

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE METAIS POR INTERMÉDIO DE ESPECTROSCOPIA MECÂNICA (ATRITO INTERNO)

C. R. Grandini, A. R. G. Oliveira e R. M. F. Scalvi

Departamento de Física
Faculdade de Ciências
Universidade Estadual Paulista
Caixa Postal, 473
17.033-360 - BAURU - SP - BRASIL

O. Florêncio, H. Tejima e J. A. R. Jordão

Departamento de Física
Universidade Federal de São Carlos
Caixa Postal, 676
13.565-905 - SÃO CARLOS - SP

RESUMO:

A caracterização de metais ou ligas metálicas por intermédio de técnicas de espectroscopia mecânica (atrito interno), vem sendo muito utilizada desde a década de 40, contribuindo de maneira bastante significativa para a compreensão dos mecanismos de interação entre defeitos e a matriz metálica, além de fornecer informações a respeito de transições de fase e outras propriedades mecânicas. Dentre as técnicas existentes, uma se destaca por não necessitar de grandes investimentos para sua implantação. Esta técnica é conhecida como Técnica do Pêndulo de Torção. Nosso objetivo com este trabalho é mostrar a versatilidade da técnica no estudo de defeitos pontuais em metais e ligas metálicas. As medidas de atrito interno foram efetuadas utilizando-se um Pêndulo de Torção com frequência de oscilação em torno de 1.0 Hz. Serão apresentados espectros de atrito interno como função da temperatura para amostras nióbio, tântalo, ferro eletrolítico e ligas de Nb-Ti e Nb-Zr, puras e contendo intersticiais pesados. Os resultados mostram espectros limpos nos casos onde não há a presença de intersticiais pesados e espectros contendo estruturas de relaxação nos casos onde estão presentes intersticiais pesados. Estas estruturas são decompostas em seus picos de Debye constituintes, devido à interação do elemento intersticial com a matriz metálica.

1. INTRODUÇÃO:

Metais de transição e suas ligas contendo defeitos pontuais exibem comportamento anelástico, do qual o atrito interno, Q^{-1} , é uma manifestação, através de um processo de relaxação conhecido como reorientação induzida por tensão. Este processo envolve a mudança com o tempo de uma configuração de equilíbrio dos defeitos na ausência de tensão externa para uma nova e única configuração, agora sob a influência de uma tensão externa aplicada. Quando a tensão é removida, esta mudança é revertida e a configuração inicial de equilíbrio é restabelecida. No caso da aplicação de uma tensão externa oscilante, existe uma diferença de fase entre a tensão aplicada e a deformação sofrida pelo material, a qual resulta numa perda de energia por ciclo de oscilação, conhecida por

atrito interno [1-5]. O atrito interno apresenta um máximo quando a frequência de oscilação da tensão externa aplicada é unicamente relacionada com o tempo de relaxação do processo.

As medidas de atrito interno vem sendo muito usadas nos últimos cinquenta anos para o estudo de relaxações mecânicas em metais de transição e suas ligas [6-11]. Este estudo começa com o trabalho de Snoek [12] em 1939, onde ele postulou que átomos de carbono presentes intersticialmente em ferro-alfa, interagem com os átomos da matriz metálica por um processo de relaxação que ficou conhecido como reorientação induzida por tensão. A teoria do dipolo elástico, desenvolvida por Nowick [13] prevê uma relação linear entre a intensidade da relaxação $\Delta = Q^{-1}_p$ e a concentração de átomos intersticiais, para baixa concentração de solutos. Esta relação possibilita a identificação dos teores de solutos intersticiais em solução sólida.

Os mecanismos da relaxação devido à reorientação induzida por tensão são facilmente visualizados em metais de transição possuindo estrutura cúbica de corpo centrado, com a presença de solutos intersticiais (considerados defeitos pontuais), sob a ação de uma tensão externa uniaxial. Neste trabalho, pretendemos mostrar a caracterização de alguns destes metais e suas ligas, com e sem a presença de solutos intersticiais, através de espectroscopia mecânica (atrito interno). Esta caracterização é feita através da análise de picos que aparecem no espectro de atrito interno como função da temperatura, devido à reorientação induzida por tensão de defeitos pontuais presentes na amostra.

2. PARTE EXPERIMENTAL:

As amostras de nióbio monocristalino foram produzidas através do processo de fusão por zona flutuante, na Rice University (Houston, TX, USA). Uma destas amostras não contém oxigênio (amostra Nb #1) e a outra contém oxigênio dissolvido na matriz metálica, residual da fusão (amostra Nb #2). Para chegar às dimensões finais, as varetas foram cortadas e submetidas a um ataque químico, numa solução de ácidos

fluorídrico, nítrico e água, numa proporção de 2:2:1, ficando com 1.3 mm de diâmetro e 45 mm de comprimento útil [14].

As amostras de tântalo monocristalino também foram produzidas através do processo de fusão por zona flutuante, na Rice University (Houston, TX, USA). Uma destas amostras contém oxigênio dissolvido na matriz metálica, residual da fusão (amostra Ta #1). Para chegar às dimensões finais, as varetas foram cortadas e submetidas a um ataque químico, numa solução de ácidos fluorídrico, nítrico e água, numa proporção de 2:2:1, ficando com 1.3 mm de diâmetro e 45 mm de comprimento útil [14].

As amostras de ferro eletrolítico foram recozidas em um forno de ultra-alto-vácuo a 1070 K por duas horas sob pressões menores que 10^{-7} Torr e os tratamentos de nitrogação foram realizados no mesmo forno, controlando-se a pressão parcial do gás e a temperatura (amostra Fe #1). O comprimento útil das amostras foi de 45 mm [15].

As amostras policristalinas de nióbio foram produzidas por intermédio de fusão por feixe de elétrons, no Centro de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (SP). Estas amostras, após saírem da fusão foram usinadas até ficarem com cerca de 100 mm de comprimento por 1.5 mm de diâmetro. As amostras também foram recozidas em um forno de alto-vácuo a 1173 K por dez horas sob pressões menores que 10^{-5} Torr. Uma dessas amostras contém oxigênio e nitrogênio, residuais da fusão (amostra Nb #3). Para que atingisse o diâmetro final de 1.2 mm, as amostras foram submetidas ao mesmo ataque químico a que foram submetidas as amostras monocristalinas. O comprimento útil das amostras foi de 45 mm [14].

As amostras monocristalinas da liga Nb-Zr foram obtidas através de fusão por feixe de elétrons e zona flutuante, crescidas em Oxford (UK) [16], partindo-se de barras de Nb com 99.9 % de pureza e 4.0 mm de diâmetro e arames de Zr com 99.8 % de pureza e vários diâmetros, dependendo da composição desejada. Após a uniformização do diâmetro com 1.5 mm por ataque químico semelhante ao das amostras monocristalinas anteriormente descrito, as amostras foram recozidas num forno de ultra-alto-vácuo por pelo menos 48 horas em temperaturas próximas ao ponto de fusão da liga, em pressões menores que 10^{-7} Torr. Uma destas amostras, contendo 1.0 % em peso de Zr (amostra Nb-Zr #1), foi oxidada internamente a temperatura de 1273 K, numa pressão parcial de oxigênio de 5.0×10^{-7} Torr, por 44 horas [17]. O comprimento útil das amostras foi de 35 mm.

As amostras policristalinas da liga Nb-Ti foram fundidas no Centro de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (SP), pelo processo aluminotérmico a partir de Nb e Ti com 99 % de pureza [16]. A fusão e o refino da liga foram realizados por intermédio de feixe de elétrons. Após serem usinadas para obter as dimensões finais, as amostras foram submetidas a um recozimento num forno de ultra-alto-vácuo a temperatura de 1073 K por quatro horas em pressões menores que 4.0×10^{-7} Torr e a um ataque químico semelhante ao que foram submetidas as amostras monocristalinas, para ficar com

1.5 mm de diâmetro. Uma destas amostras, contendo 48 % em peso de Ti, foi submetida a um tratamento de nitrogação a uma temperatura de 1473 K, numa pressão parcial de nitrogênio da ordem de 5.0×10^{-7} Torr, por duas horas (amostra Nb-Ti #1). Esta amostra contém oxigênio e nitrogênio em solução sólida, incluindo resíduos da fusão e o tratamento de nitrogação. O comprimento útil das amostras foi de 35 mm.

As medidas de atrito interno foram efetuadas utilizando-se um Pêndulo de Torção invertido. Fundamentalmente, um Pêndulo de Torção é constituído por um fio esticado com um peso colocado na extremidade, possuindo vibrações torsionais. O princípio de medida do atrito interno é muito simples, a amostra é posta a vibrar em seu modo fundamental, através de vibrações livres ou forçadas, que causa a dissipação de energia sob a forma de calor, devido a existência de atrito interno. No caso do Pêndulo de Torção, esta dissipação de energia por ciclo é medida através do decremento logarítmico que é, a menos de uma constante, o próprio atrito interno da amostra. Em nossas medidas, operamos com frequência entre 0.1 e 10 Hz, num intervalo de temperatura compreendido entre 300 e 700 K. As medidas foram efetuadas durante o aquecimento do sistema, com taxa de aquecimento de aproximadamente 1.0 K/min. A deformação máxima sofrida pela amostra foi em torno de 5.0×10^{-5} [14].

Os espectros de atrito interno foram decompostos em picos elementares de Debye, pelo método das subtrações sucessivas e as intensidades de relaxação foram associadas aos teores de intersticiais em solução sólida.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO:

A Figura 1 mostra o espectro de atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra Nb #1, medida com frequência de 3.4 Hz. Esta amostra não contém intersticiais em solução sólida na matriz metálica e o espectro se apresenta limpo, com a ausência de quaisquer estruturas de relaxação, característico de uma amostra sem a presença de intersticiais.

A Figura 2 mostra o espectro de atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra Nb #2, medida com frequência de 1.9 Hz. Esta amostra contém oxigênio residual da fusão em solução sólida. Podemos observar claramente a presença de uma estrutura de relaxação (pico) que satisfaz completamente as condições de um pico de Debye. Esta estrutura de relaxação é atribuída à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio, localizados intersticialmente em posições octaédricas da rede em torno de átomos de nióbio da matriz metálica (processo Nb-O). A intensidade de relaxação é proporcional à concentração de oxigênio, estimada neste caso em 0.044 % at. Os parâmetros de relaxação são apresentados na Tabela 1.

A Figura 3 mostra o espectro de atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra Ta #1, medida com frequência de 2.7 Hz. Esta amostra contém oxigênio residual da fusão em solução sólida. Podemos observar claramente a

presença de uma estrutura de relaxação (pico) que satisfaz completamente as condições de um pico de Debye. Esta estrutura de relaxação é atribuída à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio, localizados intersticialmente em posições octaédricas da rede em torno de átomos de tântalo da matriz metálica (processo Ta-O). A intensidade de relaxação é proporcional à concentração de oxigênio, estimada neste caso em 0.026 % at. Os parâmetros de relaxação são apresentados na Tabela 1.

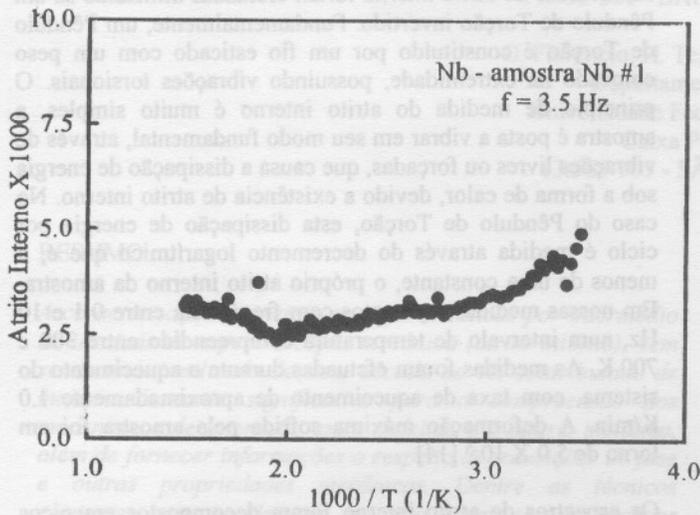


Fig. 1. Atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra Nb #1.

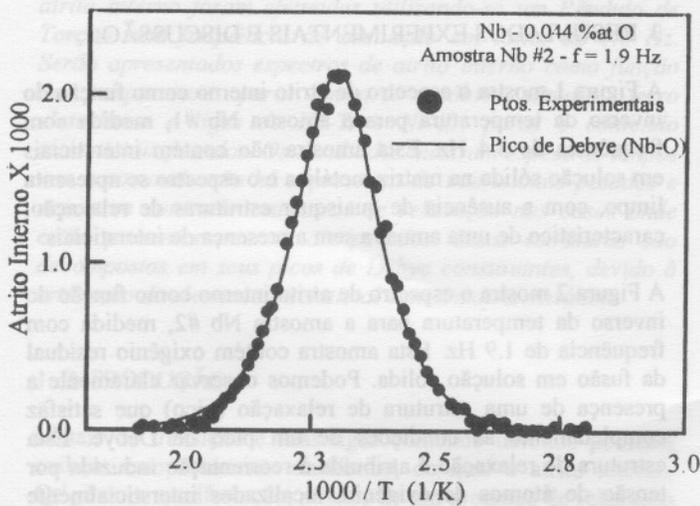


Fig. 2. Atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra Nb #2.

A Figura 4 mostra o espectro de atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra Fe #1, medida com frequência de 5.0 Hz. Esta amostra contém nitrogênio em solução sólida. Podemos observar claramente a presença de uma estrutura de relaxação (pico) que satisfaz completamente as condições de um pico de Debye. Esta estrutura de relaxação

é atribuída à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio, localizados intersticialmente em posições octaédricas da rede em torno de átomos de ferro da matriz metálica (processo Fe-N). A intensidade de relaxação é proporcional à concentração de nitrogênio, estimada neste caso em 0.016 % at. Os parâmetros de relaxação são apresentados na Tabela 1.

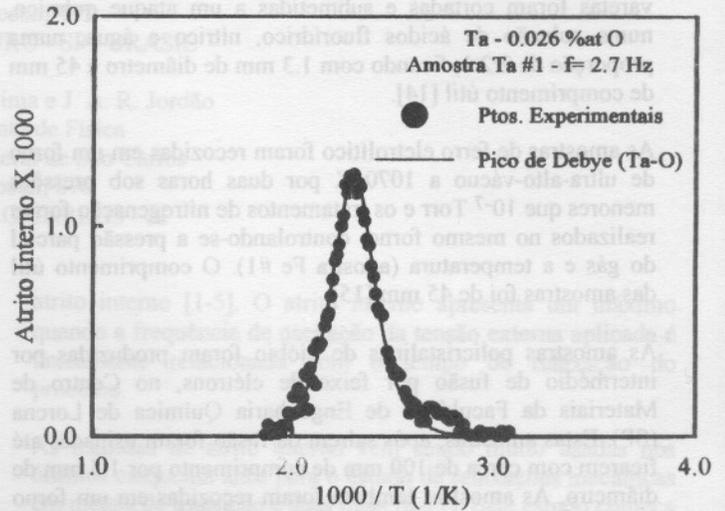


Fig. 3. Atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra Ta #1.

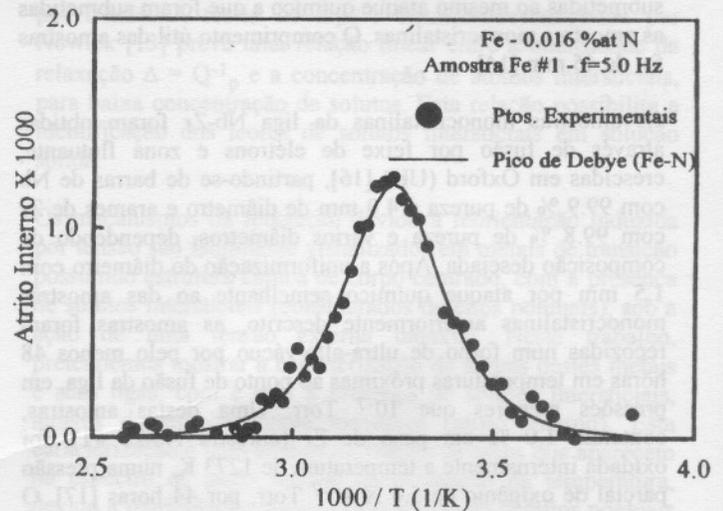


Fig. 4. Atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra Fe #1.

A Figura 5 mostra o espectro de atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra Nb #3, medida com frequência de 0.9 Hz. Esta amostra contém oxigênio e nitrogênio em solução sólida. Podemos observar claramente a presença de uma estrutura de relaxação dupla (dois picos) que satisfazem completamente as condições de um pico de Debye, individualmente. A estrutura final é composta por uma soma dos dois picos. Esta estrutura de relaxação é atribuída a dois

tipos de processos de relaxação, o primeiro, devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio, localizados intersticialmente em posições octaédricas da rede em torno de átomos de nióbio da matriz metálica (pico maior, processo Nb-O) e o segundo, devido à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio, localizados intersticialmente em posições octaédricas da rede em torno de átomos de nióbio da matriz metálica (pico menor, processo Nb-N). A intensidade de relaxação de cada pico é proporcional à concentração de oxigênio e nitrogênio, respectivamente, estimadas neste caso em 0.13 % at de oxigênio e 0.015 % at de nitrogênio. Os parâmetros de relaxação são apresentados na Tabela 1.

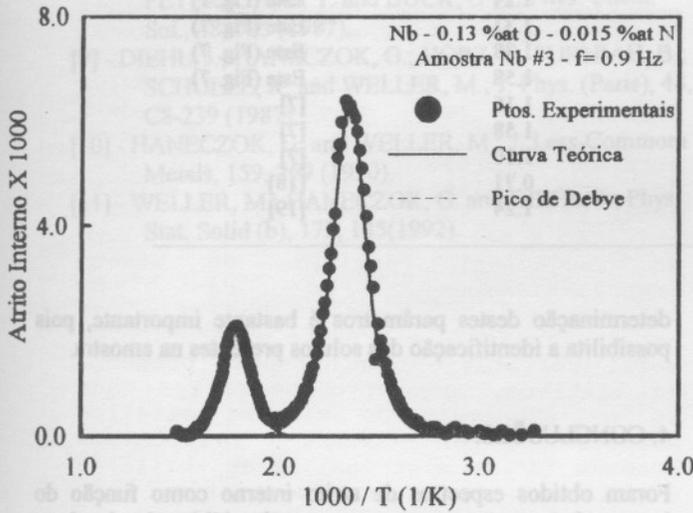


Fig. 5. Atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra Nb #3.

A Figura 6 mostra o espectro de atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra Nb-Zr #1, medida com frequência de 3.4 Hz. Esta amostra contém oxigênio em solução sólida. Podemos observar claramente a presença de uma estrutura de relaxação dupla (dois picos), porém não satisfazem completamente as condições de um pico de Debye, individualmente. A estrutura final é composta por uma soma de quatro picos, sendo o pico maior decomposto numa soma de três picos e o pico menor em apenas um. Esta estrutura de relaxação é atribuída a quatro tipos de processos de relaxação, o primeiro, devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio, localizados intersticialmente em posições octaédricas da rede em torno de átomos de nióbio da matriz metálica (pico de maior intensidade, processo Nb-O), o segundo, devido à reorientação induzida por tensão de pares de átomos de oxigênio, localizados intersticialmente em posições octaédricas da rede em torno de átomos de nióbio da matriz metálica (segundo pico em intensidade, processo Nb-O-O), o terceiro, devido à reorientação induzida por tensão de trios de átomos de oxigênio, localizados intersticialmente em posições octaédricas da rede em torno de átomos de nióbio da matriz metálica (terceiro pico em intensidade, processo Nb-O-O-O) e o quarto, devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio, localizados intersticialmente em posições

octaédricas da rede em torno de átomos de zircônio da matriz metálica (pico menor, processo Zr-O). A intensidade de relaxação de cada pico é proporcional à concentração de oxigênio, estimada neste caso em 0.33 % at. Os parâmetros de relaxação são apresentados na Tabela 1.

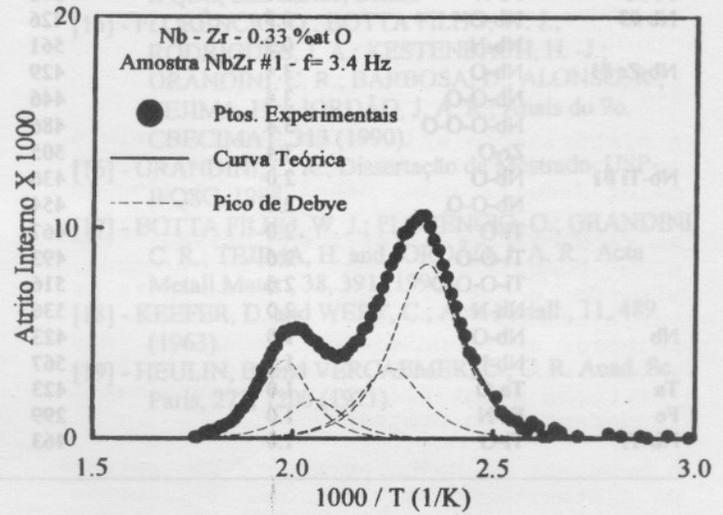


Fig. 6. Atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra NbZr #1.

A Figura 7 mostra o espectro de atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra Nb-Ti #1, medida com frequência de 2.0 Hz. Esta amostra contém oxigênio e nitrogênio em solução sólida. Podemos observar claramente a presença de uma estrutura de relaxação bastante complexa. A estrutura final é composta por uma soma de seis picos de Debye. Esta estrutura de relaxação é atribuída a seis tipos de processos de relaxação, o primeiro, devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio, localizados intersticialmente em posições octaédricas da rede em torno de átomos de nióbio da matriz metálica (primeiro pico da direita para esquerda, processo Nb-O), o segundo, devido à reorientação induzida por tensão de pares de átomos de oxigênio, localizados intersticialmente em posições octaédricas da rede em torno de átomos de nióbio da matriz metálica (segundo pico da direita para esquerda, processo Nb-O-O), o terceiro, devido à reorientação induzida por tensão de átomos de titânio da matriz metálica (terceiro pico da direita para esquerda, processo Ti-O), o quarto, devido à reorientação induzida por tensão de pares de átomos de oxigênio, localizados intersticialmente em posições octaédricas da rede em torno de átomos de titânio da matriz metálica (quarto pico da direita para esquerda por tensão de trios de átomos de oxigênio, localizados intersticialmente em posições octaédricas da rede em torno de átomos de titânio da matriz metálica (quinto pico da direita para esquerda, processo Ti-O-O-O) e o sexto, devido à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio, localizados intersticialmente em posições octaédricas da rede em torno de átomos de nióbio da matriz metálica (sexto pico da direita para esquerda, processo Nb-N). A maior afinidade

Tabela 1. Parâmetros de Relaxação para os processos de relaxação identificados neste trabalho.

Amostra	Processo	Frequência (Hz)	Temperatura (K)	Energia de Ativação (eV)	Ref.
Nb #2	Nb-O	1.9	435	1.17	Este (Fig. 2)
Ta #1	Ta-O	2.7	434	1.10	Este (Fig. 3)
Fe #1	Fe-N	5.0	308	0.78	Este (Fig. 4)
Nb #3	Nb-O	0.9	426	1.17	Este (Fig. 5)
	Nb-N	0.9	561	1.58	Este (Fig. 5)
Nb-Zr #1	Nb-O	3.4	429	1.17	Este (Fig. 6)
	Nb-O-O	3.4	446	1.19	Este (Fig. 6)
	Nb-O-O-O	3.4	486	1.34	Este (Fig. 6)
	Zr-O	3.4	505	1.51	Este (Fig. 6)
Nb-Ti #1	Nb-O	2.0	436	1.17	Este (Fig. 7)
	Nb-O-O	2.0	454	1.19	Este (Fig. 7)
	Ti-O	2.0	467	1.24	Este (Fig. 7)
	Ti-O-O	2.0	493	1.31	Este (Fig. 7)
	Ti-O-O-O	2.0	516	1.38	Este (Fig. 7)
	Nb-N	2.0	536	1.58	Este (Fig. 7)
	Nb	Nb-O	1.0	423	1.16
	Nb-N	1.0	567	1.58	[7]
Ta	Ta-O	1.0	423	1.10	[7]
Fe	Fe-N	1.0	299	0.71	[18]
Nb-Ti	Ti-O	1.0	463	1.24	[19]

de titânio em aprisionar oxigênio é confirmada pela maior intensidade dos picos de relaxação relativo aos processos Ti-O, Ti-O-O e Ti-O-O-O. A intensidade de relaxação de cada pico é proporcional à concentração de oxigênio ou nitrogênio, estimadas neste caso em 0.22 % at de oxigênio e 0.09 % at de nitrogênio. Os parâmetros de relaxação são apresentados na Tabela 1.

determinação destes parâmetros é bastante importante, pois possibilita a identificação dos solutos presentes na amostra.

4. CONCLUSÕES:

Foram obtidos espectros de atrito interno como função do inverso da temperatura para amostras de nióbio, tântalo, ferro eletrolítico e ligas de nióbio-zircônio e nióbio-titânio, puras e com a presença de intersticiais pesados.

Os espectros obtidos para a amostras de nióbio, tântalo e ferro contendo oxigênio e nitrogênio, permitiram a caracterização dos parâmetros de relaxação referentes ao processo Nb-O, Nb-N, Ta-O e Fe-N.

Para as amostras das ligas Nb-Zr e Nb-Ti, os espectros obtidos permitiram a identificação de processos de relaxação envolvendo "clusters" de átomos, caracterizando os parâmetros de relaxação dos processos Nb-O, Nb-O-O, Nb-O-O-O, Ti-O, Ti-O-O, Ti-O-O-O, Zr-O e Nb-N.

Os parâmetros de relaxação obtidos estão em excelente concordância com dados apresentados na literatura, o que nos permite utilizar a espectroscopia mecânica como uma rica fonte de identificação da presença de elementos intersticiais em metais ou ligas metálicas.

5. AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao CNPq, Capes e FUNDUNESP pelo suporte financeiro e aos Profs. José Roberto Gonçalves da Silva e Walter José Botta Filho pela cessão das amostras.

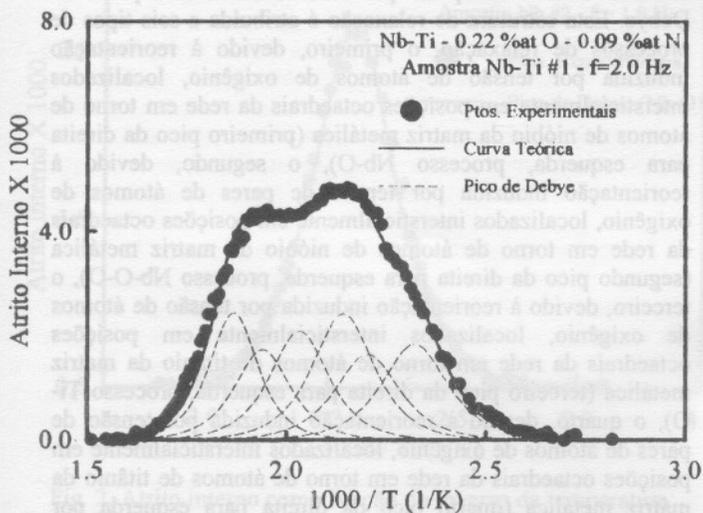


Fig. 7. Atrito interno como função do inverso da temperatura para a amostra NbTi #1.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de relaxação referente aos processos de relaxação identificados em cada amostra deste trabalho, comparados com dados obtidos por outros autores. A

6. BIBLIOGRAFIA:

- [1] - BERRY, B. S.; Acta Metall., 10, 271 (1962).
- [2] - WERT, C. A.; J. Phys. Chem. Solids, 31, 1771 (1970).
- [3] - SZKOPIAK, Z. C.; J. Phys. (Paris), 32, C2-1, 1971.
- [4] - WELLER, M.; J. Phys. (Paris), 46, C10-7(1985).
- [5] - WERT, C. A.; J. Appl. Phys., 60, 1888 (1986).
- [6] - AHMAD, M. S. and SZKOPIAK, Z. C.; J. Phys. Chem. Solids, 31, 1799 (1970).
- [7] - WELLER, M.; LI, G. Y.; ZHANG, J. X.; KÊ, T. S. and DIEHL, J.; Acta Metallurgica, 29, 1047 (1981).
- [8] - INDRAWIRAWAN, H.; BRASCHE, L. J. H.; OWEN, C. V.; REHBEIN, D. K., CARLSON, O. N., PETERSON, D. T. and BUCK, O.; J. Phys. Chem. Sol., 48, 535 (1987).
- [9] - DIEHL, J.; HANECZOK, G.; HÖRZ, G. PURNIAH, B.; SCHULZE, K. and WELLER, M.; J. Phys. (Paris), 48, C8-239 (1987).
- [10] - HANECZOK, G. and WELLER, M.; J. Less-Common Metals, 159, 269 (1990).
- [11] - WELLER, M.; HANECZOK, G. and DIEHL, J.; Phys. Stat. Solid (b), 172, 145(1992).
- [12] - SNOEK, J. L.; Physica, 8, 711 (1941).
- [13] - NOWICK, A. S. and BERRY, B. S.; "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids", Academic Press, New York, 1972.
- [14] - SCALVI, R. M. F.; "Dissertação de Mestrado", USP-IFQSC, São Carlos, Brasil.
- [15] - FLORÊNCIO, O.; BOTTA FILHO, W. J.; RODRIGUES, J. A.; KESTENBACH, H. -J.; GRANDINI, C. R.; BARBOSA, D.; ALONSO, R.; TEJIMA, H. e JORDÃO, J. A. R.; Anais do 9o. CBECIMAT, 313 (1990).
- [16] - GRANDINI, C. R.; Dissertação de Mestrado, USP-IFQSC, 1988.
- [17] - BOTTA FILHO, W. J.; FLORÊNCIO, O.; GRANDINI, C. R.; TEJIMA, H. and JORDÃO, J. A. R.; Acta Metall. Mater., 38, 391 (1990).
- [18] - KEEFER, D. and WERT, C.; Acta Metall., 11, 489 (1963).
- [19] - HEULIN, B. and VERCAEMER, C.; C. R. Acad. Sc. Paris, 272, 1200 (1971).

