

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Émerson Haruiti Kamimura

EFEITO DE ELEMENTOS INTERSTICIAIS NAS
PROPRIEDADES ANELÁSTICAS DO AÇO 316L USADO
COMO BIOMATERIAL

Bauru
2009

Émerson Haruiti Kamimura

EFEITO DE ELEMENTOS INTERSTICIAIS NAS PROPRIEDADES
ANELÁSTICAS DO AÇO 316L USADO COMO BIOMATERIAL

Dissertação apresentada à
Universidade Estadual Paulista como
um dos requisitos para a obtenção do
Título de Mestre em Ciência e
Tecnologia de Materiais, sob a
orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto
Grandini.

Bauru
2009

Kamimura, Emerson Haruiti.

Efeito de elementos intersticiais nas propriedades
anelásticas do aço 316L usado como biomaterial /
Emerson Haruiti Kamimura, 2009.

78 f. Il. (CDROM)

Orientador: Carlos Roberto Grandini

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2009

1. Aço inoxidável. 2. Espectroscopia mecânica. 3.
Intersticiais. I. Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências. II. Título.

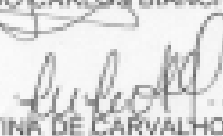


ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE EMERSON HARUITI KAMIMURA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE SAURU.

Aos 04 dias do mês de agosto do ano de 2009, às 14:00 horas, no(a) Auditório da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. EDUARDO CARLOS BIANCHI do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru, Profa. Dra. CRISTINA DE CARVALHO ARES ELISEI do(a) FATEC / Pindamonhangaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de EMERSON HARUITI KAMIMURA, intitulado "EFEITO DE ELEMENTOS INTERSTICIAIS NAS PROPRIEDADES ANELÁSTICAS DE AÇOS 316L USADOS COMO BIOMATERIAL". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora:


Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI


Prof. Dr. EDUARDO CARLOS BIANCHI


Profa. Dra. CRISTINA DE CARVALHO ARES ELISEI

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini por todo o apoio e incentivo desde a minha iniciação científica e a orientação neste trabalho que foi de essencial importância, agradeço também a sua esposa Nádia Grandini pelo apoio e amizade durante todos os momentos.

Aos técnicos Willians Govedise e Antônio Carlos Borges por todo o trabalho de suporte no laboratório.

À Djanira Maria Amaral, Andressa Castro Talon e Ana Lúcia Grijo Crivellari por toda a atenção e dedicação no atendimento na secretaria do POSMAT e à Tia Toninha pelos momentos de alegria.

Ao Prof. Dr. André Luís Malvezzi pela orientação durante o estágio de docência.

À Capes pelo apoio financeiro.

Aos veteranos e colegas que passaram pelo LRA, Juliana Gimenez, Luciano Almeida e Terlize Niemeyer, pelas dicas, pelos helps e por todos os momentos que passamos.

Aos amigos do LRA, Marcos Ribeiro, Renata Abdallah, Rodney Nascimento, Luciano Monteiro, Fábio Bossoi, Raul Araújo, Samira Medina, José Roberto, Diego e Angélica por todo o companheirismo e amizade dentro e fora do laboratório.

Aos companheiros de república, Alexandre Nonato, Daniel Osaku, Ricardo Matsuda, Leandro Ravaro, Jorge Maciel, Hélio Maziviero, Marco Aurélio Pinheiro, Neilo Trindade e Rodrigo Simon, pela companhia e também os momentos de descontração.

Ao meu irmão Ivan e minha irmã Bruna, por todo apoio, carinho e amizade nessa vida.

Aos meus pais, Yutaka e Yociko Kamimura, por todo apoio, dedicação e compreensão que tiveram comigo durante essa longa jornada. Eu amo vocês!

À Unesp por tudo o que me proporcionou!

“O homem é um animal com instintos primários de sobrevivência. Por isso, seu engenho desenvolveu-se primeiro e a alma depois, e o progresso da ciência está bem mais adiantado que seu comportamento ético.”

Charles Chaplin

KAMIMURA, E.H. **Efeito de elementos intersticiais nas propriedades anelásticas do aço 316L usado como biomaterial**. 2009. 78f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2009.

Resumo

Os elementos intersticiais exercem uma influência significativa nas propriedades mecânicas dos materiais e seu comportamento pode ser investigado por meio de técnicas de Espectroscopia Mecânica em baixa frequência (Pêndulo de Torção). Nestas medidas, são obtidos espectros de atrito interno, que estão associados à reorientação de elementos intersticiais presentes no material ao se aplicar uma tensão mecânica (fenômeno induzido). As amostras utilizadas neste trabalho são de aço inoxidável 316L obtido comercialmente. O material foi preparado em quatro condições: como recebido, tratado termicamente e duas dopagens com pressões diferentes de nitrogênio. Para caracterizar o material foram realizadas medidas de densidade, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e espectroscopia mecânica. As medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura revelam que as amostras possuem uma estrutura CFC, típica de aços austeníticos. Os espectros de atrito interno das amostras revelam algumas estruturas de relaxação em todas as condições de tratamento, medidas em três diferentes frequências. Essas estruturas foram decompostas em seus processos de relaxação constituintes, associados à reorientação induzida por tensão de elementos intersticiais, como o carbono e nitrogênio, em torno de átomos que compõem o material. A comparação dos espectros de relaxação obtidos em cada condição mostra uma perda na intensidade das estruturas após realizar sucessivas medidas. Os resultados levam a concluir que este fenômeno está relacionado com a perda de elementos intersticiais pelas amostras após o aquecimento em vácuo.

Palavras-chave: aços inoxidáveis; atrito interno; elementos intersticiais; espectroscopia mecânica.

KAMIMURA, E.H. **Effect of interstitial elements in the anelastic properties of 316L steel used as biomaterial.** 2009. 78p. Dissertation (Master in Materials and Technology Science). UNESP, Bauru, 2009.

Abstract

The interstitial elements exercise a significant influence in the mechanical properties of the materials and its behavior can be investigated by techniques of mechanical spectroscopy in low frequency (Torsion Pendulum). In these measurements, are obtained internal friction spectra, which are associated to the reorientation of interstitial elements present in the material if applied a mechanical stress (induced phenomenon). The samples used in this study are commercially 316L stainless steel. The material was prepared in four conditions: as received, heat treated and doped with two different pressures of nitrogen. To characterize the material, it was made measurements of density, x-ray diffraction, scanning electronic microscopy, electron dispersion spectroscopy and mechanical spectroscopy. The measurements of x-ray diffraction and scanning electronic microscopy reveal that the samples have a FCC structure, typical of austenitic steels. The internal friction spectra, measured in three different frequencies, reveal several relaxation structures in all of the conditions. Those structures were decomposed in their constituent relaxation processes, associates to the stress-induced ordering of interstitial elements, as carbon and nitrogen, around atoms that compose the material. The comparison of the relaxation spectra obtained in each condition shows a loss in the intensity of the relaxation structures after successive measurements. The results take to conclude that this phenomenon is related with the loss of interstitial elements of the samples after the heating in vacuum.

Keywords: stainless steels; internal friction; interstitial elements; mechanical spectroscopy.

Lista de Figuras

Figura 1 – Modelo mecânico dos três parâmetros contendo uma unidade de Voigt [27].	26
Figura 2 - Comparação de $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ como função de $\log(\omega t)$ para um único processo de relaxação [28].	28
Figura 3 – Diagrama esquemático do difratômetro de raios X [43].	36
Figura 4 – Difração de raios X em um cristal.	37
Figura 5 – Fotografia do difratômetro de raios X modelo Rigaku D/Max – 2100/PC.	38
Figura 6 - Montagem do sistema de tratamento térmico [33].	39
Figura 7 – Fotografia do Pêndulo de Torção.	41
Figura 8 - Diagrama esquemático do Pêndulo de Torção [31].	42
Figura 9 – Difratograma do aço inoxidável 316L nas condições como recebido, tratado termicamente e dopado com N_2 .	44
Figura 10 – Difratograma do aço inoxidável 316L extraído da referência [45].	45
Figura 11 – Análise EDS para uma amostra do aço inoxidável 316L como recebido.	46
Figura 12 – Micrografia eletrônica de uma amostra de aço inoxidável 316L como recebido com ampliação de 500 vezes.	46
Figura 13 – Micrografia eletrônica de uma amostra de aço inoxidável 316L como recebido com ampliação de 1000 vezes.	47
Figura 14 – Micrografia eletrônica de uma amostra de aço inoxidável 316L como recebido com ampliação de 2000 vezes.	47
Figura 15 – Micrografia eletrônica de uma amostra de aço inoxidável 316L como recebido com ampliação de 4000 vezes.	48
Figura 16 – Análise EDS dos pontos escuros encontrados nas micrografias do aço inoxidável 316L como recebido.	48
Figura 17 – Micrografia eletrônica de uma amostra de aço inoxidável 316L como recebido com ampliação de 500 vezes [46].	49
Figura 18 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 34,4 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida.	50
Figura 19 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 12,1 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida.	51
Figura 20 – Atrito interno como função da temperatura, medido com frequência de 7,5 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida.	51
Figura 21 – Atrito interno como função da temperatura, medido em três frequências, para a primeira amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida.	52
Figura 22 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 7,5 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida.	53

Figura 23 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 12,1 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida. ____	53
Figura 24 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 34,7 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida. ____	54
Figura 25 – Atrito interno como função da temperatura, medido em três frequências, para a segunda amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida. _____	54
Figura 26 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 34,5 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após o tratamento térmico. ____	57
Figura 27 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 11,8 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após o tratamento térmico. ____	58
Figura 28 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 7,4 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após o tratamento térmico. _____	58
Figura 29 – Atrito interno como função da temperatura, medido em três frequências, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após um tratamento térmico. _____	59
Figura 30 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 7,4 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após primeira dopagem com nitrogênio. _____	60
Figura 31 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 11,7 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após primeira dopagem com nitrogênio. _____	60
Figura 32 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 34,4 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após primeira dopagem com nitrogênio. _____	61
Figura 33 – Atrito interno como função da temperatura, medido em três frequências, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após primeira dopagem com nitrogênio. _____	61
Figura 34 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 34,2 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após segunda dopagem com nitrogênio. _____	62
Figura 35 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 11,6 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após segunda dopagem com nitrogênio. _____	62
Figura 36 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 7,4 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após segunda dopagem com nitrogênio. _____	63
Figura 37 – Atrito interno como função da temperatura, medido em três frequências, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após segunda dopagem com nitrogênio. _____	63

Figura 38 – Comparação dos espectros de atrito interno como função da temperatura, medidos com frequência de aproximadamente 34 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, nas quatro condições estudadas. _____ 64

Figura 39 – Decomposição do espectro de atrito interno medido com frequência de aproximadamente 34 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L na condição como recebido. _____ 65

Figura 40 – Decomposição do espectro de atrito interno medido com frequência de aproximadamente 34 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L após recozimento. ____ 66

Figura 41 – Decomposição do espectro de atrito interno medido com frequência de aproximadamente 34 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L na condição após primeira nitrogação. _____ 66

Figura 42 – Decomposição do espectro de atrito interno medido com frequência de aproximadamente 34 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L na condição após segunda nitrogação. _____ 67

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição química do aço 316L [14].	34
Tabela 2 – Características dos elementos de liga do aço inoxidável 316L [41].	35
Tabela 3 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável 316L [14].	35
Tabela 4 – Valores obtidos na caracterização do aço inoxidável 316L.	45
Tabela 5 – Valores dos parâmetros de relaxação do aço inoxidável 316L nas três condições estudadas, para frequência aproximada de 34 Hz.	71

Sumário

I – Introdução	13
II – Objetivo	19
III – Fundamentos Teóricos	20
III – a) O significado de Anelasticidade	20
III – b) Funções Resposta Dinâmicas	21
III – c) Vibrações Livres de um Sistema	24
III – d) Modelos Mecânicos	25
III – e) Propriedades Dinâmicas de um Sólido Anelástico	27
III – f) Propriedades Dinâmicas de um Sólido Anelástico como Função da Temperatura	28
III – g) Fenômenos de Relaxação	30
III – g) 1. Intensidade de Relaxação	31
III – g) 2. Tempo de Relaxação	32
III – g) 3. Forma do Pico	32
IV – Parte Experimental	34
IV – a) Caracterização das Amostras	34
IV – b) Difração de Raios X	35
IV – c) Tratamento Térmico	39
IV – d) Dopagens com Nitrogênio	40
IV – e) Microscopia Eletrônica de Varredura	40
IV – f) Espectroscopia Mecânica	41
V – Resultados e Discussão	44
V – a) Difração de Raios X	44

V – b) Espectroscopia por Dispersão de Elétrons _____	45
V – c) Microscopia Eletrônica de Varredura _____	46
V – d) Espectroscopia Mecânica _____	50
VI – Conclusões _____	72
VII – Sugestões para trabalhos futuros _____	74
VIII – Referências _____	75

I - Introdução

Um biomaterial é um material sintético que possui a função de substituir ou recuperar parte de um sistema vivo [1]. Esses materiais possuem resistência à corrosão e são bem aceitos pelos tecidos do corpo (biocompatível), ou seja, satisfazem dois requerimentos básicos para implantes. Essas duas propriedades são, geralmente, relacionadas porque quanto menos substâncias o material liberar, melhor será a aceitação do material pelo tecido [2]. Essas especificações devem obedecer às normas da Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) e as da Organização Internacional para Normatização (ISO) e por outras normas nacionais [3].

O aumento na expectativa de vida das pessoas é acompanhado pela necessidade ao uso de biomateriais, devido às insuficiências biológicas e maior fragilidade do organismo, que são conseqüências naturais do envelhecimento. Os biomateriais possibilitam uma qualidade de vida superior a essas pessoas. Este fato está diretamente ligado ao crescente mercado na área de biomateriais [4]. As utilizações mais comuns dos biomateriais são a substituição de uma parte do corpo que perdeu sua função devido a uma doença ou trauma, o auxílio na recuperação e regeneração de partes do organismo, melhoramento de funções e correção de anormalidades [5].

O uso de aço inoxidável na confecção de implantes teve início em 1926, quando Strauss patenteou o aço inoxidável 18Cr-8Ni contendo 2-4% de molibdênio e uma pequena percentagem de carbono, tendo resistência à corrosão suficiente para implantação no corpo humano. Mas, com o passar do tempo, cientistas da área médicas e de engenharia constataram que, apesar do predicado que carrega, o material não é tão inoxidável e, por ser suscetível à corrosão, pode se desfazer dentro do organismo [6].

O cromo quando adicionado ao aço em uma proporção acima de 11% em peso tem habilidade de produzir uma fina camada aderente de óxidos na superfície do aço inoxidável que efetivamente o protege ou passiva em muitos meios

corrosivos [7]. A destruição da película num determinado ponto pode conduzir a rápida corrosão da peça por um dos seguintes tipos de corrosão: por pites, por frestas, intergranular e sob tensão [8].

Segundo a norma ASTM F138 [9], o aço inoxidável para implantes deve ter estrutura austenítica, pois esta estrutura oferece maior resistência à corrosão. Ela pode ser obtida pela adição do níquel que estabiliza a estrutura cúbica de face centrada do ferro, expandindo o campo da fase austenítica e torna a austenita estável até temperaturas abaixo da ambiente. Esse tipo de aço é chamado de aço inoxidável austenítico. Ele não é endurecível por tratamento térmico, mas pode ser endurecido por trabalho a frio. Esse grupo de aço inoxidável é não-magnético. O aço inoxidável, passivado ao ar, tem sua passividade destruída por íons cloretos em pontos ou áreas localizados, provocando a corrosão por pites nesses pontos que é um tipo de corrosão localizada, pela qual, em determinados pontos da superfície no material, o meio agressivo consegue quebrar o filme passivo para depois progredir em profundidade. O crescimento dos pites se dá em um processo autocatalítico e, embora a perda da massa possa ser às vezes insignificante, gera uma forma de corrosão insidiosa, já que muitas vezes um pite é suficiente para deixar um equipamento fora de serviço [10]. Por esse motivo é preciso aumentar a resistência do aço inoxidável a esse tipo de corrosão, em soluções salinas, para isso adiciona-se molibdênio como elemento de liga ao aço inoxidável [11]. A presença de molibdênio permite a formação de uma camada passiva mais resistente [10].

De acordo com a norma NBR ISO 5832-1 [12], implantes de aço inoxidável devem conter uma única fase de microestrutura austenítica. As normas para implantes especificam que a microestrutura não deve conter ferrita delta quando examinada com 100 x de ampliação. Ferrita delta é uma fase secundária inaceitável em implantes de aço inoxidável por causa da menor resistência à corrosão quando comparada a matriz austenítica. Além disso, ferrita delta é ferromagnética e aumenta a permeabilidade magnética do aço inoxidável [13].

Atualmente, o aço inoxidável é um dos materiais mais freqüentemente utilizado no Brasil como prótese. Sua biocompatibilidade foi provada por décadas de

implantação com êxito em seres humanos. Além disso, demonstra uma boa combinação de resistência mecânica, ductilidade, custo efetivo e facilidade de fabricação. O ferro, elemento principal do aço, é o segundo metal mais abundante na crosta terrestre [14]. O uso do aço inoxidável em cirurgias ortopédicas possibilitou novas formas de tratamentos de fraturas [15].

As próteses ortopédicas têm uso prolongado e sofrem com o meio altamente agressivo que constitui o organismo humano, cujos fluidos, ricos em cloretos de sódio, estimulam a corrosão [16]. As consequências clínicas da corrosão de implantes são bem conhecidas, por exemplo, liberação de solutos. O produto da corrosão, no lugar do implante, pode causar mudanças na histologia (estrutura microscópica normal de tecidos) do tecido local, tanto por efeitos tóxicos diretos, quanto por uma hipersensibilidade local [17]. Níquel, cobalto e cromo, na forma elementar ou quando combinados, são conhecidos como causadores de alergias. Essa resposta biológica contrária do tecido nas proximidades do implante pode, por exemplo, causar a perda de parte de uma articulação implantada e ocasionar uma cirurgia de revisão desse implante [18]. Por essas e outras razões, os materiais para implante precisam ter uma boa resistência à corrosão.

O aço inoxidável usado para implantes tem maior potencial de proteção contra corrosão por pite do que outros tipos de aços inoxidáveis por causa do seu baixo teor de carbono e alto teor de cromo [19]. Além disso, a adição de molibdênio em teores acima de 2% eleva a resistência à corrosão localizada para meios mais agressivos [20].

Nos aços inoxidáveis do tipo 316 de alto carbono, tem sido observado, depois de prolongado aquecimento na faixa de temperatura de sensibilização (400 - 650°C) ou resfriamento lento nesta faixa de temperatura, a formação de carbonetos de cromo, principalmente nos aços contendo molibdênio (tipos 316 e 316L) [21]. Esses carbonetos tendem a precipitar no contorno de grão, onde irão destruir a passividade do aço [19] e causar um efeito adverso na resistência à corrosão intergranular por causa da alta concentração de cromo no contorno. A baixa concentração de cromo na vizinhança destes carbonetos pode promover um aumento do ataque corrosivo

[16]. Reduções nos teores de carbono podem reduzir a cinética da reação de precipitação (sensitização).

Atualmente, o aço inoxidável usado para implantes contém entre 13 e 16%, em peso, de níquel, embora os íons deste metal causem, comumente, alergia. Pessoas que têm sensibilidade podem apresentar significantes reações alérgicas quando os implantes de aço inoxidável liberam níquel [22]. Para minimizar a liberação de íons do material podem ser empregados métodos de modificação de superfícies, tais como anodização, passivação e nitretação por descarga luminescente. Essas técnicas são utilizadas para melhorar a resistência à corrosão, a resistência ao desgaste e a resistência à fadiga do aço 316L [23]. A estabilidade da fase austenítica nos aços inoxidáveis deve-se principalmente à presença do níquel, porém estudos comprovam que uma quantidade superior de nitrogênio pode substituir a função estabilizante do níquel [24].

Duas diferentes composições de aço inoxidável com alto teor de nitrogênio foram desenvolvidas, para serem utilizadas em implantes. Ambas têm alta percentagem de manganês, o qual é necessário para aumentar a solubilidade do nitrogênio que substitui o níquel nestes aços inoxidáveis [25]. Este elemento causa aumento das resistências à corrosão por pite e à corrosão sob tensão e inibe a corrosão intergranular (sensitização). Causa também aumento nas resistências à fluência e à fadiga, além de aumentar o limite de escoamento. O nitrogênio estabiliza a fase austenítica, dificultando a formação de martensitas, tanto as induzidas por deformação como a formada durante o resfriamento, previne a formação de fases magnéticas secundárias, além de apresentar menor custo que o níquel, que é o elemento estabilizador da austenita, tradicionalmente usado [24]. Embora, estes aços ainda estejam em fase de estudo, as propriedades de biocompatibilidade parecem ser satisfatórias, em relação a implantes cirúrgicos usados atualmente [8]. Os aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio, geralmente, apresentam boas propriedades mecânicas. No estado recozido, a resistência é muito maior que a do implante de aço inoxidável convencional embora a ductilidade esteja na mesma faixa.

Atualmente, um dos materiais mais utilizado para a fabricação de próteses metálicas no Brasil é o aço inoxidável AISI 316L, pois apresenta bom desempenho mecânico e um custo relativamente menor se comparado com os outros biomateriais destinados ao mesmo fim [1]. O aço AISI 316L é um aço inoxidável austenítico, não magnético, dúctil, e apresenta basicamente em sua composição o ferro como elemento principal e 18% de cromo, 8% de níquel e 2% de molibdênio, diferenciando-se do aço 316 pelo seu baixo teor de carbono, limitado a um máximo de 0,03% [26]. Isso contribui para uma melhor resistência à corrosão.

As principais aplicações do aço inoxidável 316L como material de fixação interna são fios cirúrgicos, pinos, placas, parafusos e dispositivos intramedulares [1].

A utilização de medidas de espectroscopia mecânica (atrito interno) tem crescido substancialmente na área da ciência e tecnologia. Com as medidas de atrito interno, pode-se obter informações essenciais sobre o comportamento de elementos intersticiais em metais ou ligas, assim como a concentração de solutos intersticiais, limite de solubilidade, fenômenos de precipitação, e outras imperfeições da rede cristalina [27].

Uma dessas imperfeições da rede consiste na adição, remoção ou substituição de um ou mais átomos do retículo cristalino, e são conhecidos como defeitos pontuais [28]. Estes defeitos são capazes de produzir a anelasticidade, termo usado para descrever um desvio da elasticidade perfeita [29].

O atrito interno é uma manifestação do comportamento anelástico originado por defeitos pontuais, por intermédio de um processo de relaxação conhecido como reorientação induzida por tensão [30]. Nesse processo o arranjo de um conjunto de defeitos muda para um novo estado de equilíbrio sob a ação de uma tensão externa. Quando essa tensão é removida, a mudança é revertida e com o tempo o arranjo original é reconstituído [28].

Existem diversas técnicas para obter dados de atrito interno, dependendo do tipo de imperfeição a ser estudada. Para investigar o comportamento de elementos

intersticiais como oxigênio, nitrogênio, carbono ou hidrogênio presentes no material, é utilizada a técnica de baixa frequência, por meio do Pêndulo de Torção [31].

O atrito interno é obtido de uma forma bastante simples: a amostra é posta a vibrar, o que causa a dissipação de energia sob a forma de calor, devido ao atrito interno. No pêndulo de torção esta dissipação de energia por ciclo é medida através do decremento logarítmico [31].

II - Objetivo do trabalho

Este trabalho tem como objetivo o estudo do comportamento de elementos intersticiais presentes em solução sólida no aço inoxidável 316L, por meio da técnica de espectroscopia mecânica, utilizando-se um pêndulo de torção que opera na faixa de 0,3 a 35 Hertz.

III - Fundamentos Teóricos

Neste tópico são introduzidos os conceitos fundamentais da anelasticidade e do atrito interno.

a) O Significado de Anelasticidade

Para um sólido considerado perfeitamente elástico, a Lei de Hooke define a seguinte relação entre tensão e deformação [27]:

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

onde: σ é a tensão aplicada;

M é o módulo de elasticidade do material;

ε é a deformação correspondente.

Do módulo da elasticidade têm-se:

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

onde J é a flexibilidade do material.

Existem três condições que definem o comportamento de um sólido perfeitamente elástico:

- 1) Aplicando diferentes níveis de tensão ao sólido, a resposta em deformação possui um único valor de equilíbrio e vice-versa.
- 2) O valor da resposta de equilíbrio é obtido instantaneamente (equação (1) não depende do tempo).
- 3) A resposta é linear.

Um sólido é considerado anelástico quando a segunda condição não é satisfeita, ou seja, o equilíbrio dependerá do tempo, devido ao atraso da deformação em relação à tensão. Portanto, a Lei de Hooke para um sólido anelástico possui o tempo como variável.

Do ponto de vista termodinâmico, a resposta a uma mudança na força mecânica aplicada, necessita-se de um certo tempo para que o equilíbrio seja atingido. Então, o auto-ajuste de um sistema termodinâmico para um novo estado de equilíbrio em resposta a uma mudança na variável externa é chamado de relaxação. Quando essa variável externa é mecânica o fenômeno é conhecido como relaxação anelástica [27].

b) Funções Resposta Dinâmicas

Para obter informações sobre o comportamento de um material em curtos espaços de tempo, uma tensão a qual é periódica no tempo, é imposta ao sistema para que seja determinada a fase em que a deformação atrasa-se em relação à tensão. Esse comportamento é mais bem descrito com o auxílio de uma notação complexa, onde a tensão será escrita como [27]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (3)$$

onde: σ_0 é a amplitude da tensão e ω é a frequência angular de vibração.

A deformação é periódica com a mesma frequência de tensão, então:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp[i(\omega t - \phi)] \quad (4)$$

onde: ε_0 é a amplitude de deformação, ϕ é o ângulo pelo qual a deformação atrasa-se em relação à tensão (ângulo de perda).

A relação entre deformação e tensão pode ser expressa como:

$$\varepsilon = J^* (\omega) \sigma \quad (5)$$

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

$$J^* (\omega) = J_1 (\omega) - i J_2 (\omega) \quad (6)$$

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

Relacionando o ângulo de fase na relação anterior obtemos:

$$\tan \phi = \varepsilon_2 / \varepsilon_1 = J_2 / J_1 \quad (7)$$

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

$$J^* (\omega) = [M^* (\omega)]^{-1} \quad (8)$$

$$M^* (\omega) = M_1^* (\omega) + i M_2^* (\omega) \quad (9)$$

Segue-se que:

$$\tan \phi = M_2 / M_1 \quad (10)$$

Vale lembrar que J_1 não é recíproca de M_1 , nem J_2 é recíproca de M_2 . Admitindo-se $\phi^2 \ll 1$ e expandindo $\tan \phi$ em série de Taylor, obtém-se:

$$\tan \phi = \phi \quad (11)$$

Desta aproximação tem-se:

$$M_1 \approx |M| \text{ e } J_1 \approx |J| \quad (12)$$

$$M_1 \approx J_1^{-1} \quad (13)$$

Então para ordem de ϕ^2 , M_1 e J_1 são recíprocas. Em frequências suficientemente baixas, a deformação será proporcional à tensão. Assim:

$$J^*(0) = 1/M^*(0) = J_r \quad (14)$$

E para frequências muito altas, tem-se:

$$J^*(\infty) = 1/M^*(\infty) = J_u \quad (15)$$

Por meio da flexibilidade armazenada (J_1) e da flexibilidade dissipada (J_2), e calculando-se a energia armazenada e dissipada no ciclo de vibração, pode-se obter a relação de energia por unidade de volume em qualquer fase como $\int \sigma d\varepsilon$, no intervalo entre o início e o ponto de interesse. Então, a energia dissipada ΔW em um ciclo completo por unidade de volume é [28]:

$$\Delta W = \int \sigma d\varepsilon = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (16)$$

A energia máxima W por unidade de volume é:

$$W = \int_{\omega t=0}^{\frac{\pi}{2}} \sigma d\varepsilon = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \quad (17)$$

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

$$\Delta W/W = 2 \pi (J_2 - J_1) = 2 \pi \tan \phi \quad (18)$$

Em razão de ϕ ser a medida dos mecanismos internos que dão origem à dissipação de energia por ciclo, a quantidade ϕ é conhecida por atrito interno do material. Geralmente um sistema ressonante deve ter dois elementos: o elemento elástico (que deve ser anelástico) e a inércia. No caso de um pêndulo de torção, o sistema envolve um fio esticado por um peso, e posto a oscilar torcionalmente, no qual a deformação em qualquer ponto pode ser expressa em termos de um único parâmetro, o deslocamento angular da componente inercial.

c) Vibrações Livres de um Sistema

O método mais usado para obter a resposta anelástica dinâmica envolve a medida do decaimento ou amortecimento das vibrações livres do sistema, onde após a excitação é isolado de forças externas. A equação do movimento que descreve este caso é [27]:

$$m \ddot{y} + k_1 (1 + i \tan \phi) y = 0 \quad (19)$$

A melhor solução para descrever as vibrações livres de um sistema na presença de atrito interno é da forma:

$$y = y_0 \exp(i\omega^* t) \quad (20)$$

onde: $\omega^* = \omega_0 [1 + (i\delta / 2\pi)]$

$$\text{ou: } y = y_0 \exp(-\delta f_0 t) \exp(i\omega_0 t) \equiv A(t) \exp(i\omega_0 t) \quad (21)$$

onde: $f_0 = \omega_0 / 2 \pi$ é a frequência de oscilação, δ é uma constante e $A(t)$ é a amplitude.

Esta solução representa o decaimento exponencial das oscilações, se δ é pequeno. Quando esta solução é substituída na equação (19), e as partes real e imaginária são separadamente igualadas, obtém-se:

$$\omega_0^2 k_1 / m [1 - (\delta^2 / 4\pi^2)] = k_1 / m \quad (22)$$

Enquanto:

$$\delta = \pi \phi \quad (23)$$

A quantidade adimensional δ , denominada **decremento logarítmico**, representa o logaritmo natural da razão das amplitudes (A_n) em duas vibrações sucessivas [32]:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{A_n}{A_{m+1}} \right) \quad (24)$$

O decremento logarítmico nos fornece uma medida do amortecimento das vibrações livres do sistema e em termos da equação (23) é diretamente relacionado com a medida de atrito interno [27], para valores muito pequenos de ϕ :

$$Q^{-1} = \tan \phi \cong \phi = \left(\frac{\delta}{\pi} \right) = \frac{1}{N\pi} \ln \left(\frac{A_n}{A_{m+1}} \right) \quad (25)$$

d) Modelos Mecânicos

Outra forma de descrever o comportamento anelástico é em termos de um grupo de parâmetros os quais podem ser considerados atributos intrínsecos do material. Para iniciar esta aproximação pode se relacionar tensão-deformação na forma de uma equação diferencial linear envolvendo tensão, deformação e suas dependências com o tempo [27].

Para montar uma equação diferencial de tensão-deformação que decrive adequadamente o comportamento do material é necessário o auxílio de um modelo mecânico. O modelo mecânico mais apropriado para descrever o comportamento de um sólido anelástico onde somente um processo de relaxação está presente é conhecido como modelo dos três parâmetros. Esse modelo consiste de uma unidade de Voigt, que é composta de uma mola associada em paralelo com um amortecedor, associada em série com outra mola. A Figura 1 mostra um diagrama deste modelo.

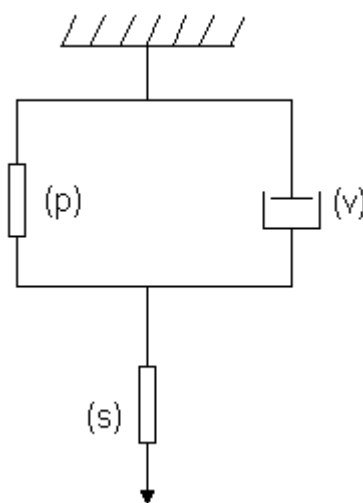


Figura 1 – Modelo mecânico dos três parâmetros contendo uma unidade de Voigt [27].

Aplicando uma tensão uniforme σ_0 em $t = 0$, a mola (s) se deforma instantaneamente, enquanto que a unidade de Voigt levará um certo tempo para que a deformação ocorra por completo. Neste caso, a flexibilidade irá passar de um valor J_U (não relaxado) até um valor J_R (relaxado). Assim, a flexibilidade do elemento (p) é $\delta J = J_R - J_U$.

Quando se elimina a tensão σ_0 , a mola (s) volta imediatamente à posição inicial e a unidade de Voigt leva um certo tempo para voltar a posição inicial.

Se o amortecedor for constituído por um líquido viscoso linear, seguem as relações entre deformação e tensão [28]:

$$(s) \quad \varepsilon_s = \delta J \sigma_s \quad (26)$$

$$(p) \quad \varepsilon_p = \delta J_U \sigma_p \quad (27)$$

$$(v) \quad \dot{\varepsilon} = \delta J \sigma_v / \tau \quad (28)$$

Sabe-se por meio do conceito de linearidade que:

$$\varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_p \quad (29)$$

$$\varepsilon_s = \varepsilon_v \quad (30)$$

$$\sigma = \sigma_p = \sigma_s + \sigma_v \quad (31)$$

Combinando as equações acima, obtêm-se:

$$J_R \sigma + \tau J_U \dot{\sigma} = \varepsilon + \tau \dot{\varepsilon} \quad (32)$$

A equação (32) é a equação diferencial da tensão-deformação que descreve o modelo mencionado.

e) Propriedades Dinâmicas de um Sólido Anelástico

Para resolver a equação (32), algumas condições iniciais e de contorno são necessárias, como por exemplo:

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

$$\varepsilon = J_U \sigma \quad t = 0 \quad (33)$$

Dessa forma, tem-se:

$$J(t) = J_U + \delta J [1 - \exp(-t / \tau)] \quad (34)$$

Quando a tensão e a deformação como do tipo mostrado nas equações (3) e (4) são substituídas na equação diferencial (32), obtém-se:

$$J_1 = J_U + \frac{\delta J}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (35)$$

$$J_2 = \delta J + \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (36)$$

Estas são as chamadas equações de Debye e a Figura 2 mostra a representação gráfica das mesmas.

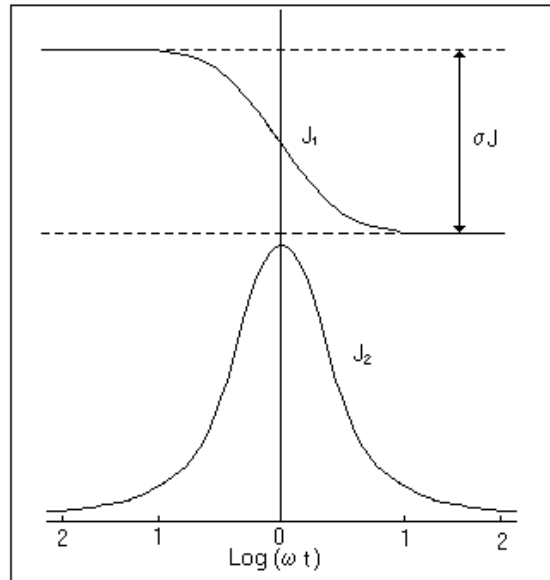


Figura 2 - Comparação de $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ como função de $\log(\omega t)$ para um único processo de relaxação [28].

f) Propriedades Dinâmicas de um Sólido Anelástico como Função da Temperatura

Na maioria dos casos, a taxa de relaxação τ^{-1} é expressa como:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \quad (37)$$

onde: τ é o tempo de relaxação;

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

H é a energia de ativação do processo de relaxação;

k é a constante de Boltzmann;

T é a temperatura absoluta.

Dessa forma é possível tratar as funções resposta como função da temperatura, substituindo-se a equação (37) nas equações (35) e (36) e considerando ω como uma constante. Aplicando o logaritmo na equação (37), obtém-se [33]:

$$\ln(\omega\tau) = \ln(\omega\tau_0) + \frac{H}{kT} \quad (38)$$

Através desta transformação pode-se relacionar linearmente $\ln(\omega\tau)$ e o recíproco da temperatura absoluta. Neste caso, o atrito interno está relacionado com as partes real e imaginária da flexibilidade por:

$$Q^{-1} = \tan \phi = \frac{J_2}{J_1} \quad (39)$$

$$\text{Então: } Q^{-1} = \left(\frac{\Delta}{(1+\Delta)^{\frac{1}{2}}} \right) \left(\frac{\omega\tau_r}{1+(\omega\tau_r)^2} \right) \quad (40)$$

$$\text{onde: } \Delta = \delta J / J_U \quad (41)$$

$$\tau_r = \tau (1 + \Delta)^{-1/2} \quad (42)$$

A quantidade adimensional Δ é chamada de intensidade de relaxação. Para valores muito pequenos da intensidade de relaxação, τ_r e τ são praticamente indistinguíveis e o atrito interno pode ser escrito como [34]:

$$Q^{-1} = \Delta \left(\frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right) \quad \Delta \ll 1 \quad (43)$$

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

$$Q^{-1} = \frac{Q_m^{-1} T_m}{T} \operatorname{sech} \left[\frac{H}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (44)$$

$$\text{onde: } \Delta = (2 Q_m^{-1} T_m) / T \quad \Delta \ll 1 \quad (45)$$

g) Fenômenos de Relaxação

A variação do atrito interno e o módulo de elasticidade são expressos como uma função do produto $\omega\tau$. Isto significa que o pico de relaxação pode ser traçado variando ω e mantendo τ constante, ou variando τ e mantendo ω constante. Na prática, isto resulta do fato de que τ é uma função exponencial da temperatura, e que mede o efeito da relaxação variando-se a temperatura em uma frequência constante (exceto para mudanças relativamente pequenas resultantes da mudança na temperatura) [35]. Assim, supõe-se que o tempo de relaxação pode ser expresso pela equação clássica do tipo Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{H}{k_B \theta} \right) \quad (46)$$

Assume-se que o fenômeno de relaxação resulta de uma transição induzida por tensão do cristal entre duas configurações. A energia necessária para ativar esse processo é definida como H, que é a entalpia de ativação.

Neste caso, supõe-se que qualquer dependência da altura da barreira de energia potencial com a temperatura pode ser incorporada em um fator pré-exponencial τ_0 , que é essencialmente o tempo de permanência neste poço de

potencial da partícula que, pulando para um poço de potencial vizinho, causa um reordenamento dos defeitos no cristal [36]. Alternativamente, τ_o é o inverso o fator de frequência f_o , que é algumas vezes chamado de frequência de tentativa, e que fornece o número de vezes por unidade de tempo que a partícula tenta sair do poço de potencial. Claro que em certos casos, pode acontecer que várias configurações atômicas correspondam à mesma energia potencial. Assim, uma partícula pode até fazer uma transição para um número de posições que aumentam os graus de ordem, ou saltar para uma posição completamente equivalente, que não muda o estado macroscópico do cristal. Portanto, em geral o tempo de permanência da partícula tem se multiplicado por uma constante geométrica de conformidade ordenada a fim de se obter o fator pré-exponencial τ_o [37].

Quando τ depende da temperatura de acordo com a equação (46), a relaxação resulta em um pico simétrico quando é construído um gráfico do atrito interno em função de T^l . Conseqüentemente, a vasta maioria dos fenômenos de relaxação tem sido investigada através de medidas de amortecimento como função da temperatura, em algumas frequências constantes [38].

Considerando um efeito de relaxação, três quantidades são importantes. A intensidade de relaxação, que é determinada pela altura do pico; o tempo de relaxação, que é determinada pela posição do pico na escala de temperatura e a energia de ativação, que é determinada pela largura à meia altura do pico.

g) 1- Intensidade de Relaxação

A altura do pico fornece uma medida do número de unidades de relaxação presentes na amostra, e do total da deformação anelástica correspondida por cada unidade. A intensidade de relaxação depende principalmente da direção em que a tensão é aplicada, através dessa dependência na orientação pode-se obter a informação mais importante sobre a natureza física do defeito cristalino responsável pelo efeito de relaxação [36].

g) 2- Tempo de Relaxação

Para uma dada frequência, a posição do pico, correspondente à condição $\omega\tau = 1$, fornece a temperatura em que $\tau = \omega^{-1}$. Certamente, o interesse está nas quantidades mais fundamentais τ_0 e H . Medindo um efeito de relaxação em frequências diferentes, pode-se determinar a dependência do tempo de relaxação com a temperatura. τ_0 e H podem ser obtidos de um gráfico de Arrhenius, isto é, de $\ln \tau$ como uma função de T^{-1} . Quando τ obedece a equação (46), tal gráfico fornece uma linha reta. Através da inclinação dessa reta pode-se obter a entalpia de ativação H , e da interceptação da reta com o eixo $\ln \tau$, o fator pré-exponencial τ_0 . Para um resultado mais consistente, é necessário fazer medidas do efeito de relaxação em uma ampla escala de frequências, de pelo menos uma casa decimal [27].

Quando efeitos colaterais, como a presença de impurezas, por exemplo, tendem a influenciar os efeitos de relaxação sob investigação, é certo que uma troca de amostra pode causar certa incerteza dos resultados [39]. Porém, a afinidade funcional entre τ e T é tal que τ é insensível ao valor exato de τ_0 , sendo primariamente determinado pela energia de ativação H [36]. Para vários processos de relaxação os valores de τ_0 são aproximadamente iguais, e, conseqüentemente, quando esses processos são comparados a uma mesma frequência, existe uma proporcionalidade entre a entalpia de ativação e a temperatura do pico.

g) 3- A Forma do Pico (Energia de Ativação)

De acordo com a teoria de um sólido linear padrão, a forma de um pico de relaxação pode ser descrita pela equação:

$$\phi = 2\phi_M \omega\tau \left[1 + (\omega\tau)^2 \right]^{-1} \quad (47)$$

onde: ϕ_M é o valor máximo do atrito interno ϕ .

Quando o processo é termicamente ativado, tem-se que:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{H}{k_B T}\right) \quad (48)$$

Supondo que a intensidade de relaxação seja dependente da temperatura, a forma do pico é simétrica quando é construído um gráfico como função de T^{-1} . A largura do pico, definida como a separação entre os pontos para que $\phi = \frac{1}{2}\phi_M$, corresponde aos valores de $\omega\tau = 2 \pm \sqrt{3}$. Quando τ é dado pela forma de Arrhenius, isto pode ser expresso como uma diferença de temperatura da seguinte forma:

$$\frac{H}{k_B} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \frac{2 + \sqrt{3}}{2 - \sqrt{3}} = 2.63$$

Portanto, com $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$ e aproximando $\theta_1\theta_2$ por θ_M^2 , sendo a temperatura do pico, temos:

$$\Delta\theta = 2.63 k_B \frac{\theta_M^2}{H} \quad (49)$$

A equação (49) pode ser usada para calcular H do valor medido de $\Delta\theta$. Este método é somente válido quando o pico de relaxação pode ser descrito por uma expressão de relaxação simples de Debye. No entanto, na prática pode-se encontrar muitos casos que devem ser tratados como uma superposição de tempos de relaxação [40].

IV - Parte Experimental

Nesse tópico são discutidos as técnicas e os procedimentos utilizados para a caracterização das amostras, bem como a técnica de espectroscopia mecânica utilizando o pêndulo de torção.

a) Caracterização das Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho são aço inoxidável austenítico AISI 316L, em forma de barras cilíndricas com 50,0 mm de comprimento e 4,0 mm de diâmetro, com densidade de $8,0 \text{ g/cm}^3$. As amostras de aço foram produzidas pelas siderúrgicas do Grupo Gerdau e adquiridas comercialmente.

Para efetuar as medidas de densidade foi utilizada uma balança analítica (modelo Explorer da Ohaus Corporation), e o seu kit de determinação de densidade. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Relaxações Anelásticas, Departamento de Física, Campus de Bauru.

A composição química do aço inoxidável 316L está mostrada na Tabela 1, onde são apresentados os elementos constituintes do aço e sua respectiva porcentagem em peso. Esta análise foi fornecida pelo fabricante.

Tabela 1 – Composição química do aço 316L [14].

Elementos	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Fe
% peso	0,03	0,75	2,0	0,045	0,03	16,5	2,6	12,0	0,1	66,0

As características dos principais elementos do aço inoxidável 316L estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características dos elementos de liga do aço inoxidável 316L [41].

Cromo	- Confere a passividade (acima de 12%) - Eleva a resistência à corrosão com o aumento do teor - Forma uma película de óxido fina e aderente que retarda ou impede a ação corrosiva posterior - Forma uma película de óxido que é reforçada em meio ambiente redutor - Eleva ligeiramente a resistência mecânica - Eleva a temperabilidade
Níquel	- Confere estabilidade e estrutura austenítica à temperatura ambiente - Eleva a resistência ao choque - Eleva a resistência à corrosão e facilita a passivação em determinados meios ambientes não oxidantes
Molibdênio	- Eleva a resistência à corrosão dos aços ferríticos e austeníticos - Eleva a resistência mecânica em temperaturas altas - Eleva a resistência à corrosão localizada

As propriedades mecânicas do aço inoxidável 316L são mostradas na Tabela 3. Os valores apresentados na Tabela 3 foram extraídos da referência [14].

Tabela 3 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável 316L [14].

Propriedades	Aço 316L
Limite de resistência (MPa)	485
Limite de escoamento (MPa)	170
Alongamento (%)	30
Redução de área (%)	40

b) Difração de Raios X

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

No caso da análise de policristais, denominado método do pó, a radiação é monocromática e o ângulo de incidência varia durante a análise. O método do pó é muito utilizado na caracterização de materiais, mesmo que eles não estejam na forma de pó [42].

O feixe de raios X é gerado por uma fonte F. Esse feixe incide em uma amostra A, a qual é fixada no suporte S. O feixe difratado na amostra incide no detector de raios X, que é representado na Figura 3 por D. A amostra sofre movimento de rotação de um ângulo θ . Há um acoplamento entre o suporte da amostra e o detector, assegurando que a variação do ângulo de reflexão seja o dobro da variação do ângulo de incidência. O detector pode varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou ser posicionado da forma desejada [42].

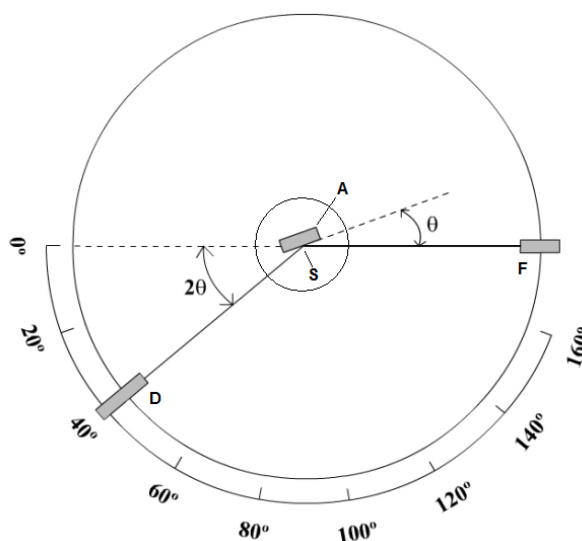


Figura 3 – Diagrama esquemático do difratômetro de raios X [43].

A Figura 4 mostra um corte de um cristal, cujos átomos estão arranjados em um conjunto de planos paralelos A, B, C, espaçados de uma distância d . Suponha que um feixe paralelo e monocromático de raios X de comprimento de onda λ incida neste cristal a um ângulo θ , medido entre o raio incidente e o plano cristalino. Deseja-se determinar em quais condições o feixe incidente será difratado pelo cristal.

Lei de Bragg

Pode-se definir um feixe difratado como um feixe composto de um número grande de raios espalhados que se reforçam mutuamente. O processo de difração é complicado, mas as posições dos máximos podem ser determinadas considerando-se que os raios X sejam refletidos pelos planos cristalinos do cristal [44].

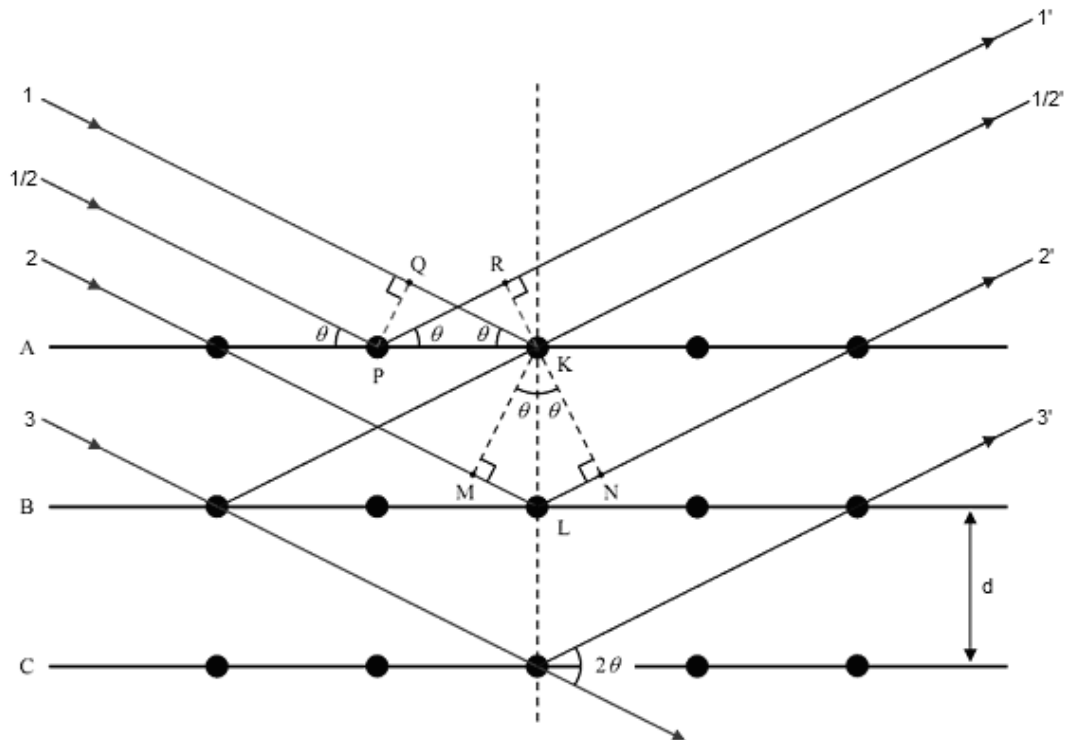


Figura 4 – Difração de raios X em um cristal [43].

A diferença de caminho entre os raios incidentes 1 e 1/2 e os raios espalhados 1' e 1/2' é dada por:

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad (50)$$

Isto significa que se os raios incidentes em um plano cristalino estão em fase, os raios espalhados também estão em fase. A diferença de caminho entre os raios incidentes 1 e 2 e os raios espalhados 1' e 2' é dada por:

$$ML + LN = d \sin \theta + d \sin \theta = 2 d \sin \theta \quad (51)$$

Para que a diferença de fase entre estes raios seja nula a diferença de caminho dada por (51) deve ser igual a um múltiplo inteiro de comprimentos de onda:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (52)$$

As medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando-se um difratômetro Rigaku D/Max – 2100/PC, do Departamento de Física da UNESP-Bauru. Utilizou-se o método do pó, com radiação incidente de Cu-K α , $\lambda = 1,544 \text{ \AA}$, corrente de 20 mA, potencial de 40kV e velocidade de 2 graus/min, no modo contínuo. A Figura 5 mostra uma fotografia do difratômetro utilizado para as medidas apresentadas neste trabalho.



Figura 5 – Fotografia do difratômetro de raios X modelo Rigaku D/Max – 2100/PC.

c) Tratamento Térmico

Realizou-se um tratamento térmico utilizando um forno EDGCON 5P do Laboratório de Relaxações Anelásticas da UNESP - Bauru. Antes do tratamento térmico, as amostras foram submetidas a um ataque químico, com uma solução de ácidos fluorídrico e nítrico dissolvidos em água, em proporções de 2:2:1, respectivamente, com o intuito de eliminar a sujeira na superfície das amostras.

Inicialmente, realizou-se um vácuo da ordem de 10^{-7} Torr no interior do tubo de quartzo e para a realização desse vácuo foram utilizadas bombas mecânica, turbo-molecular e iônica da Edwards. Este procedimento visa evitar uma possível contaminação da amostra com a atmosfera. O diagrama esquemático do equipamento está apresentado na Figura 6.

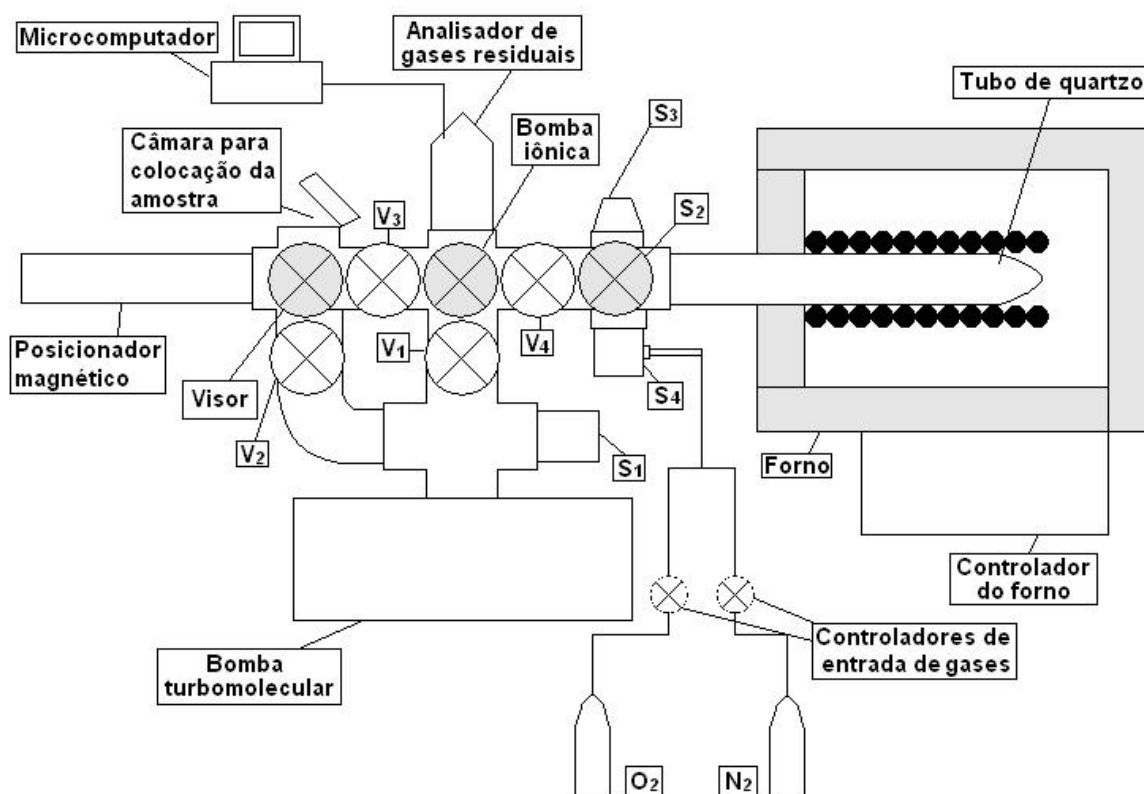


Figura 6 - Montagem do sistema de tratamento térmico [33].

A amostra foi colocada na câmara, onde posteriormente foi realizado vácuo. Com as pressões no tubo e na câmara igualadas, as válvulas V_3 e V_4 foram abertas

e a amostra foi inserida no interior do tubo de quartzo, com o auxílio de um posicionador linear magnético. As válvulas V_2 e V_3 foram fechadas e em seguida, a bomba iônica foi acionada. Após a estabilização do vácuo, a válvula V_4 foi fechada e o forno foi ligado para iniciar o aquecimento. A amostra foi aquecida a uma taxa de 10 K/min até a temperatura máxima de 1273 K. Após 240 minutos nesta temperatura, o sistema foi resfriado lentamente até a temperatura ambiente, apenas desligando-se o forno.

d) Dopagens com Nitrogênio

Os procedimentos realizados durante as dopagens com nitrogênio são semelhantes aos do tratamento térmico. O equipamento utilizado na dopagem foi o mesmo usado no tratamento térmico (forno EDGCON 5P). A amostra é inserida no interior do tubo de quartzo em vácuo. A taxa de aquecimento do forno foi de 10 K/min até a temperatura máxima de 1273 K. Ao atingir essa temperatura foi introduzida uma pressão de nitrogênio no interior do tubo. Na primeira dopagem foi introduzida uma pressão de 1×10^{-5} Torr e durante a segunda dopagem, uma pressão de 1×10^{-4} Torr. Após 120 minutos nesta temperatura, o sistema foi resfriado rapidamente até a temperatura ambiente, com uso de água.

e) Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) possui capacidade e desempenho comparável aos mais caros e complexos microscópios eletrônicos de transmissão [43].

Quando o MEV é acionado, dois feixes de elétrons são usados simultaneamente, um colide com a amostra a ser examinada e o outro colide com um tubo de raios catódicos visto pelo operador. Após o feixe colidir com a amostra, uma variedade de emissões de fótons e elétrons é produzida.

O sinal escolhido é então coletado, detectado, amplificado e usado para modular o brilho do segundo feixe de elétrons, um grande sinal coletado produz um

ponto brilhante no tubo de raios catódicos enquanto que um pequeno sinal produz um ponto opaco. A varredura é feita até que para cada ponto varrido da amostra exista um ponto correspondente no tubo de raios catódicos. A imagem que aparece na tela representa as características da superfície da amostra.

Os acessórios do equipamento permitem análises qualitativas e semi-quantitativas da composição elementar de áreas da superfície bem localizadas.

Neste trabalho, as medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram efetuadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando um equipamento FEG da Philips.

f) Espectroscopia Mecânica

As medidas de atrito interno foram realizadas utilizando a técnica do pêndulo de torção invertido, existente no Laboratório de Relaxações Anelásticas da UNESP de Bauru. A Figura 7 mostra uma fotografia do Pêndulo. A denominação de pêndulo invertido é devido à posição das massas inerciais que estão situadas acima da amostra, que é suspensa por um fio com momento de inércia desprezível. O diagrama do pêndulo de torção está mostrado na Figura 8.



Figura 7 – Fotografia do Pêndulo de Torção

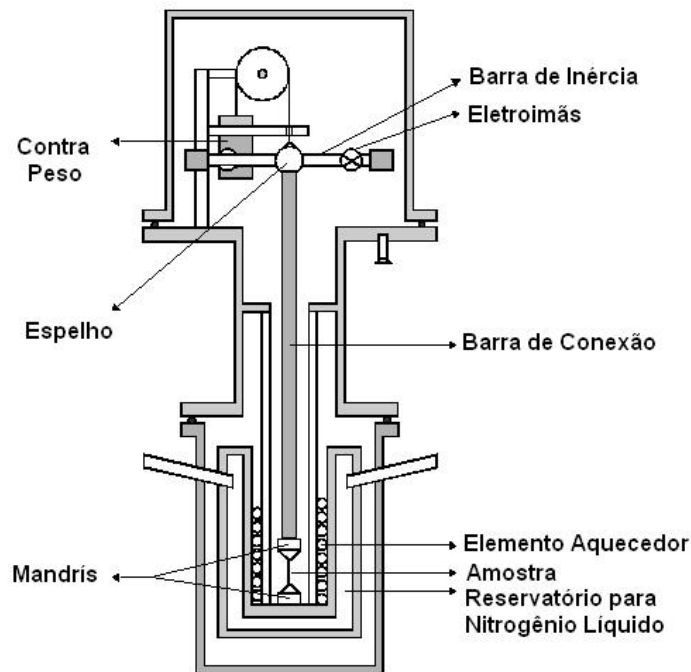


Figura 8 - Diagrama esquemático do Pêndulo de Torção [31].

Para explicar o sistema de funcionamento do pêndulo de torção, este foi dividido em quatro partes:

- 1) Sistema Criogênico: consiste de um criostato construído em aço inoxidável, contendo em seu interior um reservatório para nitrogênio líquido;
- 2) Pêndulo de Torção: principal ferramenta de medida de atrito interno. O Pêndulo é constituído pelo suporte da amostra, barra de conexão, barra de inércia, contrapeso e um fio que atravessa a barra, ligando a amostra ao contrapeso;
- 3) Acionamento e coleta de dados: constituído por dois eletroímãs, um em cada lado da barra de inércia, os quais devem dar o torque inicial ao pêndulo, e são acionados por intermédio de uma fonte externa. A coleta de dados é realizada por uma interface acionada por um computador. Esta interface está conectada a dois fotosensores, que são acionados pelo feixe de um laser He-Ne. O feixe do laser é refletido por um espelho posicionado na haste do pêndulo, que

possibilita fazer, rapidamente, as medidas do tempo e frequência de cada oscilação;

- 4) Sistema de aquecimento: constituído por um forno de resistência alimentado por uma tensão alternada, onde a corrente elétrica é controlada por um transformador de tensão variável. A temperatura na amostra é medida com auxílio de um termopar ligado a um multímetro digital.

A amostra é colocada na parte inferior do pêndulo, dentro do sistema criogênico, presa por dois mandris. Na parte superior do pêndulo, os eletroímãs localizados na barra de inércia, presa à haste central do pêndulo, são acionados pela fonte externa, tirando o sistema de seu estado de equilíbrio, pondo-o a oscilar.

Após o torque inicial a amostra vibra em seu modo fundamental (vibrações livres ou forçadas), que causa dissipação de energia sob a forma de calor, devido à existência de atrito interno. A dissipação de energia por ciclo é medida através do decremento logarítmico da amplitude das oscilações livres do pêndulo de torção, que é, a menos de uma constante, o próprio atrito interno da amostra.

Para evitar contaminação na amostra, as medidas são efetuadas em vácuo da ordem de 10^{-5} Torr. Este vácuo é obtido por um sistema de bombeamento composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora.

A temperatura é medida por um termopar de cobre-constantan com referência no gelo. Para variar a temperatura da amostra, utilizamos o forno de resistência cuja potência é ajustável. As temperaturas usadas são da faixa de 100 a 700 K.

A frequência de oscilação pode ser alterada com o auxílio de massas inerciais presas à barra de inércia. Neste trabalho, o pêndulo de torção operou com frequência de oscilação entre 5 e 35 Hz.

Os dados de atrito interno e frequência são coletados automaticamente por uma interface especialmente desenvolvida para este fim. Os dados podem ser coletados a cada meio grau de variação de temperatura [31].

V – Resultados e Discussão

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos na caracterização das amostras utilizadas neste trabalho e o estudo do efeito dos elementos intersticiais presentes em solução sólida, nas propriedades anelásticas do material.

a) Difração de Raios X

A Figura 9 mostra os espectros de difração de raios X, obtidos para as amostras de aço inoxidável 316L nas diferentes condições medidas. Pode ser observada a presença dos picos que caracterizam os planos cristalográficos de uma estrutura cristalina *CFC* para FeNi- γ , que estão de acordo com a referência [45], mostrada pela Figura 10. Pode-se verificar, que a posição dos picos mantém-se inalterada em todas as condições de tratamento. A partir dessa observação, conclui-se que não houve uma alteração estrutural significativa nas amostras devido aos tratamentos realizados.

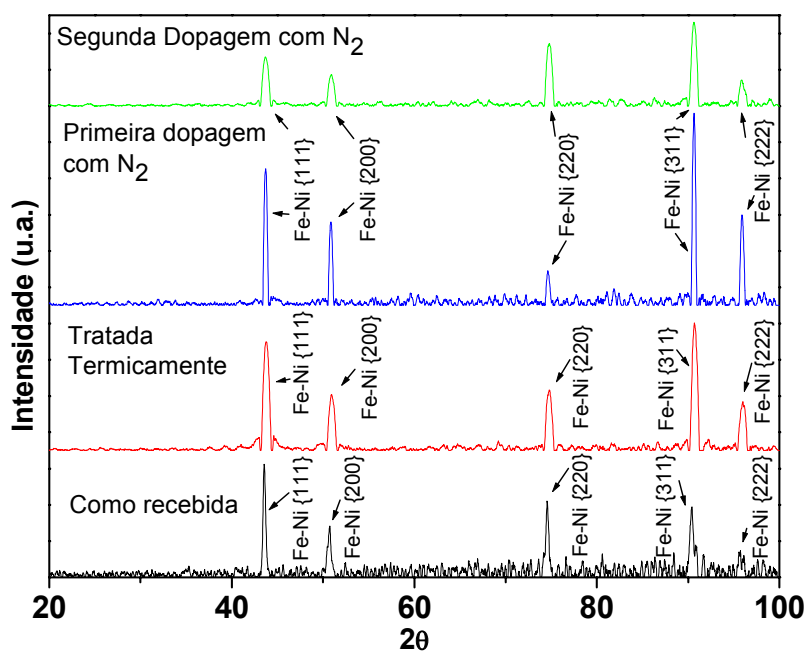


Figura 9 – Difratoograma do aço inoxidável 316L nas condições como recebido, tratado termicamente e dopado com N₂.

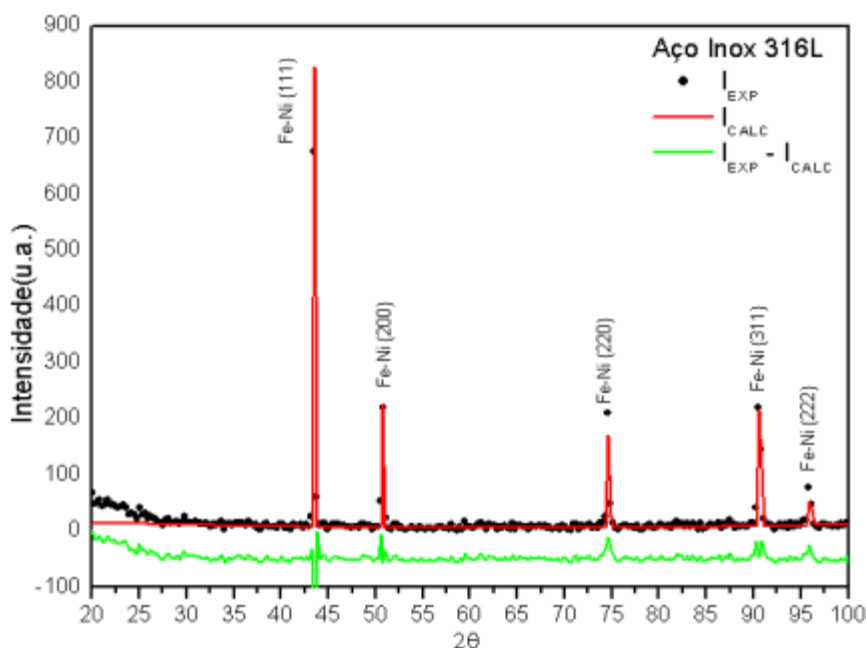


Figura 10 – Difratoograma do aço inoxidável 316L extraído da referência [45].

b) Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)

Para verificar a presença de todos os elementos constituintes da liga, as amostras, durante as medidas de microscopia eletrônica de varredura, foram submetidas a análises de espectrometria de energia dispersiva. A Tabela 4 mostra uma quantificação dos elementos presentes no material.

Tabela 4 – Valores obtidos na caracterização do aço inoxidável 316L.

Elemento	Fe	Cr	Ni	Mo	C	Si
% em peso	68,01	17,59	10,76	1,78	1,34	0,53
% atômica	64,51	17,92	9,71	0,98	5,89	1,00

A Figura 11 mostra um dos espectros obtidos no aço inoxidável 316L como recebido. Pelos dados coletados por meio da varredura eletrônica percebe-se claramente a presença de todos os elementos constituintes do material, em acordo com a análise química apresentada na Tabela 1.

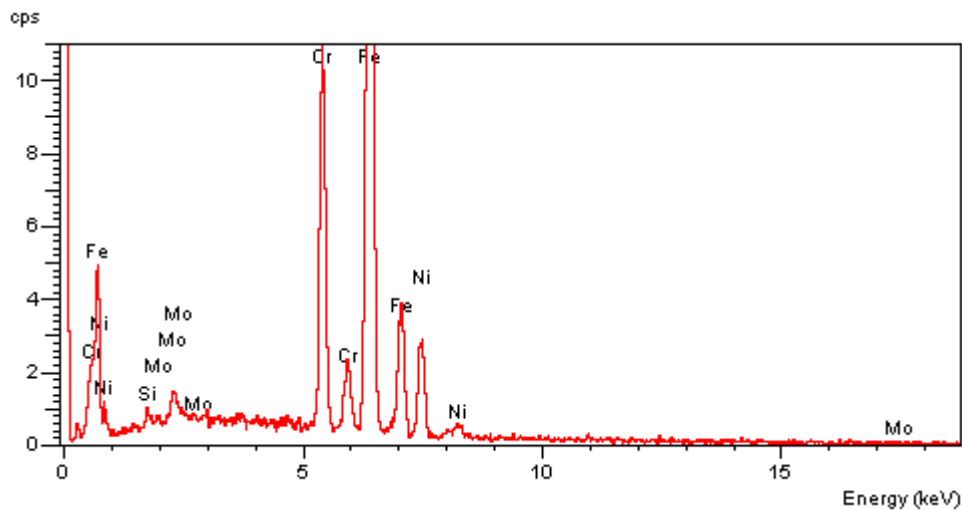


Figura 11 – Análise EDS para uma amostra do aço inoxidável 316L como recebido.

c) Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 12 a 15 mostram as micrografias obtidas com o microscópio eletrônico de varredura, para amostras de aço inoxidável 316L da maneira como recebido, com aumento de 500, 1000, 2000 e 4000 vezes, respectivamente. As micrografias mostram estruturas características da fase α nestas ligas [45].

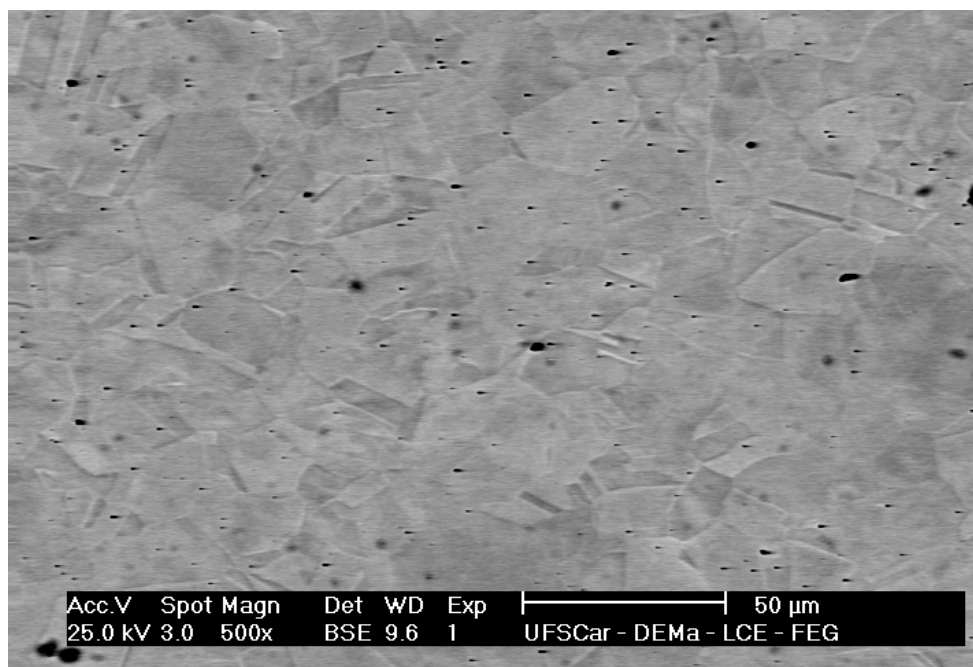


Figura 12 – Micrografia eletrônica de uma amostra de aço inoxidável 316L como recebido com ampliação de 500 vezes.

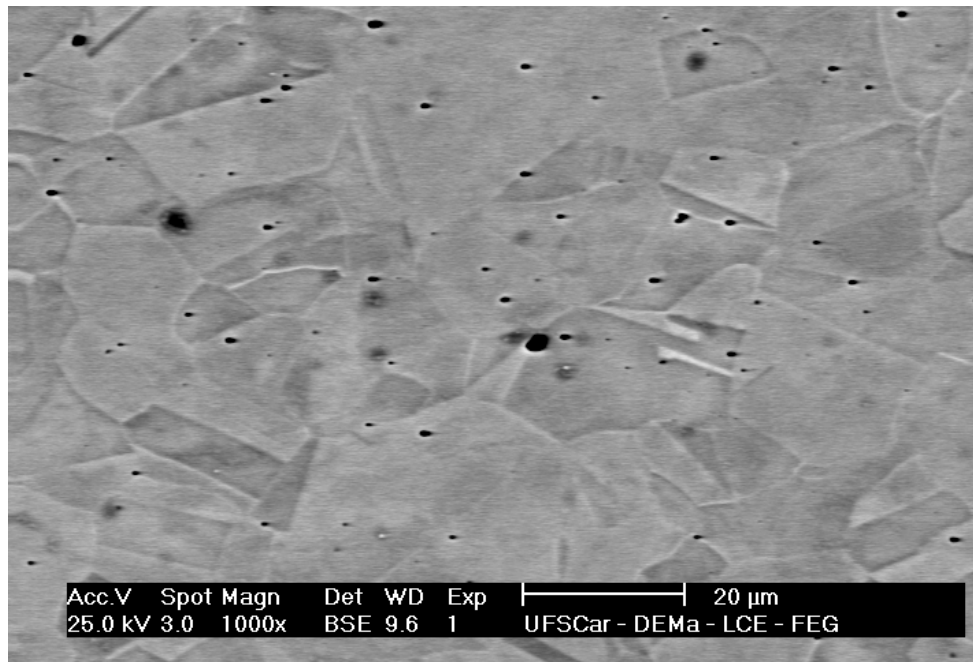


Figura 13 – Micrografia eletrônica de uma amostra de aço inoxidável 316L como recebido com ampliação de 1000 vezes.

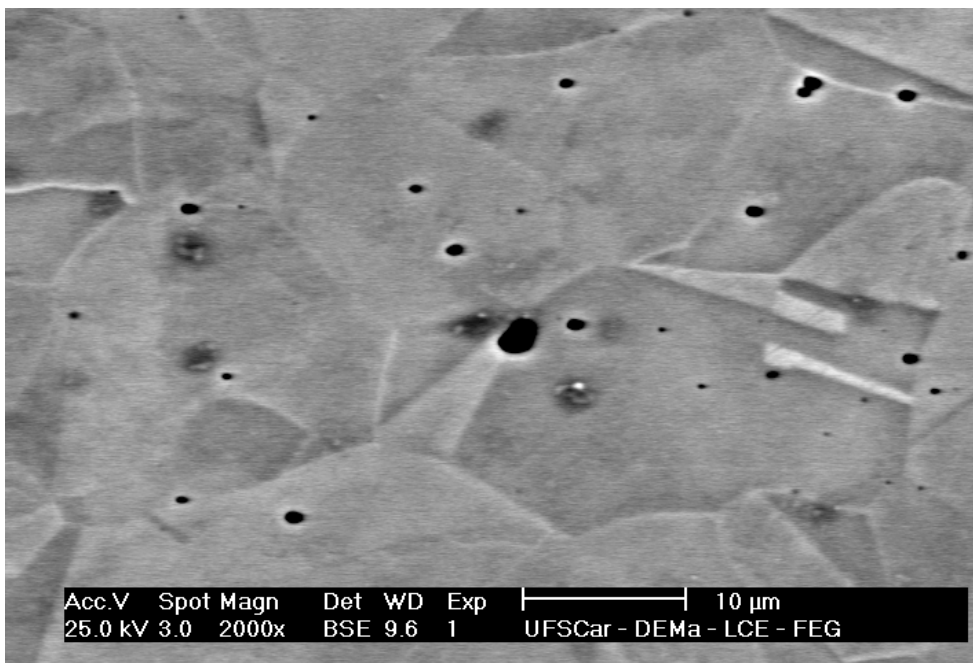


Figura 14 – Micrografia eletrônica de uma amostra de aço inoxidável 316L como recebido com ampliação de 2000 vezes.

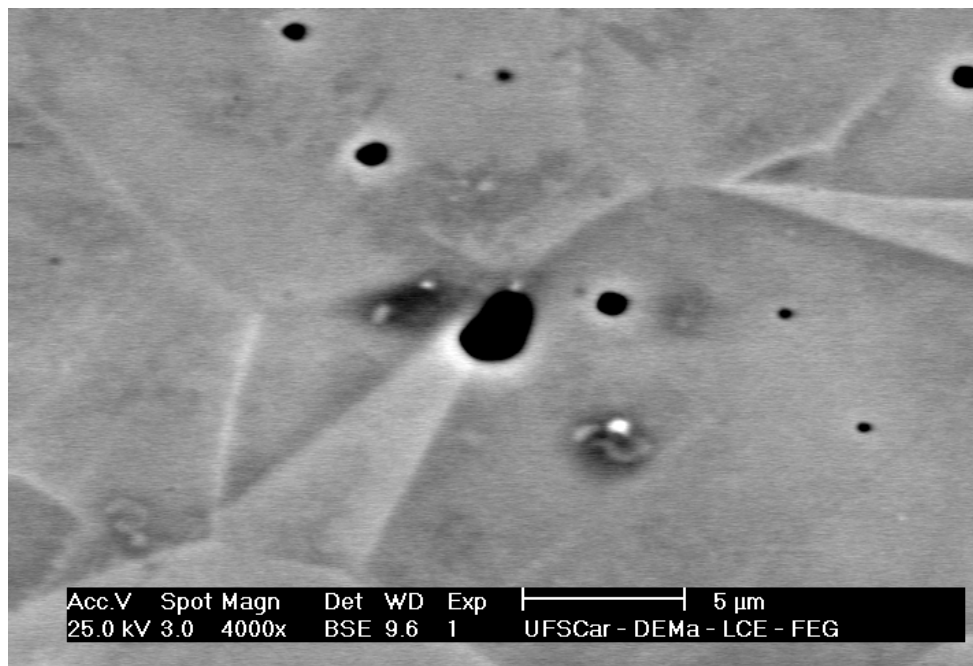


Figura 15 – Micrografia eletrônica de uma amostra de aço inoxidável 316L como recebido com ampliação de 4000 vezes.

A partir das micrografias apresentadas do aço inoxidável 316L pode-se observar os contornos de grãos, bem definidos e de tamanhos variados. Estas ampliações apresentam uma morfologia típica de aços austeníticos, sua estrutura característica é a cúbica de face centrada (C.F.C.) [45]. Verifica-se também, a presença de pontos escuros distribuídos pela superfície analisada do aço 316L. A Figura 16 apresenta o EDS desses pontos escuros encontrados no aço 316L.

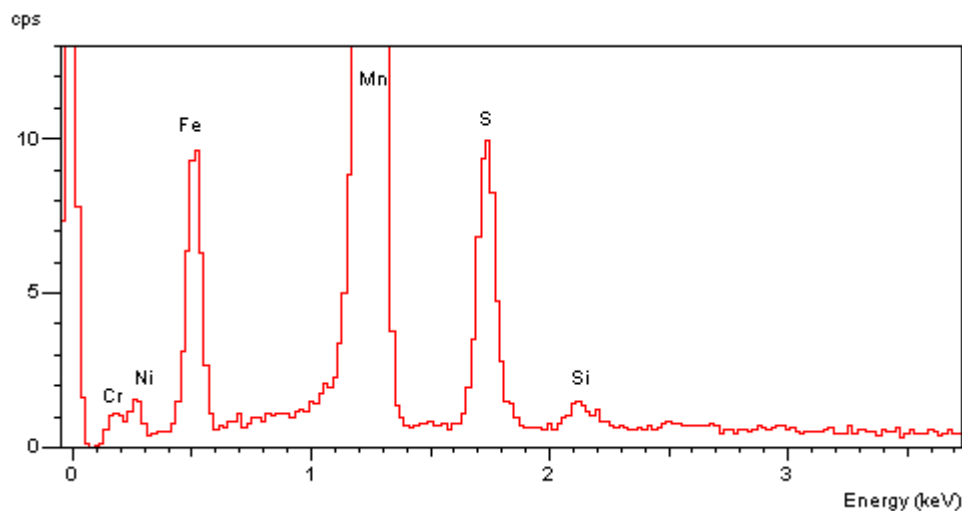


Figura 16 – Análise EDS dos pontos escuros encontrados nas micrografias do aço inoxidável 316L como recebido.

Os resultados do EDS medido nos pontos escuros indicam a presença de cromo, níquel, silício e principalmente ferro, manganês e enxofre. Esses pontos escuros estão distribuídos pelo material e de acordo com a referência [46], representam inclusões de manganês e enxofre. Essas regiões apresentam uma grande tendência a sofrer corrosões por pites [46].

A Figura 17 mostra uma micrografia do aço 316L extraída da referência [46]. A micrografia possui uma ampliação de 500 vezes.

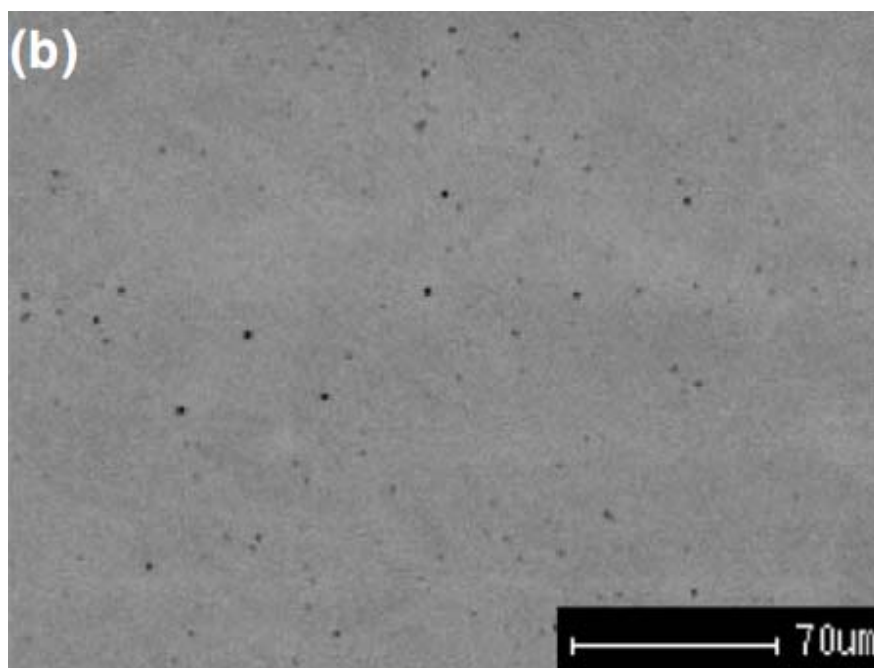


Figura 17 – Micrografia eletrônica de uma amostra de aço inoxidável 316L como recebido com ampliação de 500 vezes [46].

Ao comparar as Figuras 12 e 17, que são as micrografias do aço 316L medido e o extraído da referência pode-se observar a semelhança entre a fase homogênea e as inclusões de manganês e enxofre que estão distribuídos pelo material. A microestrutura é constituída de fase única austenítica com tamanho do cristal em torno de 20-40 μm .

d) Espectroscopia Mecânica

As medidas de espectroscopia mecânica foram realizadas em amostras de aço inoxidável 316L nas condições como recebida, tratada termicamente, após primeira nitretação e após segunda nitretação. Em cada condição foram realizadas três medidas, com frequências aproximadas de 7, 12 e 34 Hertz. A Figura 18 mostra o espectro de atrito interno e frequência para uma amostra do aço inoxidável 316L, medido como foi recebido, com frequência de aproximadamente 34 Hz, para a temperatura variando entre 200 e 680 K. Pode-se observar claramente a presença de pelo menos seis picos, que estão associados a processos de relaxação, em função dos degraus no espectro de frequência [27]. Estes picos estão associados a processos de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de elementos intersticiais isolados (ou agregados de elementos intersticiais) em solução sólida, em torno de elementos que compõem o material. Para facilitar a análise, os picos serão denominados de P1, com mais baixa temperatura (~ 200 K) até P6, o de mais alta temperatura (~ 640 K).

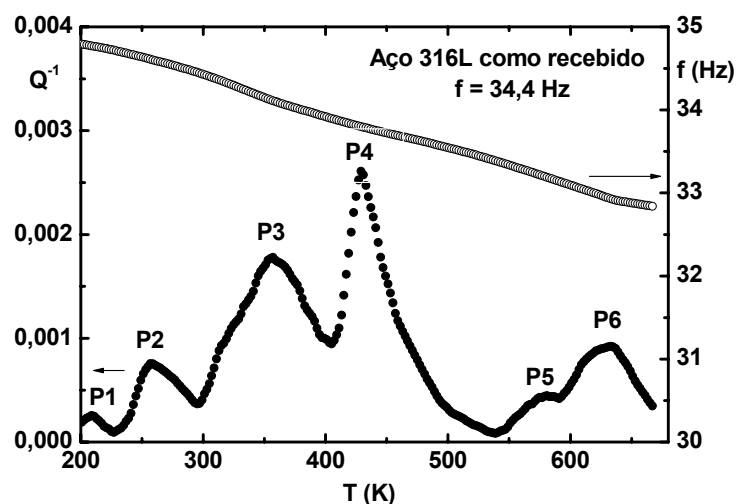


Figura 18 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 34,4 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida.

Para verificar se os picos são termicamente ativados (outra assinatura de um processo de relaxação devido a intersticiais), a amostra foi submetida a outras duas corridas, alterando-se a frequência de oscilação do sistema. As Figuras 19 e 20

mostram os espectros de atrito interno para amostras de aço inoxidável 316L como recebido, medidos com frequência de 12,1 e 7,5 Hz, respectivamente, para a temperatura variando entre 200 e 700 K. Pode ser observado que os mesmos picos obtidos anteriormente encontram-se presentes, porém, deslocados para a região de mais baixa temperatura, mostrando o caráter termicamente ativado dos mesmos.

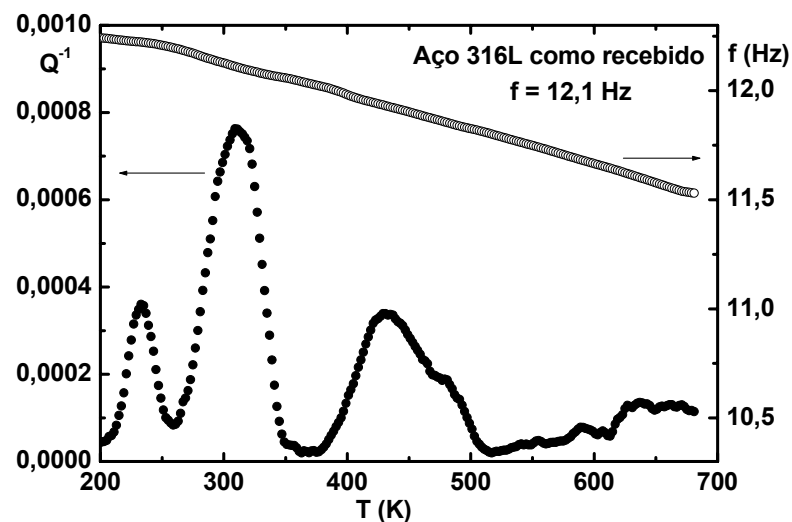


Figura 19 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 12,1 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida.

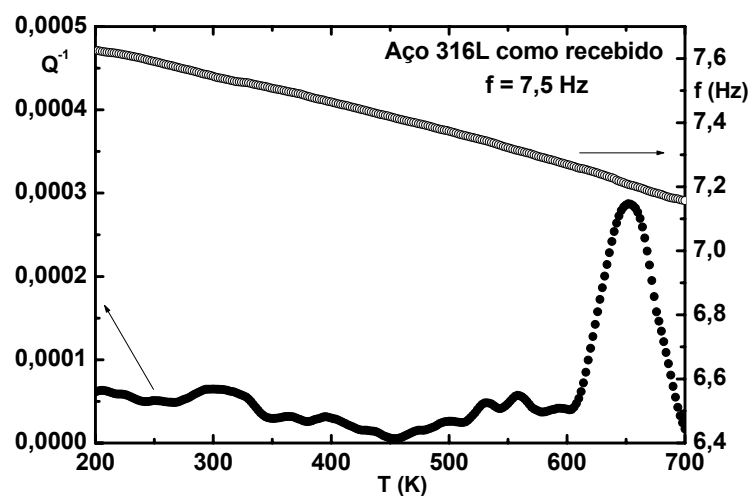


Figura 20 – Atrito interno como função da temperatura, medido com frequência de 7,5 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida.

A Figura 21 mostra uma comparação dos espectros de atrito interno para o aço inoxidável 316L medido na condição como recebido (primeira amostra). Pode-se observar que para as medidas de maior frequência, maiores valores de intensidade dos picos são observados. A intensidade dos picos está relacionada com a quantidade de elementos intersticiais em solução sólida [27]. A diminuição na intensidade dos picos está associada com a perda de algum elemento intersticial, durante as medidas. As medidas de atrito interno foram efetuadas aquecendo-se a amostra em vácuo e um aquecimento em vácuo pode levar a perda de elementos intersticiais [27]. Para verificar tal comportamento, uma nova amostra foi medida, agora com a seqüência de frequências invertida.

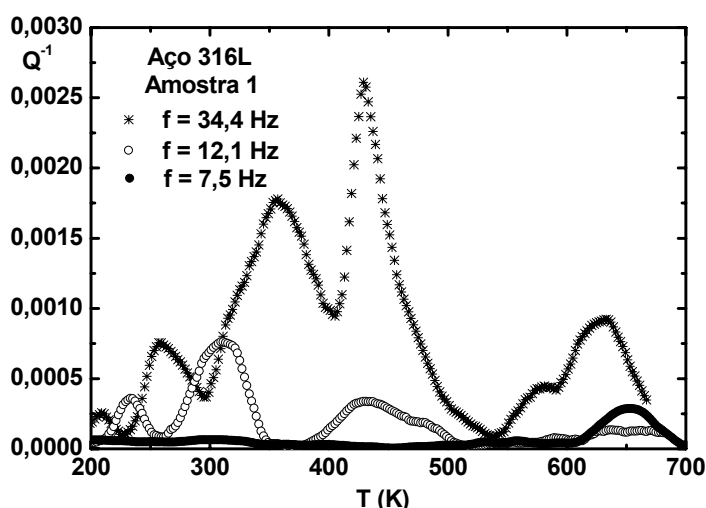


Figura 21 – Atrito interno como função da temperatura, medido em três frequências, para a primeira amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida.

As Figuras 22 a 24 mostram os espectros de atrito interno e frequência para amostras de aço inoxidável 316L como recebidas (segunda amostra), medidas com frequência de 7,5; 12,1 e 34,8 Hz, para a temperatura variando entre 140 e 700 K. Pode ser observada a mesma fenomenologia da primeira amostra, pelo menos seis picos termicamente ativados, que estão associados a processos de relaxação, em função dos degraus no espectro de frequência.

A diferença entre a primeira e a segunda amostra é que na primeira foi seguida uma ordem decrescente de freqüências nas medidas realizadas e na segunda foi utilizada uma ordem crescente. Esses resultados provam que a intensidade dos picos de relaxação não está ligada com a freqüência utilizada. Os picos têm uma diminuição em sua intensidade em consequência dos sucessivos aquecimentos realizados em vácuo, em todas as medidas realizadas.

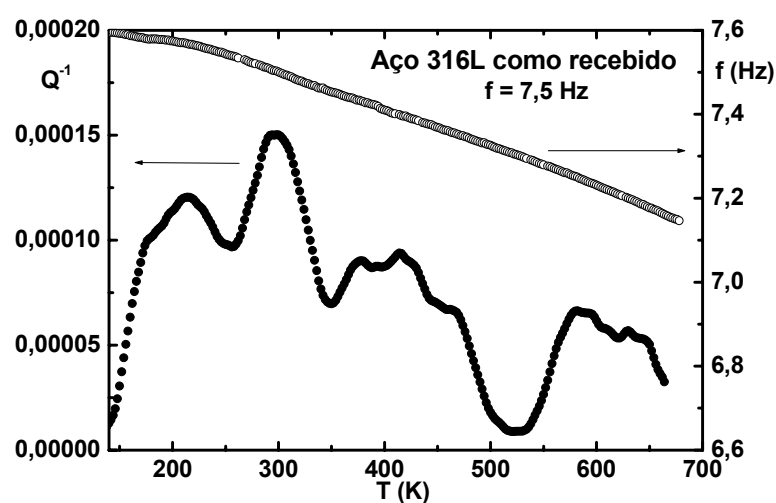


Figura 22 – Atrito interno e freqüência como função da temperatura, medido com freqüência de 7,5 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida.

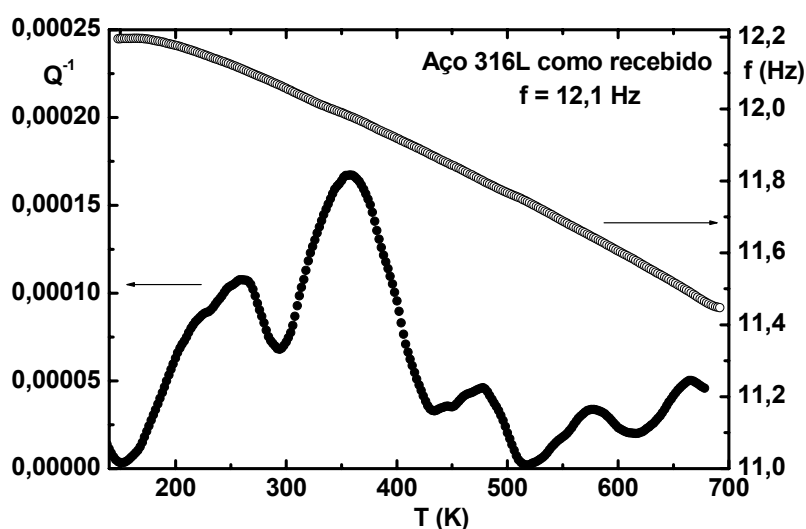


Figura 23 – Atrito interno e freqüência como função da temperatura, medido com freqüência de 12,1 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida.

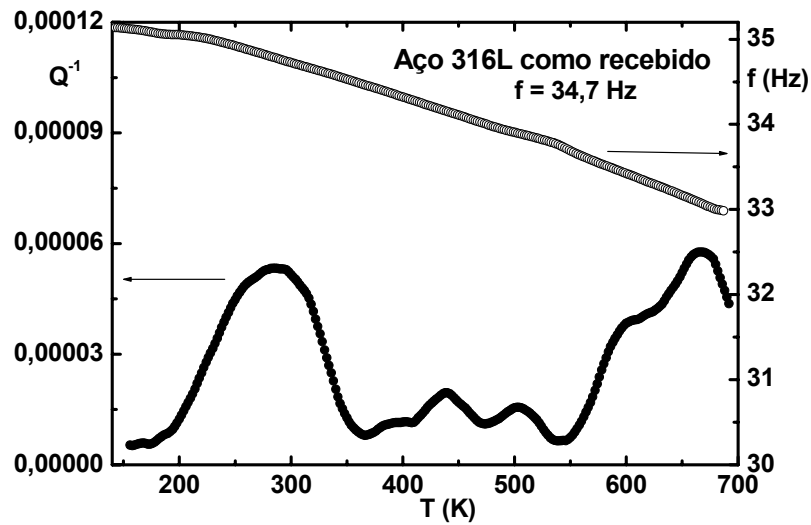


Figura 24 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 34,7 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida.

A Figura 25 mostra uma comparação dos espectros de atrito interno do aço inoxidável 316L medido na condição como recebido (segunda amostra). A ordem das frequências se inverte em relação à primeira amostra, mostrando que a perda de elementos intersticiais entre as medidas é ocasionada pelo aquecimento em vácuo durante as medidas. A frequência de oscilação das medidas não possui qualquer influencia na intensidade de relaxação dos picos.

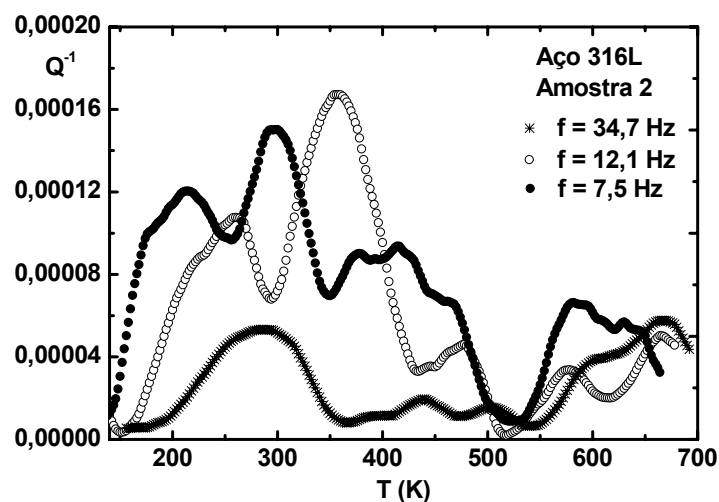


Figura 25 – Atrito interno como função da temperatura, medido em três frequências, para a segunda amostra de aço inoxidável 316L, medida da maneira como recebida.

O elemento base de um aço, isto é, aquele que se encontra em maior quantidade é o ferro (neste caso mais de 65% em peso). É de se esperar que alguns dos picos encontrados sejam devido à reorientação induzida por tensão de elementos intersticiais pesados, como carbono e nitrogênio, em torno dos átomos de ferro da matriz metálica.

O estudo de processos de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de elementos intersticiais em ferro alfa é bem conhecido, sendo iniciado na década de 30 do século passado e constituiu a base para a descrição de processos anelásticos em metais. Snoek [47] foi o primeiro a realizar tal estudo e observou que os átomos de carbono se difundiam numa matriz metálica por meio de saltos entre sítios octaédrais equivalentes, por meio de um processo de relaxação que ficou conhecido como reorientação induzida por tensão. Estes processos se manifestam na forma de picos no espectro anelástico (atrito interno) e foram denominados Picos de Snoek.

Existem diversos textos de revisão sobre os processos de relaxação de Snoek e os mais compreensivos estão nos livros de Nowick e Berry [27] e De Batist [37], ambos de 1972. A partir dos anos 80 do século passado, houve um considerável progresso na preparação de metais ultra-puros com estrutura CCC, onde foram efetuadas dopagens com diversos tipos de elementos intersticiais. Isto foi ainda acompanhado pelo desenvolvimento de sistemas automáticos de medidas que permitiram a obtenção de dados experimentais mais precisos. Mais recentemente, Puskar [32] e Blanter [48] realizaram compilações de dados dos parâmetros de relaxação para processos devido a intersticiais pesados em metais e ligas com estrutura CCC, porém, os resultados compilados por Weller [35] ainda são os mais utilizados e mostram, para uma frequência de 1 Hz, uma temperatura de 314 K para a ocorrência do processo de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de carbono em ferro, com energia de ativação de 0,87 eV e frequência de saltos de $5,3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Para o caso de reorientação induzida por tensão de nitrogênio, os parâmetros de relaxação são temperatura de 300 K para a ocorrência deste processo, com energia de ativação de 0,82 eV e frequência de saltos de $4,2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

De acordo com a Tabela 1, o segundo elemento em maior concentração no material é o cromo, com cerca de 16,5%. Segundo Weller [35], para uma frequência de 1 Hz, a ocorrência do processo de relaxação devido a reorientação induzida por tensão de nitrogênio em cromo se dá a uma temperatura de 429 K, com energia de ativação de 1,19 eV e frequência de saltos de $7,0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. No caso de carbono, os parâmetros são temperatura de 480 K, com energia de ativação de 1,22 eV [48].

Para outros elementos que compõem o material em menor quantidade, foram encontrados relatos na literatura para a ocorrência de processos de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de nitrogênio e carbono. No caso de níquel (12% em peso), segundo Weller [35] os parâmetros de relaxação para a reorientação induzida por tensão de nitrogênio são temperatura de 520 K para a ocorrência deste processo, com energia de ativação de 1,54 eV e frequência de saltos de $2,7 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Para o caso de molibdênio (2,6% em peso), segundo Weller [35], os parâmetros de relaxação para nitrogênio são temperatura de 498 K, energia de ativação de 1,3 eV e frequência de saltos de $0,9 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$; para carbono, temperatura de 603 K, o que estaria fora de nosso intervalo de temperatura. Os valores apresentados anteriormente referem-se a uma frequência de medida de 1,0 Hz.

Fazendo uma associação destas informações com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se dizer preliminarmente, que os picos P3 e P4 podem ser associados a processos de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de intersticiais pesados (nitrogênio e carbono) presentes em solução sólida no material, isso é, processos de relaxação do tipo Snoek.

Para forçar a saída de elementos intersticiais presentes no material, as amostras foram submetidas a um recozimento em vácuo. As Figuras 26 a 28 mostram os espectros de atrito interno e frequência do aço inoxidável 316L, medidos com frequências de 34,5; 11,8 e 7,4 Hz, respectivamente e nessa ordem, para a temperatura variando entre 200 e 700 K.

A Figura 29 mostra uma comparação dos espectros de atrito interno para uma amostra do aço inoxidável 316L medida após um tratamento térmico. Pode-se verificar a mesma fenomenologia observada anteriormente em relação à diminuição da intensidade dos picos.

Pode-se observar que há uma redução significativa nos picos medidos após o tratamento térmico, reforçando a hipótese de que estes picos observados são associados à processos de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de elementos intersticiais pesados em solução sólida presentes no material. Quando se realiza um tratamento térmico em vácuo, devido aos mecanismos de gaseificação/desgaseificação de metais, há uma perda de elementos intersticiais e nas condições de temperatura e pressão utilizadas, esta perda está associada à saída de nitrogênio do material [29].

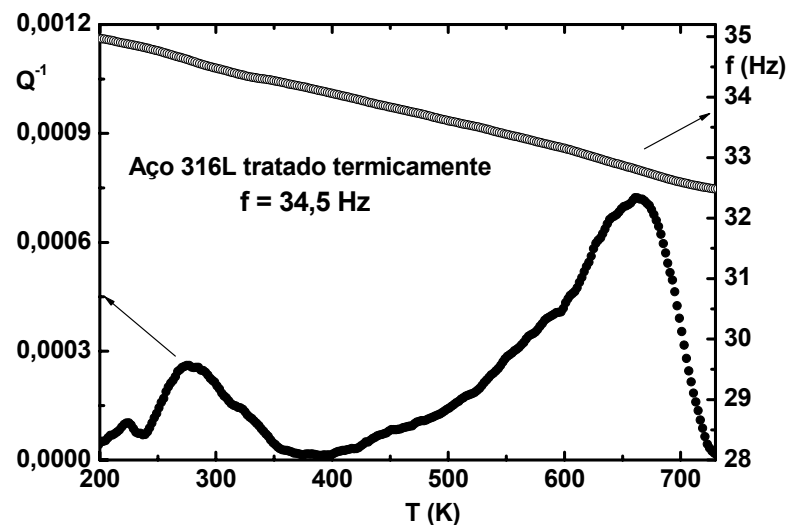


Figura 26 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 34,5 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após o tratamento térmico.

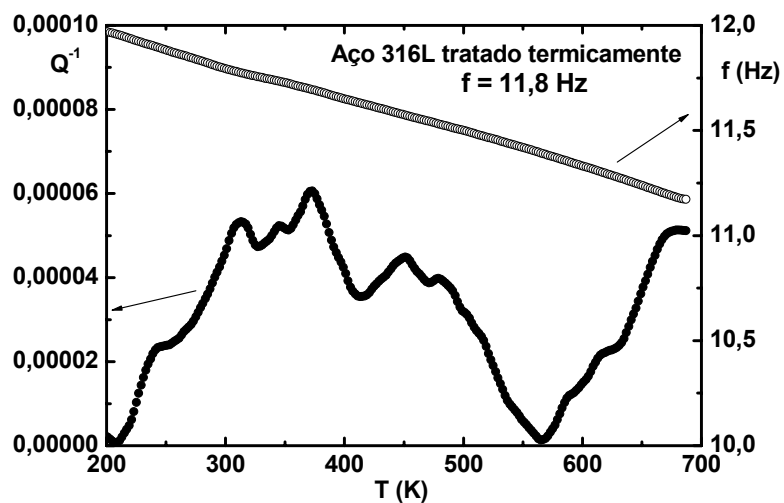


Figura 27 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 11,8 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após o tratamento térmico.

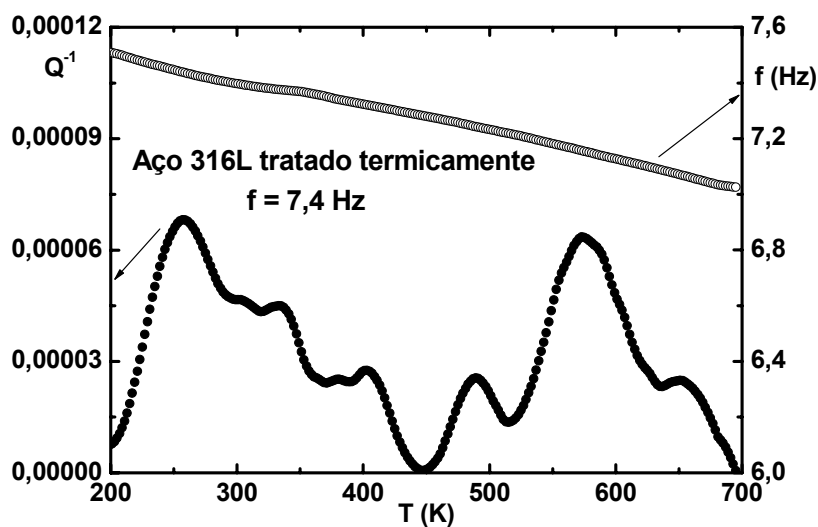


Figura 28 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 7,4 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após o tratamento térmico.

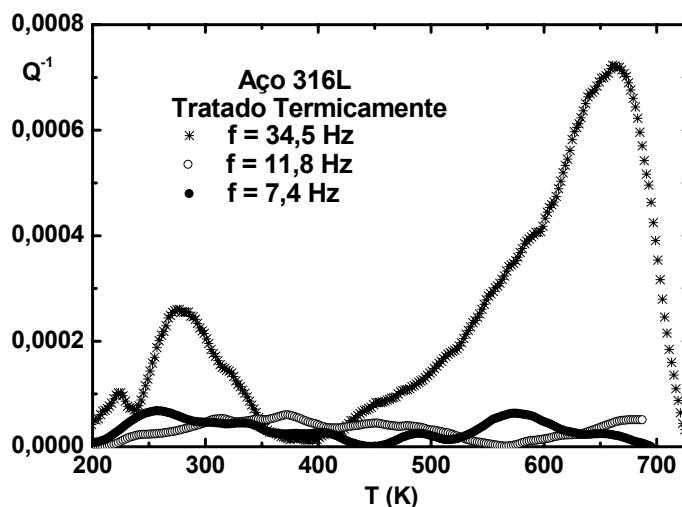


Figura 29 – Atrito interno como função da temperatura, medido em três frequências, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após um tratamento térmico.

Para uma nova verificação destas afirmações, uma amostra de aço 316L tratado termicamente foi submetida a uma dopagem com nitrogênio. As Figuras 30 a 32 mostram os espectros de atrito interno e frequência do aço inoxidável 316L após esta dopagem com nitrogênio, medidos com frequências de 7,4; 11,7 e 34,4 Hz, respectivamente e nesta ordem, para a temperatura variando entre 150 e 700 K.

Pode-se observar claramente uma recuperação dos picos P3 e P4, reforçando a hipótese de que tais picos são associados a nitrogênio. O maior pico medido na frequência de 7,4 Hz sofre um decréscimo de intensidade nas medidas realizadas posteriormente. A diminuição na intensidade das estruturas observadas na Figura 33 está de acordo com os resultados apresentados anteriormente, evidenciando a relação entre a perda de elementos intersticiais com o aquecimento em vácuo.

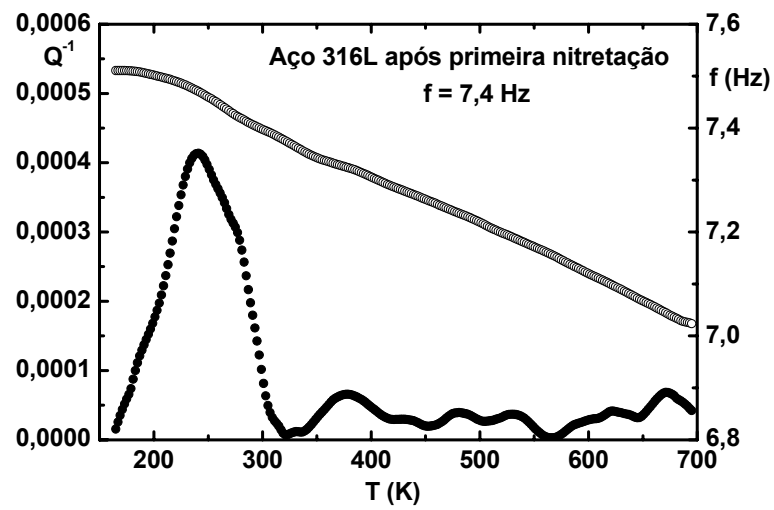


Figura 30 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 7,4 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após primeira nitretação.

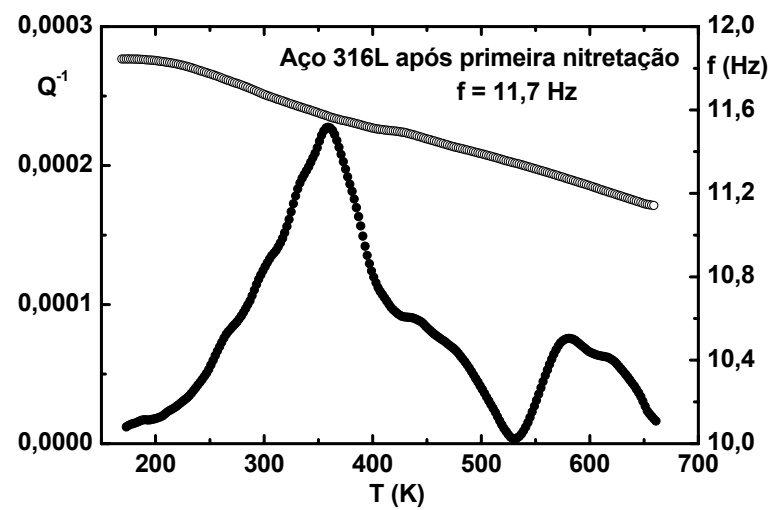


Figura 31 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 11,7 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após primeira nitretação.

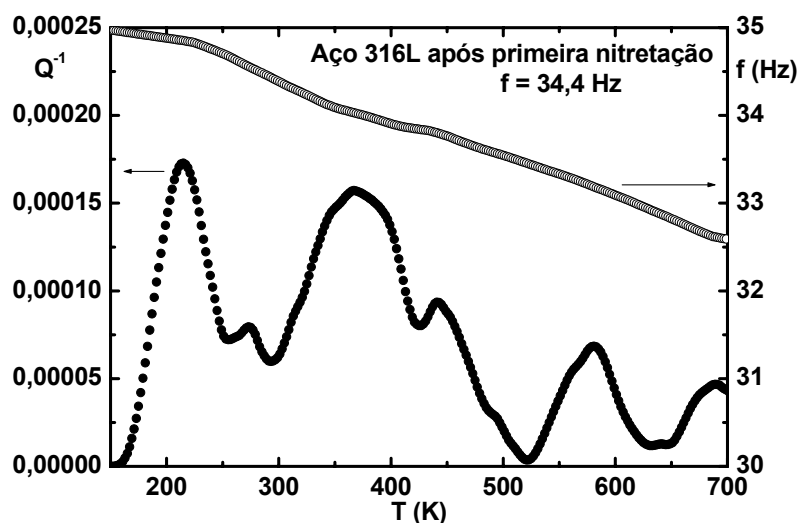


Figura 32 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 34,4 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após primeira nitretação.

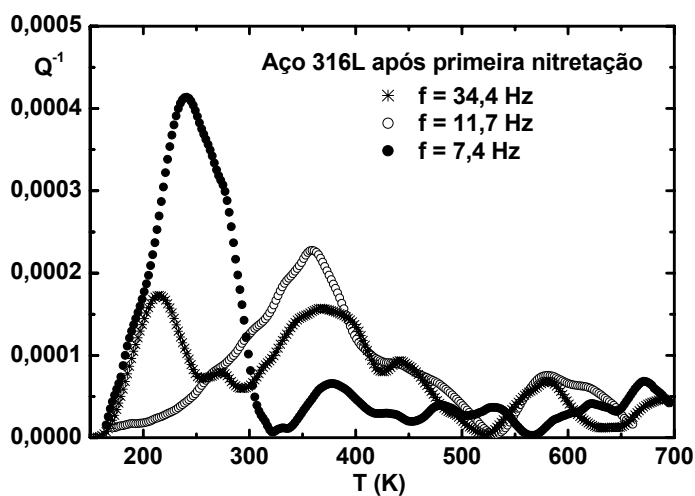


Figura 33 – Atrito interno como função da temperatura, medido em três frequências, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após primeira nitretação.

Para uma certificação dos processos associados a nitrogênio, uma amostra de aço 316L tratado termicamente foi submetida a uma nova dopagem com uma pressão de nitrogênio de 10^{-4} Torr. As Figuras 34 a 36 mostram os espectros de atrito interno e frequência do aço inoxidável 316L após esta dopagem com nitrogênio, medidos com frequências de 34,2; 11,6 e 7,4 Hz, respectivamente e nesta ordem, para a temperatura variando entre 150 e 700 K.

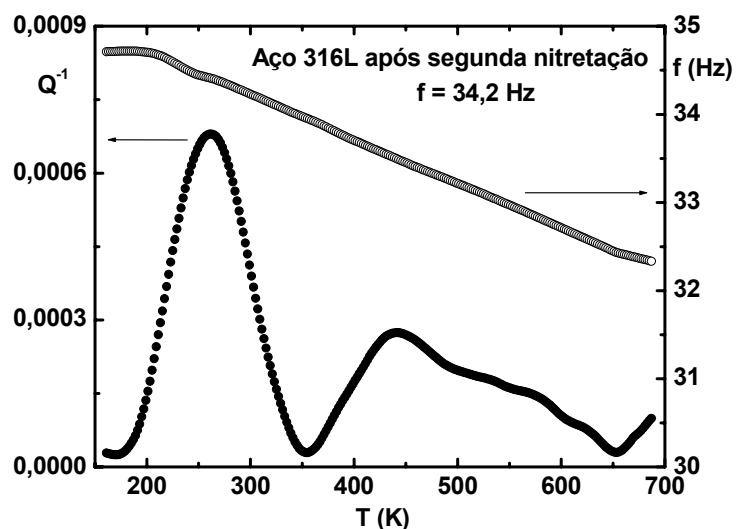


Figura 34 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 34,2 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após segunda dopagem com nitrogênio.

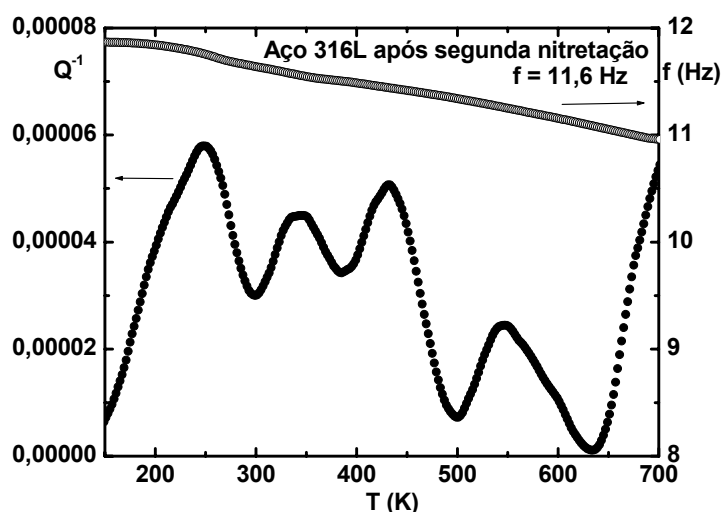


Figura 35 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 11,6 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após segunda dopagem com nitrogênio.

A Figura 37 mostra uma comparação dos espectros de atrito interno, medidos nas três frequências estudadas. Pode-se observar um decréscimo de intensidade nas medidas realizadas posteriormente. A diminuição na intensidade das estruturas observadas na Figura 37 está de acordo com os resultados apresentados anteriormente.

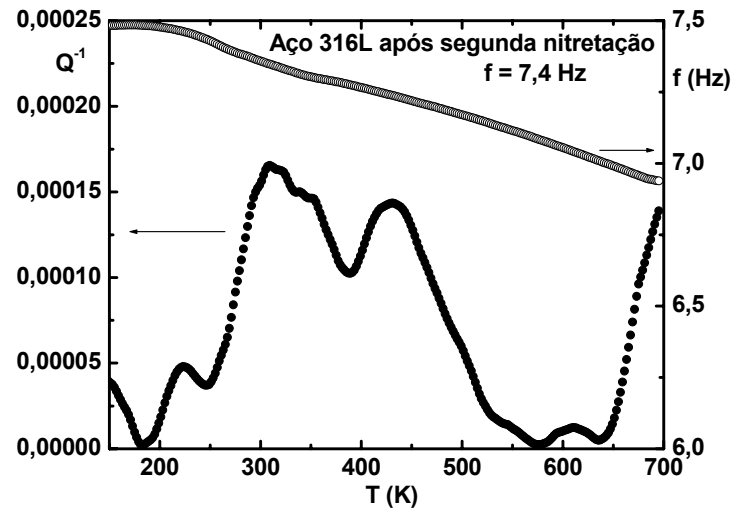


Figura 36 – Atrito interno e frequência como função da temperatura, medido com frequência de 7,4 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após segunda dopagem com nitrogênio.

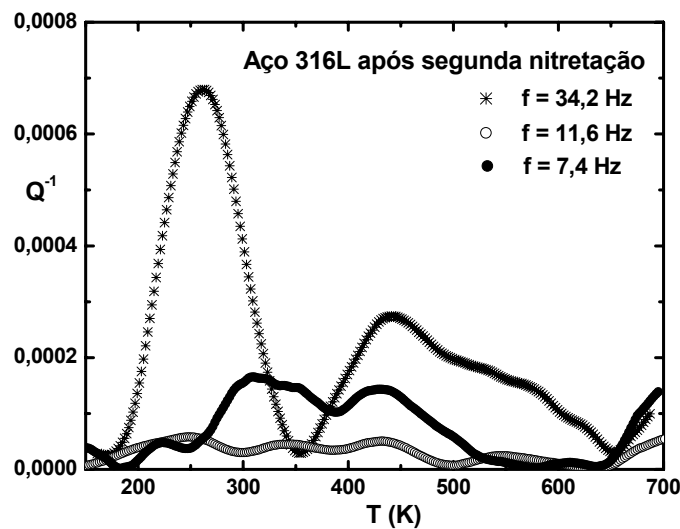


Figura 37 – Atrito interno como função da temperatura, medido em três frequências, para uma amostra de aço inoxidável 316L, medida após segunda dopagem com nitrogênio.

A Figura 38 mostra uma comparação dos espectros de atrito interno, medidos com frequência de aproximadamente 34 Hz, para as quatro condições estudadas. Pode-se observar um aumento da intensidade dos picos P1 e P4, após as dopagens com nitrogênio, realizadas no aço inoxidável 316L.

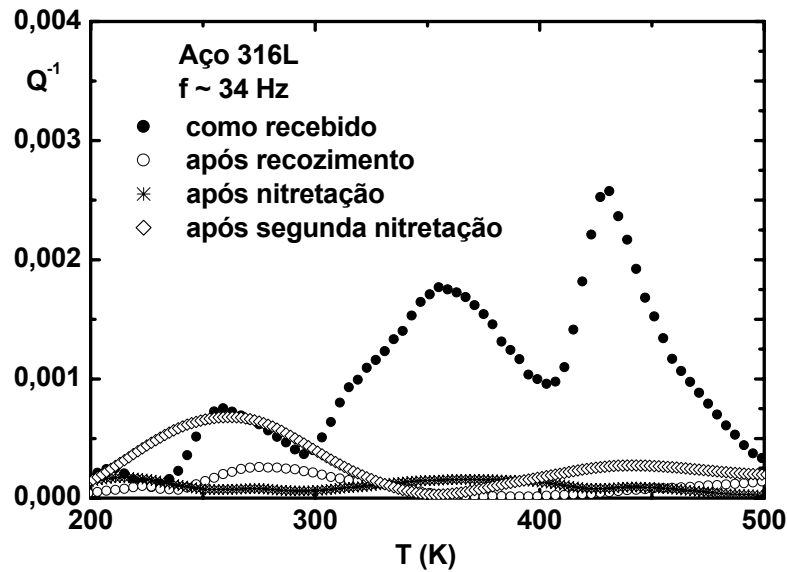


Figura 38 – Comparação dos espectros de atrito interno como função da temperatura, medidos com frequência de aproximadamente 34 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L, nas quatro condições estudadas.

Muitas vezes, as medidas de espectroscopia mecânica são compostas por mais de um processo de relaxação e nesse caso é esperado um comportamento mais complicado do espectro anelástico. As interações entre os defeitos podem sobrepor uma a outra, causando um alargamento dos picos. Assim, o resultado experimental representa uma somatória de processos de relaxação individuais. Dessa forma, o atrito interno é dado por:

$$Q^{-1} = \sum_{i=1}^n Q_i^{-1} \quad (53)$$

O espectro anelástico é uma superposição de vários picos, e usando a equação de Debye (44), podemos obter os parâmetros de relaxação para cada processo de relaxação [37].

Como já foi dito anteriormente, muitos trabalhos referentes aos picos de atrito interno observados em metais foram publicados. As publicações de Nowick e Berry [27], Puskar [32], Weller [35], De Batist [37] e Blanter [48] referem-se a processos

únicos de relaxação presentes nos metais constituintes do aço 316L. Esses resultados foram utilizados como referência no processamento das curvas teóricas para decompor os espectros do aço 316L que foram analisados. Para o tratamento das curvas foram selecionadas a energia de ativação e a temperatura do pico baseada nestas referências.

Os espectros apresentados na Figura 38 foram analisados e com o uso do Módulo Peakfitting do programa Microcal Origin®, foram decompostos em picos que representam seus processos de relaxação constituintes. Esta decomposição é mostrada nas Figuras 39 a 42. O resultado experimental é representado pela curva formada por pontos. Os processos de relaxação identificados são representados pelas linhas tracejadas e a soma desses processos (curva teórica) é representada pela linha cheia. Podemos verificar uma boa concordância entre os pontos experimentais e a curva teórica, com um fator de correlação acima de 0,98.

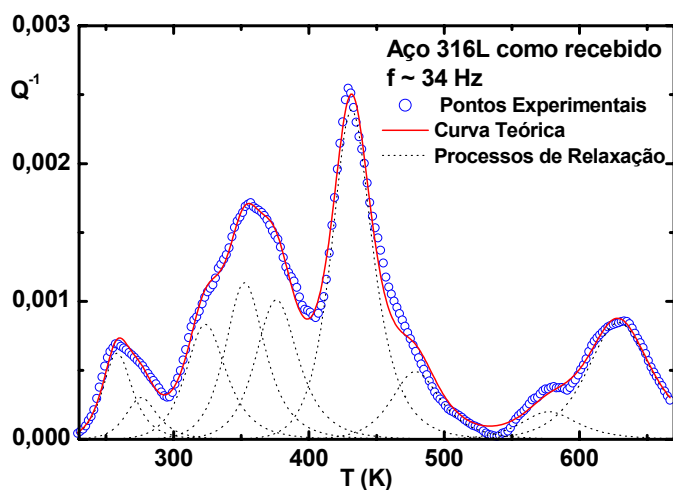


Figura 39 – Decomposição do espectro de atrito interno medido com frequência de aproximadamente 34 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L na condição como recebido.

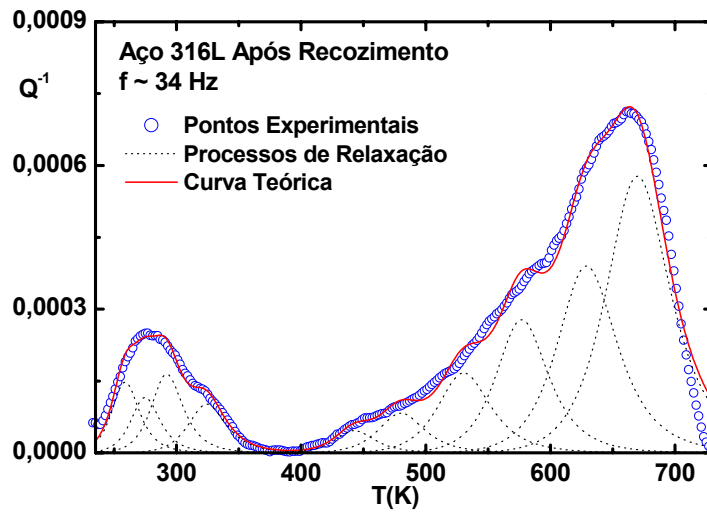


Figura 40 – Decomposição do espectro de atrito interno medido com frequência de aproximadamente 34 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L após recozimento.

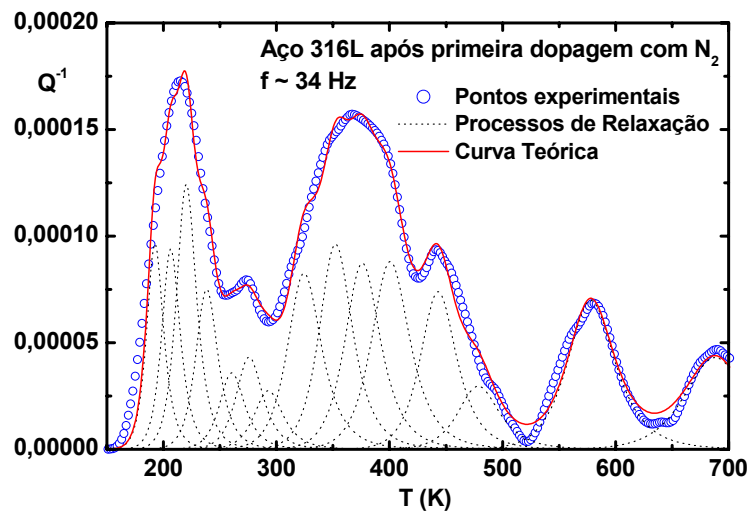


Figura 41 – Decomposição do espectro de atrito interno medido com frequência de aproximadamente 34 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L na condição após primeira nitretação.

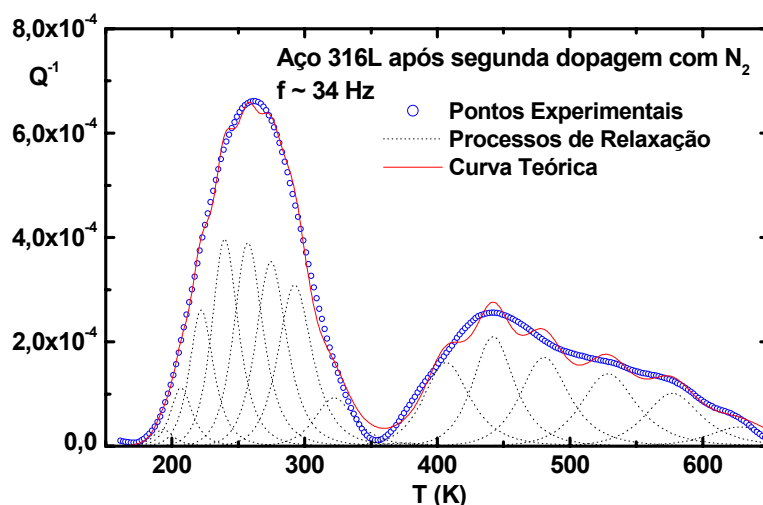


Figura 42 – Decomposição do espectro de atrito interno medido com frequência de aproximadamente 34 Hz, para uma amostra de aço inoxidável 316L na condição após segunda nitretação.

Na decomposição do espectro anelástico do aço 316L medido na condição como recebido, estão sendo propostos nove processos de relaxação (Figura 39). Seguindo a ordem crescente na escala da temperatura, os dois primeiros processos compõem o primeiro máximo do espectro e possuem uma temperatura de 259 K e 276 K respectivamente. A energia de ativação obtida foi de 0,59 eV para o primeiro processo e 0,63 eV para o segundo processo. Ambos os processos se repetem também na decomposição dos espectros do aço 316L após recozimento (Figura 40) e após a primeira e a segunda nitretação (Figura 41). Não existem informações na literatura sobre tais processos de relaxação, mas, nesta faixa de temperatura, ocorrem processos de relaxação devido a intersticiais leves.

O segundo máximo no espectro anelástico do aço 316L medido como foi recebido, foi decomposto em três processos de relaxação, que serão definidos como processos 3, 4 e 5, com temperaturas de 324 K, 353 K e 376 K, respectivamente. Estes processos foram observados anteriormente e reportados na literatura [27,32,35,37,48]. O processo 3 é devido à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio em torno de átomos de manganês (processo Mn-N) e possui uma energia de ativação de 0,68 eV. O pico 4 é devido à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio em torno de átomos de ferro (processo Fe-N) e

possui uma energia de ativação de 0,82 eV. O pico 5 é devido à reorientação induzida por tensão de átomos de carbono em torno de átomos de ferro (processo Fe-C) e possui uma energia de ativação de 0,87 eV. O processo Mn-N se repete no espectro medido nas outras duas condições, tratado termicamente (Figura 40) e após as nitretações (Figura 41 e 42). Os processos Fe-N e Fe-C ocorrem apenas na amostra como recebida e após nitretação, mostrando que o tratamento térmico retira estes intersticiais e após a nitretação, os elementos retornam ao material [29].

Os processos 6 e 7 possuem temperaturas de 432 K e 479 K, respectivamente, e compõem o terceiro máximo do espectro anelástico do aço 316L como recebido. Esses processos também já foram reportados na literatura para metais puros [27,32,35,37,48]. O processo 6 está sendo associado à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio em torno de átomos de cromo (processo Cr-N), com energia de ativação de 1,19 eV e o processo 7, devido à reorientação induzida por tensão de átomos de carbono em torno de átomos de cromo (processo Cr-C), com energia de ativação de 1,22 eV. Os processos 6 e 7 se repetem também nas medidas do aço 316L tratado termicamente (Figura 40) e após as duas nitretações (Figura 41 e 42).

O último máximo do espectro anelástico do aço 316L como recebido foi decomposto em dois processos. O pico 8 possui temperatura de 578 K e o pico 9 possui temperatura de 630 K. O processo 8 está sendo associado à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio em torno de átomos de níquel (processo Ni-N), com energia de ativação de 1,54 eV e o processo 9, à reorientação induzida por tensão de átomos de carbono em torno de átomos de molibdênio (processo Mo-C), com energia de ativação de 1,6 eV. O processo Ni-N se repete nas outras três condições em que o aço 316L foi medido (Figuras 40, 41 e 42), já o processo Mo-C se repete no aço tratado termicamente e após a segunda nitretação (Figuras 40 e 42). Isto pode ser explicado em função da menor afinidade destes elementos com carbono e nitrogênio, em relação aos outros elementos que compõem o material [29].

A decomposição do espectro anelástico do aço 316L medido após o recozimento (Figura 40) resultou na identificação de dez processos de relaxação. Sete destes processos de relaxação foram os mesmos identificados na amostra como recebida. Os outros três processos de relaxação não foram encontrados no espectro anelástico do aço 316L como recebido, indicando que o tratamento térmico deu origem a (ou revelou a presença de) novos processos de relaxação. Estes três processos possuem temperatura de 293 K, 531 K e 671 K, respectivamente. O primeiro deles também é identificado na decomposição do espectro anelástico do aço após as nitretações (Figuras 41 e 42) e pelo nosso conhecimento, não existe qualquer registro sobre tal processo de relaxação na literatura. A energia de ativação obtida foi de 0,65 eV. Este, juntamente com os outros processos de relaxação identificados na região de baixa temperatura, provavelmente deve estar associado com a reorientação induzida por tensão de elementos intersticiais leves em torno de átomos que compõem o material.

Para o pico localizado em 531 K, foi obtida uma energia de ativação de 1,3 eV e está de acordo com o reportado na literatura [48], sendo associado ao processo de relaxação devido a reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio em torno de átomos de molibdênio presente no material (processo Mo-N). No caso do pico com temperatura de 671 K, foi obtida uma energia de ativação de 1,69 eV, que se repete no espectro do aço 316L medido após a primeira nitretação (Figura 41). Pelo nosso conhecimento, este pico não foi reportado anteriormente na literatura e está sendo associado ao processo de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de carbono em torno de átomos de níquel presentes no material (processo Ni-C). Esta conclusão se deve ao fato da interação Mo-N possuir temperatura e energia de ativação menor do que a interação Ni-N [27,37].

A análise do espectro anelástico do aço 316L medido após as nitretações (Figuras 41 e 42), mostram a presença de seis máximos. Estes máximos foram decompostos em quinze processos menores de relaxação. Dez destes processos foram apresentados anteriormente, nas discussões sobre a decomposição do espectro anelástico do aço 316L como recebido e após recozimento (Figuras 39 e 40). O primeiro máximo do espectro da amostra nitrogenada foi decomposto em

picos com temperaturas de 193 K, 207 K, 220 K e 238 K, respectivamente. Estes processos estão localizados em temperaturas mais baixas que os processos observados anteriormente. A energia de ativação obtida para esses processos pode ser observada na Tabela 5. O pico com temperatura de 401 K, com energia de ativação de 0,92 eV não foi observado nos outros espectros decompostos do aço 316L.

Os valores dos parâmetros de relaxação dos processos obtidos na decomposição dos espectros anelásticos do aço 316L nas três condições em que foi medido (Figuras 39, 40, 41 e 42), são mostrados na Tabelas 5.

Os resultados obtidos estão em boa concordância com os dados publicados previamente na literatura, apresentando bastante coerência, pois as mesmas energias de ativação foram obtidas da decomposição dos espectros anelásticos nas quatro condições estudadas. Pode-se notar uma diferença na temperatura, mas isto se deve a diferença na frequência utilizada nas medidas. As temperaturas dos picos consultados são para a frequência de 1 Hz, e os resultados encontrados foram medidos em uma frequência maior. Estes processos são termicamente ativados, portanto os picos tendem a alcançar uma temperatura maior.

Na literatura pesquisada são encontrados estudos significativos sobre interações do tipo intersticial em metais como os que constituem o aço 316L, porém para temperaturas abaixo de 300 K são poucos os processos conhecidos. Ao analisar e decompor os espectros anelásticos do aço 316L nas quatro condições, foram identificados alguns processos à baixa temperatura, provavelmente devido à interação de intersticiais leves e os elementos que compõem o material, mas os mecanismos envolvidos nestes processos não são explicados com precisão. A busca pela melhor compreensão dos fenômenos envolvidos em baixa temperatura implica em uma continuidade deste trabalho.

Tabela 5 – Valores dos parâmetros de relaxação do aço inoxidável 316L nas três condições estudadas, para frequência aproximada de 34 Hz.

Condição	Como Recebida			Tratada Termicamente			Primeira dopagem			Segunda dopagem		
Processo	T (K)	E (eV)	$Q_m^{-1} \times 10^{-4}$	T (K)	E (eV)	$Q_m^{-1} \times 10^{-4}$	T (K)	E (eV)	$Q_m^{-1} \times 10^{-4}$	T (K)	E (eV)	$Q_m^{-1} \times 10^{-4}$
	-	-	-	-	-	-	193	0,48	0,9	193	0,48	0,3
	-	-	-	-	-	-	207	0,51	0,9	207	0,51	1,1
	-	-	-	-	-	-	220	0,53	1,2	222	0,53	2,6
	-	-	-	-	-	-	238	0,56	0,7	240	0,56	4,0
	259	0,59	6,2	259	0,59	1,5	260	0,59	0,3	258	0,59	3,9
	276	0,63	3,0	275	0,63	1,2	276	0,63	0,4	275	0,63	3,5
	-	-	-	293	0,65	1,6	293	0,65	0,2	293	0,65	3,1
Mn-N	324	0,68	8,3	325	0,68	1,0	325	0,68	0,8	323	0,68	0,9
Fe-N	353	0,82	11,0	-	-	-	353	0,82	0,9	-	-	-
Fe-C	376	0,87	10,0	-	-	-	376	0,87	0,9	376	0,87	0,06
	-	-	-	-	-	-	401	0,92	0,8	407	0,92	1,6
Cr-N	432	1,19	24,0	433	1,19	0,5	443	1,19	0,7	443	1,19	2,1
Cr-C	479	1,22	4,9	481	1,22	0,8	479	1,22	0,3	481	1,22	1,7
Mo-N	-	-	-	531	1,3	1,7	-	-	-	529	1,3	1,4
Ni-N	578	1,54	2,0	578	1,54	2,8	579	1,54	0,7	578	1,54	1,0
Mo-C	630	1,6	8,5	630	1,6	3,9	-	-	-	629	1,6	0,4
Ni-C	-	-	-	671	1,69	5,8	689	1,69	0,4	-	-	-

VI - Conclusões

Os difratogramas de raios X obtidos para o aço inoxidável 316L indicam que não houve qualquer alteração estrutural significativa nas amostras utilizadas, em todas as diferentes condições de tratamento, como recebida, após tratamento térmico e após as duas dopagens com nitrogênio.

As micrografias do aço inoxidável 316L apresentam contornos de grãos bem definidos e de tamanhos variados. A morfologia apresentada nas imagens é típica de um aço austenítico, com uma microestrutura cúbica de face centrada.

Os espectros anelásticos do aço 316L, obtidos pela técnica do pêndulo de torção, revelaram alguns máximos na intensidade de relaxação (picos). Os picos de atrito interno foram analisados e foi verificado que estes são termicamente ativados. Estes fenômenos ocorrem devido à reorientação induzida por tensão de elementos intersticiais em torno de átomos da matriz do material.

Com o uso do Módulo Peakfitting do programa Mícrocal Origin®, pode ser realizada a decomposição de picos de atrito interno. Os espectros anelásticos do aço inoxidável 316L medidos nas condições como recebido, tratado termicamente e após duas nitrogenações, com frequência aproximada de 34 Hz, foram decompostos. A partir da decomposição destes resultados, foram identificados dezessete processos de relaxação. Sete desses processos são de baixa temperatura, foram estimadas a temperatura e a energia de ativação desses processos, que são provenientes de mecanismos desconhecidos. Os processos de maior temperatura, superiores a 300 K, foram analisados e decompostos e os resultados estão de acordo com a literatura. Esses processos de relaxação identificados são devido à reorientação induzida por tensão, de elementos intersticiais presentes na amostra em torno dos elementos de liga. Foram identificados os processos de relaxação Mn-N, Fe-N, Fe-C, Cr-N, Cr-C, Mo-N, Mo-C, Ni-N e Ni-C. A novidade fica por conta dos processos Mo-C e Ni-C, não observados anteriormente.

Os parâmetros de relaxação obtidos para cada processo resultante da decomposição dos espectros anelásticos do aço 316L apresentam valores bastante satisfatórios, sendo obtidos os mesmos valores de energia de ativação encontrados na literatura e a temperatura dos processos possui um valor bem próximo dos valores teóricos. Essa diferença existe porque estes processos são termicamente ativados, portanto os picos tendem a alcançar uma temperatura maior em medidas de frequências mais altas.

VII – Sugestões para trabalhos futuros

Os espectros anelásticos do aço inoxidável 316L quando decompostos, revelaram muitos processos de relaxação, os picos considerados de baixa temperatura, são de difícil identificação.

Diversos trabalhos encontrados na literatura propõem o estudo de interações de hidrogênio em aços austeníticos. Os picos de atrito interno, provenientes da interação do hidrogênio nesses materiais são de baixa temperatura.

Uma proposta para um trabalho futuro é de realizar um estudo focado nos picos de atrito interno, obtidos em amostras de aço inoxidável 316L medidos em temperaturas a partir de 100 K. Outra proposta para o projeto é de realizar dopagens com diferentes pressões de hidrogênio. O objetivo das dopagens no aço 316L é de verificar a influência do hidrogênio, por meio da técnica de espectroscopia mecânica.

VIII - Referências

1. PARK, J.B.; LAKES, R. S., **Biomaterials An Introduction**. Plenum Press, New York and London, 1992.
2. POHLER, O., **METALS Handbook**. v. 11 – Failure Analysis and Prevention, 9. ed., Metals Park: ASM, Ohio, 1980.
3. BURNY, F., **Biomaterials education: A challenge for medicine and industry in the late 1990s**, Materials Science and Engineering A, v. 199, n. 1, pg. 53-59, 1995.
4. WALL, E.J., **Complications of Titanium and Stainless Steel Elastic Nail Fixation of Pediatric Femoral Fractures**, The Journal of Bone and Joint Surgery, v. 90, n. 6, pg. 1305-1313, 2008.
5. BURNY, F., **Biomaterials education: A challenge for medicine and industry in the late 1990s**, Materials Science and Engineering A, v. 199, n. 1, pg. 53-59, 1995.
6. PARK, J.B.; BRONZINO, J.D., **Biomaterials Principles and Applications**. CRC Press, Boca Raton, 2003.
7. KRAUSS, G., **Steels: Heat treatment and processing principles**. Metals Park: ASM, Ohio, 1995.
8. D. PEACOCK, **All at sea with titanium: its role in offshore applications**, Materials World, v. 12, pg. 696-698, 1996.
9. ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS), F138-00. **Standard Specification for Wrought 18 Chromium-14 Nickel-2.5 Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants**. West Conshohocken, PA, 2000.
10. GENTIL, V., **Corrosão**. LTC Editora, Rio de Janeiro, 1996.
11. MADAV, V., **Mechanical / Electrochemical Characterization of Surfaces of Electropolished 316L Stainless Steel for Orthopedic Implant Applications: Part 2**, The Journal of corrosion science and engineering, v. 10, n. 30, 2007.
12. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR ISO 5832-1. **Implantes para cirurgia - Materiais metálicos - Parte 1: Aço inoxidável conformado**. Rio de Janeiro, 1999.

13. BRANDT, D.A.; WARNER, J.C., **Metallurgy Fundamentals**, Goodheart-Willcox, E.U.A., 2005.
14. SIVAKUMAR, M. , MUDALI, U.K. ; RAJESWARI, S., **Investigation of failures in stainless steel orthopaedic implant devices: pit-induced fatigue cracks**, Journal of Materials Science Letters, v. 14, n.2, pg. 148-151, 1995.
15. WATAHA, J.C., **Biocompatibility of dental casting alloys: a review**, The Journal of Prosthetic Dentistry, v. 83, n. 2, 2000.
16. STEINEMANN, S.G., in: **Evaluation of Biomaterials**, Wiley, New York, 1980.
17. DENNY, A.J., **Principles and prevention of corrosion**, 2. ed., Prentice Hall, New Jersey, 1996.
18. RECLARU, L., **Corrosion behavior of a welded stainless-steel orthopedic implant**, Biomaterials, v. 22, pg. 269-279, 2001.
19. LEI, M.K.; ZHU, X.M., **In vitro corrosion resistance of plasma source ion nitrided austenitic stainless steel**, Biomaterials, v. 22, pg. 641-647, 2001.
20. PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M., **Handbook of Stainless Steels**. 1. ed., McGraw-Hill, New York, 1977.
21. WANG, K., **The use of titanium for medical applications in the USA**, Materials Science and Engineering, A213, pg. 134 - 137, 1996.
22. COSTA, M., **Molecular mechanism of nickel carcinogenesis: Modeling Ni (II) binding site in Histone H4**, Environmental Health Perspectives, v. 110, n. 5, 2002.
23. XIA, Y. et al, **Tribological properties of plasma nitrided stainless steel against SAE52100 steel under ionic liquid lubrication condition**, Tribology International, v. 39, n. 7, pg. 635-640, 2006.
24. NAKANISHI, T. et al, **Effect of partial solution nitriding on mechanical properties and corrosion resistance in a type 316L austenitic stainless steel plate**, Materials Science and Engineering A, v. 460-461, pg. 186-194, 2007.
25. SUCATO, D.J., **What's New in Pediatric Orthopaedics**, The Journal of Bone and Joint Surgery, v. 90, n. 6, pg. 1401-1411, 2008.
26. DA COSTA E SILVA, A.L.; MEI, P.R., **Aços e Ligas Especiais**. Edgard Blucher, São Paulo, 2006.
27. NOWICK, A.S.; BERRY, B.S., **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**. Academic Press, New York and London, 1972.

28. NOWICK, A.S., **Defects in Ceramic Oxides**, MRS Bulletin, v. 16, n. 11, pg. 38, 1991.
29. FAST, J.D., **Gases in Metals**. Philips Tec. Library, New York, 1976.
30. BENOIT, W.; DE BATIST, R., **Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001 with Applications to Materials Science**, Materials Science Forum, pg. 366-368, 2001.
31. GRANDINI, C.R., **A low cost automatic system for anelastic relaxations measurements**, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 21, n. 1-2, 2002.
32. PUSKAR, A., **Internal Friction of Materials**. Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2001.
33. ALMEIDA, L.H.; GRANDINI, C.R.; MACHADO, J.P.B.; RODRIGUES JÚNIOR, D., **Stress induced ordering due interstitials in Nb-4.7 at % Ta**, Materials Science and Engineering A, v. 412, n. 1-2, pg. 230-234, 2005.
34. VERNER, V.D., **Use of the internal friction method to study aging of interstitial solid solutions with FCC lattices**, Metal Science and Heat Treatment, v. 11, n. 6, 1969.
35. WELLER M., **The Snoek relaxation in bcc metals : From steel wire to meteorites**, Materials Science and Engineering A, v. 442, n. 1-2, 2006.
36. KRISHTAL, M.A., **The study of metals and alloys by the method of internal friction**, Metal Science and Heat Treatment, v. 11, n. 10, 1969.
37. DE BATIST, R., **Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids**. North-Holland American Elsevier, Amsterdam, 1972.
38. GAVRILJUK, V.G. et al, **Internal friction in hydrogen-charged CrNi and CrNiMn austenitic stainless steels**, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27, n. 7, 1996.
39. NIEMEYER, T.C., **Efeito do oxigênio intersticial no espectro anelástico de uma liga Nb – 0,3%pTi contendo 0,08%p**, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 22, n. 1, pg. 31-34, 2003.
40. PASCHETO, W.; JOHARI, G.P., **Annealing and Aging of Interstitial C in α -Fe, As Measured by Internal Friction**, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, n. 9, 1996.
41. HEUER, A.H. et al, **Interstitial defects in 316L austenitic stainless steel containing “colossal” carbon concentrations: An internal friction study**, Scripta Materialia, v. 56, n. 12, pg. 1067-1070, 2007.

42. BRESCIANI F., E., **Seleção de materiais**. 2. ed., Campinas, Campinas, 1988.
43. CAHN, R.W.; HAASEN, P.; KRAMER, E.J., **Materials Science and Technology: a Comprehensive Treatment**, Wiley-VCH, v. 2A – Characterization of materials, Part 1, New York, 1997.
44. PADILHA, A.F., **Materiais de engenharia**. Hemus, São Paulo, 2008.
45. WASNIK, D. N. et al, **Cold Rolled Texture and Microstructure in Types 304 and 316L Austenitic Stainless Steels**, The Iron and Steel Institute of Japan International, v. 43 , n. 10, pg.1581-1589, 2003.
46. ZHANG, K. et al, **Improved pitting corrosion resistance of AISI 316L stainless steel treated by high current pulsed electron beam**, Surface and Coatings Technology, v. 201, n. 3-4, pg. 1393-1400, 2006.
47. SNOEK, J.L., **Effect of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and plastic properties of iron**, Physica, v. 8, n. 7, pg. 711–733, 1941.
48. BLANTER, M.S.; GOLOVIN, I.S.; NEUHÄUSER, H.; SINNING, H.R., **Internal Friction In Metallic Materials – A Handbook**. Springer, Berlim, 2007.