

## ESPECTROSCOPIA MECÂNICA EM LIGAS DE Ti-13V-11Cr-3Al DOPADAS COM OXIGÊNIO

E.H. Kamimura <sup>1</sup>; T.C. Niemeyer <sup>1</sup>; C.R. Grandini <sup>1</sup>; H.R.Z. Sandim <sup>2</sup>  
<sup>1</sup> UNESP, Grupo de Relaxações Anelásticas, 17.033-360, Bauru, SP  
<sup>2</sup> USP-EEL, Departamento de Engenharia de Materiais, 12.200-000, Lorena, SP  
dalai@fc.unesp.br

### RESUMO

*A introdução de elementos intersticiais em metais pode alterar suas propriedades físicas, tais como resistência mecânica, resistência à corrosão, módulo de elasticidade, entre outras. Uma das maneiras de detectar sua presença na matriz metálica é através de medidas de espectroscopia mecânica (atrito interno), um ensaio não destrutivo. A liga Ti-13V-11Cr-3Al (TVCA) tem como aplicação principal a indústria automobilística e aeroespacial, por ser leve e possuir boa resistência mecânica. Neste trabalho, amostras da liga TVCA foram caracterizadas por intermédio de difração de raios X e espectroscopia mecânica, medidas como recebida e após duas dopagens com oxigênio. Os resultados indicam a presença de estruturas de relaxação termicamente ativadas em torno de 550 K, que estão sendo associadas à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio dissolvidos intersticialmente em torno da matriz metálica na amostra da liga TVCA.*

Palavras-chave: Ligas de Titânio, Anelasticidade, Intersticiais.

### INTRODUÇÃO

As interações metal-gás são de grande importância no estudo das propriedades de metais, pois são responsáveis por diversas mudanças nas propriedades químicas e físicas dos materiais <sup>(1)</sup>. Sabe-se que a introdução de gases em um metal ou liga pode melhorar sua resistência ao desgaste. No entanto, a dissolução descontrolada destes gases pode piorar consideravelmente suas propriedades e sob certas condições causar uma total fragilização dos metais. Elementos como carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio são de interesse

particular, pois podem estar presentes em fases condensadas ou dissolvidos intersticialmente em solução sólida na matriz, sendo neste trabalho considerado apenas o último caso.

Atualmente, o estudo da espectroscopia mecânica é muito importante nas áreas de ciência e tecnologia. As medidas de atrito interno oferecem informações essenciais sobre o comportamento de impurezas intersticiais em metais ou ligas metálicas, como a concentração de solutos intersticiais, limite de solubilidade, fenômenos de precipitação, e outras imperfeições da rede cristalina<sup>(2)</sup>. 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<sup>(3)</sup>. Estes defeitos são capazes de produzir a anelasticidade, termo usado para descrever um desvio da elasticidade perfeita<sup>(1)</sup>. O atrito interno é uma manifestação do comportamento anelástico originado pelos defeitos pontuais, através de um processo de relaxação conhecida como reorientação induzida por tensão. Neste processo o arranjo de um conjunto de defeitos muda para um novo estado 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<sup>(3)</sup>.

Há diversas técnicas para obter dados de atrito interno, dependendo apenas, do tipo de imperfeição a ser estudada. Neste trabalho que investiga elementos intersticiais como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e carbono, é utilizada a técnica de baixa frequência através do Pêndulo de Torção. 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 decaimento logarítmico<sup>(4)</sup>.

O titânio foi considerado um metal raro, mas atualmente é um dos mais importantes metais na indústria. O elemento foi primeiramente descoberto na Inglaterra por Gregor em 1790 e depois recebeu o nome Titânio por Klaproth<sup>(5)</sup>. A aplicação do titânio e suas ligas tem sido muito vasta, principalmente nas indústrias aeronáutica e como biomaterial (usado principalmente na fabricação de próteses)<sup>(6)</sup>. Várias ligas estão sendo estudadas, dentre elas a Ti-13V-11Cr-3Al (TVCA), cuja principal característica é a grande resistência à corrosão comparada com outros materiais como, por exemplo, ligas de cobalto, e sua leveza<sup>(7)</sup>. Devido a essas propriedades, uma de suas aplicações é na fabricação da fuselagem de aeronaves<sup>(6)</sup>.

Este trabalho apresenta o estudo do efeito de oxigênio nas propriedades anelásticas de ligas TVCA, através de medidas de espectroscopia mecânica (atrito interno), utilizando um Pêndulo de Torção.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

As amostras utilizadas neste trabalho constituem policristais da liga Ti-13V-11Cr-3Al (% em peso), produzidas pela Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP), através de fusão à arco-voltaico.

As medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando-se um difratômetro Rigaku D/Max – 2100/PC, do Departamento de Física da UNESP de Bauru.

Foram realizadas duas dopagens com oxigênio. Neste processo, a amostra foi colocada no interior de um tubo de quartzo, onde posteriormente foi realizado vácuo da ordem de  $10^{-7}$  Torr, a fim de evitar uma possível contaminação da amostra com a atmosfera. O forno foi ligado para iniciar o aquecimento com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até a temperatura máxima de  $800^{\circ}\text{C}$ . Foi então introduzida uma pressão parcial de  $1 \times 10^{-5}$  Torr de oxigênio para a primeira dopagem e  $5 \times 10^{-5}$  Torr de oxigênio para a segunda dopagem. Após 30 minutos nesta temperatura, o sistema foi resfriado rapidamente até a temperatura ambiente com água.

A técnica utilizada para realizar as medidas de atrito interno foi a de baixa frequência, isto é, a técnica do Pêndulo de Torção, existente no Laboratório de Relaxações Anelásticas da UNESP de Bauru. O pêndulo de torção operou com frequência de oscilação entre 5 e 22 Hz, com intervalo de temperatura compreendido entre 90 e 700 K, taxa de aquecimento de 1 K/ min e vácuo da ordem de  $10^{-5}$  Torr.

Para efetuar as medidas no pêndulo de torção, a amostra é colocada na parte inferior do pêndulo, presa por dois mandris, dentro de um sistema criogênico, onde pode ser introduzido nitrogênio líquido para medidas à baixa temperatura (da ordem de 90 K). Na parte superior do pêndulo, os eletroímãs localizados na barra de inércia, presa à haste central do pêndulo, são acionados por uma fonte externa tirando o sistema de seu estado de equilíbrio, pondo-o a oscilar. A coleta de dados é feita através de uma interface acionada por um computador. Esta interface está conectada a dois fotosensores que são acionados por um feixe do laser que é

refletido por um espelho colocado na haste do pêndulo, que possibilita fazer, rapidamente, as medidas de velocidade e frequência de cada oscilação<sup>(8)</sup>.

A fim de evitar contaminações 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 um forno de resistência cuja potência é controlada por um autotransformador externo.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros de difração de raios X, mostrados na figura 1, indicam a predominância de fase  $\beta$  nas amostras nas diferentes condições: como recebida, após primeira dopagem e após segunda dopagem. A estrutura cristalina da liga é cúbica de corpo centrado, conforme pode ser observado nos difratogramas. Os resultados não indicam alguma mudança significativa na microestrutura da amostra nas diferentes condições.

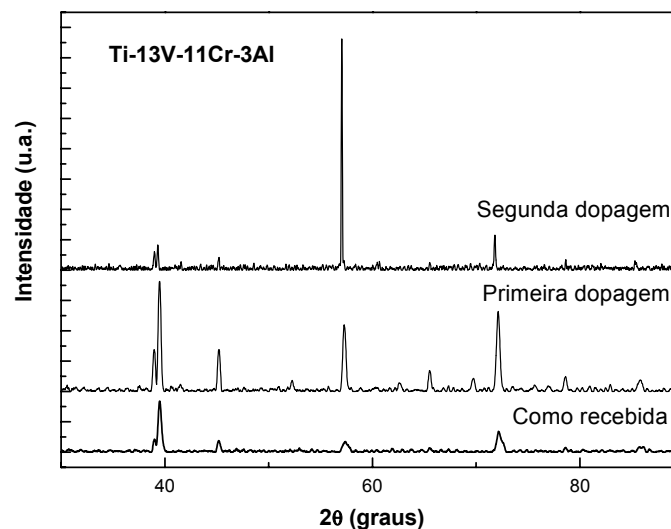


Figura 1 – Conjunto de difratogramas de raios X para a amostra da liga TVCA.

Depois de realizadas cada dopagem com quantidades diferentes de oxigênio, foram efetuadas medidas de espectroscopia mecânica (atrito interno). A Figura 2 mostra o espectro anelástico para a amostra da liga TVCA, medida após a primeira

dopagem com oxigênio, com três frequências diferentes. Pode ser observado através da figura 2, uma estrutura de relaxação (pico) bastante complexa em torno de 550 K. A análise do posicionamento desses picos indica que o processo é termicamente ativado, ou seja, os picos de maior frequência se deslocam para as regiões de maior temperatura<sup>(2)</sup>. Estes picos podem estar associados à movimentação de átomos de oxigênio intersticiais presentes na amostra<sup>(9)</sup>.

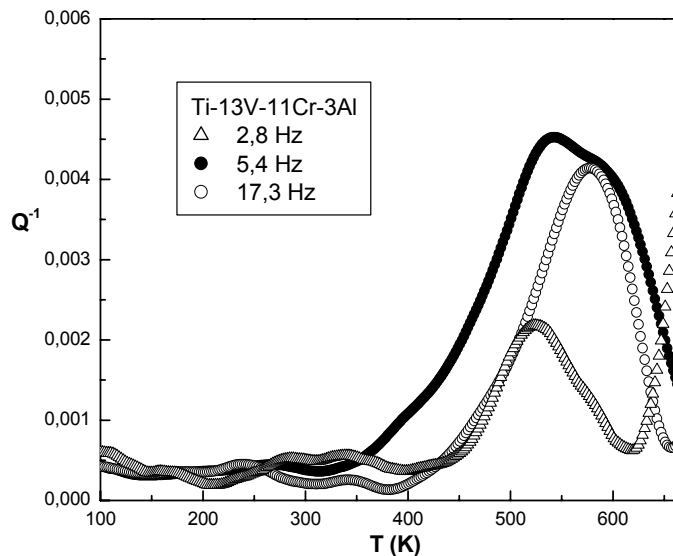


Figura 2 – Medidas de atrito interno após primeira dopagem com oxigênio, para a amostra da liga TVCA.

Para verificar tal suposição a amostra foi submetida a um novo tratamento para dopagem com oxigênio. A Figura 3 mostra os resultados de atrito interno após esta segunda dopagem. A figura revela estruturas de relaxação bastante complexas em torno de 550 K, para três diferentes frequências. Novamente, pode ser observado que o processo é termicamente ativado, análogo aos resultados obtidos após a primeira dopagem, devido ao posicionamento dos picos, onde os picos medidos com maior frequência se deslocam para a região de maior temperatura. Outra observação bastante importante é que a intensidade dos picos aumentou após a segunda dopagem com oxigênio, fato que vem na direção de nossa suposição inicial, de que as estruturas de relaxação observadas são devido a processos de relaxação que envolve oxigênio intersticial.

A Figura 4 mostra uma comparação de resultados referentes às duas dopagens em condições de frequência semelhantes. Pode-se perceber com bastante clareza o aumento na intensidade do pico após a segunda dopagem, resultado que mostra coerência, pois no processo de dopagem, a segunda introdução de oxigênio foi efetuada com uma pressão parcial de oxigênio maior, provocando um acréscimo na quantidade de oxigênio que foi introduzida na amostra.

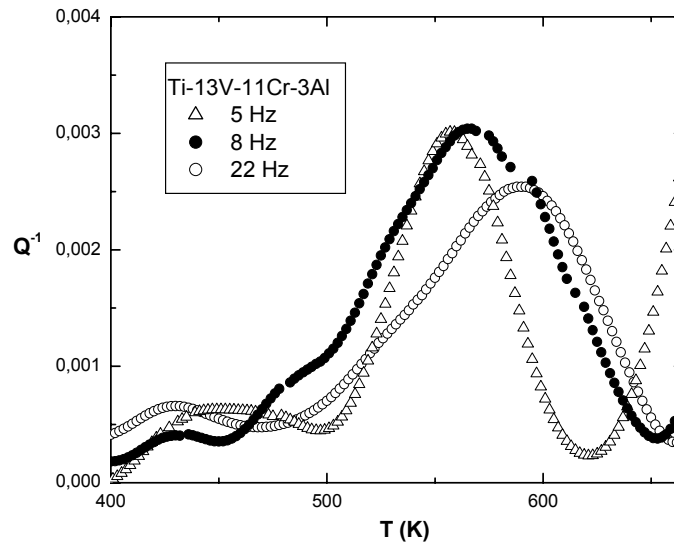


Figura 3 – Medidas de atrito interno após segunda dopagem para a amostra da liga TVCA.

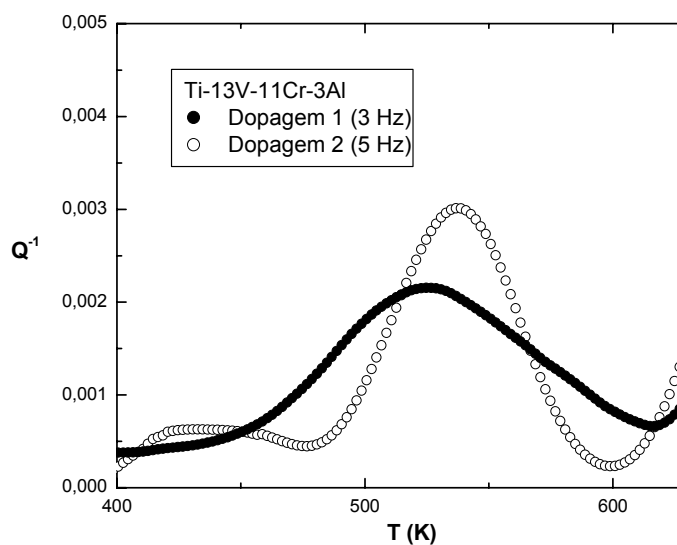


Figura 4 – Comparação da medidas de atrito interno após as duas dopagens para a amostra da liga TVCA.

Processos de relaxação envolvendo elementos intersticiais presentes em metais com estrutura ccc foram exaustivamente estudados nos últimos cinquenta anos e foram muito bem explicados em termos da reorientação induzida por tensão de átomos destes elementos intersticiais em torno da matriz metálica<sup>(10-12)</sup>. Estes processos de relaxação são representados por um pico de Debye simples no espectro anelástico.

Em ligas binárias, o espectro anelástico é composto por uma superposição de picos de Debye, cada um representando um processo de relaxação devido a reorientação induzida por tensão de átomos de elementos intersticiais em torno de átomos de elementos que compõem a matriz metálica da liga<sup>(13,14)</sup>.

Neste trabalho, estamos estudando uma liga quaternária e neste caso a situação é bem mais complexa. Certamente, o espectro anelástico será uma superposição de vários picos de Debye, cada um representando um processo de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de elementos intersticiais (em nosso caso principalmente oxigênio), em torno de átomos de elementos que compõem a matriz metálica da liga, isto é, titânio, vanádio, alumínio e cromo.

Uma análise mais aprofundada está em andamento, através da decomposição dos espectros anelásticos em termos de seus picos de Debye constituintes, utilizando o método das subtrações sucessivas<sup>(15)</sup> e que será objeto de um trabalho posterior.

## CONCLUSÕES

Através dos resultados de difração de raios X, pode-se concluir que não houve alteração estrutural significativa na amostra depois da realização das dopagens com oxigênio, ou seja, a amostra continua com predominância de fase  $\beta$ .

Foram realizadas medidas de espectroscopia mecânica (atrito interno) em amostras da liga TVCA após duas dopagens com quantidades diferentes de oxigênio, com o objetivo de verificar a influência desse elemento em suas propriedades anelásticas. Os resultados mostraram a presença de uma estrutura de relaxação termicamente ativada em torno de 550 K, que está sendo atribuída à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos dos elementos que compõem a matriz metálica. Estes resultados mostraram total

coerência, com diferenças na intensidade do pico, condizendo com as diferentes quantidades de oxigênio introduzidas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP e Fundunesp, pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. FAST, J.D. **Gases in Metals**. Philips Tec. Library, 1976.
2. NOWICK, A.S.; BERRY, B.S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**. Academic Press, 1972.
3. DE BATIST, R. **Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids**. North Holland Publishing Company, 1972.
4. ALMEIDA, L.H. **Reorientação induzida por tensão devido a oxigênio e nitrogênio em ligas de Nb-Ta**. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), USP, São Carlos.
5. POLEMAR, I.J. **Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals**. 3<sup>rd</sup>. Ed., Arnold, Great Britain, 1995.
6. DONACHIE, M.J. **Titanium - A Technical Guide**, ASM, Ohio (USA), 1988.
7. KUBLI, L. **Titanium Alloys in Surgical Implants**, ASTM STP 796, Philadelphia (USA), 1983.
8. GRANDINI, C.R.; A Low Cost Automatic System for Anelastic Relaxation Measurements, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 21, p. 13-16, 2002.
9. KAMIMURA, E.H.; NIEMEYER, T.C.; GRANDINI, C.R., Comportamento Anelástico de Ligas Ti-13V-11Cr-3Al Contendo Elementos Intersticiais. **Caderno de Resumos do XXVIII ENFMC**, Santos (SP), p. 503, 2005.
10. AHMAD, M.S.; SZKOPIAK, Z.C. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 31, p. 1799-1804, 1970.
11. WELLER, M.; HANECZOK, G.; DIEHL, J. **Phys. Stat. Sol. (b)**, v. 172, p. 145-158, 1992.
12. HANECZOCK, G. **Philos. Mag. A** 78 (1998) 845–855.

13. FLORÊNCIO, O.; GRANDINI, C.R.; BOTTA F<sup>o</sup>., W.J.; GUEDES, P.R.; SILVA JR.; P.S. *Mat. Sci. Eng. A*, v. 370, p. 131-134, 2004.
14. ALMEIDA, L.H.; GRANDINI, C.R.; MACHADO, J.P.B.; RODRIGUES JR., D. *Mat. Sci. Eng. A*, v. 412, p. 230–234, 2005.
15. GRANDINI, C.R. *Estudo do Multi-espectro de Relaxação Anelástica Devido a Defeitos Intersticiais em Ligas de Nb-Zr e Nb-Ti*. 1988, Dissertação (Mestrado em Física Básica), Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, São Carlos.

## MECHANICAL SPECTROSCOPY IN Ti-13V-11Cr-3Al ALLOYS DOPED WITH OXYGEN

### ABSTRACT

*The introduction of interstitial elements in metals can change its physical properties, such as mechanical resistance, corrosion resistance, and elasticity modulus, among others. Its presence in the metallic matrix can be detecting by mechanical spectroscopy (internal friction) measurements, a non destructive test. The Ti-13V-11Cr-3Al (TVCA) alloy has as main application the automobilist and aerospace industry, due to be light and to possess good mechanical resistance. In this work, samples of the TVCA alloy was characterized through X-ray diffraction and mechanical spectroscopy, measured in the as received condition and after two oxygen charges. The results indicate the presence of thermally activated relaxation structures around 550 K, that are being associated to the stress induced ordering of oxygen atoms around the atoms of the metallic matrix of the TVCA alloy.*

Keywords: titanium alloys, anelasticity, interstitials.