



**EFEITO DA RADIAÇÃO NEUTRÔNICA NA RECUPERAÇÃO E
RECRISTALIZAÇÃO DO NIÓBIO POLICRISTALINO**

Waldemar Alfredo Monteiro

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 081
IEA - DT - 081**

SETEMBRO/1978

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach — Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**EFEITO DA RADIAÇÃO NEUTRÔNICA NA RECUPERAÇÃO E
RECRISTALIZAÇÃO DO NIÓBIO POLICRISTALINO**

Waldemar Alfredo Monteiro

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em
Ciências" – Orientador Prof. Dr. Shiguo Watanabe.
Apresentada e defendida em 9 de dezembro de 1978,
no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO – BRASIL**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

Note: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
1.1 – Considerações Gerais	1
1.2 – Objetivos do Trabalho	2
CAPÍTULO II	
II.1 – Defeitos em Sólidos	3
II.1.1 – Definições	3
II.1.2 – Concentração de Defeitos em Equilíbrio Termodinâmico	11
II.1.3 – Criação de Defeitos Puntiformes	11
II.1.4 – Migração e Aniquilação de Defeitos Puntiformes	14
II.1.5 – Interação entre Defeitos Puntiformes e Discordâncias	16
II.2 – Encruamento, Recuperação e Recristalização	17
II.2.1 – Subestrutura de Deformação	17
II.2.2 – Energia Armazenada Devido ao Trabalho a Frio (Cold Work)	18
II.2.3 – Recuperação, Recristalização e Crescimento do Grão	19
II.2.4 – Presente Situação dos Estágios de Recuperação	21
II.2.5 – Estágios de Recuperação nos Metais CCC	22
II.2.6 – Cinética de Recristalização e Energia de Ativação para o Processo de Recristalização	24
CAPÍTULO III	
III.1 – Materiais Utilizados e Condições Iniciais	25
III.2 – Técnicas Experimentais Utilizadas	27
III.2.1 – Introdução	27
III.2.2 – Microdureza (Dureza por Microdentação)	27
III.2.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão	30
III.3 – Sequência Experimental de cada Técnica Utilizada – Introdução	32
III.3.1 – Sequência Propriamente Dita	32
III.3.2 – Amostra Laminada	32
III.3.3 – Amostra Laminada e Irradiada	33
III.3.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão das Amostras Laminadas (Grupo b) ...	33
III.3.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão das Amostras Laminadas e Irradiadas ..	34
III.4 – Método Utilizado para Cálculo da Fração Recristalizada	34
III.5 – Método Utilizado para Cálculo do Número de Discordâncias e do Tamanho de Subgrão na Microscopia Eletrônica de Transmissão	34
III.6 – Erros Experimentais	35

	Página
CAPÍTULO IV	
IV.1 – Testes de Microdureza	36
IV.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão	39
IV.3 – Cálculo da Fração Recristalizada e da Energia de Ativação para Recristalização	53
CAPÍTULO V	
V.1 – Amostra Recozida e Laminada em Sucessivas Etapas	62
V.2 – Amostra Laminada	62
V.3 – Amostra Laminada e Irradiada	63
V.4 – Cinética de Recristalização e Energia de Ativação para a Recristalização	64
V.5 – Conclusões	65
SUGESTÕES	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

EFEITO DA RADIAÇÃO NEUTRÔNICA NA RECUPERAÇÃO E RECRISTALIZAÇÃO DO NIÓBIO POLICRISTALINO

Waldemar Alfredo Monteiro

RESUMO

Através de medidas efetuadas em Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microdureza ~~de laboratório~~ o efeito da irradiação neutrônica ($E \geq 0,1$ MeV) na recuperação e recristalização de Nióbio de alta pureza. O intervalo de temperatura ~~de~~ de 25°C até 1200°C por uma hora. A curva sigmoide da recuperação no Nióbio mostra um aumento inicial na microdureza no intervalo de temperatura de 25 a 300 C, que está relacionado a migração de intersticiais (átomos de impurezas), O, C e N para as discordâncias e aglomerados de defeitos produzidos por laminação e irradiação. A recristalização no Nióbio laminado se processa por crescimento de subgrão (coalescimento de subgrãos) e migração de contorno de grão induzido por deformação. Irradiação com nêutrons rápidos ($\phi = 1,3 \times 10^{18}$ nvt) ^{DE N. S. E} acelera todo o processo de nucleação da recristalização de 150 C em relação ao Nióbio não irradiado. ~~Se~~ também obtida a energia de ativação para o processo de Recristalização do Nióbio tanto no caso do Nióbio laminado como também no Nióbio laminado e irradiado ($1,2 \times 10^{17}$ nvt).

CAPÍTULO I

1.1 – Introdução

O Brasil é o primeiro em reservas naturais de Nióbio (4500 mil toneladas de Pirocloro – 50 a 55% de óxido de nióbio). Assim sendo nada mais razoável que nos interessarmos nas propriedades deste metal e obter informações sobre suas diversas aplicações. Entre elas, destacamos a sua utilização como material estrutural nuclear.

O Nióbio tem uma combinação ímpar de propriedades físicas^(23,66) que incluem um alto ponto de fusão, a mais baixa densidade e secção de choque para nêutrons térmicos dos metais refratários, coeficientes de expansão térmica relativamente altos (importante para cobrimento de metais como proteção à variações térmicas em altas temperaturas), alta condutividade térmica, boa ductilidade a temperaturas baixas (-200 C), a mais alta temperatura de transição para supercondutividade, inatividade química geral e boa resistência a corrosão em metal líquido.

O Nióbio tem sido considerado como um importante metal estrutural nuclear de alta temperatura para aplicações em reatores a fissão bem como a fusão^(20,22,28,67). Em aplicações de Reatores Termonucleares Controlados (RTC) o Nióbio é empregado, na 1ª parede que está sujeita a altas temperaturas (até 1000 C) e altas fluências neutrônicas (até 10^{23} n/cm²) sobre condições especiais de tensões. Qualquer combinação disso resultará em apreciáveis mudanças microestruturais da 1ª parede do RTC afetando a estabilidade dimensional além de outras propriedades físicas e mecânicas.

A fim de se obter um melhor entendimento da relação entre propriedades mecânicas e estruturais, muitos metais de estrutura cúbica de corpo centrado⁽³⁹⁾, tem sido intensivamente estudado. Aprovada para publicação em Junho/1977.

com relação a estrutura de deformação e recuperação a alta temperatura, assim como mudanças estruturais produzidas por alto fluxo de nêutrons e irradiação com íons pesados. Para uso em reatores atômicos esse tipo de caracterização de material se torna muito importante pois a irradiação neutrônica produz danos que juntamente com produtos de transmutação podem alterar significativamente a microestrutura, afetando sobremaneira as propriedades mecânicas a altas temperaturas. Reiterando o fato de que o efeito da radiação neutrônica nas propriedades do Nb é de considerável interesse tecnológico como material encamisante em reatores regeneradores, dizemos que as propriedades mecânicas são de particular importância. Este material pode ser usado estruturalmente para restringir e acomodar o excessivo "inchamento" do combustível durante a radiação, influenciando na vida útil do elemento e desse modo na economia do reator. No caso dos reatores a fusão existe o chamado "Radiation Blistering" (formação de bolhas por radiação) que pode ser um importante processo de erosão quando os componentes estruturais (p.e. Nb) são expostos ao impacto de partículas energéticas que se encontram na região do plasma. As paredes dos recipientes que se encontram no vácuo sofrem variações de temperaturas de 400 C a 1000 C durante a operação do reator e além disso, estas paredes são bombardeadas com altos fluxos de partículas energéticas neutras (nêutrons de vários MeVs; átomos neutros formados nos processos de interação de carga próxima do limite do plasma), íons energéticos que escoam fora dos campos de confinamento, com fótons energéticos (δ , raios X moles, etc.), etc. Tais radiações energéticas chocam-se com as superfícies dos componentes do reator a fusão podendo causar contaminação do plasma e erosão das paredes por um dos fenômenos superficiais⁽²²⁾.

Apesar de existirem atualmente muitos estudos sobre restauração das propriedades físicas, elétricas e mecânicas de metais C.F.C e C.C.C. e suas ligas, devido a vários tipos de danos de radiação de partículas rápidas^(1,25,33,35,40-44,46,48,49,51,74,79,84) poucos são disponíveis, quanto ao estudo detalhado dos efeitos da radiação de nêutrons rápidos na microestrutura relacionada a recuperação e recristalização de metais C.C.C. em geral e no Nióbio em particular.

Neste trabalho apresentamos resultados detalhados dos processos de recuperação e recristalização do Nb e o efeito da radiação de nêutrons rápidos ($E > 0,1$ MeV) utilizando medidas de Microdureza e análise microestrutural através da Microscopia Eletrônica de transmissão.

1.2 – Objetivos do Trabalho

- Levantamento completo da Recristalização das amostras de Nióbio altamente deformado por laminação a frio (95% de redução em área seccional) através de testes de microdureza e da observação em Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- Levantamento completo da Recristalização das amostras de Nióbio altamente deformado por laminação a frio (95% de redução em área seccional) seguida de radiação neutrônica (nêutrons rápidos) através de testes de microdureza e observações em Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- Comparação entre a amostra apenas laminada e a amostra laminada e irradiada e suas implicações tecnológicas nucleares envolvidas.
- Modelos de nucleação envolvidos na Recristalização através da observação em Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- Obtenção da Energia de ativação para o processo de Recristalização do Nb laminado e do Nb laminado e irradiado.

Uma atenção é dada nessa dissertação com respeito a discussão dos defeitos e a sua estrutura produzidos por deformação ou irradiação e modificações pelo subsequente tratamento de Restauração.

Uma completa literatura pertinente a isso é apresentada no Capítulo II. Informações básicas a respeito de discordâncias e defeitos puntiformes juntamente com as teorias de Recuperação e Recristalização também é apresentada para uma melhor compreensão dos resultados de todo o comportamento da Restauração do Nióbio aqui estudado. No Capítulo III são apresentadas as técnicas experimentais e os métodos de análise.

No Capítulo IV apresentamos um estudo crítico dos resultados obtidos conforme a literatura e no Capítulo V o sumário e as conclusões.

CAPÍTULO II

II.1 – Defeitos em Sólidos

II.1.1 – Definições

Em um cristal perfeito os átomos estão dispostos em um arranjo absolutamente periódico. Em cristais reais esse arranjo periódico é perturbado pelas imperfeições que podem ser descritas como descontinuidades da rede espacial chamadas imperfeições da rede e podem ser caracterizadas geometricamente conforme o centro da descontinuidade esteja num ponto, segundo uma linha ou sobre uma superfície.

Podemos classificá-las geometricamente em imperfeições de dimensões nulas (puntiformes), unidimensionais (lineares) e bidimensionais (superficiais). Existem imperfeições volumétricas, tais como perturbações de natureza térmica (fonons), eletrônica (elétron e buraco, exciton) e atômica, além dos defeitos transitórios (magnon, plasmon, etc.).

Um cristal perfeito é termodinamicamente estável somente no zero absoluto, e, em qualquer temperatura mais alta o cristal deve conter um certo número de defeitos puntiformes em equilíbrio.

Uma imperfeição puntiforme é uma interrupção muito localizada que geralmente aparece devido a ausência de um átomo na periodicidade da rede cristalana (matriz) ou a presença de um átomo de impureza, ou um átomo da matriz colocado em lugar intersticial.

Na Figura 1 vemos uma ilustração esquemática dos defeitos cristalinos básicos.

A ausência de um átomo de uma posição normal é chamada vacância. Um átomo estranho que ocupa o lugar de um átomo da matriz é chamado átomo de impureza substitucional e um átomo estranho situado num interstício entre átomos da matriz é chamado átomo de impureza intersticial. Admite-se a existência de outros tipos que introduzam distorções mínimas na rede. Pode-se imaginar que o intersticial desloca um átomo (1º vizinho), situado em posição normal, na direção de um sítio intersticial vizinho, este deslocamento cria um par de semi-intersticiais ou um intersticial dissociado. Quando isto ocorre na direção de empacotamento, o defeito recebe o nome de "crowdion".

Os defeitos puntiformes elementares podem se associar, quando existe uma força de atração entre eles formando o que se chama de complexos: divacâncias, trivacâncias, complexo vacância-impureza, complexo vacância-intersticial ou par de Frenkel próximo (vacância catiônica e um cátion intersticial no cristal iônico), pares de Schottky (vacância aniônica-vacância catiônica). Quando se associam um alto número de defeitos puntiformes temos o aglomerado.

Além dos defeitos puntiformes e suas associações todo cristal real contém imperfeições extensas, isto é, perturbações no arranjo regular atômico que se estendem por muitas distâncias atômicas. Neste caso, temos primeiramente uma imperfeição linear, que se considera como a fronteira entre duas regiões de uma superfície, que são entre si mesmas perfeitas, havendo porém entre elas um desajuste, a discordância. Existem basicamente 2 tipos mais simples a discordância em cunha e a discordância em hélice conforme ilustram as Figuras 2 e 3a.

O movimento de uma discordância é relativamente fácil e é chamado deslizamento ou escorregamento (Figura 3b). O plano médio, onde houve o escorregamento é o plano de escorregamento. A discordância em cunha pode ser descrita em termos de um semiplano extra comprimido, colocado abaixo ou acima do plano de escorregamento. No caso da distorção produzida pela discordância em hélice, vemos que a zona de perturbação linear é ao longo de um circuito que lembra uma hélice, daí o nome.

Uma discordância "em cunha" difere da "em hélice" pelo tipo de deformação que produz na sua vizinhança. A Figura 3a ilustra o fato de que, no lado do plano de escorregamento, onde se encontra o semiplano extra, a rede está em compressão, e no outro lado, está em tração. Em contraste uma discordância em parafuso (hélice) não apresenta deformações por tração ou compressão, somente deformações por cisalhamento.

As discordâncias são descritas em termos de 2 vetores. A direção da linha de discordância, num ponto qualquer, é descrito pelo vetor unitário, t , que é paralelo à linha e deve ser contínuo ao longo do circuito de discordância, isto é, deve ter sentido oposto em lado oposto do circuito, a fixação do sentido deste vetor é arbitrária (horário ou anti-horário). O segundo vetor é o vetor translação b (mais comumente chamado Vetor de Burgers), que indica como e em que direção a rede, acima do plano de escorregamento, foi desviada em relação à rede abaixo do plano de escorregamento. O vetor de Burgers é o mesmo em qualquer ponto do circuito, enquanto que o vetor t muda continuamente de direção. O vetor de Burgers de qualquer discordância, pode ser determinado, usando-se o fato de que uma série de vetores da rede que formam um circuito fechado numa rede perfeita não formarão um circuito fechado se envolverem uma discordância. O vetor necessário para fechar o círculo em torno da discordância é o vetor de Burgers da discordância (Figuras 4 e 5).

Podemos então definir os segmentos de discordância em cunha e em hélice através destes vetores: um segmento de discordância é em hélice quando b é paralelo a t , enquanto que se b for perpendicular a t a discordância é em cunha. Quando o ângulo entre b e t está entre 0° e 90° a discordância se move num plano que contém o vetor discordância t e o vetor de Burgers b (Figura 6).

Se a discordância se move em qualquer outro plano, o processo é chamado ascensão ou subida (Figura 7). Existe ascensão positiva e negativa dependendo do movimento dela. A ascensão positiva pode ocorrer ou por difusão de vacâncias para (A), ou por formação de um intersticial em (A) difundindo-se para fora. A ascensão negativa pode ocorrer ou por difusão de intersticial para (A) ou formação de uma vacância em (A) e ela difundir-se; todos os processos requerem transporte de massa por difusão, logo requer ativação térmica. Assume-se que uma fila completa de átomos se move simultaneamente, enquanto que na prática, vacâncias individuais ou pequenos aglomerados de vacâncias difundem para a discordância.

Ocorrem também anéis de discordâncias (discordâncias mistas) simples e prismáticas. Existe ainda um tipo de movimento: quando uma discordância se move de um plano para outro paralelo a este, o movimento recebe o nome de escorregamento cruzado (cross-slip).

Temos as imperfeições superficiais que decorrem de uma variação no empilhamento dos planos atômicos através de um contorno. Tal mudança pode ser tanto na orientação quanto na sequência de empilhamento dos planos. Contornos de grãos são as imperfeições superficiais que separam cristais de diferentes orientações, num agregado policristalino. É a natureza imperfeita dos contornos dos grãos que

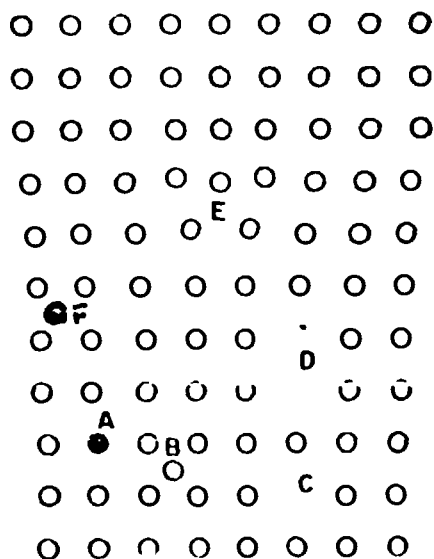


Figura 1 – Ilustração Esquemática dos Defeitos Cristalinos Básicos. A = Átomo de Impureza Substitucional
 B = Átomo Intersticial; C = Vacância de Rede; D = Divacância; E = Discordância em Cunha;
 F = Átomo de Impureza Intersticial

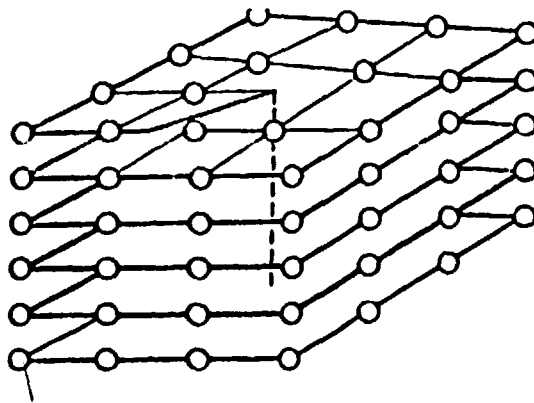


Figura 2 – Discordância em Hélice

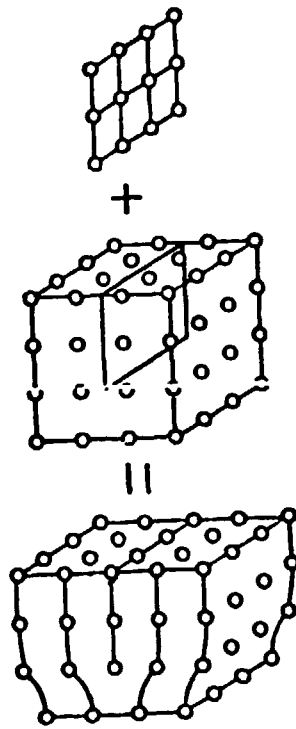


Figura 3a - Discordância em Cunha

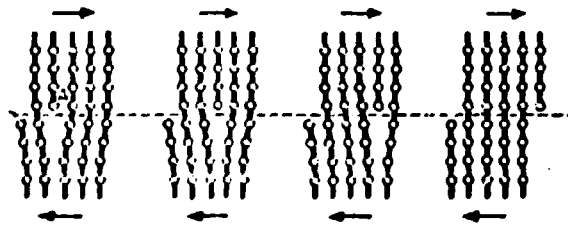


Figura 3b - Movimento de uma Discordância em Cunha

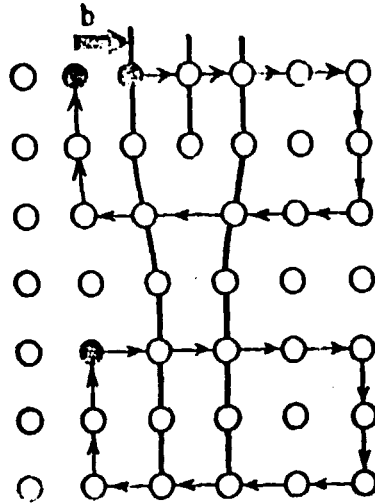


Figura 4 – Circuito de Burgers ao Redor de uma Discordância em Cunha. A Direção Positiva da Linha de Discordância Está no Plano da Figura

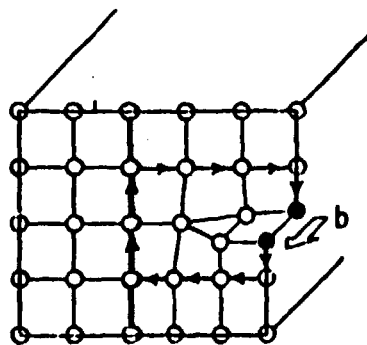


Figura 5 – Circuito de Burgers ao Redor da Discordância em Hélice

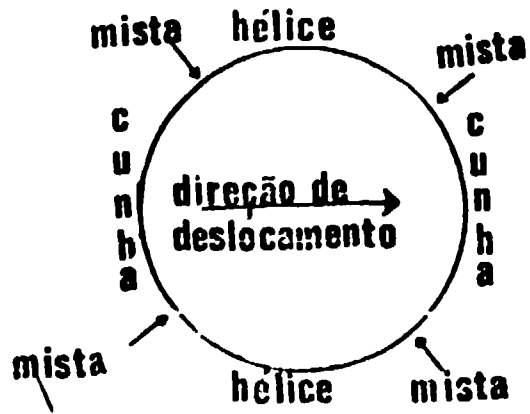


Figura 6 - Anel de Discordâncias

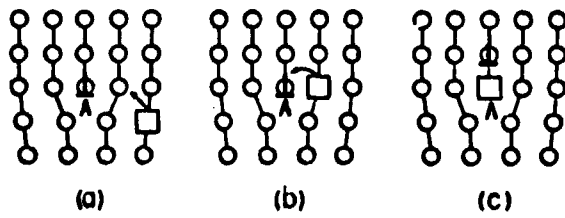


Figura 7 - Ascensão de Discordâncias

permite ao microscopista vê-los, pois em um material cristalino transparente, eles dispersam a luz e num material opaco, eles podem ser atacados quimicamente. Imperfeições superficiais que separam duas orientações que são imagens especulares uma da outra, são chamadas "contornos de macla". O volume do material cuja orientação é imagem especular da orientação da matriz é chamado macla. As maclas podem originar-se durante o crescimento de um cristal ou durante uma deformação. O cisalhamento paralelo ao contorno da macla pode produzir a macla (Figura 8), particularmente se o escorregamento for difícil de se iniciar ou propagar nessa direção. Outra imperfeição superficial é um contorno de pequeno ângulo, em que o ângulo das orientações cristalinas é da ordem de poucos graus (menos de 6°). Em geral, os contornos de pequeno ângulo podem ser descritos por arranjos convenientes de discordâncias. Um contorno de flexão de pequeno ângulo é composto de discordâncias em cunha, umas sobre as outras no contorno (Figura 9a). O ângulo de inclinação (flexão) será: $\theta = b/h$, onde b é o módulo do vetor de Burgers e h é a distância vertical média entre discordâncias.

Um contorno de torção de pequeno ângulo (Figura 9b) pode ser descrito em termos de no mínimo dois conjuntos de discordâncias paralelas em hélice, situados no contorno. Neste caso, o ângulo de torção $\alpha = b/h$, onde b é o vetor de Burgers e h a distância média de separação entre cada conjunto de discordâncias em hélice.

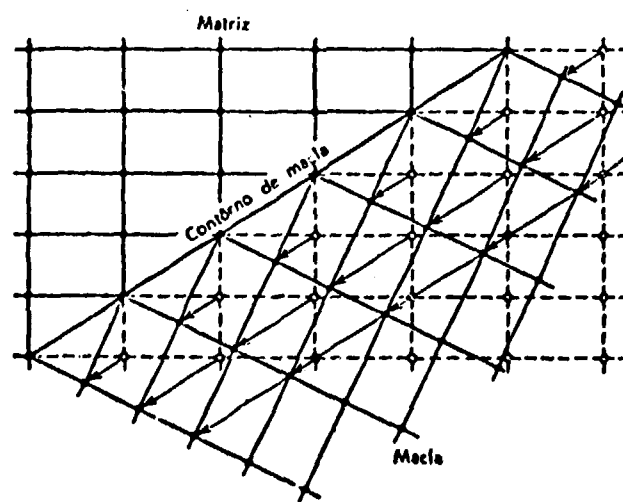


Figura 8 – Formação de Macla numa Rede Tetragonal por um Cisalhamento Uniforme de Átomos Paralelos ao Contorno de Macla. As Linhas Tracejadas Representam a Rede antes da Maclação e as Linhas Cheias, depois de Maclação

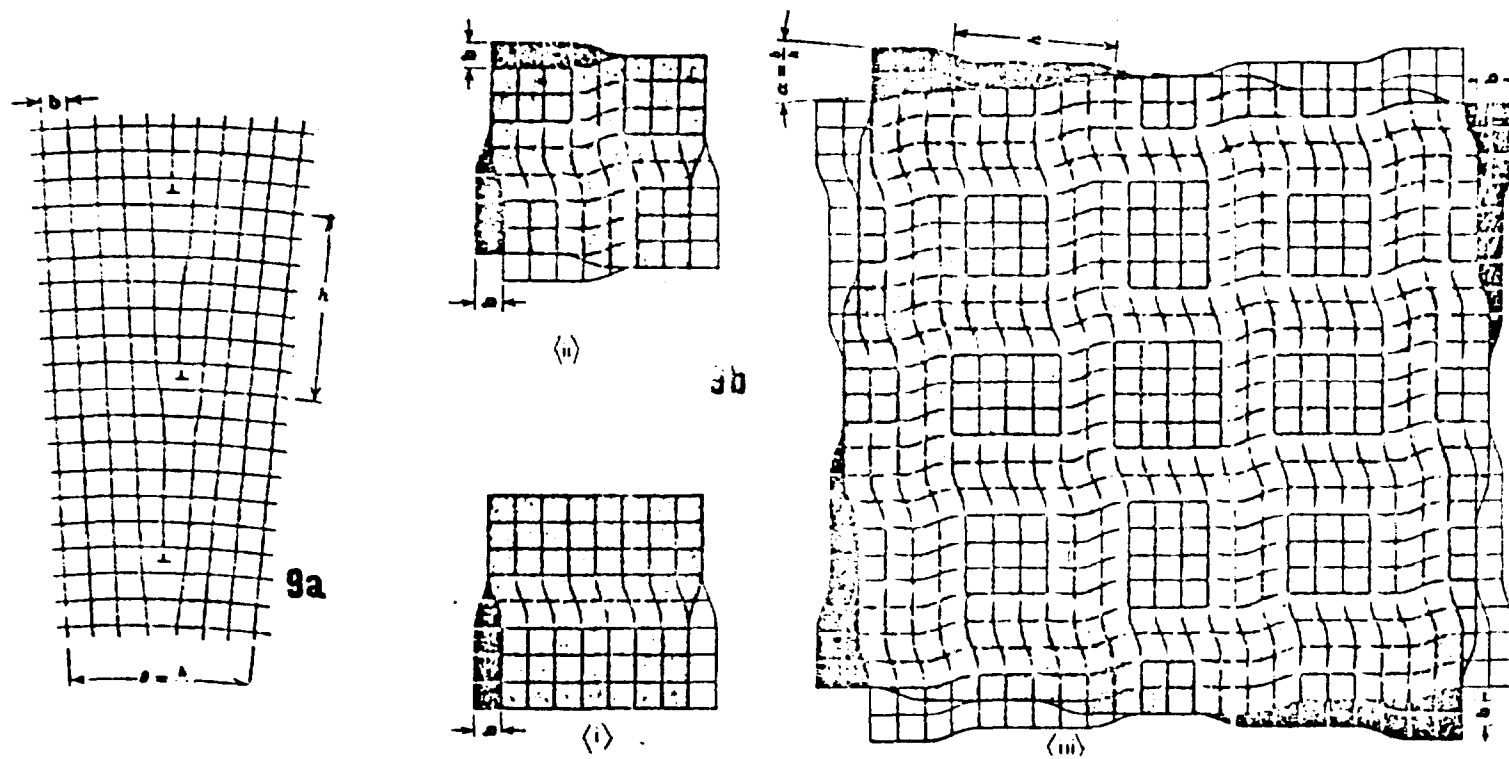


Figura 9 — a) Um Contorno Inclinado (de flexão) Simples, numa Rede Cúbica Simples, Formado por Discordâncias em Cunha, Distantes entre si de h .
 b) (i) Vista Normal ao Plano de Escorregamento, de uma Discordância em Hélice numa Rede Cúbica Simples. (ii) Intersecção de duas Discordâncias em Hélice numa Rede Cúbica Simples. (iii) Um Contorno por Torção, Composto de dois Conjuntos de Discordâncias em Hélice que se Interceptam em uma Rede Cúbica Simples

II.1.2 – Concentração de Defeitos em Equilíbrio Termodinâmico

Um cristal perfeito não é termodinamicamente estável senão no zero absoluto no que concerne à sua estrutura interna. A uma temperatura T diferente de zero absoluto, o cristal contém um certo número de defeitos puntiformes. Se E^F e S^F representam, respectivamente, a energia e a entropia de formação de um defeito, a mecânica estatística prevê que a energia livre do cristal a temperatura T será mínima para uma concentração N desse defeito, dada por

$$N = \alpha \exp\left(\frac{S^F}{k_B}\right) \exp\left(\frac{-E^F}{k_B T}\right) \quad (1)$$

onde k_B = constante de Boltzman e o fator α representa o número de defeitos de configuração distintos que podem ser associados a um sítio da rede cristalina. A energia e a entropia de formação de um defeito complexo podem ser expressas como função dos mesmos parâmetros de seus defeitos constituintes mais simples. Para uma divacância (2V) teremos

$$E_{2V}^F = E_V^F + E_V^F - E_{VV}^L \quad ; \quad E_{VV}^L \ll E_V^F \quad (2)$$

$$S_{2V}^F = 2 S_V^F + \Delta S_{VV}^F \quad (3)$$

onde E_{VV}^L é a energia de ligação de uma divacância, ΔS_{VV}^F é a entropia de formação de uma divacância.

A concentração será de

$$N_{2V} = 6 N_V^2 \exp\left(\frac{\Delta F_{VV}}{k_B}\right) \exp\left(\frac{E_{VV}^L}{k_B T}\right) \quad (4)$$

Os defeitos complexos, em equilíbrio termodinâmico, serão sempre menos numerosos que os defeitos puntiformes.

II.1.3 – Criação de Defeitos Puntiformes

Mencionamos anteriormente que para temperaturas diferentes do zero absoluto existe uma concentração de defeitos em equilíbrio termodinâmico expressa pela equação 1. Existem vários métodos experimentais disponíveis para a criação de defeitos em supersaturação mas que apresentam o inconveniente de não permitir a formação de um defeito do tipo bem determinado. Podemos externamente introduzir uma série de defeitos de natureza diferentes. Além disso, a distribuição pelo cristal depende do processo usado e das características do defeito e, em geral, não é homogêneo. Vejamos os métodos usuais:

a) Temperatura

Observando a equação 1, a concentração de cada tipo particular de defeito é grande para temperaturas elevadas. A temperatura se processa pelo resfriamento instantâneo do cristal a partir de uma

temperatura alta. Neste caso, após o resfriamento temos uma concentração de defeitos equivalentes a da temperatura alta, dizemos que houve um "congelamento" de defeitos. O resfriamento deve atingir uma temperatura final suficientemente baixa para que a migração dos defeitos seja desprezível. Na verdade, as velocidades de têmpera são finitas e alguns defeitos podem migrar e formar defeitos complexos ou desaparecer do cristal. Em temperaturas próximas a da fusão do material, temos uma população de vacância muito alta, que é predominante em relação aos outros tipos de defeitos.

b) Deformação Plástica

Durante uma deformação plástica, discordâncias se movem bem como são criadas pela tensão aplicada. O movimento das discordâncias podem gerar defeitos puntiformes por muitos mecanismos. Suponhamos duas discordâncias em cunha que emergem em lados opostos do cristal (podemos chamá-las positiva e negativa respectivamente para a superior e para a inferior) se movam em conjunto terminando em planos adjacentes, como ilustra a Figura 10, elas poderão se aniquilar uma com a outra levando a um plano completo de átomos (Figura 10a). Se entretanto terminam em planos separados (Figura 10b) comporta-se como se tivéssemos um plano completo com uma fila de vacâncias localizada perpendicularmente a página no ponto X. Se os 2 planos parciais terminam no mesmo plano como mostra a Figura 10c, a configuração final será um plano completo de átomos passando através do ponto X mais uma fila de intersticiais adjacentes a esse plano normal a página, indicado por um ponto. Esse modo puramente geométrico de geração não favorece a produção de um defeito sobre o outro mesmo porque a energia requerida para produzi-los não é igual em virtude de ser colocada por uma força externa que induz a deformação plástica. As discordâncias em cunha necessárias para o mecanismo acima, são produzidas durante a própria deformação plástica. Por estimativas semiquantitativas mostrou-se que a fração atômica de defeitos puntiformes produzidos pelo modo geométrico de geração é proporcional a deformação plástica com uma constante de proporcionalidade de 10^{-4} a 10^{-5} . As filas de vacâncias produzidas desse modo podem ser dispersadas termicamente, mas sugere-se que a distribuição resultante de divacâncias e grandes aglomerados são mais favorecidos do que as vacâncias simples⁽¹⁸⁾.

Durante deformação plástica, "jogs" em discordâncias podem ser produzidos por vários mecanismos (Figura 11) por exemplo, cruzamentos de discordâncias em cunha, ou em hélice, etc. Podemos dizer que o movimento das discordâncias, logicamente dos "jogs", podem gerar vacâncias como também consumi-las.

c) Radiação

Os dois métodos de produção de defeitos discutidos anteriormente tem algumas limitações. Até agora, somente vacâncias e seus aglomerados podem ser "congelados" nos metais, e os intersticiais não podem ser estudados por esta técnica. Além disso a fração de vacâncias que podem ser "congeladas" é pequena devido ser pequena a fração de vacâncias próxima do ponto de fusão do material, fora as limitações teóricas sobre a têmpera discutida anteriormente.

No caso da deformação plástica embora tenhamos uma concentração mais alta de defeitos puntiformes (vacâncias e intersticiais), as mudanças estruturais aí produzidas representam uma complicação a mais, alterando a distribuição e a quantidade de discordâncias que por sua vez é sensível a variações de temperatura. Há também interação entre defeitos puntiformes e discordâncias não sendo, portanto, representativo de um cristal recozido.

Outro método de produção de defeitos puntiformes é através da radiação com partículas de alta energia. Este método permite introduzir altas concentrações de vacâncias e intersticiais independentemente da temperatura, mas também tem suas limitações próprias. Quando os metais são irradiados com partículas energéticas, criam-se inicialmente os defeitos puntiformes intrínsecos isto é,

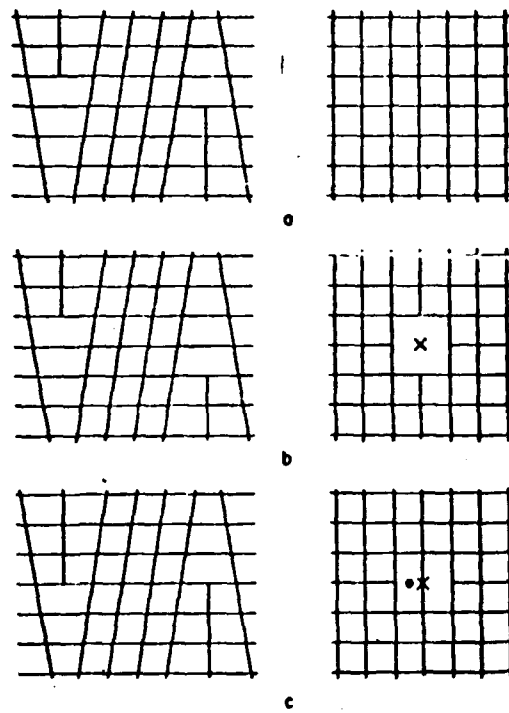


Figura 10 – Aniquilação de Discordâncias em Cunha Positiva e Negativa com a Formação de (a) Rede Perfeita, (b) Fila de Vacâncias e (c) Fila de Intersticiais

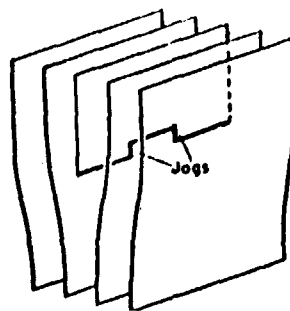


Figura 11 -- "Jogs" Simples numa Discordância em Cunha

vacâncias e intersticiais. Nas irradiações neutrônicas, transmutações também serão produzidas resultando em uma criação de defeitos puntiformes extrínsecos afetando as propriedades dos metais. Alguns dos defeitos intrínsecos se aniquilam por recombinação, outros se agregam em aglomerados da mesma espécie ou interagem com as impurezas do metal ou com os produtos de transmutação.

Quando um material fica exposto a um bombardeio de partículas de alta energia (proton, nêutron, elétrons, etc.) os defeitos são criados pelo deslocamento de átomos de sua posição normal na rede, através da interação com a partícula incidente. Normalmente, para isso acontecer, necessita-se de uma energia mínima situada entre 20 – 30 eV. No caso de termos uma partícula incidente com energia bem superior a estes valores teremos colisões secundárias e assim sendo vários deslocamentos simultâneos ocorrerão podendo inclusive, ter colisões terciárias ou mais, até que a energia de cada partícula tenha sido suficientemente diminuída. Percebe-se então que a distribuição final de defeitos dependerá da natureza e energia da partícula incidente bem como das características do alvo. Existem mecanismos que envolvem pouca energia durante a criação de defeitos: colisões com substituição (criação do par de Frenkel distante); colisão focalizada (não ocorrem substituições na rede, mas sim transporte de energia somente); "crowdion" dinâmico (um intersticial na forma de um "crowdion" é transportado a grandes distâncias do ponto de impacto).

Num reator (nêutrons) as energias estão distribuídas segundo um espectro bem largo e a chance de ocorrerem colisões secundárias, terciárias, etc. é mais elevada podendo produzir uma grande quantidade de deslocamentos numa região pequena do cristal vindo a constituir-se na chamada "zona diluída". Os principais defeitos introduzidos durante uma irradiação com nêutrons são mostrados na Figura 12.

11.1.4 – Migração e Aniquilação de Defeitos Puntiformes

Conforme a Mecânica Estatística, podemos tratar o movimento de um defeito genérico na rede, estabelecendo para a migração numa dada direção, uma frequência de pulso:

$$f_d = f \exp\left(\frac{-G^M}{k_B T}\right) = f \exp\left(\frac{S^M}{k_B}\right) \exp\left(\frac{-E^M}{k_B T}\right) \quad (5)$$

onde: f é a frequência efetiva de vibração do defeito na direção do ponto de sela ("saddle point") = frequência de Einstein = 10^{13} /s

S^M é a entropia de migração

E^M é a energia de ativação para a migração

Se $f_0 = f \exp\left(\frac{S^M}{k_B}\right)$ = fator de frequência e se Z for todas as possíveis direções para a migração de um determinado defeito, temos

$$f_d = Z f_0 \exp\left(\frac{-E^M}{k_B T}\right) \quad (6)$$

Durante sua migração pelo cristal, um defeito pode passar nas vizinhanças de um outro defeito que o captura, se existir entre eles uma força de atração, podendo-se constituir em uma captura

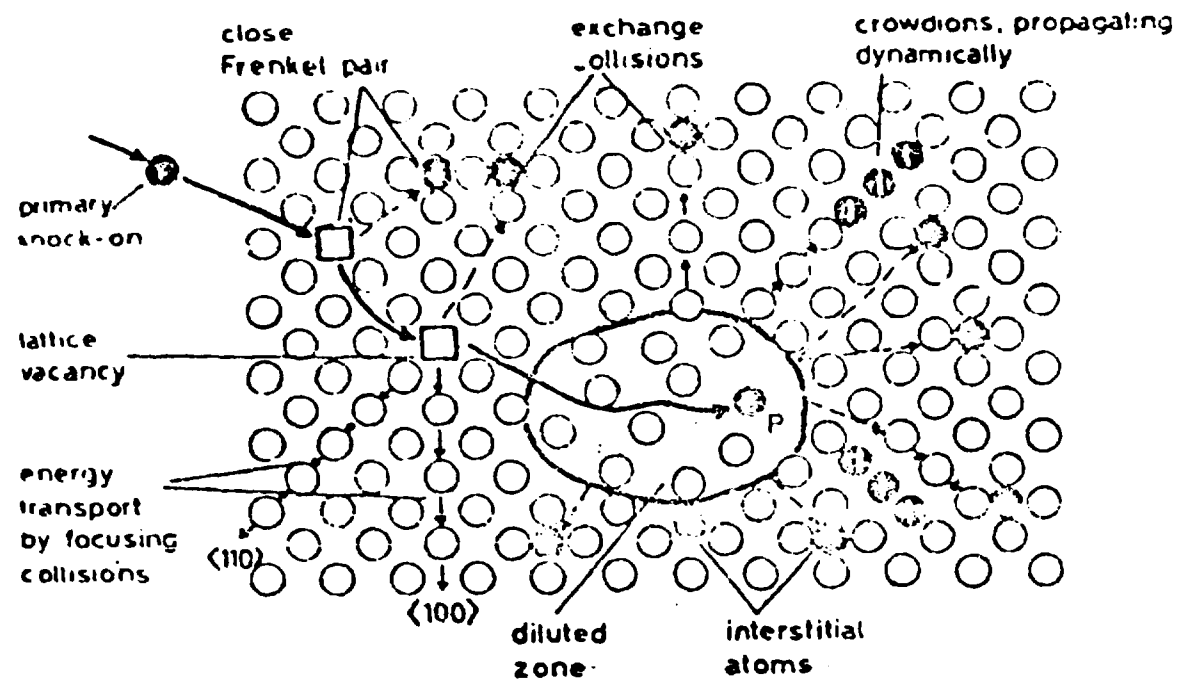


Figura 12 – Principais Defeitos Introduzidos Durante uma Irradiação com Nêutrons (de acordo com A. Seeger-Symposium on Radiation Damage in Solids IAEA – Venesa (1967))

temporária reversível (formação de um defeito mais complexo) ou em uma aniquilação quando essa captura implica no desaparecimento do defeito fazendo com que através destes mecanismos o cristal se desembarace dos defeitos que apresentava em equilíbrio meta-estável.

A teoria de Cinética Química⁽¹⁷⁾ prevê para a eliminação de uma concentração de defeitos, à temperatura T, uma lei do tipo

$$\frac{dN}{dt} = -K(T) F(N) \quad (7)$$

onde o fator K(T) é proporcional ao coeficiente de difusão do defeito e assim sendo varia segundo uma lei de Arrhenius

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E_M}{k_B T}\right)$$

o fator F(N) depende de como evolui a reação, que as vezes é igual a N^γ onde γ é a ordem de reação. No caso mais simples temos $\gamma = 1$ (encontro de um defeito com um poço não saturável) o que implica $N = N_0 \exp\left(\frac{-t}{\theta}\right)$ onde $\theta = 1/k$ é uma constante de tempo que independe de N, sendo inversamente proporcional a frequência de pulo do defeito.

Quando a reação necessita de um encontro de dois defeitos cujas concentrações são N_1 e N_2 , F(N) será proporcional ao produto $N_1 \cdot N_2$. Em geral $N_1 \cong N_2$, e desse modo a velocidade da reação obedece uma lei de segunda ordem ($\gamma = 2$). Quando temos várias reações ocorrendo, a cinética é mais complexa, embora sempre tenhamos uma das reações de maneira mais predominante que imporá a cinética.

II.1.5 – Interação entre Defeitos Pontiformes e Discordâncias

Já vimos anteriormente a formação dos defeitos pontiformes e das discordâncias. As distorções ao redor dos defeitos pontiformes e das discordâncias causam uma interação entre seus respectivos campos de tensões. Parte da energia de um defeito pontiforme vem da deformação criada no sistema pela expansão ou contração do meio que circunda o defeito. Se por outro lado o meio é livre de tensões, essa energia de deformação é devida inteiramente a resistência elástica do material. Se a dilatação ocorre em uma região já sujeita a um campo de tensão, o trabalho será contra essas forças. A energia de deformação total do sistema será alterada pela quantidade de energia de interação do defeito e do campo de tensão. O defeito será atraído para a região onde possa avaliar a tensão excessiva. No caso de uma discordância em cunha sabemos que existem duas regiões, uma de compressão e outra de tensão, assim sendo a vacância será atraída para uma região de compressão e um intersticial para a da dilatação.

Três fatores determinam essa energia de interação:

- a interação elástica dos dois campos de tensão.
- a interação elétrica que surge devido a redistribuição dos elétrons causada por qualquer dilatação de volume.
- a interação com as distorções não elásticas na região central da discordância (a região mais próxima que circunda a fila terminal de átomos)

A interação elástica nos é mostrada por Cottrell e por Bilby⁽¹⁶⁾ através da energia de interação do defeito com um campo de tensão qualquer:

$$U = -\frac{4}{3} \pi \epsilon r^3 (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) \quad (8)$$

lembrando que foi suposto $r(1 + \epsilon)$ como sendo o raio de um defeito e r o raio do espaço conveniente para esse defeito no cristal; $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ são as tensões normais para o sítio do defeito; ϵ = parâmetro de desajuste ("misfit parameter"). Se substituirmos os valores de σ_i associados com uma discordância em cunha temos (em coordenadas cilíndricas):

$$U = \frac{4 \mu \epsilon r^3 \lambda (1 + \nu)}{3R (1 - \nu)} \sin \alpha$$

onde μ = módulo de cisalhamento; ν = razão de Poisson; λ = distância de escorregamento na discordância; R = posição do defeito; α = ângulo formado pela posição do defeito. Nota-se que $U < 0$ para ϵ negativo com α entre 0 e π , ou melhor dizendo, é o lado superior da discordância em cunha; isso está de acordo com os comentários anteriores, a vacância será atraída para a parte superior da discordância já que U negativo (energia de ligação positiva). O oposto ocorre com $\epsilon > 0$.

A segunda contribuição para a energia de ligação de um defeito puntiforme com uma discordância (interação elétrica) foi estimada por Cottrell⁽¹⁶⁾. A dilatação do campo altera a energia de Fermi, e o estado fundamental dos elétrons de condução. Então, desde que o nível de Fermi deve ser constante em qualquer lugar, uma mudança de carga ocorre pela redistribuição dos elétrons, e forma-se em dipolo elétrico na discordância.

A terceira contribuição, a interação não elástica no "core" da discordância, não está claramente estudada ainda.

11.2 – Encruamento, Recuperação e Recristalização

11.2.1 – Subestrutura de Deformação

O mecanismo de endurecimento em metais CCC, ou melhor dizendo, o processo de deformação está associado com a formação de certos fatores estruturais tais como junções de discordâncias, "superjogs", anéis e emaranhados de discordâncias e estruturas celulares. Nos estágios iniciais de deformação as discordâncias são geralmente retorcidas ("kinked") e distribuídas ao acaso. A estrutura celular é desenvolvida com o aumento da quantidade de deformação. Os grupos de empilhamentos de discordâncias não são observados devido a facilidade com que sofrem escorregamento transversal (cross-slip) nos obstáculos presentes. A formação de "superjogs" resulta dos encontros entre discordâncias. Wildorf⁽⁸⁷⁾ e outros dão um quadro detalhado da formação de emaranhados e sugerem que os "superjogs" e anéis alongados que não se situam no plano de escorregamento servem como núcleos para emaranhados de discordâncias, processo este que é baseado no mecanismo da condensação de vacâncias e recebe o nome de "mushrooming" ("cogumelação"). A formação das estruturas celulares sem dúvida advém do desenvolvimento dos emaranhados de discordâncias. Muitas das paredes celulares podem ser descritas em termos dos contornos assimétricos com predominantes componentes de flexão ("till boundaries"). Por outro lado, é perfeitamente aceito que contornos formados relativamente imóveis, discordâncias em hélice poderiam ser adicionados e eles posteriormente, afim de dar uma componente de torção dos contornos de células observadas. Para cada tipo de deformação temos uma

evolução, da estrutura celular, diferente, isto é, a deformação por tração não é diretamente comparável com a deformação por laminação a frio.

Para acomodar a deformação adicional, uma vez que uma estrutura celular esteja formada, o emaranhado de discordâncias nas paredes celulares podem mover cooperativamente sem gerar novas discordâncias. Aparentemente os emaranhados de discordâncias na estrutura celular final tem a tendência de se reunirem nos planos de escorregamento e então se mover cooperativamente. Para uma mesma quantidade de deformação plástica, a densidade de discordâncias é independente da temperatura de deformação abaixo da temperatura de recuperação, mas é dependente do tamanho de grão. Quanto menor o tamanho de grão, maior a densidade de discordâncias. Os campos de tensões de longo alcance dos emaranhados de discordâncias contribuem mais para o encruamento dos metais refratários. Quanto a energia de falha de empilhamento para os metais CCC (refratários) sabemos que é muito alta. Mas a presença de segregações de impurezas nas discordâncias as vezes abaixa a energia de falha de empilhamento, causando a separação das discordâncias em parciais.

11.2.2 – Energia Armazenada Devido ao Trabalho a Frio (Cold Work)

A maior parte da energia em trabalho a frio aparece na forma de calor, mas uma fração finita é armazenada no metal como uma energia de deformação associada com vários defeitos reticulares criados pela deformação. Essa quantidade de energia depende do processo de deformação e de um número grande de outras variáveis: composição do metal bem como a taxa e a temperatura de deformação. A fração de energia que permanece no metal varia de 0 a 10% do total. Ela cresce com o aumento da deformação e decresce com a temperatura de deformação crescente.

O trabalho a frio aumenta grandemente o número de discordâncias em um metal. Um metal bem recozido pode ter densidades de discordâncias da ordem de 10^9 a $10^8/cm^2$ e os metais altamente laminados podem ter aproximadamente $10^{12}/cm^2$. Como cada discordância representa um defeito cristalino com uma deformação da rede associada a ele; se aumentarmos a densidade de discordâncias aumentaremos a energia de deformação armazenada no metal. Por outro lado, a energia de deformação associada com uma vacância é muito menor do que aquela associada com um átomo intersticial; podemos assumir que vacâncias serão formadas em maior número do que átomos intersticiais durante deformação plástica.

A energia livre no metal deformado (F_d) é maior que a energia livre no metal recozido (F_r). Podemos dizer que

$$F_d = F_r + E_a \quad (10)$$

onde E_a = energia de deformação armazenada. A deformação plástica certamente aumenta a entropia de um metal, mas o efeito é pequeno quando comparado com o aumento em energia interna (E_a), assim sendo

$$F = E_a - T \Delta S \cong E_a \quad (11)$$

pois, $-T \Delta S$ é desprezível; F = energia livre associada com a laminação a frio, E_a = energia interna ou energia de deformação armazenada, ΔS = aumento de entropia devido ao trabalho a frio e T é a temperatura absoluta.

Como a energia livre dos metais laminados a frio é maior do que a dos metais recozidos, eles podem amolecer espontaneamente. Um metal usualmente não retorna a condição recozida por uma

simples reação devido a complexidade do estado laminado a frio. O aquecimento de um metal deformado, entretanto, acelera enormemente o seu retorno ao estado de amolecimento. A energia máxima perdida aparece simultaneamente com o crescimento de um novo conjunto de cristais completamente livre de deformação que crescem às expensas dos cristais originais mal deformados, isto é a recristalização, o realinhamento dos átomos dentro dos cristais com uma energia livre mais baixa. Os três estágios do recozimento são: Recuperação, Recristalização e Crescimento de Grão.

O tamanho do grão recristalizado depende da quantidade de deformação dada nas amostras antes do recozimento, isto é, existe uma quantidade crítica de laminação a frio que pode ser definida como a quantidade mínima de deformação não dependendo portanto do metal mas sim do tipo de deformação e da taxa⁽⁶³⁾.

11.2.3 – Recuperação, Recristalização e Crescimento do Grão

Com o aumento da temperatura o material pode baixar sua energia livre por redução e rearranjo dos defeitos da rede. Os processos fundamentais envolvidos que descrevem os fenômenos situados abaixo do ponto de fusão do material são:

- 1) Reações dos defeitos puntiformes e aglomerados de defeitos puntiformes; em particular a aniquilação desses defeitos.
- 2) A aniquilação das discordâncias de sinais opostos e a contração dos anéis de discordâncias.
- 3) O rearranjo de discordâncias para formar configurações energeticamente mais favoráveis.
- 4) A absorção dos defeitos puntiformes e discordâncias por contornos de grãos migrando através do metal.
- 5) A redução de área total de contorno de grão.

Geralmente um metal policristalino deformado não se atém a um estado termodinamicamente mais estável por um simples processo. Se o aumento de energia livre é feito por têmpera ou bombardeamento com partículas, então serão essencialmente observados os processos 1) e 2) após os recozimentos.

O comportamento será governado pelo tipo, concentração e arranjo dos defeitos reticulares introduzidos no metal por tratamento. Esses detalhes estruturais determinam o decréscimo na energia livre durante cada processo, isto é, eles determinam a mudança na energia livre por unidade de volume (potencial termodinâmico) e a taxa de reação associada com o processo em consideração. Sabendo que a energia de uma discordância é μb^2 , se tivermos N discordâncias, o potencial termodinâmico será $P = N\mu b^2$, o que dará $P = 10^9$ dinas/cm². Com relação as taxas de reação, podemos dizer que obedecem leis dependentes de exponenciais de tempo com a entalpia de ativação usualmente situada entre aquelas da rede e a da auto-difusão do contorno de grão.

De uma maneira geral, os processos 1) e 2) são chamados "recuperação" e os processos 4) e 5), recristalização (migração dos contornos de grande ângulo). Se o processo intermediário 3) contribui para a formação de contornos de grande ângulo, então podemos entender que ele faça parte da recristalização.

Normalmente, no curso do recozimento de um metal trabalhado a frio suficientemente alto, núcleos discretamente localizados se formam e crescem, consumindo o material deformado. O núcleo comprime uma região da rede que é capaz de crescer, deixando uma densidade pequena de defeitos

(principalmente discordâncias) comparando com a matriz deformada. Isto é a recristalização primária. Nucleação e crescimento primário de grãos durante a recristalização primária, corresponde aos processos fundamentais 3) e 4). O potencial termodinâmico para crescimento primário de grãos resulta essencialmente da diferença entre as densidades de discordâncias no núcleo e na matriz.

Desvios do caso geral acontecem com muito ou pouco trabalho a frio: após forte deformação, as discordâncias ocasionalmente se reorganizam de tal forma que durante o recozimento são formadas pequenas regiões de baixa densidade de discordâncias, são divididas pelos contornos de grandes ângulos. O rearranjo de discordâncias levando a formação de contornos de pequeno ângulo (formação de subgrão) é chamado poligonização. Após fraca deformação, contornos de grande ângulo que estão presentes desde o início do recozimento podem ser deslocados levando a eliminação de defeitos através da região. Esse processo é chamado "migração do contorno de grão induzido por deformação".

A cinética inteira da Recristalização Primária (experimento isotérmico) pode ser descrita por⁽²⁴⁾:

Fração do volume recristalizado $f(t)$

$$\text{Taxa de nucleação} = V_n = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{1 - f(t)} \quad (12)$$

$$\text{Taxa de crescimento} = V = \frac{1}{2} \frac{dD}{dt} \quad (13)$$

onde n é o número de grãos observáveis e D é o diâmetro do grão.

Das equações 12 e 13 obtemos

$$f(t) = 1 - \exp(-V_n \cdot V^3 \cdot t^4) \quad (14)$$

Com $f(t) = 1$, temos o grão recristalizado com o diâmetro definitivo

$$D_0 = 1,4 \times \left(\frac{V}{V_n}\right)^{1/4} \quad (15)$$

Se o recozimento é continuado após completar a recristalização primária, o grão pode aumentar dando lugar ao "crescimento de grão (processo 5)".

Temos conhecimento de três conceitos principais de nucleação (formação de contorno de grande ângulo): modelo clássico, modelo do "coalescimento de subgrão" e o mecanismo de inchamento ("bulging mechanism")^(9,10). O modelo clássico é baseado na hipótese de que o núcleo capaz de crescer é formado pelas flutuações térmicas no sentido da teoria da nucleação clássica das transições de fase. O tamanho do núcleo crítico e a energia de ativação estimados deste modo para um material homogêneo, são, entretanto, muito grandes. Outra alternativa é a hipótese de nucleação heterogênea, regiões com concentrações locais de tensão, que leva a uma diminuição nos valores do tamanho do núcleo crítico e da energia de ativação. Para isso acontecer deveríamos ter densidades de discordâncias da ordem de 10^{14} e

10^{15} cm^{-2} , o que não tem sido, até agora, observado. Mesmo que exista localmente altas densidades de discordâncias, o núcleo não pode crescer além dessa pequena região de alta densidade de discordâncias, já que fora desta região, ela imediatamente se torna subcrítica. Assim sendo um núcleo poderia ser formado mas não teria capacidade de crescer. O que nos indica que esse mecanismo (nucleação) não pode ser explicado em termos do modelo clássico.

O modelo de coalescimento de subgrãos^(7,10,11,13,14) está associado com a nucleação heterogênea. A hipótese é que existe no material regiões pré-deformadas com alta densidade de discordâncias, que são fortemente desorientadas com respeito a sua matriz. Essas regiões crescem como resultado da baixa e gradual recuperação e rearranjo dos defeitos da rede, em particular discordâncias. Imagina-se que primeiramente, contornos de pequeno ângulo (subgrãos) são formados e que se movem. A partir desses, contornos de grande ângulo finalmente se desenvolvem em alguns locais. O ponto crítico e de controvérsia é a transição do contorno de pequeno para o de grande ângulo que se considera ser feito de duas maneiras possíveis: "crescimento de subgrão" e "coalescência de subgrão". Evidências a favor de ambos mecanismos tem sido obtido por microscopia eletrônica de transmissão^(7,10,11,13,14,32,47,82).

O mecanismo de protuberância ("bulge") é basicamente um modelo de crescimento, desde que é assumido que o estado instável já apresenta contornos de grande ângulo de dimensões macroscópicas ou microscópicas e que esses contornos devem meramente encurvar-se para fora. Evidências experimentais em favor de ambos os tipos de protuberâncias tem sido obtido repetidamente, por exemplo, no caso de "macro-protuberância", fenômeno também chamado de "migração de contorno induzido por deformação"^(5,6,8).

Nos modelos teóricos de migração de contorno de grão, o contorno é tratado como uma camada fortemente perturbada de espessura finita. O deslocamento ocorre por pulos não correlatos de átomos individuais da rede para essa camada, transporte de átomos através da camada e o "crescimento" do número de átomos individuais para a rede. Átomos que são transferidos da rede para o contorno, devem superar uma barreira de energia de ativação. As diferenças entre os vários enfoques teóricos situam-se com respeito aos detalhes, considerados nos cálculos da transferência de átomos da rede para o contorno (ou vice-versa) e da passagem dos átomos através do contorno.

Nos modelos teóricos que colocam a influência dos átomos de impureza (soluto), é primeiro assumido que o processo elementar de transporte de material de uma "rede" para "outra" não é afetado por pequenas quantidades de átomos de impureza e supõe-se como metal puro. O efeito dos átomos de impureza resulta da existência de uma energia de interação entre átomos de impureza na rede e o contorno de grão. Por outro lado, átomos de impurezas exercem uma força de fricção (atrito) no movimento do contorno. Agora o comportamento entre um metal realmente puro e um com impureza não é o mesmo.

II.2.4 – Presente Situação dos Estágios de Recuperação

Muitas técnicas experimentais tem sido desenvolvidas para investigação dos defeitos puntiformes nos metais (atrito interno, medidas calorimétricas, resistividade elétrica, etc). Dos dados de Recuperação por resistividade elétrica, os estágios de recozimento foram estabelecidos correspondendo a migração ativada termicamente e a recombinação de defeitos puntiformes em diferentes configurações espaciais iniciais. Nos anos passados a maior ênfase teórico experimental foi dedicada a identificação dos defeitos responsáveis em cada um desses estágios de recuperação. Abaixo temos os estágios que são comumente aceitos⁽⁶²⁾:

Estágio I – Esse estágio ocorre em muitos metais no intervalo de temperatura de 5 a 50K, caracterizando a mútua aniquilação de pares de vacâncias e átomos intersticiais, além da aniquilação de vacâncias com intersticiais migrando livremente. A configuração dos intersticiais e seu movimento

dinâmico estabelecido principalmente através de medidas de espalhamento difuso de raios X, constantes elásticas, efeito Mössbauer e cinéticas de recozimento combinados com estudos simulados de computador.

Estágio II – Definido entre 50 e 200K. É atribuído ao aprisionamento e liberação dos intersticiais migrando para sítios de impureza, e aglomerados de intersticiais formando anéis. Detalhes do mecanismo de aglomeração não são claros; principalmente o potencial termodinâmico para aglomeração.

Estágio III – Este estágio geralmente ocorre em intervalos de aproximadamente 200K a 350K. Associa-se a aniquilação de intersticiais em aglomerados devido a migração de vacâncias até eles e por agregação dessas formando anéis de vacâncias. Entretanto, os processos que ocorrem nesse estágio são contraditórios e sujeitos a reinterpretção. Alguns experimentos desenvolvidos neste intervalo de temperatura estão sujeitos a uma interpretação dual em termos de vacâncias ou intersticiais.

Estágio IV – Normalmente este estágio não é encontrado nos metais. Ocorre quando há interações especiais do tipo impureza-vacância em um dado metal ou num sistema de liga diluída.

Estágio V – Este é um estágio amplo de altas temperaturas no qual numerosos processos podem ocorrer. Por exemplo, anéis de discordâncias podem se dissolver ou se aniquilar através da evaporação de vacâncias, interação entre discordâncias do mesmo tipo ou não. Esses processos tem sido analisados por técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão e por Espalhamento de Raios-X.

II.2.5 – Estágios de Recuperação nos Metais CCC

A estrutura de Recuperação dos metais CCC tem sido, por muito tempo, considerada análoga com aquela dos metais CFC. Experimentos recentes revelaram, entretanto, uma natureza complicada da Recuperação do estágio I dos metais CCC. Isso inclui a estrutura de subestágios, efeitos de impurezas e efeito da radiação ou têmpera dopando a Recuperação do estágio I. Um estudo crítico dos defeitos do estágio I pode ser feito por atrito interno, os picos de relaxação devido a tensão induzindo ordenação e ancoramento de discordâncias para esses defeitos. Para o estágio III existe um problema semelhante ao CFC com uma complicação maior devido a impurezas presentes. O intervalo de temperatura do estágio III dos metais CCC são também equívocos. Devido ao estudo dos defeitos em metais CFC ter precedido os de CCC, a estrutura de Recuperação dos CCC foi durante um bom tempo considerada, por analogia, semelhante ao dos metais CFC (estágios apresentados no item II.2.5). Por exemplo os mesmos tipos de defeitos foram assumidos como responsáveis aos estágios correspondentes de Recuperação em escalas homólogas de temperatura. Experimentos recentes mostram uma quebra nesses estágios, evidenciados pelo: ponto de fusão mais alto; tendência maior dos metais CCC em “prender” impurezas intersticiais mais fortemente devido a sua estrutura mais aberta, o que dificulta a interpretação dos estágios de Recuperação. Essas impurezas são fortemente presas, tem energia de ativação semelhantes para migração e interagem fortemente com defeitos em metais CCC. Portanto, para estudo dos defeitos em metais CCC é muito difícil, principalmente para distinguir os processos intrínsecos dos relacionados com essas impurezas. Os trabalhos de Revisão feitos por Nihoul^(54,55), Schultz⁽⁶⁶⁾, Hasiguti⁽²⁶⁾ e Okuda⁽⁵⁷⁾ dão uma visão completa do que ocorre atualmente.

Dada a sua importância tecnológica, a pesquisa tem se concentrado principalmente nos metais de transição dos subgrupos V (Nb, Ta e V), VI (Mo e W) e VIII (Fe – α). Os metais de transição CCC subgrupo V (Nb, Ta e V) e subgrupo VI (Mo e W) mostram propriedades físicas diferentes refletindo suas diferenças na estrutura eletrônica, enquanto que o Fe α no subgrupo VIII dos metais CCC é um caso especial, pelo seu ferromagnetismo. Portanto, através dos metais dos diferentes grupos, as propriedades dos defeitos são esperadas um tanto quanto diferentes e a escala das temperaturas homólogas não pode ser aplicada.

Os estágios de Recuperação dos defeitos em metais CCC, com seus respectivos modelos são apresentados na Tabela I, válidos principalmente para Mo e W. No estágio III de Recuperação nos metais

Tabela I

Principais Defeitos Aniquilados em Cada Estágio de Recuperação do Mo e W, Proposto por Vários Autores em MoI (1972)

Autores Estágio	EYRE	GRIMES e outros	KÖTHE	KULCINSKI e outros	MOSER	SCHULTZ	STALS e outros
I 0,03 Tf	I livre	P.F. , I livre		P.F. , I livre	novos defeitos P.F. I livre ,	P.F. I livre	P.F. I livre
II 0,03 ~ 0,1 Tf	I proveniente de armadilha	I proveniente de armadilha para impureza; Complexo I-i		I proveniente de armadilha		V* I*	
III ~0,17 Tf	I proveniente de armadilha V*	I de aglomera- dos de I ou complexos I-i ou i	V livre	di-V	Nada simples		I*
IV ~0,22 Tf	V*	V	V proveniente da armadilha para i	V livre			V*

I = intersticial; V = vacância; P.F. = par fechado; i = impurezas; I* = defeito tipo intersticial; V* = defeito tipo vacância.

CCC os defeitos são vacâncias, intersticiais e impurezas intersticiais ou seus complexos. Normalmente se aceita para o estágio de Recuperação a $0,17 T_f$ (temperatura absoluta) um processo intrínseco para W e Mo, o nome de estágio III^(53,59,65,70,77) mas para os outros metais CCC (Nb, Ta, V e Fe α) esse estágio não é intrínseco, mas sim devido as impurezas intersticiais presentes (C, H, O, N)^(1,15,45,50,52,58,71,72,74,83). Quanto a estes aspectos existem muitas controvérsias: Rosenfield⁽⁶⁴⁾ e Stanley e outros⁽⁷⁴⁾ garantem que o estágio III ($0,2 T_f$) de Recuperação em metais CCC subgrupo V são devido ao movimento de impurezas intersticiais para aglomerados de defeitos ou anéis de discordâncias produzidas por radiação onde os intersticiais permanecem aprisionados e removidos efetivamente da solução sólida. Enquanto que Pande⁽⁵⁸⁾, Johnson⁽³⁶⁾, Stals⁽⁷³⁾ indicam que o estágio III da recuperação seja devido a migração dos defeitos intrínsecos.

Assim sendo, para o subgrupo VI (Mo, W) o estágio III de Recuperação é discutido em termos de um modelo no qual os defeitos responsáveis pela Recuperação, que são provavelmente vacâncias da rede, difundem ou para átomos de impureza intersticiais, onde são aprisionados, ou para aglomerados de defeitos devido a irradiação, onde são aniquilados. Ou, então, tem-se a saída dos intersticiais armadilhados e a posterior migração dos intersticiais livres para os aglomerados de intersticiais produzidos pela radiação. Enquanto que os metais CCC do subgrupo V (Ta, Nb e V) não apresentam recuperação intrínseca acima da temperatura ambiente ou em outras palavras o estágio III de Recuperação é devido a impurezas intersticiais (oxigênio e nitrogênio).

Resta comentar que se observam nos metais CCC de transição, Nb⁽⁴⁹⁾, V^(64,69), Mo⁽¹⁹⁾ picos de endurecimento devido ao recozimento pós radiação. Os picos a 180C e 300 – 400 C são atribuídos ao oxigênio e carbono e a indicação é que essas impurezas intersticiais migram para os aglomerados de defeitos e os reforçam como barreiras nos planos de escorregamento das discordâncias. Este endurecimento é acompanhado por mudanças na densidade e distribuição de tamanho dos aglomerados de defeitos produzidos por radiação. As temperaturas de recozimentos usualmente correspondem aos fenômenos de Recuperação medidas por resistividade e atrito interno. Sendo que aqui as medidas realizadas são as mecânicas (tensão-deformação, dureza). Assim sendo, observamos um aumento adicional na medida efetuada (no caso tensão de escoamento, ou teste de dureza) quando se faz um recozimento em materiais previamente irradiados (em inglês = Radiation Anneal Hardening). Aqui também existem dúvidas se o R.A.H. é devido a um processo intrínseco ou extrínseco. Até o momento para Nb, V e Ta o processo é extrínseco (grande solubilidade para impurezas intersticiais) enquanto que para Mo e W o mecanismo mais consistente seria o intrínseco, isto é, da migração dos auto intersticiais produzidos por radiação para os aglomerados de intersticiais produzidos durante a irradiação⁽²⁷⁾.

II.2.6 – Cinética de Recristalização e Energia de Ativação para o Processo de Recristalização

A cinética de recristalização^(2,3,4,37), ou melhor dizendo, o processo de recristalização é obtido pelas medidas da perda da energia armazenada em material. Os dados são usualmente analisados com referência a uma equação do tipo

$$f = 1 - \exp(-B t^m) \quad (17)$$

chamada Equação de Avrami, onde f é a fração do material que recristalizou após um tempo t , numa temperatura constante; B é uma grandeza que depende da temperatura e das velocidades de crescimento e de germinação; m depende igualmente dos processos de germinação e crescimento.

A dependência de B é da forma

$$B = B_0 \exp\left(-\frac{mQ}{k_B T}\right) \quad (18)$$

No caso de uma germinação homogênea, acompanhada de um crescimento tridimensional isótropo à velocidade constante, as teorias conduzem a m compreendidos entre 3 e 4, de acordo com o modelo adotado para a germinação^(3,4): m é igual a 3 se os novos grãos crescem a partir do tempo zero e é igual a 4 se a germinação tem lugar com velocidade constante. Se $3 > m > 2$ o crescimento será bidimensional e quando $2 > m > 1$ temos crescimento unidirecional. Experimentalmente os valores obtidos para m variam bastante de um metal para outro e num mesmo metal depende da sua pureza, do tipo de deformação introduzido, da temperatura de recozimento, etc⁽³⁷⁾.

Utilizando-se as teorias apresentadas por Avrami e Johnson e Mehl, a fração recristalizada pode ser apresentada como:

$$f = 1 - \exp \left\{ - D_0 \cdot t \cdot \exp \left(\frac{-Q}{k_B T} \right) \right\}^m \quad (19)$$

onde D_0 é o coeficiente de auto difusão do metal; Q = energia de ativação do processo, muitas vezes esta energia é identificada como sendo a energia para migração do contorno de grão.

CAPÍTULO III

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

III.1 – Materiais Utilizados e Condições Iniciais

a) Material

O material em estudo, Nb policristalino de alta pureza (99,98%) foi adquirido junto a Materials Research Corporation cujas impurezas presentes estão na Tabela II. Destaque-se principalmente os conteúdos de impurezas intersticiais presentes detetadas por análise de emissão espectrográfica: Carbono = 25 ppm; Oxigênio = 50 ppm; Nitrogênio = 15 ppm; Hidrogênio = 15 ppm. O formato inicial do material é cilíndrico com diâmetro de 6,5 mm e comprimento 45 cm.

b) Laminação

As barras cilíndricas foram laminadas até 95% de redução em área seccional (redução em espessura \cong 98%), tendo-se todo cuidado para minimizar contaminação superficial. A espessura final foi de 280 μ m. Esta deformação é feita em etapas sucessivas até se atingir a espessura desejada (redução em

área transversal = $\frac{A_0 - A}{A_0}$ onde A_0 e A são as áreas transversais inicial e final; redução em espessura = $\frac{l_0 - l}{l_0}$ onde l_0 é a espessura inicial e l é a espessura após laminação).

c) Irradiação

Para nossas irradiações foi utilizada a posição de irradiação 35a prateleira 5 do reator IEA-R-1

Tabela II

Análise de Emissão Espectrográfica Típica

Elemento	Conteúdo (ppm)
C	25
O	50
N	15
H	15
B	< 10
Mg	< 10
Al	5
Si	< 10
Ca	5
Ti	< 10
Cr	< 10
Mn	< 10
Fe	25
Co	< 10
Ni	< 10
Cu	< 10
Zr	50
Mo	50
Sn	< 10
Ta	500
W	< 100
Hf	100

do Instituto de Energia Atômica (Potência do Reator = 2MW). O dispositivo de irradiação consiste de um tubo de Alumínio com tampa hermética na parte superior por onde passa o termopar, e um espaguete de plástico protege o fio até sair fora da piscina do reator, evitando a entrada de água no tubo de Alumínio.

A temperatura, devido ao aquecimento por raios γ , foi medida com um termopar junto as amostras, além disso foi colocado um monitor para posterior medida do fluxo de nêutrons recebidos pela amostra. A Figura 13 dá o esquema do dispositivo de irradiação no caroço do reator, que foi utilizado por Imakuma⁽³⁴⁾.

A temperatura de irradiação devido ao aquecimento por raios γ oscilou entre 130C e 140C. Os valores do fluxo de nêutrons na posição utilizada (35a prateleira 5) foram calibrados pela Coordenadoria de Física Nuclear do IEA e correspondem a

nêutrons térmicos
(En até 0,1 MeV) fluxo = $1,60 \times 10^{13}$ n/cm² . seg

nêutrons rápidos
(En > 0,1 MeV) fluxo = $7,70 \times 10^{12}$ n/cm² . seg

Foram utilizados 2 lotes de amostras, um para o processo de recristalização e recuperação, e outro para o estudo de cinética e o cálculo do valor da energia de ativação para Recristalização. No primeiro caso foram 48 horas de irradiação efetiva e no 2º caso, 4 horas. A fluência dos nêutrons rápidos no 1º caso foi de $1,3 \times 10^{18}$ nêutrons/cm², e no 2º caso foi de $1,2 \times 10^{17}$ nêutrons/cm².

III.2 – Técnicas Experimentais Utilizadas

III.2.1 – Introdução

As técnicas utilizadas para o estudo da recuperação e recristalização das amostras de Nióbio foram: Microdureza (Dureza por micropenetração) e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Estas técnicas são adequadas aos estudos dos estágios de temperaturas mais altas (Itens 1.3.3, 1.3.5 e 1.3.6). Desse modo, fizemos uma abordagem com técnicas de cunho macroscópico (Microdureza) e microscópico (Microscopia Eletrônica de Transmissão).

III.2.2 – Microdureza (Dureza por Microdentação)

A propriedade mecânica denominada dureza é largamente utilizada na especificação de materiais, nos estudos e pesquisas mecânicas e metalúrgicas e na comparação de diversos materiais⁽⁶¹⁾. Dureza é normalmente definida como sendo a resistência à deformação plástica permanente. Um ensaio de dureza é normalmente realizado por penetração (podendo também ser por choque ou por risco) do tipo Vickers. O penetrador é uma pirâmide de base quadrada com um ângulo de 136º entre as faces opostas. Como o penetrador é um diamante, ele é praticamente indeformável. A dureza Vickers (HV) é independente da carga aplicada, isto é, o número de dureza obtido é o mesmo qualquer que seja a carga usada em materiais homogêneos. Há uma gama enorme de cargas utilizáveis nesse tipo de dureza. A mudança da carga é necessária para se obter uma impressão regular, sem deformação e de tamanho compatível para a medida de suas dimensões. A forma da impressão é um losango regular, ou seja quadrada, e pela média das suas diagonais tem-se, conforme a expressão seguinte, e dureza Vickers.

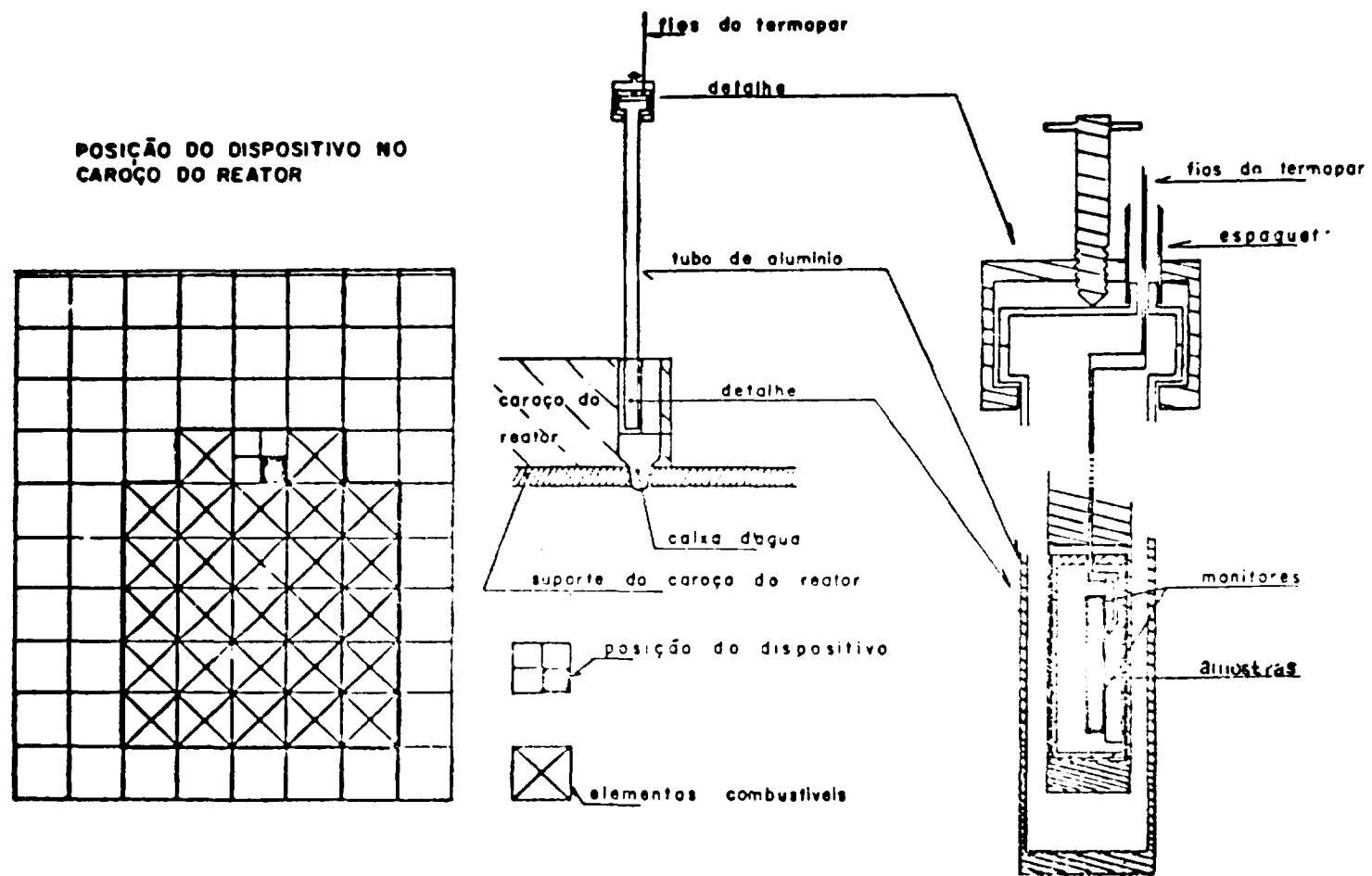


Figura 13 – Arranjo Esquemático do Dispositivo de Irradiação no Caroço do Reator com Medida de Temperatura de Irradiação

$$HV = \frac{\text{carga}}{\text{área da superfície piramidal}} = \frac{2 Q \operatorname{sen} \frac{136}{2}}{L^2}$$

$$HV = \frac{1,8544 Q}{L^2} \quad (20)$$

Como Q é dado em kgf e L em mm, a dimensão da dureza fornece, assim, uma escala contínua de dureza – de $HV = 5$, até $HV = 1000$ kgf mm^2 para cada carga usada. No nosso caso a carga utilizada foi de $Q = 0,1$ kgf, sendo que a amostra deve ter uma superfície plana. A área deve ser medida com precisão, e para esse fim existe um microscópio óptico acoplado à máquina para a determinação das diagonais, L , com grande precisão, cerca de 1 micron. A carga é aplicada levemente na superfície plana da amostra, por meio de um pistão movido por uma alavanca e é mantida durante cerca de 15 segundos, depois do qual é retirada e o microscópio é movido manualmente até que focalize a impressão.

As principais vantagens do método Vickers são: grande precisão de medida; impressões extremamente pequenas que não danificam a amostra; deformação nula do penetrador; escala contínua e única de dureza; aplicação para toda a gama de durezas encontradas nos diversos materiais; aplicação em qualquer espessura de material, podendo portanto medir também durezas superficiais.

O ensaio exige uma preparação cuidadosa do material para tornar nítida a impressão. As possíveis falhas nas impressões Vickers aparecem quando as impressões não apresentam seus lados retos (Figura 14). Na Figura 14a, temos uma impressão perfeita; na 14b, temos o que ocorre em metais recozidos onde há um afundamento do metal em torno das faces do penetrador, resultando um valor de L maior que o real; na 14c, temos o que ocorre em metais encruados (laminados), causado por uma "aderência do metal" em volta das faces do penetrador e dando portanto um valor L menor que o real.

A espessura da amostra determina em parte, a carga a ser utilizada no teste de microdureza pois a profundidade (altura) da penetração deve ser 1/10 da espessura da amostra, para que a tensão distribuída na amostra durante o teste fique nela inteiramente.

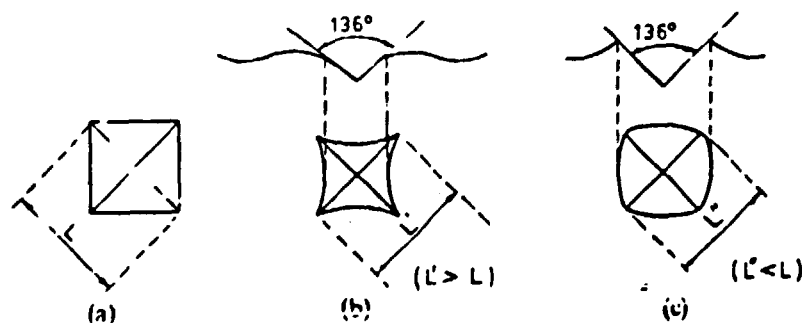


Figura 14 – (a) Impressão Perfeita de Dureza Vickers; (b) Impressão defeituosa: "afundamento"; (c) Impressão Defeituosa: "aderência"

A microdureza é portanto uma medida de grande sensibilidade e não necessita de amostras de grande tamanho, o que facilita o manuseio em materiais que sofrem radiação neutrônica, por exemplo com relação a "atividade da amostra".

11.2.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica por meio da qual a metalografia pode ser desenvolvida. O rápido crescimento do método nos últimos anos é uma consequência de três fatores principais:

- 1) O desenvolvimento das técnicas para preparar amostras suficientemente finas para serem transparentes aos elétrons,
- 2) O contínuo progresso no projeto de microscópios tal que instrumentos, agora, podem ter uma resolução de 4 angstrons com dispositivos para difração de área selecionada.
- 3) Aplicação da teoria da difração eletrônica para explicar as imagens complexas frequentemente observadas no microscópio eletrônico de transmissão. Com o desenvolvimento de estágios especiais para amostras, eventos dinâmicos podem ser seguidos diretamente tais como, movimento de discordâncias e precipitações.

A passagem dos elétrons através dos cristais resulta em interações complexas com os átomos na rede. Um dos mais importantes fenômenos, responsável pelo contraste na imagem, é a difração eletrônica. A interpretação do contraste de difração depende inteiramente da teoria de difração eletrônica. Desde que a imagem representa a distribuição da intensidade eletrônica na extremidade da amostra, as dificuldades essenciais permanecem no cálculo dessa distribuição após todas as interações eletrônicas possíveis. Desprezando interações entre as ondas transmitidas e espalhadas, uma teoria cinemática simples pode ser obtida; ainda temos uma teoria dinâmica que envolve todas as interações existentes através de descrições matemáticas detalhadas.

Os trajetos do raio no microscópio eletrônico de transmissão são análogos àqueles no microscópio óptico como pode ser visto na Figura 15. A fonte de elétrons é usualmente um cátodo (fio) de Tungstênio que quando aquecido emite elétrons. Eles são acelerados até -125 kV através do anodo (no nosso caso utilizamos um Microscópio Eletrônico de Transmissão Hitachi – HU12 -125 keV). As lentes condensadoras focalizam o feixe eletrônico para um dado diâmetro (variado em 2 sistemas de lentes condensadoras) para iluminar o objeto.

A posição do objeto (amostra) pode ser mudado, movendo o estágio da objetiva através de controles situados fora da coluna do Microscópio. Como normalmente os elétrons são fortemente espalhados quando passam através da matéria é necessário então que o sistema óptico eletrônico se encontre em alto vácuo. A lente objetiva produz uma imagem focalizada e aumentada que é então novamente aumentada pelas lentes intermediárias e projetora para dar uma imagem final no anteparo fluorescente. Existem câmeras fotográficas logo abaixo do anteparo para permitir uma compilação das imagens em placas fotográficas (negativo). A coluna está ligada a um sistema de bombas de difusão e mecânica para assegurar que uma pressão da ordem de 10^{-5} mm de Hg seja sempre mantida durante a operação. Maiores detalhes são encontrados em muitas bibliografias^(29,31,76).

Apesar de certas limitações a Microscopia Eletrônica de Transmissão é uma ferramenta de grande valor para o estudo da interrelação microestrutural nos sólidos cristalinos. A distribuição, natureza e tamanho dos defeitos tais como discordâncias, falhas de empilhamento, cavidades, centros de deformação, zonas de Guinier-Preston e precipitados podem ser estudados diretamente; e o movimento e interações das discordâncias e contornos de maclas, e processos controlados por difusão tais como ascensão (subida) e precipitação podem ser seguidas quando ocorrem dentro do microscópio.

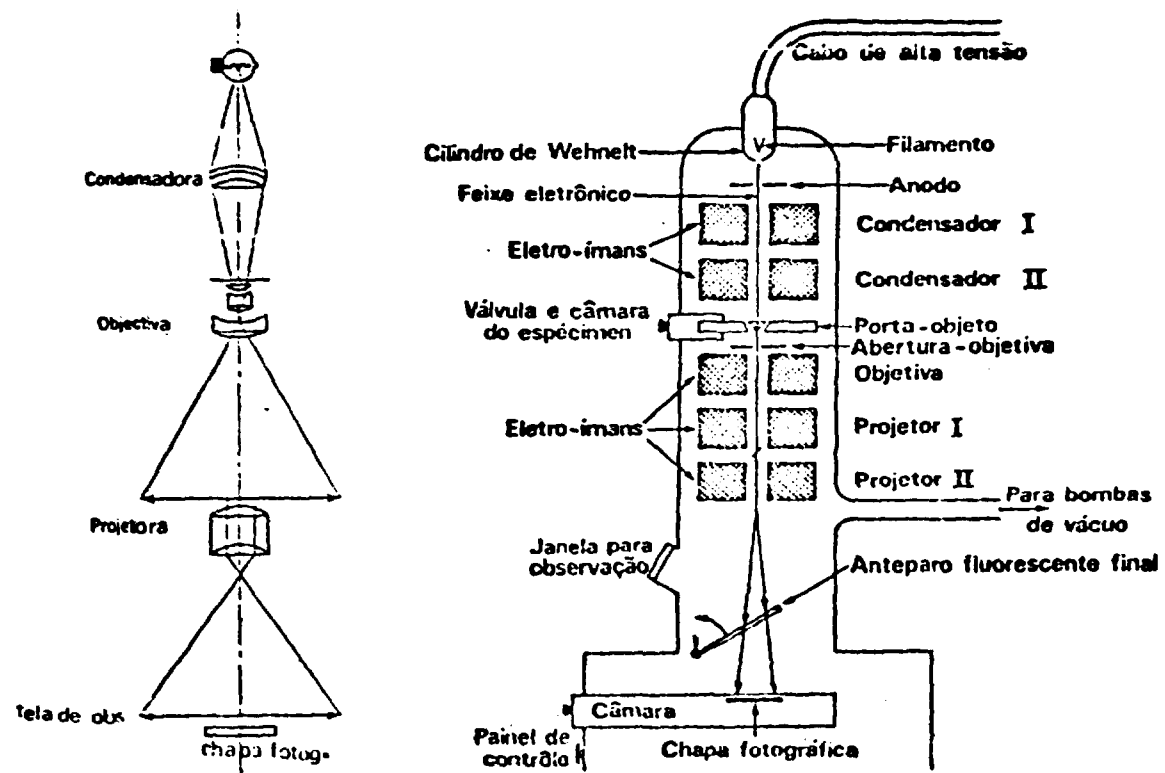


Figura 15 - Comparação do Arranjo e os Caminhos dos Raios no Microscópio Eletrônico

III.3 – Sequência Experimental de cada Técnica Utilizada

Introdução

Como já foi exposto fizemos uso de duas técnicas experimentais: Teste de Dureza por microdenteação (Microdureza) e Observações microestruturais por Microscopia Eletrônica de Transmissão. Os equipamentos principais para a realização do teste de microdureza foram: politrizes automáticas ("Minimet Polisher" da Buehler Ltd e "met a test" da Precision Scientific Comp.) e máquina para teste de Microdureza Vickers. Na obtenção das informações de Microscopia Eletrônica de Transmissão: estampo para amostras de 3 mm de diâmetro, aparelhagem para polimento químico e/ou eletrolítico e Microscópio Eletrônico de Transmissão HU-12-Hitachi-125 keV.

Os tratamentos térmicos realizados foram de 2 tipos: isocromos e isotérmicos, em vácuo melhor que 10^{-7} torr (aquecimento das amostras por efeito Joule no NRC-3117 da Varian).

III.3.1 – Sequência Propriamente Dita

Para obtenção das medidas do teste de Microdureza e da Microscopia Eletrônica de Transmissão tivemos 3 grupos de amostras que são:

Grupo a – Uma barra cilíndrica de Nióbio, com diâmetro de 3 mm, tratada previamente em forno de indução a 1850C sob vácuo de 2×10^{-7} torr durante 2 horas, recebeu sucessivas predeformações através de várias passagens pelo laminador, sendo a cada estágio retirado um determinado número de amostras que variou com a obtenção da espessura. Resultando dessa forma várias porcentagens de deformação desde 2,5% até 92% de redução em área transversal.

Grupo b – Uma barra cilíndrica de Nióbio, diâmetro de 6,5 mm, sem tratamento prévio, foi laminado até 95% em redução de área transversal e a seguir dimensionadas em 1,5 cm x 1,5 cm x 250 μ m, recebendo a seguir tratamento térmico isocrono entre 25C e 1000C durante uma hora.

Grupo c – Uma barra cilíndrica de Nb, diâmetro de 6,5 mm, sem tratamento prévio, foi laminado até 95% de redução em área transversal e a seguir dimensionado em 1,5 cm x 1,5 cm x 250 μ m, recebendo a seguir tratamento isotérmico com tempo variando entre meia e 2 horas para cada temperatura (entre 25C e 1000C).

Com cada um desses grupos tem-se a seguir a mesma sequência experimental:

III.3.2 – Amostra Laminada

- a) As amostras são embutidas a frio em uma resina poliéster (100 volumes de Polylite + 10 volumes de monômero de estireno + 2 volumes de catalizador Merck) que se polimeriza em horas, tornando-se uma peça rígida.
- b) As amostras embutidas a frio são polidas mecanicamente até se conseguir uma superfície plana e perfeita, podemos dizer "espelhada" (algumas vezes prefere-se utilizar depois do polimento mecânico, o polimento eletrolítico) quando observadas ao microscópio óptico.
- c) Fazemos então o teste de Microdureza para se obter a microdureza do material. Em cada temperatura foram realizadas 20 penetrações em média.
- d) Faz-se a leitura das impressões (diagonal da impressão) as quais correspondem a valores de microdureza já tabelados através da expressão (20), para carga de 0,1 kgf.

- e) Levantamento da curva Microdureza versus Temperatura do Tratamento térmico, que nos dará o comportamento da Recuperação e Recristalização do Nióbio laminado.

III.3.3 – Amostra Laminada e Irradiada

- a) A irradiação foi realizada nas amostras do grupo b.
- b) Lotes de amostras são limpas em acetona em ebulição para se evitar a presença de material orgânico, que poderiam “ativar” mais ainda as amostras através da radiação neutrônica.
- c) As amostras são envolvidas em papel Alumínio que por sua vez é envolvido em uma “folha” de cádmio para bloqueio dos nêutrons térmicos.
- d) Recebem a dose neutrônica conveniente.
- e) Após a “desativação” das amostras, são novamente limpas em acetona ou álcool etílico.

A partir dessa etapa, as demais são as mesmas realizadas com as amostras apenas laminadas (etapas de A a E do item II.3.2).

Vamos agora ver a seqüência experimental para obtenção das amostras a serem observadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão:

III.3.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão das Amostras Laminadas (Grupo b)

- a) Polimento químico das amostras - 70% de ácido nítrico + 30% de ácido fluorídrico (em volume); inicialmente a amostra tem 250 μm de espessura, após essa etapa fica com aproximadamente 30 μm .
- b) Estampamos a amostra em discos de 3 mm de diâmetro. A estampagem é necessária pois, o porta-amostra no Microscópio Eletrônico de Transmissão recebe apenas amostras de 3 mm ou de 2,3 mm de diâmetro.
- c) Estas amostras de 3 mm de diâmetro e 30 μm de espessura recebem um revestimento de laca em suas bordas.
- d) Novamente recebe o polimento químico da etapa A, ao final deste polimento teremos um orifício central em cada amostra (a laca impede que as bordas sofram afinamento), a boa amostra dependerá da habilidade visual, regiões bem próximas do orifício devem ser transmissíveis aos elétrons (espessura média nestas regiões é de 2000 Å a 3000 Å).
- e) A amostra é novamente limpa, com acetona em ebulição que remove toda a laca presente nas bordas das amostras e finalmente é secada em papel filtro. Esta etapa é fundamental pois há necessidade de se retirar todo e qualquer vestígio de laca, de tal forma que não interfira posteriormente nas observações do Microscópio Eletrônico de Transmissão.
- f) Finalmente, a amostra é levada ao Microscópio Eletrônico de Transmissão para as convenientes observações e obtenções de micrografias.

III.3.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão das Amostras Laminadas e Irradiadas

Neste caso as amostras seguem as etapas de A a E realizadas em II.3.3 e depois as etapas de A a G em II.3.4.

III.4 – Método Utilizado para Cálculo da Fração Recristalizada

Para a obtenção da energia de ativação do processo de Recristalização, fizemos a evolução da fração recristalizada, isto é, a parte do material que já se recristalizou totalmente (Recristalização Primária), com medidas de Microdureza na amostra através do Método de Contagem de Pontos⁽³⁰⁾. Foram feitas impressões de Microdureza na amostra laminada e na laminada e irradiada ($1,2 \times 10^{17}$ nêutrons rápidos/cm² = fluência). A temperatura escolhida foi a 800 C, onde tínhamos certeza que com uma hora de tratamento térmico teríamos cem por cento de fração recristalizada. Os tempos situaram-se portanto entre 0 e 60 minutos. Em cada amostra foram impressas 100 penetrações em toda a sua superfície ($\sim 2,5$ cm²), por ensaios de Microdureza. A distribuição dos valores de Microdureza é representado em função dos tempos de recozimento efetuados. Levanta-se com as cem impressões em cada ponto, a frequência de obtenção de uma Microdureza local com a Microdureza Vickers. A partir desse levantamento obtém-se a fração recristalizada do material. Com as grandezas

$$\ln \left\{ \ln \left[\frac{1}{1-f} \right] \right\}$$

em função de $\ln t$, obtém-se as retas. As quais nos darão os valores de m, B e Q.

Apesar da evolução da fração recristalizada sem o conhecimento das velocidades de germinação e de crescimento, estes resultados são úteis do ponto de vista qualitativo e permitem definir uma velocidade de transformação que dá uma idéia da rapidez da recristalização.

III.5 – Método Utilizado para Cálculo do Número de Discordâncias e do Tamanho de Subgrão na Microscopia Eletrônica de Transmissão

A determinação do número de discordâncias foi utilizado o "método da Tela", isto é, onde as micrografias são aumentadas 6 vezes, tornando possível uma melhor visualização das discordâncias, superpõe-se à micrografia um reticulado milimetrado. As micrografias devem ser de vários lugares e representativos de cada amostra.

Smith e Guttman⁽⁶⁸⁾ desenvolveram uma expressão para o comprimento total projetado das discordâncias que foi derivado do número de intersecções com 2 conjuntos de linhas paralelas. Seja l' o comprimento projetado da discordância em uma área A, L é o comprimento total da linha do reticulado e n é o número médio de intersecções das linhas de discordâncias com as linhas do reticulado, então

$$\frac{l'}{A} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{n}{L}$$

Assumindo que a espessura média do filme é de $t = 2000 \text{ \AA}$ o comprimento verdadeiro l , de discordâncias pode ser aproximado por $l = \frac{4}{\pi} l'$. Logo, N = densidade de discordâncias =

$$= \frac{l}{V} = \left(\frac{l'}{A}\right) \cdot \frac{1}{t} \cdot \frac{4}{\pi} = 2 \left(\frac{\bar{n}}{t \cdot L}\right)$$

No caso presente⁽³⁸⁾ como já mencionamos foi usado o reticulado em vez de um arranjo de linhas paralelas. Assim sendo, temos

$$N = \left| \frac{\bar{n}_1}{L_1} + \frac{\bar{n}_2}{L_2} \right| \frac{1}{t} \quad (21)$$

Com este método, foi possível obter uma densidade de discordâncias até das amostras só laminadas. A medida da densidade de discordância, a partir das micrografias eletrônicas, levam a valores mínimos já que algumas discordâncias não são observadas devido as condições de difração desfavoráveis.

O tamanho de subgrão foi medido através das micrografias pelo Método da Intersecção Linear⁽⁵⁶⁾, no qual são contados os grãos interceptados por uma linha imaginária na superfície e da amostra. O número de sub-contornos de grão interceptado por unidade de comprimento de uma linha-teste pode ser notado. Se a micrografia foi tomada com aumento, m , $N_L = m \times$ (intersecções observadas). Sendo que a medida do subgrão (diâmetro do subgrão interceptado) será

$$\bar{l} = \frac{1}{N_L} \quad (22)$$

III.6 – Erros Experimentais

a) Temperatura

Como o tratamento térmico foi feito com corrente direta pela amostra, isto é, aquecimento por efeito Joule, havia uma certa flutuação na leitura. Esta flutuação foi mais sensível a temperaturas mais baixas (até 400C). A maior variação foi de 5C, o que acarretou um erro nas medidas de até 3%.

b) Microdureza

No caso da Microdureza podemos apenas apontar os possíveis erros:

- amostras não suficientemente planas;
- espessura da amostra, necessariamente deve ser 10 vezes maior que a profundidade de penetração, pelo menos;
- medida das diagonais da impressão quando lidas ao microscópio óptico – uma pequena diferença ocasiona uma variação considerável no valor da dureza Vickers.

Os erros foram estimados em 5%.

c) Microscopia Eletrônica de Transmissão

Quanto a observações de Microscopia Eletrônica de Transmissão, podemos citar os principais itens para se ter uma boa interpretação:

- a imagem é uma projeção da estrutura verdadeira;
- desde que áreas de somente poucos micrômetros quadrados podem ser examinados em qualquer tempo particular no Microscópio, uma amostragem representativa de muitas áreas da amostra maciça ("bulk specimen") deve ser feita;
- uma "folha fina" é preparada pela remoção de uma quantidade considerável de material para fora, para que no final tenha uma espessura transparente ($\sim 0,2$ a $0,4 \mu$);
- é quase impossível preparar as "folhas finas" sem nenhuma introdução de dano por manuseio;
- efeitos de aquecimento das amostras causam movimento e rearranjo das discordâncias (normalmente este problema é superado em parte, pelo resfriamento do porta amostra pelo chamado "dedo frio", que existem em aparelhos mais sofisticados, como é o caso do HU-12-Hitachi-125keV, isto também evita a contaminação da amostra durante o exame da amostra);
- devido a efeitos de contraste, nem todas as discordâncias podem ser visíveis.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

IV.1 – Testes de Microdureza

IV.1.1 – Grupo a

A Figura 16 mostra a variação do número de microdureza Vickers com a percentagem de redução em área para o Nióbio, previamente tratada a 1850C em vácuo de 10^{-7} torr por 2 horas. O que se nota é um patamar extenso desde as menores deformações a frio, no caso 2,5% de redução em área transversal, até próximo de 60%. A seguir há uma subida lenta até 78%, para depois elevar-se rapidamente até atingir um valor constante em 84%, surgindo um novo patamar até a deformação final que foi de 92%.

IV.1.2 – Grupo b

A Figura 17 mostra a restauração isócrona do Nióbio laminado a frio como função da temperatura de recozimento por um período de uma hora. Há inicialmente um aumento gradual na microdureza atingindo um máximo por volta de 250C, então diminuindo lentamente até 465C e a partir daí o decréscimo é rápido a medida que a temperatura aumenta. Nota-se um atraso temporário no processo de Recuperação, por volta de 600C, após o qual o decréscimo continua constante. Acima de 700C a mudança na microdureza é relativamente pequena.

A curva OABCDE da Microdureza com a Temperatura pode ser dividida em 3 regiões.

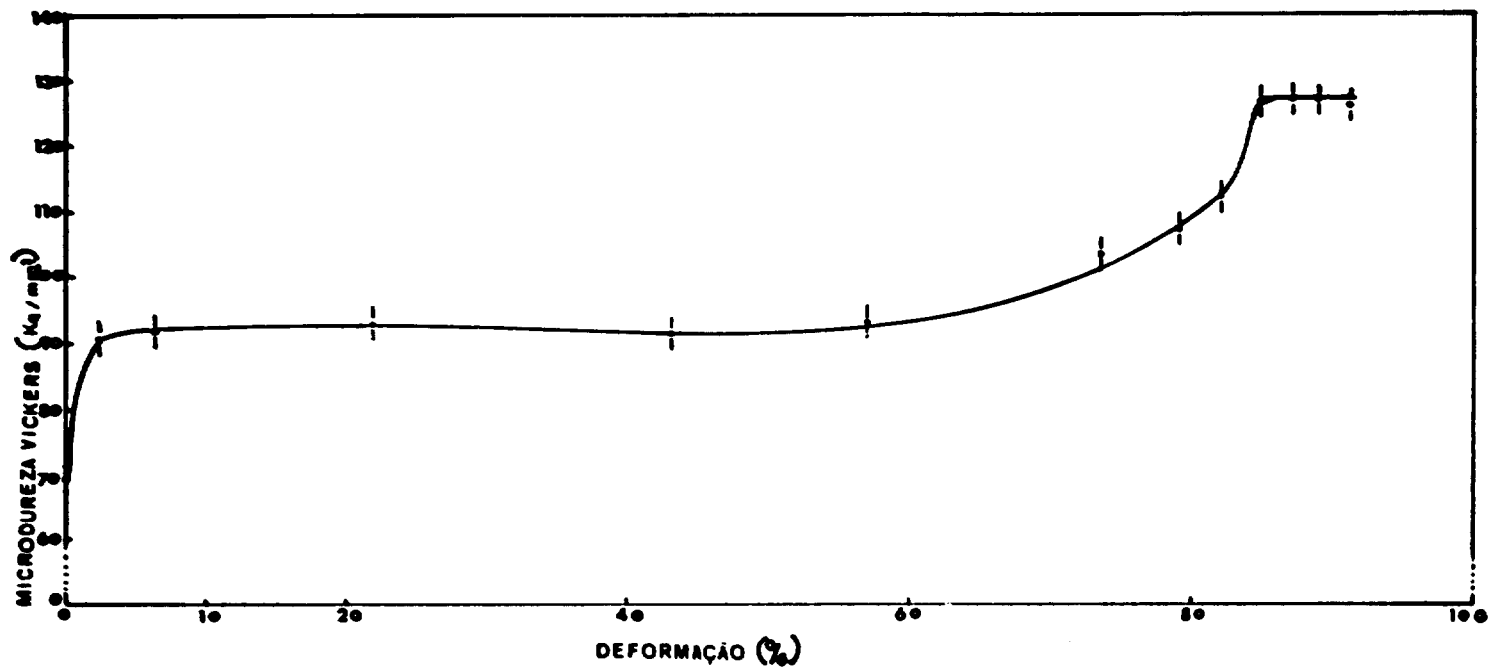


Figura 16 — Variação da Microdureza com a Percentagem de Redução em Área para o Nióbio Previamente Tratado a 1850C por 2 horas em Vácuo de 10^{-7} torr.

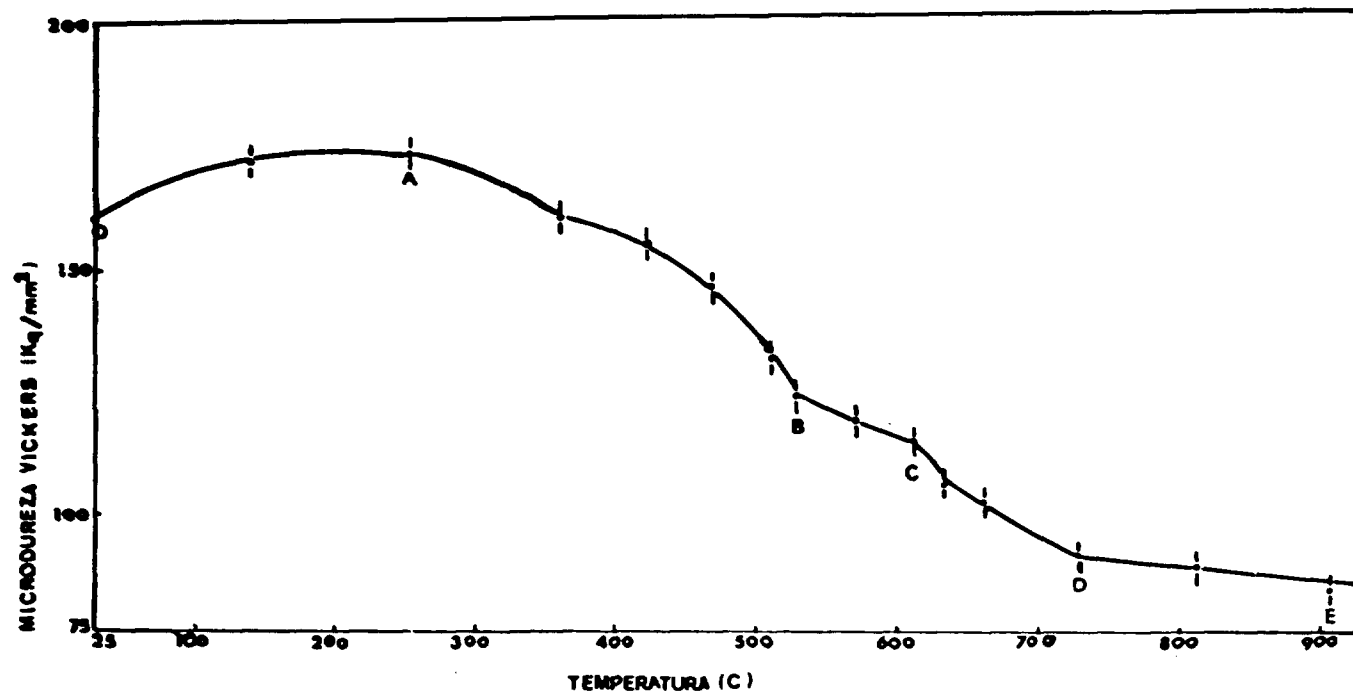


Figura 17 – Microdureza do Níbio Laminado a Frio em Função da Temperatura de Recozimento – Tempo de Recozimento 1 Hora

- a) região OAB (acima de 465C) – relacionada com o endurecimento e com o processo de Recuperação.
- b) região BCD (de 465C a 720C) – Recristalização Primária.
- c) região DE (acima de 720C) – Crescimento do Grão.

A Figura 18 apresenta a restauração isócrona do Nióbio laminado e irradiado com nêutrons rápidos ($1,3 \times 10^{18}$ nvt) como função da temperatura de recozimento por um período de uma hora. No início, a microdureza aumenta rapidamente com a temperatura, atingindo um máximo por volta de 210C, decrescendo um pouco até 300C. Posteriormente há um rápido decréscimo na microdureza com o aumento da temperatura. Há, entretanto, um leve atraso no espectro de restauração por volta de 500C, a partir daí decrescendo gradualmente, tal que após 800C a microdureza permanece praticamente imutável.

A Figura 19 mostra a comparação entre a amostra só laminada e a amostra laminada e irradiada com nêutrons rápidos. O que podemos comentar é que a Recuperação se inicia mais cedo quando temos o efeito da radiação com nêutrons rápidos e de uma forma geral toda a curva O'A'B'C'D'E' se desloca para temperaturas mais baixas. Além disso, a microdureza é razoavelmente mais alta para amostras irradiadas, permanecendo assim até mesmo em temperaturas elevadas (~ 900C). Uma exceção surpreendente no aumento geral da microdureza ocorre no ponto O', o qual é o valor da microdureza da amostra nas condições de irradiação (temperatura \cong 140C), sendo mais baixa do que a microdureza para a amostra só laminada a frio.

IV.1.3 – Grupo c

A Figura 20 mostra uma curva tridimensional dos tratamentos isotérmicos ("Aging Time tridimensional") onde as variáveis são: Tempo, Temperatura e Microdureza Vickers. Esta figura ilustra bem o comportamento geral da Microdureza Vickers das amostras só laminadas que receberam tratamentos isotérmicos para tempos iguais a 30', 60', 90' e 120'. Observa-se um comportamento semelhante entre elas, isto é, aumento inicial da microdureza para temperaturas entre 100C e 350C, com posterior decréscimo embora lento, diminuindo acentuadamente a partir de 500C, onde se tem Recristalização que prossegue até 720C, iniciando a seguir o crescimento de grão.

IV.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão

IV.2.1 – Amostras Laminadas a Frio

A Figura 21 apresenta o Nióbio laminado a frio sem tratamento. Notam-se muitas regiões de alta densidade de discordância, que é o caso de materiais altamente deformado.

Na Figura 22 temos o Nióbio laminado a frio e que sofreu tratamento térmico a 250C por uma hora. A característica principal continua sendo os emaranhados que em temperaturas mais elevadas darão lugar a formação de células. Já se notam paredes celulares um pouco grossas.

As Figuras 23 e 24 mostram um emaranhado de discordâncias no estágio inicial de formação celular no Nióbio laminado e recozido a 420C por uma hora. As células livres de discordâncias parecem nuclear-se em regiões de alta densidade de discordâncias.

A Figura 25a é uma micrografia eletrônica de uma amostra laminada a frio e recozida a 500C por uma hora que mostra subgrãos confinados devido a alta densidade de discordâncias presente. A seta mostra um contorno que está se movendo preferencialmente tal que os 2 subgrãos estão coalescendo em orientações próximas. Note-se a alta densidade de discordâncias dentro dos subgrãos maiores.

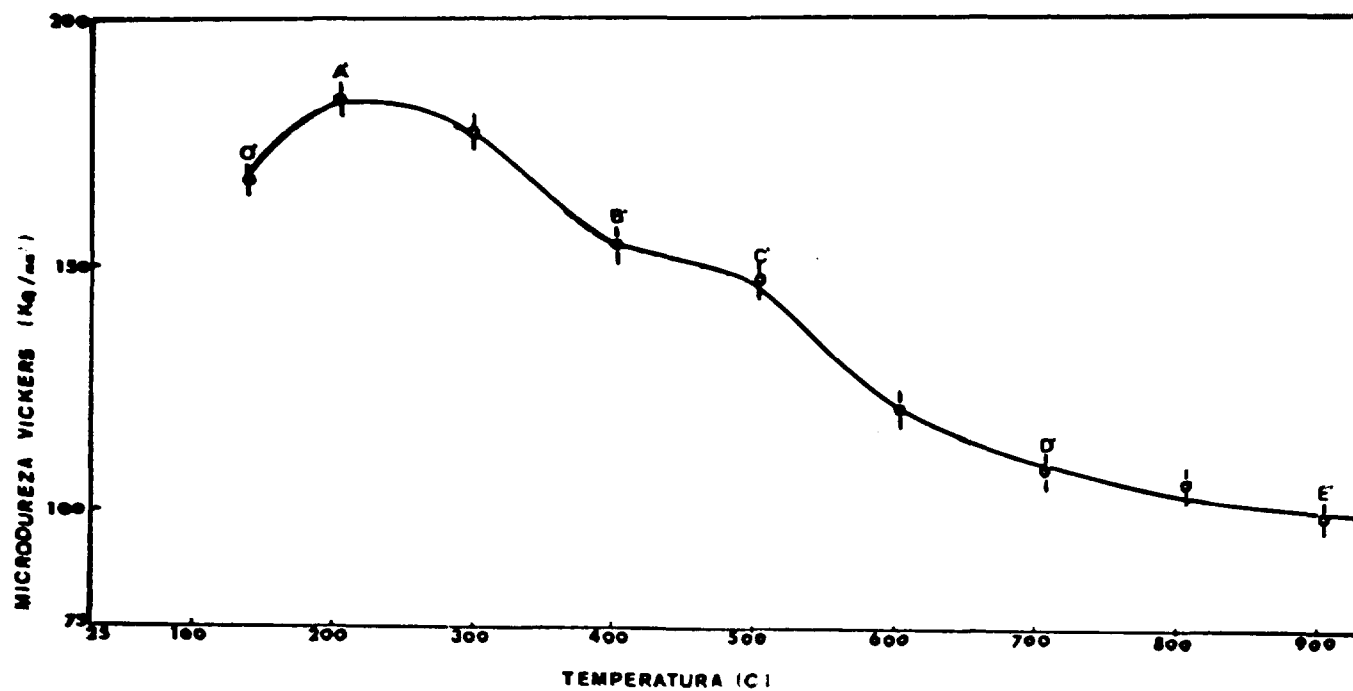


Figura 18 - Microdureza do Níbio Laminado a Frio e Irradiado com Nêutrons em Função da Temperatura de Recozimento - Tempo de Recozimento = 1 hora

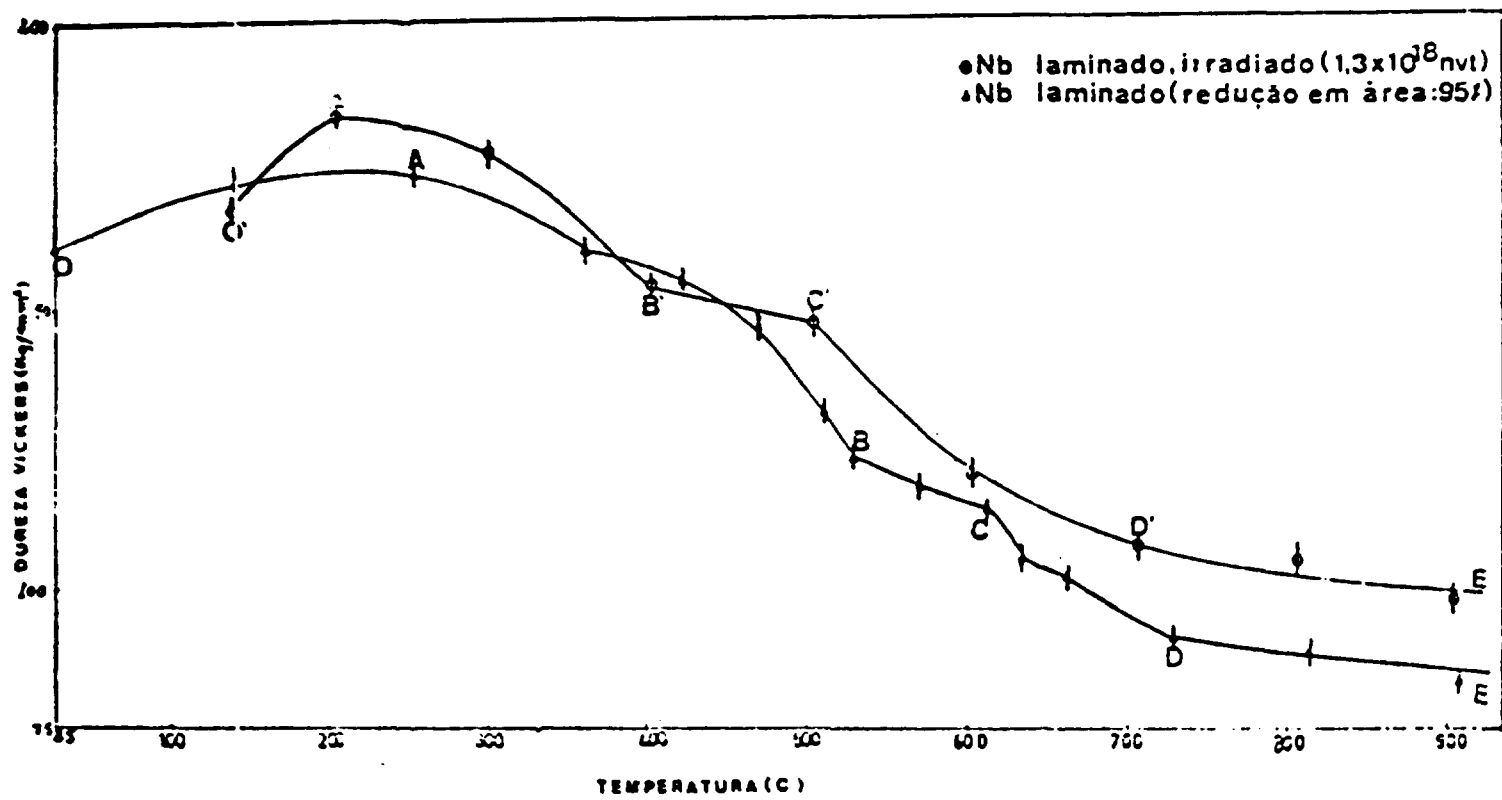


Figura 19 — Microdureza do Nióbio Laminado a Frio e Irradiado com Nêutrons em Função da Temperatura de Recozimento. Tempo de Recozimento = 1 hora

TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS

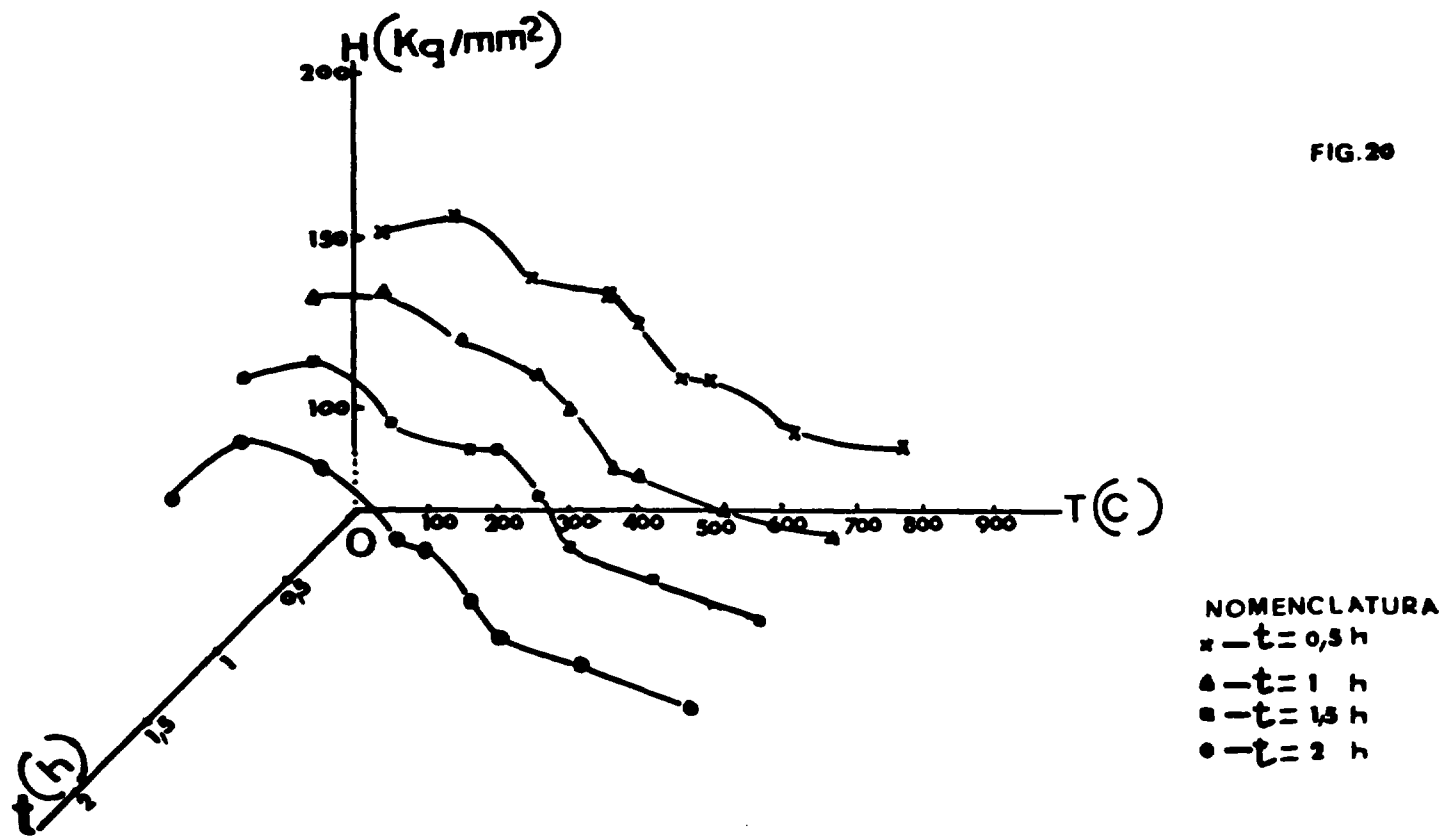


Figura 20 - Curva Tridimensional dos Tratamentos Isotérmicos



Figura 21 – Nióbio Laminado a Frio sem Tratamento, Notam-se muitas Regiões com muitos Emaranhados de Discordâncias



Figura 22 – Nióbio Laminado a Frio Tratado a 250C por uma hora, já se Delinea Células de Paredes muito Grossas



Figura 23 – Emaranhados de Discordâncias e Formação Precoce de Estrutura Celular do Níobio, Laminado 95% de Redução em Área, e Recozido a 420C por 1 hora



Figura 24 – Outro Aspecto do Níobio Laminado 95% de Redução em Área e Recozido a 420C por 1 hora



Figura 25a – Um Subgrão Limitado por Paredes Contendo Alta Densidade de Discordâncias em Amostras de Níobio Laminado a 95% de Redução em Área e Recozido a 500C por 1 hora

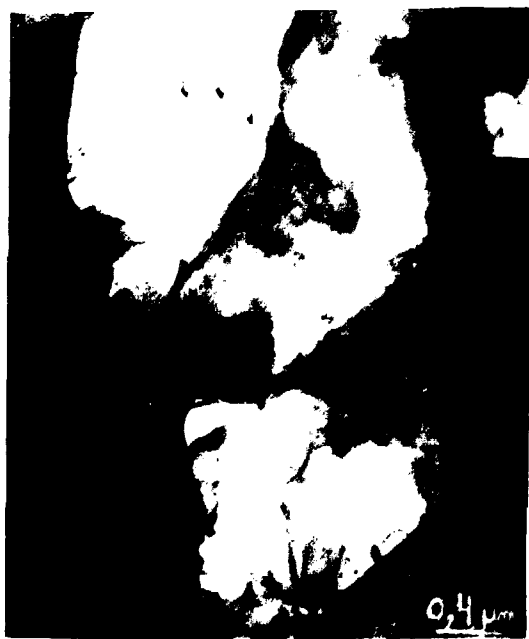


Figura 25b – Coalescência de Subgrão em Amostra de Níobio Laminado a Frio(95%) que foi Recozida a 720C por 2 horas

A Figura 25b mostra um outro exemplo de coalescência de subgrão para uma amostra de Nb laminada a frio (95% redução em área seccional) recozida a 720C para 2 horas.

A Figura 26 é uma micrografia eletrônica de uma amostra tratada a 500C por 1 hora mostrando o abaulamento do contorno de grão com grande ângulo para uma região de alta densidade de discordâncias. O crescimento do contorno deixa em seu caminho subgrãos de mesma orientação que o grão que está crescendo. Quando o contorno de grão se move ele adquire discordâncias no seu trajeto e então alcança um maior grau de desorientação relativa aos seus vizinhos.

A Figura 27 mostra um subgrão completamente recristalizado crescendo preferencialmente para regiões fortemente deformadas da amostra laminada a frio (95% de redução em área), recozida a 520C por 1 hora.

A Figura 28 mostra uma típica estrutura celular juntamente com uma extensiva micromaclação em Nióbio que foi laminado a frio e então recozido a 520C por 1 hora.

A Figura 29 mostra a formação dos subgrãos onde se notam o afinamento das paredes dos subgrãos além de diminuir sensivelmente o número de discordâncias no interior dos subgrãos. A temperatura de recozimento foi de 600C por 1 hora.

A Figura 30 mostra uma estrutura típica de "subgrãos" quase que completamente livres de discordâncias. A amostra neste caso foi tratada a 660C por 1 hora.

A Figura 31 é uma composição micrográfica mostrando região completamente recristalizada da amostra recozida a 720C por 1 hora. Os subgrãos que são livres de discordâncias são limitados por extensiva quantidade de discordâncias (contornos de torção e de flexão).

A Figura 32 mostra um contorno de grão com grande ângulo crescendo e varrendo discordâncias no seu caminho e deixando atrás de si uma região livre de discordâncias (temperatura de recozimento = 1150C por 1 hora).

A Figura 33 mostra o interior de um grão, contendo discordâncias onde se notam os "jogs" devido as interações entre discordâncias. A amostra neste caso também foi recozida a 1150C por 1 hora.

A Figura 34 mostra a variação do diâmetro médio de subgrão com a temperatura de recozimento para amostras laminadas a frio (tempo de recozimento = 1 hora). A curva mostra inicialmente tamanho de célula, entre 25C e 400C, para em seguida estas se tornarem subgrãos até 700C, onde já podemos considerá-los grãos.

A Figura 35 nos dá a variação da densidade de discordâncias nas amostras do grupo b, com a temperatura, tratada termicamente por 1 hora. Observa-se inicialmente uma pequena diminuição até 350C de uma alta densidade de discordâncias, e a partir daí, um decréscimo acentuado até aproximadamente 500C onde poderíamos dizer que está ocorrendo a Recuperação e posteriormente a Recristalização até 720C. A partir de 720C, nota-se pouca alteração na densidade de discordâncias, indicando o começo do crescimento do grão.

IV.2.2 – Amostra Laminada a Frio e Irradiada

A Figura 36 é uma micrografia de uma amostra que foi laminada a frio, em seguida irradiada com fluência de nêutrons rápidos de $1,3 \times 10^{18}$ nvt e recozida a 300C por 1 hora. Observa-se nesta micrografia, um emaranhado extensivo de discordâncias e uma estrutura celular juntamente com uma alta densidade de agregados de defeitos puntiformes na forma de pontos pretos. O tamanho mínimo de 40 Å. Estudos prévios⁽⁵⁶⁾ tem mostrado que esses pontos pretos são anéis de discordâncias de tipo



Figura 26 – Contorno de Grão com Grande Ângulo Avançado em Forma de Protuberância ("bulge") em uma Região de Alta Densidade de Discordância. Amostra Laminada a Frio (95% de Redução em Área) Recozida a 500C por 1 hora



Figura 27 – Um Subgrão Completamente Recristalizado, Crescendo em Direção e uma Região Fortemente Deformada em uma Amostra de Nióbio Laminado 95% e Recozida a 520C por 1 hora

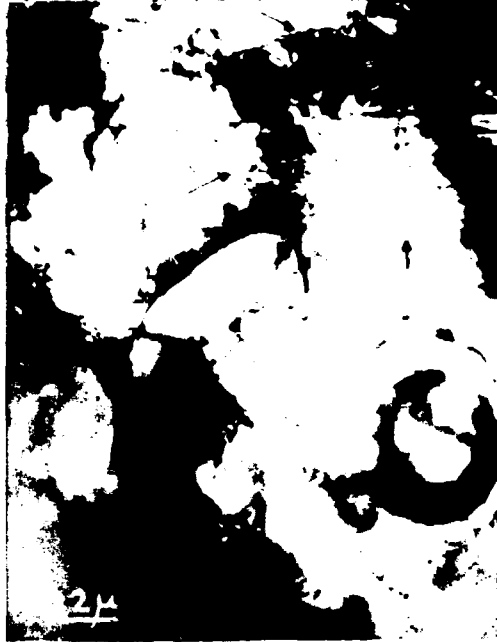


Figura 28 – Estrutura Celular e Formação de Micromercla, 95% de Redução em Área por Laminação a Frio e Recozida a 520C por 1 hora



Figura 29 – Formação de Subgrãos no Nióbio Laminado (95%) e Recozido a 600C por 1 hora



Figura 30 – Estrutura Típica de Subgrãos no Níobio Laminado Recozido a 660C por 1 hora

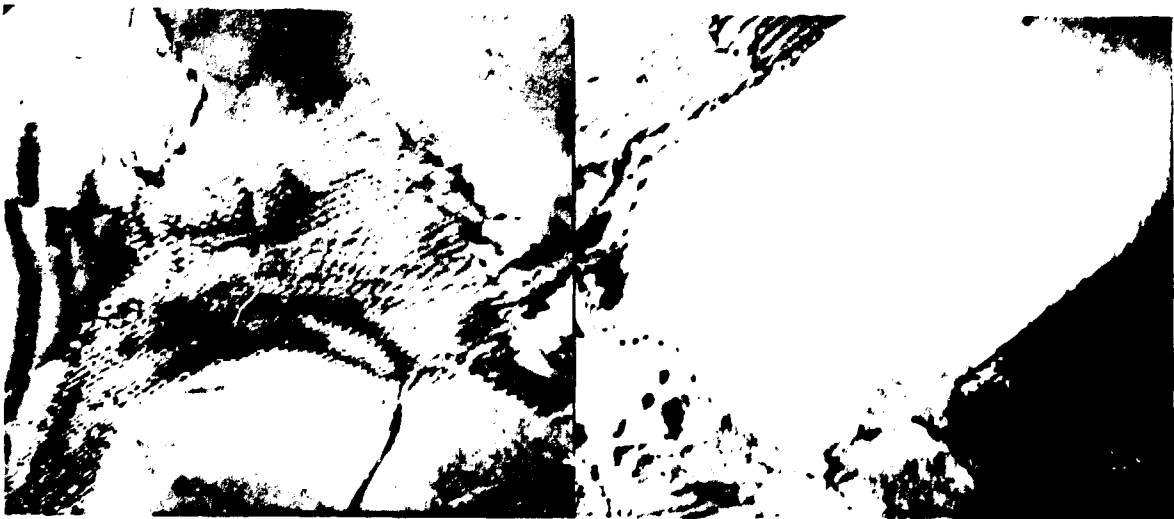


Figura 31 – Rede de Discordâncias e Subestrutura Recristalizada em Níobio Laminado e Frio (95% de Redução em Área) Recozido a 720C por 1 hora



Figura 32 – Nióbio Laminado a Frio (95% de Redução em Área) Recozido a 1150C por uma hora.
Um Contorno de Grão se Movendo e Absorvendo Discordâncias no seu Caminho



Figura 33 – Outro Aspecto do Nióbio Laminado a Frio, Recozido a 1150C por 1 hora onde se Observam
"jogs" Devido as Interações entre Discordâncias

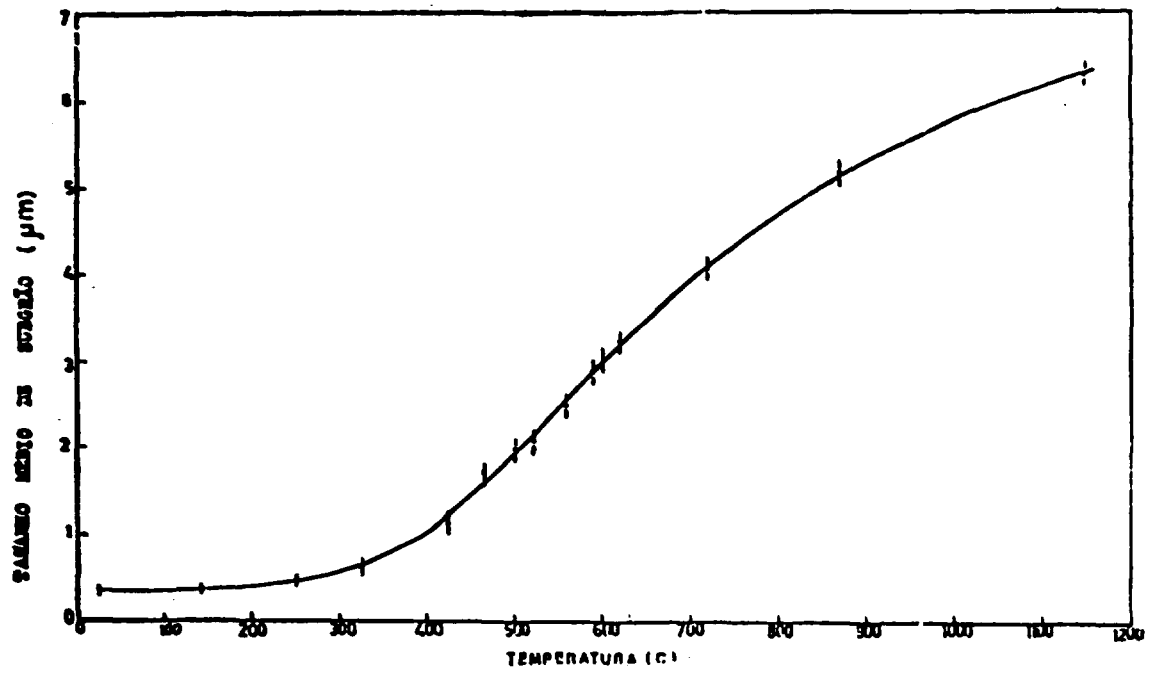


Figura 34 - Variação do Diâmetro Médio do Subgrão (ou estrutura celular) com a Temperatura de Recozimento para Nb Laminado (Tempo de Recozimento = 1 hora)

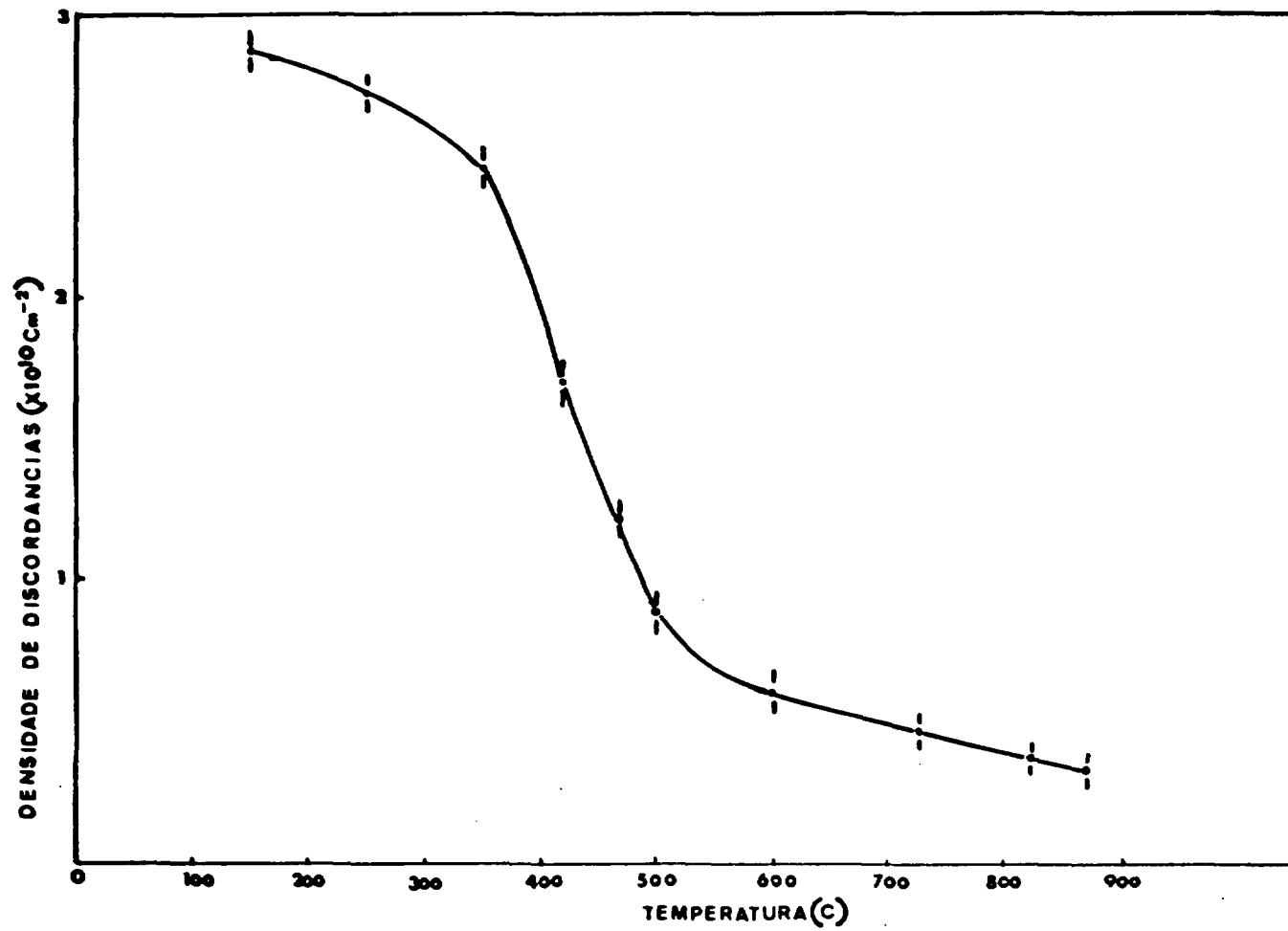


Figura 35 - Variação da Densidade de Discordâncias com a Temperatura de Recozimento (Tempo de Recozimento = 1 hora) no Níóbio Laminado

predominantemente intersticial. Das micrografias vê-se que esses anéis tendem a imobilizar as discordâncias atuando como obstáculos para o movimento de novas discordâncias. O emaranhado e o formato ondulante das discordâncias indicam que elas sofreram processos de escorregamento transversal e ascensão.

A Figura 37 é também uma micrografia do Nióbio laminado a frio e irradiado com nêutrons rápidos e recozido a 300C por 1 hora, onde melhor se observam as interações entre discordâncias e anéis de discordâncias (produzidos durante a irradiação).

A Figura 38 mostra uma micrografia do Nióbio laminado e irradiado com nêutrons que, posteriormente sofreu recozimento a 700C por 1 hora, onde se observa a retenção de um número bem maior de discordâncias, apesar da alta temperatura de recozimento.

As Figuras 39 e 40 mostram o Nióbio laminado a frio e irradiado com nêutrons rápidos que foi recozido a 800C por uma hora. A densidade ainda é alta no interior dos grãos se compararmos com a apenas laminada. Observam-se anéis de maior tamanho, podendo atingir até 150 Å que pode ser visto na Figura 40.

IV.3 – Cálculo da Fração Recristalizada e da Energia de Ativação para Recristalização

IV.3.1 – Amostra Laminada

A Figura 41 mostra a curva da distribuição dos valores de Microdureza representada em função dos tempos de recozimento para uma amostra de Nb laminado a frio (95% de redução em área). A medida de f foi obtida pelo método da "contagem de pontos", através dos testes de Microdureza, sendo que cada ponto representado corresponde a cem impressões de Microdureza, tendo-se desse modo a frequência de obtenção de uma microdureza local diretamente.

A Figura 42 representa a evolução da fração recristalizada em função do tempo de recozimento das amostras de Nióbio laminadas a frio (95% de redução em área).

A Figura 43 nos dá a $\ln \left\{ \ln \left| \frac{1}{1-f} \right| \right\}$ em função de $\ln t$. A energia de ativação encontrada foi de aproximadamente $Q \cong 0,93$ eV/átomo.

IV.3.2 – Amostra Laminada e Irradiada

Neste caso foram utilizadas amostras que receberam uma fluência neutrônica de $1,2 \times 10^{17}$ nvt.

A Figura 44 representa a distribuição dos valores de microdureza representada em função dos tempos de recozimento para uma amostra laminada (95%) e irradiada com nêutrons rápidos ($1,2 \times 10^{17}$ nvt).

A Figura 45 dá a evolução da fração recristalizada em função do tempo de recozimento.

A Figura 46 mostra a reta que é resultado do

$$\ln \left\{ \ln \left| \frac{1}{1-f} \right| \right\}$$

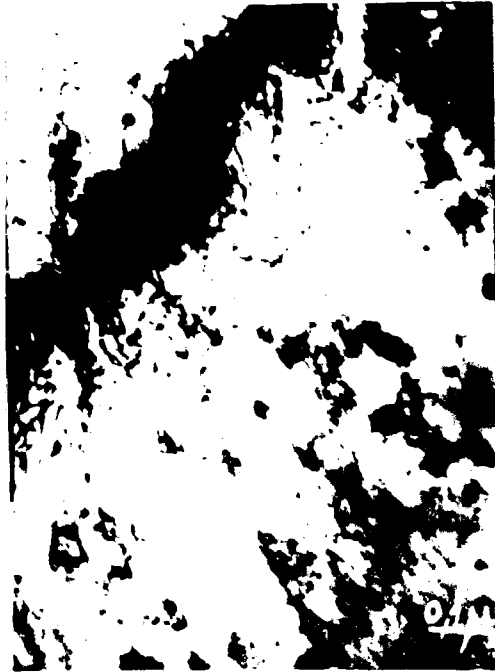


Figura 36 – Emaranhados de Discordâncias e Células Juntamente com Aglomerados de Pequenos Defeitos Revelados Através de Difração. Níobio Laminado a Frio (95% de Redução em Área) Irradiado ($\phi = 1,3 \times 10^{18}$ nvt); Posteriormente Recozido a 300C por 1 hora

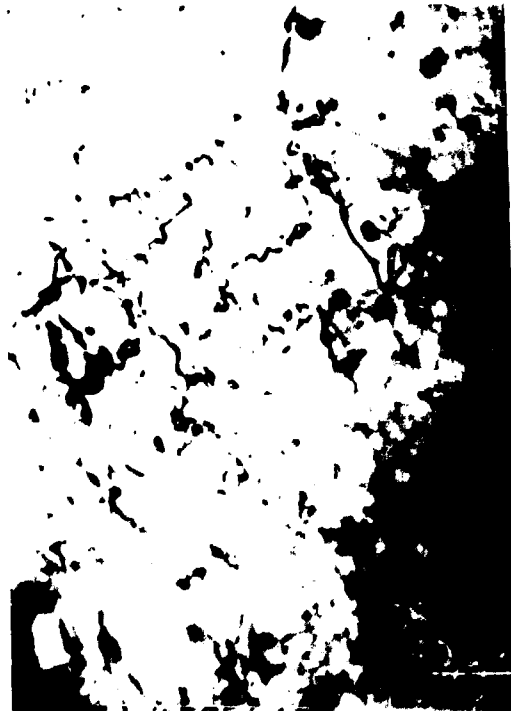


Figura 37 – Outro Aspecto do Níobio Laminado a Frio, Irradiado e Recozido a 300C por 1 hora



Figura 38 – Nióbio Laminado a Frio, Irradiado com Nêutrons e Recozido a 700C por 1 hora, onde se Nota uma Retenção Maior de Discordâncias Dentro do Subgrão



Figura 39 – Anéis de Discordâncias Dentro de Regiões que ainda Apresentam Emarranhados de Discordâncias. Nióbio Laminado a Frio, Irradiado com Nêutrons e Recozido a 800C por 1 hora



Figura 40 – Níobio Laminado a Frio, Irradiado com Nêutrons e Recozido a 800C por 1 hora onde se Observam Anéis de Discordâncias Provenientes de Aglomerações de Intersticiais da Ordem de 150Å

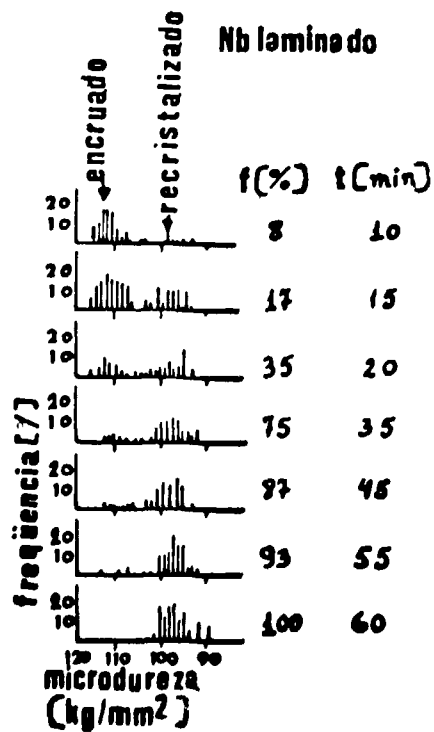


Figura 41 – Curva de Distribuição dos Valores de Microdureza em Função do Tempo de Recozimento para Amostra Laminada a Frio

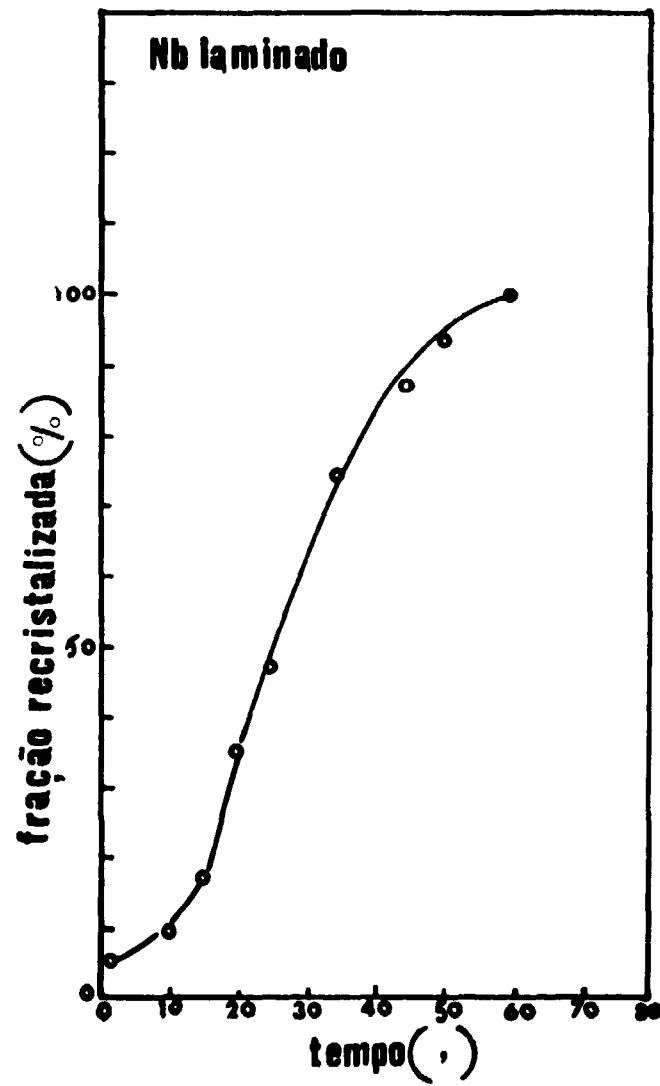


Figura 42 - Evolução de Fração Recristalizada em Função do Tempo de Recozimento das Amostras de Níbio Laminadas a Frio (95% de Redução em Área)

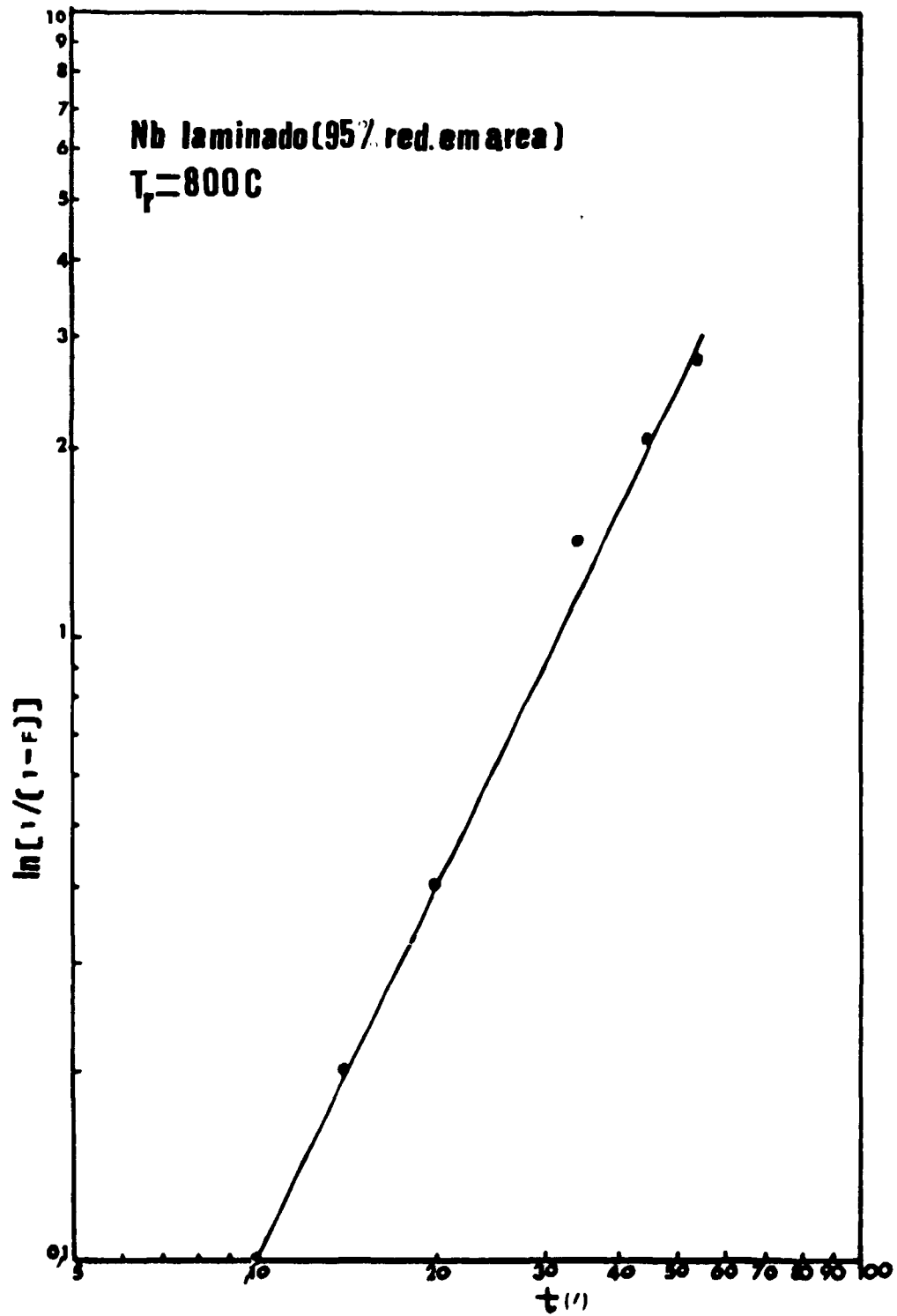


Figura 43 -- Obtenção do Valor da Energia de Ativação para Recristalização do Níóbio Laminado a Frio

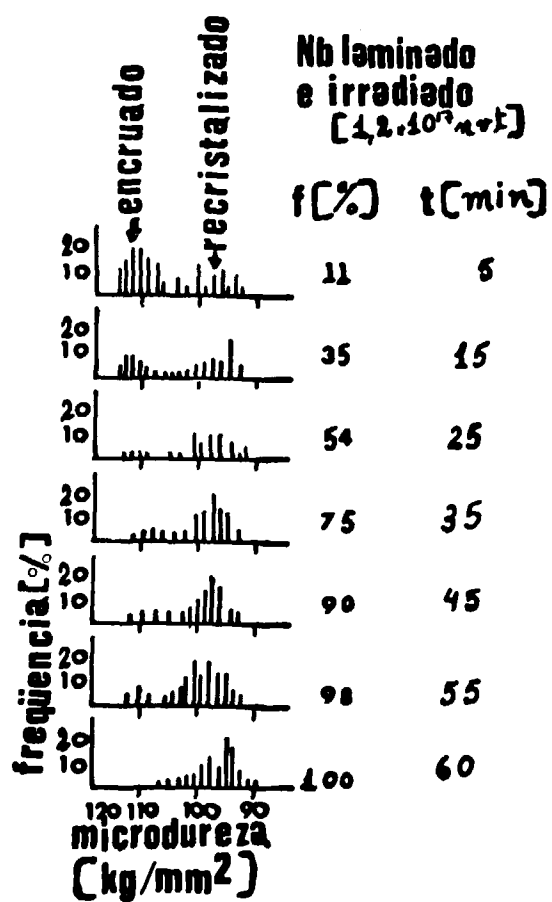


Figura 44 - Distribuição dos Valores de Microdureza Representada em Função dos Tempos de Recozimento para amostras de Níóbio Laminadas a Frio e Irradiadas ($1,2 \times 10^{17}$ nvt)

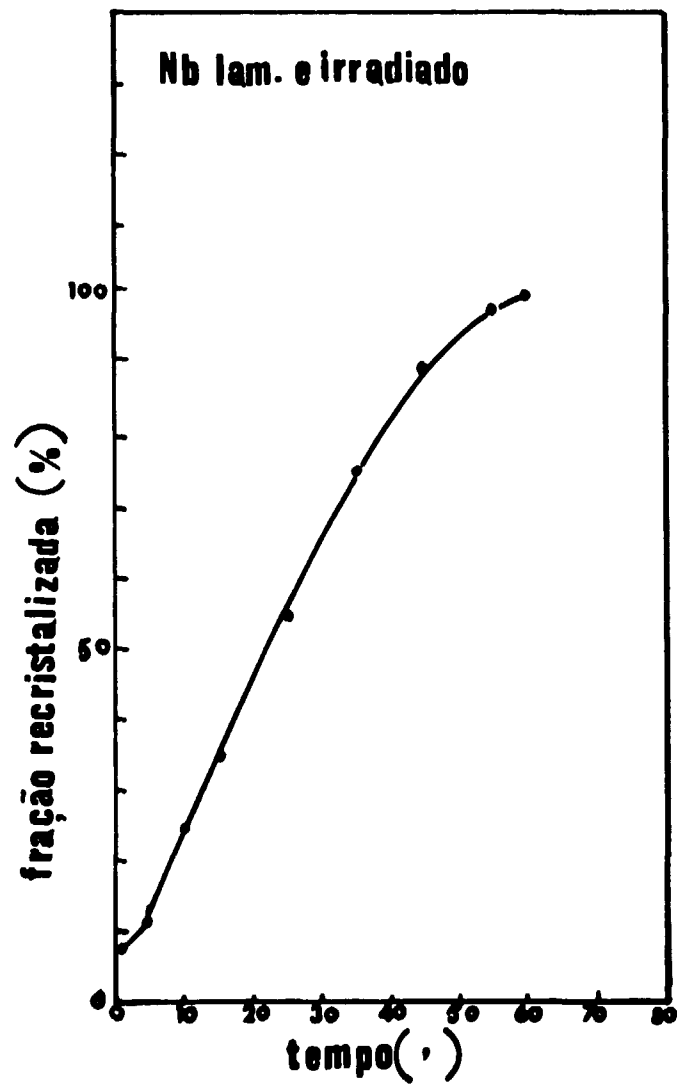


Figura 45 - Evolução da Fração Recristalizada em Função do Tempo de Recozimento do Níbio Laminado a Frio e Irradiado com Nêutrons Rápidos ($1,2 \times 10^{17}$ nvt)

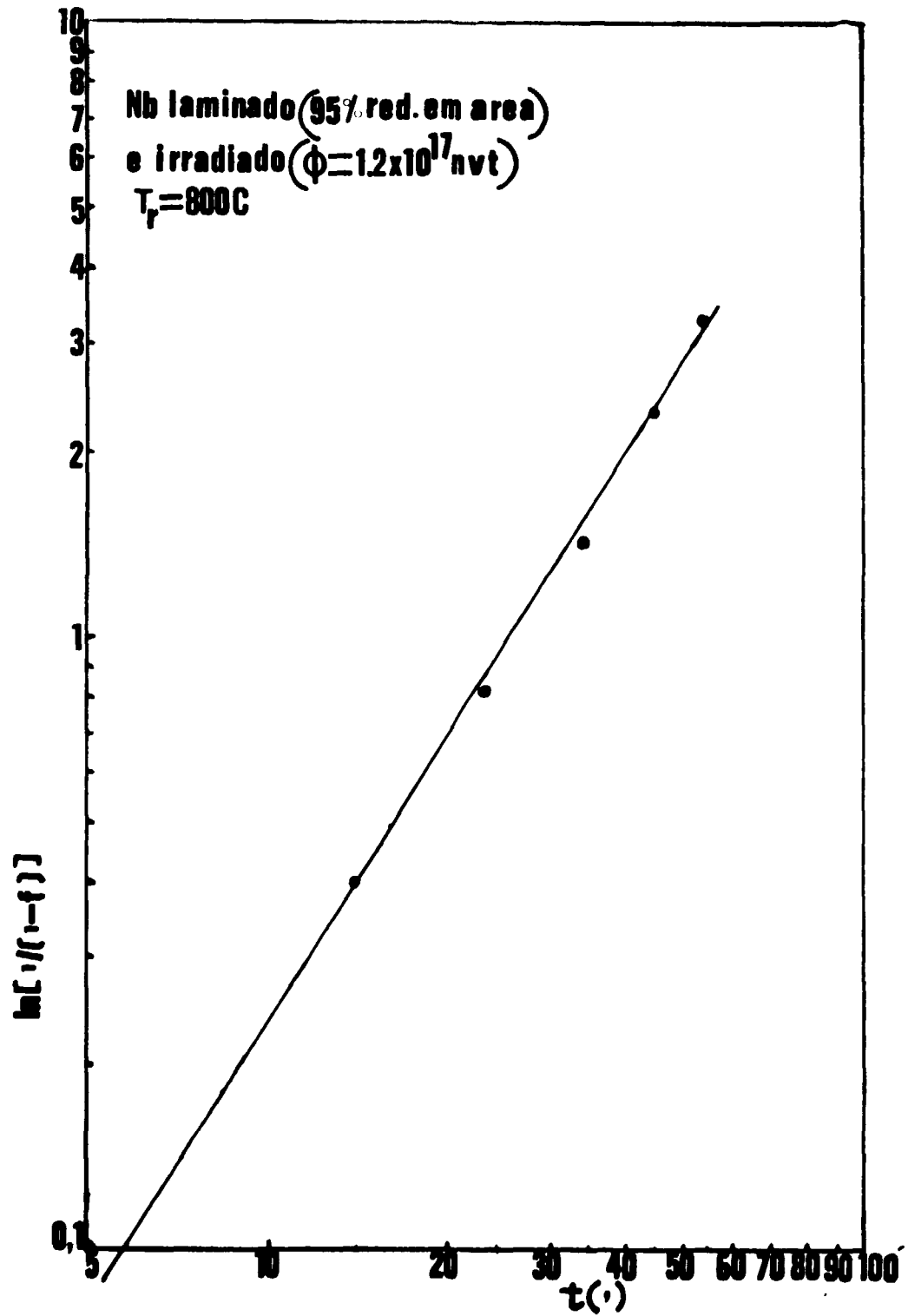


Figura 46 - Obtenção do Valor da Energia de Ativação para a Recristalização do Níbio Laminado a Frio e Irradiado com Nêutrons ($1,2 \times 10^{17}$ nvt)

em função de $\ln t$. O valor encontrado da energia de ativação para a Recristalização foi de 0,93 eV/átomo. Mostrando que não há diferença em termos de energia de ativação entre a amostra laminada e a amostra laminada e irradiada com nêutrons rápidos ($1,2 \times 10^{17}$ nvt).

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Aqui mostraremos resultados obtidos por testes de Microdureza e Microscopia Eletrônica de Transmissão e a relação entre eles.

V.1 – Amostra Recozida e Laminada em Sucessivas Etapas

O patamar da microdureza na Figura 16, corresponde a estabilidade na estrutura celular dentro do intervalo de deformação^(21,60,78). As discordâncias geradas pela deformação do Nióbio ou interação para se aniquilarem, ou são encontradas no interior das paredes celulares. Acima de 80% de deformação, as discordâncias geradas não podem mais ser acomodadas dentro do volume da parede da célula. Para poder aumentar esse volume com a dimensão normal ao plano de laminação decrescendo, discordâncias adicionais formam densos emaranhados entre as paredes celulares. Isto corresponde a um aumento na microdureza, resultante do decréscimo no espaçamento das barreiras aos movimentos das discordâncias. O escorregamento transversal é predominante nas deformações mais acentuadas.

V.2 – Amostra Laminada

O aumento inicial da curva (OA) de microdureza com a temperatura (Figura 17) no intervalo de 25 a 270C pode ser atribuído a migração de átomos de impurezas intersticiais^(83,86), tal como O,N,C para defeitos (discordâncias, vacâncias) produzidos por laminação a frio, ancorando-os e aumentando sua efetividade como barreira para o plano de escorregamento das discordâncias produzidas durante o teste de microdureza e também por aglomerados de defeitos intersticiais. No intervalo de temperatura de 270C a 465C um gradual decréscimo na microdureza pode ser atribuído aos processos de Recuperação, onde vacâncias são aniquiladas e discordâncias iniciam o rearranjo por ativação térmica (escorregamento; ascensão), levando a uma configuração de energia mais baixa reduzindo no total as tensões internas. Há relativamente pouco aumento no tamanho do subgrão no intervalo de 25C a 420C como mostrado na Figura 34, indicando a preponderância do processo de Recuperação nesse intervalo de temperatura. O rápido decréscimo na microdureza por volta de 465C é devido ao início da Recristalização. Resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão, (Figura 23, 24 e 28) mostram que células livres de discordâncias se formam dentro de regiões de alta densidade de discordâncias produzindo uma estrutura celular. Uma vez que esses subgrãos livres de discordâncias adquirem alta desorientação com respeito aos seus vizinhos, os subgrãos crescem varrendo discordâncias isoladas ou constituintes de subcontornos de pequeno ângulo (Figuras 26 e 27) tal que a periferia de um subgrão crescendo adquire maior densidade de discordâncias. A nucleação de um subgrão recristalizado se realiza por coalescência de subgrão^(47,75). Como mostrado na Figura 25, um dos subgrãos está gradualmente desaparecendo tal que subgrãos varrendo esse contorno emergem na mesma orientação, resultando em um tamanho de subgrão aumentado; esse subgrão de grande ângulo que apresenta uma mobilidade maior. As Figuras 26 e 27 mostram que quando esses contornos de grão de grande ângulo estão na periferia de uma região altamente deformada, a Recristalização pode então prosseguir rapidamente por migração de contorno de grão induzido por deformação⁽¹²⁾.

Há um atraso temporário no processo de Recristalização em C na região BD da curva da Figura 16, principalmente devido a micromaclação mostrada na Figura 28. Essas micromaclas se formam durante o recozimento, como um resultado da acomodação de deformações locais devido a rápida formação de subgrãos⁽³⁹⁾.

A partir de 660C os "subgrãos" estão ficando quase limpos e aumentando de tamanho por coalescência (Figura 30). Acima de 720C a recristalização está virtualmente completa e o crescimento de grão se inicia tal que não há virtualmente mudanças nos valores de microdureza. A Figura 31 mostra subestrutura recristalizada em Nióbio laminado a frio (95%) a 720C, as paredes do "subgrão" consistem de um arranjo de contornos de grão por torção e por flexão⁽⁸⁶⁾ e praticamente não há discordâncias dentro dos subgrãos. Quando o grão com grande ângulo cresce, reduz a densidade de discordâncias total e, posteriormente as residuais como mostra a Figura 32. Podemos observar melhor em altas temperaturas os tipos de interações de discordâncias como por exemplo "jogs". Este é o caso da micrografia da Figura 33.

Quanto a densidade de discordâncias, observa-se que a mesma não é alterada até 350C (Figura 35) isto porque neste intervalo há muitos rearranjos e aniquilações, também a presença de impurezas intersticiais, além de aglomerados de defeitos, provocam um bloqueio ao movimento das discordâncias podendo até produzir novas discordâncias. Os rearranjos das discordâncias são necessários para o alívio de tensões de longo alcance presentes no material. Através da Microscopia Eletrônica de Transmissão se vislumbra pouca mudança significativa, mas esta ocorre, em termos de movimento de discordâncias. Após 400C as estruturas celulares começam a se definir. Tem início o rearranjo das discordâncias nas paredes celulares originais e alguns emaranhados dos interiores das células se movem para as paredes. Mesmo assim, há ainda muitos emaranhados no interior das células. Inicia-se a Recristalização. A partir de 450C, mais rearranjos ocorrem e a estrutura celular fica definida, embora não tenha mudança muito importante em termos de subgrão. O número de discordâncias dentro dos subgrãos já se torna bem menor em relação ao material deformado. As evidências de um número bem reduzido de discordâncias, já aparece em 620C onde temos discordâncias de comprimento alongado. Já amostras tratadas a 700C apresentam extensas áreas praticamente livres de discordâncias devido ao avanço dos contornos de grãos. A partir daí, existem discordâncias esparsas (900C) que permanecem mesmo a altas temperaturas (1150C), já que mesmo próximo ao ponto de fusão existe um número de discordâncias presente e que constituem a rede de Frank.

Quanto ao tamanho médio de estrutura celular e/ou subgrão, há relativamente pouca mudança no intervalo de 25C a 400C mostrando que as discordâncias sofrem rearranjo para formar configurações energeticamente mais favorável, juntamente com a aniquilação de defeitos puntiformes e aglomerados de defeitos produzidos pela deformação plástica. Após 400C inicia-se a recristalização e o tamanho do subgrão continua a aumentar livremente até próximo de 700C para em seguida tender a saturação (Figura 34).

V.3 – Amostra Laminada e Irradiada

O recozimento pós-irradiação das amostras laminadas a frio, resultam em um aumento, no todo da microdureza medida e mostrado através da curva O'A'B'C'D'E' na Figura 17. A dureza correspondente ao ponto O' se refere a amostra como irradiada na temperatura de 140C, e é surpreendentemente mais baixa que a dureza para amostras laminadas a frio sem radiação na mesma temperatura (Figura 18). A razão para essa microdureza ligeiramente mais baixa em O' pode ser devido a ciclagem térmica da nossa amostra quando irradiada no reator. O reator IEA-1 durante o período dessa investigação, esteve em operação somente 8 horas por dia. Como o tempo empregado para nossa irradiação foi de 48 horas, para obtermos a fluência total estimada em $1,3 \times 10^{18}$ nvt, o reator parou e voltou a funcionar por 8 dias e pode ter sido sujeito a flutuações de temperatura. Essa ciclagem térmica em presença de um maior número de defeitos originados pela radiação resultaria num rearranjo de discordâncias que abaixaria a tensão interna de tal forma que a microdureza decresceria um pouco em O'. Além de O' entretanto, a curva O'A'B', na Figura 18, se comporta de modo semelhante quando

comparado com a curva OAB isto é, o aumento inicial da microdureza é rápido até 300C, decrescendo gradualmente com o aumento da temperatura. A amostra irradiada contém, em adição aos defeitos induzidos por deformação, aglomerados de defeitos produzidos por radiação ou ainda anéis de discordâncias de tipo predominante intersticiais⁽⁵⁶⁾. Estes são visíveis nas micrografias eletrônica das Figuras 36 e 37 como pequenos pontos pretos com um diâmetro mínimo de 40 Å. Os átomos de impureza intersticial, principalmente O e C, migram para esses aglomerados de defeitos produzidos por radiação ou para anéis de discordâncias no intervalo de temperatura 150 – 300C fortalecendo-os de tal forma que agem como barreira ao movimento de discordâncias^(56,83). O aumento relativo na microdureza das amostras irradiadas é portanto devido ao reforço dos aglomerados de defeitos produzidos por radiação e o aumento no número total de obstáculos efetivos ao movimento das discordâncias. O decréscimo na microdureza das amostras irradiadas com relação a das não irradiadas em B' pode ser devido a alívio de tensões pela formação de núcleos recristalizados⁽⁷⁵⁾, como também devido a precipitação dos átomos de Carbono induzido pela radiação⁽⁸⁵⁾. A recristalização, nas amostras laminadas a frio e irradiadas é antecipada, começando por volta de 300C, isso porque a cinética de coalescência de subgrãos é governada por ação cooperativa de discordâncias em cunha ou processos de difusão de vacâncias⁽⁴⁷⁾ os quais serão acelerados na presença de defeitos produzidos por radiação de nêutrons rápidos. O decréscimo mais lento registrado na curva próxima de 500C pode ser atribuído, ao aparecimento de pequenos aglomerados de defeitos do tipo vacância, em adição aos enormes anéis de intersticiais que apresentam baixa densidade volumétrica. Tais aglomerados de defeitos, foram observados por Ohr e colaboradores⁽⁵⁶⁾ em recozimento pós radiação do Nióbio a 600C. Eles, em primeiro lugar, observaram que esses aglomerados de vacâncias não mostraram desaparecimento próximo dos contornos de grãos, sugerindo que a altas temperaturas onde a Recristalização prossegue, possivelmente esses aglomerados do tipo vacância temporariamente impedem o crescimento do subgrão, dando então início a um decréscimo menor na microdureza na região B'C'D' da amostra que sofreu radiação (Figura 18). Além de C' a microdureza mostra contínua Restauração e toda a curva da amostra irradiada permanece acima da não irradiada, mesmo em temperaturas muito altas (~ 900C) presumivelmente devido a uma densidade residual ainda alta de aglomerados de defeitos pontiformes produzidos por radiação, dando também um número relativo de discordâncias (Figuras 38, 39 e 40).

Comparando as curvas, em temperaturas da região D na Figura 18, observa-se que a temperatura final de Recristalização (D e D') não é grandemente afetada pela radiação. Possivelmente nessas altas temperaturas os contornos de subgrãos são de grande ângulo, e assim sendo possui mobilidade, tal que os aglomerados de defeitos produzidos por radiação não são efetivos para resistir ao crescimento dos grãos.

A irradiação não alterou o tamanho médio dos subgrãos, apesar do enorme número de discordâncias em seu interior dificultando a observação, apenas ocorrendo em temperaturas mais baixas. Há um maior número de discordâncias como se pode notar pelas micrografias das Figuras 38, 39 e 40 mesmo a altas temperaturas.

V.4 – Cinética de Recristalização e Energia de Ativação para a Recristalização

Há uma nítida mudança entre o estado encruado (laminado) e o estado recristalizado, através da microdureza Vickers apresentada nas Figuras 41 e 44, para amostras só laminadas e para amostras laminadas e irradiadas. O levantamento da fração recristalizada em função do tempo, obtida da razão entre a frequência de obtenção de microdureza local da parte recristalizada para a da encruada (não restaurada), mostra que boa parte da fração recristalizada ocorre até 35 minutos (A temperatura do tratamento isotérmico foi 800C).

O valor de m para a amostra laminada e para a amostra laminada e irradiada ($1,2 \times 10^{17}$ nvt) situou-se entre 2 e 3, mostrando que o crescimento dos grãos é bidimensional. O valor de m está relacionado com a germinação (nucleação) e crescimento dos grãos, como também depende da pureza, do tipo de deformação que foi submetida, da temperatura do recozimento. Este valor está concordando com resultados obtidos por outros autores^(5,80)

No cálculo da Energia de Ativação para o processo de Recristalização, as curvas das Figuras 43 e 46 mostram uma boa concordância com a equação de Avrami mesmo no final da Recristalização onde normalmente se observam desvios para muitos autores em outros materiais. Nestes casos a hipótese feita na equação de Avrami de que a taxa de crescimento é constante não é correta para o final da Recristalização; isto está relacionado com a taxa de Recristalização que é retardada quando o recozimento prossegue (decréscimo na taxa isotérmica de migração de contorno de grão com o tempo durante o recozimento). Este decréscimo da taxa de crescimento é resultado do processo de competição da Recuperação que torna mais baixo a energia termodinâmica envolvida no processo para as porções não recristalizadas das amostras onde está se realizando a Recristalização. Aparentemente a irradiação não introduziu modificações neste comportamento. A Figura 47 ilustra um gráfico esquemático da superposição da Recuperação e Recristalização na evolução da taxa de energia armazenada com o tempo de recozimento. O valor da energia de ativação encontrado para o processo de Recristalização (na parte da curva das Figuras 43 e 46 que é reta) é de $(0,93 \pm 0,05)$ eV por átomo, indicando que o processo está controlado pela difusão das impurezas, já que o valor encontrado está próximo do valor encontrado para a difusão do oxigênio no Nióbio.

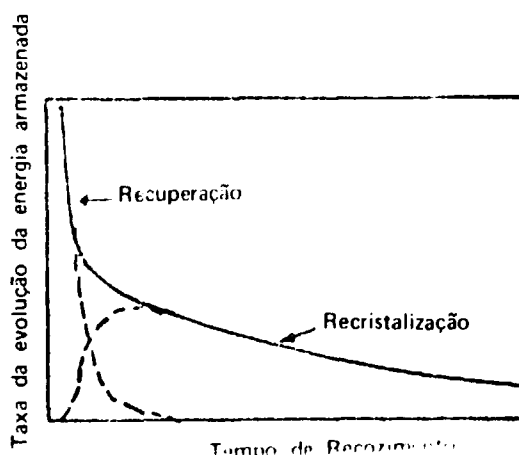


Figura 47 – Superposição da Recuperação e Recristalização na Evolução da Taxa de Energia Armazenada com o Tempo de Recozimento

V.5 – Conclusões

- 1) O Nióbio policristalino, recozido a 1850C, mostra 3 estágios principais de endurecimento quando predeformado por laminação a frio. Um patamar bem pronunciado desde 2,5% até 60% de deformação (redução em área transversal) devido a estabilidade celular, uma região a seguir, onde há um grande aumento em microdureza (engrossamento das paredes celulares) e a seguir um outro patamar menor mas destacado entre 84% até 92% (onde há aumento no interior de discordâncias).
- 2) O aumento inicial na Microdureza no intervalo de temperatura de 25C a 300C é atribuído ao reforço dos obstáculos por átomos de impureza intersticiais O, N e C impedindo o movimento das discordâncias para ambas amostras de Nióbio laminado (95% de redução em área transversal) irradiado ou não.
- 3) A Recristalização no Nióbio laminado a frio (95% de redução em área transversal) se desenvolve por um processo de crescimento de subgrão (coalescência de subgrão) como também por aparente migração de contornos de grão induzido por deformação.
- 4) Os recozimentos por irradiação com nêutrons rápidos (fluência = $1,3 \times 10^{18}$ nvt) para o Nióbio laminado a frio resulta num aumento total da Microdureza de 10 kg/mm^2

inicialmente (200C) e de 15 kg/mm^2 em altas temperaturas (700C) em relação ao Nióbio apenas laminado.

- 5) A irradiação com nêutrons rápidos facilita a formação de núcleos de Recristalização por coalescência de subgrãos que acelera o processo de Recristalização Inicial de 150C em relação ao não irradiado.
- 6) A energia de ativação envolvida no processo de Recristalização não se modifica quer no caso de amostras apenas laminadas quer para amostras laminadas e irradiadas (fluência neutrônica = $1,2 \times 10^{17}$ nvt). O seu valor foi de $0,93 \pm 0,05$ eV/átomo.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- a) A utilização de outras técnicas dariam um "refino" no estudo por nós desenvolvido, isto é, no estudo dos processos de Recuperação e Recristalização do Nióbio puro laminado e irradiado ou só laminado. As técnicas de Microcalorimetria e Resistividade Elétrica nos definiriam melhor as energias envolvidas nos processos estudados e a técnica de Atrito Interno poderia esclarecer os aspectos mais básicos, isto é, tipos de defeitos puntiformes envolvidos.
- b) Estudo do efeito de elemento substitucional no Nb quanto ao levantamento completo da Recuperação e Recristalização tanto no caso laminado como no laminado e irradiado. A precipitação desses elementos alterariam o comportamento mecânico e estrutural.
- c) Variação da porcentagem de deformação inicial no Nióbio seguido de irradiação neutrônica dariam ensejo ao estudo da Restauração do Nióbio, ajudando na obtenção de conclusões mais efetivas com respeito ao estágio III da Recuperação (intrínseco ou extrínseco).
- d) Estudo mais detalhado através da Microscopia de Transmissão para o processo de poligonização que ocorre durante a Recuperação utilizando-se Nióbio puro com diferentes porcentagens de deformação a frio.

ABSTRACT

Through the measurements in Transmission Electron Microscopy and Microhardness ~~was~~^{is} studied the effect of fast neutron irradiation ($E \geq 0,1 \text{ MeV}$) on the Recovery and Recrystallization in very pure grade Niobium. The range of temperature ~~was~~^{is} 25C – 1200C for one hour. The sigmoidal curve of the Recovery in Niobium shows a initial increase in the microhardness in the range of temperature of 25C– 300C, who is related to the interstitial migration (impurity atoms) O, C and N to the dislocations and to the defects clusters produced by cold work and radiation. The Recrystallisation in cold worked Niobium comes by subgrain growth (subgrains coalescence) and by strain induced grain boundary migration. The radiation with fast neutrons ($\phi = 1,3 \times 10^{18}$ nvt) acelerates the overall nucleation process of Recrystallization by about 150C with respect to the only deformed Niobium. The activation energy for the Recrystallization process ~~was~~^{is} obtained in both cases, in the rolling Niobium and in Nb deformed and irradiated by fast neutrons ($1,2 \times 10^{17}$ nvt).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARSENAULT, R. J. & PINK, E. The effect of neutron irradiation and oxygen interstitials on the dislocation dynamics in vanadium. *Mater. Sci. Engng*, Lausanne, 8:141-51, 1971.
2. AVRAMI, M. Kinetics of phase change. 1. General theory. *J. chem. Phys.*, Lancaster, Pa., 7:1103-12, 1939.
3. _____. _____. 2. Transformation-time relations for Random distribution of nuclei. *J. chem. Phys.*, Lancaster, Pa., 8:212-24, 1940.
4. _____. _____. 3. Granulation, phase change, and microstructure. *J. chem. Phys.*, Lancaster, Pa., 9:177-84, 1941.
5. BAILEY, J. E. & HIRSCH, P. B. The recrystallization processes in some polycrystalline metals. *Proc. R. Soc.*, London, 267A:11-30, 1962.
6. BECK, P. A. Annealing of cold worked metals. *Adv. Phys.*, London, 3:245-324, 1954.
7. _____. The formation of recrystallization nuclei. *J. appl. Phys.*, New York, 20:633-4, 1949.
8. _____ & SPERRY, P. R. Strain induced grain boundary migration in high purity aluminium. *J. appl. Phys.*, New York, 21:150-2, 1950.
9. BURKE, J. E. & TURNBULL, D. Recrystallization and grain growth. *Prog. Metal Phys.*, London, 3:220-92, 1952.
10. BYRNE, J. G. *Recovery recrystallization and grain growth*. London, Macmillan, 1965. p.71-85.
11. CAHN, R. W. A new theory of recrystallization nuclei. *Proc. phys. Soc.*, London, 63A:323-36, 1950.
12. _____. Nucleation in recrystallization of metallic materials. In: HAESSNER, F., ed. *Recrystallization of metallic materials*. Stuttgart, Rider Verlag, 1971. p.43-79.
13. _____ et alii. *J. Inst. Metals*, 82 (1954) p.481 apud _____. Nucleation in recrystallization of metallic materials. In: HAESSNER, F., ed. *Recrystallization of metallic materials*. Stuttgart, Rider Verlag, 1971. p.54.
14. COTTRELL, A. H. Theory of dislocations. *Prog. Metal Phys.*, London, 4:205-64, 1953.
15. CUDDY, L. J. Recovery of point defects in iron after low-temperature deformation. *Acta metall.*, Toronto, 16:23-8, 1968.
16. DAMASK, A. C. & DIENES, G. J. Interaction of point defects and dislocations. In: _____. *Point defects in metals*. New York, Gordon and Breach, 1963. p.69-72.
17. _____ & DIENES, G. J. Mobility of single point defects. In: _____. *Point defects in metals*. New York, Gordon and Breach, 1963. p.26-41.
18. _____ & DIENES, G. J. Production of defects by plastic deformation. In: _____. *Point defects in metals*. New York, Gordon and Breach, 1963. p.54-8.
19. DOWNEY, M. E. & EYRE, B. L. Neutron irradiation damage in molybdenum. *Phil. Mag.*, London, 11:63-70, 1965.

20. ELEN, J. D. et alii. Voids in vanadium, niobium and molybdenum by fast neutron irradiation at high temperatures. *J. nucl. Mater.*, Amsterdam, 39:194-202, 1971.
21. EMBURY, J. D. et alii. *Trans. Am. Inst. Min. Engrs.*, New York, 236:1252, 1966.
22. FRAAS, A. P. et alii. Materials science and technology. Fusion reactor materials – I. [Cosponsored by Materials Science Technology Division and the Technical Group for Controlled Nuclear Fusion]. *Trans. Am. nucl. Soc.*, Hinsdale, Ill., 17:133-40, 1973.
23. FRANK, R. G. Recent advances in columbium alloys. In: MACHLIN, I., ed. *Refractory metals and alloys: metallurgy and technology*. New York, Plenum, 1968. p.325-72.
24. HAESSNER, F. Systematic survey and fundamental problems of recrystallization. In: _____ *Recrystallization of metallic materials ...* Stuttgart, Rider Verlag, 1971. p.5-19.
25. _____ & HOLZER, H. P. Boundary migration in neutro-irradiated copper bicrystals. *Scr. metall.*, Oxford, 4:161-6, 1970.
26. HASIGUTI, R. H. Defect clusters in connection with the presence of impurity atoms in neutron irradiated BCC metals. In: PROCEEDINGS of the 1973 international conference on defects and defect clusters in B.C.C. metals and their alloys. . . August 14, 15 and 16, 1973, v.18: Nuclear metallurgy. Gaithersburg, Md., National Bureau of Standards, 1973. p.1-18.
27. HASSON, D. F. & ARSENAULT, R. J. Radiation anneal hardening in molybdenum. *Phys. Status solidi, A*, Berlin, 22:39-43, 1974.
28. HEAL, T. J. Properties of magnesium, niobium and zirconium. *Prog. nucl. Energy, Ser.5, Metall. and Fuels*, New York, 4:765-834, 1961.
29. HEIDENREICH, R. D. *Fundamentals of transmission electron microscopy*. New York, Wiley, 1964. (Interscience monographs and texts in physics and astronomy, v.13).
30. HILLIARD, J. E. Applications of quantitative metallography in recrystallization studies. In: MARGOLIN, H., ed. *Recrystallization, grain growth and textures*. Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1966. p.267-91.
31. HIRSCH, P. B. et alii. *Electron microscopy of thin crystals*. London, Butterworths, 1971.
32. HU, H. apud GEWEN, J. & WASSERMANN, G., eds. *Textures in research and practice*. Berlin, Springer, 1969. p.200.
33. IGATA, N. et alii. Electron bombardment of niobium containing interstitial impurities. *Metal. Trans.*, Metals Park, 2:1490-1, 1971.
34. IMAKUMA, K. *Difração múltipla de raios-x em monocristais de LiF irradiados*. São Paulo, dez. 1972. [Tese de doutoramento]. p.84.
35. ISORÉ, A. et alii. Variations of the internal friction and modulus defect of cold-worked and γ -irradiated silver during recrystallization. *Scr. metall.*, Oxford, 6:933-40, 1972.
36. JOHNSON, A. A. Some further comments on stage III recovery in groups VA body-centered cubic transition metals. *Scr. metall.*, Oxford, 7:15-20, 1973.
37. JOHNSON, W. A. & MEHL, R. F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *J. Am. Inst. Min. Engrs*, New York: 416-58, 1939.

38. KEH, A. S. Dislocation arrangement in an iron during deformation and recovery. In: NEWKIRK, J. B. & WERNICK, J. H., eds. *Imperfection in crystals*. New York, Interscience, 1961. p.213-38.
39. _____ & WEISSMAN, S. Deformation substructure in body-centered cubic metals. In: THOMAS, G. & WASHBURN, T., eds. *Electron microscopy and strength of crystals*. New York, Wiley Interscience, 1962. p.231-300.
40. KEYS, L. K. & MOTEFF, J. Comparison of the recovery of damage in W and Mo after neutron irradiation. *J. appl. Phys.*, New York, 40:3866-8, 1969.
41. _____ & MOTEFF, J. Isochronal resistivity study of defect recovery an High-neutron-fluence irradiated molybdenum. *J. appl. Phys.*, New York, 41:2618-26, 1970.
42. _____ et alii. Saturation and recovery in neutron-irradiated molybdenum. *Phys. Rev. Lett.*, New York, 22:57-60, 1969.
43. KOPPENAAL, T. J. & ARSENAULT, R. J. Neutron-irradiation-strengthening in face-centered cubic single crystals. *Metallogr. Rev.*, La Jolla, Calif., 157:175-96, 1971.
44. KÖTHER, A. Resistivity study of strain-ageing in Ta-O and Nb-O. *Acta metall.*, Toronto, 16:357-67, 1968.
45. _____ & SCHLÄT, F. The influence of interstitial impurity atoms on the recovery behaviour of cold-worked vanadium. *J. Mater. Sci.*, London, 2:201-5, 1967.
46. KÖTHER, A. & SCHLÄT, F. Recovery of deformed niobium and tantalum degassed in ultra-high vacuum. *Phys. Status solidi*, Berlin, 21:K73-6, 1967.
47. LI, J. C. M. Possibility of subgrain rotation during recrystallization. *J. appl. Phys.*, New York, 33:2958-65, 1962.
48. LOOMIS, B. A. & GERBER, S. B. Effect of oxygen impurity on defect agglomeration and hardening of neutron-irradiated niobium. *Acta metall.*, Toronto, 21:165-72, 1973.
49. MAKIN, M. J. & MINTER, F. J. The mechanical properties of irradiated niobium. *Acta metall.*, Toronto, 7:361-6, 1959.
50. McILWAIN, J. F. et alii. The effect of neutron irradiation on vanadium. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. *Proceedings... Effects of radiation on substructure and mechanical properties of metals and alloys, Los Angeles, Calif., June 26-28, 1972*. Philadelphia, 1973. (Special technical publ. 529). p.529-37.
51. MOTEFF, J. et alii. The influence of irradiation temperature on the hardening behaviour of the refractory BCC metals and alloys. In: PROCEEDINGS of the 1973 international conference on defects and defect clusters in B.C.C. metals and their alloys. . . August 14, 15 and 16, 1973, v.18: Nuclear metallurgy. Gaithersburg, Md., National Bureau of Standards, 1973. p.198-215.
52. NIHOUL, J. Note on the paper of D. E. Peacock and A. A. Johnson, entitled: Stage III recovery in neutron irradiated molybdenum on niobium. *Phil. Mag.*, London, 9:167-70, 1964.
53. _____ The recovery of radiation damage in molybdenum. *Phys. Status Solidi*, Berlin, 2:308-16, 1962.
54. _____ et alii. Critical testing of recovery models for molybdenum following plastic deformation

54. and irradiation above room temperature. In: PROCEEDINGS of the 1973 international conference on defects and defect clusters in B.C.C. metals and their alloys. . . August 14, 15 and 16, 1973, v.18: Nuclear metallurgy. Gaithersburg, Md., National Bureau of Standards, 1973. p.108-26.
55. NIHOUL, J. T. E. Radiation damage and recovery in metals. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Radiation damage in reactor materials: proceedings of a symposium, 2nd, in Vienna, 2-6 June 1969*. Vienna, 1969. v.1, p.3-31.
56. OHR, S. M. et alii. Radiation-anneal hardening in niobium: an effect of post-irradiation annealing on the yield stress. *Phys. Status solidi A*, Berlin, 2:559-69, 1970.
57. OKUDA, S. The annealing out of neutron produced defects as a result of low temperature irradiations. In: PROCEEDINGS of the 1973 international conference on defects and defect clusters in B.C.C. metals and alloys. . . August 14, 15 and 16, 1973, v.18: Nuclear metallurgy. Gaithersburg, Md., National Bureau of Standards, 1973. p.81-107.
58. PANDE, B. M. et alii. Recovery of neutron irradiated vanadium. *Radiat. Effects*, London, 24:173-5, 1975.
59. PEACOCK, D. E. & JOHNSON, A. A. Stage III recovery in neutron irradiated molybdenum and niobium. *Phil. Mag.*, London, 8:563-77, 1963.
60. PECK, J. F. & THOMAS, D. A. *Trans. Am. Inst. Min. Engrs*, New York, 221:1240, 1961.
61. PETTY, E. R. Hardness testing. In: BUNSHAH, R. F., ed. *Measurement of mechanical properties, pt.2*. New York, Interscience, 1971. (Techniques of metal research, v.5, pt.2). p.157-221.
62. POINT defects in metals. *Rev. mod. Phys.*, Minneapolis, 47(suppl.3) S14-S15, Winter 1975.
63. REED-HILL, R. E. *Physical metallurgical principles*. 2.ed. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1973. p.267-325.
64. ROSENFELD, A. R. Recovery of cold worked body-centered cubic metal. *Acta metall.*, Toronto, 12:119-20, 1964.
65. SCHULTZ, H. Abschreckversuche an Wolfram mit Hilfe von Helium II. *Acta metall.*, Toronto, 12:761-2, 1964.
66. _____. Point defects in BCC transition metals. *Mater. Sci. Engng*, Lausanne, 3:189-219, 1968/69.
67. SIKKA, V. K. & MOTEFF, J. Stability of the defect state in neutron-irradiated molybdenum. *Nucl. Technol.*, Hinsdale, Ill., 22:52-65, 1974.
68. SMITH, C. S. & GUTTMAN, L. *Trans. AIME*, 197(1953) p.81 apud KEH, A. S. Dislocation arrangement in an iron during deformation and recovery. In: NEWKIRK, J. B. & WERNICK, J. H., eds. *Imperfection in crystals*. New York, Interscience, 1961. p.224.
69. SMOLIK, G. R. & CHEN, C. W. Radiation hardening in vanadium. *J. nucl. Mat.*, Amsterdam, 35:94-101, 1970.
70. STALS, L. & NIHOUL, J. The recovery of cold-worked molybdenum. *Physica*, Amsterdam, 42:165, 1969.
71. _____. & NIHOUL, J. Stage III recovery in cold-worked niobium. *Phys. Status solidi*, Berlin, 8:785-93, 1965.

72. _____ et alii. Analytical study of isochronal annealing of cold-worked niobium. *Phys. Status solidi*, Berlin, 15:717-23, 1966.
73. _____ et alii. Vacancy versus interstitial migration in the electrical resistivity recovery stages III and IV of molybdenum. *Physica Status solidi A*, Berlin, 19:283-93, 1973.
74. STANLEY, J. T. The effect of interstitial impurities on the annealing of neutron-irradiated vanadium. *Acta metall.*, Toronto, 20:191-8, 1972.
75. STIEGLER, J. O. et alii. Dislocations in deformed and annealed niobium single crystals. *Acta metall.*, Toronto, 11:851-60, 1963.
76. THOMAS, G. *Transmission electron microscopy of metals*. New York, Wiley, 1964.
77. THOMPSON, M. W. The damage and recovery of neutron irradiated Tungsten. *Phil. Mag.*, London, 5:278-96, 1960.
78. THOMPSON, S. J. & FLEWITT, P. E. J. The defect structure and super-conducting transition of cold-worked niobium. *J. less-common Metals*, Amsterdam, 40:269-83, 1975.
79. TUCKERS, R. P. & WECHSLER, M. S. Radiation hardening in niobium dependence of the yield stress on neutron dose. *Radiat. Effects*, London, 3:73-87, 1970.
80. VANDERMEER, R. A. & GORDON, P. The influence of recovery on recrystallization in aluminum. In: AMERICAN INSTITUTE OF METALLURGICAL ENGINEERS, New York. *Recovery and recrystallization of metals*. New York, Wiley, 1961. p.211-40.
81. VENETCH, J. et alii. Thermal hardening in neutron irradiated vanadium. *J. nucl. Mater.*, Amsterdam, 34:343-4, 1970.
82. WALTER, J. L. & ROCH, E. F. Substructures and recrystallization of deformed (100|001)-oriented crystals of high-purity silicon-iron. *Acta metall.*, Toronto, 11:923-38, 1963.
83. WECHSLER, M. S. et alii. Comments on stage III annealing in group VA bodycentered cubic transition metals. *Scr. metall.*, Oxford, 7:7-14, 1973.
84. _____ et alii. Radiation hardening in single crystal niobium: the temperature dependence of yielding. *Acta metall.*, Toronto, 17:541-51, 1969.
85. WILLIAMS, J. M. et alii. *The effect of interstitial impurities on postir radiation annealing phenomena in niobium*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1968. (ORNL-4334). p.9-20.
86. _____ et alii. Effect of oxygen on "stage III" annealing in neutron-irradiated Nb. *Metal Sci. J.*, London, 2:100-10, 1968.
87. WILSDORF, D. K. et alii. On the origin of dislocation tangles and long prismatic dislocation loops in deformed crystals. In: THOMAS, G. & WASHBURN, T., eds. *Electron microscopy and strength of crystals*. New York, Wiley-Interscience, 1962. p.577-604.



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IEATOMICA
Telex – 011-23592 IENA BR