de uma ligeira expansão da amostra enquanto que a transformação  $\beta \rightarrow \omega$  é acompanhada por uma ligeira contração.

Desta forma, à luz dos resultados experimentais, o prolongamento da curva de transformação martensítica, somente pode ser entendido como curva de transformação martensítica induzida por deformação  $M^d$ . O surgimento desta fase em baixas temperaturas seria responsável pela pseudo elasticidade observada nas curvas de tensão deformação das ligas NbTi. A existência de maclas na subestrutura da martensita formada indica que este seria um dos mecanismos predominantes de deformação.

### III.7 - PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS DAS LIGAS DO SISTEMA Nb-Ti

As ligas NbTi são aplicadas principalmente na fabricação de cabos supercondutores. As propriedades fundamentais como temperatura de transição,  $T_c$ , campo magnético termodinâmico de transição,  $H_c$ , dependem apenas da composição da liga. Por outro lado as propriedades supercondutoras secundárias,  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$ ,  $J_c$ , dependem da história do processamento metalúrgico da liga. A figura 7, mostra a variação da temperatura crítica de transição contra a composição e a figura 8, mostra a variação do campo crítico superior,  $H_{c2}$ , em função da composição no domínio do campo monofásico  $\beta$  a 4,29K. A variação que se observa na temperatura

crítica pode ser interpretada em termos microestruturais; à medida que aumenta a proporção das fases metaestáveis  $\omega$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ , a temperatura crítica diminui gradativamente [34]. As fases  $\omega, \alpha', \alpha''$  não são supercondutoras, a fase  $\alpha''$  tem uma temperatura de transição em torno de 6,5K.

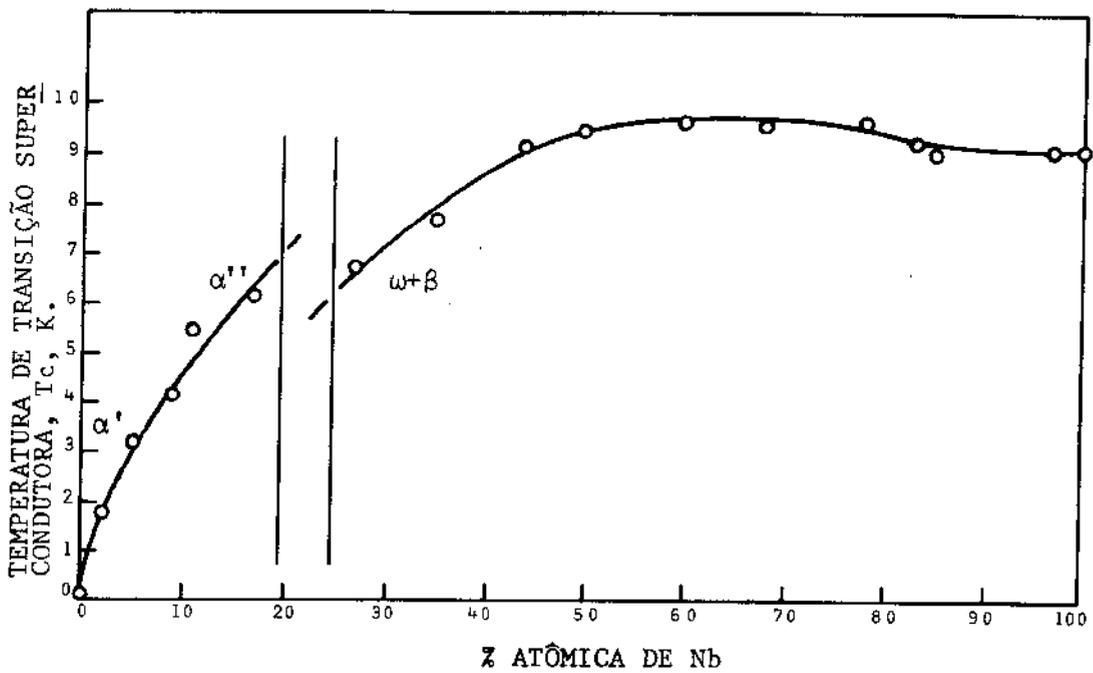


FIGURA 7 - Variação de Tc x composição [34]

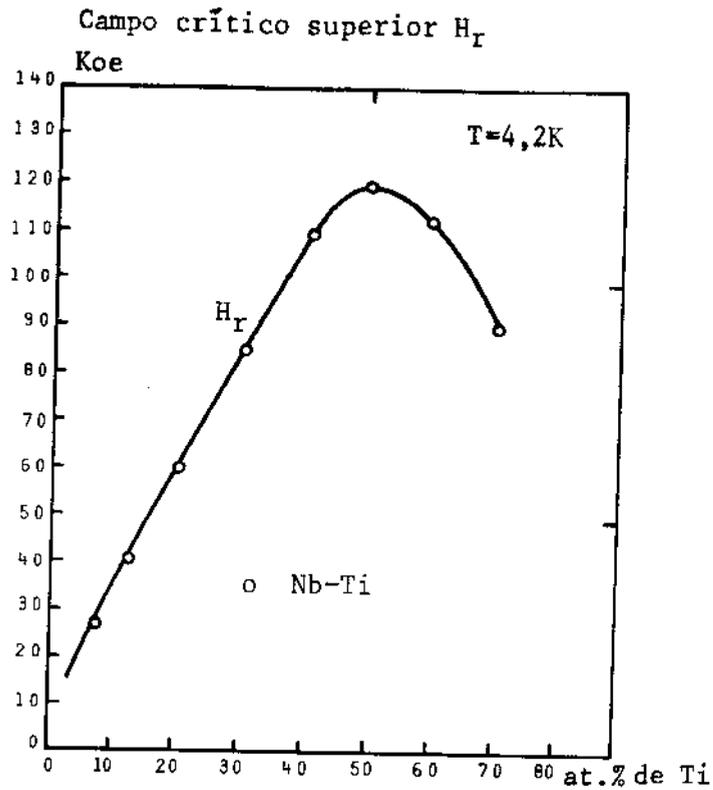


FIGURA 8 - Variação de  $H_{c2}$  contra composição no domínio monofásico  $\beta$   
|46|

A capacidade de transportar altas correntes, está estreitamente ligada a possibilidade de aprisionamento das linhas de vórtices, as quais penetram no material quando no estado misto. As linhas de vórtices podem interagir com contornos de grão, contornos de subgrão, precipitados, ou qualquer defeito que introduza na rede cristalina uma variação do caminho livre médio dos elétrons de condução do material no estado normal. A eficiência do aprisionamento está relacionada as dimensões dos defeitos, os quais devem ser da ordem do comprimento de coerência dos pares eletrônicos supercondutores, isto é da ordem de 500Å.

Devido a estes fatores, por um tratamento metalúrgico apropriado destas ligas, chega-se a atingir correntes da ordem de  $10^5 \text{A/cm}^2$  em campos magnéticos de 11 tesla a 1,5K, o que de outra forma seria menor por um fator de  $10^2 \text{A/cm}^2$ .

Não há uma separação muito nítida da eficácia de cada tipo de defeito estrutural no aprisionamento dos vórtices, isto devido as dificuldades em se montar experiências capazes de individualizar o efeito de cada um deles. Bidault et.al. [47] mencionam a utilização de ligas com 40 a 45% de Ti em peso para aplicações em campos magnéticos superiores a 7T. Neste tipo de liga não é esperada a presença de precipitados  $\alpha$ , ou fases metaestáveis, portanto o aprisionamento dos vórtices nestas ligas seria efetuado pelos contornos de grão e subgrãos. A otimização da liga demandaria o controle das dimensões dos subgrãos, através de uma série de tratamentos termomecânicos. Para ligas que operam em campos menores que 7T os mesmos autores recomendam ligas com teores acima de 53% de Ti em peso. Neste caso é de se esperar a presença de precipitados  $\alpha$ , que é uma fase não supercondutora, (normal), e deve participar do mecanismo de aprisionamento dos vórtices. Neste caso também deve-se controlar o processo de forma que a precipitação ocorra somente nos estágios finais do processamento afim de não dificultar o desenvolvimento das células e o próprio processamento mecânico da liga. A presença dos precipitados aumenta a resistência e diminui a ductilidade da matriz.

As dimensões das células e dos precipitados são determinantes na eficiência de aprisionamento das linhas de vórtices. Pfeiffer et.al. [24] comentam que o máximo da força de

aprisionamento na liga Nb 50 Ti em pêsos, é atingido quando a largura da sub banda era da ordem de 1 a  $7 \times 10^{-6}$  cm, o que corresponderia a uma densidade de sub bandas da ordem de  $10^{12}/\text{cm}^2$ . Bidault [47] sugere que o máximo da eficiência de aprisionamento em sistemas bifásicos, ocorre para precipitados com tamanhos entre 300-500 $\mu\text{m}$ , sendo que estes precipitados devem ocorrer preferencialmente nos contornos das sub bandas. A estrutura fibrosa resultante da deformação deve ser preservada.

Nos trabalhos de Neal et.al. [48], com a liga NbTi 44% em pêsos, a força de aprisionamento  $J_c \times H$  contra o inverso do tamanho das células de deformação, segue uma dependência linear. O tamanho das células é controlado por tratamentos térmicos das ligas em diferentes temperaturas, (385 a 600 $^{\circ}\text{C}$ ), após a deformação. A figura (9) reproduz estes resultados.

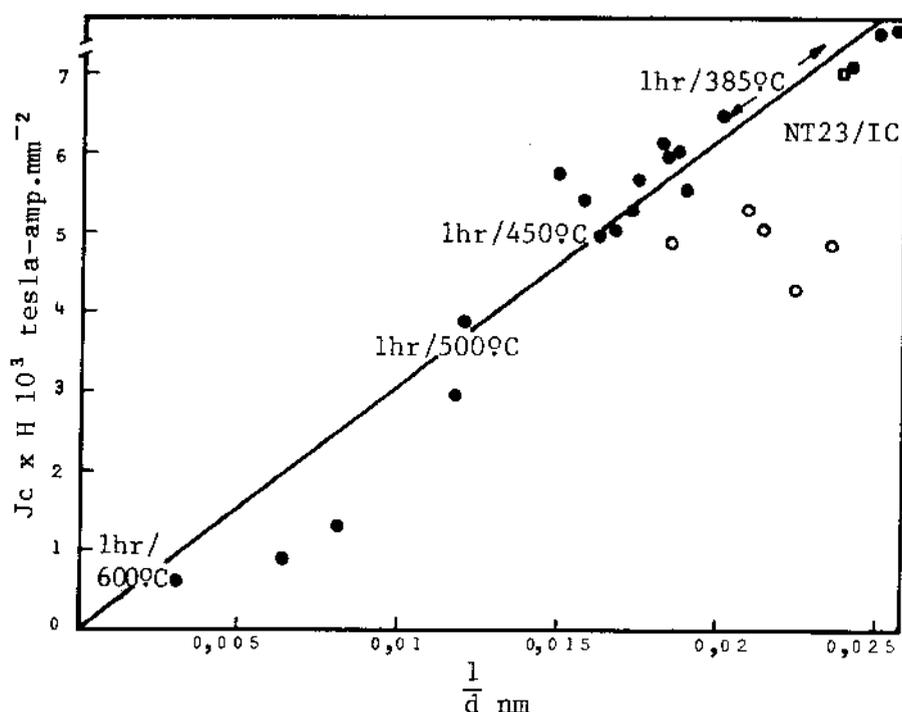


FIGURA 9 - Força de Lorentz contra o inverso do tamanho das células, em campo magnético de 5T, para liga Nb44%Ti [47]

West et.al. |49| determinaram o comportamento da sub banda na liga NbTi 46,5% em pêsso, conforme a temperatura e o tempo de tratamento térmico. As amostras foram obtidas por tre filaa o do compósito NbTi-Cu, com redua o de área de aproximadame nte 255:1. Na tabela II transcreve-se os resultados encontrados por estes autores.

TABELA II

VARIAA O DO TAMANHO DAS SUB BANDAS COM O TEMPO  
E TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO |49|

t (HORAS)	SUB BANDAS (nm)		
	300�C	375�C	400�C
0	69	69	69
1	98	-	77
3	84	87	94
30	86	117	116
100	92	111	129
150	-	128	-
200	-	104	-

Seagal et.al. |52| observaram que a liga de NbTi 46,5% em pêsso, otimizada por tratamentos termomecânicos, atinge correntes maiores que  $1 \times 10^5 \text{A/cm}^2$  em campos de 11 tesla a temperatura de 1,5k. Observam ainda que o desempenho desta liga   superior ao da liga NbTi 55% em pêsso nas mesmas condi oes. Este fenômeno pode ser uma indicaa o da maior eficiência da foraa de aprisionamento das linhas de vórtices pelas células de deformaa o em rela a o ao aprisionamento efetuado por células e precio

pitados  $\alpha$  da liga bifásica.

A presença das fases metaestáveis  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\omega$ , têm efeito semelhante a fase  $\alpha$  no que se refere ao aprisionamento das linhas de vórtices.

As propriedades térmicas dos supercondutores são importantes para o projeto de equipamentos supercondutores. Stekly [54], tabelou os valores das principais destas propriedades em baixas temperaturas, as quais são reproduzidas na tabela III.

TABELA III

PROPRIEDADES TÉRMICAS E MAGNÉTICAS À 4,2K DE MATERIAIS USADOS NOS PROJETOS DE MÁQUINAS SUPERCONDUTORES [54]

PROPRIEDADES FÍSICAS	NbTi 48% PÊSO	COBRE	HÉLIO	
			Líquido	Gás
K (mW/cmK)	1,2	70000	2,72	0,1
C (MJ/gK)	0,18	0,099	4480	6000
$\gamma_C$ (MJ/cm <sup>3</sup> K)	1,01	0,89	560	48
$\rho_n$ ( $\mu\Omega$ -cm)	24	0,03	-	-
$\gamma$ (g/cm <sup>3</sup> )	5,6	8,9	0,125	0,008
Tc (K)	9,5	-	-	-
K/ $\gamma_C$ (cm <sup>2</sup> /S)	1,18	79000	0,005	0,002
$\rho_n/\mu_0$ (cm <sup>2</sup> /S)	1910	2,5	-	-
$K\mu_0/\gamma_C\rho_n(H/H_{C2})_{=0,1}$	0,0062	76000	-	-

Onde: K = condutividade térmica  
 C = calor específico (por peso)  
 $\gamma_C$  = calor específico volumétrico  
 $\rho_n$  = resistividade no estado normal  
 $\gamma$  = densidade  
 Tc = temperatura crítica de transição  
 K/ $\gamma_C$  = difusividade térmica  
 $\rho_n/\mu_0$  = difusividade magnética

A tabela III permite algumas inferências importantes. A relação entre a difusividade térmica e a difusividade magnética do NbTi, é muito menor que a unidade. Portanto as variações do campo magnético, no interior da liga, ocorre muito mais rapidamente que a difusão do calor gerado pela variação do campo. Para o cobre ocorre o processo inverso à 4,2K, a difusão térmica ocorre mais rapidamente que a variação do campo magnético. Nestas circunstâncias para o supercondutor, as variações do campo magnético ocorre adiabaticamente, isto é sem fluxo de calor durante a variação do campo. No cobre, por outro lado, o fluxo de calor ocorre através de uma série de estados estacionários, quando o campo magnético varia. Estas diferenças fazem do cobre e do alumínio materiais apropriados para a estabilização dos supercondutores. O fato de o Hélio líquido ter um calor específico considerável, torna-o um sumidouro de calor muito útil no projeto de magnetos [54].

### III.8 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo teve o objetivo de fazer uma revisão entre o entendimento atual do comportamento das ligas do sistema Nb-Ti e as possíveis consequências da manipulação metalúrgica nas suas propriedades supercondutoras. Um aspecto que emerge claramente da análise feita neste capítulo, é que os constituintes microestruturais exercem profunda influência nas

propriedades supercondutoras finais do material e o seu controle leva ao estabelecimento das condições limites de aplicação para um dado material. A possibilidade de formação de martensita induzida por deformação introduz uma nova complicação para o entendimento dos mecanismos de aprisionamento das linhas de vórtices, uma vez que anteriormente a questão era racionalizada apenas em termos dos contornos de sub bandas e de precipitados  $\alpha$  não supercondutores.

## CAPÍTULO IV - NOÇÕES BÁSICAS DE RECRISTALIZAÇÃO

### IV.1 - INTRODUÇÃO

A recristalização dos sistemas metálicos é um termo que se aplica àqueles estágios em que a orientação do cristal é alterada pela passagem de contornos de alto ângulo pela microestrutura de uma matriz [84]. A força motriz para migração dos contornos é fornecida pela energia armazenada na microestrutura na forma de defeitos estruturais. A recristalização ocorre no sentido de minimizar a energia total do sistema e culmina com o surgimento de uma microestrutura livre da maioria dos defeitos originários do processamento do material. A continuação do processo levaria a formação de monocristais cuja orientação fosse compatível com o meio que o envolve.

Devido a variedade de formas que a energia pode ser armazenada no sistema, um material ao ser submetido a um tratamento térmico, passa por diferentes processos conforme a temperatura de tratamento.

Recuperação - A recuperação inclui os processos que não envolvem a varredura da microestrutura por contornos de alto ângulo. Portanto neste estágio o cristal ou agregado policristalino encruado retém sua identidade básica, embora a densidade e a distribuição de defeitos se modifique durante o recozimento [84]. O desencadeamento do processo de recuperação depende fundamentalmente de fenômenos como, energia armazenada, temperatura e tempo

de tratamento térmico e pureza do material. Durante a recuperação ocorrem as seguintes reações:

- a - Reações entre defeitos puntiformes e entre aglomerados de defeitos puntiformes levando a sua aniquilação.
- b - Extinção de discordâncias de sinais opostos e encolhimento dos anéis de discordâncias.
- c - Rearranjo de discordâncias para formação de configurações com menor energia livre, (formação e crescimento de sub grãos).

Recristalização Primária - É um processo em que os novos grãos são nucleados e crescem às expensas das regiões encruadas até consumi-las totalmente. O final deste estágio é caracterizado pelo contato dos contornos migrantes, provocando o impedimento do processo de crescimento. Neste momento termina o processo de recristalização primária e o material terá uma microestrutura constituída por grãos orientados ao acaso. O tamanho e distribuição destes novos grãos formados, será função de fatores como, composição grau de encruamento e temperatura de recozimento [84]. Durante a recristalização primária é liberada a maior parte da energia armazenada na estrutura devido ao processamento mecânico do material. O mecanismo básico do processo é a absorção dos defeitos puntiformes e discordâncias pelos contornos migrantes de alto ângulo.

Deve-se ressaltar que devido ao fato de a energia armazenada na estrutura não ser distribuída de forma homogênea em uma escala microscópica, a recristalização pode estar ocor-

rendo em uma região enquanto que em sua vizinhança está ocorrendo recuperação devido ao fato de esta conter uma menor quantidade de energia armazenada.

Recristalização Secundária - Ocorre quando apenas alguns contornos podem migrar produzindo uma distribuição não uniforme de grãos, na qual poucos grãos crescem exageradamente em detrimento dos grãos restantes [84]. A força motriz do processo é a energia associada aos contornos, dando origem a uma estrutura de grãos maiores que os grãos iniciais.

Recristalização Terciária - Nesta etapa o crescimento de grãos com certas orientações cristalográficas são privilegiados em detrimento de outras orientações, o que resultaria no final ao surgimento de um mono cristal.

Em seguida é discutida em detalhe cada uma das etapas mencionadas acima. Além disto discute-se o estado encruado, por ser ele o ponto de partida, isto é, a microestrutura que precede o recozimento.

#### IV.2 - O ESTADO ENCRUADO

O fenômeno de encruamento dos metais é entendido em termos da interação de discordâncias. Os metais policristalinos que possuem grãos orientados ao acaso, ao serem submetidos a tensão, permitem já no início da deformação o escorregamento múltiplo em seus planos cristalográficos. Vários fatores atuam

no sentido de impedir a livre movimentação das discordâncias, desta forma estes contribuem para o aumento da taxa de encruamento do material. Estes fatores podem ser individualizados como: Interação de discordâncias móveis com discordâncias que atravessam o seu plano de escorregamento gerando degraus nas discordâncias móveis; interação entre discordâncias do sistema de escorregamento primário e secundário, formação de anéis e dipolos de discordâncias, e formação de emaranhados que se ampliam conforme mais deformação é introduzida no sistema. Dependendo do tipo de material também são formadas discordâncias imóveis do tipo Lomer-Cottrell assim como empilhamento de discordâncias [76].

Nos materiais de alta energia de defeito de empilhamento, quando deformados, as discordâncias formam arranjos celulares. A estrutura celular é afetada pelos mesmos fatores que alteram o encruamento [78].

Li [77] supõe que a formação das células ocorre quando é ativado o sistema de escorregamento secundário. O emaranhamento das discordâncias é causado pela atração das discordâncias dos dois sistemas. O surgimento da estrutura celular nos materiais de alta energia de defeito de empilhamento geralmente está associado com a saturação da taxa de encruamento.

Efeito da temperatura na formação das células- Considerando-se um mesmo grau de deformação, para um material, o abaixamento da temperatura de deformação resultará em um aumento da densidade de discordâncias necessárias para o início da formação de células, para deformações equivalentes. O abaixamento gradativo da temperatura de deformação pode chegar a uma situação onde a formação de células é suprimida. As células formadas

em baixas temperaturas são menores e não possuem paredes muito bem definidas possuindo discordâncias em seu interior. As células formadas em altas temperaturas têm paredes bem definidas e o tamanho limite das células cresce com a temperatura de formação. O tamanho e o aspecto das paredes das células são dependentes da história termomecânica da amostra [79].

Efeito da velocidade de deformação na formação das células - A medida que a velocidade de deformação é aumentada é diminuída a tendência para a formação de células, a distribuição das discordâncias tende mais para uma distribuição uniforme.

Efeito da energia de defeito de empilhamento na formação de células - Atualmente existe um consenso de que a tendência para formação de células está associada a energia de defeito de empilhamento do material. As células são encontradas em materiais com alta energia de defeito de empilhamento, (acima de  $50 \text{ ergs/cm}^2$ ) e não ocorrem em materiais com baixa energia de defeito de empilhamento. Portanto a formação das células está vinculada a possibilidade de ocorrência de escorregamento com desvio pelas discordâncias, o que é difícil para os materiais com baixa energia de defeito de empilhamento, uma vez que para estes materiais, as discordâncias parciais estão afastadas por uma distância relativamente grande para permitir a recombinação e o conseqüente escorregamento.

Efeito de lacunas e intersticiais na formação de células - O processo de deslizamento por escalagem das discordâncias fica facilitado em materiais super saturados com defeitos pontiformes. Portanto será necessário uma maior deformação,

em materiais com alta densidade de defeitos puntiformes, para o início de formação de células, quando comparada com o material no seu estado de equilíbrio. Desta forma os defeitos puntiformes retardam a formação de células. Os defeitos puntiformes podem ser originados por esfriamento rápido, irradiação ou deformações cíclicas.

Efeito de precipitados na formação de células - O efeito dos precipitados dependem do tamanho e da distribuição dos mesmos, foi observado que a existência de precipitados finos uniformemente distribuídos na matriz, suprime a formação de células, enquanto que precipitados grossos influenciam na forma e na orientação das paredes das células [79].

Energia armazenada no estado encruado - Durante a deformação plástica à frio de um material, parte do trabalho realizado é convertido em calor e parte desta energia permanece armazenada no material. Uma das maneiras de se fazer uma avaliação da energia armazenada é através da medida da variação do calor contido ou variação da entalpia após o processamento.

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (4-1)$$

onde: P é a pressão e  $\Delta V$  é a variação de volume. Nos metais  $P\Delta V$  é desprezível a pressão atmosférica, então neste caso  $\Delta H \approx \Delta E$ . Como não se trata de uma medida da energia livre, não se pode considerar ainda  $\Delta H$  como a medida da energia armazenada.

Para se demonstrar que  $\Delta E$  é uma medida razoável da energia armazenada parte-se da expressão de energia livre.

$$\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S \quad (4-2)$$

Onde:  $G$  é a energia livre de Gibbs  
 $T$  é a temperatura absoluta  
 $S$  é a entropia

Como  $P\Delta V$  é desprezível temos:

$$\Delta G \cong \Delta E - T\Delta S = \Delta F \quad (4-3)$$

Onde:  $F$  é a energia livre de Helmholtz.

Para se calcular  $F$  temos que considerar a variação da entropia  $\Delta S$ , devido a deformação à frio.

A formulação clássica da entropia é dada por:

$$S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (4-4)$$

Onde:  $\Delta Q$  é a variação reversível do calor associado ao processo.

Esta relação não pode ser utilizada diretamente para o estado encruado, uma vez que este estado não pode ser alcançado através de um processo reversível. Por outro lado se é conhecido o número e o tipo de defeitos presentes depois da deformação, a variação da entropia pode ser estimada usando a relação estatística de Boltzmann.

$$S = K \ln \Omega \quad (4-5)$$

Onde:  $k$  é a constante de Boltzmann.

$\Omega$  é uma medida estatística do grau de desordem criado pelos defeitos.

A desordem pode ser de natureza configuracional ou vibracional. Como as discordâncias são os defeitos que contribuem de modo mais significativo para o encruamento, importa se estimar a sua contribuição na variação da entropia.

Cotrell [97] calculou a energia configuracional de uma linha de discordância simples em um cristal considerando que esta pode atravessar vários planos atômicos. Se a área do cristal normal a discordância é  $A$  e o espaçamento atômico é  $(a)$ , então o número  $n$ , de lugares possíveis para a localização da discordância é aproximadamente  $A/a^2$ .

Usando a fórmula de Boltzmann, vem:

$$S = K \ln A/a^2 \quad (4-6)$$

Considerando a expressão  $F = E - TS$ . O abaixamento da energia livre devido a entropia configuracional de uma discordância por plano atômico ao longo do comprimento  $L$  da discordância, será dado por:

$$-TS = -\left(\frac{a}{L}\right) KT \ln \left(\frac{A}{a^2}\right) \quad (4-7)$$

Para  $L = 1\text{cm}$ ,  $A = 1\text{ cm}^2$ ,  $a = 3 \text{ \AA}$ ,  $-TS$  será cerca de  $-2 \times 10^{-8} \text{ eV}$  por distância interplanar ao longo da discordância, o qual é desprezível quando comparado com 4 a 9 eV que é o valor aproximado da energia de deformação por unidade de comprimento da própria discordância.

Para calcular a entropia vibracional devido a uma discordância Cotrell [97] considera o cristal como um sis

tema de osciladores lineares com uma única frequência e usou a equação de Boltzmann para calcular  $-TS$ . Foi estimada a variação da frequência vibracional de um oscilador, devido a presença de uma discordância em cunha, como sendo igual a  $\gamma\Delta$ , onde  $\gamma$  é a constante de Grüneisen, a qual relaciona:  $\beta$ , o coeficiente de expansão linear,  $K$ , a compressibilidade,  $C_v$ , o calor específico e  $V$ , o volume.  $\beta = \frac{K\gamma C_v}{3V}$ ,  $\gamma$  é a dilatação em torno da discordância, ( $\Delta=0$  para discordância em hélice). A variação da frequência é considerada apenas para os três átomos mais próximos ao centro da discordância. Nesta região  $\gamma\Delta$  é aproximadamente igual a unidade. Assim para três osciladores por plano atômico a variação da energia livre é  $-3\gamma\Delta KT$  ou  $-3KT$ . À temperatura ambiente esta energia será aproximadamente igual a 0,1 ev por plano atômico que é pequeno quando comparado com a energia de deformação por unidade de comprimento da discordância.

Portanto a variação da energia livre do cristal devido a introdução de uma linha de discordância é aproximadamente igual a energia de deformação ou a energia interna  $E$  da discordância. Desta forma a variação da energia interna  $\Delta E$  devido a introdução de discordâncias será essencialmente igual a variação da energia livre  $\Delta F$  ou seja, igual a energia armazenada pelo encruamento. O parâmetro experimental a ser medido será a entalpia  $\Delta H$ . Supondo-se que a extensão deste tipo de raciocínio seja razoável também para outros tipos de defeitos de menor relevância, conclue-se que |60|:

$$\Delta H \approx \Delta E \approx \Delta F$$

(4-8)

Armazenamento da energia por deformação elástica da rede - Stibitz [86] relacionou a energia armazenada no estado encruado, devido a deformação da rede a elongação.

$$U = \frac{3}{2} \frac{E}{(1-2\nu^2)} \epsilon^2 \quad (4-9)$$

onde: U é a energia elástica devido a deformação da rede, por unidade de volume.

E é o módulo de Young.

$\nu$  é a relação de Poisson.

Trabalhos experimentais efetuados neste sentido demonstram que a energia armazenada desta forma corresponde de 3 a 12% da energia total armazenada.

Armazenamento de energia pelos defeitos puntiformes - Quando um cristal é deformado a sua resistividade aumenta e parte desta resistividade pode ser eliminada por tratamento térmico em uma temperatura relativamente baixa, (abaixo da temperatura de recristalização). Este abaixamento da resistividade é entendido como sendo devido a extinção de defeitos puntiformes  $\rho_p$ . A parte remanescente é devido as discordâncias,  $\rho_d$ . A resistividade pode ser escrita como:

$$\rho_{cL} = \rho_p + \rho_d \quad (4-10)$$

Experiências deste tipo mostraram que os defeitos puntiformes são produzidos por deformação do cristal e sua concentração é relacionada a deformação plástica,  $\epsilon$  pela relação:

$$C = 10^{-4} \epsilon \quad (4-11)$$

As lacunas são formadas nos degraus das linhas de discordâncias móveis quando estas interseccionam discordâncias que atravessam o plano de escorregamento.

As lacunas representam apenas uma pequena parte da energia armazenada.

Armazenamento de energia por discordâncias - A energia por unidade de comprimento de uma discordância é dada por:

$$E = \frac{\mu b^2}{4\pi k} \ln \frac{r}{r_0} + C \quad (4-12)$$

onde:  $\mu$  é o módulo de cisalhamento

$r$  é o raio superior o qual pode ser a distância entre duas discordâncias individuais ou a distância entre as discordâncias empilhadas.

$r_0$  é o raio interno.

$b$  é o vetor de Burgers

$k$  é uma constante igual a unidade para discordâncias em hélice e  $1 - \nu$  para discordâncias em cunha,  $\nu$  é a relação de Poisson

$C$  tem um valor estimado em torno de  $\mu b^2/10$  [66]

O fato de as discordâncias se organizarem em células no interior dos grãos, abaixa a energia armazenada, uma vez que os campos de tensão gerados podem se cancelar nesta situação. As discordâncias constituem-se na principal forma de armazenamento de energia, durante o processo de deformação. Portanto toda a alteração da estrutura que possa interferir com a

densidade das discordâncias, bem como sua distribuição, irá influenciar a energia armazenada pelo sistema durante o processo de deformação.

#### IV.3 - RECUPERAÇÃO

O processo de recuperação tem energia de ativação menor que a recristalização e normalmente ocorre em uma faixa de temperatura intermediária entre a temperatura de processamento mecânico do material e sua temperatura de recristalização. Por outro lado, conforme mencionado anteriormente, a recuperação pode ocorrer de forma simultânea e competitivamente com a recristalização. A recuperação compreende, basicamente, processos que envolvem a extinção de defeitos puntiformes, reorganização de discordâncias, e aniquilamento de discordâncias de sinais opostos. Trata-se portanto de um estágio precursor da recristalização primária. O efeito deste tratamento térmico nas propriedades mecânicas dos metais pode ser subdividido em duas categorias:

(a) metais com baixa energia de defeito de empilhamento, neste caso observa-se apenas uma pequena variação das propriedades mecânicas após o tratamento. O rearranjo das discordâncias por processos como escorregamento com desvio é extremamente difícil neste tipo de material. Portanto a diminuição da energia armazenada está essencialmente relacionada a remoção de defeitos puntiformes, que têm um efeito mais pronunciado

do na densidade e na resistividade elétrica do que nas propriedades mecânicas.

(b) metais com alta energia de defeito de empilhamento. Neste caso geralmente se observa após o recozimento uma acentuada variação das propriedades mecânicas. Este fenômeno é atribuído a facilidade de reordenamento das discordâncias e a possibilidade da ocorrência de escorregamento com desvio, se a temperatura for suficientemente alta. Em tal caso pode ocorrer o amolecimento parcial, sem o surgimento de novos grãos |56|.

Cinética de recuperação - O estado encruado é de natureza complexa e não uniforme em uma escala microscópica, o que torna difícil a descrição da cinética de recuperação através de um único parâmetro. Drouard et.al. |57| representaram seus resultados, (para tratamentos efetuados a temperatura constante) em termos da variação da tensão de escoamento na forma da fração da tensão remanescente após o tratamento

$$R = \frac{(\sigma_m - \sigma_r)}{(\sigma_m - \sigma_0)} \quad (4-13)$$

onde:  $\sigma_m$  é a tensão de escoamento após a deformação.  
 $\sigma_r$  é a tensão de escoamento após o recozimento.  
 $\sigma_0$  é a tensão de escoamento para amostra totalmente recristalizada.

Assumindo que a variação da tensão de escoamento é proporcional a extinção de um número não especificado de defeitos, torna-se possível se descrever o processo de recuperação por analogia com a cinética das reações químicas, através

de uma equação do tipo:

$$\frac{d(\delta m - \delta r)}{dt} = K(\delta m - \delta r)^\alpha e^{-Q/RT} \quad (4-14)$$

onde:  $\alpha$  é um número inteiro que representa a ordem da reação.

$K$  é a constante da taxa de reação.

$Q$  é a energia de ativação.

$R$  é a constante universal dos gases perfeitos.

$T$  é a temperatura absoluta.

Rearranjando a equação (4-14) obtemos:

$$\int \frac{d(\delta m - \delta r)}{(\delta m - \delta r)^\alpha} = \int K e^{-Q/RT} dt \quad (4-15)$$

A qual se reduz à:

$$A = Kt e^{-Q/RT} \quad (4-16)$$

Reescrevendo sua forma logarítima temos:

$$\ln t = \ln A + \frac{Q}{RT} \quad (4-17)$$

A expressão (4-17) permite a avaliação da energia de ativação, para dados experimentais apropriados, através do gráfico de  $\ln t$  x  $1/T$ .

Mecanismos de recuperação - Os mecanismos de recuperação estão associados a extinção ou a reorganização dos defeitos da rede provenientes do tratamento mecânico do material, portanto o processo de recuperação pode ser classificado conforme a energia de ativação dos diferentes processos, assim temos:

(a) Recuperação em baixa temperatura. Nesta situação ocorre basicamente o agrupamento de defeitos puntiformes, migração de defeitos puntiformes para os campos de tensão das discordâncias, combinação de lacunas e intersticiais, escorregamento de discordâncias, migração de defeitos puntiformes para contornos de grão e outras superfícies internas e externas.

(b) Recuperação em temperaturas intermediárias. Nesta situação ocorre o rearranjo das discordâncias dentro de grupos empilhados, extinção de discordâncias de sinais opostos, crescimento de subgrãos e o surgimento de micromaclas dentro dos subgrãos.

(c) Recuperação em altas temperaturas. Em altas temperaturas são ativados os processos que exigem uma maior energia de ativação, os quais envolvem o movimento das discordâncias por escalagem resultando em células formadas por poligonização.

#### IV.4 - RECRISTALIZAÇÃO PRIMÁRIA

Enquanto que no processo de recuperação não ocorre uma alteração da estrutura do material, permanecendo a estrutura deformada embora com menor densidade de defeitos, a recristalização primária culmina com o surgimento de uma estrutura de grãos totalmente nova e livre das deformações sofridas

no processamento mecânico. O principal mecanismo do processo de recristalização é o movimento dos contornos de alto angulo. A força motriz do processo está diretamente relacionada a existência de deformação e gradientes de energia armazenada na estrutura inicial, o que corresponde a existência de alta densidade de discordâncias. Stüwe [62] calcula a força motriz através da energia armazenada por uma linha de discordâncias e chega a seguinte expressão:

$$F_1 \approx \rho G b^2 \quad (4-18)$$

onde:  $G$  é o módulo de cisalhamento.  
 $b$  é o vetor de Burgers.  
 $\rho$  é a densidade de discordâncias.  
 $F_1$  é a força motriz.

Neste desenvolvimento, Stüwe não considera o efeito da ocorrência de poligonização e células, o que abaixa a energia armazenada. Admitindo-se valores razoáveis para os parâmetros  $\rho \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ,  $G b^2 \sim 10^{-8} \text{ N}$ , encontramos a força motriz para recristalização primária da ordem de  $10^4 \text{ N/cm}^2$ .

Burke e Turnbull [58] sintetizaram os conceitos de recristalização primária em seis leis básicas como segue:

(a) É necessário um mínimo de deformação para se iniciar a recristalização.

(b) Quanto menor for o grau de deformação maior será a temperatura para se promover a recristalização.

(c) Aumentando-se o tempo de tratamento diminui-se a temperatura necessária para promover a recristalização.

(d) O tamanho de grão recristalizado depende principalmente do grau de deformação e em menor escala da temperatura de recozimento, sendo menor para maiores deformações a frio e temperaturas mais baixas.

e) Quanto maior o tamanho de grão inicial maior será o grau de deformação a frio necessário para se obter tempo e temperatura de recristalização equivalente.

(f) O grau de encruamento necessário para se obter um endurecimento equivalente aumenta com o aumento da temperatura de deformação.

Mecanismos de recristalização - Os modelos propostos, para os mecanismos do processo de recristalização, são redutíveis a existência de regiões altamente deformadas na estrutura, para a formação de um núcleo com contorno de alto ângulo em relação a sua vizinhança e capaz de se movimentar.

O processo de recristalização da mesma forma que outros processos de transformação de fase, como solidificação e transformação entetóide em aços [63], é subdividido em duas etapas, passando primeiramente por um período de nucleação e em seguida por uma situação onde ocorrem simultaneamente a nucleação e o crescimento dos núcleos formados.

Mecanismos de nucleação - Vários modelos foram propostos para os mecanismos de nucleação, revisões detalhadas podem ser encontradas nas referências [64-67]. Os modelos mais

citados atualmente são: modelo clássico de nucleação, modelo de crescimento de subgrão e modelo de migração de contorno induzido por deformação.

(a) Modelo clássico de nucleação - Este modelo está baseado na formação de um núcleo com um tamanho crítico estável a partir do balanceamento entre a energia interfacial do núcleo formado e a diferença da energia de deformação por unidade de volume, entre o estado encruado e o estado completamente recristalizado. O modelo prevê a existência de um período de incubação, durante o qual há uma sequência de flutuações térmicas até a ocorrência de um evento suficientemente ativado que leva a formação de um núcleo de tamanho estável. Burke e Turnbull [58] desenvolveram o formalismo para este modelo, entretanto, cálculos efetuados utilizando o tamanho crítico para o núcleo, levam a deformações muito aquém dos valores reais. Por outro lado a minimização da energia impõe que os novos grãos formados, devem ter uma orientação cristalográfica próxima da orientação da matriz, afim de se minimizar a energia interfacial, na prática não é precisamente o que se observa, havendo grandes desorientações entre os grãos formados e a matriz. O formalismo tem a seguinte característica. Para embriões esféricos, a variação total da energia livre será dada por:

$$\Delta F_T = 4\pi r^2 \gamma - 4/3 \pi r^3 \Delta F_v \quad (4-19)$$

onde:  $\gamma$  é a energia livre interfacial.

$r$  é o raio do embrião.

$\Delta F_v$  é a variação da energia livre volumétrica.

$$\frac{d\Delta FT}{dr} = 0 = 8\pi\gamma r + 4\pi\gamma r^2 \Delta Fv \quad (4-20)$$

O tamanho crítico do embrião para a formação de um núcleo estável será:

$$r^* = - \frac{2\gamma}{\Delta Fv} \quad (4-21)$$

A variação crítica da energia livre será:

$$\Delta FT^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3 Fv^2} \quad (4-22)$$

$\Delta Fv$  é a variação da energia livre associada a formação de um núcleo completamente livre de deformação em uma matriz encruada. Burke e Turnbull definem o parâmetro  $Z$  como a diferença de energia de deformação por unidade de volume, entre o estado encruado e o estado totalmente recristalizado, e reescreveram as expressões (4-21) e (4-22) como:

$$r^* = - \frac{2\gamma}{Z} \quad (4-23)$$

$$\Delta FT^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3Z^2} \quad (4-24)$$

Por analogia com a nucleação no estado estacionário de um cristal sólido em um banho líquido a taxa de nucleação é dada por:

$$\dot{NE} = H \frac{(KT)}{h} \exp\left[-\frac{(\Delta Fa)g}{KT}\right] \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3}{3KTZ^2}\right) \quad (4-26)$$

onde:  $\dot{NE}$  é a taxa de nucleação em uma região de deformação  $\epsilon$ .

$(\Delta F_a)_g$  é a diferença de energia livre entre um átomo no estado ativado e o estado inicial, (altura da barreira de energia), neste caso  $(\Delta F_a)_g$  é a energia de ativação para difusão do contorno, o qual difere da difusão da rede [60].

(b) Modelo de nucleação por crescimento de subgrão - A estrutura formada por subgrão, geralmente é encontrada em materiais com alta energia de falha de empilhamento. Em processos de deformação plástica mais drásticas, como forjamento rotativo, as paredes das células não são bem definidas, sendo caracterizado por um emaranhado de discordâncias, ou uma distribuição uniforme de discordâncias. Nestes casos as paredes das células, somente se definirão após um tratamento térmico em temperaturas moderadas. Por outro lado a estrutura de subgrãos deve ser diferenciada da subestrutura formada por poligonização, a qual se forma somente após tratamentos térmicos em temperaturas elevadas.

O modelo de nucleação por crescimento de subgrãos foi proposto por Cahm [68] e Beck [69], reconhece-se hoje a existência de pelo menos dois mecanismos de crescimento, sendo o primeiro deles o mecanismo de coalescimento por rotação de subgrão, desenvolvido por Hu [70]. A idéia fundamental do modelo decorre dos estudos da liga Fe 3% Si, por microscopia eletrônica de transmissão, onde foi observado que pelo recozimento da liga, havia um gradual desaparecimento das paredes de subgrãos vizinhos. Durante o crescimento as regiões em observação

mostravam um decréscimo de contraste indicando que elas foram tomando uma mesma orientação. Em geral a orientação do subgrão coalescido difere da orientação dos subgrãos originais. Este fenômeno foi explicado por Hu como sendo devido a gradual migração das discordâncias do contorno que está desaparecendo, para outros contornos em torno do subgrão em coalescimento. Este fenômeno exigiria o movimento de discordâncias por escalagem ao longo do contorno que está desaparecendo e a rotação do próprio subgrão, pela movimentação de alguns átomos próximo do contorno em questão. A figura 1 mostra uma representação esquemática desenvolvida por Li [71] para o processo.

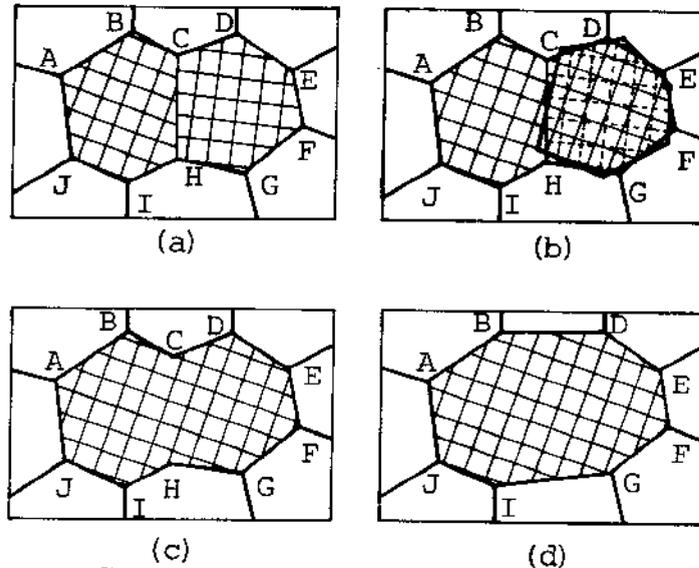


FIGURA 1 - Representação esquemática da coalência de subgrão [66]

Walter e Koch [72] baseados em estudos sobre mono cristais de Fe-si, postularam que, nestas amostras, os contornos de subgrão eram do tipo inclinado simples, (em oposição ao tipo geral conforme proposto por Hu). A formação do núcleo de recristalização ocorreria por migração do contorno de subgrão, is to é por poligonização, e não por coalescência. A discussão des ta controvérsia baseada na geometria das deslocações na rede CCC, ainda não chegou a uma conclusão definitiva [56].

(c) Modêlo da migração do contorno induzido por deformação - Este modêlo foi proposto por Beck e Sperry [73] e o formalismo considerando os aspectos energéticos foi desenvolvido por Bayley [74]. O modêlo foi sugerido a partir de observações em lâminas de alumínio e prata que haviam sofrido deforma ções moderadas. Bayley sugeriu que uma área circular de diâmetro  $2L$  do contorno de grão, formaria uma protuberância na forma de uma calota esférica que migraria pelo grão vizinho. O con torno migraria contanto que houvesse uma diferença de energia livre  $\Delta F$  entre as duas regiões separadas pelo contorno, consi derando que o alívio de energia seria compensado pelo aumento da energia superficial. A variação de energia é dada por:

$$\Delta F \delta v = E \delta v - \sigma \delta a \quad (4-27)$$

onde:  $\delta a$  é o aumento da área do contorno quando o volume  $\delta v$  avança através do contorno de grão.

$E$  é a diferença de energia armazenada nos grãos separados pelo contorno.

$\sigma$  é a energia superficial do contorno.

Para que ocorra a migração  $\Delta F$  deve ser positivo isto é:

$$E > 6\delta a/\delta v \quad (4-28)$$

A figura 2 mostra um desenho esquemático do processo de migração do contorno de grão induzido por deformação.

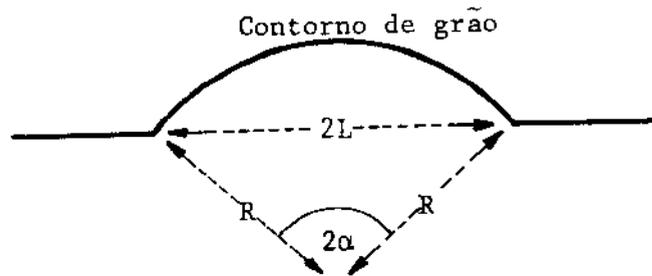


FIGURA 2 - Modelo do processo de migração do contorno de grão induzido por deformação [66]

Para o modelo da figura 2 temos:

$$\frac{\delta a}{\delta v} = 2 \text{ Sen } \alpha/L \quad (4-29)$$

A expressão (4-29) tem um máximo igual a  $2/L$  quando  $R = L$ , então:

$$E \geq 2b/L \quad (4-30)$$

Assim para que uma área de raio  $>L$  se movimente

para fora deve existir uma força motriz,  $\Delta F$ , positiva.

O processo de migração do contorno de grão induzido por deformação se inicia em uma área do contorno através da qual há uma grande diferença de densidade de discordâncias. Conforme o contorno se movimenta é gerada uma região sem discordâncias em um dos lados, desta forma a força motriz é governada pelo valor médio da energia armazenada. Cahm e Doherty [66], propuseram que o processo de coalescência de subgrão nas proximidades do contorno, seria o precursor da migração do contorno induzida por deformação.

Os trabalhos de Grabski e Korski [66] indicam que os defeitos são incorporados nos contornos de grão durante o processo de recristalização, causando alterações na estrutura do contorno. Este fenômeno, foi observado pelo aumento da energia do contorno durante o processo de recristalização. A energia do contorno retornará ao estado de equilíbrio somente após um tratamento a alta temperatura [66].

Dos modelos de nucleação citados apenas os modelos de nucleação por coalescência e crescimento de subgrão e o de migração de contorno induzido por deformação tem comprovação experimental. O modelo clássico de nucleação, não apresenta resultados compatíveis com os valores encontrados na prática. Atualmente é citado apenas por motivações históricas.

Cinética de recristalização - A cinética de recristalização pode ser descrita em termos da frequência de nucleação  $\dot{N} = \frac{dn}{dt}$ , (onde  $N$  é o número de núcleos por unidade de volume) e uma taxa de crescimento  $G$ .

O formalismo teórico foi revisado por Burke e Turnbull [58] e aparece também no trabalho de Byrne [60]. A idéia central do desenvolvimento teórico está baseada no fato de que quando um material deformado é submetido ao recozimento, após um determinado tempo de incubação, surge em seu interior núcleos de grãos livres de deformação. Estes núcleos surgem em vários locais da matriz deformada, e continuam a se formar até que toda a matriz deformada seja consumida. Foi verificado que o diâmetro  $D$  dos grãos formados varia conforme a relação:

$$D = G (t - \tau) \quad (4-31)$$

onde:  $G$  é a taxa linear de crescimento  
 $D$  é o diâmetro do grão  
 $\tau$  é o tempo de incubação

Considerando  $G_x, G_y, G_z$  como sendo as taxas lineares de crescimento nas direções  $x, y, z$  e desprezando o efeito de impedimento devido a interferência com outros grãos. O volume,  $V$ , de um grão recristalizado no tempo  $t$  é dado por:

$$V = f G_x G_y G_z (t - \tau)^3 \quad (4-32)$$

onde se considera  $G$  independente do tempo e  $f$  é um fator de forma.

O número de grãos que surgem em um determinado intervalo de tempo,  $dt$ , é dado por:

$$dn = \dot{N}(1 - x) dt \quad (4-33)$$

A fração volumétrica dos núcleos formados é dada por  $x'$ :

$$x' = \int_0^t v dn = fGxGyGz \int_0^t (t - \tau)^3 \dot{N} (1-x) dt \quad (4-34)$$

Esta equação seria estritamente válida apenas no início da nucleação. No tratamento devido a Johnson e Mehl, o número de núcleos que surgem no intervalo de tempo,  $dt$ , é escrito como  $dn'$  de modo a incluir o número de grãos fantasmas que poderiam aparecer no volume e  $x$  seria a fração volumétrica que ainda não foi preenchida com grãos recristalizados [60], então:

$$dn' = dn + \dot{N} x dt = \dot{N} dt \quad (4-35)$$

onde:  $\dot{N} x dt$  é o número destes grãos fantasmas. Pode-se calcular agora a fração volumétrica extensiva.

$$X_{ex} = \int_0^t v dn' = fGxGyGz \int_0^t (t - \tau)^3 \dot{N} dt \quad (4-36)$$

A relação entre  $x$  e  $X_{ex}$  foi estabelecida por Johnson e Mehl [60] como:

$$\frac{dx}{dX_{ex}} = (1 - x) \quad (4-37)$$

então:

$$\int_0^t dX_{ex} = \int_0^t \frac{dx}{(1-x)} = X_{ex} = - \ln(1-x) \quad (4-38)$$

Substituindo o resultado na equação (4-35) obtemos:

$$-\ln(1-x) = fGxGyGz \int_0^t (t-\tau)^3 \dot{N} dt \quad (4-39)$$

$$\text{ou} \quad -\ln(1-x) = \int_0^t v \, dn' \quad (4-40)$$

$$\text{ou} \quad (1-x) = \exp\{-\int_0^t v \, dn'\} \quad (4-41)$$

$$\text{ainda} \quad x = 1 - \exp\{-\int_0^t v \, dn'\} \quad (4-42)$$

Para uma lâmina fina de espessura,  $L$ , considerando as dimensões laterais dos núcleos maior que a espessura da lâmina, o volume,  $V$ , da equação (4-40) seria dado por:

$$V = fGxGyGz L(t-\tau)^2 \quad (4-43)$$

Analogamente na recristalização de fios finos de diâmetro  $L$ , se o comprimento do grão em processo de crescimento for maior que  $L$  o volume,  $V$ , será dado por:

$$V = fGxGyGz f^2 (t-\tau) \quad (4-44)$$

Desta forma as equações obtidas por Johnson e Mehl para  $\tau$  pequeno e  $\dot{N}$  constante seria:

$$1-x = \exp(-fG^3 \dot{N} t^4 / 4) \quad (4-45)$$

para recristalização tridimensional

$$1-x = \exp(-fG^2 \dot{N} t^3 / 3) \quad (4-46)$$

para recristalização bidimensional

$$1-x = \exp(-fG \dot{N} t^2 / 2) \quad (4-47)$$

para recristalização unidimensional

Johnson e Mehl [60] sugerem por fim que  $\dot{N}$  seja uma função do tempo,  $t$ , e que é melhor se determinar esta função experimentalmente.

Avrami [56] propôs uma variante para o tratamento de Johnson e Mehl, onde considera de maneira mais rigorosa o efeito dos núcleos fantasmas na taxa de nucleação, o que levou a seguinte relação para a fração recristalizada,  $x$ , e o tempo de recozimento,  $t$ ,:

$$1-x = e^{-Bt^K} \quad (4-48)$$

onde  $B$  e  $K$  são constantes. Neste caso  $K$  está compreendido entre 3 e 4 para recristalização tridimensional, e entre 2 e 3 para recristalização bidimensional e entre 1 e 2 para recristalização unidimensional.

#### IV.5 - RECRISTALIZAÇÃO SECUNDÁRIA

A recristalização secundária é similar a recristalização primária. A diferença fundamental entre elas é que enquanto a recristalização primária ocorre sobre uma estrutura deformada, a recristalização secundária ocorre sobre uma estrutura previamente recristalizada. A recristalização secundária é caracterizada pelo rápido crescimento de alguns grãos em detrimento de grãos menores em sua vizinhança, o crescimento ocorrerá até o encontro de contornos de grão da mesma natureza. No final do processo uma estrutura grosseira substituirá a es

estrutura original. A dependência temporal da recristalização secundária pode ser descrita da mesma forma que a recristalização primária, ou seja, por uma relação do tipo da relação de Avrami. Os conceitos e o formalismo para o fenômeno foram desenvolvidos em [59] por K. Detert.

Stüwe [62] baseado na energia específica, do contorno de grão propõe a seguinte relação para a força motriz do processo:

$$P = \frac{6D^2\gamma_B}{2D^3} = \frac{3\gamma_B}{D} \quad (4-49)$$

onde: D é o tamanho médio do grão original da matriz.  
 $\gamma_B$  energia específica do contorno de grão.

Neste caso os grãos são considerados como um cubo de lado D, e a variação da energia livre está associada a presença de vários contornos de grão com a energia específica  $\gamma_B$ . Tomando  $\gamma_B = 3 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ ,  $D=0,1 \text{ mm}$  temos  $P= 1 \text{ N/cm}^2$  a qual é a força motriz para o crescimento do grão e recristalização secundária.

#### IV.6 - RECRISTALIZAÇÃO TERCIÁRIA

A força motriz para a recristalização terciária, vem fundamentalmente da diferença de orientação cristalográfica dos grãos. Stüwe [62] sugere a seguinte relação para a força motriz da recristalização terciária em chapa fina.

$$P_3 = \frac{2\Delta\gamma_s}{W} \quad (4-50)$$

onde:  $W$  é a espessura da chapa.

$\Delta\gamma_s$  é a diferença de energia livre superficial dos dois grãos.

A diferença de energia livre superficial depende também da atmosfera do forno de tratamento. Pela variação da atmosfera pode-se reverter o sinal de  $\Delta\gamma_s$  e assim também o movimento do contorno de grão [62].

Deve-se ressaltar que vários fatores podem atuar sobre os diferentes sistemas, tanto no sentido de aumentar a força motriz como no sentido de diminuí-la. As impurezas, átomos de soluto, precipitados, geralmente retardam o processo de recristalização devido ao efeito de aprisionamento que estes podem exercer nos contornos de grão.

#### IV.7 - INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ÁTOMO DE SOLUTO NA RECRISTALIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Normalmente a presença de soluto retarda a recristalização, a extensão deste retardamento dependerá da quantidade e da natureza do soluto.

A recristalização primária é caracterizada por dois estágios distintos, passando pela nucleação e em seguida o crescimento dos grãos. No que se refere a nucleação os átomos de soluto podem atuar no sentido de estabilizar os arranjos de baixo ângulo das discordâncias dificultando o processo

de coalescimento e crescimento, necessários à formação dos núcleos. Este fenômeno foi observado por Leslie em ligas de ferro [80,81]. As adições do soluto por sua influência na energia de defeito de empilhamento, pode alterar a estrutura de subgrãos, chegando mesmo a suprimir a formação das células, após a deformação. Isto significa que aumentando-se a concentração de soluto, diminui-se a desorientação total entre as paredes das células, o que é uma evidência a mais para o fato de os metais impuros serem mais difíceis de recristalizarem.

Apesar das evidências experimentais, o efeito da presença dos átomos de soluto nos estágios iniciais da recristalização, não foi ainda incorporado a uma teoria geral.

Teoria de Lücke e Detert da dependência do crescimento com a concentração de soluto - Lücke e Detert [82], sugerem que os contornos de grãos são lugares favorecidos energeticamente para localização dos átomos de soluto. Mostraram que a quantidade de soluto,  $C$ , no contorno, comparado com a concentração média do soluto  $C_0$  é dada pela relação:

$$C = C_0 e^{U/KT} \quad (4-51)$$

onde:  $U$  é a energia de interação entre o contorno e o átomo de soluto.

$K$  é a constante de Boltzmann.

$T$  é a temperatura absoluta.

O grau de segregação dos átomos de soluto para o

contorno de grão é dependente de U e de T. Lücke e Detert consideraram que a interação entre o soluto e o contorno é de natureza elástica. Desta forma depende do campo de tensão elástica em torno do átomo de soluto. Portanto quanto maior a diferença de tamanho entre o átomo de soluto e o átomo solvente maior o campo de tensão elástica e portanto maior a energia de interação e maior o retardamento da migração do contorno.

Foi desenvolvida pelos mesmos autores a primeira teoria para a cinética de migração de contorno de grão considerando a presença de átomos de soluto, a qual tem as seguintes características gerais:

A força motriz para o movimento do contorno é dada por:

$$Pd = (\Delta - \Delta_0) \mu b^2 \quad (4-52)$$

onde:  $\mu$  é o módulo de cisalhamento

$b$  é o vetor de Burgers

$\Delta$  e  $\Delta_0$  são os números de discordâncias em grãos deformados e recristalizados respectivamente.

O valor de  $\Delta_0$  é muito menor que  $\Delta$ .

A força de atração do átomo de soluto e o contorno é dado pela relação

$$Pa = f_a n_a C \quad (4-53)$$

onde:  $f_a$  é a força de atração por átomo de soluto.

$n_a$  é o número de átomos por  $\text{cm}^2$  da superfície do

contorno.

Quando o contorno se locomove a uma velocidade constante as forças  $P_d$  e  $P_a$  se igualam dando

$$(\Delta - \Delta_0) \mu b^2 = f a n_a C_0 e^{U/KT} \quad (4-54)$$

A expressão para a velocidade  $V$  do contorno é dada por:

$$V = V_0 \exp \left| \frac{-(Q_d+U)}{KT} \right| \quad (4-55)$$

onde:  $Q_d$  é a energia de ativação para difusão volumétrica.

o termo exponencial representa a energia de ativação para crescimento, ( $U \ll Q_d$ ).

o termo pré exponencial é dado por:

$$V_0 = \frac{\mu r^2 \Delta a^2 D_0}{\sqrt{2KT C_0}} \quad (4-56)$$

onde:  $r$  é o raio do átomo solvente.

$D_0$  é o fator pré exponencial para a equação básica da difusão volumétrica.

A velocidade do contorno dada pela equação (4-55), representa a velocidade para alta concentração de soluto e baixas temperaturas. A teoria depende da velocidade de migração que é determinada pela difusão volumétrica do soluto atrás do contorno e não da difusão do contorno de grão, como seria o caso para metais puros.

Durante a migração do átomo de soluto do contorno para a matriz a energia,  $U$ , varia em uma distância muito curta.

Lücke e Detert concluíram que a força de atração,  $f_a$ , é menor que  $U/2r$ . Portanto, a força de interação máxima,  $f_0$ , seria:

$$F_0 = \frac{U}{2r} \quad (4-57)$$

Desta forma se  $P_d$  for maior que  $f_0 n C$ , a força motriz será maior que a força de retardamento e o contorno poderá se libertar da nuvem de átomos de soluto.

A velocidade máxima dos átomos de soluto é dada por:

$$V_{\max} = \frac{f_0 D_0}{KT} \exp \left( \frac{-Q_d}{KT} \right) \quad (4-58)$$

Portanto contornos de grão que tenham uma velocidade maior que  $V_{\max}$  poderia teoricamente se libertar da barreira formada pelos átomos de soluto.

A partir desta proposição foram efetuados vários refinamentos atribuindo maior relevância aos seguintes fatores:

(a) A natureza da distribuição dos solutos em torno dos contornos em movimento.

(b) A dependência da força de interação entre o contorno e os átomos de soluto na distância de separação do átomo de soluto e do contorno. Variações na distância da separação levaria a variações da força de aprisionamento no contorno em movimento.

(c) A difusão do soluto em um campo de potencial

adjacente ao contorno.

(d) A influência do soluto na migração do contorno em condições de diferentes velocidades e forças motrizes.

Os próximos desenvolvimentos, do entendimento da influência dos átomos de soluto na migração dos contornos do grão, dependem de um maior entendimento da estrutura e das propriedades do próprio contorno [56].

#### IV.8 - RECRISTALIZAÇÃO DAS LIGAS DO SISTEMA Nb-Ti.

As publicações a respeito da recristalização do sistema NbTi, são raríssimas. A este respeito foi consultado através do "DIALOG SEARCH FROM THE METADEX DATA BASE", o qual é elaborado pela ASM e Metal Society (London), onde estão incluídos dados do "Metals Abstracts" (de 1968 até o presente) e do Alloy index desde 1974. As pesquisas efetuadas através destas fontes não forneceram nenhum artigo sobre o assunto. Todavia como o sistema NbTi forma solução sólida à temperaturas próximas às temperaturas de recristalização, espera-se que seu comportamento seja similar ao que foi descrito na seção IV-7, para soluções sólidas.

## CAPÍTULO V - OBJETIVOS DO TRABALHO

Fenômenos como encruamento, precipitação, recuperação, recristalização e crescimento de grão são importantes tanto no processamento mecânico durante a fabricação, quanto nos tratamentos térmicos, termomecânico, utilizados para melhorar as propriedades dos metais e ligas.

O objetivo do presente trabalho é de investigar o comportamento das ligas do sistema NbTi em diferentes condições de encruamento e tratamentos mecanotérmicos. Será dada ênfase a parâmetros tais como: amolecimento durante tratamento térmico, formação de células de discordâncias, fração recristalizada, crescimento de grão e desenvolvimento de texturas.

As ligas de NbTi vêm sendo largamente utilizadas na fabricação de equipamentos e máquinas supercondutoras. As principais características destas ligas que possibilitam sua predominância neste tipo de aplicação são: temperatura de transição conveniente, (acima da temperatura de ebulição do Hélio líquido, 4,2K), alta corrente de transição, ( $\sim 10^5 \text{A/cm}^2$ ), em campos magnéticos ( $\sim 10\text{T}$ ) e alta ductilidade. Esta ductilidade é essencial para a fabricação dos filamentos por conformação plástica. Por outro lado a subestrutura constituída por arranjos ou emaranhamentos de discordâncias, introduzidas por deformação a frio, afeta fortemente a capacidade de transporte de corrente da liga. Tratamentos termomecânicos efetuados em uma sequência apropriada chega a ampliá-la por um fator da ordem de 100 vezes. Este fato ilustra a importância do entendimento das transforma-

ções e dos mecanismos de transformações das ligas quando submetidas a diferentes graus de encruamento e condições de tratamentos térmicos.

Foram escolhidas as ligas NbTi com 44 e 53% de Ti em peso para a realização do trabalho. Estas ligas têm composições que se situam próximo aos limites da faixa de interesse comercial da maioria das ligas utilizadas atualmente.

A preparação das ligas vem acompanhada da exigência de técnicas especiais de fusão, devido ao alto ponto de fusão dos elementos componentes e da alta afinidade química dos mesmos por gases, ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ) e carbono. Foi utilizado para fusão um forno de feixe eletrônico operando em vácuo melhor que  $10^{-4}$  mmHg, utilizando como cadinho uma camisa de cobre refrigerado externamente com água. Outra alternativa para a fusão da liga, seria o forno a arco em vácuo ou atmosfera inerte. As possibilidades de ocorrência de evaporação seletiva dos elementos e segregação, foram contornadas na compactação da mistura mecânica e por precauções no controle do feixe eletrônico durante a fusão.

No que tange ao aspecto tecnológico este trabalho tem como consequência, o estabelecimento da sistemática para obtenção de barras de NbTi com baixo teor de intersticiais, com uma granulometria controlada e diâmetro final compatível com as etapas posteriores de fabricação de cabos multifilamentares supercondutores.

Foram utilizadas para a análise micro-estrutural, várias técnicas complementares, tais como: medidas de dureza,

medidas de fração volumétrica e tamanho de grão, determinações de estrutura e de textura por difração de raios-x e microscopia eletrônica de transmissão.

O presente trabalho representa parte do esforço empreendido no sentido de implantação tecnológica das idéias desenvolvidas durante o trabalho de mestrado, "Produção e caracterização de cabos multifilamentares de NbTi, defendido na FEC UNICAMP em 1978.

## CAPÍTULO VI - MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E DE ANÁLISE

## VI.1 - MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

Foram escolhidas duas composições de liga para a realização do trabalho. As ligas foram denominadas A e B, contendo 53,5% e 44% de titânio em peso respectivamente. Estas composições foram escolhidas devido ao fato de as ligas comerciais terem composições compreendidas nesta faixa.

As ligas A e B, foram preparadas em etapas conforme o fluxograma abaixo.

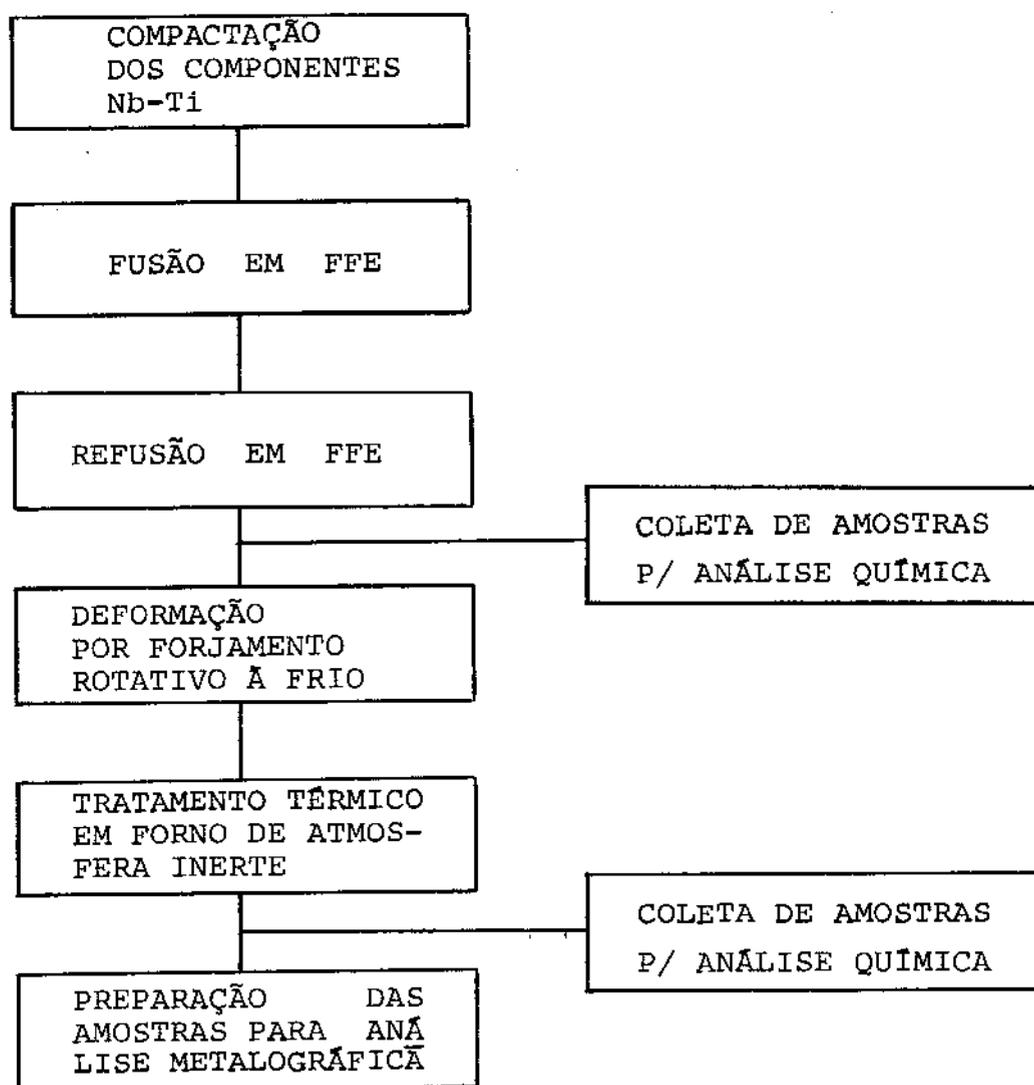


FIGURA 1 - Fluxograma das etapas de preparação e análise química das amostras.

Na sequência serão detalhadas cada uma das etapas mencionadas acima.

#### VI.1.1 - FUSÃO DAS LIGAS

As ligas nas composições escolhidas foram fundidas em forno de feixe eletrônico, (FFE), partindo-se de esponja de Titânio e cavacos de Nióbio. A mistura mecânica, Nb-Ti, foi efetuada por prensagem de camadas intercaladas de cavaco de Nb e esponja de Ti, em uma matriz retangular de aço carbono com 5 cm de largura e 10 cm de altura e 40 cm de comprimento. A compactação final foi feita por prensagem a frio com uma pressão de, 500 kg/cm<sup>2</sup>. Desta forma foi obtida a mistura mecânica compactada com dimensões aproximadas de 5x5x40cm. Nesta fase foi adicionado um excesso de 2% em peso de Ti, com o objetivo de se compensar as perdas por evaporação durante a fusão devido a grande diferença entre o ponto de fusão do Ti e do Nb. A mistura foi então fundida por FFE pela técnica de fusão gota a gota ("Drip melting"). A potência do forno era de 60 KW e a fusão foi efetuada em vácuo melhor que 10<sup>-4</sup>mmHg. O lingotamento foi efetuado em camisa de cobre, refrigerada externamente com água. Os lingotes obtidos tinham diâmetro  $\phi = 5$ cm e 20cm de comprimento. Estes lingotes foram em seguida refundidos para assegurar a homogeneidade da liga. Durante o processo de fusão e solidificação podem ocorrer as seguintes heterogeneidades:

- (a) Partículas de Nb que não foram fundidas.
- (b) Enriquecimento em Ti da superfície e do centro do lingote.

O enriquecimento superficial é explicado pela condensação do Ti evaporado do banho líquido.

O enriquecimento de Ti no centro do lingote pode ser explicado com auxílio do diagrama de fase. Na figura 2 se observa que as composições de alto ponto de fusão, ricas em Nb, solidificam-se nas paredes do cadinho, o que acarreta um gradiente de composição entre o centro e a periferia do lingote |85|

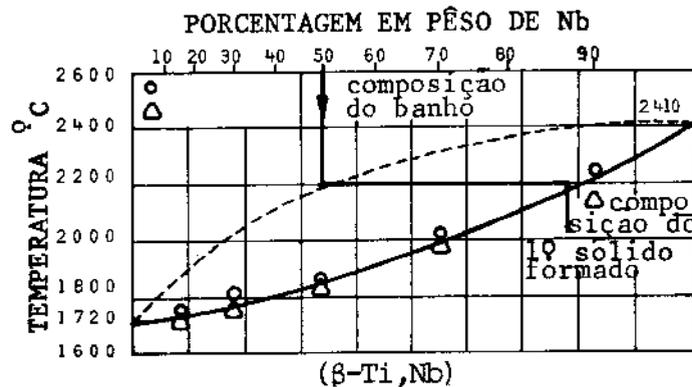


FIGURA 2 - Diagrama de equilíbrio em alta temperatura para NbTi |85|

As áreas ricas em Ti possuem uma elevada dureza devido a ocorrência de precipitados da fase  $\alpha$ , podendo provocar a fragilização da liga. A camada superficial rica em Ti pode ser eliminada por usinagem. O enriquecimento na parte central pode ser atenuado pelo controle do processo de fusão e solidificação da liga.

### VI.1.2 - COLETA DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE QUÍMICA

As amostras para análise química e análise de gases são coletadas à partir do lingote com duas fusões. Estas amostras são retiradas de três posições do lingote, (base, meio e topo), na forma de discos anéis ou cavacos obtidos por usinagem.

### VI.1.3 - CONFORMAÇÃO PLÁSTICA

As ligas A e B brutas de fusão foram deformadas por forjamento rotativo à frio. Inicialmente os lingotes foram usinados do diâmetro  $\phi = 50\text{mm}$  para o diâmetro  $\phi = 38\text{mm}$ . A finalidade da usinagem é remover as irregularidades superficiais e adequar o diâmetro para a entrada da máquina de forjamento disponível. A máquina é constituída por quatro martelos distribuídos em uma coroa cilíndrica, os quais operam simultaneamente sobre um conjunto de quatro matrizes. Estas matrizes atuam sobre o material permitindo uma redução de 25% em área em cada etapa. Em seguida o conjunto de matrizes é trocado por outro. A máquina utilizada tem matrizes que permitem obter barras cilíndricas com diâmetro máximo  $\phi = 28,5\text{mm}$  até o diâmetro mínimo  $\phi = 4,5\text{mm}$ . Foram escolhidos três graus de encruamento para os estudos de recuperação recristalização e crescimento de grão. A partir de então as amostras foram identificadas por um numeral (1,2 ou 3) os quais indicam o grau de encruamento sofrido pela mesma e por uma letra alfabética A ou B que indica a composição da liga. Des

ta forma temos:

O número 1 corresponde a 89,5% de redução em área.

O número 2 corresponde a 75,2% de redução em área.

O número 3 corresponde a 53,5% de redução em área.

A letra A corresponde a 53,5% de Ti em pêsos.

A letra B corresponde a 44% de Ti em pêsos.

Por esta convenção a amostra 1A será uma liga que sofreu 89,5% de redução em área e tem uma composição correspondente a 53,5% de Ti em pêsos.

Este conjunto inicial de amostra permitiu a de terminação da faixa de temperatura e tempo de tratamento, para os quais ocorria a sua recristalização. Em seguida as amostras 2A, 3A, 2B, 3B, foram recristalizadas, (nas condições determinadas) e submetidas a uma nova redução de área gerando um novo conjunto de amostras 4A e 5A, 4B e 5B.

Portanto para cada liga se estudou 5 graus de encruamento diferentes: 50,2% (5A e 5B), 57,6% (4A e 4B), 53,2% (3A e 3B), 75,2% (2A e 2B) e 89,5% (1A e 1B). Deve-se no entan to, destacar que os tamanhos de grão iniciais das ligas A e B, brutas de fusão diferiam sensivelmente de tamanhos de grãos iniciais das amostras 4A, 4B, 5A e 5B.

#### VI.1.4 - TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras nos diferentes estágios de deforma

ção foram tratadas termicamente nas temperaturas de 650, 750, 850 e 950°C por 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. A velocidade média de aquecimento e resfriamento foram 65 e 15°C/min, respectivamente. Para os tratamentos foi utilizado um forno tipo mufla com fluxo estacionário de argônio de 100 cm<sup>3</sup>/min. No esfriamento as amostras eram retiradas do forno e o fluxo de argônio aumentado para 800 cm<sup>3</sup>/min. Devido a grande afinidade do Ti, Nb e suas ligas por N, O, H e C, as amostras durante o tratamento térmico, eram embrulhadas em lâminas de Nb, e protegidas externamente por esponja de Ti. As análises de gases efetuadas não revelaram aumento de intersticiais devido ao tratamento térmico. O dispositivo utilizado para os tratamentos térmicos é mostrado na figura 3.

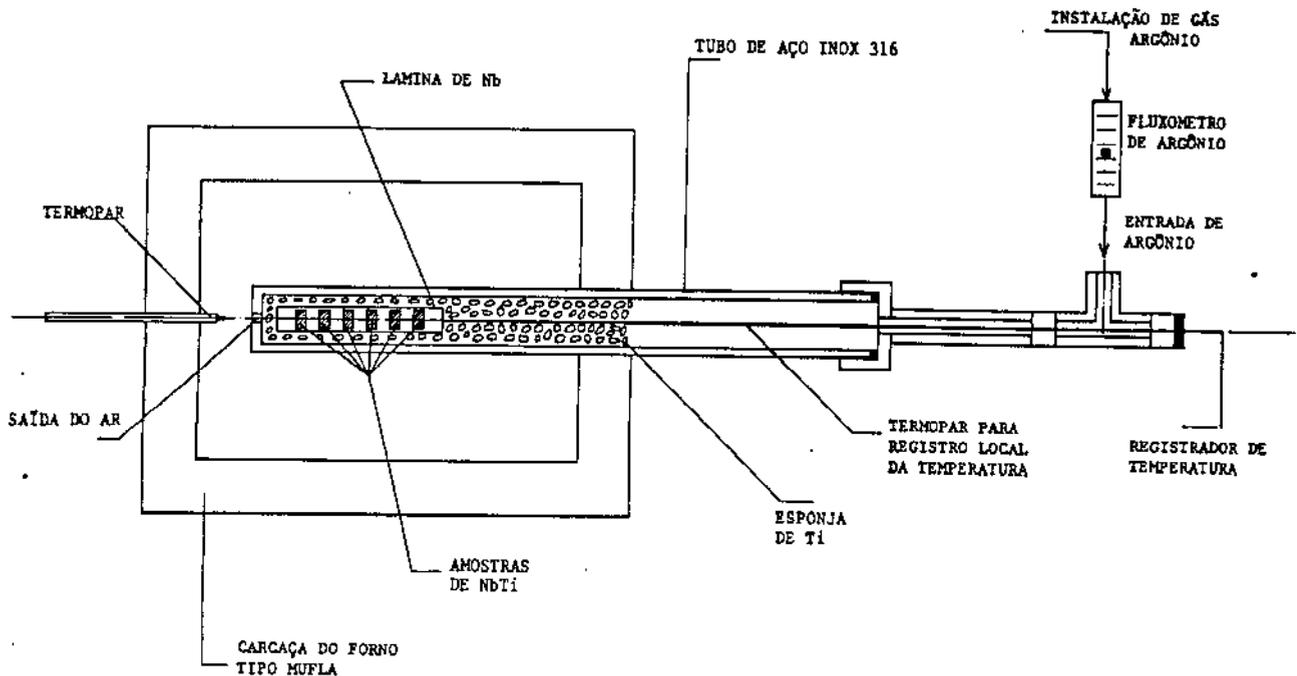


FIGURA 3 - Dispositivo utilizado para tratamento térmico das amostras.

## VI.2 - MÉTODOS DE ANÁLISE

Dentro deste tópico, serão abordados os seguintes métodos de análise: análise química, análise por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-x, microdureza e densidade. A metodologia utilizada será descrita à seguir.

### VI.2.1 - ANÁLISE QUÍMICA

A análise dos componentes puros, (Nb-Ti), bem como da liga NbTi foram efetuados por absorção atômica. Outra alternativa para determinação dos teores de Nb e de Ti no sistema binário, é a medida da densidade da liga pelo método hidrostático, o que será descrito mais adiante. As análises de gases, ( $O_2$ ,  $N_2$ ), foram efetuadas por fusão da amostra com varredura de gas inerte He e detecção cromatográfica. A coleta de amostras para análise foi efetuada conforme indicado no item 6.1.2.

### VI.2.2 - MICROSCOPIA

Para observação da microestrutura foram utilizados dois tipos de microscopia: microscopia ótica e microscopia eletrônica de transmissão. Com auxílio de microscopia ótica foram efetuadas observações qualitativas, semi quantitativas e quantitativas de aspectos microestruturais tais como: estrutura bruta de fusão, grãos, bandas de deformação, formação e crescimento de regiões recristalizadas, fração volumétrica recristalili

zada e tamanho de grão. Utilizando a microscopia eletrônica de transmissão foram observados aspectos da microestrutura que não puderam ser observados por microscopia ótica, tais como: densidade e distribuição de discordâncias, formação de células de deformação e de subgrãos e a eventual ocorrência de fases meta estáveis.

#### VI.2.2.1 - MICROSCOPIA ÓTICA

As amostras foram inicialmente lixadas em lixa úmida de carboneto de silício desde a grana 220 até a grana 600 e em seguida polidos em pasta de diamante de 15 $\mu$ m até 0,5 $\mu$ m. As tabelas I e II mostram as condições de lixamento e polimento.

TABELA I  
CONDIÇÕES DE LIXAMENTO DAS AMOSTRAS

LIXA	RPM	TEMPO seg.	CONDIÇÃO
220	350	60	úmida
320	350	60	úmida
400	350	60	úmida
600	350	120	úmida
1000	350	120	úmida

TABELA II  
 CONDIÇÕES DE POLIMENTO

GRANA ( $\mu\text{m}$ )	PANO *	RPM	TEMPO (seg.)	LUBRIFICANTE
15	DuR	250	180	querosene
07	DuR	250	120	querosene
03	Mol	150	60	querosene
01	Mol	150	60	querosene
0,05	Mol	150	180	querosene

\* Denominação da Struers.

As amostras após o polimento foram atacadas quimicamente por imersão em uma solução contendo 40ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 25 ml  $\text{HNO}_3$ , 15ml de HF. O tempo de ataque variou entre 30 e 60 segundos. As amostras após o ataque químico eram analisadas por microscopia ótica, difração de raios-x e microdureza.

Inicialmente foram observados aspectos microestruturais das amostras sem uma preocupação de quantificar as espécies presentes. As ligas podem ser classificadas conforme seu estado em, brutas de fusão, encruadas ou tratadas termicamente. Nas amostras no estado bruto de fusão procurou-se detectar a presença de precipitados e segregação utilizando-se aumentos de 50 a 1000x. No estado encruado procurou-se observar a presença de bandas de deformação. Nas amostras tratadas termicamente foi acompanhado o desenvolvimento dos novos grãos formados. Por meio de observações deste tipo, foi possível se estabelecer aproximadamente, as condições de tratamento térmi-

co onde a recristalização se inicia ou aquelas nas quais ela termina. Posteriormente foram feitas determinações de tamanho de grão nas amostras totalmente recristalizadas e determinações de fração volumétrica recristalizadas para todo o conjunto de amostras.

As medidas de tamanho de grão foram efetuadas pelo método do círculo, proposto por Hilliard [86]. A descrição deste método pode ser encontrada nas referências [85-91]. O método consiste na superposição de um círculo com diâmetro conveniente e perímetro conhecido sobre a micrografia, ou é diretamente acoplado a ocular do microscópio. Desta forma determina-se o número de intersecções dos contornos de grão com a linha do círculo. O comprimento médio dos interceptos é dado por:

$$\bar{L} = \frac{P}{M\bar{N}} \quad (6-1)$$

onde: P é o perímetro do círculo

M é o aumento do microscópio

$\bar{N}$  é o número de intersecções contadas.

O tamanho do grão pode ser representado pelo comprimento médio dos interceptos, ou pelo tamanho de grão equivalente ASTM, dado por:

$$G = -10,00 + 6,64 \log \left( \frac{P}{\bar{N}M} \right) \quad (6-2)$$

Os valores de G são tabelados para diferentes números de interceptos em [89].

O conceito de tamanho de grão ASTM, está associado a uma amostra imaginária composta de grãos ortotetraedrais de mesmo tamanho e com a mesma área de contornos de grão que a amostra em análise. Portanto é de se esperar algum desvio entre os valores de G e os valores do tamanho de grão da amostra real, principalmente quando esta não tem uma estrutura equiaxial.

As medidas das intersecções dos contornos de grão com o círculo, são efetuadas de forma que a combinação do diâmetro do círculo com o aumento do microscópio, seja possível a contagem de um número de intersecções maior que 6 e menor que 36 por aplicação do círculo. Este cuidado é necessário porque o polígono com o número de lados igual ao número de interceptos, tem um perímetro sempre menor que o perímetro do círculo onde está inscrito. Este tipo de erro que é inerente ao método é de 0,5% quando se consegue um número de contagens acima de 15 interceptos por aplicação do círculo. A escolha da área onde será efetuada a aplicação do círculo deve ser feita de modo aleatório. Nas aplicações seguintes a amostra ou a micrografia é movimentada de modo que a área anteriormente analisada fique totalmente fora da nova região em análise. Em cada aplicação é contado o número de contornos que seccionam a linha do círculo. Quando a linha do círculo tangencia o contorno de grão de modo que não possa ser resolvido, este é registrado na contagem como 1. Quando a linha do círculo passa por um ponto triplo, é registrado na contagem como 1,5. O número de vezes que a figura de teste deve ser aplicado pode ser inferido do erro admitido para as medidas. Para um nível

de certeza de 95%, pode-se utilizar os âbacos 4 e 5, da referência |89| para se determinar o número de testes necessários.

O acesso aos dados das figuras 4 e 5 é feito através do coeficiente de variação CV e do número de testes efetuado. Procede-se da seguinte forma: É efetuado um número de 5 testes, calcula-se a média, a variancia e o desvio padrão, em seguida é calculado o coeficiente de variação. Os cálculos são efetuados pela seguinte formulação:

Cálculo do número médio de contagens

$$\bar{N} = (N_1 + N_2 + \dots + N_i) / i \quad (6-3)$$

Cálculo dos desvios da média

$$\Delta N_i = N_i - \bar{N} \quad (6-4)$$

Cálculo da variancia da contagem

$$V_o = |(\Delta N_1)^2 + (\Delta N_2)^2 + \dots + (\Delta N_i)^2| / (i-1) \quad (6-5)$$

Cálculo do desvio padrão

$$S_o = \sqrt{V_o} \quad (6-6)$$

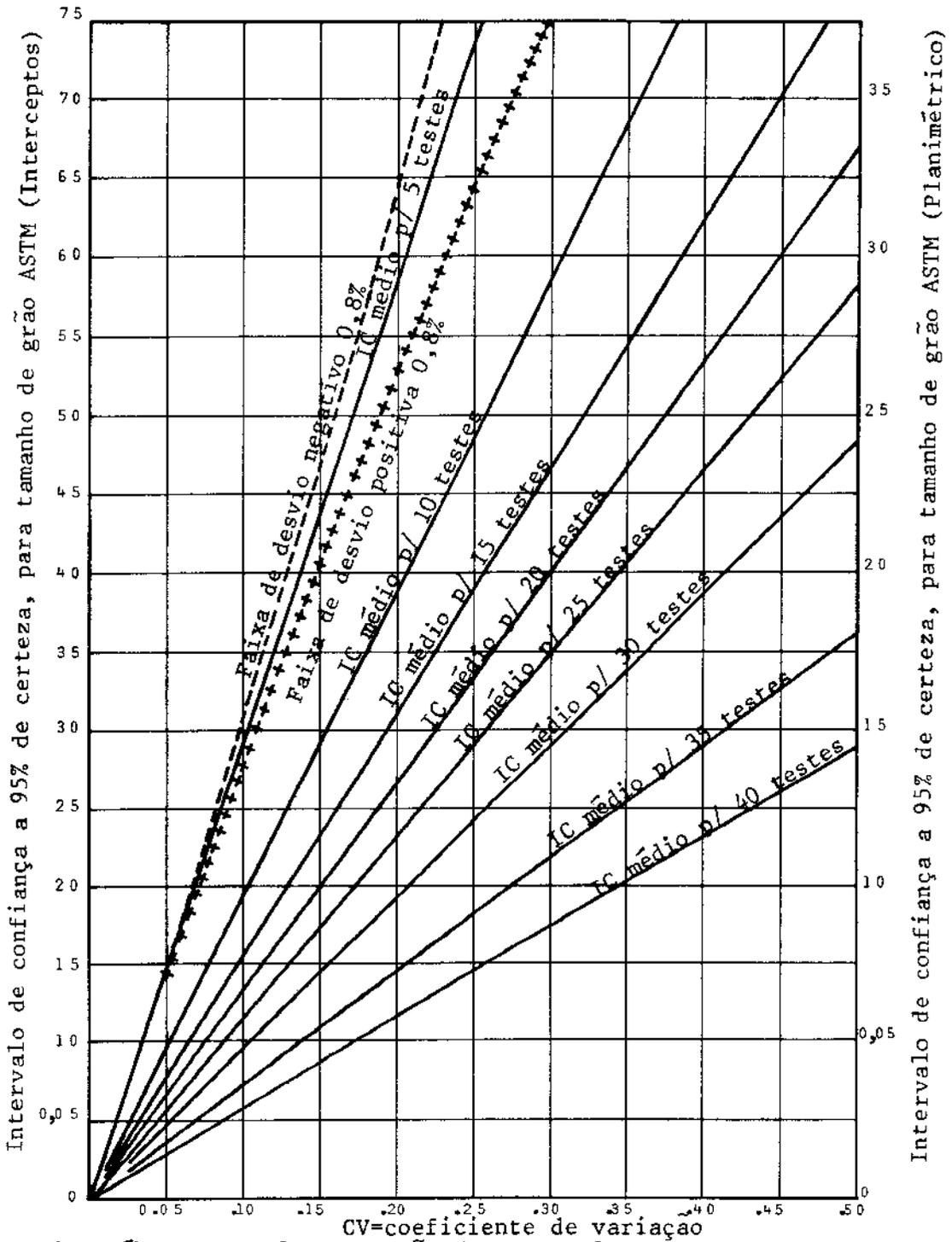


FIGURA 4 - Abaco para determinação do intervalo de confiança no tamanho de grão ASTM estimado [89]

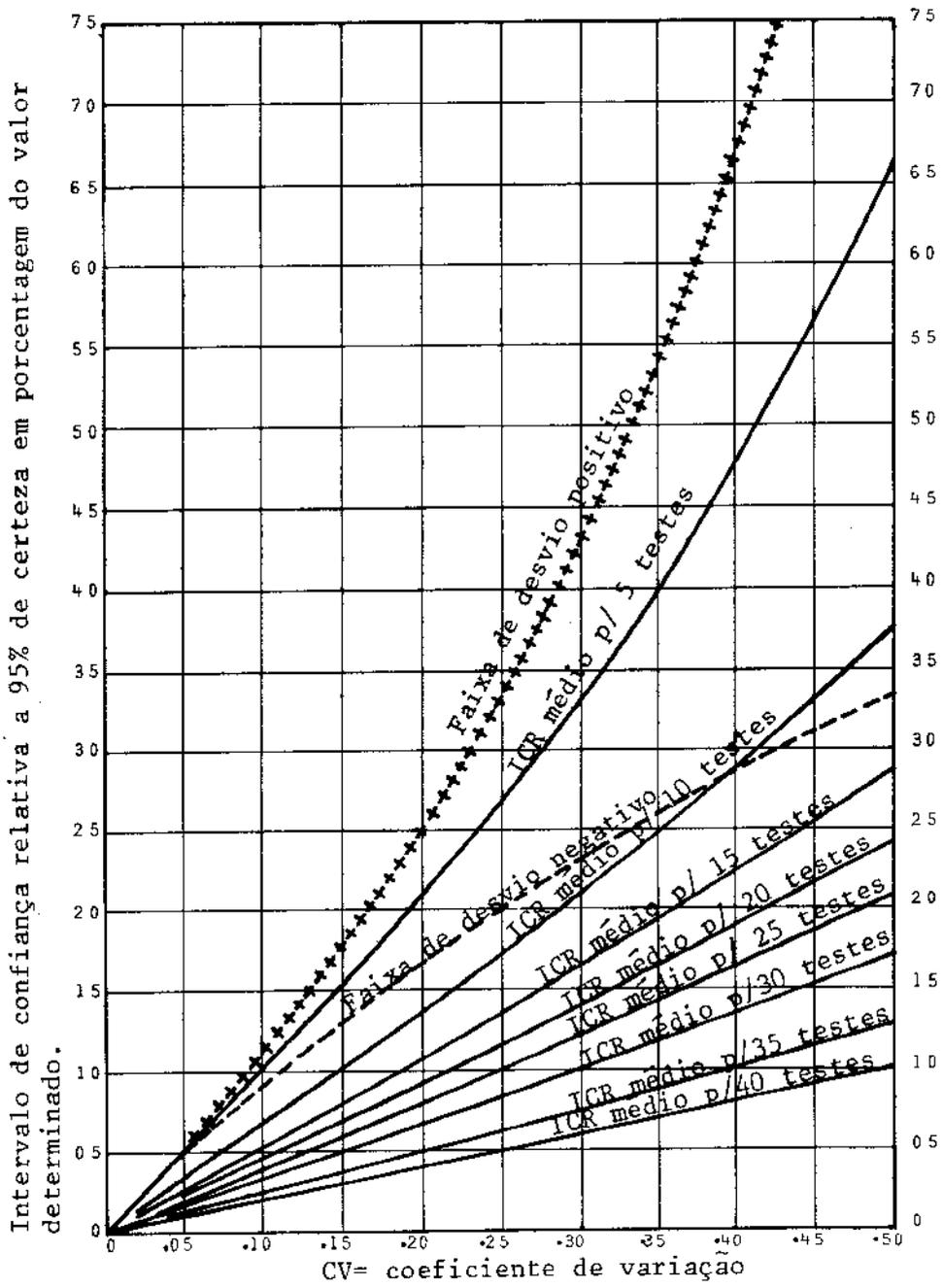


FIGURA 5 - Abaco para determinação do intervalo de confiança relativo na estimativa do comprimento médio dos interceptos [89]

## Cálculo do coeficiente de variação

$$CV = S_0/\bar{N} \quad (6-7)$$

O valor de CV permanece aproximadamente constante quando o número de testes é aumentado. CV é característico da variabilidade do material no campo de observação escolhido e de  $\bar{N}$ . Um valor de CV muito maior que  $\sqrt{\bar{N}}$  indica uma provável não uniformidade da amostra. O intervalo de confiança a ser aplicado no tamanho do grão ASTM e no comprimento médio dos interceptos  $L$ , é determinado diretamente das figuras 4 e 5 |89|, a um nível de 95% de certeza. O valor do intervalo de confiança, IC, encontrado na curva correspondente ao número de testes efetuados e o CV calculado, é acoplado diretamente ao tamanho do grão ASTM equivalente ( $TG_{ASTM} \pm IC$ ). Da mesma maneira o intervalo de confiança relativa ICR encontrado na figura 6, multiplicado pelo comprimento médio dos interceptos, é acoplado ao comprimento médio dos interceptos  $|\bar{L} \pm \bar{L}(ICR)|$ . Se o intervalo de confiança encontrado para o tamanho médio de grão for maior que 0,5 ou 3,33% do tamanho de grão ASTM, serão necessários um maior número de aplicações da figura de teste. A figura 5 pode ser utilizada para selecionar o número de testes complementares necessário para se obter o intervalo de confiança requerido. Neste caso o valor de CV é considerado como sendo constante. Realizado o número de testes adicionais, todos os parâmetros são recalculados incluindo os dados dos testes iniciais.

Quando for desejada uma maior precisão nas medidas, ou no caso de utilização de equipamentos automatizados, o

intervalo de confiança pode ser calculado diretamente pela seguinte formulação:

Cálculo do erro padrão

$$E_p = S_0 / \sqrt{i-1} \quad (6-8)$$

Para um nível de 95% de certeza o intervalo de confiança é dado por:

$$IC \text{ de } \bar{L} = 2 E_p \quad (6-9)$$

Os valores limites de  $\bar{L}$  serão dados por,  $\bar{L} \pm IC$ .

O método utilizado para a medida da fração volumétrica foi o método da contagem de pontos, o qual é detalhado nas referências, [87,88,90,91,92]. A prática consiste na aplicação de um reticulado de pontos sobre a micrografia ou na ocular do microscópio, onde se procede a contagem dos pontos que incidem sobre regiões recristalizadas ou regiões deformadas. A relação entre os pontos incidentes na região de interesse e o número total de pontos do reticulado fornece diretamente a fração volumétrica recristalizada ou deformada conforme seja a fase minoritária escolhida para a contagem.

A escolha do reticulado e do aumento do microscópio, é efetuada de forma que aproximadamente apenas um ponto esteja localizado em cada colônia de interesse. Este procedimento é conhecido como condição de Hilliard [91,92]. As medidas de fração volumétrica recristalizada permitem a determinação dos parâmetros  $m$  e  $A$  da expressão de cinética de re

cristalização. Estes parâmetros A e m estão relacionados com as velocidades de nucleação e crescimento, respectivamente. Tomando-se a expressão de Avrami

$$1 - x = \exp(-At^m) \quad (6-10)$$

e logaritmando duplamente temos:

$$\text{Ln Ln}\left(\frac{1}{1-x}\right) = \text{LnA} + m \text{Ln } t \quad (6-11)$$

Observa-se que o gráfico de  $\text{LnLn}\left(\frac{1}{1-x}\right)$  contra  $\text{Ln } t$  será uma reta com declividade igual a m e um intercepto igual a  $\text{LnA}$  em  $t=1$ , no eixo das ordenadas. Portanto no estudo de recristalização o desvio padrão, S, não é o aspecto mais importante, o que importa é o espalhamento que o erro produz no gráfico  $\text{LnLn}\left(\frac{1}{1-x}\right)$  contra  $\text{Ln } t$  e em particular importa qual a estratégia que deve ser adotada afim de se obter um espalhamento aproximadamente constante. O espalhamento constante é desejável para a otimização da análise como um todo. Por outro lado ela permitirá que os dados sejam ajustados pelo método dos mínimos quadrados, o qual levará a estabelecimento do intervalo de confiança para os parâmetros A e m das equações (6-10) e (6-11). Portanto deve-se estabelecer, primeiramente, como o desvio padrão  $\delta(x)$  se propaga em  $\text{LnLn}\left(\frac{1}{1-x}\right)$ .

A variancia para uma função não linear é definida por [92] como sendo:

$$\delta^2(x) \approx \sum \left(\frac{\partial Y}{\partial Y_i}\right)^2 \Big|_{Y_i = \bar{Y}_i} \delta^2(Y_i) \quad (6-12)$$

A aproximação será satisfatória contanto que  $|\delta(Y_i)/\bar{Y}_i| \ll 1$

Aplicando-se a definição (6-12) na equação (6-11) temos:

$$\delta \{ \text{LnLn} | 1/(1-x) | \} \approx - | (1-x) \text{Ln}(1-x) |^{-1} \delta(x) \quad (6-13)$$

onde:  $\delta(x)$  é o desvio padrão originário do erro de amostragem o qual é dado por:

$$\delta^2(x) = x(1-x)/N \quad (6-14)$$

A expressão (6-14) foi demonstrada teoricamente por Hilliard [93] para os limites  $x \rightarrow 0$  e  $x \rightarrow 1$ . Para frações volumétricas intermediárias ela foi verificada por [94,95]. Substituindo-se o valor de  $\delta(x)$  em (6-13), temos:

$$\delta \{ \text{LnLn} | \frac{1}{(1-x)} | \} \approx \left| \frac{x}{(1-x)} \right|^{1/2} | \text{Ln}(1-x) |^{-1} / N^{1/2} \quad (6-15)$$

ou em termos do número total de pontos a serem aplicados para se obter um determinado desvio padrão tem-se:

$$N \approx \left| \frac{x}{(1-x)} \right| | \text{Ln}(1-x) |^{-2} / \delta^2 \left\{ \text{LnLn} | \frac{1}{(1-x)} | \right\} \quad (6-16)$$

Observa-se que o número total de pontos a serem aplicados sobre a microestrutura é inversamente proporcional a variância que pode ser tolerada. O número de pontos é fortemente dependente de  $x$ . Para uma dada variância o número de pontos a serem aplicados tende para infinito quando  $x \rightarrow 0$  ou  $x \rightarrow 1$ . Entretanto se ao invés do número total de pontos considerarmos o número de pontos que incidem na região de interesse, ( $NR = xN$ ), o número de pontos a serem contados será aproximadamente constante para uma variância unitária, no intervalo de frações recristalizada  $0 \leq x \leq 0,7$  e a expressão (6-16) fica reduzida a forma:

$$NR = xN \approx 6^{-2} \{ \text{LnLn} | 1/(1-x) | \} \quad (6-17)$$

Portanto para a obtenção de um espalhamento uniforme dos dados, para amostras com frações recristalizadas menores que 0,7, o número total de pontos aplicados na amostra deve ser tal que o número NR incidindo nas regiões de interesse seja aproximadamente o mesmo para todas as amostras do conjunto [94].

O procedimento para a obtenção de um espalhamento uniforme segue os seguintes passos:

(a) Para um conjunto de amostras é efetuado um teste preliminar, pela aplicação de reticulados convenientes, em cada uma das amostras.

(b) Em seguida calculam-se as frações volumétricas recristalizadas  $XR = PR/PT$ , onde PR são os pontos contados que incidem na região de interesse e PT é o total de pontos aplicados. Fixa-se o espalhamento permitido nos dados, por exemplo, 1%, considera-se uma variância unitária e calcula-se o número de pontos a serem contados para se obter um espalhamento uniforme. Consideremos o seguinte exemplo numérico [91]. Para um conjunto de amostras com fração volumétrica na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$  correspondendo a faixa de -9,219-1,50 em  $\text{LnLn} | 1/(1-x) |$ , admitindo-se como satisfatório um espalhamento de 1% no gráfico  $\text{LnLn} | 1/(1-x) |$  contra  $\text{Ln}t$ . Isto implicará que  $6 \{ \text{LnLn} | 1/(1-x) | \} \approx 0,08$ . Substituindo-se este valor na equação (6-17) obtemos  $\bar{NR} \approx xN \approx 160$ . Assim para se obter um espalhamento relativo de 1% no gráfico será necessário se contar 160 pontos em cada amostra do conjunto.

(c) Efetuam-se as medidas adicionais caso necessário e procede-se o cálculo de todos os parâmetros envolvidos.

### VI.2.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A preparação das amostras bem como as tomadas microfotográficas foram efetuadas por um método desenvolvido por W.A.Monteiro. Os trabalhos com microscopia eletrônica de transmissão foram realizados no microscópio eletrônico do IPEN-CNEN/SP. As linhas gerais do método são discutidas a seguir.

O corte das amostras é efetuado por eletroerosão, resultando em lâminas com espessura de aproximadamente 250  $\mu\text{m}$ . Destas lâminas são estampados discos com um diâmetro de  $\phi = 3\text{mm}$ . Os discos são lixados em lixa úmida de grana 600 resultando em uma espessura de aproximadamente 180  $\mu\text{m}$ . Em seguida são efetuados polimentos por jato eletrolítico duplo até o surgimento de uma região perfurada. O eletrólito utilizado tinha a seguinte composição , 250 $\text{cm}^3$  de álcool metílico, 150 $\text{cm}^3$  de etileno glicol, 24 $\text{cm}^3$  de ácido perclórico, 8 $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$ . A diferença de potencial utilizada foi de 23volts e a densidade de corrente foi de 0,7A/ $\text{cm}^2$ . Próximo a região perfurada, há regiões com espessura de 3000 a 4000Å, as quais são transparentes ao feixe eletrônico acelerados por diferenças de potencial de 150 e 200 Kv.

#### VI.2.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Todas as amostras obtidas nas diferentes etapas do trabalho foram submetidas a difração de raios-x. A finalidade de desta análise foi detectar o eventual aparecimento de fases durante as diferentes etapas do tratamento térmico. As amostras utilizadas para a difração foram as mesmas amostras preparadas para microscopia ótica.

Para a determinação de estrutura foi utilizado um difratometro com a radiação cobre  $K\alpha$  de comprimento de onda  $\lambda = 1,541838\text{\AA}$ . A corrente de aquecimento do filamento foi de 20mA e a voltagem de aceleração foi de 40Kv. Para os sistemas cúbicos o parâmetro de rede é dado por:

$$a = d(h^2 + k^2 + \ell^2)^{1/2} \quad (6-18)$$

onde:  $d$  é a distância interplanar  $h, k, \ell$ , são os índices de Miller dos planos de reflexão.

A distância interplanar,  $d$ , é obtida da lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (6-19)$$

onde:  $n$  é a ordem de reflexão  
 $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação  
 $\theta$  é o ângulo de reflexão

Para a análise de textura utilizou-se um difratometro de textura do IPEN-CNEN/SP e um método implantado por Nelson B. de Lima [96]. As amostras foram cortadas em serra de diamante de baixa velocidade e atacadas em uma solução de, (50%HF + 50%HNO<sub>3</sub>),

visando a remoção da camada deformada. A determinação da textura foi efetuada nas amostras encruadas e tratadas termicamente. Em seguida foram levantadas as figuras de polo utilizando um goniometro automático de dois eixos adaptados ao goniometro de varredura do próprio aparelho de difração. Foram obtidas figuras de polo das secções transversais e longitudinais da barra.

#### VI.2.5 - MEDIDAS DE MICRODUREZA

Foram realizadas medidas de dureza Vickers em todas amostras, no lingote inicial utilizou-se uma carga de 5 kgf, em amostras menores utilizou-se uma carga de 1 kgf. Os resultados representam a média dos resultados de 10 impressões.

Foram utilizadas para as medidas as mesmas amostras preparadas para a análise metalográfica.

#### VI.2.6 - DENSIDADE

A densidade da liga foi determinada pelo processo hidrostático. O processo consiste na pesagem da amostra ao ar e imersa em água destilada. A fórmula utilizada para o cálculo da densidade da liga foi:

$$\rho_L = \rho_A \left( \frac{P}{P - P_i} \right) \quad (6-20)$$

onde: P é peso ao ar  
 P<sub>i</sub> é o peso imerso em água destilada  
 ρ<sub>L</sub> é a densidade da liga

$\rho_A$  densidade da água.

As medidas de densidade da liga objetivaram as determinações de suas composições químicas. O método é válido somente para soluções sólidas ideais onde não há variação de volume da mistura. Nestas condições o volume da liga é igual a soma dos volumes dos componentes puros. A fórmula utilizada para o cálculo da porcentagem em peso de titânio, (%Ti), foi:

$$\%Ti = \frac{\rho_{Ti}(\rho_{Nb} - \rho_{NbTi})}{\rho_{NbTi}(\rho_{Nb} - \rho_{Ti})} \cdot 100 \quad (6-21)$$

onde:  $\rho_{Ti}$  é a densidade do titânio (4,54 g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_{Nb}$  é a densidade do Nióbio (8,57 g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_{NbTi}$  é a densidade da liga.

## CAPÍTULO VII - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sequência do trabalho experimental, está sintetizada no fluxograma abaixo e pode ser dividida em duas etapas principais: preparação e análise das amostras.

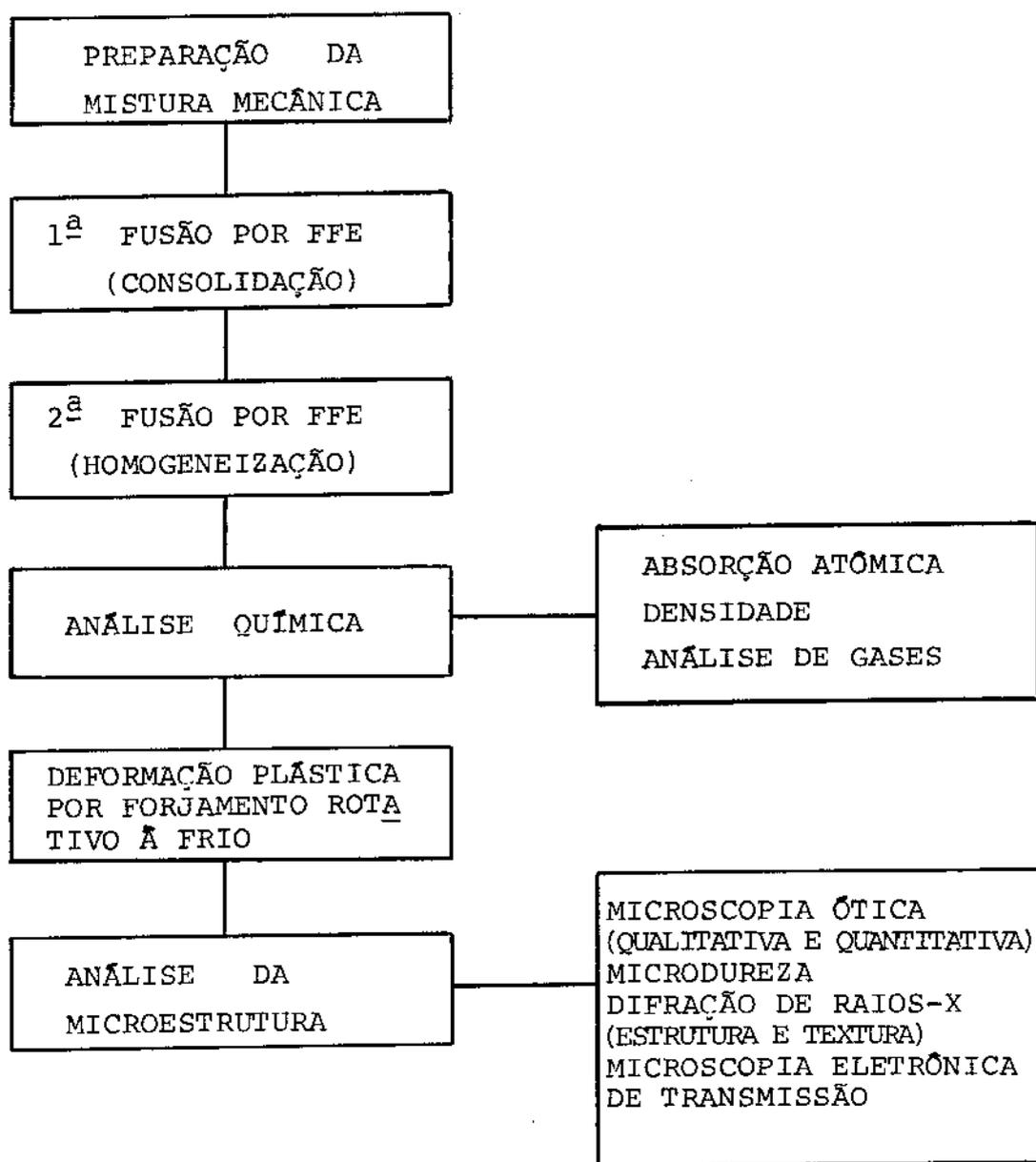


FIGURA 1 - Fluxograma das etapas do trabalho experimental.

## VII.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os resultados da preparação das amostras podem ser subdivididos em três etapas: fusão, conformação plástica e tratamento térmico.

## VII.1.1 - FUSÃO DAS LIGAS

As ligas no estado bruto de fusão apresentam uma distribuição granulométrica, com grãos visíveis ao olho nú. A região periférica é constituída por grãos colunares finos e pronunciadamente alongados na direção longitudinal do lingote. A região central é constituída por grãos mais grossos ligeiramente alongados na direção longitudinal. O tamanho médio dos grãos, medidos na secção transversal, está em torno de 3,5mm. As observações metalográficas com microscópio ótico utilizando aumentos de até 1000 vezes não revelaram a presença de inclusões não metálicas ou de precipitados da fase  $\alpha$ . As tabelas I e II mostram os resultados da análise química dos componentes puros e das ligas obtidas, respectivamente.

TABELA I

RESULTADOS DA ANÁLISE QUÍMICA, DENSIDADE E MICRODUREZA DOS COMPONENTES PUROS DAS LIGAS.

% PÊSO		ELEMENTOS ANALISADOS (PPM)								DENSIDADE DE g/cm <sup>3</sup>	DUREZA HV5
Nb	Ti	Ta	AL	Mg	Fe	Mn	Cc	Cu	C		
99,8	0,01	1000	<10	-	50	<10	<10	<10	80	8,57	70 <sup>+2</sup>
-	99,8	-	100	30	100	<10	<10	10	140	4,54	180 <sup>+6</sup>

TABELA II

RESULTADOS DA ANÁLISE QUÍMICA, DENSIDADE TEÓRICA E MICRO DUREZA DOS LINGOTES DAS LIGAS APÓS A 2<sup>a</sup> FUSÃO POR FFE.

LIGA	% PESO		GASES (PPM)			(PPM)	g/cm <sup>3</sup> DENSIDADE	Hv5 DUREZA
	Nb	Ti	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C		
A	46,5 <sup>+2</sup>	53,5 <sup>+2</sup>	891	103	-	100	6,14 <sup>±</sup> 0,08	148 <sup>+2</sup>
B	56 <sup>±</sup> 2	44 <sup>±</sup> 2	734	128	-	100	5,78 <sup>±</sup> 0,07	146 <sup>+2</sup>

Os resultados da análise química das ligas NbTi, apresentam variações de composição conforme a amostra analisada seja retirada do topo, meio ou da base do lingote, da mesma forma há variações de composição conforme as amostras sejam retiradas da superfície ou do centro do lingote. Todavia estas variações estão compreendidas na faixa de <sup>±</sup> 2% em peso. Nas análises de gases não foi possível se calcular a dispersão das medidas. É de se esperar que estes resultados venham acometidos de um erro de no máximo <sup>±</sup> 5%.

A determinação da composição da liga pelo método da densidade, apresenta um desvio de 0,2% em relação a análise química por absorção atômica, quando aplicado em ligas comerciais com certificado de análise fornecido por fabricantes tradicionais do exterior.

#### VII.1.2 - CONFORMAÇÃO PLÁSTICA

As tabelas III e IV mostram os graus de encrua

mento que cada conjunto de amostras sofreu.

TABELA III

RESULTADOS DA DEFORMAÇÃO E MICRO DUREZA DAS AMOSTRAS DEFORMADAS SEM TRATAMENTO TÉRMICO INTERMEDIÁRIO.

LIGA	∅ DIÂMETRO INICIAL (mm)	% PÊSO Ti ± 2%	RA** %	AMOSTRA	∅ DIÂMETRO FINAL (mm)	MICRO DUREZA Hv 5	TG* INICIAL (mm)
A	38	53,5	89,5	1A	12,3	178 ± 20	3,5
			75,2	2A	18,9	193 ± 9	
			50,2	3A	26,8	183 ± 19	
B	38	44	89,5	1B	12,3	171 ± 7	3,5
			75,2	2B	18,9	182 ± 15	
			50,2	3B	26,8	179 ± 19	

\* TG = tamanho de grão inicial

\*\* RA = porcentagem de redução de área

TABELA IV

RESULTADOS FINAIS DA DEFORMAÇÃO E MICRO DUREZA DAS AMOSTRAS COM TRATAMENTO TÉRMICO INTERMEDIÁRIO.

AMOSTRA	DIÂMETRO INICIAL (mm)	% Ti EM PESO ± 2%	TRATAMENTO TÉRMICO (T) °C	RA %	DIÂMETRO FINAL (mm)	AMOSTRA FINAL	MICRO DUREZA Hv 5	TAMANHO DE GRÃO INICIAL (µm)
2A	18,9	53,5	750 90'	57,6	12,3	4A	179 ± 5	33
3A	26,8	53,5	750 90'	50,2	18,9	5A	145 ± 7	37
2B	18,9	44	850 90'	57,6	12,3	4B	167 ± 3	69
3B	26,8	44	850 90'	50,2	18,9	5B	151 ± 6	83

Considerando os resultados das medidas de microdureza apresentados nas tabelas II, III e IV, observa-se que os valores da dispersão das medidas variam conforme o estado das amostras seja, bruto de fusão, encruado ou encruado com tratamento térmico intermediário. As amostras simplesmente encruadas à partir da estrutura bruta de fusão, (tabela III), apresentam os maiores valores de dispersão. Nas tabelas III e IV, observa-se que há uma grande diferença de tamanho de grão, bem como da morfologia destes, no início do processamento mecânico. O conjunto de amostras da tabela III parte de uma granulometria alinhada com a direção longitudinal do lingote, com um tamanho de grão inicial da ordem de 3,5mm, enquanto que o conjunto de amostras da tabela IV parte de uma granulometria uniforme com tamanho de grão compreendido na faixa de 33 a 83  $\mu\text{m}$ . Esta diferença na distribuição da granulometria e tamanho de grão explicaria a alta dispersão encontrada no conjunto de amostras da tabela III, tendo em vista o comportamento mecânico diferenciado de grão para grão e as dimensões das impressões de microdureza, ( $\sim 0,3\text{mm}$ ). A granulometria fina do conjunto de amostras da tabela IV, garantiria um comportamento mecânico mais uniforme resultando em uma menor dispersão dos resultados das medidas de microdureza.

Por outro lado, pelo tratamento térmico intermediário efetuado nas amostras da tabela IV é de se esperar a ocorrência de difusão o que atua no sentido de uma melhor homogeneização das ligas. Todavia tendo em vista a faixa de temperaturas e o tempo de tratamento utilizados, é provável que não ocorra variações significativas do comportamento mecânico das amostras devido a homogeneização.

## VII.1.3 - TRATAMENTOS TÉRMICOS

O sistema Nb-Ti tem uma grande afinidade por  $O_2$  e  $N_2$ . Devido a este fato, durante o tratamento térmico, devem ser tomadas precauções quanto a possibilidade de contaminação por estes elementos. Os resultados da análise de gases, após o tratamento térmico são colocados na tabela V. As amostras 1A e 1B tratadas a  $950^\circ C$  por 120 minutos foram tomadas como referência para análise.

TABELA V

RESULTADOS DE ANÁLISE DE GASES APÓS DEFORMAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO A  $950^\circ C$  POR 120 MINUTOS.

LIGA	Nb/Ti % PÊSO	GASES (PPM)			
		$O_2$	$N_2$	$H_2$	C (PPM)
A	46,5/53,5	658	84	-	100
B	56 / 44	689	111	-	100

Comparando-se os resultados das análises de gases das tabelas II e VI, verifica-se uma considerável diminuição nos teores de  $O_2$  e  $N_2$ . Esta diminuição no teor dos intersticiais é a provável responsável pela diminuição na dureza dos materiais pré tratados em comparação com os materiais deformados a partir da estrutura bruta da fusão, para o mesmo grau de encruamento.

## VII.2 - ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Neste tópicos foram efetuadas observações qualitativas, semi quantitativas e quantitativas das características microestruturais das amostras, utilizando-se técnicas de microscopia ótica, microdureza, difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. A microscopia ótica, por utilizar baixos aumentos, permite a observação de grandes áreas, o que é particularmente importante para o acompanhamento de uma reação tão heterogênea como a recristalização. As medidas de microdureza permitem acompanhar de uma maneira rápida a evolução das propriedades mecânicas com os recozimentos. A difração de raios-X permite se detectar a eventual ocorrência de segunda fase e também permite acompanhar a evolução da textura. Com a microscopia eletrônica de transmissão, que por utilizar altos aumentos, permite a observação de detalhes da microestrutura, tais como o arranjo das discordâncias, os quais dificilmente são acompanhados por outras técnicas.

### VII.2.1 - MICROSCOPIA ÓTICA

Observações qualitativa e semi quantitativas - Nas amostras encruadas os contornos de grão originais do lingote ainda são visíveis. O interior destes grãos é constituído por um grande número de bandas de deformação. Nas ligas tratadas termicamente, os novos grãos começam a surgir após 15 a 30 minutos de tratamento, dependendo da composição e o grau de encruamento da amostra. Estes novos grãos parecem ser nucleados

principalmente nos contornos dos grãos primitivos ou nas intersecções das bandas de deformação. Pela alternância das amostras e dos aumentos do microscópio é possível se estabelecer aproximadamente as condições onde a recristalização se inicia ou termina. As tabelas VI e VII foram obtidas a partir de observações deste tipo.

TABELA VI

DETERMINAÇÃO POR OBSERVAÇÕES SEMIQUALITATIVAS DO TEMPO E DA TEMPERATURA DE RECRISTALIZAÇÃO PARA LIGAS DEFORMADAS SEM TRATAMENTO TÉRMICO INTERMEDIÁRIO.

AMOSTRAS (CONDIÇÃO)						TEMPERATURAS	TEMPO (MIN.)
1A	2A	3A	1B	2B	3B		
++	++	+	++	+	+	650°C	15'
+	++	++	+	+	+		30
++	++	++	++	+	+		45
++	++	++	+	++	++		60
( $\langle$ ) +++	( $\langle$ ) +++	++	++	+	+		90
( $\rangle$ ) +++	( $\rangle$ ) +++	( $\langle$ ) +++	++	++	++		120
( $\rangle$ ) +++	++	++	++	+	+	750°C	15
( $\rangle$ ) +++	( $\langle$ ) +++	++	( $\langle$ ) +++	++	++		30
( $\rangle$ ) +++	( $\rangle$ ) +++	( $\rangle$ ) +++	( $\langle$ ) +++	( $\langle$ ) +++	++		45
*	*	*	( $\rangle$ ) +++	( $\langle$ ) +++	++		60
*	*	*	( $\rangle$ ) +++	( $\langle$ ) +++	++		90
*	*	*	*	( $\langle$ ) +++	++		120
*	*	*	( $\rangle$ ) +++	( $\rangle$ ) +++	++	850°C	15
*	*	( $\rangle$ ) +++	*	( $\rangle$ ) +++	++		30
*	*	*	*	*	( $\langle$ ) +++		45
*	*	*	**	*	( $\rangle$ ) +++		60
**	**	**	**	*	*		90
**	**	**	**	**	**		120
*	*	**	**	**	**	950°C	15
*	**	**	**	**	**		30
**	**	**	**	**	**		45
**	**	**	**	**	**		60
**	**	**	**	**	**		90
**	**	**	**	**	**		120

- + Estrutura deformada
- ++ Início da recristalização
- +++ Parcialmente recristalizada
- \* Totalmente recristalizada
- \*\* Recristalização secundária

TABELA VII

DETERMINAÇÃO POR OBSERVAÇÕES SEMIQUALITATIVAS DO TEMPO E TEMPERATURA DE RECRISTALIZAÇÃO PARA LIGAS DEFORMADAS COM TRATAMENTO TÉRMICO INTERMEDIÁRIO.

AMOSTRA				TEMPERATURAS °C	TEMPO (MIN)
4A	5A	4B	5B		
*	++	++	++	750°C	15'
*	( <del>+++</del> )	++	++		30
*	( <del>+++</del> )	( <del>+++</del> )	++		45
*	( <del>+++</del> )	++	++		60
*	( <del>+++</del> )	( <del>+++</del> )	++		90
*	*	*	( <del>+++</del> )		120
*	* "	( <del>+++</del> )	( <del>+++</del> )	850°C	15
*	* "	*	( <del>+++</del> )		30
*	* "	*	( <del>+++</del> )		45
*	**	*	*		60
**	**	*	**		90
**	**	**			120

- + Estrutura deformada
- ++ Início da recristalização
- +++ Parcialmente recristalizada
- \* Totalmente recristalizada
- \*\* Recristalização secundária
- " Algumas regiões deformadas

As características microestruturais, observadas nas diferentes etapas do tratamento térmico, são mostradas nas figuras de 2 a 8.



FIGURA 2 - Amostra 2B', microestrutura típica da amostra encruada aumento de 50 vezes.

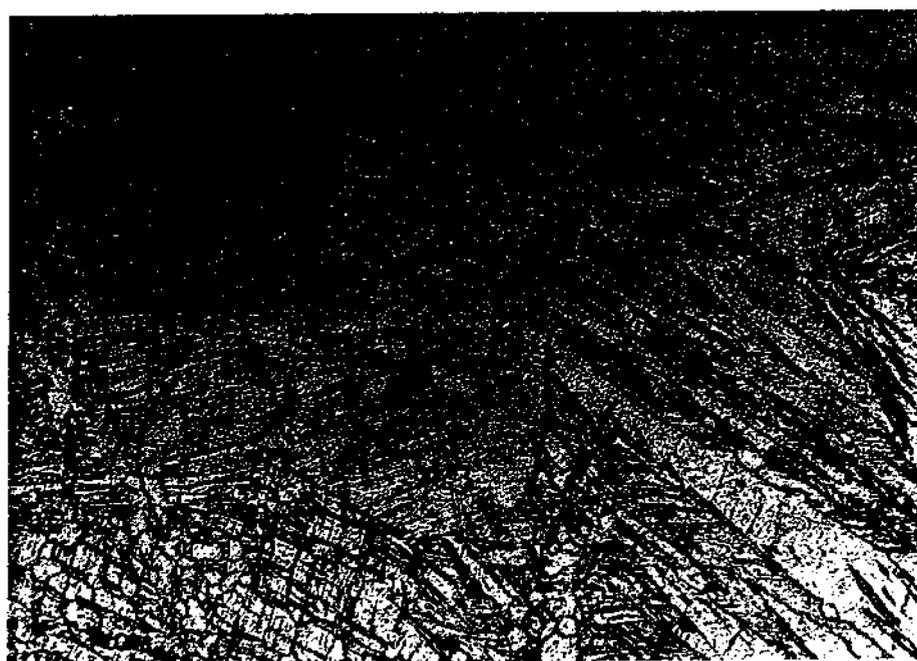


FIGURA 3 - Amostras mostrando início de recristalização  
(a)- Amostra 3A tratada a 650°C por 120 minutos, aumento de 100 vezes.

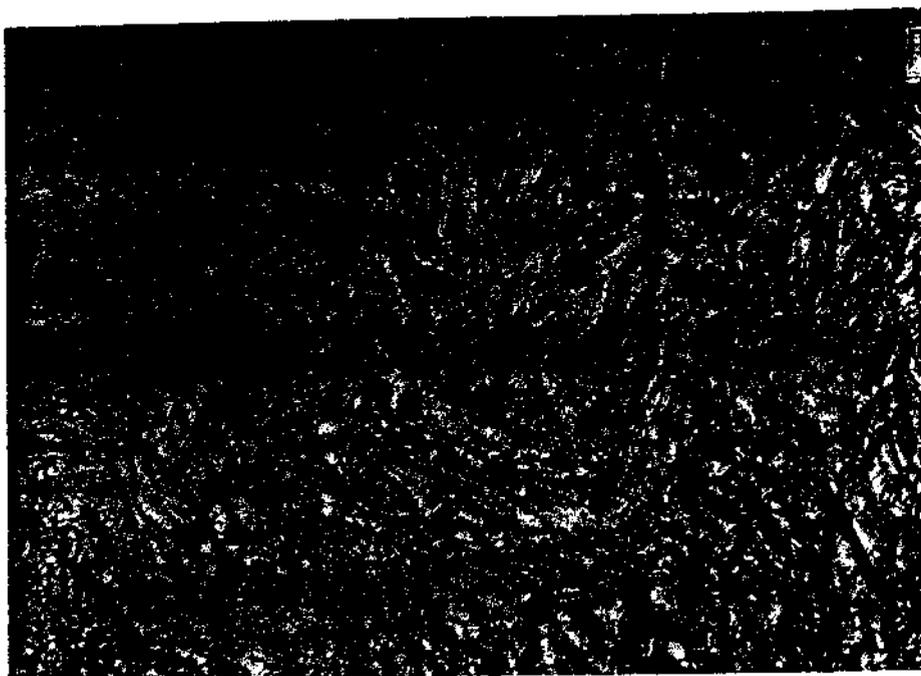


FIGURA 3 - Amostras mostrando início de recristalização  
(b) - Amostra 1A tratada a 650°C por 90 minutos, aumento de 100 vezes.

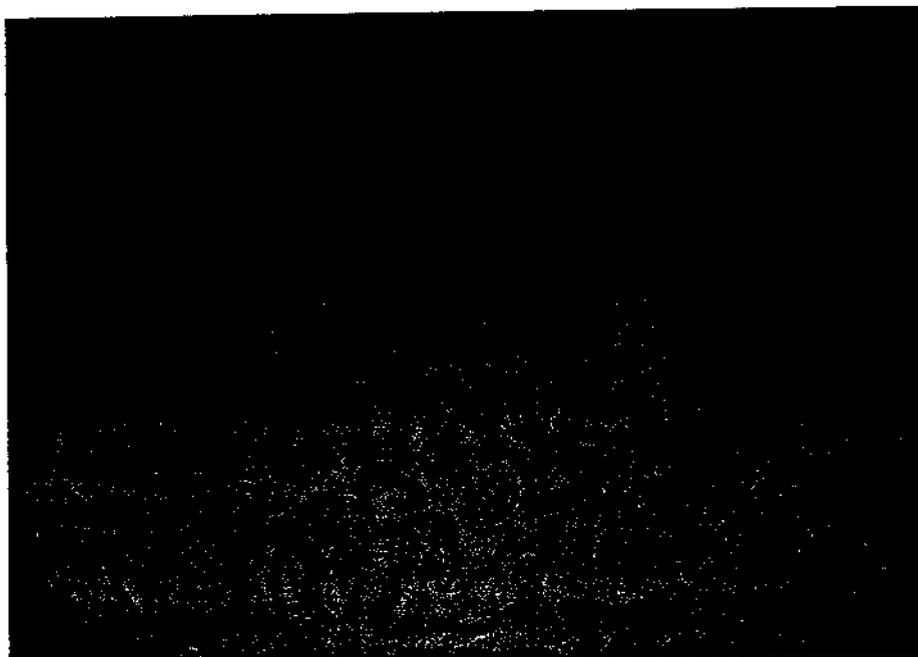


FIGURA 4 - Microestrutura típica da amostra recristalizada  
(a) - Amostra 1A tratada a 750°C por 90 minutos, aumento de 100 vezes.

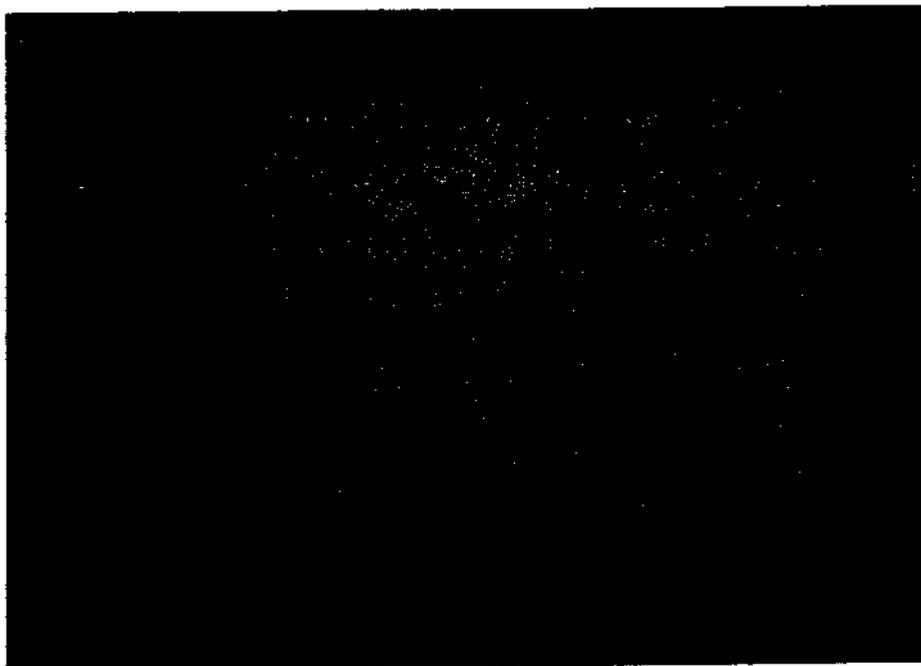


FIGURA 4 - Microestrutura típica da amostra recristalizada  
(b) - Amostra 4A tratada a 750°C por 45 minutos, aumento de 100 vezes.

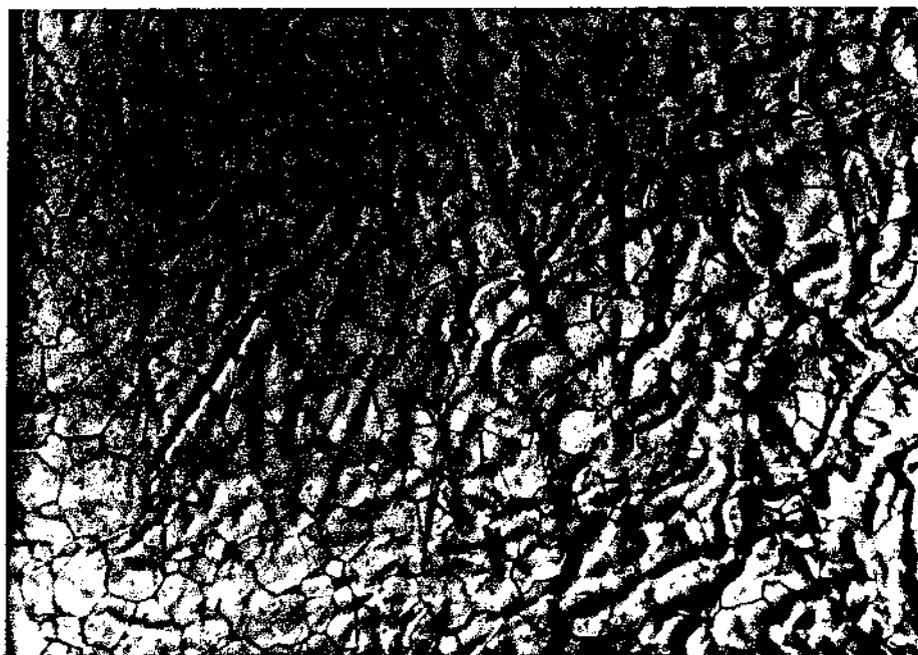


FIGURA 4 - Microestrutura típica da amostra recristalizada  
(c) - Amostra 1A tratada a 850°C por 45 minutos, aumento de 100 vezes.



FIGURA 5 - Amostras apresentando recristalização secundária  
(a) - Amostra 2B tratada a 750°C por 120 minutos, aumento de 100 vezes.

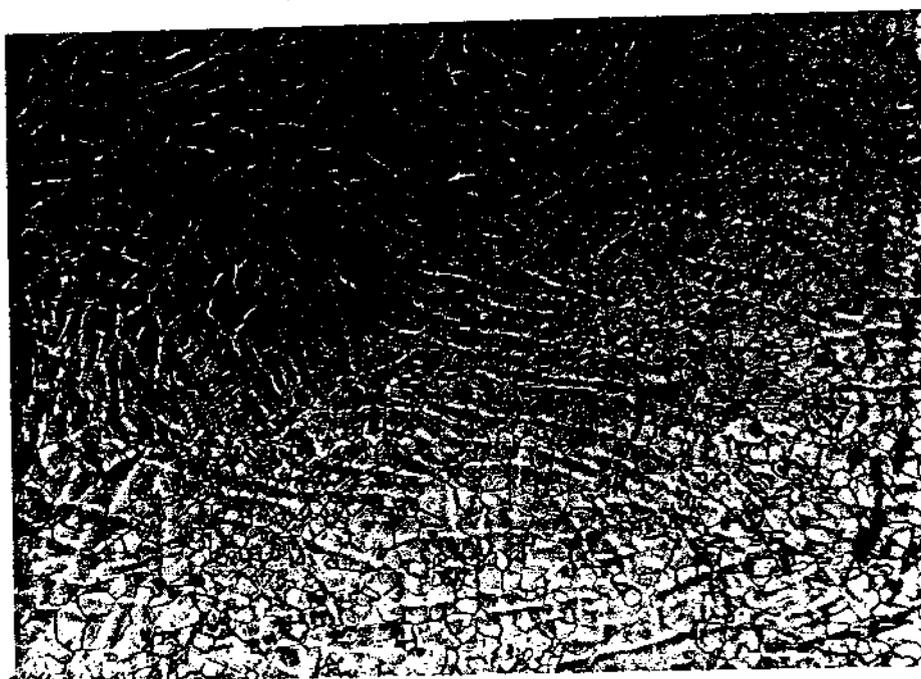


FIGURA 5 - Amostras apresentando recristalização secundária  
(b) - Amostra 2A tratada a 750°C por 120 minutos, aumento de 50 vezes.



FIGURA 6 - Amostra no início de recristalização, mostrando marcas do contorno primitivo no interior dos novos grãos, aumento de 500 vezes.



FIGURA 7 - Amostras em bandas onduladas  
(a) - Amostra 1B tratada a 750°C por 30 minutos, aumento de 100 vezes.



FIGURA 7 - Amostras com bandas onduladas

(b) - Amostra 1B tratada a 750°C por 30 minutos, aumento de 200 vezes.



FIGURA 7 - Amostras com bandas onduladas

(c) e (d) - Micrografia em campo claro e campo escuro da amostra 2A tratada a 250°C por 60 minutos, aumento de 100 vezes

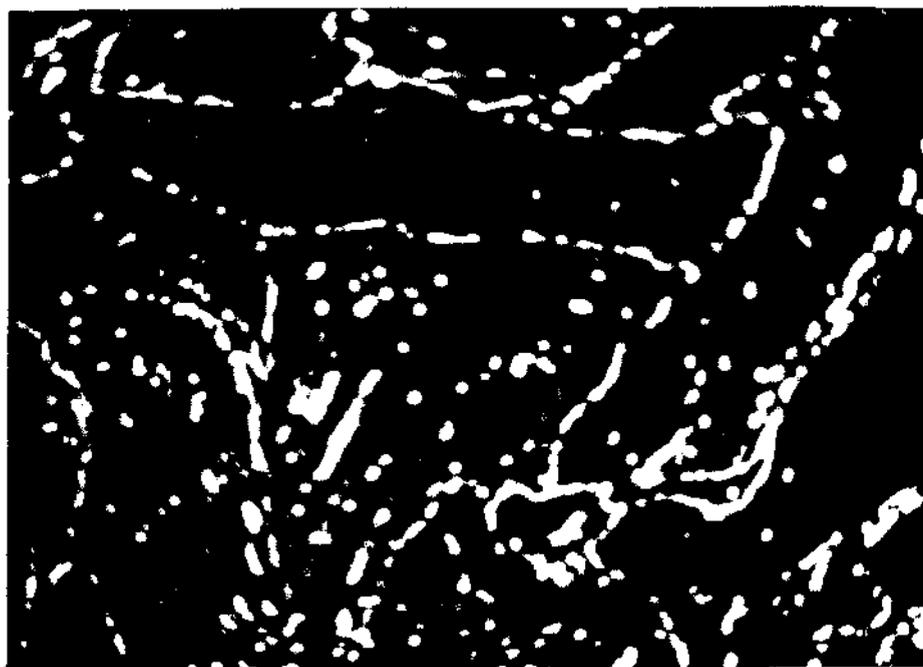


FIGURA 7 (d)

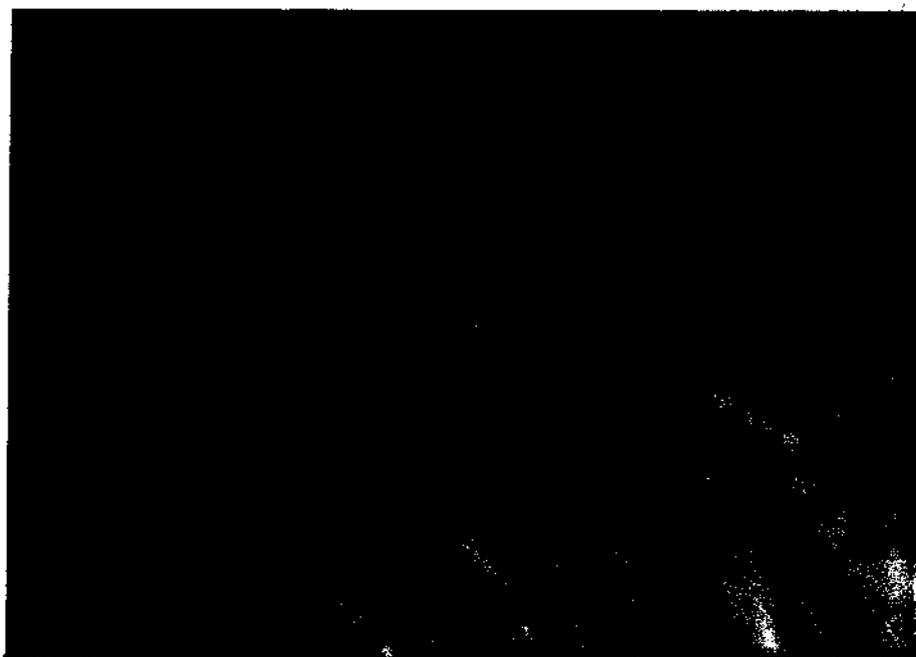


FIGURA 7 - Amostras com bandas onduladas

(e) - Mostra a tendência do crescimento de grão em direções específicas na amostra 1A tratada a 850°C por 15 minutos, aumento de 500 vezes.

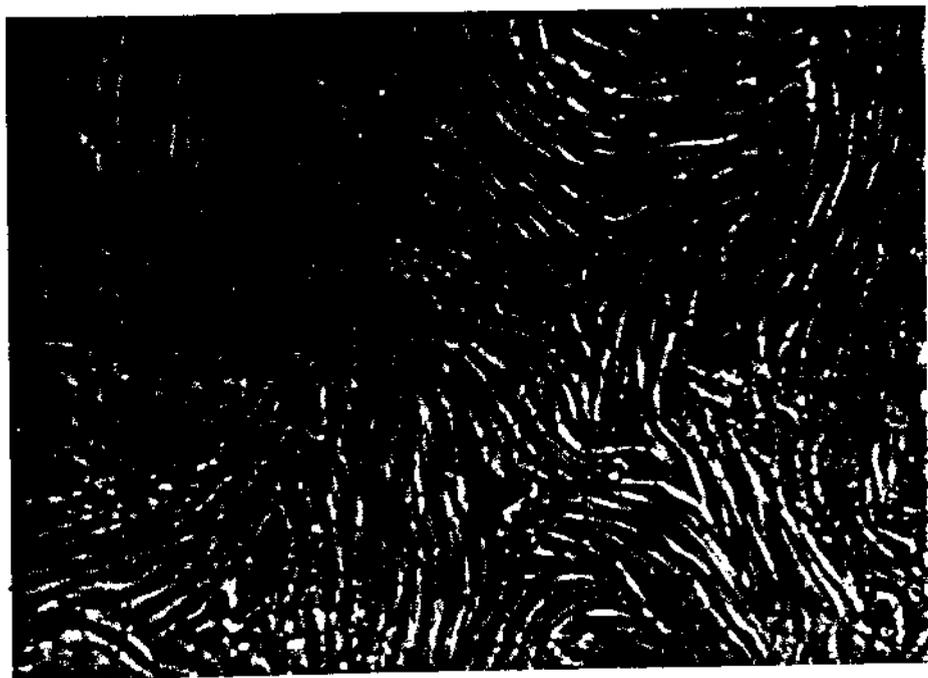


FIGURA 7 - Amostras com bandas onduladas

(f) - Amostra 1B tratada a 850°C por 30 minutos, aumento de 100 vezes.

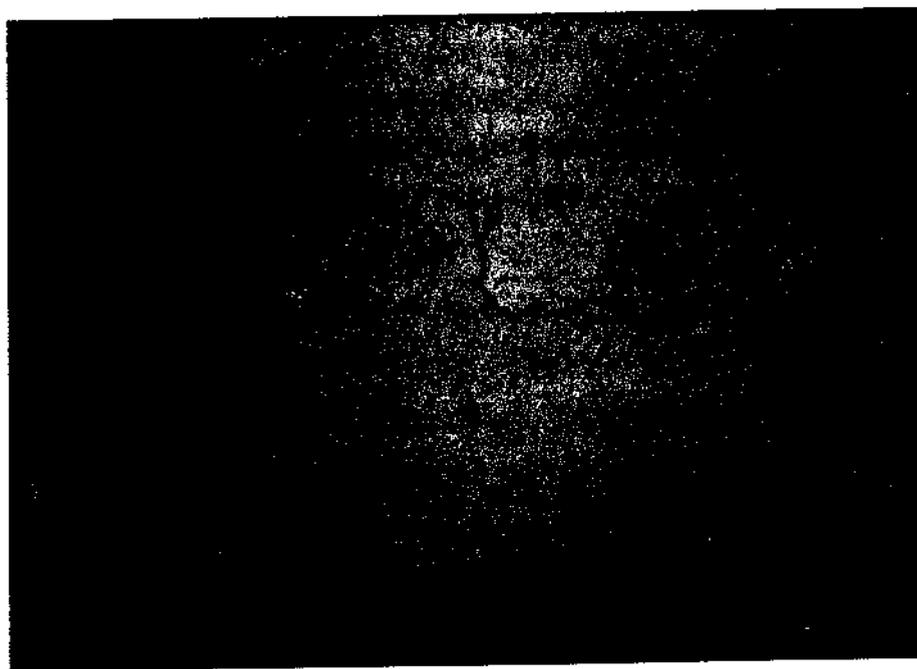


FIGURA 8 - Evidências de nucleação por migração de contorno induzida por deformação.

(a) - Amostra 3A tratada a 650°C por 60 minutos, aumento de 50 vezes.

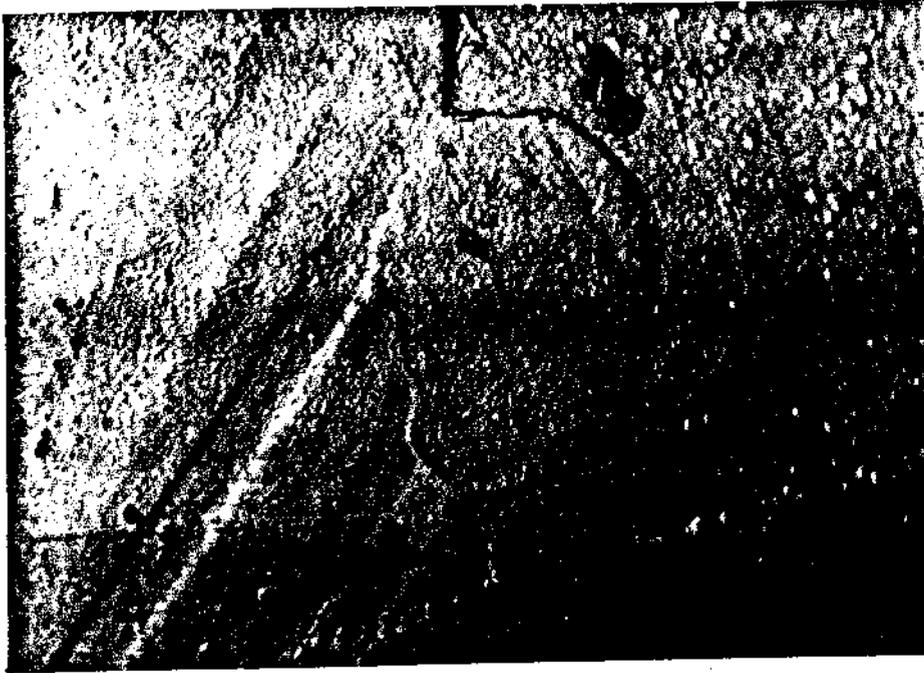
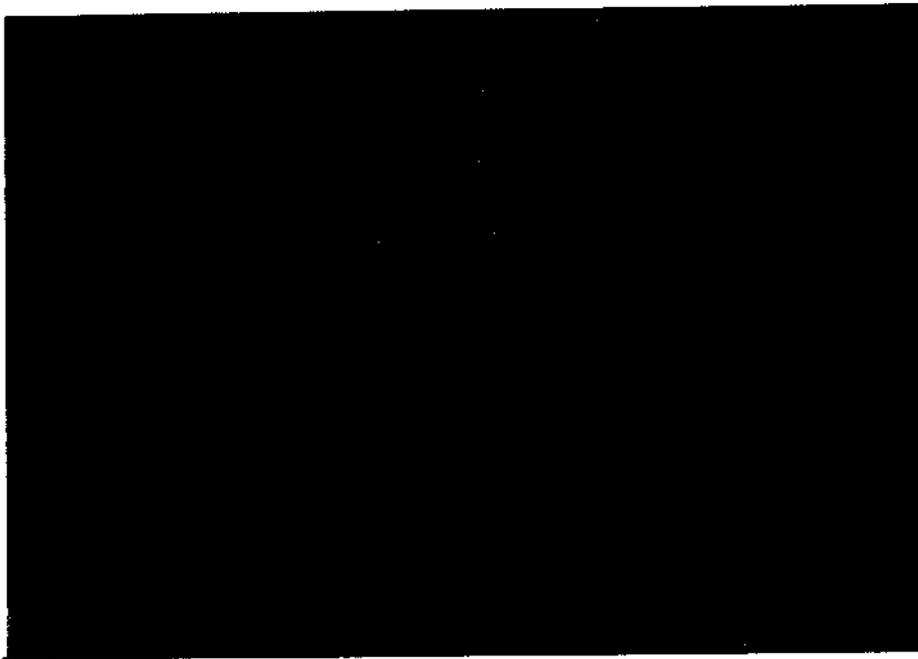


FIGURA 8 - Evidências de nucleação por migração de contorno induzida por deformação.

(b) e (c) - Amostra 3B tratada a 850°C por 30 minutos, aumento 500 vezes.



Nas tabelas VI e VII os contornos do lado direito do campo de amostras recristalizadas, não seguem uma configuração regular, como seria de se esperar. Tal efeito está relacionado a dificuldade de se definir nitidamente o limite onde a recristalização se completa.

A sequência de figuras 2 a 5 mostram respectivamente, amostra no estado encruado, amostra no início da recristalização, amostra totalmente recristalizada, e amostra com recristalização secundária, (crescimento anormal do grão). A figura 6 mostra que os contornos dos grãos primitivos são marcados por pequenas cavidades, os quais estão presentes na microestrutura mesmo após a recristalização das ligas em altas temperaturas. Estas cavidades podem ser originárias da segregação de Ti, ou de intersticiais, durante o processo de solidificação da liga. As micrografias da figura 7 mostram o início da recristalização em amostras que apresentam microondulações superficiais. A micrografia em campo escuro, onde os contornos do grão primitivo aparecem de maneira mais nítida, evidencia a forma alongada do grão, o que pode significar uma dificuldade deste grão se deformar nesta direção. Nas figuras 7c e 7d, onde a figura 7d é uma micrografia em campo escuro na mesma posição da figura 7c, observa-se que as ondulações parecem seguir a orientação dos contornos do grão primitivo onde elas estão confinadas. Na figura 7f, constata-se que mesmo para tratamentos térmicos em temperaturas de até 850°C muitas regiões permanecem não recristalizadas, sugerindo um retardamento do processo de recristalização nestas regiões onduladas.

Os novos grãos formados parecem crescer mais fa

cilmente na direção perpendicular a direção principal das ondulações, figura 7e. Observou-se também que as ondulações não são eliminadas pelo processo de recristalização. É muito provável que estas ondulações sejam causadas por flutuações de composição. Um tratamento drástico de homogeneização prévia provavelmente as eliminaria.

Observações quantitativas - Foram medidos os tamanhos de grão das amostras e a fração volumétrica recristalizada. Os resultados obtidos são apresentados abaixo.

Medidas de tamanho de grão - Na tabela VIII são apresentados os resultados das medidas de tamanho de grão nas amostras recristalizadas. As figuras 9 e 10 mostram os resultados das medidas na forma gráfica.

TABELA VIII

RESULTADOS DAS MEDIDAS DE TAMANHO DE GRÃO NAS AMOSTRAS RECRISTALIZADAS

	AMOSTRA	d	Cv	IC	ICR	L (μ)	TG
7509C 60' minutos	1A	2,66	0,20	0,12	0,04	23 ± 1	7,6 ± 0,1
	2A	2,65	0,23	0,13	0,05	28 ± 1	7,0 ± 0,1
	3A	2,87	0,36	0,47	0,16	39 ± 6	6,7 ± 0,5
7509C 90' minutos	1A	2,76	0,21	0,12	0,04	24 ± 1	7,5 ± 0,1
	2A	2,38	0,25	0,15	0,05	33 ± 2	6,9 ± 0,2
	3A	2,10	0,29	0,17	0,06	43 ± 3	6,2 ± 0,2
7509C 120' minutos	1A	2,46	0,20	0,12	0,04	26 ± 1	7,3 ± 0,1
	2A	2,63	0,26	0,15	0,05	31 ± 2	6,7 ± 0,2
	3A	3,34	0,40	0,23	0,08	38 ± 3	6,1 ± 0,2
8509C 15' minutos	1A	3,82	0,15	0,07	0,03	30 ± 1	6,8 ± 0,1
	2A	4,10	0,19	0,12	0,03	36 ± 1	6,2 ± 0,1
	3A	3,46	0,20	0,12	0,04	46 ± 2	5,6 ± 0,1
8509C 30' minutos	1A	2,78	0,15	0,07	0,03	41 ± 1	5,9 ± 0,1
	2A	3,37	0,20	0,12	0,04	47 ± 2	5,5 ± 0,1
	3A	2,78	0,19	0,12	0,03	54 ± 2	5,1 ± 0,1
8509C 45' minutos	1A	2,72	0,16	0,08	0,03	47 ± 1	5,5 ± 0,1
	2A	2,69	0,19	0,12	0,03	55 ± 2	5,1 ± 0,1
	3A	2,80	0,20	0,12	0,04	57 ± 2	4,9 ± 0,1
8509C 60' minutos	1A	2,80	0,19	0,12	0,03	55 ± 2	5,8 ± 0,1
	2A	2,10	0,18	0,11	0,03	67 ± 2	4,5 ± 0,1
	3A	1,90	0,16	0,09	0,03	68 ± 2	4,6 ± 0,1
9509C 15' minutos	1A	2,30	0,20	0,12	0,04	69 ± 3	4,5 ± 0,1
	2A	1,98	0,19	0,12	0,03	76 ± 2	4,2 ± 0,1
	3A	2,20	0,24	0,14	0,05	85 ± 4	3,9 ± 0,1
9509C 30' minutos	1A	2,20	0,23	0,12	0,05	82 ± 4	3,9 ± 0,1
	2A	2,10	0,13	0,06	0,02	99 ± 2	3,4 ± 0,1
	3A	3,70	0,25	0,15	0,05	106 ± 5	3,25 ± 0,2
7509C 120' minutos	1B	2,2	0,19	0,12	0,03	26 ± 1	7,2 ± 0,1
	1B	2,1	0,24	0,14	0,05	37 ± 2	6,2 ± 0,1
	1B	3,2	0,22	0,13	0,05	44 ± 2	5,7 ± 0,1
8509C 90' minutos	1B	3,0	0,25	0,15	0,05	53 ± 3	5,3 ± 0,2
	2B	2,6	0,22	0,13	0,05	53 ± 3	5,3 ± 0,1
	2B	2,2	0,23	0,13	0,05	65 ± 3	4,6 ± 0,1
8509C 60' minutos	2B	2,2	0,24	0,14	0,05	70 ± 4	4,4 ± 0,1
	4A	1,80	0,10	0,06	0,02	18 ± 1	8,2 ± 0,1
	4A	2,98	0,20	0,12	0,04	22 ± 1	7,7 ± 0,1
7509C 30' minutos	4A	2,4	0,18	0,11	0,03	24 ± 1	7,5 ± 0,1
	4A	1,84	0,15	0,07	0,03	26 ± 1	7,1 ± 0,1
	4A	1,50	0,14	0,08	0,03	31 ± 1	6,75 ± 0,1
7509C 90' minutos	4A	1,9	0,19	0,11	0,04	31 ± 1	6,75 ± 0,1
	4B	2,03	0,17	0,09	0,03	27 ± 1	7,2 ± 0,1
	4B	1,6	0,18	0,12	0,04	35 ± 1	6,3 ± 0,1
7509C 60' minutos	4B	1,9	0,21	0,13	0,04	35 ± 1	6,3 ± 0,1
	5A	3,4	0,16	0,08	0,03	37 ± 1	6,2 ± 0,1
	4A	1,7	0,19	0,11	0,04	36 ± 1	6,2 ± 0,1
8509C 15' minutos	5A	2,0	0,22	0,12	0,09	35 ± 1	6,3 ± 0,1
	4A	1,7	0,22	0,12	0,04	41 ± 2	6,0 ± 0,1
	5A	1,6	0,27	0,16	0,06	53 ± 3	5,3 ± 0,2
8509C 45' minutos	4B	1,6	0,24	0,14	0,05	49 ± 2	5,4 ± 0,1
	4A	1,3	0,18	0,11	0,04	42 ± 2	5,9 ± 0,1
	5A	1,2	0,16	0,08	0,03	42 ± 1	5,9 ± 0,1
8509C 30' minutos	4B	1,4	0,18	0,11	0,04	40 ± 2	6,0 ± 0,1
	4A	1,6	0,25	0,15	0,05	49 ± 2	5,4 ± 0,2
	4B	1,5	0,24	0,14	0,05	52 ± 3	5,3 ± 0,1
8509C 60' minutos	5B	2,7	0,27	0,17	0,06	63 ± 4	4,7 ± 0,2
	4B	3,3	0,31	0,17	0,06	59 ± 4	4,9 ± 0,2

d - desvio padrão

Cv - coeficiente de variação

IC - Intervalo de confiança

ICR - Intervalo de confiança relativa

L - distância média dos interceptos

TG - tamanho de grão ASTM

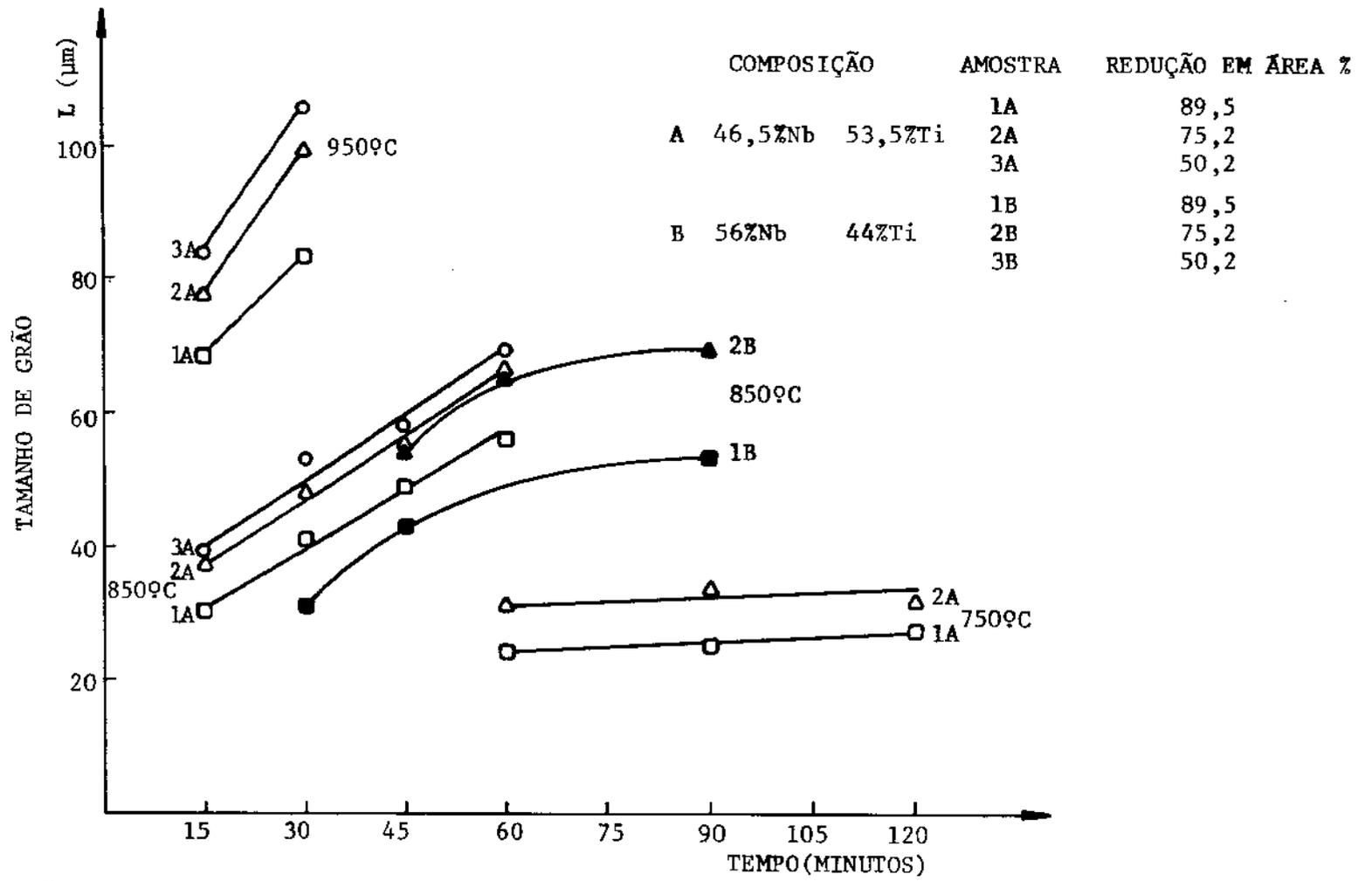


FIGURA 9 - Variação do tamanho de grão com o tempo nas temperaturas 750, 850, 950°C para as amostras sem tratamento térmico intermediário.

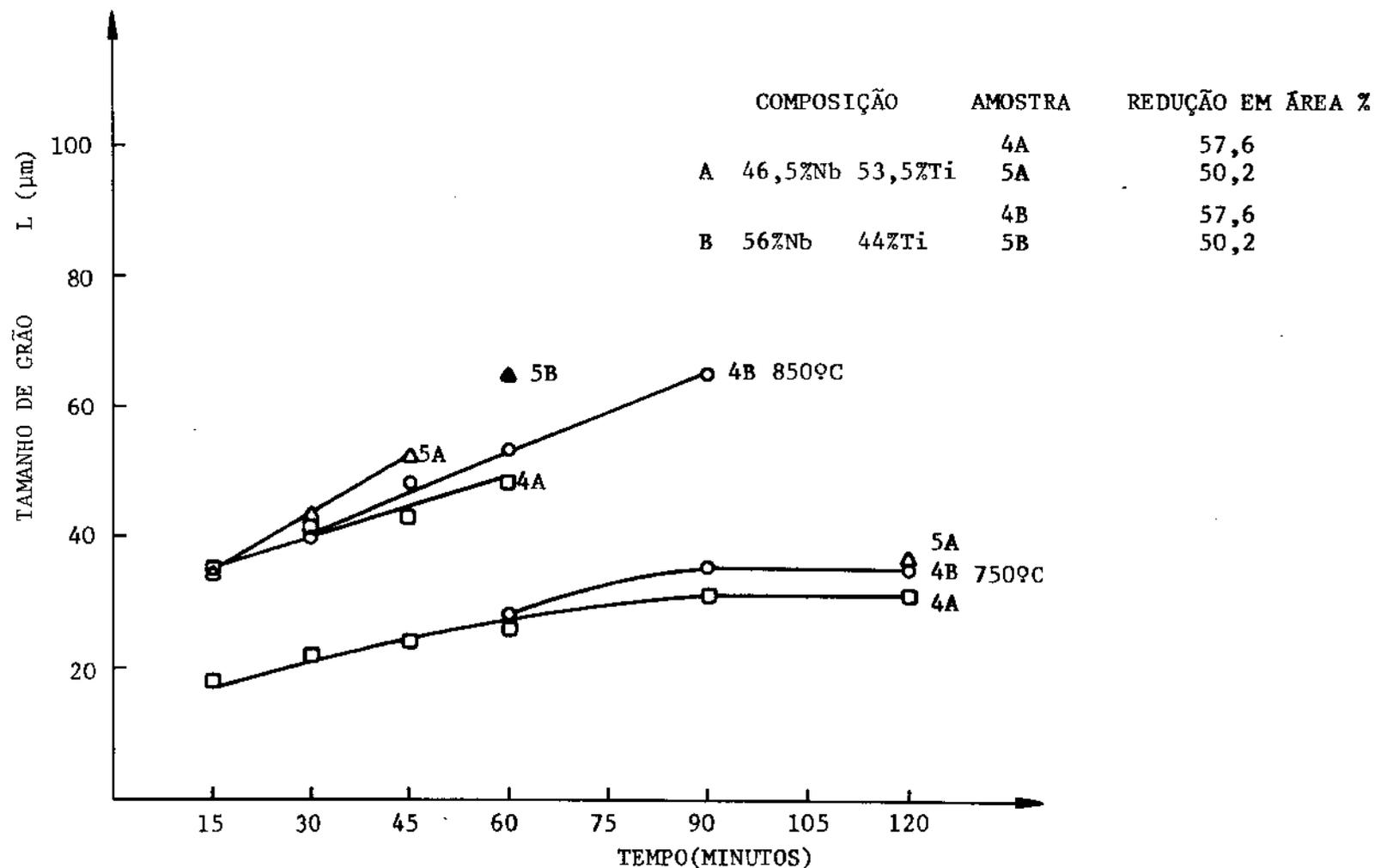


FIGURA 10 - Variação do tamanho de grão com o tempo nas temperaturas 750 e 850°C para as amostras com tratamento térmico intermediário.

Os cálculos dos comprimentos médios dos interceptos foram efetuados a partir de dados provenientes da aplicação da figura de teste (circulo), por 40 vezes e contagens de intersecções. Das amostras analisadas observa-se que somente a amostra 3A tratada por 60 minutos a 750°C tem um intervalo de confiança (IC) aproximadamente igual a 0,5 do tamanho do grão ASTM. Neste caso todavia a figura de teste foi aplicada apenas por 20 vezes. O alto valor do coeficiente de variação indica que a amostra não tem uma distribuição uniforme de tamanho de grão para grão. Os dados lançados em gráficos nas figuras 9 e 10 indicam uma dependência linear entre o tamanho de grão e o tempo de tratamento para o conjunto de amostras A. As amostras B mostram uma gradativa diminuição da taxa de crescimento o que indica impedimento pela interação dos contornos de grãos vizinhos. As amostras com tratamento térmico intermediário da figura 10 comportam o mesmo tipo de análise. Observa-se ainda, para as duas ligas, que a taxa de crescimento aumenta com o aumento da temperatura de tratamento.

A figura 11 é uma representação tridimensional do tamanho de grão contra temperatura de tratamento e grau de encruamento, para a amostra A tratada termicamente por 60 minutos.

A análise dos resultados das medidas de tamanho de grão apresentados na tabela VIII e sintetizados nas figuras 9 e 10 sugere:

(a) As amostras 1A, 2A e 3A com teor de titânio mais alto e com reduções em área de 89,5, 75,2 e 50,2% respectivamente, apresentam uma granulometria mais uniforme conforme

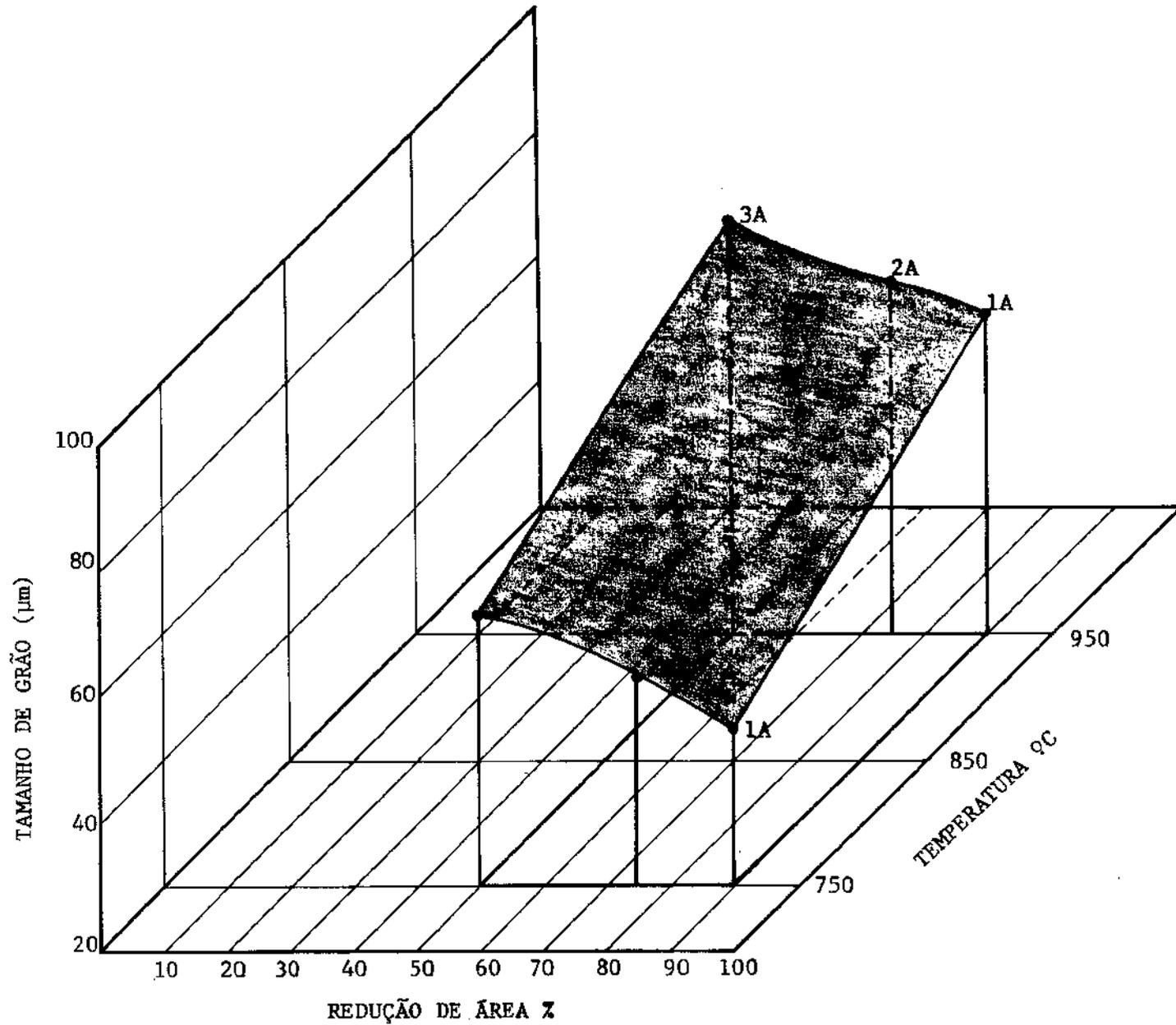


FIGURA 11- Representação tridimensional tamanho de grão, redução em área e temperatura referentes às amostras 1A 2A 3A, a 750°C, 850°C tratadas por 60 minutos.

maior seja a redução sofrida pelas mesmas. Assim as amostras 1A e 2A, já se encontram completamente recristalizadas a temperatura de 750°C após 60 minutos de tratamento térmico. Os tamanhos médios de grão, para 1A e 2A, neste momento são de 24 e 26  $\mu\text{m}$  respectivamente. Após 120 minutos de tratamento na mesma temperatura, tem-se 27  $\mu\text{m}$  e 33  $\mu\text{m}$  respectivamente, o que implica em uma taxa de crescimento de grão de 0,05 $\mu\text{m}$ /minuto. À temperaturas de 850°C e 950°C a taxa de crescimento é substancialmente aumentada para as amostras 1A, 2A e 3A, correspondendo as taxas de 0,67 $\mu\text{m}$ /minuto e 1 $\mu\text{m}$ /minuto, respectivamente.

(b) As curvas de tamanho de grão contra o tempo das amostras 1B e 2B, tratadas à 850°C mostram uma diminuição da taxa de crescimento das amostras, o que indica uma alteração das forças que atuam no sistema. A variação da taxa de crescimento do grão pode corresponder ao término da recristalização primária e início da recristalização secundária. Esta diminuição na taxa de crescimento se repete para as amostras 4A(54,5%Ti) 57,6% de redução em área e 4B(44%Ti) 57,6% de redução em área, tratadas a temperatura de 750°C, o que indica uma dependência da taxa de crescimento com o grau de deformação.

(c) As amostras 4A e 5A, com 54,5%Ti com 57,6 e 50,2% de redução em área foram obtidas de uma barra com tamanho de grão inicial de 33 e 35  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A amostra 4A está completamente recristalizada após 15 minutos de tratamento térmico à 750°C e apresenta uma taxa de crescimento de 0,2 $\mu\text{m}$ /minuto. A 850°C a taxa de crescimento desta amostra é de 0,27 $\mu\text{m}$ /minuto.

A amostra 5A à 850°C apresenta uma taxa de crescimento de grão de 0,53µm/minuto.

(d) As amostras 4B e 5B com 44%Ti e redução em área de 57,6 e 50,2% respectivamente recristalizam em temperaturas diferentes. A amostra 4B está completamente recristalizada após 60 minutos à 750°C, com tamanho de grão recristalizado de 28 µm. A amostra 5B após 60 minutos à 850°C está recristalizada com tamanho de grão de 64 µm.

Ressalta-se que a granulometria das amostras recristalizadas em duas etapas é mais fina e uniforme que as amostras deformadas e recristalizadas em uma única etapa. Este efeito implica em uma menor variância nos resultados das medidas de tamanho de grão.

Fração volumétrica recristalizada - A tabela IX apresenta os resultados obtidos nas medidas da fração volumétrica recristalizada das amostras tratadas termicamente. As figuras 12 e 13 apresentam os resultados obtidos, na forma de gráfico. A figura 12 mostra a fração volumétrica recristalizada contra tempo de tratamento térmico. A figura 13 mostra os mesmos dados da tabela IX na forma  $\text{LnLn} \left| \frac{1}{(1-x)} \right|$  contra Ln t.

TABELA IX

## FRAÇÃO VOLUMÉTRICA RECRISTALIZADA

AMOSTRA	TEMPO DE TRATAMENTO (MIN.) Ln (t)						PNR
	15 2,71	30 3,40	45 3,81	60 4,10	90 4,50	120 4,79	
1A 6500 FR(X)	-	7,5+2,6	15+6,5	22+7,7	26+9	36+8	132
LL	-	-2,55	-1,82	-1,39	-1,20	-0,81	3300
PR	-	488	230	326	98	137	
PT	-	6000	1500	1500	375	375	
1A 7500 FR(X)	9,8+4,3	19+9,9	29+7,3	51+7	50+8	34+10,5	
LL	-2,2	-1,56	-1,10	-0,34	-	-	2900
PR	586	70	110	128	756	507	
PT	6000	375	375	250	1500	1500	
1A 8500 FR(X)	17+2,2	35+15	69+13	50+11	-	12+1	
LL	-1,68	-0,84	0,16	-	-	-	3000
PR	260	135	258	186	-	331	
PT	375	375	375	375	-	375	
2A 6500 FR(X)	5,5+4	6,4+3	12+6	9+3	9+4	23+11	
LL	-2,87	-2,72	-2,10	-2,36	-2,36	-1,34	4300
PR	240	384	180	370	35	86	
PT	1500	6000	1500	1000	375	375	
2A 7500 FR(X)	8,8+5	24+6	83+19	2	47+12	30+6	
LL	-2,39	-1,29	0,57	1,52	-	-	650
PR	132	89	64	-	176	264	
PT	1500	375	375	-	375	375	
2A 8500 FR(X)	16+2	83+8	1	79+6	36+11	26+7	
LL	-1,75	0,57	1,52	-	-	-	940
PR	240	312	-	297	134	276	
PT	1500	375	-	375	375	375	
3A 6500 FR(X)	3,3+4	2,2+1	4+2	8+6	13+9	20+12	
LL	-3,50	-3,81	-3,20	-2,50	-1,97	-1,50	2500
PR	50	124	230	86	195	76	
PT	375	6000	6000	1500	6000	375	
3A 7500 FR(X)	5,5+2	8+2,3	28+2	55+14	53+11	43+9	
LL	-2,87	-2,48	-1,11	-0,23	-	-	1450
PR	328	116	106	205	198	160	
PT	6000	1500	375	375	375	375	
3A 8500 FR(X)	11+2	41+8	51+8	78+9	43+13	18+8	
LL	-2,15	-0,64	-0,34	0,42	-	-	1520
PR	158	153	192	294	212	69	
PT	375	375	375	375	375	375	
1B 6500 FR(X)	-	2,2+2	3+2	3,9+2	4,3+3	9+6	
LL	-	-3,81	-3,49	-3,22	-3,13	-2,36	4750
PR	-	132	182	58	64	33	
PT	-	6000	4800	1500	1500	375	
1B 7500 FR(X)	4,2+2	11+2	20+7	45+10	69+6	38+5	
LL	-3,15	-2,15	-1,50	-0,51	0,16	-	915
PR	63	45	74	140	267	234	
PT	1500	375	375	375	375	375	
1B 8500 FR(X)	16+5	-	51+9	85+6	-	-	
LL	-1,75	-	-0,34	0,64	-	-	1750
PR	239	-	318	318	-	-	
PT	1500	-	375	375	-	-	
2B 6500 FR(X)	-	1,7+1	3,2+6	5,7+3	6,9+3	7+2	
LL	-	-4,10	-3,43	-2,84	-2,64	-2,62	4570
PR	-	26	12	85	94	26	
PT	-	1500	1500	6000	6000	250	
2B 7500 FR(X)	4+4	8+7	15+5	23+12	-	-	
LL	-3,20	-2,50	-1,82	-1,34	-	-	2890
PR	25	16	55	88	63	153	
PT	6000	800	375	375	375	1500	
2B 8500 FR(X)	20+5	32+7	87+22	-	76+15	15+6	
LL	-1,50	-0,95	0,71	-	-	-	2050
PR	76	240	47	330	285	55	
PT	375	750	375	375	375	375	
3B 6500 FR(X)	0,2+0,4	17+1,2	3,6+4	5,6+7	-	-	
LL	-6,2	-4,10	-3,30	-2,85	-	-	895
PR	1	25	36	21	9	-	
PT	6000	6000	4000	6000	6000	-	
3B 7500 FR(X)	2,13+3	-	20+11	19+18	16	-	
LL	-3,63	-	-1,50	-1,56	-1,75	-	2320
PR	32	116	50	71	264	-	
PT	6000	375	4000	1500	375	-	
3B 8500 FR(X)	7+4	10+3	58+22	54+16	-	-	
LL	-2,62	-2,25	-0,14	-	-	-	1630
PR	133	30	218	202	-	-	
PT	2000	375	375	375	-	-	

FR(X) - Fração volumétrica em porcentagem

LL - LmLn (1/1-x)

PR - Nº de pontos contados na fase minoritária

PT - Nº total de pontos aplicados

PNR - Número de pontos a serem contados na fase recristalizada para se obter um espalhamento pré fixado dos resultados de LL considerando uma variância unitária.

AMOSTRA	TEMPO DE TRATAMENTO (MIN.) Ln (t)						PNR
	15 2,71	30 3,40	45 3,81	60 4,10	90 4,50	120 4,79	
4C 7500 FR(X)	10+4	70+11	1	-	39+11	24+11	28
LL	-2,25	0,19	1,52	-	-	-	705
PR	38	262	214	-	147	88	
PT	375	375	375	-	375	375	
4C 8500 FR(X)	40+12	60+14	1	-	51+13	-	
LL	-0,67	-0,09	1,52	-	-	-	2090
PR	152	226	-	-	190	-	
PT	375	375	-	-	375	-	
5C 7500 FR(X)	10+6	42+14	77+23	1	75+27	47+13	
LL	-2,25	-0,61	0,39	1,52	-	-	705
PR	150	160	86	-	56	176	
PT	1500	375	375	-	375	375	
5C 8500 FR(X)	28+9	42+15	72+20	1	72+11	28+12	
LL	-1,11	-0,61	0,24	1,52	-	-	1450
PR	105	157	103	-	84	105	
PT	375	375	375	-	375	375	
4D 7500 FR(X)	-	8+4	8,5+6	-	-	80+8	
LL	-	-2,50	-2,42	-	-	-0,47	1140
PR	-	29	32	-	-	76	
PT	-	375	1500	-	-	375	
4D 8500 FR(X)	18+6	41+10	62+17	1	34+9	-	
LL	-1,62	-0,62	-0,03	1,52	-	-	1020
PR	68	154	143	210	125	-	
PT	375	375	375	375	375	-	
5D 7500 FR(X)	7+5	8+4	16+15	35+21	-	-	
LL	-2,68	-2,48	-1,75	-0,84	-	-	810
PR	100	118	159	132	36	51	
PT	375	1500	1000	375	375	375	
5D 8500 FR(X)	22+12	31+7	87+31	-	-	-	
LL	-1,40	-0,99	0,71	-	-	-	2250
PR	83	116	326	247	84	111	
PT	375	375	375	375	375	375	

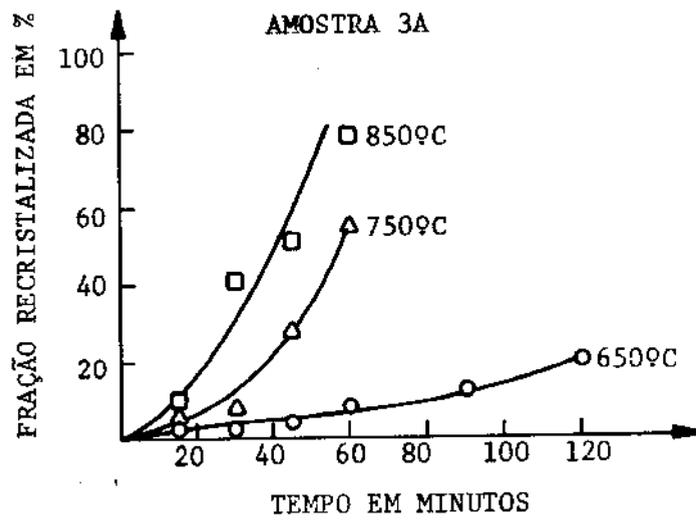
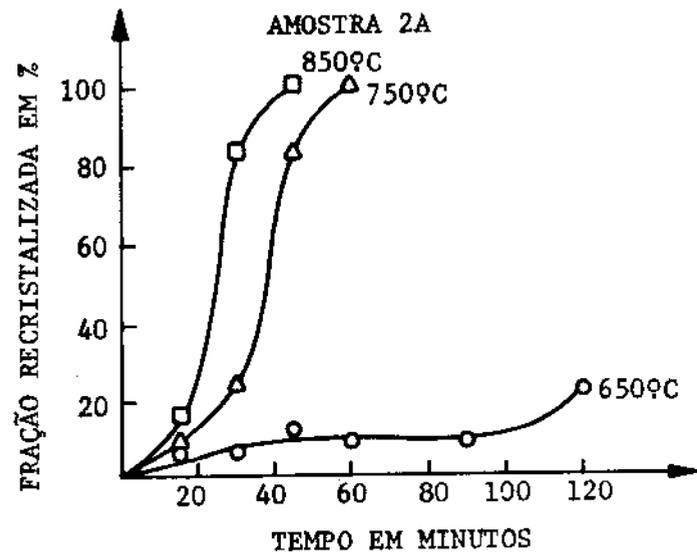
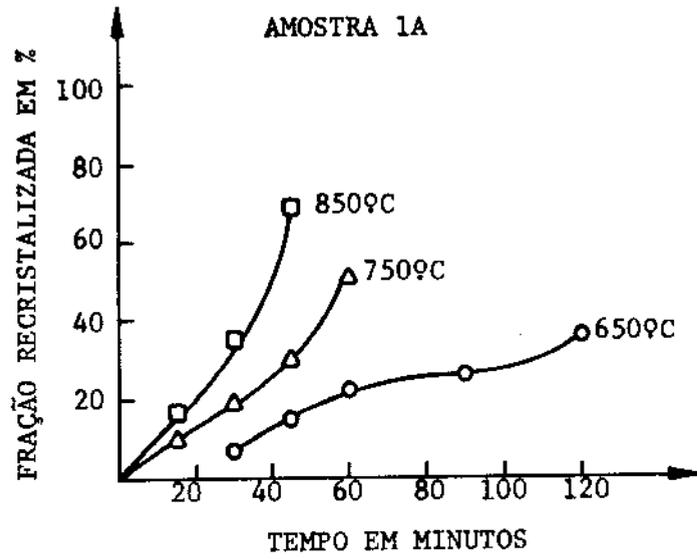


FIGURA 12

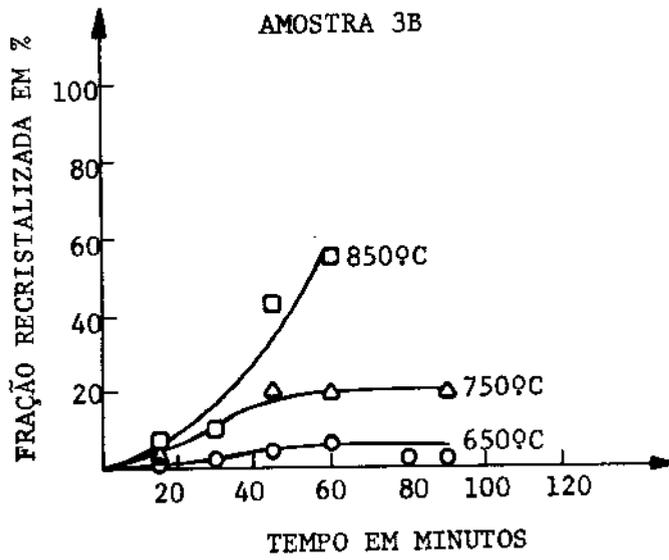
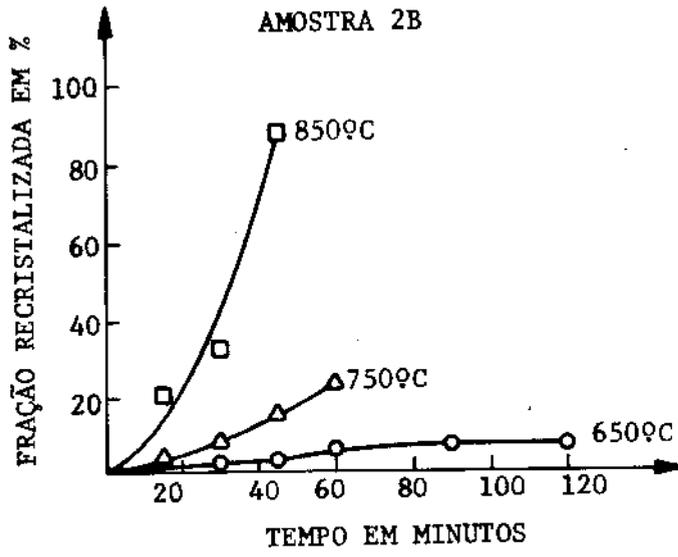
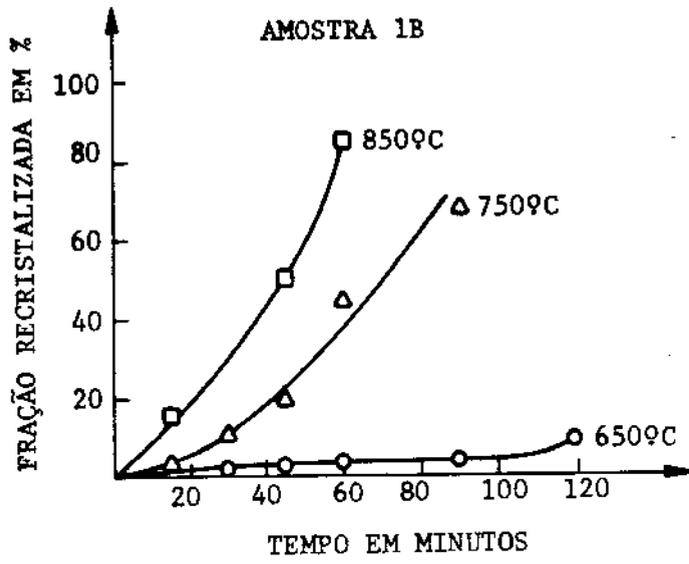


FIGURA 12

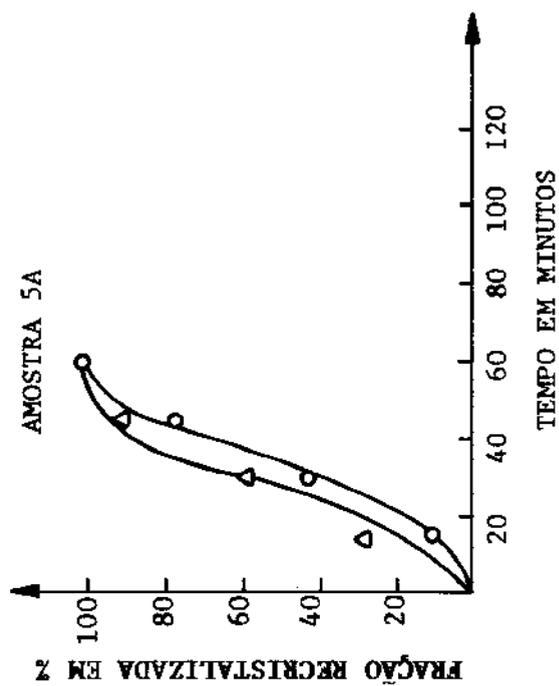
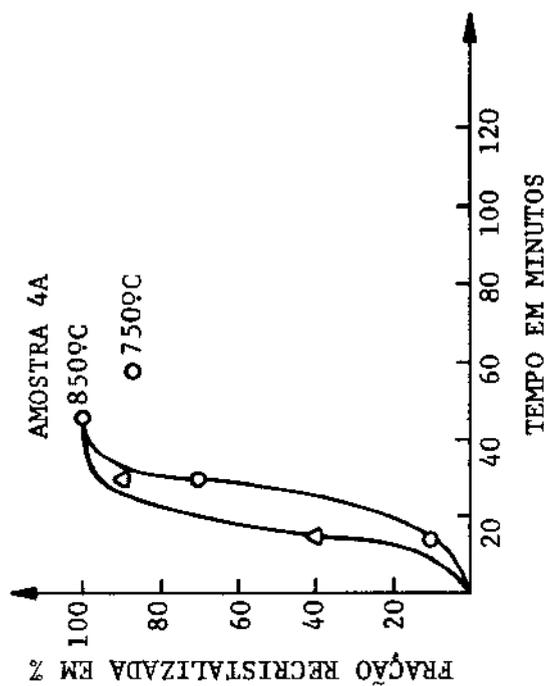
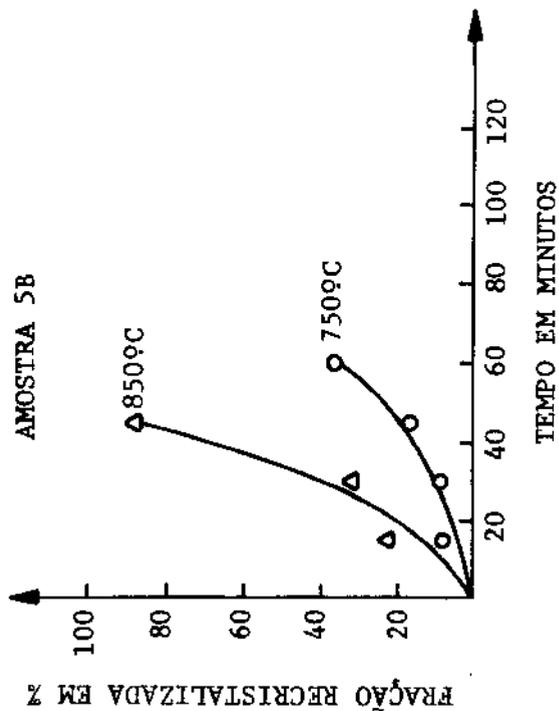
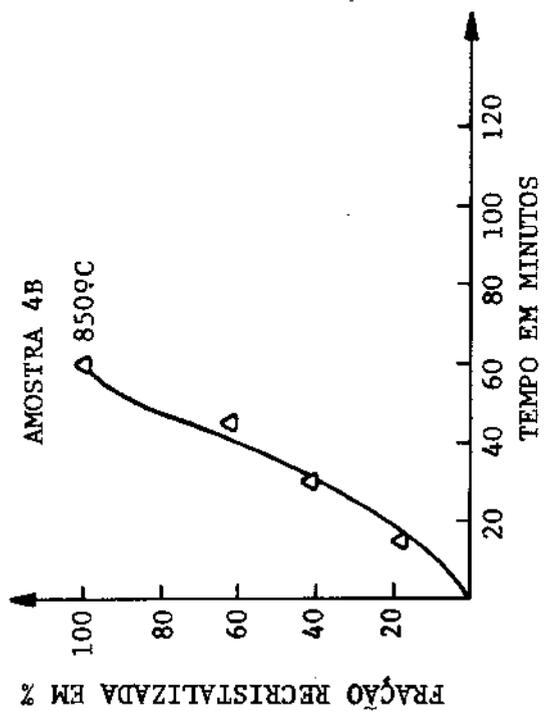


FIGURA 12

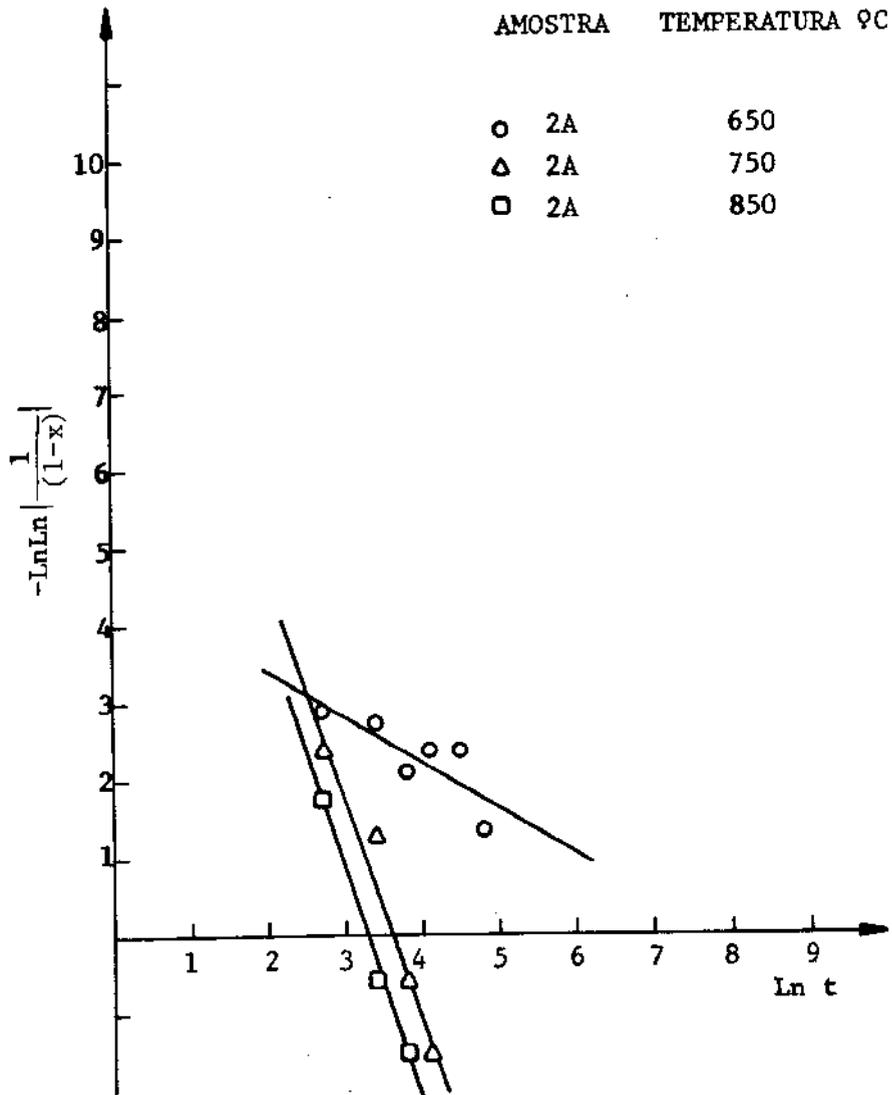
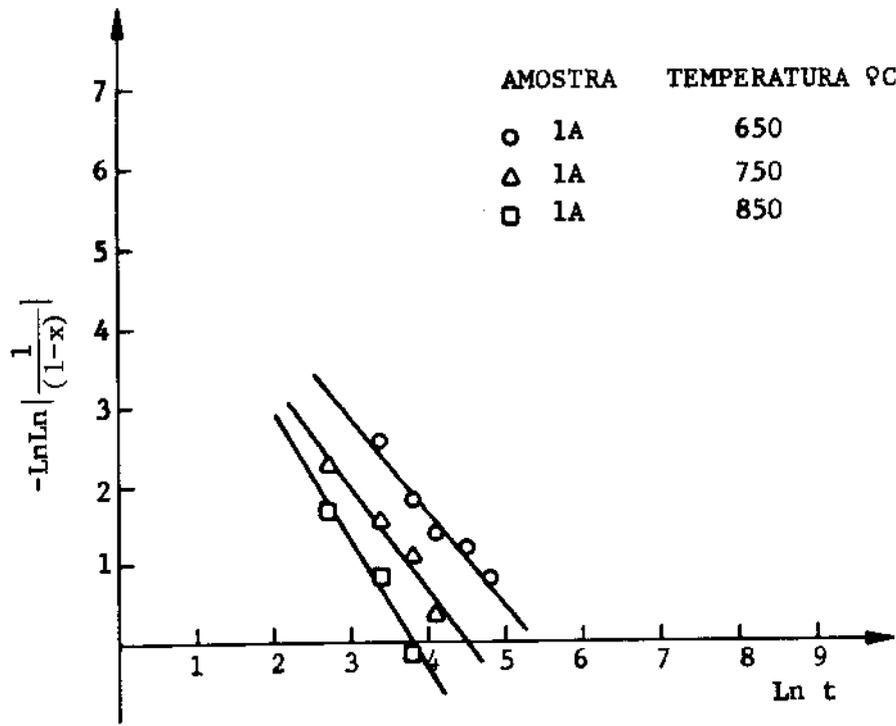


FIGURA 13

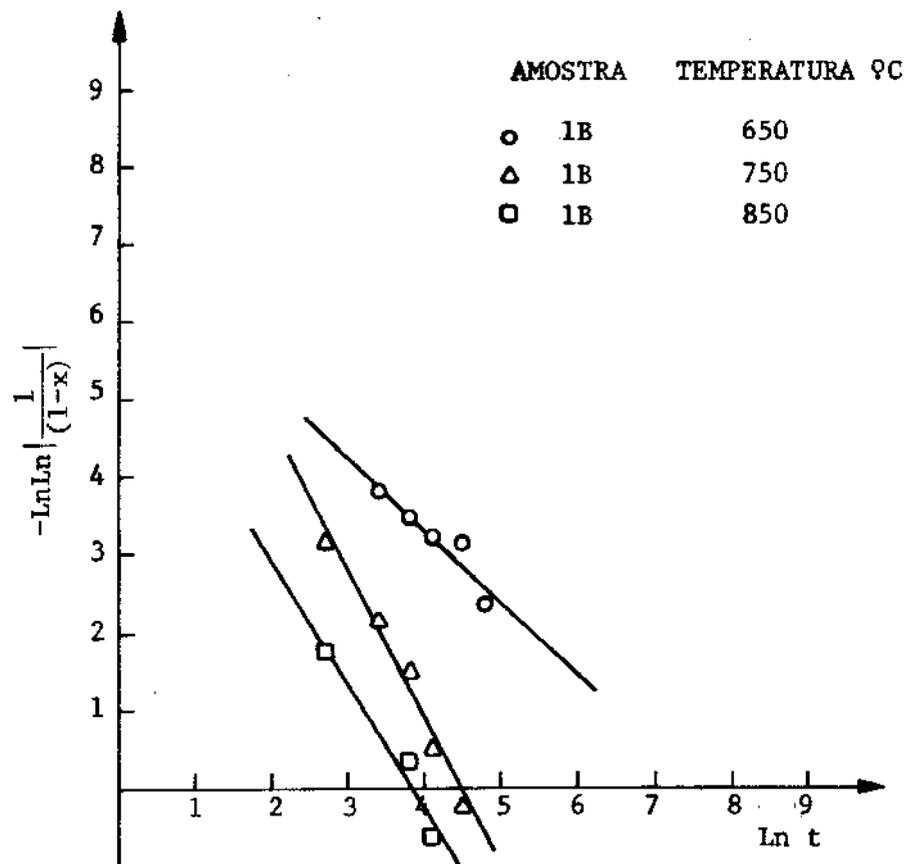
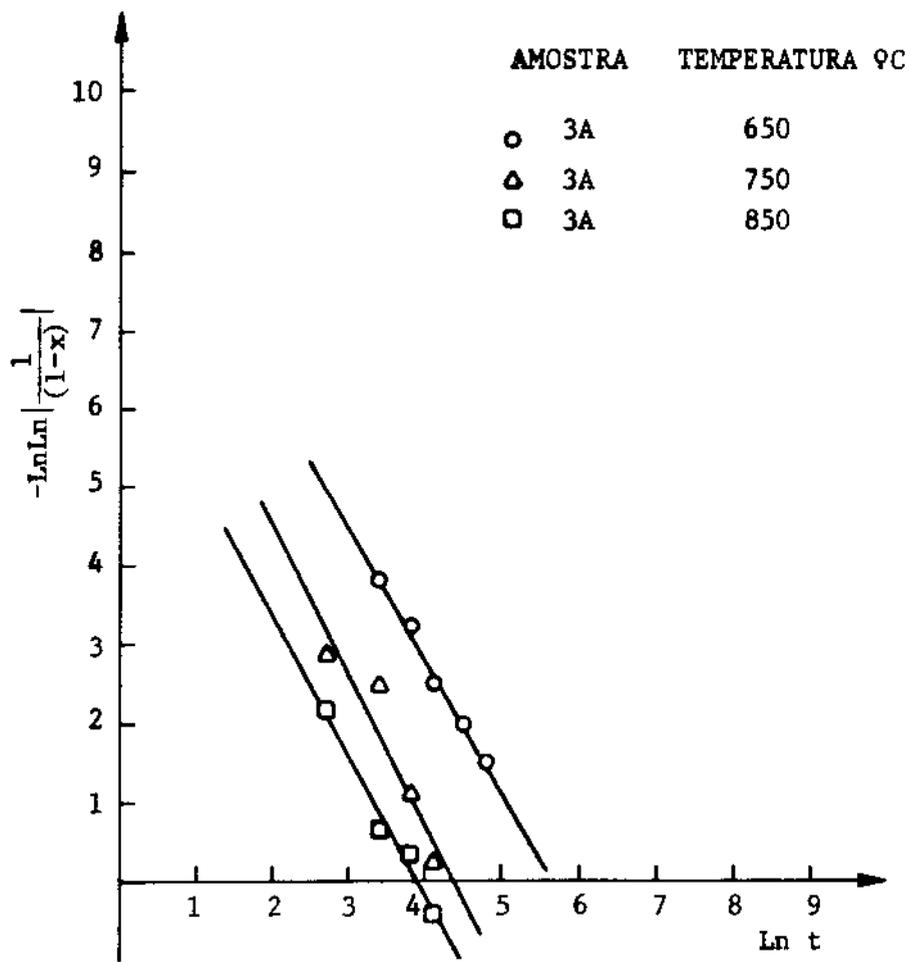


FIGURA 13

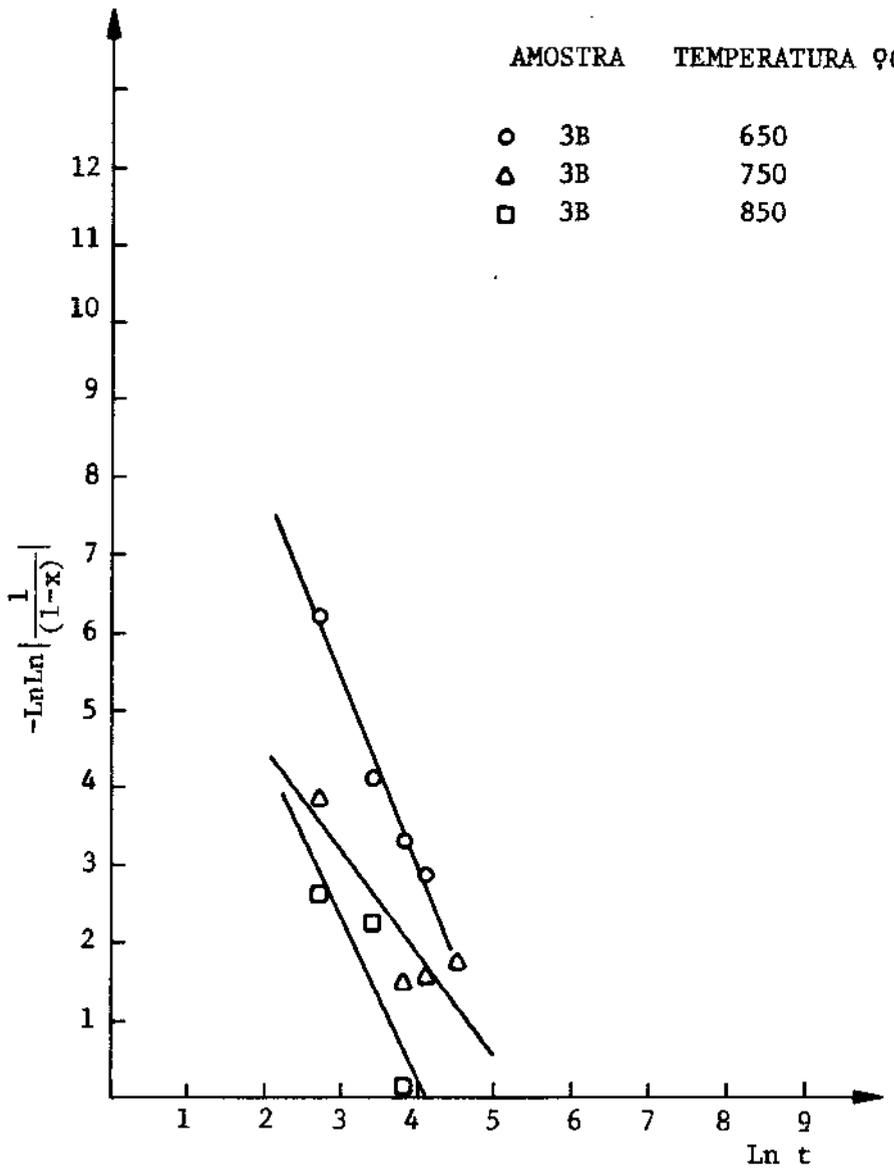
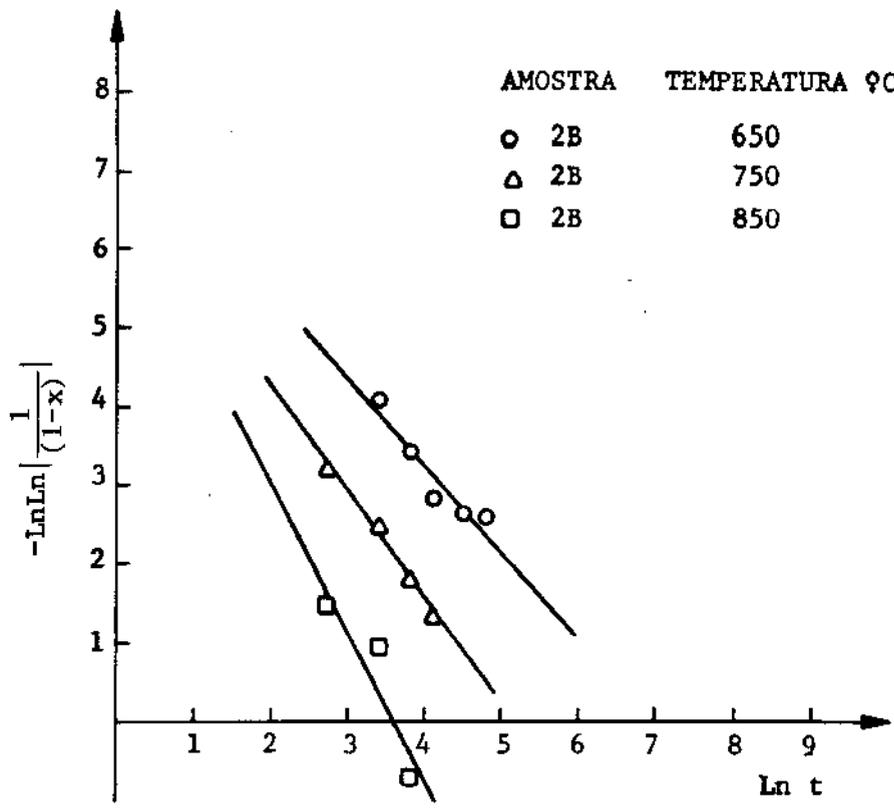


FIGURA 13

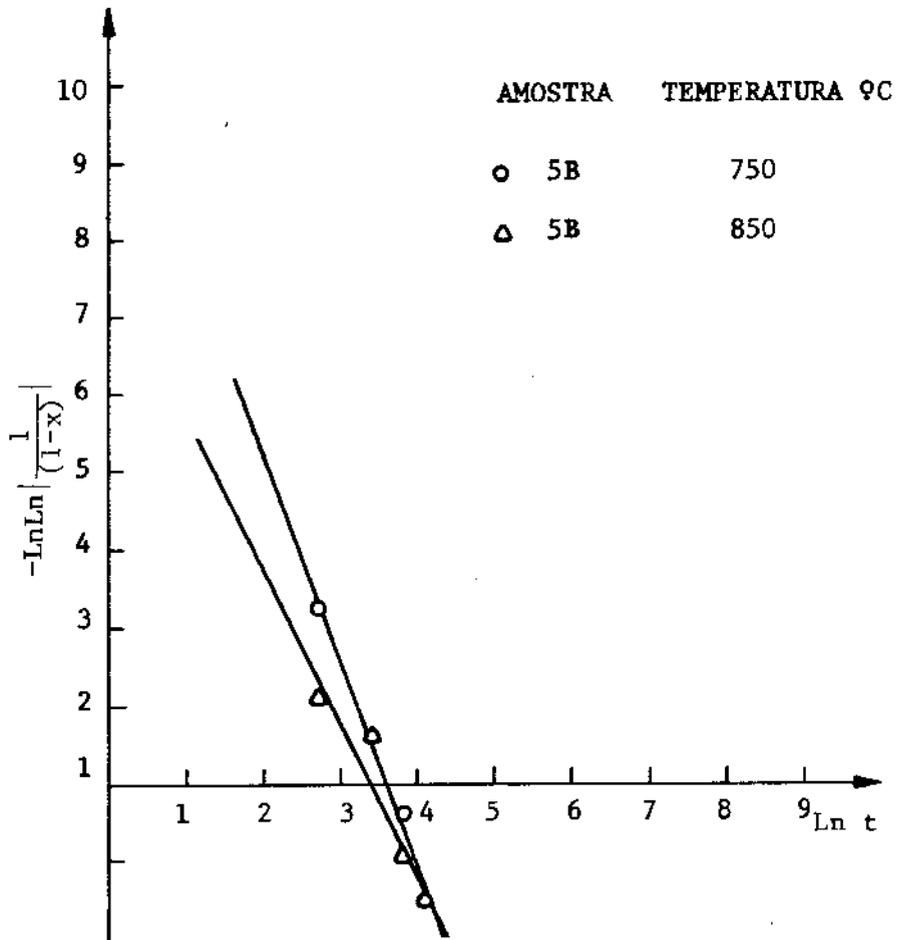
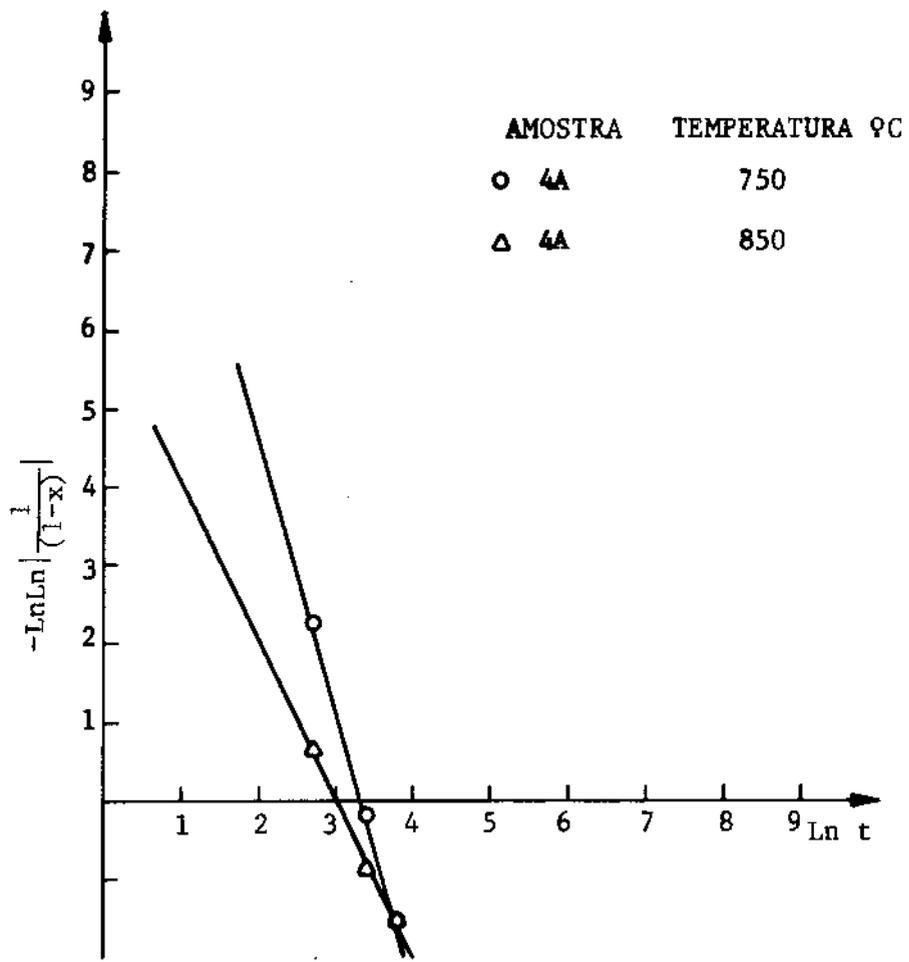


FIGURA 13

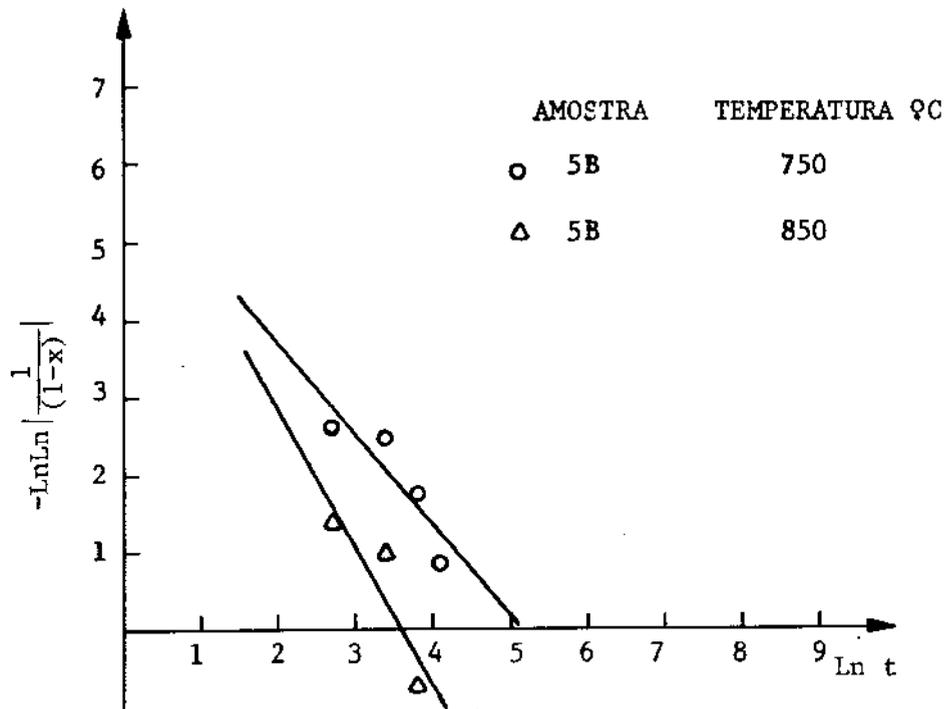
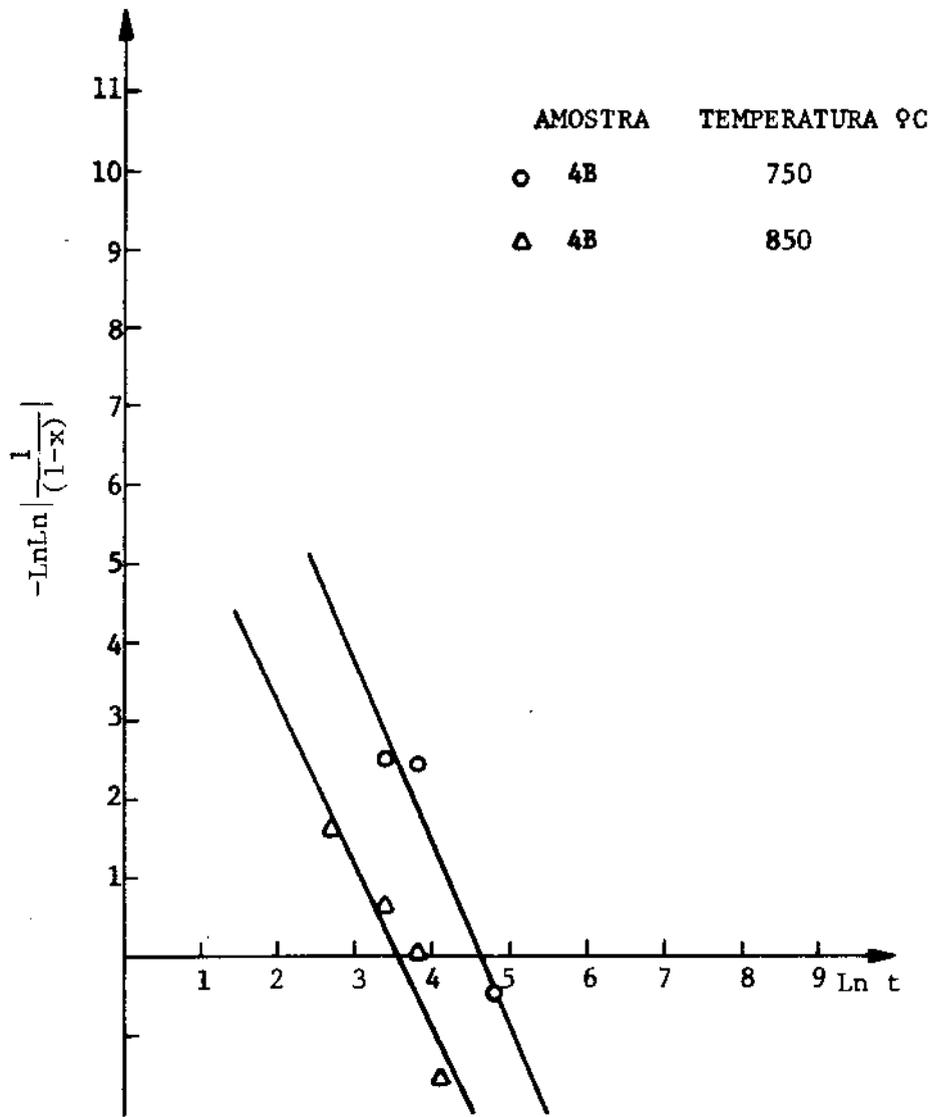


FIGURA 13

Os resultados da fração volumétrica recristalizada são considerados preliminares. Observa-se pela tabela IX que em apenas em algumas amostras foram contados pontos suficientes para satisfazer a condição para que os resultados das medidas tenham um espalhamento de 5% em  $\text{LnLn}\left|\frac{1}{(1-x)}\right| \times \text{Lnt}$ . Observa-se ainda que não há nenhuma amostra que satisfaça a condição de espalhamento de 1% nos resultados. A partir dos resultados desta tabela foi calculado o número de pontos que deveriam ser contados nas regiões minoritárias para satisfazer as duas condições. O número de contagens adicionais são colocados na última coluna a direita da tabela IX. Não foi possível se continuar as medidas da fração volumétrica recristalizada de forma a satisfazer as condições estabelecidas. Portanto os gráficos elaborados a partir destes dados, são apenas uma aproximação uma vez que o espalhamento dos dados é muito grande para permitir a obtenção de algum parâmetro conclusivo a respeito da cinética do sistema.

#### VII.2.2 - MICRODUREZA

As tabelas X e XI mostram as medidas de microdureza efetuadas com o intervalo de confiança estabelecido a um nível de certeza de 95%. A tabela X apresenta os resultados de medidas realizadas nas mesmas amostras que foram analisadas por microscopia ótica. A tabela XI apresenta os resultados de medidas em um conjunto de amostras com tratamentos isocronos de 60 minutos, a qual inclui temperaturas mais baixas que aquelas da tabela X. As curvas da figura 14 e 15 representam apenas os limites dentro dos quais a maioria das medidas estão compreendidas.

Observa-se na figura 14 que o encruamento é eliminado quase que completamente nos primeiros 15 minutos de tratamento térmico, em qualquer das temperaturas escolhidas.

Na figura 15 com as amostras sendo tratadas em temperaturas mais baixas por 60 minutos, verifica-se que há uma pronunciada diminuição do encruamento na faixa de temperaturas compreendidas entre 350 a 450°C o que pode ser racionalizado como a liberação quase que completa da energia armazenada no sistema durante o processo de deformação.

As figuras 14 e 15 mostram a representação gráfica dos resultados das tabelas X e XI respectivamente.

TABELA X

MEDIDAS DE DUREZA DAS AMOSTRAS ANALISADAS POR MICROSCOPIA ÓTICA Hv<sub>1</sub>

T <sup>o</sup> C	t (min)	1A	2A	3A
650	15	156 <sup>±1</sup>	154 <sup>±2</sup>	161 <sup>±1</sup>
	30	152 <sup>±1</sup>	156 <sup>±2</sup>	154 <sup>±1</sup>
	45	151 <sup>±1</sup>	152 <sup>±2</sup>	152 <sup>±1</sup>
	60	145 <sup>±2</sup>	151 <sup>±1</sup>	151 <sup>±1</sup>
	90	147 <sup>±1</sup>	151 <sup>±2</sup>	149 <sup>±1</sup>
	120	147 <sup>±2</sup>	145 <sup>±2</sup>	149 <sup>±1</sup>

1B	2B	3B
151 <sup>±1</sup>	145 <sup>±1</sup>	154 <sup>±1</sup>
141 <sup>±2</sup>	145 <sup>±2</sup>	149 <sup>±2</sup>
141 <sup>±1</sup>	145 <sup>±1</sup>	151 <sup>±1</sup>
143 <sup>±1</sup>	143 <sup>±1</sup>	149 <sup>±1</sup>
143 <sup>±1</sup>	141 <sup>±2</sup>	149 <sup>±1</sup>
145 <sup>±1</sup>	143 <sup>±1</sup>	149 <sup>±3</sup>

4C	5C

4D	5D

LIGA FUNDIDA	
A	148 <sup>±2</sup>
B	146 <sup>±2</sup>

750	15	154 <sup>±1</sup>	154 <sup>±1</sup>	154 <sup>±2</sup>
	30	151 <sup>±3</sup>	152 <sup>±2</sup>	158 <sup>±2</sup>
	45	149 <sup>±1</sup>	151 <sup>±3</sup>	156 <sup>±3</sup>
	60	147 <sup>±2</sup>	147 <sup>±1</sup>	152 <sup>±5</sup>
	90	145 <sup>±2</sup>	143 <sup>±2</sup>	151 <sup>±2</sup>
	120	147 <sup>±1</sup>	147 <sup>±1</sup>	154 <sup>±2</sup>

147 <sup>±1</sup>	147 <sup>±2</sup>	156 <sup>±1</sup>
145 <sup>±1</sup>	143 <sup>±2</sup>	152 <sup>±2</sup>
143 <sup>±1</sup>	145 <sup>±1</sup>	151 <sup>±3</sup>
140 <sup>±3</sup>	143 <sup>±2</sup>	156 <sup>±3</sup>
136 <sup>±1</sup>	138 <sup>±2</sup>	152 <sup>±4</sup>
138 <sup>±2</sup>	141 <sup>±1</sup>	152 <sup>±3</sup>

143 <sup>±2</sup>	147 <sup>±2</sup>
147 <sup>±1</sup>	145 <sup>±1</sup>
147 <sup>±1</sup>	145 <sup>±1</sup>
147 <sup>±2</sup>	143 <sup>±1</sup>
156 <sup>±1</sup>	147 <sup>±1</sup>
149 <sup>±2</sup>	147 <sup>±1</sup>

138 <sup>±2</sup>	152 <sup>±2</sup>
140 <sup>±2</sup>	151 <sup>±1</sup>
143 <sup>±1</sup>	152 <sup>±1</sup>
140 <sup>±2</sup>	149 <sup>±2</sup>
141 <sup>±1</sup>	153 <sup>±2</sup>
138 <sup>±1</sup>	152 <sup>±2</sup>

LIGA ENCRUADA	
1A	174 <sup>±5</sup>
2A	197 <sup>±3</sup>
3A	183 <sup>±6</sup>
1B	168 <sup>±2</sup>
2B	191 <sup>±2</sup>
3B	183 <sup>±7</sup>

850	15	143 <sup>±2</sup>	147 <sup>±1</sup>	151 <sup>±1</sup>
	30	147 <sup>±1</sup>	141 <sup>±1</sup>	147 <sup>±1</sup>
	45	145 <sup>±3</sup>	145 <sup>±6</sup>	151 <sup>±3</sup>
	60	143 <sup>±1</sup>	147 <sup>±2</sup>	152 <sup>±2</sup>
	90	141 <sup>±1</sup>	145 <sup>±1</sup>	145 <sup>±2</sup>
	120	147 <sup>±2</sup>	147 <sup>±3</sup>	147 <sup>±1</sup>

135 <sup>±1</sup>	140 <sup>±3</sup>	149 <sup>±3</sup>
135 <sup>±1</sup>	136 <sup>±2</sup>	145 <sup>±4</sup>
131 <sup>±1</sup>	136 <sup>±1</sup>	151 <sup>±2</sup>
133 <sup>±1</sup>	133 <sup>±2</sup>	154 <sup>±1</sup>
131 <sup>±3</sup>	133 <sup>±1</sup>	147 <sup>±2</sup>
140 <sup>±1</sup>	136 <sup>±3</sup>	147 <sup>±6</sup>

149 <sup>±1</sup>	140 <sup>±3</sup>
151 <sup>±1</sup>	136 <sup>±2</sup>
151 <sup>±2</sup>	135 <sup>±1</sup>
147 <sup>±2</sup>	138 <sup>±1</sup>
147 <sup>±2</sup>	138 <sup>±1</sup>
152 <sup>±2</sup>	133 <sup>±2</sup>

141 <sup>±2</sup>	145 <sup>±2</sup>
149 <sup>±2</sup>	141 <sup>±1</sup>
138 <sup>±1</sup>	145 <sup>±1</sup>
140 <sup>±1</sup>	143 <sup>±2</sup>
141 <sup>±2</sup>	145 <sup>±2</sup>
136 <sup>±2</sup>	143 <sup>±1</sup>

4C	180 <sup>±5</sup>
5C	146 <sup>±8</sup>
4D	167 <sup>±3</sup>
5D	151 <sup>±6</sup>

950	15	147 <sup>±2</sup>	152 <sup>±1</sup>	152 <sup>±1</sup>
	30	149 <sup>±2</sup>	147 <sup>±2</sup>	152 <sup>±2</sup>
	45	149 <sup>±2</sup>	154 <sup>±3</sup>	163 <sup>±2</sup>
	60	154 <sup>±2</sup>	156 <sup>±3</sup>	156 <sup>±2</sup>
	90	154 <sup>±2</sup>	156 <sup>±2</sup>	158 <sup>±2</sup>
	120	149 <sup>±2</sup>	151 <sup>±4</sup>	158 <sup>±2</sup>

140 <sup>±1</sup>	143 <sup>±2</sup>	152 <sup>±2</sup>
141 <sup>±2</sup>	140 <sup>±2</sup>	156 <sup>±3</sup>
140 <sup>±1</sup>	147 <sup>±2</sup>	156 <sup>±3</sup>
138 <sup>±1</sup>	141 <sup>±2</sup>	149 <sup>±2</sup>
143 <sup>±1</sup>	141 <sup>±2</sup>	152 <sup>±1</sup>
140 <sup>±2</sup>	141 <sup>±1</sup>	161 <sup>±3</sup>

TABELA XI

MEDIDAS DE DUREZA DE AMOSTRAS TRATADAS A BAIIXAS TEMPERATURAS POR 60 MINUTOS

CONDIÇÕES DE TRATAMENTO	1A		2A		3A		4	1B		2B		3B	
	Hv	Cv	Hv	Cv	Hv	Cv		Hv	Cv	Hv	Cv	Hv	Cv
ENCROADO	174 <sup>±</sup> 4,5	0,056	197 <sup>±</sup> 3	0,015	183 <sup>±</sup> 5,5	0,045		168 <sup>±</sup> 2,2	0,021	190 <sup>±</sup> 1,5	0,012	183 <sup>±</sup> 6,4	0,053
250°C	168 <sup>±</sup> 2,7	0,026	199 <sup>±</sup> 3	0,019	168 <sup>±</sup> 5	0,042		165 <sup>±</sup> 2,3	0,021	177 <sup>±</sup> 2,5	0,022	180 <sup>±</sup> 4,1	0,035
350°C	168 <sup>±</sup> 2	0,017	171 <sup>±</sup> 2,7	0,024	165 <sup>±</sup> 2	0,017		154,5 <sup>±</sup> 1,7	0,016	157 <sup>±</sup> 1,9	0,016	167 <sup>±</sup> 2,7	0,025
450°C	155,7 <sup>±</sup> 1	0,008	161 <sup>±</sup> 1,6	0,015	157 <sup>±</sup> 1,4	0,012		152 <sup>±</sup> 2	0,020	156 <sup>±</sup> 1,8	0,020	159,6 <sup>±</sup> 2,7	0,025
550°C	158,3 <sup>±</sup> 1,5	0,014	162 <sup>±</sup> 1,8	0,017	158,3 <sup>±</sup> 2,2	0,014		150,8 <sup>±</sup> 2	0,021	150,8 <sup>±</sup> 1,2	0,012	157 <sup>±</sup> 1,9	0,012
650°C	159,6 <sup>±</sup> 1,44	0,014	162 <sup>±</sup> 2,3	0,020	157 <sup>±</sup> 1,3	0,012		149,5 <sup>±</sup> 1,6	0,017	150,8 <sup>±</sup> 1,4	0,014	159,6	0,02

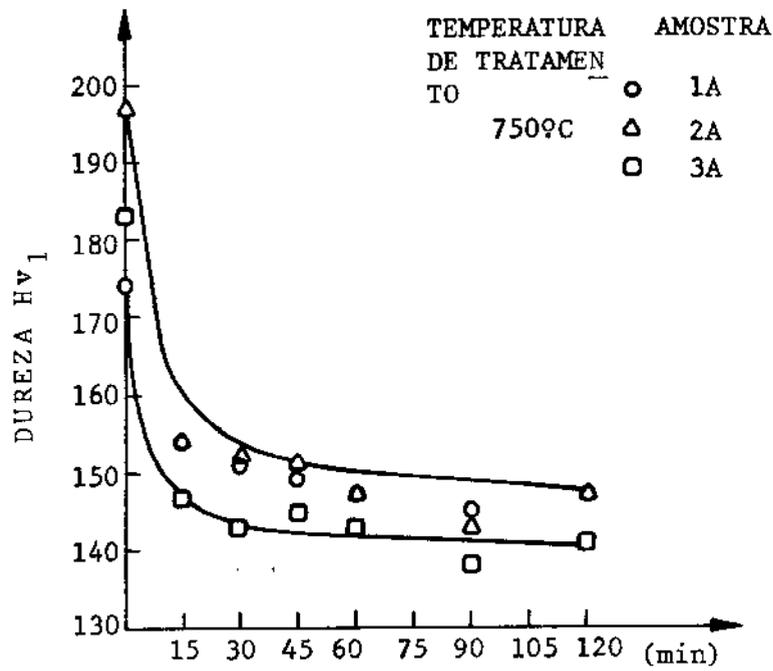
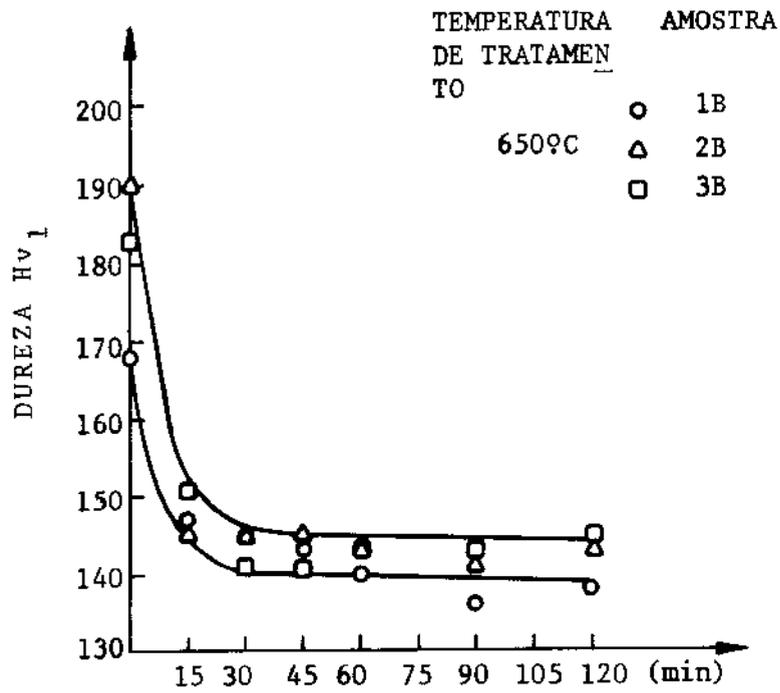
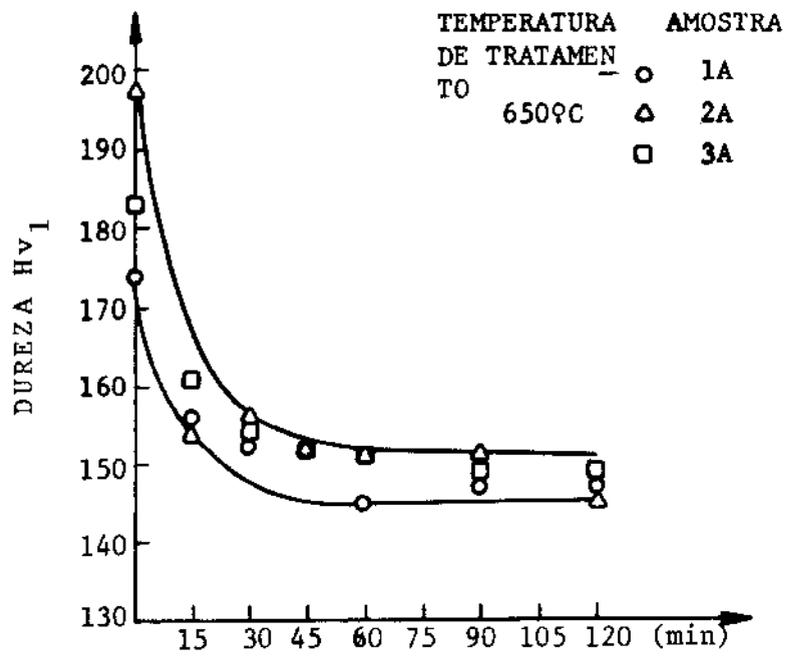


FIGURA 14

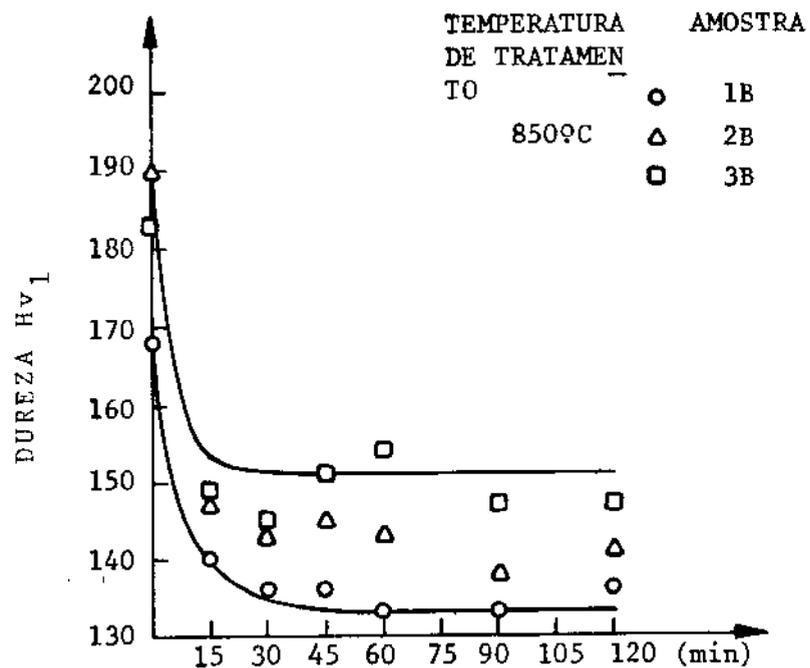
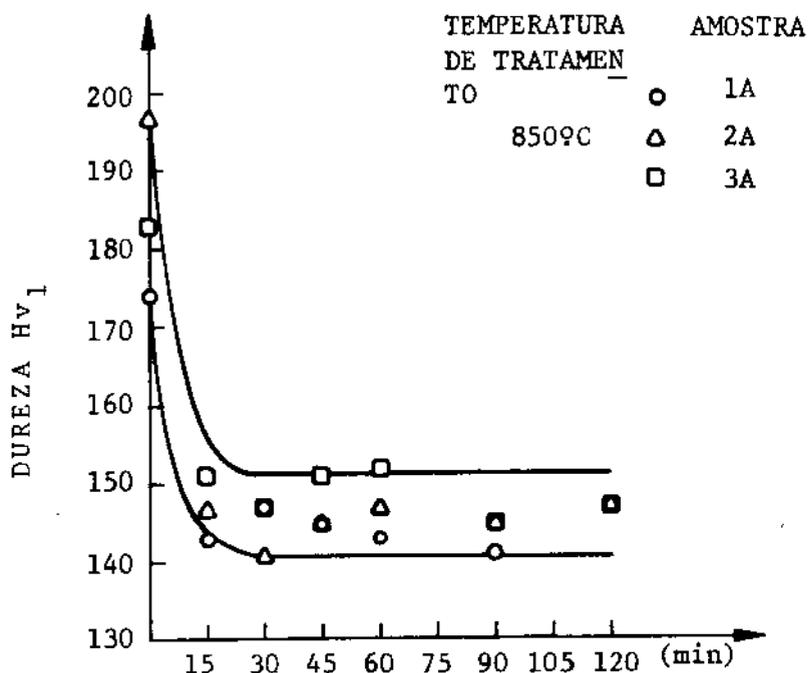
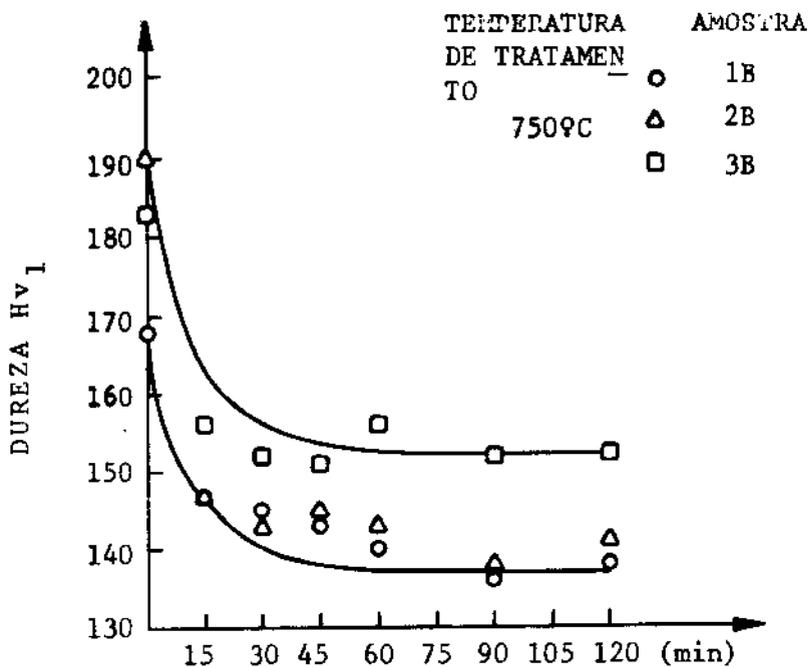


FIGURA 14

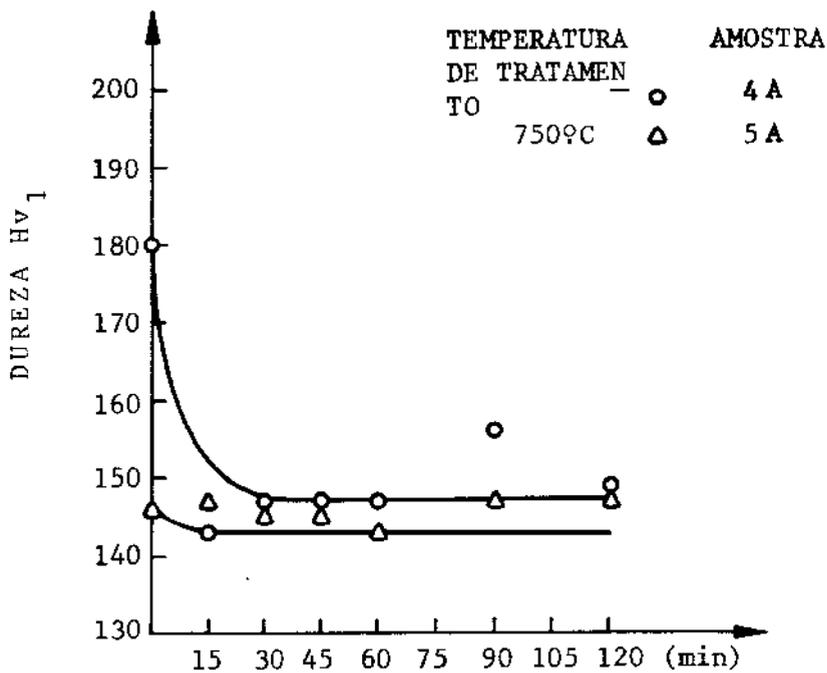
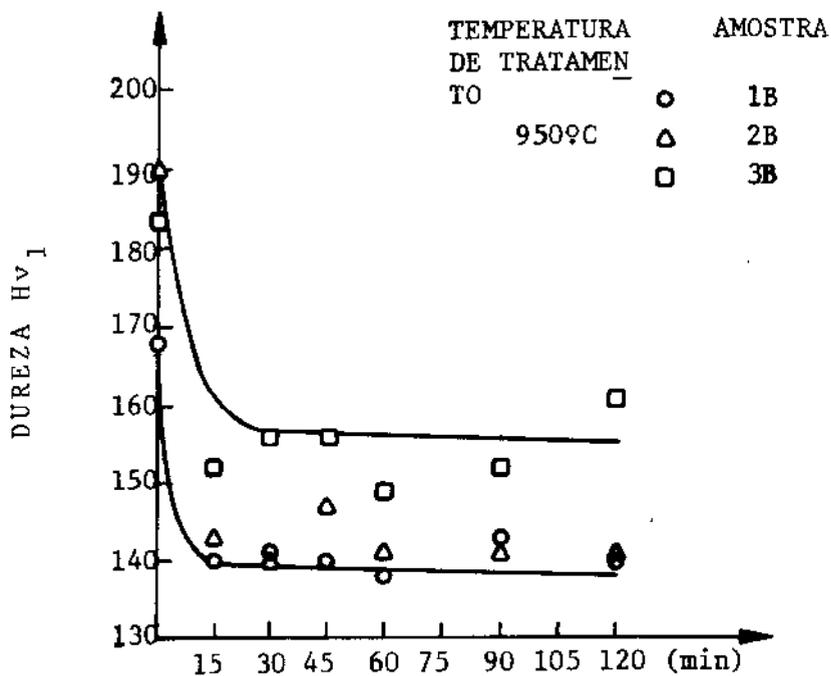
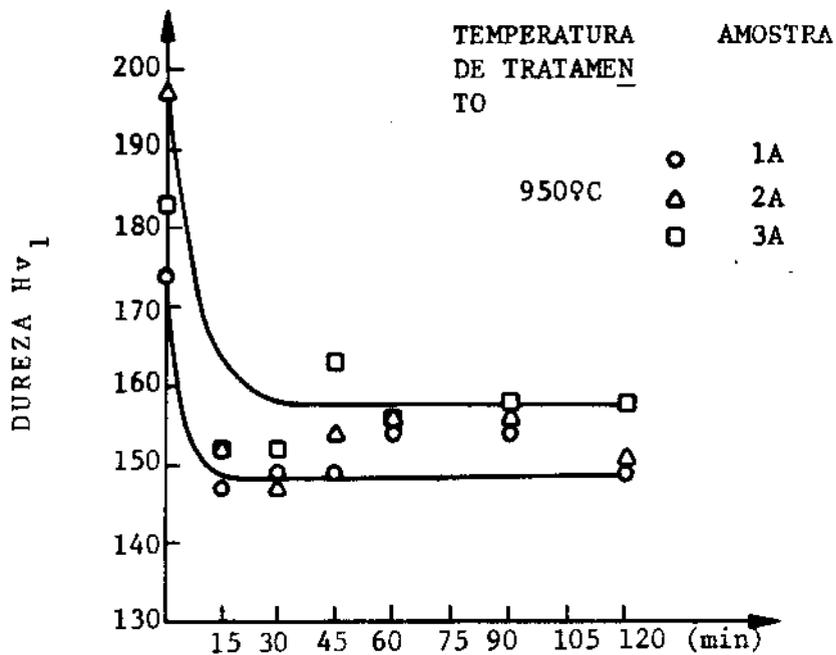


FIGURA 14

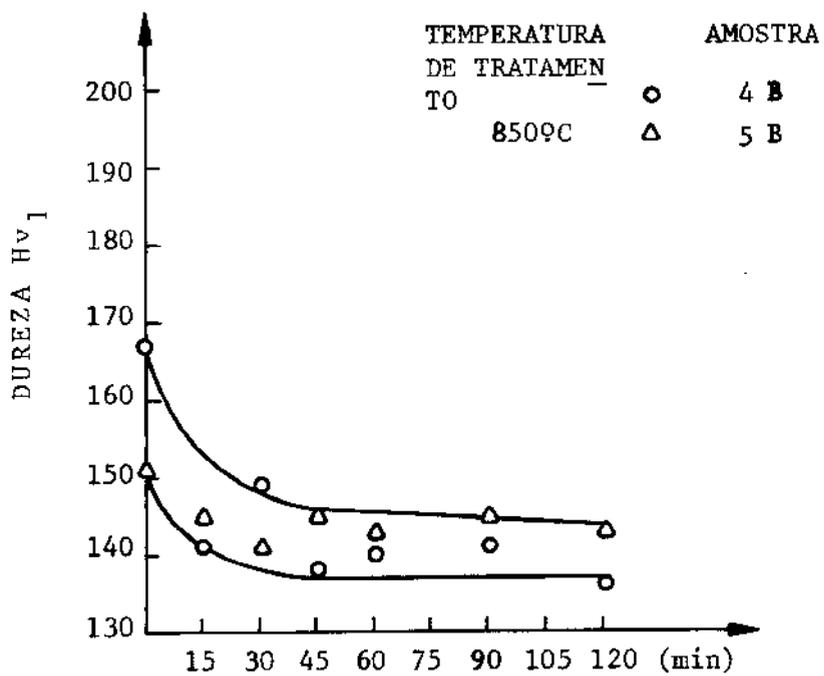
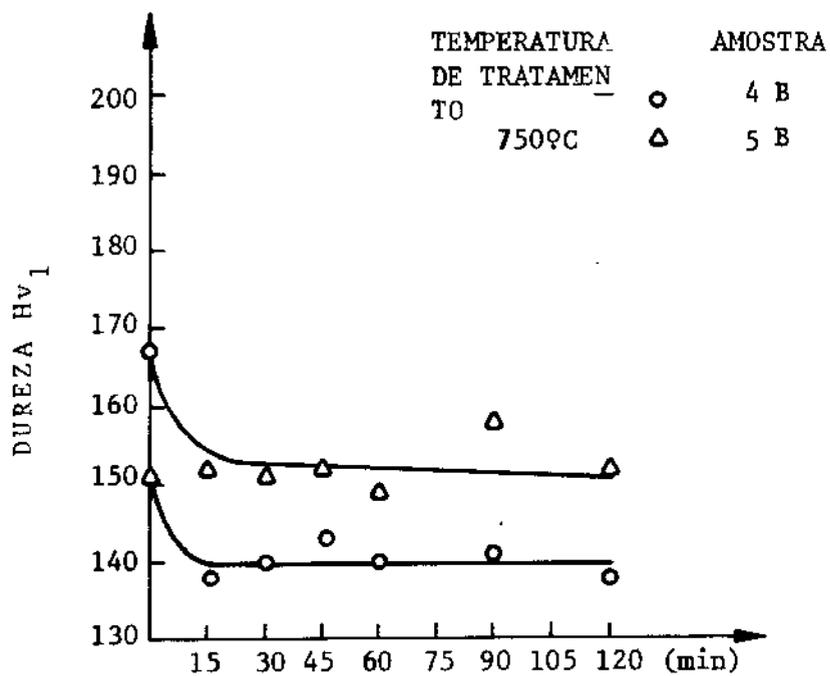
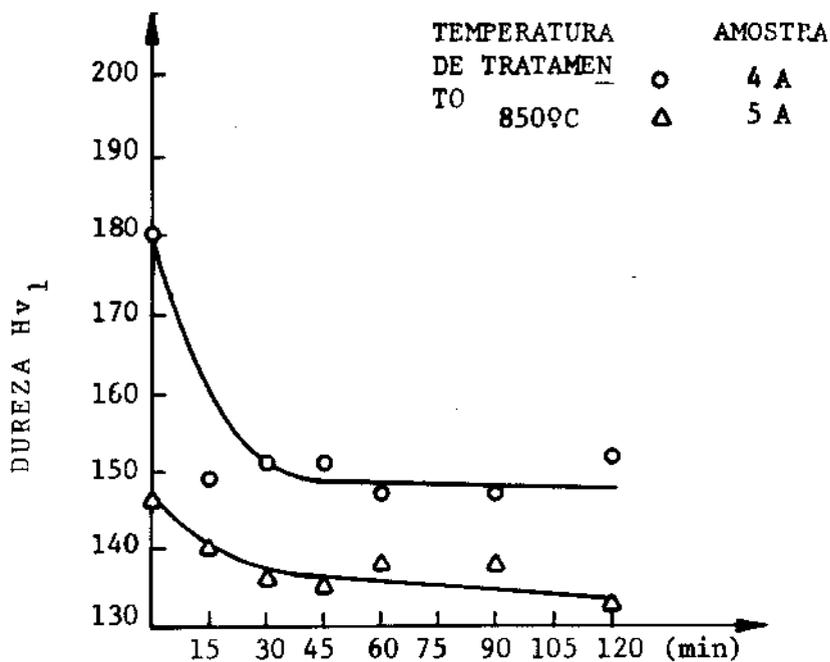


FIGURA 14

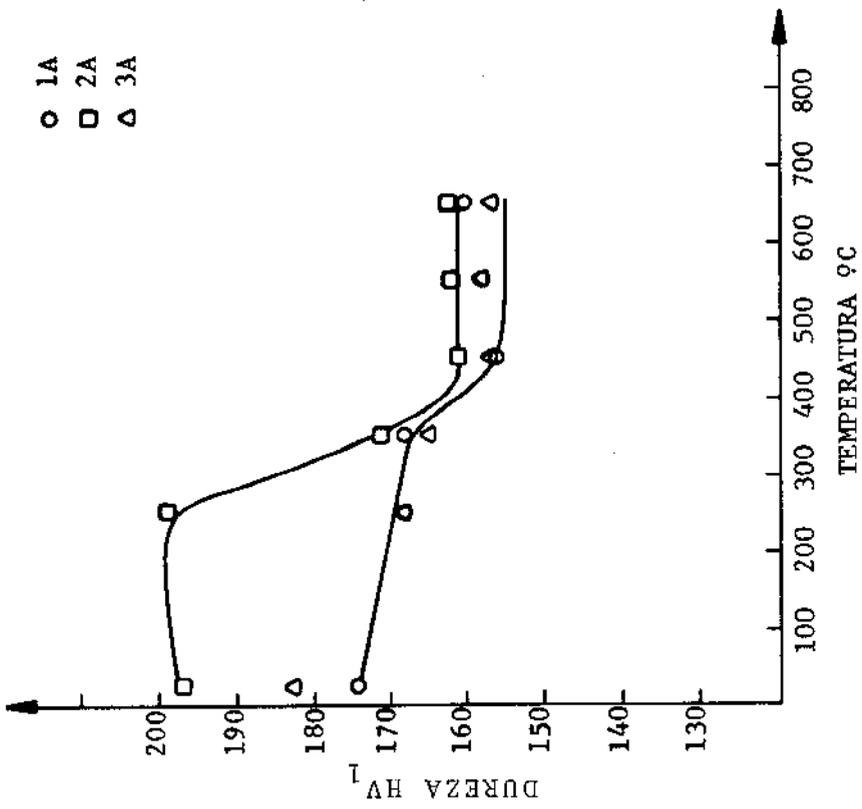
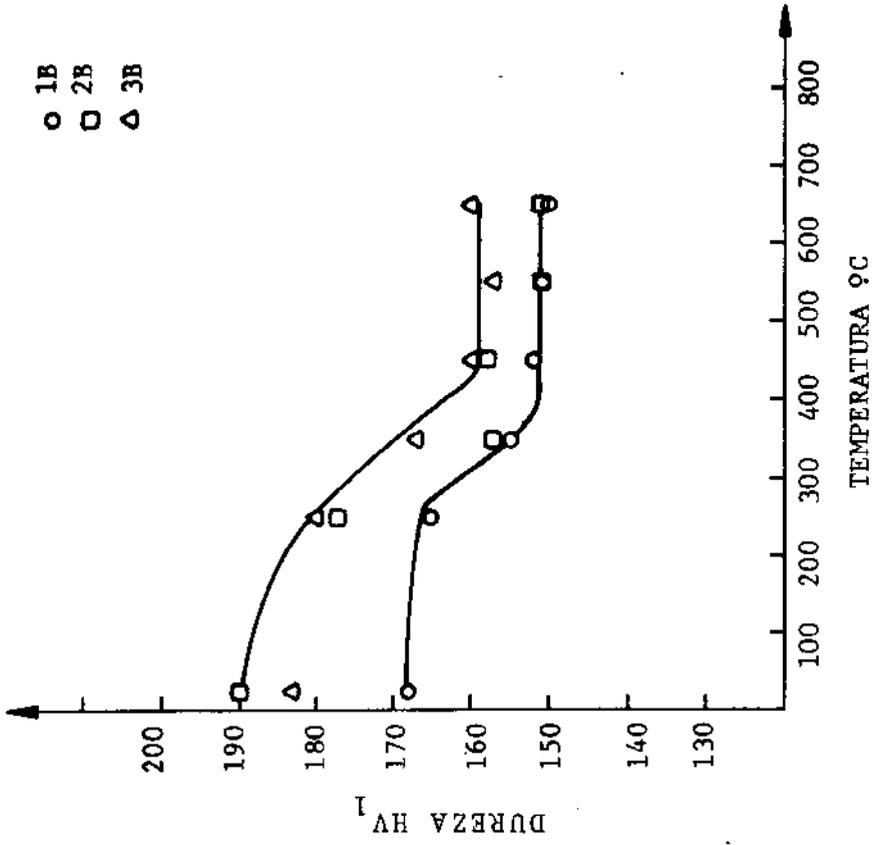


FIGURA 15 - Dureza vezes temperatura por 60 minutos de tratamento

## VII.2.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Determinação da estrutura - Todas as amostras foram analisadas por difração de raios-x. Não foi detectada a presença de fases metaestáveis ou de fase  $\alpha$  em qualquer das amostras submetidas aos diferentes tratamentos. Deve-se ressaltar que a técnica de difração de raios-x utilizada, tem o limite de detecção na faixa de 3-5% em volume. As ligas apresentam uma estrutura cúbica de corpo centrado sendo o parâmetro de rede para a liga A igual a  $a_0 = 3,296 \pm 0,006\text{Å}$  e a liga B  $a_0 = 3,294 \pm 0,003\text{Å}$ . Estas medidas não permitem uma distinção entre as ligas A e B, uma vez que a diferença entre os parâmetros de rede incide na faixa de erro. As amostras fundidas apresentaram reflexões nos planos (110), (200), (211), (220) correspondendo aos ângulos  $2\theta$  38,6°, 56°, 70° e 83° respectivamente, sendo que a intensidade das reflexões decrescem na mesma ordem.

As amostras deformadas apresentaram reflexões nos planos (110) e (220) na secção transversal, sendo a reflexão (110) a mais intensa, e na secção axial tem reflexões em (110), (200), (211), (220) sendo que a reflexão de maior intensidade recai nos planos (200) ou (211), esta situação persiste mesmo após o tratamento térmico em altas temperaturas com a intensidade relativa variando de amostra para amostra.

Determinação da textura - Os resultados de microdureza do ítem anterior mostram de uma maneira geral que as amostras amoleceram totalmente em temperaturas muito baixas.

Por exemplo as amostras da série 2A apresentam 80% de amolecimento já para recozimento a 450°C por 1 hora. Esta temperatura corresponde a apenas cerca de 0,3 do ponto de fusão da liga (tomada como a média da temperatura solidus e liquidus), a qual é muito baixa, principalmente considerando-se o grau de encruamento 75%. Por outro lado estas amostras quando observadas por microscopia ótica mostram-se não recristalizadas. A utilização das técnicas de determinação de textura por difração de raios-x, foi utilizada com o intuito de resolver esta contradição entre os resultados das duas técnicas. Para isto selecionou-se algumas amostras estratégicas da série 2A: encruada, tratada a 650°C por 30 minutos (80% de amolecimento, mostrando início de recristalização por microscopia ótica), tratada a 850°C por 30 minutos, (totalmente recristalizada quando observada por microscopia ótica) e tratada a 1000°C por 30 minutos (apresentando crescimento exagerado de grão em microscopia ótica).

As figuras de polo obtidas indicam que tanto as amostras encruadas como a amostra tratada a 650°C possuem uma forte textura na direção longitudinal da barra sendo que os planos cristalográficos (011) estão arranjados paralelamente a secção transversal da barra.

A figura 16a, mostra o diagrama de polo para a secção transversal da amostra 2A encruada. A variação da intensidade de reflexão nos diferentes quadrantes é uma indicação da existência de ligeiros desvios de orientação de certas regiões da amostra em relação a direção da textura encontrada.

A figura 16b, mostra a figura de polo para amostra 2A após o tratamento térmico à 650°C. Nesta figura é observado um aumento da intensidade de reflexão dos planos (011), indicando uma reorientação das diferentes regiões da amostra na direção da textura.

Deve-se ressaltar que as texturas encontradas nestas duas amostras são originárias do processo de deformação.

Finalmente a figura 16c é a figura de polo para a amostra 2A tratada a 1000°C. A microestrutura desta amostra é constituída por grãos grosseiros. Observa-se a diminuição da intensidade de reflexão dos planos (011) e o aparecimento de reflexões em outras posições o que é uma indicação de um enfraquecimento da textura de deformação.

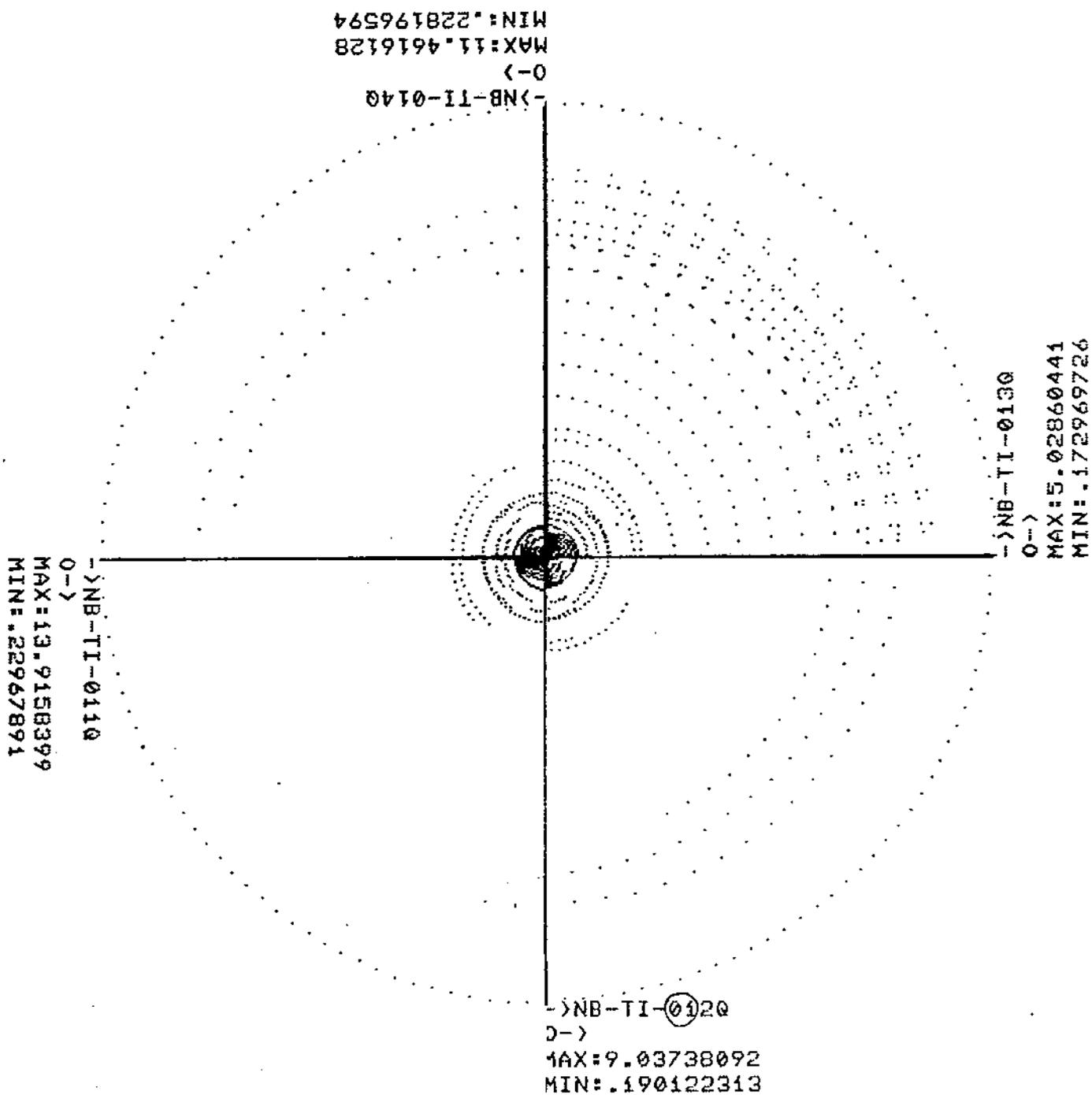


FIGURA 16a - Figura de polo da amostra encruada

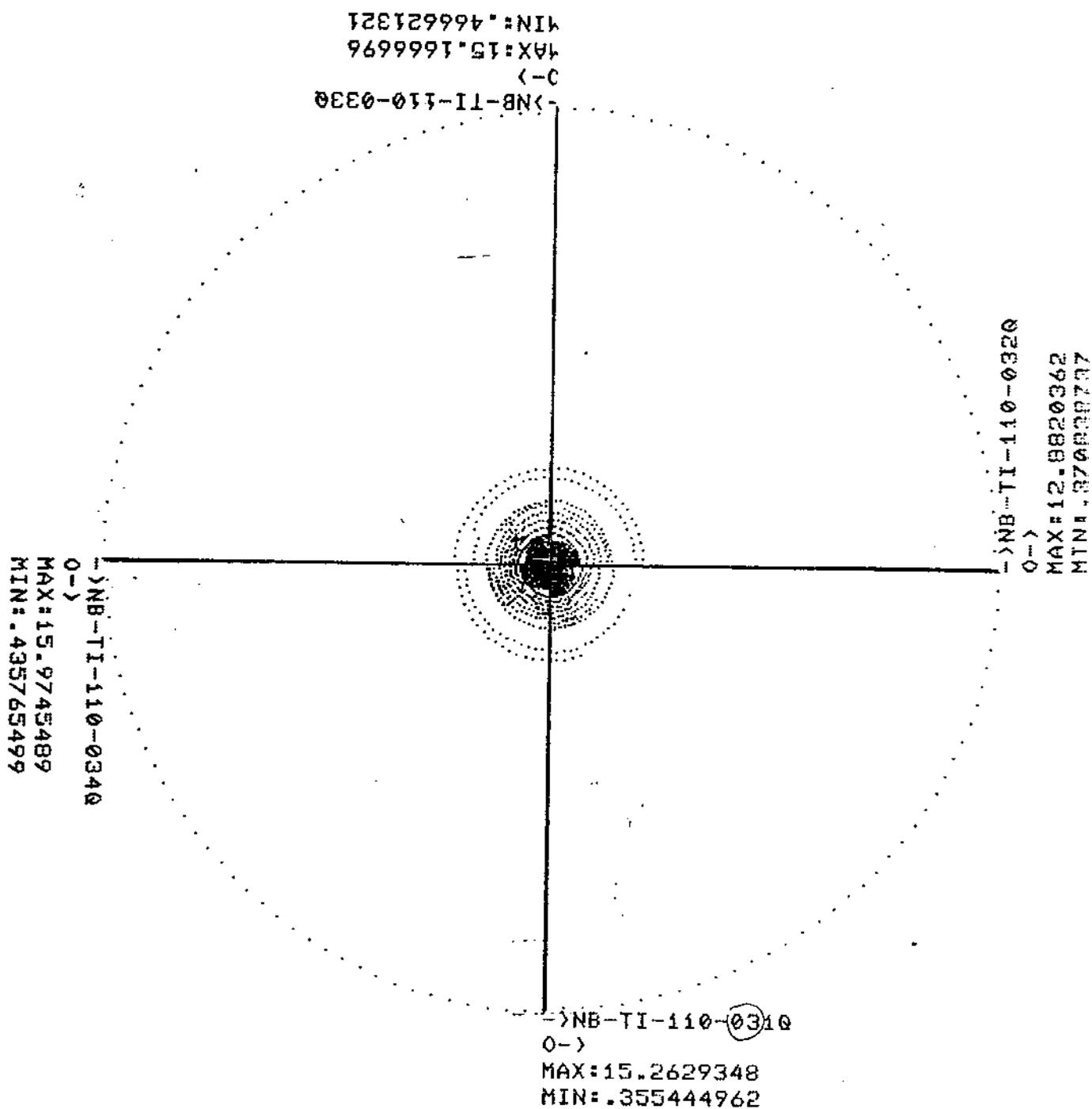


FIGURA 16b - Figura de polo da amostra tratada a 650°C.

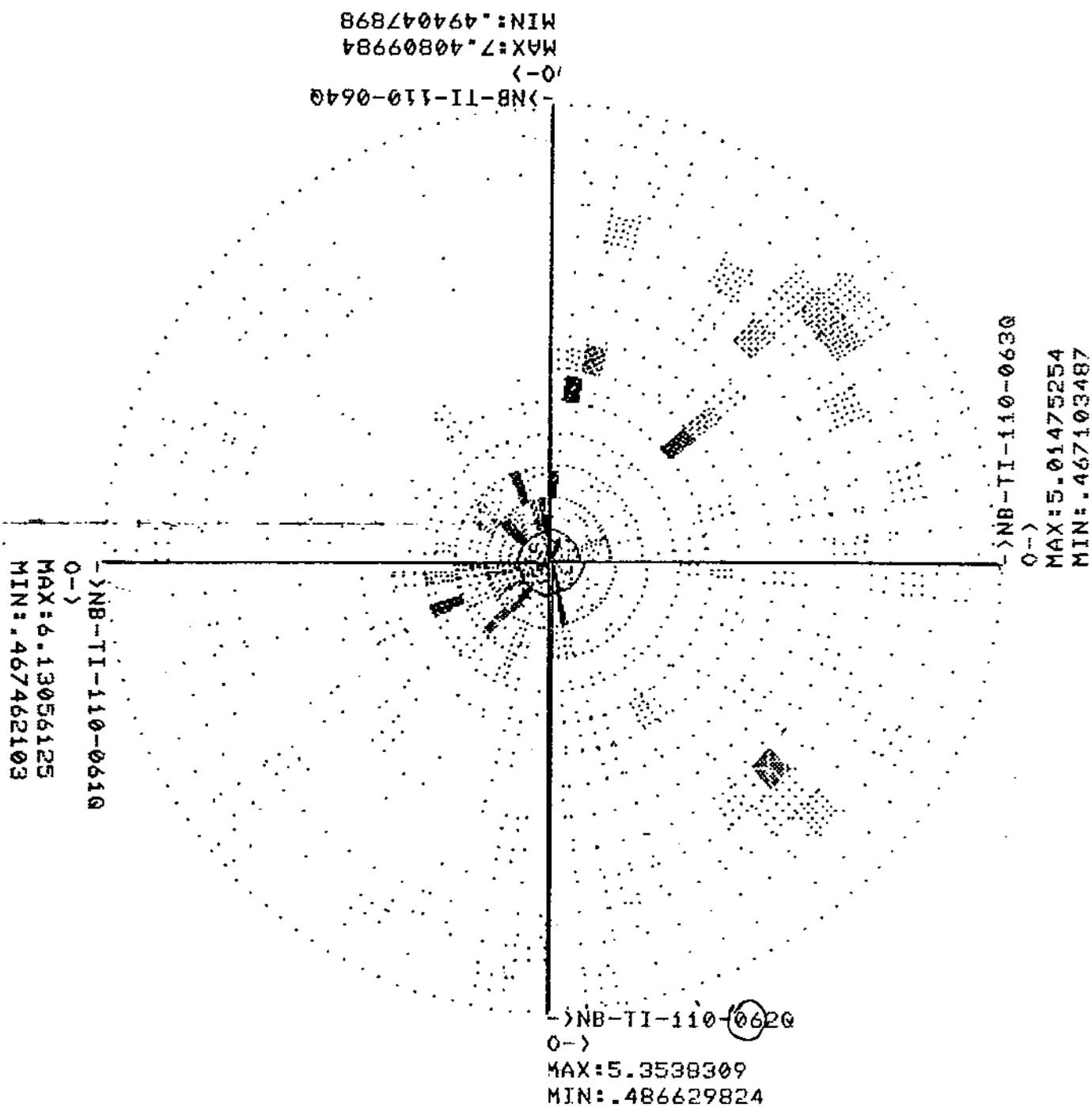


FIGURA 16c - Figura de polo da amostra tratada a 1000°C.

#### VII.2.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A sequência de micrografias da figura 17 mostram os resultados de microscopia eletrônica de transmissão da liga 2A. Foram analisados os estados encruados e após 30 minutos de tratamento térmico nas temperaturas de 350, 650 e 750°C.



FIGURA 17(a) - Micrografia da amostra 2A encruada aumento de 20000 vezes.



FIGURA 17(b) - Micrografia da amostra tratada por 30 minutos a 350°C aumento de 20000 vezes.



FIGURA 17(c) - Micrografia da amostra 2A tratada a 650°C por 30 minutos aumento 20000 vezes.



FIGURA 17(d) - Micrografia da amostra tratada a 750°C por 30 minutos aumento 20000 vezes.



FIGURA 17(e)- Micrografia da amostra 2A tratada a 650°C por 30 minutos aumento de 20000 vezes.



FIGURA 17(f)- Micrografia da amostra 2A tratada a 650°C por 30 minutos aumento de 15000 vezes.



FIGURA 17(g)- Micrografia da amostra 2A tratada a 650°C por 30 minutos aumento de 30000 vezes.

Na figura 17a micrografia da amostra encruada , observa-se que as discordâncias são uniformemente distribuídas no interior dos grãos primitivos.

A figura 17b micrografia da amostra tratada por 30 minutos a 350°C continua apresentando uma alta densidade de discordâncias com uma distribuição uniforme. Por outro lado podem ser observadas nesta amostra a presença de numerosas mi cromaclas. O mecanismo de formação destas micromaclas e o questionamento se elas poderiam ser responsabilizadas pelo sig nificativo amolecimento da amostra, pelo tratamento térmico nesta temperatura, ainda são objeto de discussão.

A figura 17c, micrografia da amostra tratada por 30 minutos a 650°C, mostra que a microestrutura é formada por células ou subgrãos com contornos bem definidos.

Na figura 17d com a amostra tratada por 30 minutos a 750°C, observa-se uma melhor definição dos contornos de subgrão e um aumento da transparência em campo claro do interior dos subgrãos, indicando a eliminação extensiva de defeitos da rede cristalina da amostra.

A única transformação que se observa, da amostra encruada para a amostra tratada a 650°C, é a mudança na distribuição das discordâncias. Partindo de uma distribuição uniforme para uma distribuição celular. O surgimento das microclaculas na amostra tratada a 350°C, pode estar relacionada aos mecanismos de formação dos subgrãos. Todavia, antes de uma conclusão, são necessários maiores estudos quanto a este aspecto.

## VII.3 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para a realização deste trabalho foram escolhidas as ligas NbTi com 44% e 53,5% de Ti em peso. Estas ligas foram denominadas A(53,5%) e B(44%), e foram fundidas e refundidas à vácuo em forno de feixe eletrônico. Foram obtidos lingotes com diâmetro  $\phi = 50\text{mm}$  com comprimento de 200 mm. A análise química efetuada por absorção atômica, em amostras coletadas em diferentes pontos do lingote, revelam variações da composição conforme a região da coleta da amostra. As variações estão compreendidas na faixa  $\pm 2\%$  de Titânio, portanto quanto a este aspecto as ligas satisfazem as especificações dos usuários internacionais. O teor de intersticiais encontrado está na faixa de 1000 a 1100 ppm, abaixo portanto dos teores das ligas comerciais de NbTi que possuem intersticiais na faixa de 1700 a 2000 ppm. A diferença deve-se ao fato de as ligas deste trabalho terem sido produzidas em vácuo de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mmHg, enquanto que as ligas comerciais normalmente são produzidas em forno a arco em atmosfera inerte. A granulometria do lingote bruto de fusão é constituída por uma camada periférica com espessura de 10-15mm, onde os grãos são alongados na direção longitudinal do lingote e por uma região central onde os grãos são mais grossos e também alongados na direção longitudinal. O tamanho médio de grão está em torno de 3,5mm. O alongamento dos grãos está relacionado com a direcionalidade de extração de calor do sistema e os grãos grossos estariam relacionados com a ausência de correntes convectivas no banho líquido, o que dificultaria o efeito multiplicativo do núcleo, isto é, o arreste de embriões formados nas paredes do cadinho, para a parte central do banho.

A microdureza dos lingotes como fundido foi de  $148^{+2}$  para o lingote A e  $146^{+2}$  para o lingote B.

Os lingotes após a usinagem do diâmetro  $\phi = 50\text{mm}$  para  $\phi = 38\text{mm}$ , foram deformadas a frio por forjamento rotativo, sofrendo reduções de área de : (1) 89,2%, (2) 75,2% e (3) 50,2%. A denominação das ligas passou a partir de então a ser: 1A, 2A, 3A 1B, 2B, 3B, sendo que as letras A e B correspondem a 53,5% e 44% de titânio em peso, respectivamente e os números 1, 2 e 3 , correspondem as deformações sofridas. Os graus de encruamento foram escolhidos visando-se primeiramente a obtenção de barras da liga com diâmetro de 12,3mm, o qual é conveniente para o início do processo de fabricação dos cabos compósitos multifilamentares e por outro lado visando-se estudar os mecanismos de transformação das características microestruturais da liga a partir da estrutura bruta de fusão até a barra com o diâmetro desejado.

Um conjunto de amostras foi deformado plásticamente em duas etapas sofrendo um tratamento térmico intermediário seguido por novas reduções em área (5) 57,6% (4) 50,2% passando a receber as denominações 4A, 5A e 4B, 5B, conforme o grau de deformação. A finalidade deste tratamento em duas etapas foi o de verificar qual a sua influência na distribuição dos grãos recristalizados. Verificou-se que os grãos finais neste caso são mais finos e uniformes que os grãos do material processado sem tratamento térmico intermediário.

Os tratamentos térmicos foram efetuados em um forno tipo mufla adaptado para poder operar em atmosfera inerte.

A análise de gases efetuada após o tratamento térmico não revelou contaminação por intersticiais. Foram escolhidos para os tratamentos térmicos das amostras encruadas as temperaturas de 650, 750, 850 e 950°C e os tempos de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

Para análises complementares uma série de amostras foi tratada nas temperaturas de 250, 350, 450 e 550°C. A finalidade deste último tratamento foi a de verificar a faixa de temperatura onde ocorre o amolecimento por recuperação das ligas encruadas.

O conjunto de amostras gerado por tratamento acima de 650°C foram submetidas a medidas de microdureza, difração de raios-x para determinação da estrutura, e analisadas por microscopia ótica. A preparação das amostras seguiu os procedimentos normais da metalografia convencional. Um conjunto de amostras 2A, no estado encruado, e tratada por 30 minutos nas temperaturas 350, 650, 750 e 1000°C foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-x para determinação de textura.

As observações por microscopia ótica semi quantitativa permitiram o estabelecimento das temperaturas e tempo de tratamento térmico para se obter uma estrutura totalmente recristalizada. A tabela XII mostra as condições de tratamento.

TABELA XII

TEMPERATURA E TEMPO DE TRATAMENTO PARA OCORRÊNCIA DE RECRISTALIZAÇÃO DAS LIGAS, DETERMINADAS POR OBSERVAÇÕES SEMI QUANTITATIVAS

AMOSTRA	RA%	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (MINUTOS)
1A	89,5	750	60
2A	75,2	750	60
3A	50,2	750	60
4A	57,6	750	15
5A	50,2	750	120
1B	89,5	750	120
2B	75,2	850	30
3B	50,2	850	90
4B	57,6	850	30
5B	50,2	850	60

As medidas de fração volumétrica recristalizada, não permitiram inferências a respeito dos parâmetros cinéticos, para as ligas analisadas. O número de medidas efetuadas não são suficientes para se obter um espalhamento uniforme nos valores de  $\ln \ln |1/(1-x)|$ . Os números de pontos complementares a serem contados, foram calculados para se obter um espalhamento de 5% e 1% nos valores de  $\ln \ln |1/(1-x)|$  e foram colocados na tabela IX.

Foi observado em algumas amostras o surgimento de bandas onduladas. Nestas amostras o processo de recristali-

zação parece ser retardado, e estas bandas, continuam presentes mesmo após a recristalização completa da amostra. Estas bandas tornam-se mais acentuadas com o aumento do grau de encruamento. A existência das ondulações parece estar associada a flutuação de composição. Durante o tratamento térmico de recristalização o processo de difusão no sentido da homogeneização da liga pode ter uma direção oposta àquela que leva ao movimento dos contornos de alto ângulo, o que retardaria o processo de recristalização da liga.

As medidas de tamanho de grão permitiram se estabelecer o tamanho de grão mínimo para um determinado grau de encruamento como mostra a tabela XIII.

TABELA XIII

CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO PARA OBTENÇÃO DE UMA DETERMINADA GRANULOMETRIA.

AMOSTRA	TG( $\mu\text{m}$ ) INICIAL	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	t(min.)	TG(MÍNIMO) $\mu\text{m}$	D (mm)	RA%
1A	3500	750	60	24	12,3	89,5
2A	3500	750	60	31	18,9	75,2
3A	3500	850	15	39	26,8	50,2
4A	33	750	15	18	12,3	57,6
5A	37	850	60	35	18,9	50,2
1B	3500	850	30	31	12,3	89,5
2B	3500	850	45	44	18,9	75,2
3B	3500	-	-	-	26,8	50,2
4B	69	750	60	28	12,3	57,6
5B	83	850	60	65	18,9	50,2

onde: TG - tamanho de grão  
T - temperatura de tratamento  
t - tempo de tratamento  
D - diâmetro final da barra  
RA - redução de área

A tabela XIII estabelece as condições práticas para obtenção de barras com diferentes diâmetro e um determinado tamanho de grão, após o tratamento térmico.

As medidas de tamanho de grão indicam que as amostras deformadas com tratamento térmico intermediário levam a uma granulometria mais fina e uniforme, este efeito se manifesta claramente em uma menor dispersão dos resultados das medidas de tamanho de grão e dureza.

As medidas de microdureza mostram um pronunciado amolecimento das ligas em temperaturas compreendidas na faixa de 350 a 450°C. Quando se considera o ponto de fusão das ligas (média das temperaturas solidus e liquidus), verifica-se que a faixa de temperatura onde o amolecimento ocorre está em torno de 0,3 da temperatura de fusão das ligas. A análise por microscopia ótica não revela a formação de novos grãos nestas temperaturas a despeito do elevado amolecimento.

Os ensaios por difração de raios-x não indicam a presença de fases metaestáveis ou de fase  $\alpha$ . Foi observado nas amostras encruadas e tratadas termicamente a 650°C a existência de forte textura com a direção  $|110|$  orientada paralelamente a direção longitudinal do lingote e os planos (011) paralelos a

secção transversal da barra. Tratamentos térmicos efetuadas em temperaturas mais elevadas como 1000°C, indicam o surgimento de reflexões em outras orientações.

Foi observado por microscopia eletrônica que as amostras encruadas possuem uma distribuição uniforme de discordâncias. A amostra tratada a 350°C apresenta algumas maclas. O tratamento efetuado a esta temperatura e para a composição da liga 53,5% de Ti em peso, incide no campo de transformação  $\beta \rightarrow \alpha$  no diagrama de fase. Nesta temperatura dependendo da composição podem ocorrer também as fases  $\omega$  e martensítica. Portanto as maclas observadas, ao par dos mecanismos de formação de subgrãos, podem ter sua origem associada a uma destas transformações sendo que a transformação martensítica é a mais provável, uma vez que esta não demanda difusão dos componentes da liga. Observa-se ainda que após este tratamento térmico as discordâncias ainda estão distribuídas uniformemente no interior dos grãos. As amostras tratadas a 650 e 750°C possuem uma subestrutura constituída por subgrãos, com contornos bem definidos, sendo que as amostras tratadas a uma maior temperatura têm menor variação de contraste no interior dos subgrãos, o que indica uma menor densidade de defeitos na estrutura cristalina.

A combinação dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho permite algumas generalizações:

(a) O amolecimento apresentado pelas ligas tratadas em temperaturas na faixa de 350-450°C, é de certa forma inesperado. Foi observado que cerca de 80% do encruamento é elimi-

nado nestas temperaturas. É de se observar que o Nb obtido por FFE, este processo se inicia em temperaturas em torno de 750°C e o titânio obtido em forno de fusão a arco em atmosfera inerte, em temperaturas na faixa de 400-700°C. Para se testar a hipótese de que o material fundido em FFE, isto é, com baixo teor de intersticiais, se recristaliza em temperaturas mais baixas, preparou-se lingotes de titânio com duas fusões em FFE. A figura 18 apresenta os resultados das medidas de microdureza do titânio obtido por FFE, submetido a 92,5% de redução de área à frio e tratado termicamente nas temperaturas de 400, 500, 600, 700 e 800°C por 60 minutos. Observa-se que estes resultados estão em concordância com o comportamento do titânio fundido em forno a arco.

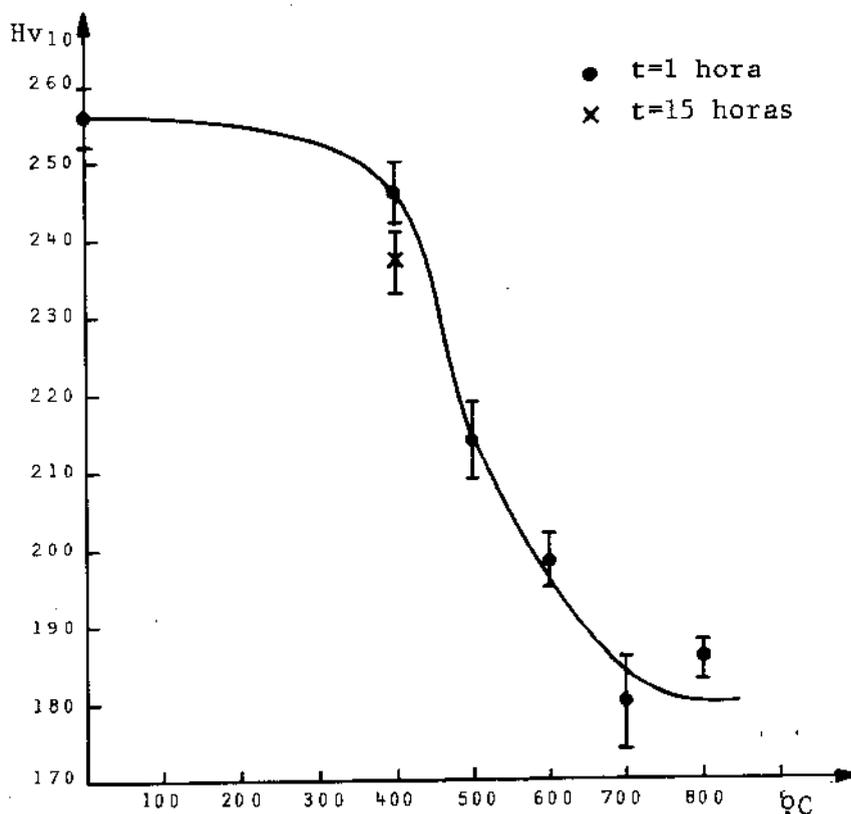


FIGURA 18 - Estudo da recristalização do Ti obtido por FFE, por medida de microdureza

Estes resultados evidenciam que o extensivo amolecimento das ligas em temperaturas tão baixas não está relacionado com o processo de fusão em forno de feixe eletrônico. Por outro lado é de se esperar a ocorrência de precipitados  $\alpha$  na liga com composição de 53,5% de Ti, em tratamentos térmicos efetuados nesta faixa de temperatura. Os precipitados sempre provocam um aumento da dureza destas ligas. As observações com microscopia ótica efetuadas nas amostras tratadas nestas condições não revelaram a presença de novos grãos, mostrando sempre a mesma estrutura como se ela estivesse apenas deformada. Os mecanismos de transformação que poderiam estar operando nestas circunstâncias seriam: recombinação e extinção de defeitos pontiformes, locomoção das discordâncias por pequenas distâncias, extinção de discordâncias com vetores de Burgers opostos e formação de células de discordâncias. A amostra 2A encruada e analisada por microscopia eletrônica de transmissão apresentou uma distribuição uniforme de discordâncias. A mesma amostra tratada a 350°C por 30 minutos, apresenta ainda uma distribuição uniforme de discordâncias, com o surgimento de maclas em algumas regiões. Estas maclas teriam sua origem associada a precipitações da fase  $\alpha$  ou a formação de martensítica. Como não há praticamente alteração da microdureza para tratamentos efetuados entre as temperaturas de 350 e 650°C, é de se presumir que esta precipitação ou transformação não seja extensiva, estando localizada em apenas algumas regiões da amostra. Finalmente a amostra tratada a 650°C, mostra uma subestrutura constituída por subgrãos. Portanto os mecanismos de amolecimento estariam inicialmente relacionados ao agrupamento e aniquilamento de defei-

tos puntiformes e numa fase posterior à extinção de discordâncias de sinais opostos e finalmente à formação de células de discordâncias.

(b) A recristalização das ligas nas condições em que foram estudadas, somente se completa a partir de 750°C, (tabela XIII). A recristalização é definida convenientemente como um processo de locomoção de contornos de alto ângulo, através de uma matriz deformada. A energia de ativação para formação do contorno de alto ângulo seria fornecida pela energia armazenada no sistema, na forma de defeitos estruturais, durante sua deformação plástica. Tendo em vista que a maior parte do encruamento, 80%, é eliminado em temperaturas tão baixas como as mencionadas no parágrafo anterior, é de se presumir que o principal mecanismo de nucleação dos contornos de alto ângulo esteja relacionada com as mesmas transformações que as células sofrem, uma vez que a energia armazenada durante o processo de deformação plástica é rapidamente diminuída pela recuperação. O principal mecanismo de nucleação seria mecanismo de nucleação por crescimento de subgrão. Em várias situações, foi observado por microscopia ótica, nucleação por migração de contorno induzido por deformação. Este mecanismo de nucleação, usualmente, é encontrado somente em amostras com baixa redução em área, 10-15%, não sendo comum portanto, se encontrar este mecanismo operando em amostras com reduções de área acima de 50%. A força motriz do processo está relacionada com a diferença de densidade de defeitos, (ou energia armazenada), de um grão para outro. Existindo esta condição o contorno que separa as duas regiões cresce sobre a região mais deformada, absorvendo seus defeitos.

A existência de tal mecanismo de nucleação operando nestas amostras, pode estar relacionado a alta dispersão encontrada nas medidas de microdureza das amostras da liga A e B. O comportamento mecânico diferenciado dos grãos associado a recuperação fácil do sistema poderia gerar grãos com baixas densidades de defeitos, antes que o processo de crescimento de subgrão tivesse se iniciado em sua vizinhança. Desta maneira seria justificada a existência do mecanismo de nucleação por migração de contornos induzido por deformação.

(c) As medidas de tamanho de grão nas amostras recristalizadas permitiram estabelecer, as condições de tratamento térmico, para obtenção de uma determinada granulometria final, para as ligas com as composições escolhidas. Os resultados não permitem inferências teóricas, uma vez que as amostras se encontram no estágio final de recristalização primária ou início de recristalização secundária.

(d) Foi verificado por microscopia ótica a existência de bandas onduladas em algumas amostras encruadas. Estas bandas são limitadas pelos contornos de grãos provenientes da solidificação. Estas bandas tornam-se melhor definidas a medida que é aumentado o grau de encruamento e não são eliminadas pela recristalização da amostra. Aparentemente estas bandas retardam o processo de recristalização uma vez que amostras com esta estrutura, após tratamento térmico a 850°C ainda têm muitas regiões não recristalizadas. O fato de as bandas onduladas estarem presentes mesmo após a recristalização da liga, pode significar que elas decorrem de flutuações locais de composição.

Por outro lado a forma alongada e retorcida dos grãos primitivos quando deformados a frio parece indicar uma dificuldade do grão de se deformar nesta direção. O retorcimento surgiria para acomodar a deformação sofrida nas outras direções, uma vez que a barra é cilíndrica. As bandas onduladas seriam constituídas portanto por regiões altamente encruadas, localizadas no seu pico e regiões menos encruadas nas depressões. As regiões mais encruadas seriam ricas em Ti. Foi apontado no capítulo III figura (4) que a medida que a concentração de Ti é aumentada a rigidez da rede cristalina do Nb gradativamente diminui, até ser atingida a composição onde se observa a precipitação da fase  $\alpha$  ou das fases metaestáveis  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\omega$ . Esta observação justificaria o que foi proposto acima, e por este ângulo a dificuldade do grão se deformar uniformemente também estaria associada a flutuações de composição. Portanto duas podem ser as causas do retardamento da recristalização. A primeira estaria relacionada com a dificuldade de nucleação dos embriões dos contornos de alto ângulo nas regiões ricas em Nb e menos encruadas. A segunda causa que poderia retardar o processo de recristalização estaria relacionada com a possível competição entre a migração dos contornos de alto ângulo e o processo de difusão no sentido de diminuir os gradientes de composição da matriz. As duas causas podem operar simultaneamente nos diferentes estágios do processo de recristalização. O atraso na recristalização daria oportunidade para ocorrência de extensiva recuperação.

## CAPÍTULO VIII - CONCLUSÕES

Os resultados encontrados permitem conclusões de interesse tecnológico, a respeito da sistemática de processamento da liga, bem como conclusões referentes aos mecanismos fundamentais envolvidos nas transformações do sistema, quando submetido a diferentes tratamentos.

Conclusões referentes ao processamento da liga:

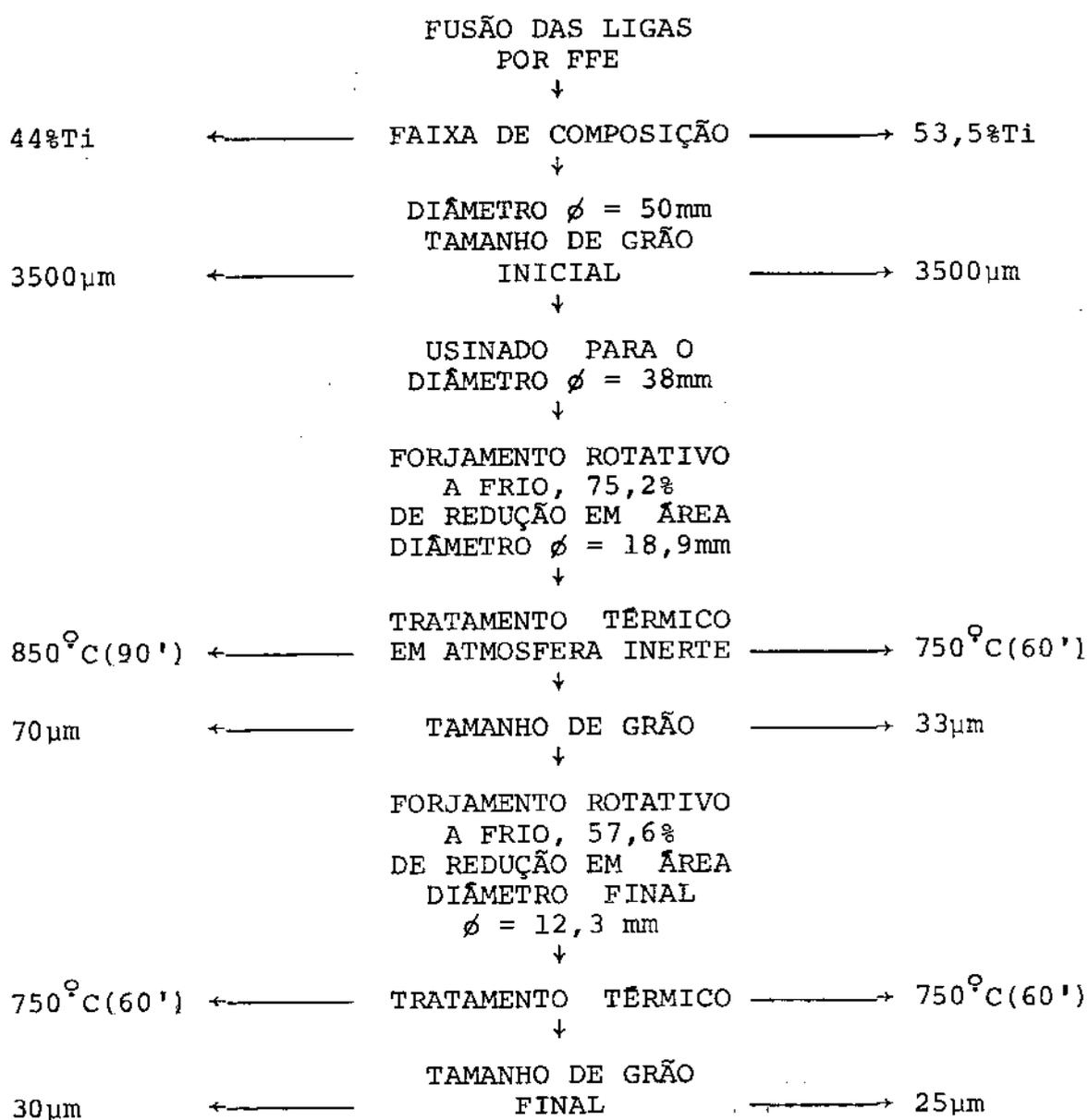
1- O processo de fusão por forno de feixe eletrônico mostrou-se apropriado para se produzir lingotes de NbTi. O processo provoca pouca evaporação seletiva dos componentes metálicos. Os lingotes obtidos contêm um menor teor de intersticiais que as ligas comerciais, usualmente produzidas por refusão em forno a arco com eletrodo consumível e são relativamente homogêneos.

2- O processo de conformação plástica por forjamento rotativo a frio, mostrou-se adequado para produção de barras de NbTi, a partir de lingotes com estrutura bruta de fusão. O baixo grau de encruamento das ligas possibilita grandes reduções de área a frio.

3- O dispositivo utilizado para o tratamento térmico das amostras, mostrou-se viável, havendo inclusive uma diminuição do teor de intersticiais da liga após o tratamento térmico.

4- O conjunto de processos (fusão, conformação

plástica a frio, tratamento térmico em atmosfera inerte), mostra-se factível tecnologicamente como processo de fabricação industrial, para obtenção das barras de NbTi com uma granulometria controlada e diâmetros convenientes para o início da fabricação de cabos compósitos multifilamentares. A figura 1 sintetiza, à partir do lingote, com estrutura bruta de fusão, a sequência de tratamentos termomecânicos para a obtenção de barras com uma determinada granulometria final.



Conclusões referentes aos mecanismos de transformação nos diferentes estágios de tratamento:

1- A distribuição de discordâncias após a deformação a frio por forjamento rotativo é uniforme. Amostras tratadas a 350°C por 30 minutos ainda apresentam a mesma distribuição.

2- Os resultados das medidas de microdureza indicam para todas amostras um pronunciado amolecimento (cerca de 80%), em temperaturas muito baixas, na faixa de 350 a 450°C.

3- Amostras tratadas a 650°C por 30 minutos é constituída por subgrãos, com contornos bem definidos. Tratamentos efetuados a 750°C, aumentam a nitidez dos contornos de subgrão e diminuem o contraste no seu interior, quando comparado com amostras tratadas em temperaturas mais baixas. Este fenômeno é indicativo da ocorrência de extensiva recuperação.

4- As amostras encruadas e tratadas termicamente a 650°C por 30 minutos, apresentam uma forte textura com os planos (110) paralelos a secção transversal das barras e a direção  $|110|$  orientada paralelamente ao eixo longitudinal. Este efeito é mais acentuado na amostra tratada termicamente. Tratamentos térmicos efetuados a 1000°C por 30 minutos dá origem ao surgimento de reflexões relativamente intensas em outros planos cristalográficos.

5- As amostras encruadas e tratadas termicamente a 650°C por 30 minutos, as quais apresentaram textura e subestrut

tura constituída por células de discordâncias, características de material não recristalizado apresentaram 100% de amolecimento.

6- Foi constatado em algumas amostras a presença de bandas onduladas, as quais se tornam mais pronunciadas com o aumento da deformação. Estas bandas não são eliminadas após o tratamento de recristalização.

7- Não foi constatada por raios-x a presença de fases metaestáveis,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  e  $\omega$  ou da fase  $\alpha$ , em nenhuma das amostras.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - J.D. LIVINGSTON AND H.W. SCHADLER - The effect of Metallurgical Variables on Superconducting properties. Ed. B. Chalmers. Vol.2 - nº 3. 1964. Pergamon. Press.
- 2 - H. KAMERLING ONNES - Akad. Van. Wetenschappen (Amsterdam),14, 113,818 (1911)
- 3 - W. MISSNER AND R. OCHSENFELD, Naturwiss. 21, 787 (1933).
- 4 - N. LONDON, Proc. Roy soc. A 152, 650 (1935).
- 5 - A.A. ABRIKOSOV - J.Exptl. Theoret. Phys. (USSR), 32, 1442 (1957).
- 6 - L.P. GORKOV - J.Exptl. Theoret Phys. (USSR), 37, 1407(1959)
- 7 - V.L. GINZBURG, L.D. LANDAU - J.Exptl. Theoret. Phys. (USSR) 20,1064,(1950)
- 8 - J. BADEEN, L.N. COOPER, J.R. SCHRIEFFER - Phys. Review V 108, 1.175 (1957)
- 9 - C.J. GORTER - Phys. Rev. Lett. 1, 69, (1963)
- 10- P.W. ANDERSON - Phys. Rev. Lett. 9, 309, (1962)
- 11- R.W. SHAW, D.E. MOPOTNER AND D.C. HOPKINS - Phys. Rev. 120, 88, (1960)
- 12- R. BECKER, G. HELLER AND F. SAUTER - Z. Phys. 85,772 (1933)
- 13- F. LONDON, H. LONDON - Proc. Roy. Soc. A 149, 71, (1935)

- 14- J.L. HADEN AND V.ARP. - Cryogenics 3, 105 (1963)
- 15- B.B. GOODMAN, IBM. J. Res. Dev. 6, 63 (1962)
- 16- L.P. GORKOV - 50v. Phys. Jetp, 10, 998, (1960)
- 17- R. LABUSH - Phys. Stat. Sol. 32, 439 (1969)
- 18- G. ZERWECK - J. of Low Temperature Phys. Vol. 42 - n<sup>o</sup> 51/2, (1981)
- 19- G. FUCHS - Phys. Stat. Sol. (a) 54, 321 (1979)
- 20- R. SCHMUCKER - Phys. Stat. Sol. (b) 80, 89 (1977)
- 21- E.J. KRAMER, J. Appl.Phys. 44, 1360 (1973)
- 22- W.L. MCMILLAN - Phys. Rev. vol. 167, n<sup>o</sup> 2, 331, (1968)
- 23- Metals Handbook, 89 ed. vol. 8, Metallography, Structure and Phase Diagrams American Society for Metals, 1973
- 24- I. PFEIFFER AND H. HILLMANN - Acta metallurgica, 16, 1429-1439 (1968)
- 25- F.W. REUTER, K.M. RALLS AND J. WULFF - Trans. Metall. Soc. AIME 236, 1143 (1966)
- 26- U. ZWICKER - Z. Metallk. 18, 941 (1964)
- 27- U. ZWICKER - Z. Metallk. 11, 836 (1970)
- 28- P. DUWEZ - Trans. Metall. Soc., 45, 934 (1953)
- 29- B.S. HICKMANN - J. of Mat. Science, 4, 554 (1969)
- 30- C. BAKER, J. SUTTON - Phil. Mag. 19, 1223 (1969)

- 31- B. OBST AND D. PATTANAYAK - J. of Low Temperature Physics, vol. 41, n<sup>o</sup> 5/6, 1980
- 32- U.N. SIKOROV AND V.F. DEGTYAREVA - Phys Met. Metall. vol. 48, n<sup>o</sup> 1, pp. 181-182. Pergamon Press Ltd. 1980
- 33- A.V. NARLIKAR, D.D. HUGHES - J. of. Mat.Science, 1, 317, (1966)
- 34- E.W. COLLINGS - Titanium and Titanium Alloys, ed. by J.C. Williams and F. B. Belov Plenum Press (1980)
- 35- C.N. REID, J.L.ROUTBORT, R.A. MAYNARD - J. Appl. Phys. vol. 44, n<sup>o</sup> 3, 1398, (1973)
- 36- S.C. FEDOTOV - Titanium Science and Tecnology ed. by R.I. Jaffee and H.M. Burte , Plenum Press, P.874 (1973)
- 37- E.S.FISHER and D.DENVER - The Science and Tecnology and Application of Titanium - ed. R.I. Jaffee and N.E. Promisel - Pergamon Press - P. 373 (1970)
- 38- E.W. COLLINGS, J.C. HO AND R.I. JAFEE - Phys. Rev. 5, 4435 (1972)
- 39- E.W. COLLINGS, J.C. HO AND R.I. JAFEE - Titanium Science and Tecnology, ed. R.I. Jafee and H.M. Burte, Plenum Press - P. 831,(1973)
- 40- P. DUWEZ - Trans ASM, 45, 934, (1954)
- 41- A.R.G. BROWN, D. CLARK, J. EASTABROOK AND K.S. JEPSON - Nature, 201, 914, (1964)
- 42- C. BACKER - Metal Science Journal 5,92 (1971)

- 43- C.C. KOCH AND D.S. EASTON - *Cryogenics*, 17, 391 (1977)
- 44- TETSURO SUZUKI AND M. WUTTIG - *Acta Metallurgica*, vol. 23  
Sept. 1069 (1975)
- 45- D. DE FONTAINE, N.E. PATON AND J.C. WILLIAMS - *Acta  
Metallurgica* vol. 19, Nov. 1153 (1971)
- 46- O. BETHOUX - *Revue de Physique Appliquée* Tome 5 Juin. 495,  
(1970)
- 47- M.BIDAULT, J. DOSDAT - *Revue de Physique Appliquée* Tome 5-  
Juin. 504 (1970)
- 48- D.F. NEAL, A.C. BARBER, A. WOOLCOCK AND J.A.F.GIDLEY - *Acta  
Metallurgica* vol. 19, Feb. 143, (1971)
- 49- ANNE W. WEST AND DAVID C. LARBALESTIER - *IEEE Transactions  
on Magnetism* vol. mag. 17, n° 1, Jan. (1981)
- 50- D.T. READ - *Cryogenics*, October, 579, (1978)
- 51- H. ALBERT, I. PFEIFFER - *Z. Metallkunde*, 67, 356, (1976)
- 52- H.R. SEAGAL, K. HEMACHALAM, T.A. DE WINTER AND Z.J.J. STEKLY  
*IEEE Transactions on Magnetism* vol. 15, n° 1, Jan. 807, (1979)
- 53- J.C. JAEGER - *Elasticity Fracture and Flow* - Methuen and Co.  
Second ed. 1962 - p.54
- 54- Z.J.J. STEKLY - *J. of Appl. Phys.* v. 42, n° 1, Jan. (1971)
- 55- O.L. ANDERSON - *J. Phys. Chem. Solids* - vol. 24, 909, (1963)
- 56- P. COTTERRILL, P.R. MOULD - *Recrystallization and Grain  
Growth in Metals*. Surrey university Press - 1976. P. 46

- 57- R. DROUARD, J. WACHBUM AND R.E. PARKER - Trans. Met. Soc. Aime. 197, 1226, (1953)
- 58- J.E. BURKE AND D. TURNBULL - Prog. Metals. Phys. 3,220(1952)
- 59- E.D. HAESSNER - Recrystallization of Metallic Materials- Dr. Riederer Verlag Gmbh Stuttgart - 1978. P.97
- 60- J.G. BYRNE - Recovery Recrystallization and Grain Growth , MacMillan séries in materials Science. 1965
- 61- Seminar of American Society for Metals - Recrystallization Grain Growth and Textures - E.D. Harold Marogalin-October 16 and 17, 1965.
- 62- E.D. HAESSNER - Recrystallization of Metallic Materials- Dr. Riederer Verlag Gmbh Stuttgart - 1978. P.11
- 63- A.F.PADILHA - Competição entre Recuperação e Recristalização em uma liga de Alumínio contendo dispersão de Precipitados- Dissertação de mestrado apresentada na Escola Politécnica da USP.
- 64- PHYSICAL METALLURGY - ed. R.W. CAHN - 2<sup>a</sup> ed. North Holland Amsterdam - 1977
- 65- R.W. CAHN - Recrystallization of Metallic Materials - ed. F. Haessner Riederer Stuttgart, P. 43.
- 66- R.D. DOHERTY AND R.W. CAHN - J. Less - Common Metals. 28 , 279, 1972. P.46
- 67- J.W. MARTIN, R.B. DOHERTY - Stability of microstructure in Metallic Systems - Cambridge University Press-1976
- 68- R.W. CAHN - Proc. Phys. Soc. A 63, 323 (1950)

- 69- P.A. BECK - J. Appl. Phys. 20, 633, (1949)
- 70- H. HU - Electron Microscopy and Strength of Crystals, ed. G. Thomas and J. Washburn, Interscience N.Y. (1963)
- 71- J.C.M. LI - J. Appl. Phys. 33, 2958 (1962)
- 72- J. L. WALTER AND E.F. KOCH - Trans. Met. Soc. Aime, 223,1509 (1965)
- 73- P.A. BECK AND P.R. SPERRY - J. Appl. Phys. 21,150, (1950)
- 74- J.E. BAILEY AND P.P. HIRSCH - Proc. Roy Soc. A267, 12, (1962)
- 75- J.E. BAILEY - Phil. Mag. 5,833, (1960)
- 76- W.P. E LONGO E R.E. REED HILL - Revista do Círculo de Engenharia Militar nº 69 1º trim. (1973)
- 77- J.E.M. LI - Electron microscopy and Strength of Crystals, Interscience N.Y. (1963)
- 78- W.P. E LONGO E R.E. REED HILL - Revista do Círculo de Engenharia Militar nº 70 (1973)
- 79- W.P. E LONGO E R.E. REED HILL - Revista do Círculo de Engenharia Militar nº 71 (1973)
- 80- W.C. LESLIE - Trans. Met. Soc. Aime, 227, 768, (1963)
- 81- W.C. LESLIE , J.T. MICHALAK AND F.W. AUL - Iron and its Dilute Solid Solutions, Ed. C.W. Spencer and F.E.Werner, Interscience, N.Y., 119, 1963
- 82- K. LÜCKE AND K. DETERT - Acta Met. 5, 628, (1957)
- 83- D.T. GAWNE AND G.T. HIGGINS - Textures in Research and Practice, Springer Verlag Berlin, P. 319, 1969

- 84- A.F. PADILHA - Defeitos Estruturais e Recristalização dos Sistemas Metálicos - Curso de Pós Graduação , ministrado na FEC-UNICAMP - 2º semestre de 1985.
- 85- H. HILLMANN - Superconducting Materials Science, ed. by S. Foner and B.B. Schwartz-Plenum-Press, N.Y. P.275. (1981)
- 86- J.E. HILLIARD - Metal Progress Data Sheet, P.99, May(1964)
- 87- Metals Handbook - 8<sup>a</sup> ed. vol. 8 - Metallography Structure and Phase Diagrams, American Society for Metals 1973.
- 88- R.C. GIFIKINS - Optical Microscopy of Metals, American Elsvier Publishing Company Inc. N.Y. 1970
- 89- American National Standard - ANSI/ASTM - E.112-80
- 90- Physical Metallurgy - Ed. R.W. CAHN - University of Sussex England - North Halland Publishing Co. 3<sup>a</sup> ed. 1973
- 91- Recrystallization Grain Growth and Textures Seminar of ASM- October - 1965 - P.267
- 92- American National Standard; ANSI/ASTM - E 562-76
- 93- J.E. HILLIARD AND J.W. CAHN - Trans. Met. Soc. Aime, 221, 344 (1961)
- 94- J.E. HILLIARD - General Elétric Research Laboratory Report N961 - RL-2652M (March 1961)
- 95- J.E. GLADMAN AND J.H. WOODHEAD - J. Iron Steel Inst.
- 96- N.B. DE LIMA, E.W. PONTES, P.R.B. MONTEIRO, K. IMAKUMA - Anais do VI CB CIMAT T-63, PUC/RJ - Dez. 1984.
- 97- A.H. COTRELL - Dislocations and Plastic Flow in Crystals- Oxford, The Clavendon Press - 1953