

## RELAXAÇÃO ANELÁSTICA ASSOCIADA À PRESENÇA DE OXIGÊNIO INTERSTICIAL EM TÂNTALO

O. Florêncio<sup>1,\*</sup>; P.S. Silva Jr<sup>1</sup>; G.F. Barbosa<sup>1</sup>; F. X. Melo<sup>1</sup>; C.R. Grandini<sup>2</sup>; L.H. Almeida<sup>2</sup>; T.T. Ishikawa<sup>3</sup>  
<sup>1</sup> UFSCar, Grupo de Espectroscopia Mecânica, Departamento de Física, C.P. 676, 13.565-905, São Carlos, SP  
<sup>2</sup> UNESP, Grupo de Relaxações Anelásticas, 17033-360, Bauru, SP  
<sup>3</sup> UFSCar, Departamento de Engenharia de Materiais, C.P. 676, 13.565-905, São Carlos, SP

Recebido: 22 de agosto, 2007; Revisado: 29 de setembro, 2007

Palavras-chave: Atrito Interno, Tântalo, Oxigênio.

### RESUMO

Solutos intersticiais em metais de estrutura cúbica de corpo centrado, como o oxigênio em tântalo, quando presentes em solução sólida produzem o efeito Snoek. Contudo, para altas concentrações destes solutos, outros processos de relaxação podem ocorrer, devido à interação entre elementos intersticiais e discordâncias. Foram realizadas medidas de relaxação anelástica em amostras policristalinas de tântalo, utilizando-se um pêndulo de torção, para três diferentes condições experimentais: amostra como recebida; após um tratamento térmico e após dopagem de oxigênio. Os resultados destas medidas revelaram o seguinte comportamento: a intensidade de relaxação associada ao pico de atrito interno devido a interação matriz-intersticial Ta-O, diminuiu a cada corrida, para as amostras analisadas como recebidas, o que não acontecia para as outras condições experimentais. A variação da intensidade de relaxação com o número de corridas foi devido a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido em solução sólida, que pode estar associada com a precipitação de novas fases, e/ou com o aprisionamento de átomos de oxigênio pelas discordâncias.

### ABSTRACT

Interstitial solutes in body-centered cubic metals, such as oxygen in tantalum, produce Snoek effect when they are in solutions enough diluted. However, for higher concentration of these solutes, more complex relaxation process can occur, as interaction between interstitial solutes and dislocations. Anelastic relaxation measurements were carried out in polycrystalline tantalum samples, using torsion pendulum inverted, for three different experimental sample conditions: as received sample, annealed and annealed followed by a treatment in an oxygen atmosphere. These measurements have revealed the following behavior: the intensity of the internal friction peak associated to matrix-interstitial interaction Ta-O decreased between the first run and the next runs for as received condition, and this phenomenon did not occur for the other conditions. The variation of relaxation strength of Ta-O peak, with number of runs is due to a decrease of the amount of oxygen in solid solution, which can be associated with the precipitation of new phases in Ta

sample and/or with the trapping of oxygen atoms by dislocations.

### 1. INTRODUÇÃO

Metais e ligas contendo átomos dissolvidos intersticialmente, podem apresentar um comportamento anelástico devido ao processo conhecido como *migração induzida por tensão*. Snoek [1] propôs que o atrito interno está associado com a anelasticidade, causada pela reorientação dos átomos em posições octaédricas da rede cúbica de corpo centrado.

Medidas de relaxação anelástica são úteis na obtenção de informações sobre o comportamento de solutos dissolvidos em metais, principalmente no estudo de interações do tipo matriz metálica-solutos intersticiais, intersticial-intersticial, substitucional-intersticial [2-5] e difusão intersticial [6-7].

A técnica de espectroscopia mecânica quando aplicada no estudo da difusão em metais com estrutura cúbica de corpo centrado, como o tântalo, contribui para a determinação dos sítios de ocupação preferencial, dos átomos de solutos intersticiais em solução sólida [6-9].

O mecanismo da difusão de átomos de solutos intersticiais em solução sólida, em metais de rede cúbica de corpo centrado, quando submetidos a uma tensão mecânica dentro do regime elástico é bem conhecido. Os átomos do soluto difundem-se por simples saltos entre as posições intersticiais, buscando as posições de mínima energia.

Assumindo que o processo de relaxação pode ser caracterizado por um tempo de relaxação ( $\tau$ ), a relaxação anelástica associada a defeitos pontuais pode ser descrita no caso ideal por um pico de Debye [10] centrado em  $\omega\tau = 1$ . A máxima altura do pico é dada por  $\Delta/2$ , onde  $\Delta$  é a tensão de relaxação e  $\omega$  é a frequência angular de oscilação ( $2\pi f$ ):

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

A dependência do tempo de relaxação com a temperatura (T) pode ser expressa, assumindo que a distribuição dos tempos de relaxação é dada pela estatística de Maxwell-Boltzmann:

\* odila@df.ufscar.br

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E}{\kappa_B T}\right] \quad (2)$$

onde  $\tau_0$  é a taxa de saltos entre sítios equivalentes,  $E$  é a energia de ativação do processo de relaxação e  $\kappa_B$  é a constante de Boltzmann.

Combinando-se as equações (1) e (2), a dependência do atrito interno com a temperatura pode ser escrita explicitamente como:

$$Q^{-1} = Q_{\max}^{-1} \sec h\left[\frac{E}{\kappa_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p}\right)\right] \quad (3)$$

onde  $Q_{\max}^{-1} = \Delta/2$  é a altura máxima do pico, e  $T_p$  é a temperatura de pico.

Várias técnicas podem ser utilizadas para a obtenção de medidas de atrito interno [11-13], e o pêndulo de torção é umas das melhores opções para o estudo de interações matriz-intersticial e intersticiais-discordâncias [5,6,14].

No presente trabalho o fenômeno da difusão (efeito Snoek) foi investigado por meio de medidas de relaxação anelástica em amostras de tântalo, contendo diferentes concentrações de oxigênio dissolvido em solução sólida, utilizando-se um pêndulo de torção.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras de tântalo foram produzidas pela EEL-USP, por fusão a arco, seguida de forjamento rotativo e trefilação com capa de cobre, resultando em fios de tântalo com diâmetro de 1,5 mm. As amostras foram cortadas com 65 mm de comprimento, e submetidas a um ataque químico em solução aquosa de ácido nítrico e ácido fluorídrico, para a remoção da capa de cobre, obtendo-se assim amostras com 1,2 mm de diâmetro.

As medidas de relaxação anelástica (atrito interno e frequência de oscilação) em função da temperatura foram obtidas utilizando-se um pêndulo de torção invertido tipo Kê [14], operando entre 300 K e 680 K, com uma taxa de aquecimento de 1 K/min, frequência da ordem de hertz e pressão melhor que  $2 \times 10^{-5}$  mbar. Neste sistema os dados de atrito interno são obtidos a partir do decaimento livre das amplitudes de oscilação do pêndulo de torção e a frequência de oscilação é determinada a partir do período médio de oscilação. A aquisição destes dados se dá a partir de dois fotodiodos localizados em um anteparo, que transformam sinais luminosos provenientes de um feixe de laser refletido pelo espelho localizado na barra de inércia do pêndulo, em sinais elétricos que são enviados a uma interface micro-controlada, conectada a um computador que fornece os dados de atrito interno e frequência em função da temperatura.

Os espectros de relaxação anelástica foram obtidos para três condições experimentais: (a) amostra como recebida; (b) amostra tratada termicamente por 2 h a 1170 K em pressão

de  $10^{-6}$  mbar e (c) amostra tratada termicamente por 2 h a 1170 K, e dopada com pressão parcial de oxigênio de  $10^{-4}$  mbar.

A análise dos espectros de relaxação anelástica obtidos restringiu-se a ao intervalo de ocorrência do processo de interação Ta-O, ou seja, até 520K.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros experimentais obtidos para as amostras de tântalo, com o pêndulo operando em diferentes frequências de oscilação, apresentaram a interação matriz-intersticial Ta-O. Tais espectros foram decompostos em picos elementares de Debye [3] (utilizando o Peak Fitting Module do Origin®) através do método de subtrações sucessivas, para a obtenção dos parâmetros característicos de relaxação. O objetivo deste trabalho foi analisar o processo de relaxação Ta-O, e determinar a causa da redução da intensidade de relaxação associada a esta interação.

A Figura 1 apresenta o espectro de relaxação anelástica para a amostra de tântalo, para a condição (a), decomposto em um único processo de relaxação associado a interação matriz-intersticial Ta-O, para a frequência a temperatura ambiente de 4 Hz.

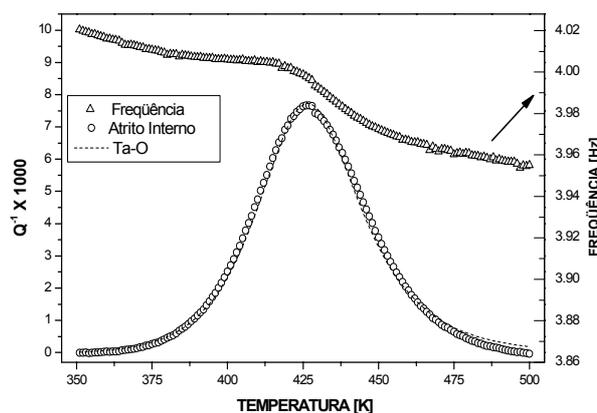


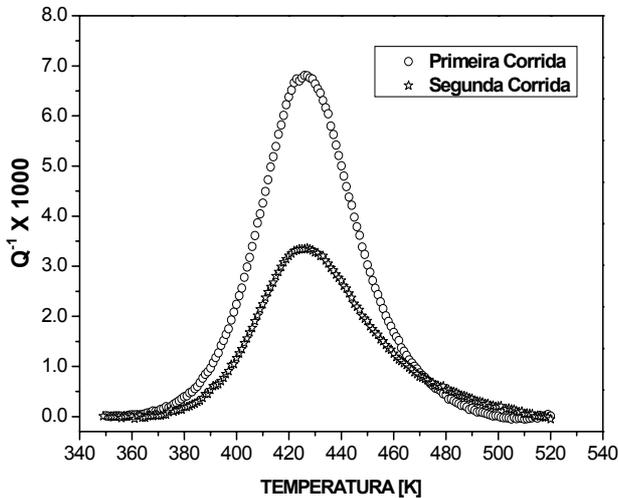
Figura 1 - Espectro de relaxação anelástica em função da temperatura para a amostra de Ta na condição (a), decomposto em único pico elementar de Debye associado a interação Ta-O.

A Figura 2 apresenta o comparativo dos espectros de atrito interno em função da temperatura para a amostra de Ta na condição (a), obtidos na primeira e segunda corridas, para uma frequência de oscilação de 3 Hz, onde pode-se observar a diminuição da altura do pico de atrito interno com o número de medidas.

A variação da intensidade de relaxação do pico associada à interação matriz-intersticial Ta-O, decorrente do número de corridas, é devido a uma diminuição do teor de oxigênio em solução sólida, podendo estar associada com a precipitação de novas fases na amostra de Ta e com o aprisionamento deste soluto intersticial por discordâncias.

Rodrigues e Kirchheim [15] observaram o aprisionamento de hidrogênio intersticial na presença de discordâncias em

nióbio e paládio. A diminuição da altura do pico de relaxação anelástica Ta-O, observada na condição (a) da amostra, foi associada ao aprisionamento de oxigênio por discordâncias, de modo análogo ao observado para hidrogênio em nióbio e paládio.



**Figura 2 -** Curvas comparativas de atrito interno para a amostra de Ta na condição experimental (a), mostrando a diminuição da intensidade de relaxação com o número de corridas.

A Figura 3 apresenta os espectros de atrito interno em função da temperatura para a amostra de Ta, em suas primeiras tomadas de dados, nas três condições experimentais distintas, para uma frequência de oscilação de aproximadamente 6,0 Hz (a temperatura ambiente), onde a variação da intensidade de relaxação associada à interação matriz intersticial Ta-O, pode ser observado nas condições (b) e (c), em comparação com a condição (a). Esse efeito foi observado devido à re-dissolução dos átomos de oxigênio pela ação do tratamento térmico e pela oxidação interna efetuada na amostra de Ta.

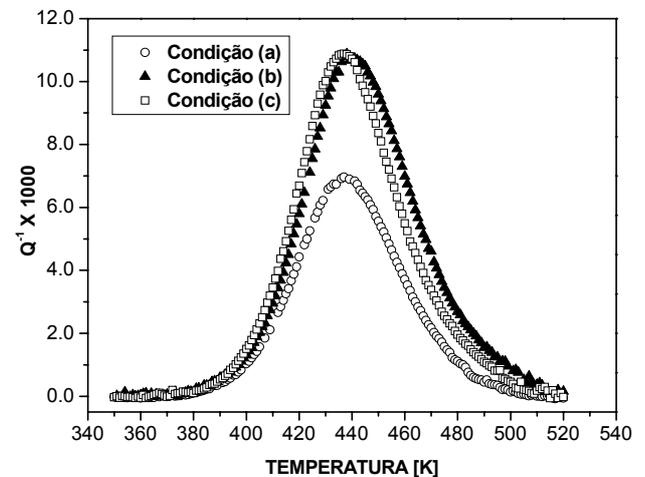
O teor total de oxigênio foi determinado nas amostras de Ta, em todas as condições experimentais, através da técnica de absorção de infravermelho, usando um equipamento TC-436 DR (Leco Co.), e os resultados obtidos estão apresentados na tabela A.

**Tabela A -** Teor total de oxigênio em ppm-p, nas amostras de Ta para todas as condições experimentais.

Condição	Teor de oxigênio [ppm-p]
(a)	$(36 \pm 3) \times 10$
(b)	$(23 \pm 4) \times 10$
(c)	$(20 \pm 4) \times 10$

Comparando os espectros de atrito interno para as condições experimentais (b) e (c), apresentados na Figura 3, não foi observado um aumento significativo na altura do pico de relaxação anelástica associada a interação Ta-O. Tal efeito pode ter sido causado pelo curto tempo da dopagem com o-

xigênio utilizado no procedimento de oxidação interna da amostra de Ta.



**Figura 3 -** Curvas comparativas de atrito interno em função da temperatura para amostra de Ta, em suas distintas condições experimentais, para a frequência de oscilação 6 Hz.

As curvas de atrito interno em função da temperatura, para uma amostra de Ta, analisadas nas em suas distintas condições experimentais, foram decompostas em picos elementares de Debye, pelo método das subtrações sucessivas. O processo anelástico foi identificado como uma interação matriz-intersticial Ta-O. Os parâmetros característicos do processo de relaxação anelástica (energia de ativação, intensidade de relaxação e temperatura de pico) foram calculados em todas as condições experimentais, e estão apresentados na Tabela B.

**Tabela B -** Parâmetros característicos do processo de relaxação da interação Ta-O, onde  $f_{amb}$  é a frequência a temperatura ambiente,  $E$  é a energia de ativação,  $T_p$  é a temperatura de pico.

Condição	$f_{amb}$ [Hz]	$T_p$ [K]	$Q^{-1}_{max} \times 1000$	$E$ [eV]
	$4.02 \pm 0.01$	$429 \pm 3$	$7.65 \pm 0.05$	$1.10 \pm 0.05$
(a)	$6.05 \pm 0.02$	$433 \pm 3$	$7.15 \pm 0.07$	$1.12 \pm 0.04$
	$3.03 \pm 0.04$	$428 \pm 3$	$11.2 \pm 0.1$	$1.05 \pm 0.04$
(b)	$7.51 \pm 0.02$	$442 \pm 3$	$11.08 \pm 0.04$	$1.07 \pm 0.03$
(c)	$6.07 \pm 0.04$	$438 \pm 3$	$10.87 \pm 0.07$	$1.08 \pm 0.07$

O comportamento termicamente ativado do processo de relaxação anelástica associado a interação Ta-O, pode ser observado através dos resultados apresentados pela Tabela A, onde o deslocamento da temperatura de pico para regiões de maior temperatura é verificado com o aumento da frequência de oscilação do sistema. Comparando-se os valores de energia de ativação obtidos para a interação Ta-O, com os valores da literatura [16-18], observa-se coerência destes resultados.

#### 4. CONCLUSÕES

Os espectros de relaxação anelástica em função da temperatura para a amostra de Ta foram decompostos em picos elementares de Debye, que foram associados a interação matriz-intersticial Ta-O.

Para a amostra como recebida observou-se um decréscimo da intensidade de relaxação associada e interação Ta-O com o número de ensaios realizados. Este fenômeno está associado com a redução do teor de oxigênio presente em solução sólida na amostra. A diminuição da altura do pico de relaxação anelástica Ta-O, observada na condição (a) da amostra, foi associada ao possível aprisionamento de oxigênio por discordâncias, pois para as demais condições experimentais a redução da altura do pico de atrito interno associado a interação Ta-O com o número de ensaios não foi observado.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro concedido pela Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

#### REFERÊNCIAS

1. SNOEK, J. L., *Physica*, 6 (1939) 591.
2. BUNN, P.M.; CUMMINGS, D.G.; LEAVENWORTH Jr, H.W., *Journal of Applied Physics* 33 (1962) 3009.
3. AHMAD, M.S.; SZKOPIAK, Z.C., *Journal of Physics and Chemistry Solids* 31 (1970) 1799.
4. SZKOPIAK, Z.C.; SMITH, J.T., *Journal of Physics D: Applied Physics* 8 (1975) 1273.
5. BOTTA F<sup>o</sup>, W. J.; FLORÊNCIO, O.; GRANDINI, C. R.; TEJIMA, H.; JORDÃO, J.A.R.; *Acta Metallurgica et Materialia* 38 (1990) 391.
6. POWERS, R.W.; DOYLE, M.V., *Journal of Applied Physics* 30 (1959) 514.
7. HANECZOK, G.; RASEK, J., *Diffusion and Defect Data* 188-190 (2001) 3.
8. FLORÊNCIO, O.; GRANDINI, C.R.; BOTTA F<sup>o</sup>, W.J.; GUEDES, P.R.; SILVA Jr., P.S., *Materials Science Engineering A* 370 (2004) 131.
9. FLORÊNCIO, O.; SILVA Jr., P.S.; STEFANINI, T.F.; GRANDINI, C.R., *Materials Research* 9 (2006) 431.
10. NOWICK, A.S.; BERRY, B.S., *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York, 1972.
11. FLORÊNCIO, O.; PINATTI, D.G.; ROBERTS, J.M., *Journal de Physique* 46 (1985) 115.
12. CANNELLI, G.; CANTELLI, R.; CORDERO, F., *Physical Review B* 35 (1987) 7264.
13. ANNING, A.; SUZUKI, T.; WUTTIG, M., *Journal of Applied Physics*, 53 (1982) 6797.
14. KÉ, T.S., *Physical Review* 71 (1947) 533.
15. RODRIGUES, J.A.; KIRCHHEIM, R., *Scripta Materialia*, 17 (1983) 159.
16. FLORÊNCIO, O.; BARBOSA, G.F.; SILVA Jr., P.S.; ISHIKAWA, T.T.; RODRIGUES Jr., D., *Diffusion and Defect Data* 258-260 (2006) 146.
17. HANECZOK, G.; WELLER, M.; DIEHL, J., *Journal of Alloys and Compounds* 212 (1994) 71.
18. WELLER, M., *Journal de Physique IV* 5 (1995) 199.