

## Una nuova tecnica di spettroscopia meccanica per misure su metalli in fase solida e liquida

R. Montanari, A. Varone

La Spettroscopia Meccanica (SM) è una tecnica sperimentale che consente di effettuare misure congiunte di frizione interna e modulo elastico dinamico su metalli al variare della temperatura. La SM è stata ampiamente utilizzata per studiare metalli nello stato solido mentre solo pochissimi lavori riguardano metalli nello stato liquido e le rare sperimentazioni condotte su metalli liquidi sono state eseguite con il pendolo rovesciato.

Questo lavoro illustra una nuova tecnica sviluppata dagli autori che permette di operare in un ampio intervallo di temperatura sullo stesso metallo sia allo stato solido che liquido senza interrompere le misure durante la fusione o solidificazione. Il metallo da studiare viene fuso e solidificato in un contenitore di acciaio inossidabile AISI 316 che viene poi montato in cantilever e fatto oscillare con vibrazioni flessurali in condizioni di risonanza. I dati sperimentali così ottenuti (coefficiente di frizione interna  $Q^{-1}$  e modulo elastico dinamico  $E$ ) vengono poi corretti dal contributo del contenitore. La tecnica è stata impiegata sia per studiare i fenomeni precursori della fusione di metalli puri e leghe bassofondenti che il loro comportamento allo stato liquido fino a molte centinaia di gradi al di sopra della fusione.

**PAROLE CHIAVE:** SPETTROSCOPIA MECCANICA - DAMPING - MODULO ELASTICO DINAMICO - METALLO SOLIDO - METALLO LIQUIDO

### INTRODUZIONE

La Spettroscopia Meccanica (SM) è una tecnica sperimentale che consente di effettuare misure congiunte di modulo elastico dinamico e coefficiente di frizione interna ( $Q^{-1}$ ) su campioni metallici da temperatura ambiente fino ad alta temperatura. Questa tecnica è ampiamente utilizzata per caratterizzare materiali allo stato solido consentendo di determinare la loro risposta anelastica. Il  $Q^{-1}$  è una grandezza di notevole importanza per selezionare in maniera opportuna i materiali per applicazioni dove sono richiesti specifici livelli di smorzamento. Le variazioni di  $Q^{-1}$  e modulo elastico dinamico  $E$  in funzione della temperatura forniscono inoltre preziose indicazioni su una grande varietà di fenomeni fisici che hanno luogo nei materiali [1-4].

In commercio esistono diversi dispositivi che consentono di effettuare prove di spettroscopia meccanica operando in condizioni differenti su campioni che possono avere diverse geometrie (placchette circolari, barrette, fili). In letteratura si trovano numerosi studi che impiegano questa tecnica per caratterizzare materiali allo stato solido mentre solo pochissimi lavori riguardano studi effettuati sui metalli allo stato liquido (vedi per esempio ref [5-7]) eseguiti con il pendolo rovesciato.

Lo scopo di questo lavoro è quello di illustrare un nuovo dispositivo sperimentale sviluppato nei nostri laboratori che consente di effettuare misure di modulo elastico e coefficiente di frizio-

ne interna su metalli dallo stato solido fino allo stato liquido operando in condizioni di risonanza e senza dover interrompere la prova. Il dispositivo sperimentale è il VRA-1604 [8] ed ha la possibilità di operare in un ampio intervallo di temperatura; da temperatura ambiente fino a 900 °C in ultra alto vuoto. L'aspetto innovativo di questo nuovo dispositivo è la possibilità di poter seguire in modo continuo la trasformazione di fase solido-liquido e studiarne i fenomeni precursori [9]. Inoltre riscaldando il metallo al di sopra della temperatura di fusione è possibile osservare eventuali trasformazioni del liquido che possono aver luogo anche parecchie centinaia di gradi oltre la temperatura di fusione in diversi metalli e leghe binarie [10-11].

**R. Montanari, A. Varone**

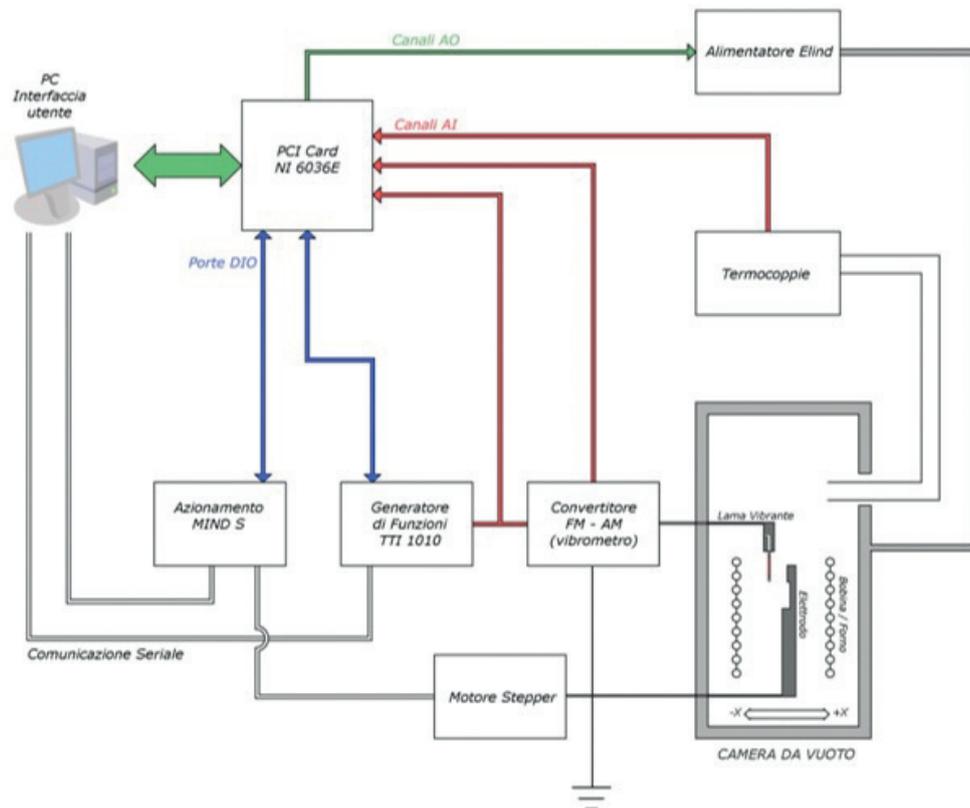
Dipartimento di Ingegneria Industriale,  
Università di Roma "Tor Vergata",  
Via del Politecnico, 1, 00133 Roma, Italia

# Metal Physics

## IL METODO

Le misure di modulo elastico dinamico e coefficiente di frizione interna sui metalli dallo stato solido allo stato liquido sono state

eseguite utilizzando l'analizzatore meccanico VRA-1604 di cui si riporta in Fig. 1 uno schema a blocchi.



**Fig.1** - Schema a blocchi dell'analizzatore meccanico VRA-1604.  
*The block diagram of mechanical analyser (VRA 1604)*

Il dispositivo è sostanzialmente costituito da una camera da vuoto all'interno della quale viene montata con una geometria a trave incastrata (cantilever) una barretta del materiale che si vuole studiare. L'estremità libera della barretta viene eccitata da un elettrodo mediante un segnale sinusoidale. Il tutto è poi collegato a un circuito che consente di misurare la risposta del campione in termini di coefficiente di frizione interna  $Q^{-1}$  e frequenza di risonanza da cui si determina il modulo elastico  $E$ .

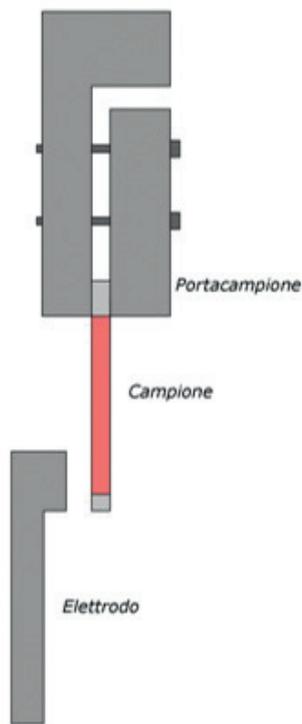
Il VRA lavora con un vuoto di  $10^{-5}$  Pa per ottenere la massima sensibilità di misura ed evitare qualsiasi contaminazione del campione. Il sistema di riscaldamento è costituito da una struttura cilindrica in quarzo che sostiene il filamento riscaldato per effetto Joule. La potenza dell'alimentatore in c.c. è controllata dal software di gestione che permette di programmare sia rampe in temperatura a velocità di riscaldamento costante sia isoterme. Tutte le operazioni sono completamente automatizzate; un software sviluppato ad hoc controlla l'insieme di tutte le funzioni operative, l'acquisizione dei dati sperimentali e la loro elaborazione in tempo reale.

Per poter effettuare le prove anche su metalli allo stato liquido

la lamina vibrante è sostituita da un contenitore di acciaio AISI 316 al cui interno viene inserito il metallo da esaminare. L'acciaio inossidabile, avendo un punto di fusione molto più alto del metallo che si vuole studiare, ben si presta ad essere utilizzato come portacampione per cui è possibile monitorare il comportamento del metallo anche allo stato liquido.

La procedura di preparazione dei campioni richiede una serie di passaggi:

- 1- si utilizza come portacampione un contenitore cilindrico di acciaio AISI 316 che viene chiuso ad una estremità e poi pressato tra due piatti in modo da trasformarlo in una barretta.
- 2- il metallo da studiare viene inserito all'interno della barretta.
- 3- il metallo viene fuso e solidificato più volte per realizzare un completo riempimento del portacampione ed evitare la formazioni di bolle che potrebbero compromettere la misura.
- 4- anche l'altra estremità viene accuratamente sigillata.
- 5- il sistema contenitore-metallo viene montato in cantilever e fatto oscillare con vibrazioni flessurali in condizioni di risonanza (Fig. 2).



**Fig. 2** - Sistema contenitore-metallo montato in cantilever e fatto oscillare con vibrazioni flessurali  
*Cantilever geometry of container-metal system excited by flexural vibrations*

Le curve sperimentali che si ottengono con questo nuovo dispositivo sono pertanto il risultato di più contributi, uno dovuto al contenitore di acciaio inossidabile e l'altro al metallo all'interno. I dati sperimentali vanno pertanto corretti dal contributo del contenitore. In un dispositivo montato in cantilever il modulo elastico dinamico  $E$  viene determinato dalla frequenza di risonanza  $f$  del campione:

$$(1) \quad f = \frac{m^2 h}{2\pi \sqrt{12} L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

dove  $m$  è una costante ( $m = 1.875$ ),  $\rho$  è la densità del materiale mentre  $L$  e  $h$  sono rispettivamente la lunghezza e lo spessore della barretta. Nei nostri esperimenti la frequenza di risonanza è generalmente dell'ordine dei KHz, mentre la deformazione è mantenuta al di sotto di  $1 \times 10^{-5}$ .

Per misurare il coefficiente di frizione interna  $Q^{-1}$  si applica al campione una sollecitazione meccanica sinusoidale di frequenza

$$(5) \quad W_{MET} / W_{AISI} = t / d \cdot (E_{MET}' / E_{AISI}') = t / d \cdot (1 - \nu_{MET} \nu_{AISI}) / (1 - \nu_{MET}^2)$$

corrispondente a quella di risonanza. Rimossa la sollecitazione si misura lo smorzamento e dal decremento logaritmico  $d$  si determina il valore del  $Q^{-1}$ . Il decremento logaritmico  $d$  può essere espresso come:

$$(2) \quad d = \frac{1}{k} \ln \frac{A_n}{A_{n+k}}$$

dove  $A_n$  e  $A_{n+k}$  sono rispettivamente l'ampiezza dell' $n$ -sima e  $n+k$ -sima oscillazione. Noto il decremento logaritmico  $Q^{-1}$  si ottiene dalla seguente relazione:

$$(3) \quad Q^{-1} = \frac{d}{\pi}$$

I dati sperimentali del coefficiente di frizione interna così ottenuti debbono essere opportunamente corretti per determinare lo smorzamento dovuto esclusivamente al metallo presente all'interno del contenitore di acciaio AISI 316. Il sistema contenitore-metallo può essere assimilato ad un composito fatto di tre strati come quello rappresentato in Fig. 3 dove vengono riportati gli spessori tipici del contenitore ( $d$ ) e del metallo ( $t$ ).



**Fig. 3** - Schema semplificato del sistema contenitore-metallo  
*Schematic representation of container-metal system*

Lo smorzamento del composito ( $Q_C^{-1}$ ), nel sistema schematizzato, può essere espresso nei seguenti termini:

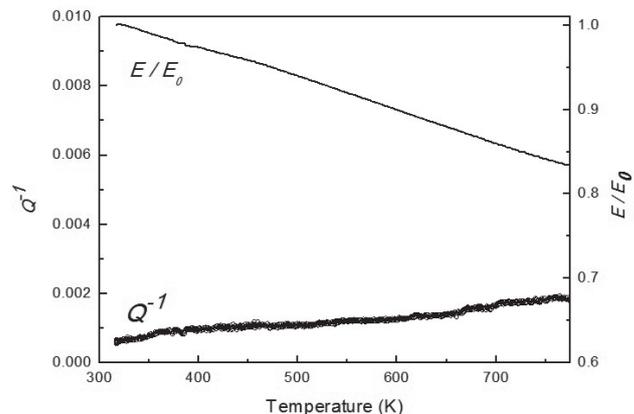
$$(4) \quad Q_C^{-1} = Q_{AISI}^{-1} + (W_{MET} / W_{AISI}) \cdot Q_{MET}^{-1}$$

dove  $W_{MET}$ ,  $W_{AISI}$ ,  $Q_{MET}^{-1}$ ,  $Q_{AISI}^{-1}$  sono rispettivamente le energie dissipate nel ciclo di vibrazione e i coefficienti di frizione interna del metallo (MET) e del contenitore (AISI).  $Q_C^{-1}$  è il dato sperimentale,  $Q_{MET}^{-1}$  può essere calcolato conoscendo gli altri termini dell'Eq. (4).  $Q_{AISI}^{-1}$  si determina con prove di SM sul contenitore vuoto mentre il rapporto  $(W_{MET} / W_{AISI})$ , che tiene conto di quanto pesa il contributo di ciascun strato in funzione dello spessore, può essere scritto come:

dove  $t$  e  $d$  sono gli spessori del metallo e del contenitore,  $E_{MET}$  è il modulo elastico del metallo facente parte di un sistema composito,  $E_{AISI}$  è il modulo elastico dell'acciaio AISI,  $\nu_{MET}$  e  $\nu_{AISI}$  sono i rapporti di Poisson del metallo e dell'acciaio AISI 316, rispettivamente.

In Fig.4 sono riportati gli andamenti sperimentali di  $Q^{-1}$  e  $E_{AISI}$  del contenitore ottenuti effettuando la prova sulla barretta di acciaio vuota da temperatura ambiente fino a 750 °C. Il modulo elastico è normalizzato ad  $E_0 = 190$  GPa ovvero il modulo elastico dell'acciaio a temperatura ambiente. Il modulo elastico e il coefficiente di frizione interna della barretta vuota presentano un andamento monotono in un ampio intervallo di temperatura.

Di seguito si riportano alcuni esempi di applicazioni della nuova tecnica di spettroscopia meccanica a problemi metal-lurgici.



**Fig. 4** - Andamento di  $Q^{-1}$  e  $E/E_0$  ottenuti eseguendo i test sulla barretta vuota di AISI 316  
*Trends of  $Q^{-1}$  and  $E/E_0$  determined in tests on hollow reed made of AISI 316*

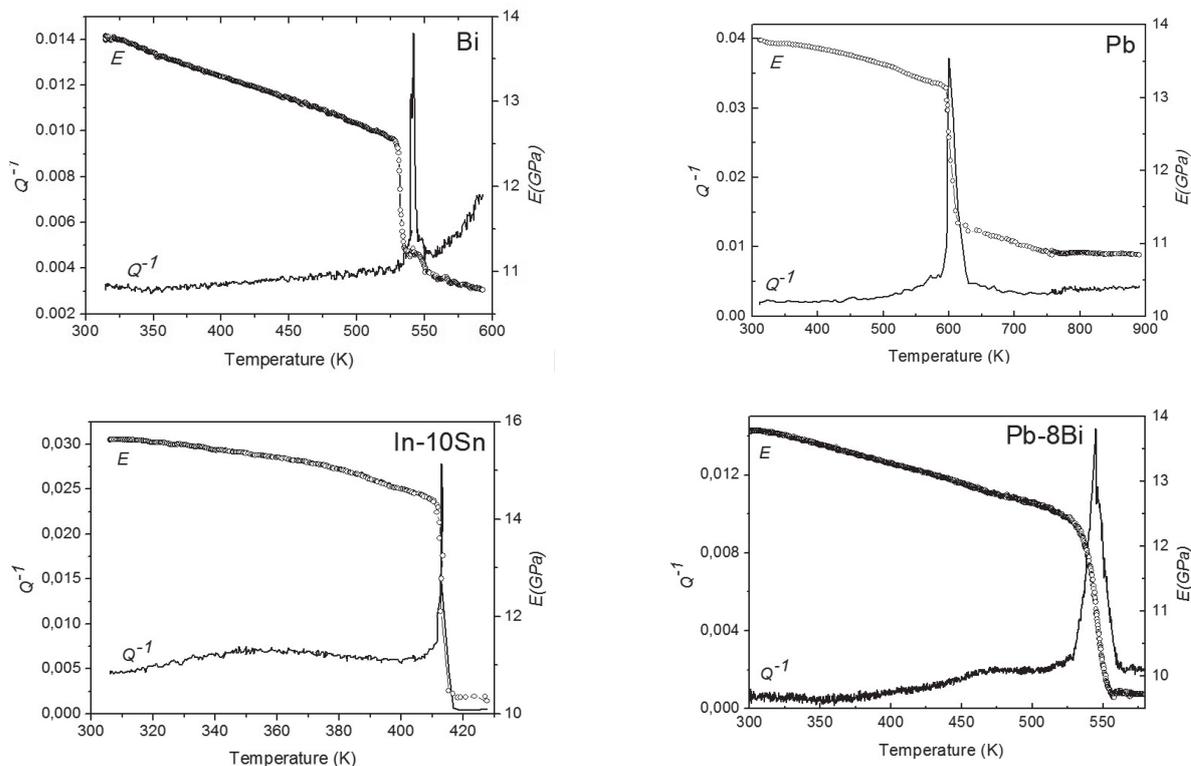
## Fenomeni precursori la fusione in metalli puri e leghe binarie

Da tempo si è cercato di comprendere il ruolo dei difetti cristallini nel meccanismo della fusione e diverse sono state le teorie elaborate. Granato [12] fu il primo a determinare una correlazione tra la concentrazione di auto-interstiziali e l'energia libera osservando una diminuzione del modulo di taglio  $G$  all'aumentare della concentrazione di auto-interstiziali. Recentemente Gomez et al. [13-14] hanno valutato la percentuale di difetti in prossimità della temperatura di fusione osservando che quest'ultimi

tendono a formare cluster di difetti complessi, quali loop di dislocazioni, che portano al collasso della struttura in prossimità della temperatura di fusione.

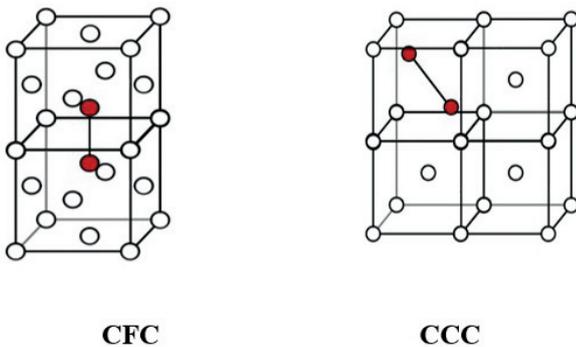
La tecnica di Spettroscopia Meccanica sviluppata da noi ben si presta a studiare i fenomeni precursori la fusione in quanto consente di monitorare e osservare i fenomeni anelastici in funzione della temperatura dallo stato solido fino allo stato liquido.

Le curve di  $E$  e  $Q^{-1}$  di alcuni metalli puri (Pb e Bi) e leghe binarie (In-10Sn, Pb-8Bi) sono mostrati in Fig. 5.



**Fig. 5** - Andamenti di  $Q^{-1}$  ed  $E$  ottenuti per Bi, Pb, In-10Sn, Pb-8Bi  
*Trends of  $Q^{-1}$  and  $E/E_0$  of Bi, Pb, In-10Sn, Pb-8Bi*

Questi fenomeni anelatici, calo del modulo elastico e massimo di  $Q^{-1}$ , possono essere spiegati considerando un incremento della concentrazione di difetti di punto in particolare auto-interstiziali in configurazione dumbbell (Fig. 6) che si ri-orientano ciclicamente a causa delle vibrazioni flessurali del campione con conseguente dissipazione di energia ed aumento dello smorzamento.



**Fig. 6** - Auto-interstiziali in configurazione dumbbell in un reticolo cubico a facce centrate (CFC) e cubico a corpo centrato (CCC)

*Dumbbell configurations of self-interstitials in face-centered cubic system (FCC) and body-centered cubic system (BCC)*

Mediante l'impiego di questa nuova tecnica è stato quindi possibile studiare gli effetti precursori la fusione in alcuni metalli puri e in leghe binarie. I dati sperimentali hanno sempre mostrato la presenza di un massimo di frizione interna e brusco calo del modulo elastico dinamico poco prima della fusione. In accordo con la teoria di Granato i fenomeni anelastici osservati possono essere spiegati con un incremento nella concentrazione di interstiziali in configurazione dumbbell che favoriranno la rottura dei legami interatomici determinando le condizioni favorevoli per un considerevole aumento della concentrazione di vacanze che porta a sua volta al successivo collasso della struttura e quindi alla fusione. Questo processo è stato descritto in dettaglio per l'indio in ref. [9].

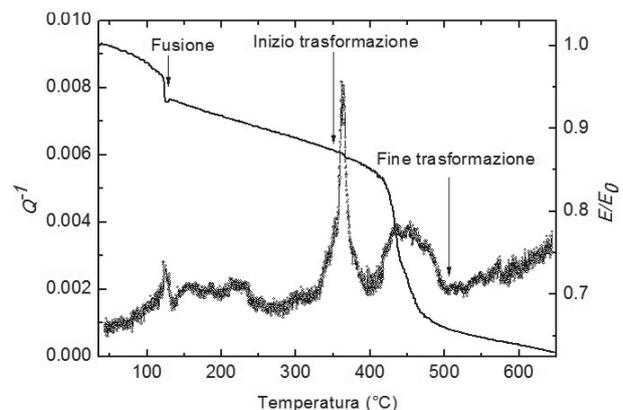
## Trasformazione liquido-liquido

Lo studio delle strutture di metalli liquidi è di grande importanza per la comprensione di una grande varietà di comportamenti osservati in diversi metalli, per validare modelli teorici, per controllare le strutture di solidificazione e per fini applicativi. Ad esempio possibili cambiamenti strutturali del liquido possono influenzare l'interazione di quest'ultimo con i materiali con cui esso entra in contatto.

Si è tentato a lungo di descrivere la struttura dei metalli liquidi e Reichert et al. [15] fu il primo a dimostrare sperimentalmente l'esistenza di una simmetria a base cinque nel Pb fuso eseguendo misure RX (radiazioni evanescenti) all'interfaccia solido-liquido. Questo risultato mise in evidenza che un liquido mono-atomico possiede un impacchettamento degli atomi disposti in blocchi icosaedrici. Più di recente sono state studiate transizioni di fase liquido-liquido per fusi sia ad un solo componente (Cs, Bi, Ga, Si,

Ge e Se) [16-18] che in alcune leghe binarie quali In-Sn, Pb-Bi, Pb-Sn, In-Bi [19-20]. Tali transizioni si verificano centinaia di gradi al di sopra della curva di liquidus dove non è definita nessuna altra curva nel diagramma di fase e l'impiego di questa nuova tecnica di spettroscopia meccanica può risultare utile proprio per osservare queste transizioni.

In particolare è stato possibile studiare la lega binaria Pb-Bi con differenti composizioni (Pb-8Bi, Pb-15Bi, Pb-25Bi, Pb-31Bi, Pb-44.5Bi) da temperatura ambiente fino a centinaia di gradi oltre la fusione per osservare l'eventuale presenza di fenomeni anelastici quando il metallo si trova già allo stato fuso. A titolo di esempio si riporta in Fig. 7 il risultato della prova di SM ottenuto per la lega di composizione eutettica (Pb-44.5Bi) [21].



**Fig. 7** - Andamenti di  $Q^{-1}$  e  $E/E_0$  ottenuti sulla lega Pb-44.5Bi  
*Mechanical loss  $Q^{-1}$  and  $E/E_0$  vs.  $T$  trends of the Pb-44.5Bi alloy*

I risultati sperimentali mostrano un brusco calo del modulo elastico tra 350 e 520 °C e la presenza di un massimo di frizione interna centrato a 460 °C. Sulla base di prove congiunte di SM e diffrazione X ad alta temperatura (HT-XRD) è stato possibile comprendere la natura di questi fenomeni anelastici osservati e spiegarli considerando un ri-arrangiamento degli atomi nel metallo liquido. Gli atomi subito dopo la fusione possiedono un ordine a breve raggio che può essere rappresentato mediante una configurazione di tipo cubo-ottaedrica, tale configurazione tende ad evolvere in una di tipo icosaedrico quando la temperatura raggiunge i 520°C. La trasformazione geometrica cubo-ottaedro → icosaedro è stata descritta e validata anche attraverso un piccolo modello fisico da noi realizzato [22].

## CONCLUSIONI

In questo lavoro è stata illustrata una nuova tecnica che permette di eseguire misure di Spettroscopia Meccanica in un ampio intervallo di temperatura sui metalli sia allo stato solido che liquido senza interrompere le misure durante la fusione o solidificazione. Il metallo da studiare viene fuso e solidificato in un contenitore di acciaio inossidabile AISI 316 che viene poi sigillato. Questo sistema costituito da metallo e contenitore viene montato in cantilever, fatto oscillare con vibrazioni flessurali e si opera in condizioni di risonanza. I dati sperimentali così ottenuti (coefficiente

di frizione interna  $Q^{-1}$  e modulo elastico dinamico  $E$ ) vengono poi corretti dal contributo del contenitore.

La tecnica è stata impiegata sia per studiare i fenomeni precursori della fusione di metalli puri e leghe bassofondenti che il loro comportamento allo stato liquido fino a molte centinaia di gradi al di sopra della fusione.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] C. ZENER, Elasticity and anelasticity of metals, University of Chicago Press, Chicago, Illinois.
- [2] A.S. NOWICK, B.S. BERRY, Anelastic relaxation in crystalline solids, Academic Press New York and London (1972).
- [3] R. DE BAPTIST, Internal friction of structural defects in crystalline solids, North Holland, Amsterdam (1972).
- [4] R. MONTANARI, E. BONETTI, Spettroscopia Meccanica: teoria, tecnica e applicazioni metallurgiche, Edizioni AIM, Milano (2010).
- [5] Z.G. ZHU, F.Q. ZU, L.J. GUO, B. ZHANG, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 370 (2004), p. 427.
- [6] F. Q. ZU, Z.G. ZHU, B. ZHANG, Y. FENG, J.P. SHUI, J. Phys. Condens. Matter, Vol. 13 (2001), p. 11435.
- [7] F. Q. ZU, Z. G. ZHU, L. J. GUO, X. B. QIN, H. YANG, W. J. SHAN, Phys. Rev. Lett., Vol. 89-12 (2002), p. 125505.
- [8] S. AMADORI, E.G. CAMPARI, A.L. FIORINI, R. MONTANARI, L. PASQUINI, L. SAVINI, E. BONETTI, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 442 (2006), p. 543.
- [9] R. MONTANARI, A. VARONE, Metals, Vol. 5 (2015), p. 1061; [www.mdpi.com/journal/metals](http://www.mdpi.com/journal/metals).
- [10] R. MONTANARI, A. VARONE, Solid State Phenomena, Vol. 184 (2012), p. 434.
- [11] P. DEODATI, F. GAUZZI, R. MONTANARI, A. VARONE, Materials Science Forum, Vols. 706-709 (2012), p. 878.
- [12] A.V. GRANATO, Phys. Rev. Lett., Vol. 68 (1992), p. 974.
- [13] L. GOMEZ, A. DOBRY, H.T. DIEP, Phys. Rev. B, Vol. 63 (2001), p. 224103-1.
- [14] L. GOMEZ, A. DOBRY, CH. GEUTING H.T. DIEP, L. BURAKOVSKY, Phys. Rev. Lett., Vol 90 (2003), p. 95701-1.
- [15] H. REICHERT, O. KLEIN, H. DOSCH, M. DENK, V. HONKIMAKI, T. LIPPMANN, G. REITER, Nature, Vol. 408 (2000), p. 839.
- [16] M. GRIMSDITCH, Phys. Rev. Lett., Vol. 52 (1984), p. 2379.
- [17] S. HARRINGTON ET AL., Phys. Rev. Lett., Vol. 78 (1997), p. 2409.
- [18] V.V. BRAZHKIN, S.V. POPOVA, R.N. VOLOSHIN, High Press. Res., Vol. 15 (1997), p. 267.
- [19] Z.G. ZHU, F.Q. ZU, L.J. GUO, B. ZHANG, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 370 (2004), p. 427.
- [20] I. KABAN, W. HOYER, YU PLEVACHUK, V. SKLYARCHUK, J. Phys. Condens. Matter, Vol. 16 (2004), p. 6335.
- [21] R. MONTANARI, A. VARONE, Solid State Phenomena, Vol. 184 (2012), p. 434
- [22] R. MONTANARI, A. VARONE, La Metallurgia Italiana, nr. 3 (2015) p. 3.

## *A novel technique of mechanical spectroscopy for studies on metals in liquid and solid state*

**KEYWORDS:** MECHANICAL SPECTROSCOPY - DAMPING - DYNAMIC MODULUS - SOLID METAL - LIQUID METAL

*Mechanical Spectroscopy (MS) is a technique which allows to carry out internal friction and dynamic modulus tests on metals vs. temperature. MS has been extensively used for studying metals in solid state whereas few data on liquid metals are reported in literature and have been obtained by means of a modified inverted torsion pendulum. Present work describes a novel technique developed by us which permits to study metals from solid to liquid state without stopping experiments during solidification and melting. The metal is cast inside a container of stainless steel (AISI 316) closed at an end; after solidification the open extremity of the reed has been sealed. The container-metal system is mounted in free-clamped mode and excited by flexural vibrations. Experimental data (damping  $Q^{-1}$  and dynamic modulus  $E$ ) are corrected from the contribution of the container. This technique has been used for studying precursor phenomena of melting in pure metals and alloys and liquid-liquid transitions in several alloys.*