

04.85.19

CNEA-NT 1/85

PMTM/T-4

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
GERENCIA DE DESARROLLO

" FRICCION INTERNA DE ALTA TEMPERATURA
EN METALES Y ALEACIONES
DE INTERES NUCLEAR "

TESTS

Bernardo José MOLINAS

Buenos Aires

1985

A mis padres.

A mi esposa.

Franz Kafka pudo concebir "El Castillo" pero jamás
habría imaginado "El Doctorado Rosarino" . . .

RESUMEN

Se ha estudiado el espectro de fricción interna, con especial atención en el rango denominado como de alta temperatura, en metales y aleaciones de interés nuclear: policristales de zirconio, niobio y zircaloy - 4, y monocristales de niobio.

Se ha hecho una revisión crítica completa, sobre los trabajos de fricción interna de alta temperatura medida en zirconio y aleaciones de zirconio, existentes en la literatura. Debido al importante rol que cumple el borde de grano en procesos de deformación plástica a altas temperaturas, se ha dedicado una particular atención a los picos de fricción interna relacionados con procesos de relajación en dicho borde. Para ello se ha hecho una revisión completa de todos los modelos existentes para describir el propio borde de grano. Además, debido a una fuerte controversia actual sobre picos cuyo origen podría buscarse en los bordes intercristalinos, o en los cristales, se ha confeccionado una revisión de todos los modelos de fricción interna atribuible al borde de grano, y una revisión resumida de experimentos y modelos que explican dichos picos en base a mecanismos localizados fuera de los bordes.

Se han perfeccionado los periféricos de dos equipos de medición de fricción interna. Se construyó un sistema corrector, de amplio rango, del amortiguamiento ante variaciones del módulo de elasticidad del espécimen, para un péndulo de torsión automático a frecuencias medias, y un sistema optoelectrónico de captación y registro de las oscilaciones, para un péndulo de torsión de decaimiento libre a frecuencias bajas.

Se ha desarrollado un método original de medición que permite obtener fricción interna intrínseca versus temperatura, durante una medición típica de fricción interna medida versus temperatura, para péndulos automáticos de torsión y de flexión. A tal fin, se ha hecho una revisión de los trabajos existentes referidos a la obtención de fricción interna intrínseca, para diferentes modos de deformación y geometría de especímenes, estudiándose en el presente trabajo el caso de oscilaciones forzadas en torsión de cilindros, no tratado hasta el presente. Parte de las mediciones del espectro de fricción interna en zirconio y en zircaloy - 4 ha sido efectuada utilizando el método citado, por lo que las curvas obtenidas de amortiguamiento intrínseco versus temperatura, son susceptibles de ser comparadas directamente con los distintos modelos teóricos, los que siempre suponen tensiones homogéneas.

Se han detectado y caracterizado completamente dos picos de fricción interna, P_1' y P_2' , en zircaloy - 4, no mencionados en la literatura hasta donde tenemos conocimiento. Se ha medido y caracterizado el típico pico P_1 en zirconio, mencionado ya por otros autores. Se han estudiado dos picos, P_1^C y P_2^C , y un ciclo de histéresis de fricción interna versus temperatura, presentes en zirconio, mostrando que este último depende del tamaño de grano. El pico típico del zirconio, en algunos trabajos previos es en realidad P_1^C , y la imposibilidad de diferenciarlo de P_1 ha provenido de que, excepto en el presente trabajo, nunca se habían observado en un mismo experimento.

La utilización de dos péndulos de torsión, operando a diferentes frecuencias situadas en un rango de más de dos órdenes de magnitud, ha permitido medir con muy bajo error la entalpía de activación aparente de los picos P_1 y P_1' .

Tanto los efectos de histéresis, como los cinco picos citados, han sido explicados mediante mecanismos de relajación asociados al deslizamiento de borde de grano libre de partículas y al deslizamiento de borde de grano bloqueado por soluto en forma de precipitados finos o configuraciones de defectos.

Finalmente se ha estudiado el fondo de fricción interna de alta temperatura en monocristales de niobio, en zirconio y en aleaciones de zirconio, y se ha puesto en evidencia que para todos los casos analizados, los modelos teóricos existentes no describen a los fondos experimentales.

I N D I C E

	Página:
RESUMEN	V
INTRODUCTION	1
<u>CAPITULO I</u> - AMORTIGUAMIENTO O FRICCION INTERNA EN MATERIALES	3
1. Introducción.	3
2. Anelasticidad. Caso del Sólido Anelástico Estandar (S.A.E.).	7
2.1. Comportamiento del S.A.E. ante la aplicación de una tensión constante (creep).	8
2.2. Comportamiento del S.A.E. ante la imposición de una de formación constante (relajación de tensiones).	10
2.3. Comportamiento del S.A.E. ante la aplicación de una tensión periódica.	10
3. Fricción Interna (F.I.).	13
3.1. Definición general.	13
3.2. Determinación de parámetros en el caso de relajación <u>a</u> nelástica.	16
3.2.1. F.I. medida en base al decremento logarítmico, al ancho de banda y a la energía disipada.	16
3.2.2. Tiempo de relajación y Entalpía de activación.	18
3.2.3. Intensidad de relajación y Defecto en módulo.	20
3.3. Determinación de parámetros en el caso en que existe <u>u</u> na distribución de tiempos de relajación.	21
4. Modos de operación de un equipo de medición de F.I.	24
4.1. Decaimiento libre de las oscilaciones.	26
4.2. Oscilaciones forzadas.	29
4.3. Oscilaciones entretenidas.	31
4.4. Dependencia de la F.I. medida con la frecuencia en <u>pén</u> dulos automáticos.	33
5. F.I. dependiente de la amplitud de deformación y F.I. intrín- seca.	34
5.1. Expresiones que permiten obtener F.I. intrínseca a <u>par</u> tir de F.I. medida a amplitud de deformación máxima constante.	37
5.2. Distorsión de la <u>F.I.</u> medida en el caso de decaimiento libre debido a la inhomogeneidad espacial y temporal de <u>tensiones</u> .	40
5.3. Distorsión de la <u>F.I.</u> medida en el caso de oscilacio-	

VIII

nes forzadas debido a la inhomogeneidad espacial doble de tensiones.

43

Referencias

53

CAPITULO II - FRICCION INTERNA DE ALTA TEMPERATURA Y RELAJACION EN BORDES DE GRANO

54

1. Información experimental existente. 54
 - 1.1. Picos de F.I. debidos a fenómenos disipativos que ocurren en los cristales. 54
 - 1.2. Picos de F.I. debidos a fenómenos disipativos que ocurren en los Bordes de Grano (B.deG.). 58
 - 1.2.1. Picos en metales puros. 58
 - 1.2.2. Picos en aleaciones. Efecto de soluto sustitucional e intersticial, y de precipitados. 60
 - 1.3. Fondo de F.I. de alta temperatura (A.T.). 61
2. Modelos representativos de la estructura de un B.deG. 63
3. Modelos para explicar la F.I. debida a fenómenos disipativos que ocurren en los B.deG. 68
 - 3.1. Modelo de Zener-Kê (deslizamiento del borde). 68
 - 3.2. Modelo de Gifkins (migración de proyecciones). 69
 - 3.3. Modelo de Weinig-Machlin (deslizamiento y migración del borde). 70
 - 3.4. Modelo de Roberts-Barrand (dislocaciones en los B.deG.). 70
 - 3.5. Modelo de Woirgard-de Fouquet (dislocaciones en los B.deG.). 72
 - 3.6. Modelo de Ashmarin-Zhikhar-Shvedov (dislocaciones en los B.deG.). 73
 - 3.7. Modelo de Sun-Kê (deslizamiento de dislocaciones en los B.deG.). 76
 - 3.8. Modelos para los picos HTP e ITP. 78
 - 3.9. Modelo de Raj-Ashby y de Mori-Koda-Monzen-Mura (deslizamiento de B.deG. bloqueado por partículas). 79
4. Modelos para explicar el fondo de F.I. de A.T. 80

Referencias

88

CAPITULO III - REVISION DE TRABAJOS PREVIOS DE FRICCION INTERNA DE ALTA TEMPERATURA EN ZIRCONIO Y ALEACIONES DE ZIRCONIO

89

Referencias

105

CAPITULO IV - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

CAPITULO IV - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	106
1. Descripción de los equipos e instrumental utilizados y de las Técnicas de Medición.	106
1.1. Equipos e instrumental existentes.	106
1.1.1. Equipo de medición de F.I. a frecuencias bajas (0,3 Hz a 15 Hz).	106
1.1.2. Equipo de medición de F.I. a frecuencias medias (50 Hz a 150 Hz), automático.	106
1.1.3. Equipo de recocido de probetas bajo vacío.	107
1.1.4. Dispositivos para la confección y estudio de metalografías.	107
1.1.5. Equipos utilizados en otros Centros de Investigación.	108
1.2. Modificaciones y mejoras de los equipos e instrumental existentes.	108
1.2.1. Modificaciones y mejoras en el Equipo de medición de F.I. a frecuencias bajas.	108
1.2.2. Modificaciones y mejoras en el Equipo de medición de F.I. a frecuencias medias.	110
1.2.3. Modificaciones y mejoras en el Sistema de recocido.	112
1.3. Equipos nuevos construídos en el marco del presente trabajo.	112
1.3.1. Sistema de captación y registro de las oscilaciones del péndulo de F.I. a frecuencias bajas.	112
1.3.2. Sistema Corrector de amplio rango de la F.I. ante variaciones del módulo de elasticidad del espécimen para el péndulo automático.	114
1.3.3. Armado de un dispositivo trefilador y de un dispositivo para encapsulado de probetas.	117
1.3.4. Construcción de una trampa de vapores o bomba criogénica.	118
1.3.5. Armado de un horno tubular eléctrico para el péndulo de frecuencias bajas.	118
1.4. Técnicas de medición y estimación de errores.	119
1.4.1. Mediciones de F.I.	119
1.4.2. Mediciones de amplitud de deformación.	122
1.4.3. Cálculo de parámetros de la relajación.	123
1.4.4. Mediciones de temperatura y de período.	124
1.4.5. Mediciones de tamaño de grano (T.deG.)	125
1.5. Dificultades particulares que presenta la medición de F.I. debida a B.deG. y la F.I. de A.T.	125

1.6. Calibraciones de equipos e instrumental efectuadas.	127
1.6.1. Curva de calibración del Sistema de Captación optoelectrónico del péndulo de frecuencias <u>ba</u> jas.	127
1.6.2. Calibración del Sistema Corrector de amplio rango de la F.I. ante variaciones del módulo de elasticidad del espécimen.	128
1.6.3. Calibración de amplitudes de deformación y de la función tensión captor-amplitud de deforma <u>ci</u> ón en el péndulo de frecuencias medias.	130
1.6.4. Calibración de la F.I. medida por decaimiento libre versus la F.I. medida en oscilaciones entretenidas (tensión entregada por el Sistema Corrector) en el péndulo de frecuencias medias.	134
1.6.5. Ensayo de control del Sistema optoelectrónico del péndulo de frecuencias medias.	137
1.6.6. Calibración de las termocuplas de medición de ambos péndulos.	139
1.7. Desarrollo de un método original de medición para péndulos de torsión y de flexión automáticos que permite obtener F.I. y Defecto en módulo intrínsecos versus temperatura.	142
1.7.1. Fundamento del método.	142
1.7.2. Evaluación del error del método.	145
2. Material ensayado y tratamiento de las probetas.	146
2.1. Metales y aleaciones utilizados.	146
2.2. Tratamientos químicos y termomecánicos efectuados sobre las probetas en las etapas anteriores y posteriores al ensayo.	146
2.2.1. Para dimensionar los especímenes.	146
2.2.2. Para relevar tensiones.	147
2.2.3. Para crecer el T.deG.	148
2.2.3.1. Trabajos previos sobre crecimiento de grano en zirconio y aleaciones de zirconio.	148
2.2.3.2. Obtención de distintos T.deG. en zirconio y en zircaloy-4.	150
2.2.4. Para obtener cierta textura.	152
2.3. Técnicas metalográficas utilizadas.	153
2.4. Medición del T.deG.	154

<u>CAPITULO V - RESULTADOS</u>	180
1. Experimentos de F.I. en el metal puro.	180
1.1. Picos de F.I.	180
1.2. Fondo de F.I.	185
1.2.1. Fondo de F.I. en zirconio.	185
1.2.2. Fondo de F.I. en niobio.	187
1.3. Histéresis de la F.I. con la temperatura en el metal puro.	188
1.4. Dependencia de la F.I. con la textura.	192
2. Experimentos de F.I. en la aleación.	193
2.1. Picos de F.I.	193
2.2. Fondo de F.I.	197
2.3. Histéresis de la F.I. con la temperatura en la aleación.	199
Referencias	231
<u>CAPITULO VI - DISCUSION</u>	232
1. Discusión sobre el fondo de fricción interna de alta temperatura.	232
2. Discusión sobre los picos de F.I. de A.T. en zirconio y en zircaloy-4.	235
3. Discusión sobre el ciclo de histéresis en zirconio y en zircaloy-4.	250
4. Propuesta de nuevos trabajos experimentales y teóricos que surgen a partir del presente trabajo.	252
4.1. Propuestas relacionadas con la técnica de F.I. (incluyendo la técnica de Microscopía Electrónica por Transmisión).	252
4.2. Propuestas relacionadas con el empleo de otras técnicas (espectroscopía Mössbauer y espectroscopía Auger).	254
Referencias	263
<u>APENDICES</u>	
APENDICE 1 : Las ecuaciones "tipo Arrhenius" en Metalurgia Física. Entalpía de activación y entalpía "aparente" de activación.	266
APENDICE 2 : Amplitud de deformación en especímenes sometidos a torsión con diferentes secciones transversales.	271

XII

APENDICE 3 : Origen de la dependencia de la F.I. medida con la frecuencia en péndulos automáticos (caso de torsión).	274
--	-----

APENDICE 4 : Método numérico para calcular F.I. intrínseca o Defecto en módulo intrínseco a partir de mediciones obtenidas en oscilaciones longitudinales.	282
--	-----

Lista de abreviaturas más utilizadas en el texto.	286
---	-----

<u>CONCLUSIONES</u>	286
---------------------	-----

AGRADECIMIENTOS	
-----------------	--

INTRODUCCION

Dentro de la problemática actual referida al comportamiento mecánico y físico de metales y aleaciones, importa sobremanera el rango de deformación plástica, y más aún, la deformación plástica a "altas temperaturas".

Por altas temperaturas se entiende, aproximadamente, el rango de temperaturas pertenecientes al entorno $0,4 T_F$ a T_F , donde T_F es la temperatura absoluta de fusión del material.

Por citar sólo dos ejemplos: - Interesa conocer mediante qué mecanismos físicos un espécimen en el Laboratorio, o una pieza en una instalación industrial (sea el caso de una vaina de zircaloy-4 conteniendo uranio en una central nuclear), a una temperatura elevada, sufre termofluencia o "creep".

- De la misma manera, interesa poder predecir el tiempo de vida de una pieza que sufre en el Laboratorio un experimento de LCF (fatiga de bajo ciclaje), o que soporta en una instalación industrial (sea el caso de álabes de una turbina de gas o componentes de una planta química), algún tipo de proceso asimilable a "periódicas" variaciones de la tensión mecánica, o de la temperatura, etc.

Existe una amplia gama de mecanismos que involucran defectos de las redes cristalinas (éstos pueden ser puntuales, como vacancias, intersticiales o sustitucionales; lineales, como las dislocaciones; superficiales, como los bordes y sub-bordes de grano; o de volumen, como los precipitados) que se van activando sucesivamente a medida que aumenta la temperatura y aún que se superponen.

Es reconocido en la literatura dedicada a la deformación plástica de metales y aleaciones en general, que a altas temperaturas, empiezan a contribuir en forma importante los mecanismos confinados en los bordes de grano, o sea en las zonas de transición entre los distintos cristales que componen un policristal. Se ha reportado que existe deslizamiento a lo largo del borde, migración del mismo, difusión y deformación en los cristales en regiones aledañas a los bordes, etc.

Una manera de estudiar qué mecanismos se activan a las distintas temperaturas, viene dada por la técnica de Fricción Interna, que revela la presencia de fenómenos anelásticos y de fenómenos de amortiguamiento plástico, en forma muy fina, selectiva y no destructiva. Con dicha técnica se obtiene un espectro de "picos de fricción interna", que normalmente son los máximos en las variables: amortiguamiento versus temperatura, y menos frecuentemente, los máximos en las variables: amortiguamiento versus frecuencia mecánica. El amortiguamiento o fricción interna, es una magnitud proporcional a la relación entre la energía disipada por ciclo por un espécimen sometido a vibración, y la energía mecánica

total almacenada en el espécimen en ese ciclo. En la mayoría de los casos, la técnica determina, en base a los parámetros que permite medir: entalpía de activación del proceso, tiempo de relajación del mismo, velocidades de difusión, defecto en módulo (variación relativa de un dado módulo elástico a cierta temperatura con respecto a ese módulo a temperatura ambiente), etc., el posible mecanismo y su ubicación dentro de la probeta. En casos complejos, para sacar resultados concluyentes, debe complementarse con otras técnicas como por ejemplo la microscopía electrónica.

Un conocimiento sólido del comportamiento de metales y aleaciones en su estado normal, es necesario para cualquier estudio de los mismos bajo condiciones de irradiación, cuando se los emplea como materiales estructurales de un reactor.

Con referencia al problema particular del borde de grano, luego del trabajo pionero de Kê en 1947, quien fue el primero en utilizar la fricción interna para revelar un fenómeno en aluminio atribuible al deslizamiento de los bordes, se realizaron numerosos experimentos y se ensayaron varios modelos teóricos. No obstante estos avances, en estos últimos años y hasta el día de la fecha, se ha generado una fuerte controversia respecto a los picos de fricción interna atribuidos a fenómenos confinados en el interior de los bordes, dado que algunos autores sostienen la posibilidad de explicarlos con mecanismos localizados en los cristales. El resultado final de tal controversia ha de tener, lógicamente, una notable influencia respecto a lo que se entiende por borde de grano y a su comportamiento a altas temperaturas.

Una parte de los resultados del presente trabajo nos permite terciar en la citada controversia, aportando evidencia experimental original que abona al cuerpo de experimentos y modelos basados en el borde de grano.

Otro punto de dilatada discusión dentro de la literatura sobre fricción interna se relaciona con el fondo donde aparecen generalmente montados los picos, poniéndose en evidencia en este trabajo las insuficiencias de los modelos teóricos actuales.

La mayoría de las mediciones la hemos realizado en zirconio y en zircaloy-4, los que aparte de su importancia desde el punto de vista de la tecnología nuclear (en la central nuclear de Atucha, República Argentina, se utilizan tubos de zircaloy-4, y en la central nuclear del Embalse del Río Tercero, tubos de zirconio-niobio y de zircaloy-4), son de estructura hexagonal compacta. Las propiedades mecánicas y físicas de los metales de estructura cúbica han sido estudiadas con mucho rigor. No ocurre lo propio con los hexagonales donde se requieren tanto nuevas mediciones como modelos teóricos.

CAPITULO I - AMORTIGUAMIENTO O FRICCIÓN INTERNA EN MATERIALES

1. Introducción

La mayoría de los materiales (entre los que se incluyen los metales y aleaciones estudiados en el presente trabajo), presentan, aún dentro del rango que normalmente se entiende como elástico, cierta histéresis en la función tensión (σ) versus deformación (ϵ), o lo que es lo mismo, una disipación de energía mecánica en calor hacia el medio ambiente, cuando se los somete a tensiones cíclicas. Este efecto se denomina "amortiguamiento", o "fricción interna" (F.I.). Una definición más cuantitativa de la F.I. (denominada por algunos autores /1/ como "coeficiente de pérdida"), establece que la misma es proporcional a la relación entre la energía disipada por unidad de volumen y por ciclo ante deformaciones espacialmente uniformes, ΔE_I , y la energía almacenada por unidad de volumen, también ante ϵ uniformes, a la máxima deformación (o energía mecánica total almacenada en ese ciclo), E_T . El subíndice I indica que dichas cantidades pueden considerarse como "intrínsecas" o características del material. La ausencia del subíndice alude, en cambio, a energías totales medidas considerando el volumen completo de cierto espécimen. De tal manera hablaremos de "F.I. intrínseca o del material" y de "F.I. del espécimen". Una definición más estricta se da en 3.1.

La F.I. puede surgir a partir de: 1) fenómenos dependientes del tiempo o 2) debido a la irreversibilidad del flujo plástico.

Un mismo material puede exhibir amortiguamiento debido a un caso o al otro, dependiendo, por ejemplo, del rango de deformación considerado.

El primer caso recibe otras denominaciones equivalentes: amortiguamiento viscoelástico o histéresis "dinámica". Se caracteriza porque la naturaleza de las leyes σ versus ϵ es lineal. Las ecuaciones diferenciales involucran las derivadas temporales de σ y ϵ . El amortiguamiento es independiente de la amplitud ϵ (o sea de σ). Presenta en cambio una fuerte dependencia con la temperatura y con la frecuencia. La reología, para describir el comportamiento de materiales que presenten "histéresis dinámica", ha recurrido a elementos mecánicos lineales como resortes y amortiguadores. Los comportamientos extremos son el de los materiales absolutamente elásticos (o hookeanos) y el de los materiales absolutamente viscosos (o newtoneanos). Los primeros retornan instantáneamente a su estado original al retirar la tensión aplicada. Los segundos carecen de capacidad para recuperarse. Algunos materiales reales poseen un comportamiento que se describe mediante una combinación de los dos anteriores, y que por lo tanto se denomina "viscoelástico".

Dentro del "amortiguamiento viscoelástico", podemos asignar el carácter de "anelástico" o el de viscoelástico propiamente dicho (viscoso), según sea el com

portamiento del material ante una determinada sollicitación, como por ejemplo una sollicitación de "creep" (aplicación de un escalón de tensión).

Dentro de la reología, el modelo más simple que describe un comportamiento anelástico es el de Kelvin-Voigt, que consta de un resorte y de un amortiguador en paralelo. En el resorte la tensión es proporcional a la deformación, y la constante de proporcionalidad es la constante elástica μ . Por lo tanto:

$$\sigma = \mu \epsilon$$

En el amortiguador, la tensión es proporcional a la derivada temporal de la deformación, y la constante de proporcionalidad es el coeficiente de viscosidad η . Por lo tanto:

$$\sigma = \eta \dot{\epsilon}$$

Como consecuencia del paralelo de Kelvin-Voigt, si bien durante cierto tiempo existe un retardo de ϵ respecto del escalón de σ , finalmente para tiempos grandes, en equilibrio, resulta σ proporcional a ϵ . En otras palabras, la solución de la ecuación diferencial que describe el comportamiento del modelo de Kelvin-Voigt, ante un escalón de tensión, es una función, $\epsilon(t)$, que vale 0 para $t=0$ y crece hasta una asíntota, ϵ_{MAX} , en forma exponencial.

En cambio, el modelo más simple que describe un comportamiento viscoelástico propiamente dicho, es el de Maxwell, que consta de un resorte y un amortiguador en serie. Ahora, ante un escalón de tensión, la deformación progresa linealmente con el tiempo, por lo que la proporcionalidad se da entre σ y $\dot{\epsilon}$. En este caso la solución de la ecuación diferencial, o sea la función $\epsilon(t)$, es lineal en t .

Estos modelos deben, necesariamente, tomar un mayor grado de complejidad para interpretar mejor el comportamiento de materiales reales. Así, por ejemplo, un polímero puede representarse por un cierto número de elementos de Kelvin-Voigt dispuestos en serie. Esto conduce a una ecuación diferencial donde aparecen ahora $\ddot{\sigma}$ y $\ddot{\epsilon}$ /2/.

Cuando se releva o elimina la tensión aplicada, un sólido viscoelástico puede recuperar totalmente, o no, las dimensiones que poseía antes del experimento. Cuando la recuperación es total el amortiguamiento se denomina anelástico. Si ocurre lo contrario, denominamos al amortiguamiento como viscoelástico propiamente dicho. En cambio, la linealidad y la no instantaneidad, son comunes a todo tipo de material viscoelástico. La F.I. toma valores, típicamente, entre 10^{-4} y 10^{-2} en el caso de anelasticidad, y mayores de 0,1 en el caso de viscoelasticidad propiamente dicha.

Dentro del primer caso que estamos analizando (de fenómenos dependientes del tiempo, o amortiguamiento viscoelástico, o histéresis dinámica), nos interesa

particularmente el comportamiento anelástico, por ser típico de los metales. Algunos de los mecanismos que pueden dar lugar al amortiguamiento anelástico son: el movimiento u ordenamiento de átomos intersticiales y/o sustitucionales, como es el caso de los picos de F.I. de Snoek y de Zener; el movimiento reversible de dislocaciones como cuerdas vibrantes; las corrientes térmicas en materiales flexionados; etc.

Todos estos casos se desarrollan dentro del "límite elástico" lo que hace necesario reformular la conocida Ley de Hooke. En efecto, el modelo más simple para explicar el comportamiento de un material, cuando se le aplica cierta tensión, dentro del "límite elástico", es el de Hooke. Prevee que entre la tensión aplicada y la deformación que sufre el material, existe una proporcionalidad directa sin intervención de la variable tiempo:

$$\sigma = M \epsilon$$

donde M es el módulo de elasticidad generalizado.

Los resultados experimentales muestran en cambio, que aún para pequeñas deformaciones, existe una relación temporal entre σ y ϵ , fenómeno que recibe el nombre de anelasticidad ya citado.

La ecuación diferencial general que describa estos procesos, manteniendo la idea de linealidad, deberá ser del tipo:

$$a \sigma + b \dot{\sigma} = c \epsilon + d \dot{\epsilon} \quad (1.1)$$

Esta es la expresión generalizada de la Ley de Hooke.

Para la descripción anelástica de los metales, una ligera sofisticación del modelo de Kelvin-Voigt antes mencionado, ya permite describir muy bien muchos casos reales. En 1948, Zener /3/, introdujo el denominado modelo del "sólido lineal estandar", en base a un paralelo de Kelvin-Voigt, en serie con un segundo resorte. Este modelo, designado en /4/ como "Sólido Anelástico Estandar" (S.A.E.), debido a que también es "lineal" todo modelo elástico o viscoelástico, será descrito en detalle en la sección 1.2.

El segundo caso de amortiguamiento (debido a la irreversibilidad del flujo plástico), recibe otras denominaciones equivalentes: amortiguamiento plástico, amortiguamiento por deformación plástica o histéresis "estática". Se caracteriza porque la naturaleza de las leyes σ versus ϵ es no lineal. Las mismas no involucran derivadas temporales de σ y ϵ . El amortiguamiento depende de la amplitud ϵ (la F.I. es proporcional a alguna potencia de σ). En general no hay una dependencia crítica con la frecuencia y con la temperatura. La reología, en este caso, ha debido recurrir a combinar los resortes y los amortiguadores, con patines, limitadores y reguladores /5/, e incluso con elementos que no poseen símil mecánico. Algunos

mecanismos que pueden dar lugar al amortiguamiento plástico son: la magnetoelasticidad; la deformación plástica irreversible; el desanclaje de dislocaciones; etc. Los valores de la F.I. , típicamente, se encuentran entre 10^{-3} y 5×10^{-2} para tensiones que no excedan el límite de fatiga, y entre 10^{-3} y 10^{-1} , arriba de dicho límite. A niveles de tensión no demasiado elevados, se producen movimientos que involucran dislocaciones y por lo tanto "microplasticidad", pero de carácter reversible. Tal es el caso de la orientación de dipolos de dislocación o el de la formación de "kinks" (escalones en la línea de una dislocación que yacen en el plano de deslizamiento de la misma) y su difusión (este último caso es utilizado para explicar el pico Bordoni en algunos metales). Todos estos casos pueden clasificarse dentro del comportamiento anelástico. Pero a niveles de tensión mayores, ocurre el desanclaje de dislocaciones desde sus puntos de anclaje débiles. A lo largo de la línea de una dislocación se encuentran defectos que impiden el movimiento de la misma. Tales defectos son denominados anclantes y la dislocación se curva por efecto de la tensión aplicada entre cada par de anclantes sucesivos, constituyendo así "arcos de dislocación". La dislocación puede, con la ayuda de la tensión aplicada o de la agitación térmica, liberarse o desanclarse de algunos defectos que por ello se denominan anclantes débiles (átomos de soluto, etc.). En cambio, se requieren tensiones demasiado elevadas o procesos energéticamente muy desfavorables para superar los denominados anclantes fuertes (intersección de la dislocación con otra dislocación, precipitados, etc.). En caso de existir desanclaje, el amortiguamiento depende más de la amplitud de deformación que de la frecuencia, y por lo tanto, la relación σ versus ϵ ya no viene dada por una ecuación lineal simple como la ec. (1.1).

El modelo de Granato-Lucke (este modelo se describe más detalladamente en el CAP III), donde el movimiento de una dislocación es asimilado al de una cuerda vibrante en un medio viscoso, presenta amortiguamiento anelástico (lineal, dependiente de la frecuencia, e independiente de ϵ), mientras la deformación no supere cierta ϵ_c (denominada deformación crítica, de "break-away" o de desanclaje). Esta ϵ_c es la necesaria para que los arcos de dislocación se desprendan de los anclantes débiles, si bien el arco total queda anclado a anclantes fuertes. A partir de este punto, el amortiguamiento es plástico (no lineal, dependiente de la amplitud e independiente de la frecuencia).

Resulta interesante resaltar una diferencia entre el primer caso (viscoelástico), y el segundo caso (plástico), de amortiguamiento. Si el comportamiento es lineal, la F.I. del espécimen (definida como proporcional a la relación entre la energía disipada por ciclo por todo el espécimen, ΔE , y la energía de deformación para todo el espécimen, E , almacenada a la máxima deformación), coincidirá con la definición de F.I. intrínseca o F.I. del material, dada al principio de esta Introducción. En cambio, si el comportamiento es no-lineal, ambos valores de F.I. en general no coincidirán, haciéndose necesarias correcciones de correspondencia (este tema se trata con detalle en la sección 5.).

2. Anelasticidad. Caso del Sólido Anelástico Estandar (S.A.E.)

El S.A.E. ha servido para interpretar numerosos fenómenos anelásticos, sobre todo cuando el origen de esos fenómenos tiene que ver con defectos puntuales.

Sin embargo, no describe completamente, o no describe en absoluto, otros fenómenos anelásticos (por citar sólo un ejemplo: el pico Bordoni en metales hexagonales a bajas temperaturas).

No obstante las limitaciones apuntadas, interesa analizar este modelo debido a que:

- a explica muy bien algunos fenómenos anelásticos
- b ha sido utilizado con éxito en otros fenómenos, suponiendo que existe una distribución en alguno de los parámetros que lo caracterizan.
- c permite entender claramente la relación entre "anelasticidad" y la magnitud fricción interna medida en el laboratorio.

En la Fig 1.1 se representa el modelo de Zener. En la misma es:

μ : constante elástica del resorte

η : coeficiente de viscosidad del amortiguador

$$\varepsilon = \varepsilon' + \varepsilon''$$

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \mu_1 \varepsilon'' + \eta \dot{\varepsilon}''$$

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\mu_1} + \frac{\sigma - \eta \dot{\varepsilon}''}{\mu_2} = \sigma \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right) - \frac{\eta \dot{\varepsilon}''}{\mu_2} \quad (1.2)$$

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}' + \dot{\varepsilon}'' = \dot{\sigma} / \mu_1 + \dot{\varepsilon}'' \quad (1.3)$$

Si se multiplica, siguiendo a Bisogni /6/, la ec.(1.3) por η/μ_2 , se la suma miembro a miembro con la ec.(1.2), y se denomina "coeficientes elásticos" o "flexibilidades" a:

$$J_u = \frac{1}{\mu_1} \quad J_R = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}$$

y constante de tiempo a:

$$\tau_\sigma = \frac{\eta}{\mu_2}$$

resulta:

$$(J_R) \sigma + (J_u \tau_\sigma) \dot{\sigma} = \varepsilon + (\tau_\sigma) \dot{\varepsilon} \quad (1.4)$$

que es del tipo de la ec.(1.1).

La ecuación (1.4) es característica del S.A.E. Implícitamente nos da sus propiedades: 1 es anelástico por contener la dependencia temporal a través de las derivadas $\dot{\sigma}$ y/o $\dot{\varepsilon}$.

2 se mantiene una relación "lineal", $\sigma - \varepsilon$, en el sentido de que si la tensión se duplica, la deformación se duplica, y viceversa, para cada instante de tiempo.

3 la función $\sigma(\varepsilon)$ es unívoca, en el sentido de que para toda tensión existe un único valor de equilibrio de la deformación, y viceversa.

Usando la ec.(1.4) se puede predecir cómo responderá el S.A.E., ante cualquier tipo de sollicitación en tensión o imposición de deformación. Interesan tres casos por estar directamente relacionados con ensayos reales de Laboratorio: el creep (o termofluencia), la relajación de tensiones y la sollicitación periódica.

2.1. Comportamiento del S.A.E. ante la aplicación de una tensión constante (creep)

Para una tensión aplicada constante:

$$\sigma(t) = \sigma_0 = \text{cte} \quad \forall t$$

la ec. (1.4), característica del S.A.E., queda:

$$J_R \sigma_0 = \epsilon + \tau_\sigma \dot{\epsilon} \quad (1.5)$$

Una solución particular de la ec. (1.5) es:

$$\epsilon = J_R \sigma_0 \quad (1.6)$$

pues cuando t es infinito, $\dot{\epsilon} = 0$. El significado físico de esto es que, para tiempos grandes, sólo trabajan los dos resortes en serie, por lo que resulta una constante elástica equivalente:

$$\mu_{\text{equiv.}} = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} = J_R^{-1}$$

La solución de la ec. homogénea:

$$0 = \epsilon + \tau_\sigma \dot{\epsilon}$$

$$\text{es: } \epsilon = C e^{-t/\tau_\sigma} \quad (1.7)$$

Luego, la solución general, es la suma de las ec. (1.6) y (1.7):

$$\epsilon(t) = J_R \sigma_0 + C e^{-t/\tau_\sigma}$$

C debe determinarse en base a otra condición de contorno:

$$*\epsilon(0) = J_u \sigma_0$$

El significado físico de esto es que el resorte 1 actuaría en forma instantánea, en tanto que el amortiguador, para movimientos rápidos, no tiene tiempo de comenzar a desplazarse por lo que actúa como un vínculo rígido e impide, inicialmente, la elongación del resorte 2.

Así $C = (J_u - J_R) \sigma_0$ y finalmente:

$$\epsilon(t) = J_R \sigma_0 + (J_u - J_R) \sigma_0 e^{-t/\tau_\sigma} \quad (1.8)$$

El comportamiento del sólido de Zener, ante un escalón de tensión, se observa en la Fig. (1.2). τ_σ es la constante de tiempo del proceso de relajación a tensión constante, y como es usual, es el tiempo que emplea la rama exponencial en alcanzar el 63% de su valor de equilibrio.

2.2. Comportamiento del S.A.E. ante la imposición de una deformación constante (relajación de tensiones).

Si se mantiene:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 = \text{cte.} \quad \forall t$$

la ec. característica (1.4) queda:

$$J_R \sigma + J_u \tau_\sigma \dot{\sigma} = \varepsilon_0 \quad (1.9)$$

Llamando "módulos elásticos" a las inversas de las flexibilidades:

$$M_R = J_R^{-1} \quad M_u = J_u^{-1}$$

y $\tau_\varepsilon = (M_R / M_u) \tau_\sigma$, la ec. (1.9) queda como:

$$\sigma + \tau_\varepsilon \dot{\sigma} = M_R \varepsilon_0$$

Con las condiciones de contorno:

$$\sigma(t = \infty) = M_R \varepsilon_0 \quad \text{y} \quad \sigma(t = 0) = M_u \varepsilon_0$$

se obtiene, de igual manera que en la sección 2.1, la solución general:

$$\sigma(t) = M_R \varepsilon_0 + (M_u - M_R) \varepsilon_0 e^{-t/\tau_\varepsilon} \quad (1.10)$$

El comportamiento del S.A.E., cuando se impone deformación constante, se observa en la Fig. (1.3). τ_ε es la constante de tiempo del proceso de relajación de la tensión y tiene un significado análogo al de τ_σ .

2.3. Comportamiento del S.A.E. ante la aplicación de una tensión periódica.

Cuando aplicamos al S.A.E. una tensión: $\sigma = \sigma_0 \cos \omega t$, donde σ_0 es real, o bien en el campo complejo:

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (1.11)$$

la respuesta del sólido en deformación es:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t} = (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) e^{i\omega t} \quad (1.12a)$$

En efecto, con σ dado por la ec.(1.11), la ec.diferencial general (1.4) queda:

$$(J_R + i \omega \tau_\sigma J_u) \sigma_0 e^{i \omega t} = \varepsilon + \tau_\sigma \dot{\varepsilon}$$

De esta ecuación se puede obtener ε_0 (y sus partes real e imaginaria, ε_1 y ε_2):

$$\varepsilon_0 = \frac{(J_R + i \omega \tau_\sigma J_u)}{(1 + i \omega \tau_\sigma)} \cdot \sigma_0 \quad (1.12b)$$

Multiplicando y dividiendo por el conjugado del denominador resulta:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_1 - i \varepsilon_2 = \left(\frac{J_R \sigma_0 + \omega^2 \tau_\sigma^2 J_u \sigma_0}{1 + \omega^2 \tau_\sigma^2} \right) - i \left(\frac{\omega \tau_\sigma J_R \sigma_0 - \omega \tau_\sigma J_u \sigma_0}{1 + \omega^2 \tau_\sigma^2} \right) \quad (1.12c)$$

Se define el "coeficiente elástico complejo" como:

$$J(\omega) = J_1(\omega) - i J_2(\omega) = \frac{\varepsilon_1(\omega)}{\sigma_0} - i \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\sigma_0} \quad (1.13)$$

de donde, llamando $\delta J = J_R - J_u$:

$$J_1(\omega) = J_u + \frac{\delta J}{1 + (\omega \tau_\sigma)^2} \quad (1.14a)$$

$$y \quad J_2(\omega) = \delta J \cdot \frac{\omega \tau_\sigma}{1 + (\omega \tau_\sigma)^2} \quad (1.14b)$$

Las ecuaciones (1.14a) y (1.14b) se denominan Ecuaciones de Debye, quien las dedujo para estudiar el relajamiento de la constante dieléctrica.

$J_2(\omega)$ versus $\log_{10} \omega \tau_\sigma$, describe un pico ("pico de Debye"), centrado en $\omega \tau_\sigma = 1$ cuyo máximo vale:

$$J_2(\omega = 1/\tau_\sigma) = \delta J / 2 \quad (1.15)$$

y cuyo ancho "a altura mitad" (diferencia entre las abscisas para las cuales la función decae a la mitad de su máximo) vale:

$$\Delta(\log_{10} \omega \tau_\sigma) = 1,144 \quad (1.16)$$

De las ec.(1.11) y (1.12), para la tensión y la deformación, se ve que el S.A.E. produce una respuesta tal, que aparece un desfase entre ambas expresiones periódicas.

La ec.(1.12a) también puede escribirse introduciendo la forma polar para el complejo :

$$\varepsilon = |\varepsilon_0| e^{-i\phi} e^{i\omega t} = |\varepsilon_0| e^{i(\omega t - \phi)} \quad (1.17)$$

con $\varepsilon_0 = (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}$

De comparar las ec.(1.17) y (1.11), surge que la deformación atrasa en un ángulo ϕ respecto a la tensión.

En la Fig.1.4. se representa, mediante fasores, el caso más general, en que ϵ posee una componente en fase con la tensión (componente elástica ϵ_{el}) y una componente atrasada un ángulo cualquiera con respecto a la tensión (componente anelástica ϵ_{an}). A su vez ϵ_{an} se puede descomponer en ϵ_{an1} , en fase con σ , y en ϵ_{an2} , en cuadratura con σ . ϵ_{el} es la solución de la ec.(1.4) con $\tau_\sigma = 0$, o sea, $\epsilon_{el} = J_R \sigma_0$. Luego para el ángulo ϕ de la Fig. 1.4 vale que:

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \frac{\epsilon_{an2}}{\epsilon_{el} + \epsilon_{an1}} \quad (1.18)$$

Utilizando las ec.(1.12), (1.13) y (1.14), también se puede escribir:

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{J_2(\omega)}{J_1(\omega)} = \frac{(\delta J / J_u) \omega \tau_\sigma}{(1 + \omega^2 \tau_\sigma^2) \left[1 + \frac{(\delta J / J_u)}{1 + \omega^2 \tau_\sigma^2} \right]} \quad (1.19)$$

Se define como "intensidad de relajamiento" a:

$$\Delta_J = \frac{\delta J}{J_u} = \frac{J_R - J_u}{J_u} \quad (1.20a)$$

De acuerdo a la relación entre los coeficientes elásticos, los módulos elásticos, y las constantes de tiempo τ_σ y τ_ϵ , resulta también:

$$\Delta_J = \frac{M_u - M_R}{M_R} = \frac{\tau_\sigma}{\tau_\epsilon} - 1 \quad (1.20b)$$

de donde:

$$\tau_\sigma = \tau_\epsilon (1 + \Delta_J) \quad (1.21)$$

De las ec.(1.19), (1.20a) y (1.21):

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{\Delta_J}{(1 + \Delta_J)} \cdot \frac{\omega \tau_\sigma}{\left[1 + \frac{(\omega \tau_\sigma)^2}{1 + \Delta_J} \right]}$$

y definiendo una nueva constante de tiempo $\bar{\tau}$, como el valor medio geométrico de τ_σ y τ_ϵ , resulta:

$$\bar{\tau} = \sqrt{\tau_\sigma \tau_\epsilon} = \frac{\tau_\sigma}{\sqrt{1 + \Delta_J}}$$

se puede finalmente dar una expresión para $\operatorname{tg} \phi$ que es, como la ec.(1.14b), un pico de Debye:

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{\Delta_J}{\sqrt{1 + \Delta_J}} \cdot \left[\frac{\omega \bar{\tau}}{1 + (\omega \bar{\tau})^2} \right] \quad (1.22)$$

Zener /3/ introdujo el concepto de módulo complejo $\bar{M}$, como la nueva constante

de proporcionalidad entre tensión y deformación para sólidos anelásticos:

$$\sigma = \bar{M} \varepsilon \quad \text{o} \quad \sigma_0 = \bar{M} \varepsilon_0 \quad (1.23)$$

De la ec.(1.12b) se ve que:

$$\bar{M} = \frac{1}{J} = \frac{1}{\frac{J_R + i \omega \zeta_\sigma J_u}{1 + i \omega \tau_\sigma}} = \frac{1 + i \omega \tau_\sigma}{1 + i \omega \tau_\varepsilon} M_R \quad (1.24)$$

Si con esta ec.(1.24) se buscan M_1 y M_2 , tal que $\bar{M} = M_1 + i M_2$, así como se hizo para hallar $\bar{J} = J_1 - i J_2$, se verá que vale:

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{J_2}{J_1} = \frac{M_2}{M_1} = \frac{\operatorname{Im}(\bar{M})}{\operatorname{Re}(\bar{M})} \quad (1.25)$$

De esta ec.(1.25) surge que podemos escribir:

$$\bar{M} = M_1 (1 + i \operatorname{tg} \phi) \quad (1.26)$$

donde:

$$M_1 = \frac{1 + \omega^2 \tau_\sigma \tau_\varepsilon}{1 + (\omega \tau_\varepsilon)^2} M_R$$

3. Fricción Interna (F.I.)

3.1. Definición General

Históricamente, en la resolución de circuitos eléctricos, regidos básicamente por las mismas ecuaciones matemáticas que rigen el amortiguamiento, como "factor de mérito", Q , de un circuito oscilante, a la recíproca del ángulo de desfase.

Por analogía, en el estudio del amortiguamiento en materiales, se ha llamado "fricción interna", Q^{-1} , a dicho ángulo de desfase.

$$Q^{-1} = \phi \quad (1.27)$$

Así definido, veremos que Q^{-1} representa (es directamente proporcional) a la "capacidad de amortiguamiento" $\Delta E/E$, por la cual un sólido que vibra u oscila, convierte parte de su energía mecánica total en calor.

La energía por ciclo y por unidad de volumen almacenada en el sólido (ante tensiones espacialmente uniformes) es:

$$E_1 = \frac{1}{T} \int_0^T \sigma \varepsilon dt \quad (1.28)$$

Para el caso del S.A.E. visto en 2.3., si la tensión aplicada es:

$$\sigma = \sigma_0 \cos \omega t \quad (1.29)$$

resulta:

$$\epsilon = \epsilon_0 \cos (\omega t - \phi) \quad (1.30)$$

de donde:

$$E_I = \frac{1}{2} \sigma_0 \epsilon_0 \cos \phi \quad (1.31)$$

La energía disipada por unidad de volumen del sólido, hasta cualquier punto en el diagrama $\sigma - \epsilon$, es la integral de $\sigma d\epsilon$ tomada desde el comienzo del ciclo. En un ciclo completo y debido al desfase entre σ y ϵ , aparece un ciclo de histéresis cuya área da la energía disipada:

$$\Delta E_I = \int_0^T \sigma d\epsilon$$

Con las ec.(1.29) y (1.30) la integral vale:

$$\Delta E_I = \pi \sigma_0 \epsilon_0 \sin \phi \quad (1.32)$$

La capacidad de amortiguamiento, de las ec.(1.31) y (1.32), resulta:

$$\frac{\Delta E_I}{E_I} = 2 \pi \operatorname{tg} \phi \quad (1.33)$$

Finalmente, de la definición (1.27) y la ec.(1.33), la relación entre F.I. y capacidad de amortiguamiento (para el caso de valores pequeños de ϕ donde $\operatorname{tg} \phi = \phi (1 + \frac{1}{3} \phi^2 + \dots) \approx \phi$) es:

$$Q_I^{-1} \approx \frac{1}{2 \pi} \cdot \frac{\Delta E_I}{E_I} \quad (1.34a)$$

donde el subíndice alude al carácter intrínseco de las magnitudes, ya definidas en la introducción 1. En la misma se mencionó que, en realidad, en el Laboratorio no se mide Q_I^{-1} , sino la F.I. del espécimen:

$$Q^{-1} \approx \frac{1}{2 \pi} \cdot \frac{\Delta E}{E} \quad (1.34b)$$

y que ambas coinciden sólo si el material es lineal (tal es el caso de materiales que en ciertos rangos de ϵ se comporten como el S.A.E.)

Para el S.A.E., la relación entre anelasticidad y F.I., viene dada de la definición (1.27), y la ec.(1.22) obtenida al estudiar el comportamiento del modelo ante la aplicación de una tensión periódica, por:

$$Q^{-1} \approx \frac{\Delta_J}{(1 + \Delta_J)^{1/2}} \cdot \left[\frac{\omega \bar{\tau}}{1 + (\omega \bar{\tau})^2} \right] \quad (1.35)$$

La ec.(1.35) nos está indicando cuál es la idea básica de la Técnica de F.I. Consiste en someter, a una probeta del material en estudio, a un ensayo donde se le imponga una tensión periódica de frecuencia angular ω . A su vez el fenómeno anelástico está caracterizado por un tiempo de relajación (en algunos casos puede existir una distribución de tales tiempos). Para el S.A.E. ese tiempo de relajación viene dado por $\bar{\tau}$. El fenómeno presenta así, una cierta frecuencia de ocurrencia, igual al recíproco del tiempo de relajación.

Ya sea, manteniendo $\bar{\tau}$ fijo y variando ω (caso de "péndulos isotérmicos"), o fijando ω y variando $\bar{\tau}$ al variar la temperatura (esta técnica, utilizada en nuestro trabajo, requiere que $\bar{\tau}$ dependa de la temperatura), podemos observar las siguientes situaciones:

(a) Que $\omega \gg 1/\bar{\tau}$. La deformación anelástica no es capaz de seguir, en este caso, los rápidos cambios de tensión. La deformación elástica se mantiene en fase con la tensión ($\phi \sim 0$) y no hay disipación de energía.

En nuestro caso esta condición se cumple para temperaturas comparativamente bajas.

(b) Que $\omega \ll 1/\bar{\tau}$. La deformación anelástica tiene tiempo de alcanzar su valor asintótico, antes de que la tensión comience a disminuir. La deformación total (elástica más anelástica), se mantiene en fase con la tensión y no hay disipación de energía.

En nuestro caso esta condición se cumple para temperaturas comparativamente altas.

(c) Que $\omega \approx 1/\bar{\tau}$. Ahora, la deformación anelástica no ha alcanzado su valor asintótico, cuando ya la tensión empieza a disminuir. La deformación atrasa respecto a la tensión, y ésto trae aparejado un proceso de disipación de la energía.

En nuestro caso esta condición se cumple para cierta temperatura intermedia que se denomina temperatura de ocurrencia del pico de F.I.

Para niveles de tensión altos, los modelos viscoelásticos, tal el caso del S.A.E., no constituyen buenas aproximaciones. Para el caso plástico ideal, independiente de las derivadas temporales, la relación σ - ϵ deja de ser lineal para adoptar, por ejemplo, una expresión como la presentada en /2/:

$$\epsilon = \frac{\sigma}{M} + \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{1/n} ; \quad 0 < n < 1$$

para la cual la capacidad de amortiguamiento es directamente proporcional al "retraso", que se define en el ciclo de histéresis σ versus ϵ , como la relación: $\sigma(\epsilon = 0) / \sigma_{\text{MÁX}}$.

3.2. Determinación de parámetros en el caso de relajación anelástica.

3.2.1. F.I. medida en base al decremento logarítmico, al ancho de banda y a la energía disipada

Estas tres maneras de obtener la F.I. de un material, se relacionan con los tres modos de operación de un equipo de medición de F.I.: oscilaciones libres, oscilaciones forzadas y oscilaciones entretenidas, respectivamente. Estos tres modos, juntamente con las ecuaciones diferenciales que describen el tipo de oscilación, se detallan en la sección 4.

La relación entre el "decremento logarítmico", δ , y la F.I., se puede obtener a partir de que la energía de un movimiento oscilatorio es proporcional al cuadrado de la amplitud de oscilación:

$$E \propto \theta^2$$

donde θ es, en el caso de torsión, el ángulo de torsión. Este ángulo, usualmente, se pone de manifiesto mediante algún tipo de captor, ó en el caso más elemental, mediante un haz de luz, un espejo solidario al eje de torsión y una regla (Ver CAP IV, 1.6.1.). Sobre esta regla se leen amplitudes A , que son proporcionales a θ (según ec.(4.10)), por lo que:

$$E \propto A^2$$

Si definimos al decremento logarítmico como:

$$\delta = \ln \frac{A_n}{A_{n+1}} \quad (1.36)$$

donde A_n y A_{n+1} , son amplitudes máximas sucesivas del mismo signo, resulta:

$$\begin{aligned} \delta &= \ln \left(\frac{E_n}{E_{n+1}} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} \ln \frac{E_n + \Delta E}{E_{n+1}} = \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) = \\ &\approx \frac{1}{2} \Delta E / E \end{aligned} \quad (1.37)$$

De las ec.(1.37) y (1.34) surge que:

$$Q^{-1} \approx \frac{\delta}{\pi} \quad (1.38)$$

Puede resultar conveniente aclarar, para evitar confusiones, que algunos textos de física o de matemáticas, dan una definición distinta de decremento logarítmico, con el mismo nombre.

Nuestra ec.(1.36) surge de que en una cosinusoides modulada por una exponencial e^{-bt} , resultan constantes las relaciones:

$$\Lambda_0 / \Lambda_1 = \Lambda_1 / \Lambda_2 = \Lambda_2 / \Lambda_3 = \dots = k$$

donde $n = 0, 1, 2, \dots$ indican máximos positivos o negativos sucesivos, y por lo tanto n es el número de períodos.

Así:

$$\delta = \ln k; \quad Q^{-1} = \delta / \pi; \quad b = \delta f$$

En cambio, otra definición, llama decremento logarítmico a δ' (indicaremos con valores primados todo este caso para diferenciarlo del anterior), partiendo de que la relación constante es:

$$\Lambda'_0 / \Lambda'_1 = \Lambda'_1 / \Lambda'_2 = \Lambda'_2 / \Lambda'_3 = \dots = k'$$

donde $n' = 0, 1, 2, \dots$ indican máximos sucesivos de cualquier signo, y por lo tanto n' es el número de semi - períodos. Finalmente definen:

$$\delta' = \ln k'$$

Es fácil probar que con esta definición, Q^{-1} y b deben calcularse a partir de δ' como:

$$Q^{-1} = 2 \delta' / \pi \quad \text{y} \quad b = 2 \delta' f$$

Para reducir el error en la determinación de δ' , se miden las amplitudes Λ_0 y Λ_n al cabo de n oscilaciones (o períodos), lo que da lugar a las siguientes ecuaciones equivalentes:

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi n} \ln \frac{\Lambda_0}{\Lambda_n} \quad (1.39a)$$

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi f t} \ln \frac{\Lambda_0}{\Lambda_n} \quad (1.39b)$$

$$Q^{-1} = \frac{P}{\pi t} \ln \frac{\Lambda_0}{\Lambda_n} \quad (1.39c)$$

donde f es la frecuencia (llamada también pseudo frecuencia, ver sección 4.1.) de la cosinusoide amortiguada.

P es el período correspondiente a f .

t es el tiempo que tarda el péndulo en decaer desde Λ_0 hasta Λ_n .

De la ec. (1.39a) se deduce que:

$$\ln \Lambda_n = \ln \Lambda_0 - (\pi Q^{-1}) n$$

por lo que en un gráfico semilogarítmico, Λ_n versus n , se debería obtener una

recta. La aparición de una recta indica que el material es lineal, en tanto que un apartamiento de dicha recta indica que la F.I. es función de la amplitud de deformación (amortiguamiento plástico).

En el caso de oscilaciones forzadas la F.I. se determina mediante el "ancho de banda" (ver 4.2.):

$$Q^{-1} \approx \gamma \frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_0}$$

donde: ω_0 es la frecuencia natural del Dispositivo Mecánico Oscilante en ausencia de amortiguamiento. ω_2 y ω_1 son las frecuencias para las cuales, la amplitud de la cosinusoide forzada, cae a la mitad de la amplitud medida en ω_0 (en ese caso γ vale $1/\sqrt{3}$), o a un valor $\sqrt{2}/2$ de dicha amplitud (en ese caso γ vale 1).

En el caso de oscilaciones entretenidas se hace uso directamente de la ec. (1.34b). La medición de la energía ΔE , necesaria para mantener constante la amplitud de la oscilación, es directamente proporcional a la F.I., ya que la energía mecánica total del ciclo, E , ahora es constante.

3.2.2. Tiempo de relajación y Entalpía de activación

De acuerdo a la ec.(1.35), Q^{-1} obedece, para el caso del S.A.E., a un pico de Debye, centrado en la abscisa $\log_{10} \omega \bar{\tau} = 0$, o sea:

$$\omega \bar{\tau} = 1 \quad (1.40)$$

En muchos fenómenos de relajamiento, el tiempo de relajación $\bar{\tau}$, que controla el proceso anelástico, depende de la temperatura a través de una expresión denominada "tipo Arrhenius" (ver APENDICE 1):

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}_0 \cdot e^{\frac{\Delta H}{kT}} \quad (1.41)$$

donde:

$\bar{\tau}_0$ es el factor pre-exponencial.

ΔH es la energía, o entalpía de activación del proceso.

k es la constante de Boltzman.

De la ec.(1.41):

$$\ln \bar{\tau} = \ln \bar{\tau}_0 + \frac{\Delta H}{k} \cdot \frac{1}{T}$$

Para todos los picos que cumplan la condición (1.40) resulta:

$$\ln f_p = -\ln(2\pi \bar{\tau}_0) - \frac{\Delta H}{k} \cdot \frac{1}{T_p} \quad (1.42)$$

o sea que es de esperar una recta, cuando se represente en ordenadas el logaritmo natural de la frecuencia a la que ocurrió cada pico, f_p , y en abscisas la inversa de la temperatura absoluta de ocurrencia de cada pico, T_p . De la ordenada al origen se obtiene $\bar{\tau}_0$. De la pendiente de dicha recta surge la entalpía de activación ΔH .

Las "respuestas dinámicas" como $J_1(\omega\tau)$, $J_2(\omega\tau)$, o $\text{tg } \phi(\omega\tau)$, pueden hacerse dependientes de la temperatura manteniendo ω constante, y reemplazando el $\bar{\tau}$ que corresponda por una expresión del tipo de la ec.(1.41).

Para ω constante y T variable, de la ec.(1.41) se obtiene:

$$\ln \omega \bar{\tau} = \ln \omega \bar{\tau}_0 + \frac{\Delta H}{kT} \quad (1.43)$$

que implica, que si se grafica una dada "respuesta dinámica" en función de $1/T$, esta curva sólo diferirá de la curva graficada originalmente en función del $\ln \omega \bar{\tau}$, en un corrimiento constante paralelo al eje de abscisas ($\ln \omega \bar{\tau}_0$), y en un cambio de escala en dicho eje por un factor ($\Delta H/k$). Por lo tanto, dos puntos que posean el mismo valor de la "respuesta dinámica" que se trate (en particular, por ejemplo, Q^{-1} versus $1/T$), pertenecientes a dos curvas tomadas a distintas frecuencias ω_1 y ω_2 , poseerán no obstante el mismo valor de $\omega \bar{\tau}$.

De la ec.(1.43) surge entonces, que dichos pares de puntos (ω_1, T_1) y (ω_2, T_2) , se relacionan según:

$$\Delta H = k \cdot \frac{\ln(\omega_2 / \omega_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (1.44)$$

Los máximos constituyen sólo un caso particular de la ec.(1.44):

$$\Delta H = k \cdot \frac{\ln(f_{p2} / f_{p1})}{\frac{1}{T_{p1}} - \frac{1}{T_{p2}}} \quad (1.45)$$

Las ec.(1.44) y (1.45) pueden utilizarse para predecir la posición de un punto cualquiera, o de un máximo, si ΔH se conoce, o bien para calcular dicha entalpía de activación.

El uso de la ec.(1.44) asegura una determinación de ΔH en base a un número elevado de pares de puntos lo que bajaría el error $\Delta(\Delta H)$. Pero debe tenerse presente que la intensidad de relajamiento (proporcional al máximo), depende de la temperatura, por lo que deben normalizarse los picos antes de determinar ΔH . Otras fuentes de errores cuando se emplea este método se señalan en CAP III.

Para un pico de Debye, Q^{-1} versus $1/T$, la determinación de su ancho a altura mitad $\Delta(T^{-1})$, ofrece otra manera de calcular ΔH .

De la ec.(1.43), dividiendo ambos miembros por 2,3026 obtenemos la expresión para log en base 10. La misma expresión da lugar a dos igualdades (una en $\bar{\tau}_1$, T_1 y otra en $\bar{\tau}_2$, T_2). Restando miembro a miembro y usando la expresión (1.16) que da en ancho del pico de Debye, resulta:

$$1,144 = \frac{\Delta H}{2,3026 K} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.46)$$

de donde:

$$\Delta H = \frac{2,635 K}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (1.47)$$

La ec.(1.47) muestra que la energía de activación es inversamente proporcional al ancho a altura mitad en el eje T^{-1} .

La ec.(1.42) o la ec.(1.45) son válidas para calcular ΔH aún cuando el pico no sea de Debye. No ocurre lo propio con la ec.(1.47) /4/.

3.2.3. Intensidad de relajación y Defecto en módulo

La "intensidad de relajación" Δ_J , definida por medio de las ec.(1.20a) y (1.20b) a través de los coeficientes elásticos o de los módulos elásticos, debe relacionarse con la altura del pico de F.I., ya que es una medida de la magnitud del efecto de relajación.

Para el S.A.E., de la ec.(1.35) que da la función $Q^{-1}(\omega \bar{\tau})$, obtenemos el valor del pico o máximo de F.I.:

$$Q^{-1}(\omega \bar{\tau} = 1) = Q_{MAX}^{-1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta_J}{(1 + \Delta_J)^{1/2}} \approx \Delta_J / 2$$

aproximación aceptable para valores de $\Delta_J < 0,1$ (o sea para F.I. inferior a 5×10^{-2}). Finalmente:

$$\Delta_J = 2 Q_{MAX}^{-1} \quad (1.48)$$

La intensidad de relajación puede obtenerse también, directamente, a partir de su definición como variación relativa del módulo elástico:

$$\Delta_J = \frac{M_u - M_R}{M_R}$$

En la sección 2.2. estos módulos fueron definidos pero no se dió su significado. $M_u = \mu_1$ es el módulo elástico que rige el comportamiento totalmente elástico del S.A.E. La letra "u" alude al carácter de "módulo no relajado". El S.A.E. exhibe ese módulo cuando, en nuestro caso, la temperatura es comparativamente baja y se cumple que $\omega \gg 1/\bar{\tau}$ (ver situación (a) en la sección 3.1.).

El sólido actuaría como conformado sólo por un resorte.

$M_R = (\mu_1 \mu_2) / (\mu_1 + \mu_2)$ es el módulo elástico que rige el comportamiento totalmente relajado del S.A.E. La letra "R" alude a ese carácter. El S.A.E. exhibe ese módulo (siempre inferior a M_0) cuando, en nuestro caso, la temperatura es comparativamente alta y se cumple que $\omega \ll 1/\bar{\tau}$ (ver situación (b) en la sección 3.1.). El sólido actuaría como conformado sólo por los resortes en serie.

En el caso de torsión, M se identifica con G (módulo de corte). En la sección 4. se pone de manifiesto que la f^2 del péndulo es proporcional a G. Por lo tanto:

$$\Delta J \equiv \Delta G \approx \frac{f_u^2 - f_R^2}{f_R^2} \quad (1.49)$$

Como G varía a su vez con la temperatura (y en algunos materiales como los utilizados en este trabajo, fuertemente) se deben considerar, mediante dos extrapolaciones, los valores que hubiera tenido f^2 versus T, de no mediar el proceso anelástico, a la temperatura de ocurrencia del pico, T_p . Por lo tanto, asociado a cada máximo de F.I., existe un escalón descendente en la función f^2 versus T.

Como "defecto en módulo" se define a la variación relativa del módulo a cierta temperatura, T, con respecto al módulo a temperatura ambiente, T_{amb} :

$$\Delta M / M = \frac{M(T_{amb}) - M(T)}{M(T_{amb})} \quad (1.50)$$

Para el caso de torsión resulta:

$$\Delta G / G = \frac{G(T_{amb}) - G(T)}{G(T_{amb})} \quad (1.51)$$

3.3. Determinación de parámetros en el caso en que existe una distribución de tiempos de relajación

En la sección 2. se trató al S.A.E. con la suposición de que τ_e , τ_o o $\bar{\tau}$ eran únicos.

Al observar que muchos sólidos reales no respondían, como el S.A.E., mediante comportamientos exponenciales (descritos en las secciones 2.1., 2.2. y 2.3.), se introdujo la posibilidad de que existiera una función de distribución del logaritmo del tiempo de relajación, $\Psi(\ln \tau)$, para la cual:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(\ln \tau) d(\ln \tau) = 1$$

es la condición usual de normalización.

Ahora las "respuestas dinámicas" se modifican ligeramente. Sea el caso $J_2(\omega)$, que responde a un pico de Debye (ec.(1.14b)):

$$J_2(\omega) = \delta J \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \cdot \Psi(\ln \tau) d(\ln \tau) \quad (1.52)$$

Si se adopta a la distribución de Gauss como función $\Psi(\ln \tau)$ resulta:

$$\Psi(Z) = \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\left(\frac{Z}{\beta}\right)^2}$$

(Z) se llama "distribución normal logarítmica", ya que $Z = \ln(\tau/\tau_m)$ es un logaritmo.

τ_m es el valor más probable de τ .

β posee el significado siguiente: para $Z = \pm\beta$, la función $\Psi(Z)$ cae a un valor 1/e de su valor máximo. Es decir, representa una medida del ancho de dicha función.

Mediante un cambio de variables se puede definir:

$$f_2(x, \beta) = \frac{J_2(x)}{\delta J} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2} \operatorname{sech}(x + \beta u) du \quad (1.53)$$

donde $x = \ln(\omega \tau_m)$, y $u = Z/\beta$

La Fig.1.5. muestra un conjunto de funciones $f_2(x', \beta)$, normalizadas con respecto a la función particular $f_2(x', 0)$, versus x' , definida como $\log_{10}(\omega \tau_m)$, para distintos valores de $\beta/7$.

El caso de $\beta = 0$ corresponde al S.A.E., es decir, es un pico de Debye, con un único tiempo de relajamiento τ_m y con un ancho a altura mitad: $\Delta x'(\beta = 0) = 1,144$. Para valores crecientes de β , el ancho $\Delta x'(\beta)$ aumenta, y consecuentemente, el máximo $f_2(0, \beta)$ decrece.

Nowick y Berry /7/, han tabulado las funciones:

$$r_2(\beta) = \Delta x'(\beta) / \Delta x'(0) = \frac{\Delta x'(\beta)}{1,144} \quad (1.54)$$

$$y \quad 2 f_2(0, \beta) \quad (1.55)$$

para valores de β entre 0,00 y 7,00.

A partir de los datos experimentales, se obtiene $\Delta x'(\beta)$ y $J_2(0)$. Con el ancho medido y la ec.(1.54), se calcula $r_2(\beta)$. De tablas se obtiene ahora β y por los tanto $f_2(0, \beta)$. De la relación dada por la ec.(1.53), con $f_2(0, \beta)$ calculado y $J_2(0)$ medido, se obtiene δJ . Finalmente τ_m se obtiene por la con

dición $\omega\tau_m = 1$ en el máximo de J_2 . Así se obtienen tres parámetros: τ_m , β y δJ que caracterizan la relajación.

El pico de F.I. propiamente dicho:

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{J_2(\omega)}{J_1(\omega)}$$

también sufre un ensanchamiento dependiente de β .

Con la expresión $J_2(\omega)$ de ec.(1.52), y una expresión similar para $J_1(\omega)$, ambas conteniendo una integral de la función de distribución $\Psi(\ln \tau)$, el análisis de $\operatorname{tg} \phi$ se torna más complicado que el análisis hecho para $J_2(\omega)$.

Una primera aproximación consiste en aceptar que $\delta J \ll J_u$, con lo que la ec.(1.14a) indica que $J_1 \cong J_u$, pues el segundo término se desprecia, haya o no distribución de tiempos de relajación.

En ese caso:

$$\operatorname{tg} \phi \cong \frac{J_2(\omega)}{J_u}$$

y de ese modo $\operatorname{tg} \phi$ y J_2 , difieren sólo en un factor constante. Esto permite obtener $J_2(\omega)$ a partir de $\operatorname{tg} \phi$ si se ha medido J_u , y obtener a partir de J_2 , como antes, δJ , β y τ_m .

Nowick y Berry /7/, utilizando el cálculo de perturbación de una función simétrica, obtienen como caso general (sin necesidad de verificar $\delta J \ll J_u$) directamente:

$$Q_{\max}^{-1} \cong (\operatorname{tg} \phi)_{\max} = \frac{J_2(x' = 0)}{J_1(x' = 0)} = f_2(0, \beta) \cdot \frac{\Delta J}{1 + \frac{1}{2} \Delta J} \quad (1.56)$$

donde $f_2(0, \beta)$ es la misma función de la ec.(1.55) y ΔJ es la intensidad de relajación ya definida. También obtienen el ancho a altura mitad $\Delta(T^{-1})$ de un pico de Debye en el eje de T^{-1} :

$$r_2(\beta) = \frac{\Delta H}{k} \cdot \frac{\Delta(T^{-1})}{(1.144)(2.3026)} \quad (1.57)$$

Si $\beta = 0$, r_2 resulta igual a 1, y la ec.(1.57) se convierte en la ec.(1.47), que da ΔH en el caso de no existir distribución en el tiempo de relajación.

A partir de los datos experimentales, Q^{-1} versus T o Q^{-1} versus T^{-1} , se obtienen $\Delta(T^{-1})$ y $Q_{\max}^{-1}$. Con el ancho medido, con ΔH obtenida de un gráfico de Arrhenius y usando la ec.(1.57), se obtiene $r_2(\beta)$. Con el valor de $r_2(\beta)$, como antes, se halla β y $f_2(0, \beta)$ de Tablas. Con el valor medido $Q_{\max}^{-1}$, $f_2(0, \beta)$ calculado y la ec.(1.56), se calcula ΔJ . Finalmente τ_m se obtiene de la expre

sión:

$$\ln \omega \tau_m = \left[\frac{h}{A} (\beta) \right] \frac{\Delta J}{1 + \frac{1}{2} \Delta J}$$

donde ω es la frecuencia angular de trabajo, y la función $\frac{h}{A} (\beta)$ está graficada en /7/ en función de β .

Nuevamente se ha obtenido β , τ_m y ΔJ , pero ahora a partir de Q^{-1} medido como función T^{-1} .

Por último, interesa saber si la distribución de tiempos de relajación τ se debe a una distribución del factor pre-exponencial τ_0 , o a una distribución de la entalpía de activación ΔH .

En /7/ se prueba que β no depende de la temperatura en caso de existir una distribución gaussiana de $\ln \tau_0$ (expresión que es proporcional a la entropía de activación como se muestra en APENDICE 1), y en cambio, $\beta \propto T^{-1}$, en caso de existir una distribución gaussiana de ΔH . El parámetro β deberá entonces determinarse a distintas frecuencias, para ver qué tipo de relación lo liga con T . Si existe una distribución gaussiana simultánea en $\ln \tau_0$ y ΔH , con parámetros β_0 y $\beta_{\Delta H}$, respectivamente, se pueden dar dos casos. El $\ln \tau_0$ y ΔH no varían en forma independiente en cuyo caso resulta:

$$\beta = \beta_0 + \beta_{\Delta H} / kT$$

El $\ln \tau_0$ y ΔH no están correlacionados, en cuyo caso resulta:

$$\beta = \left[\beta_0^2 + \left(\beta_{\Delta H} / kT \right)^2 \right]^{1/2}$$

4. Modos de operación de un equipo de medición de F.I.

Todo equipo de medición de F.I. consta de un Dispositivo Mecánico Oscilante (del cual forma parte el espécimen o material a estudiar), de un Dispositivo de Excitación para excitar al dispositivo mecánico (electromagnético, eléctrico, piezo-eléctrico, etc.), y de un Dispositivo de Captación para detectar las oscilaciones del dispositivo mecánico (mediante captadores ópticos, optoelectrónicos, electromagnéticos, eléctricos, etc.).

Estos tres dispositivos permiten dos modos de operación del equipo de F.I.:

(a) por decaimiento libre de las oscilaciones.

(b) por oscilaciones forzadas (para operar en este modo, la electrónica asociada al transductor de excitación debe cumplir ciertos requisitos mínimos).

Las variables a medir para determinar la F.I. que origina el material en es

tudio, son provistas en el caso (a) y en el caso (b) por el Dispositivo de Captación (amplitud y frecuencia de la oscilación). En el caso (b) resulta ventajoso obtener la frecuencia directamente del Dispositivo de Excitación.

Si a los tres dispositivos arriba mencionados se suma un Sistema de Control de Lazo Cerrado (S.C.L.C.), capaz de mantener constante alguna variable mecánica o alguna función de dicha variable, entonces el equipo de F.I. se podrá operar en un nuevo modo: (c) por oscilaciones entretenidas.

En este tercer modo de operación, las variables a medir para determinar Q^{-1} , son provistas por la electrónica que constituye el S.C.L.C.

El Dispositivo Mecánico Oscilante de la mayoría de los equipos de medición de F.I., puede ser descrito por la siguiente ecuación de movimiento:

$$K_1 \frac{d^2 x}{dt^2} + K_2 \frac{dx}{dt} + K_3 x = f(t) \quad (1.58)$$

donde el primer término es el término newtoneano o de inercia, el segundo término no aparece cuando existe amortiguamiento dependiente de la velocidad, y el tercer término es el restitutivo o antagónico. Con $f(t)$ se representan las acciones externas, mediante fuerzas o cuplas según corresponda, que pueden ejercerse.

En el presente trabajo se utilizaron dos equipos de medición de F.I. (descritos en CAP IV - 1.1. y 1.2.). Uno trabaja a frecuencias bajas (0,3 Hz a 15 Hz) en el modo (a) de decaimiento libre, y el otro a frecuencias medias (50 Hz a 150 Hz) en los modos (a), (b) o (c).

En ambos casos el Dispositivo Mecánico Oscilante lo constituye un péndulo de torsión para el cual la ec.(1.58) es:

$$I \ddot{\theta} + B \dot{\theta} + D \theta = C(t) \quad (1.59)$$

donde: θ es el ángulo de torsión medido en el plano perpendicular al eje de torsión,

I es el momento de inercia del péndulo (incluyendo a la probeta),

B es la constante de amortiguamiento (veremos que es proporcional a Q^{-1})

D es la constante de restitución de la probeta sometida a torsión. Depende de la geometría del espécimen y del módulo G de corte o torsión.

En el APENDICE 2 se lista la forma de D para distintas secciones transversales de la probeta,

$C(t)$ es la cupla externa que puede aplicarse al Dispositivo Mecánico Oscilante

Los tres modos de operación de un equipo de F.I., vistos arriba, corresponden a tres distintas funciones posibles para $C(t)$ en la ec.(1.59).

4.1. Decaimiento libre de las oscilaciones (modo (a))

Si mediante el Dispositivo de Excitación se aplica una cupla, y luego se la retira para $t = 0$, se origina un ángulo de deformación inicial $\theta(0) = \theta_m$. El movimiento continúa sin cupla externa aplicada. Este caso puede representarse tomando $C(t) = 0$ en la ec. (1.59), con lo que su solución es:

$$\theta(t) = \theta_m e^{-bt} \cos \omega t \quad (1.60)$$

$$\text{donde: } b = B / 2 I \quad (1.61)$$

$$\text{y } \omega = \sqrt{\frac{D}{I} \left(1 - \frac{B^2}{4DI}\right)} = \sqrt{\omega_o^2 - b^2} \quad (1.62)$$

$$\text{con } \omega_o = \left(\frac{D}{I}\right)^{1/2}, \text{ tal que } \omega_o > b$$

La conexión entre la definición de Q^{-1} dada en ec. (1.38), y las ecuaciones de decaimiento libre que acabamos de hallar, viene dada por:

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi} = \frac{1}{\pi} \ln \frac{\theta(t=0)}{\theta(t=T)} = \frac{b P}{\pi} \quad (1.63)$$

$$\text{o sea: } b = \pi f Q^{-1}$$

$$\text{donde: } f = P^{-1} = \omega / 2\pi$$

y de la definición (1.61):

$$B = 2 I b = 2 \pi f I Q^{-1} \quad (1.64)$$

Finalmente, las ecuaciones que describen el decaimiento libre, quedan:

$$\theta(t) = \theta_m e^{-(\pi f Q^{-1}) t} \cos(2\pi f) t \quad (1.65)$$

$$f = \frac{f_o}{\sqrt{1 + (Q^{-1})^2/4}} \quad (1.66)$$

$$\text{donde } f_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{I}} \text{ es la frecuencia para el caso de } B \text{ o } Q^{-1}, \text{ nulos.}$$

La respuesta temporal, $\theta(t)$, dada por la ec. (1.60) o (1.65), representa un movimiento cosinusoidal modulado por una exponencial decreciente.

En forma más general, la ecuación diferencial homogénea (o sea la ec. (1.59) con $C = 0$), posee tres soluciones. Estas tres soluciones corresponden a tres situaciones de amortiguamiento diferente, y surgen de las relaciones posibles entre b y ω_o :

(1) $\omega_o < b$ (caso "sobreamortiguado"; θ tiende a cero lentamente sin oscila-

ciones).

- (2) $\omega_0 = b$ (caso "crítico"; θ tiende a cero en el menor tiempo posible sin oscilaciones).
- (3) $\omega_0 > b$ (caso "subamortiguado"; θ tiende a cero con oscilaciones cosenoidales).

Para nuestro caso de amortiguamiento en metales, donde se verifica que $Q^{-1} < 0,1$, un cálculo aproximado, utilizando las ec.(1.63) y (1.66), nos muestra que:

$$b \approx \pi f_0 Q^{-1} < \frac{1}{20} \omega_0 < \omega_0 \quad (1.67)$$

relación que corresponde al caso (3).

De la ec.(1.62), cuando se presenta el caso "crítico" ($b = \omega_0$), podemos obtener B_c ("constante de amortiguamiento crítico" de la ec.diferencial (1.59)):

$$B_c = 2 \sqrt{D I} \quad (1.68)$$

En el caso que nos interesa (subamortiguado), la condición $b < \omega_0$ y la relación entre b y B dada por ec.(1.64), conducen a que

$$\frac{B}{B_c} < 1$$

Más aún, para Q^{-1} del orden de 10^{-2} o menores, de acuerdo a la estimación hecha en la expresión (1.67), se verifica:

$$\frac{B}{B_c} \ll 1 \quad (1.69)$$

Esta condición habrá de interesarnos cuando analicemos el modo de oscilaciones forzadas.

La oscilación amortiguada no es estrictamente periódica, por lo que algunos autores /8/ denominan a ω , dado en ec.(1.62), o a f , dada en ec.(1.66), "pseudofrecuencias". Tanto el pasaje por la posición de equilibrio, como la posición de los máximos sucesivos, son equiespaciados y responden a dichas ecuaciones. Pero, contrariamente a lo que ocurre en el movimiento armónico no amortiguado, un máximo cualquiera no está separado de sus dos posiciones de equilibrio adyacentes por un cuarto de período.

La ec.(1.66) nos dice, que en un experimento típico de P.I. como los realizados en este trabajo, donde Q^{-1} puede alcanzar un valor, por ejemplo, 4×10^{-2} , la frecuencia de la senoide amortiguada resultará menor que la frecuencia de la senoide sin amortiguamiento, discrepando en un 0,02 %.

Definimos como "discrepancia" entre dos valores x y x_0 (donde x y x_0 son valores medidos, y x_0 es el que se supone que posee menor error relativo), a la expresión:

$$d = \frac{x - x_0}{x_0} \cdot 100 \quad (1.70)$$

Como "sinusoide sin amortiguamiento", consideramos a la obtenida a temperatura ambiente, donde se registra un fondo prácticamente inevitable, Q_F^{-1} , de 1 a 2×10^{-4} .

Como se aprecia, la discrepancia entre f y $(f \sim f_0)$ es muy baja.

El fuerte decrecimiento de f observado en nuestros experimentos con Zirca - loy - 4, de un 37 %, que se traduce en una discrepancia del 60 % en f^2 (ver Fig. 5.28), debe atribuirse entonces, fundamentalmente, al efecto de la temperatura sobre el módulo de corte. A su vez, montada en ese decrecimiento, que es prácticamente lineal, aparece la variación de f^2 debida a la relajación del módulo dada por la ec.(1.49).

Para una probeta cilíndrica

$$D = \frac{\pi R^4}{2} \cdot \frac{G}{l} \quad (1.71)$$

donde: l es la longitud de la probeta entre mordazas,
 R es el radio de la probeta,
 G es el módulo de corte del material.

De la ec.(1.66) y despreciando el amortiguamiento resulta:

$$f \approx \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{I}} \quad (1.72)$$

Finalmente, de las ec.(1.71) y (1.72):

$$G = 8\pi \left(\frac{l}{R^4} \right) I f^2 \quad (1.73)$$

Considerando muy inferiores las variaciones de l , R e I (esta última debido a la variación de I_{PROBETA}), con la temperatura, la medición de f^2 durante el experimento permite medir la variación relativa de G con la temperatura. Si se conoce un valor del módulo de corte (por ejemplo G a temperatura ambiente), entonces se conoce también la variación absoluta. G_{ambiente} puede determinarse adicionando masas de inercia al péndulo de torsión y midiendo la frecuencia en ambos casos (con y sin dichas masas), con lo que se evita la medición directa del momento de inercia total del péndulo. Así:

$$G_{\text{ambiente}} = 8\pi \left(\frac{l}{R^4} \right) \left(\frac{f^2 f'^2}{f^2 - f'^2} \right) I_M \quad (1.74)$$

donde: f es la frecuencia correspondiente al momento de inercia total del

péndulo, I ,

f' es la frecuencia correspondiente a $(I + I_M)$,

I_M es el momento de inercia, medible, de las masas que se adicionan, respecto al eje de torsión (según sea la ubicación de dichas masas, el cálculo de I_M deberá incluir la aplicación del Teorema de Steiner).

4.2. Oscilaciones forzadas (modo (b))

Otro modo de operar el equipo de F.I. es aplicando una cupla externa de módulo C_o y frecuencia angular variable a voluntad.

Esto se representa en la ec. (1.59) tomando:

$$C(t) = C_o \cos \omega t$$

Una solución de la ec. (1.59) ahora es:

$$\theta(t) = \theta_M^{0.F.}(\omega) \cos(\omega t - \beta) \quad (1.75)$$

$$\text{donde: } \theta_M^{0.F.}(\omega) = \frac{C_o / I}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_o^2)^2 + 4\omega^2 b^2}} \quad (1.76)$$

$$\beta \text{ es tal que: } \operatorname{tg} \beta = \left(\frac{\omega}{\omega_o^2 - \omega^2} \right) \cdot \frac{B}{I} \quad (1.77)$$

$\omega_o = \left(\frac{D}{I} \right)^{1/2}$ (es la frecuencia natural que el dispositivo mecánico tendría en ausencia de cupla externa y en ausencia de amortiguamiento B)

$$\text{y } B = 2 I b \quad (1.78)$$

O sea, que el Dispositivo Mecánico responde a la excitación con un movimiento cosinusoidal, de igual frecuencia que la ω externa aplicada y de una amplitud que depende de ω , pero desfasado en un ángulo β respecto de la cupla aplicada.

La solución (1.76) puede expresarse, usando las ec. (1.78) y (1.68), como:

$$\theta_M^{0.F.}(\omega) = \frac{C_o / D}{\sqrt{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_o} \right)^2 \right]^2 + \left[2 \left(\frac{\omega}{\omega_o} \right) \frac{B}{B_c} \right]^2}} \quad (1.79)$$

Wylie /8/ ha computado la función $\theta_M^{0.F.}(\omega) / (C_o / D)$ para distintos valores de (ω / ω_o) y de (B / B_c) . En la Fig. 1.6., se observa que para nuestro caso (el de F.I. en metales donde se verifica la condición (1.69)), como $B \ll B_c$, el máximo tiende a registrarse para $\omega = \omega_o$, y además, que la mayor parte de dicho pico, está localizada en frecuencias cercanas a ω_o . Dicho de otro modo, si definimos aproximadamente un "ancho a altura mitad", $\omega_2 - \omega_1$, dicho ancho es mucho menor que ω_o .

En tales condiciones puede hacerse la aproximación $\omega \approx \omega_0$, excepto en las diferencias, por lo que la expresión $(\omega^2 - \omega_0^2)$ resulta:

$$\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega - \omega_0)(\omega + \omega_0) \approx (\omega - \omega_0) 2\omega_0$$

Con esta aproximación y con la expresión de b ya vista en decaimiento libre (cuya pseudo-frecuencia denominamos ω_{DL} , para diferenciarla de la frecuencia ω de la oscilación forzada):

$$b = \frac{\omega_{DL} Q^{-1}}{2} \approx \frac{\omega_0 Q^{-1}}{2}$$

las ec. (1.76) y (1.77) resultan:

$$\theta_M^{D.F.}(\omega) \approx \frac{C_c / I}{\sqrt{4(\omega - \omega_0)^2 \omega_0^2 + \omega_0^4 (Q^{-1})^2}} \quad (1.80)$$

$$\text{tg } \beta \approx \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \cdot Q^{-1} \quad (1.81)$$

De esta expresión para el ángulo de desfase, se deduce que β asume los siguientes valores particulares:

$\beta = \arctg Q^{-1}$ para $\omega \ll \omega_0$ (o sea un valor de desfase casi nulo)

$\beta = \pi/2$ para $\omega = \omega_0$ (o sea que en la resonancia, la cupla externa excitadora está desfasada 90° respecto de la amplitud de deformación), y

$\beta = \pi$ para $\omega \gg \omega_0$.

Las expresiones (1.80) y (1.81), son obtenidas por Nowick y Berry /4/ a partir de plantear directamente una ecuación diferencial para un sólido anelástico (en lugar de suponer la existencia de un término dependiente con la velocidad como $B \dot{\theta}$ en la ec. (1.59)), de la cual son su solución.

Dicha ecuación es:

$$I \ddot{\theta} = C_{ext} - C_{ant} \quad (1.82)$$

donde $C_{ext} = C_0 e^{i\omega t}$ es la cupla aplicada a la que se opone una cupla antagónica, C_{ant} . La expresión de ésta es:

$$C_{ant} = \bar{D} \theta \quad (1.83)$$

donde: $\bar{D} = D (1 + i \text{tg } \phi)$

En un sólido anelástico, de acuerdo a la ec.(1.23), se definió un módulo elástico complejo: $\bar{M} = M(1 + i \operatorname{tg} \phi)$ como la constante de proporcionalidad entre σ y ϵ . Como la tensión σ es proporcional a la cupla C_{ant} , y la deformación ϵ es proporcional al ángulo de torsión θ , $\bar{D}$ y $\bar{M}$ son proporcionales, y la constante de proporcionalidad depende de las dimensiones y forma del espécimen.

De esta manera, la ec. diferencial (1.82), posee a partir de C_{ant} dos términos, de los cuales uno ($D\theta$), es idéntico al de la ec.(1.59), pero el segundo ($i D \operatorname{tg} \phi$), ya contiene el presupuesto de la anelasticidad.

La F.I., cuando se opera en oscilaciones forzadas, se determina por el "método del ancho de banda", o sea en base a las frecuencias ω_1 y ω_2 , para las cuales el valor máximo de $\theta_M^{\text{D.F.}}$ se reduce a cierto valor. En base a la ec.(1.80):

$$\theta_M^{\text{D.F.}}(\omega_{1,2}) = \gamma \theta_M^{\text{D.F.}}(\omega = \omega_0) = \gamma \cdot \frac{C_0/I}{\omega_0^2 Q^{-1}} \quad (1.84)$$

γ : "coeficiente de reducción"

Acceptando que vale:

$$\omega_{1,2} - \omega_0 \approx \frac{\omega_1 - \omega_2}{2}$$

resulta:

$$Q^{-1} = \gamma' \cdot \frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_0} \quad (1.85)$$

con: $\gamma' = 1$ si $\gamma = \sqrt{2}/2$, y
 $\gamma' = 1/\sqrt{3}$ si $\gamma = \frac{1}{2}$

En realidad, la solución general de la ec.(1.59), cuando $C(t) = C_0 \cos \omega t$ (o sea la solución de una ecuación lineal inhomogénea), es igual a la solución gral.(1.65) de la ecuación homogénea más una solución particular, (1.75), de la ecuación inhomogénea.

$$\begin{aligned} \theta(t) = & \theta_M e^{-(\pi f_{DL} Q^{-1})t} \cos(2\pi f_{DL} t + \beta_0) + \\ & + 16 \pi^4 \frac{C_0}{I} \left[4(f - f_0)^2 f_0^2 + f_0^4 (Q^{-1})^2 \right]^{-1/2} \cos(2\pi f t - \beta) \end{aligned} \quad (1.86)$$

donde el primer término representa un estado transitorio que se extingue (cuyas constantes θ_M y β_0 dependen de las condiciones iniciales $\theta(t=0)$ y $\dot{\theta}(t=0)$, y el segundo término, representa un estado estacionario, que oscila con amplitud constante si f se mantiene constante.

Con f_{DL} se indica a la frecuencia observada en decaimiento libre, dada por la ec.(1.66), para diferenciarla de la frecuencia impuesta f .

4.3. Oscilaciones entretenidas (modo (c))

Un tercer modo de operación del equipo de F.I. consiste en aplicar una cupla externa de módulo C_0 , como en el caso (b), pero con una velocidad angular idéntica a ω_0 , o sea la velocidad angular natural o de resonancia del Dispositivo Mecánico Oscilante (cualquiera sea el valor que ω_0 pueda ir adoptando durante la experiencia, ante eventuales variaciones, como por ejemplo la de la temperatura). Esto se logra mediante un lazo de realimentación electrónico de ganancia g que contenga un "desfasador de $\pi/2$ ". Esto se representa en la ec.(1.59) tomando $C(t) = g \dot{\theta}$, ya que la derivada de θ , siendo ésta cosinusoidal, resultará una senoide, o sea una "cosinusoida" desfasada 90° .

Ahora la ec.(1.59) resulta:

$$I \ddot{\theta} + (B - g) \dot{\theta} + D \theta = 0 \quad (1.87)$$

La solución, para un B efectivo = $(B - g)$, ahora es:

$$\theta(t) = \theta_M e^{-bt} \cos \omega t \quad (1.88)$$

donde:

$$b = (B - g) / 2 I \quad (1.89)$$

y ω está dado por la ec.(1.62), reemplazando B por $(B - g)$.

Si g es igual a B , las oscilaciones serán "entretenidas" o estacionarias (y se dice que el péndulo es "automático"). En ese caso ω coincide con ω_0 .

Si g es mayor, o menor que B , las oscilaciones serán de amplitud creciente o decreciente, respectivamente.

El valor del ángulo de desfase, α , entre la cupla aplicada y el ángulo de torsión, depende de b , y por lo tanto de g .

Derivando la ec.(1.88):

$$\begin{aligned} \dot{\theta}(t) &= -\theta_M e^{-bt} (\omega \sin \omega t + b \cos \omega t) = \\ &= -\theta_M e^{-bt} \sin(\omega t + \arctg \frac{b}{\omega}) = \\ &= \theta_M e^{-bt} \cos \left[\omega t + \arctg \left(\frac{b}{\omega} \right) + \frac{\pi}{2} \right] \quad (1.90) \end{aligned}$$

Entonces, el desfase entre la cupla externa $g \dot{\theta}$, y el ángulo de deformación dado por la ec.(1.88), vale:

$$\alpha = \arctg \left(\frac{b}{\omega} \right) + \frac{\pi}{2} \cong \frac{b}{\omega} + \frac{\pi}{2} = \frac{B - g}{2 I \omega} + \frac{\pi}{2}$$

Para el caso de oscilaciones entretenidas:

$$B - g = 0 \quad ; \quad \alpha = \frac{\pi}{2} \quad ; \quad \omega = \omega_0 \quad (1.91)$$

4.4. Dependencia de la F.I. medida con la frecuencia, en péndulos automáticos.

La conexión entre las ecuaciones (1.88), (1.89) y (1.91), que interpretan el modo (c) de oscilaciones entretenidas, y Q^{-1} , es analizada en detalle por Lemercier /9/. La automatización del péndulo consiste en mantener g igual al valor que vaya adoptando B y permitir la medida de g o de una tensión V , proporcional a g . Esto ocasiona diferentes dependencias de Q^{-1} con la frecuencia que pueden ser indeseables, del tipo:

$$Q^{-1} = (K / f^n) V \quad (1.92)$$

donde: f designa en realidad a $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{I}}$ (frecuencia natural de oscilación correspondiente a un B efectivo nulo),

V es el voltaje, proporcional a la corriente en el Dispositivo de Excitación; proporcional, a su vez, a la energía suministrada al péndulo mediante algún tipo de transductor, para mantenerlo en un régimen estacionario,

K es una constante que depende de la geometría del péndulo, de las dimensiones del espécimen, de la constante de proporcionalidad del excitador y del valor máximo de amplitud de oscilación impuesto. En algunos casos depende también de la frecuencia angular natural del Dispositivo Mecánico Oscilante.

El exponente n puede tomar los valores 0, 1, 2 o 3 dependiendo de la magnitud que es mantenida constante mediante el S.C.L.C. electrónico: aceleración ($\ddot{\theta}_m$), velocidad ($\dot{\theta}_m$), posición (θ_m) o integral de la posición ($\theta_m^2 / \dot{\theta}_m$) respectivamente. La obtención de los valores de n , en base a la magnitud a controlar, se describe en APENDICE 3.

Generalmente se supone en la literatura, que f cambia sólo ligeramente con la temperatura. Lemercier /9/ estima entre 1% y 3%, en general, esa variación.

Sin embargo se han encontrado casos en aleaciones de Cu - Au /10/ donde f varía en un 16% y en aleaciones de Zr y en Zr, en el presente trabajo, donde f varía en un 37% entre la temperatura ambiente y la temperatura del cambio de fase alotrópico.

En el caso del péndulo automático utilizado en este trabajo, que mantiene ángulo máximo de torsión, θ_m , constante, n vale 2 y la ec.(1.92) se transforma en:

$$Q^{-1} = \frac{K'}{\varepsilon} \cdot \frac{V}{f^2} = k(\varepsilon) \cdot \frac{V}{f^2} \quad (1.93)$$

donde ε es una dada amplitud de deformación (que viene dada por la ec.(1.95),

para el caso de probeta cilíndrica) y que por lo tanto para un mismo espécimen se mantiene constante; $k(\xi)$ es una constante que puede determinarse por mediciones simultáneas de Q^{-1} por decaimiento libre, la corriente en el transductor de excitación (o una tensión proporcional) y la frecuencia, para distintos ξ fijos y calibrados.

La calibración de la constante $k(\xi)$ se describe en CAP IV - 1.6.

La construcción de un Sistema Corrector, de amplio rango y bajo error, que realice la división V/f^2 , se detalla en CAP IV -1.3. y su calibración y ejemplos de uso, en CAP IV - 1.6.

De la observación de la TABLA A3.1. (presentada en el APENDICE 3), sobre todas las posibilidades existentes para automatizar un péndulo de torsión, surgen conclusiones interesantes:

En todos los casos, si la frecuencia tiene una variación despreciable durante el experimento, se está realizando un ensayo a amplitud de deformación constante, ya que ésta es proporcional a θ_m (ver columna relativa a la constante K en TABLA A3.1.).

En la posibilidad que se eligió para el péndulo automático utilizado en el presente trabajo (caso (a), desfasador tipo D_2), aparece como defecto aparente la necesidad de adicionar un corrector que divida la tensión medida V_d (V en la ec.(1.93)), por f^2 , si la variación de f no es despreciable. En realidad, el mismo defecto subsiste, aún cuando parezca que la influencia de la variación de f en el ensayo pueda ser menor o nula (como en el caso de los controles de velocidad y de aceleración, respectivamente, al observar la columna de tensión medida V_d). En efecto, por la forma que toma la constante K en estos casos, se ve que también hay que corregir ante variaciones de ω durante el ensayo, porque de lo contrario, al mantener el control, $(\omega \theta_m) = \text{cte}$ u $(\omega^2 \theta_m) = \text{cte}$, se producirá necesariamente una variación indeseable en el ángulo de torsión máximo θ_m . En estos casos el Sistema Corrector debería operar sobre V_g^D , que es una tensión proporcional a la oscilación y desfasada 90° , antes de que se efectúe su control, y no sobre V_d .

Estas observaciones indicarían entonces, que aceptada la necesidad de construir un corrector que tenga en cuenta las variaciones de la frecuencia, dentro de las posibilidades que figuran en TABLA A3.1, las que utilizan un tipo de control de posición o de aceleración serían igualmente aceptables.

5. F.I. dependiente de la amplitud y F.I. intrínseca

Ya se mencionó en 1. que el amortiguamiento o la F.I. puede ser independiente

o dependiente de la amplitud de deformación (o sea de la amplitud de la tensión aplicada).

Por otra parte, en todos los modos de deformación comúnmente utilizados para aplicar a un material tensiones periódicas, es decir: vibraciones longitudinales, torsión, flexión, etc., se somete a la probeta a tensiones inhomogéneas.

Es conveniente reconocer dos tipos de inhomogeneidad: la espacial y la temporal. En un experimento de los denominados "a amplitud constante" o sea en el modo de operación de oscilaciones entretenidas (los modos de operación se describieron en 4.), distintos puntos de la probeta están sometidos a distintas amplitudes de deformación máxima $\epsilon_m(r)$. En un mismo espécimen, ϵ_m puede valer cero en algunos puntos particulares del mismo o crecer hasta cierto valor máximo, que habitualmente se designa con ϵ_o . A esto es lo que se llama "inhomogeneidad espacial". Por supuesto, que además, en cada uno de esos puntos se verifica una variación periódica de ϵ en el tiempo, entre 0 y el ϵ_m que le corresponde.

Para un experimento de torsión con probeta cilíndrica, ϵ_m viene dado por la conocida expresión:

$$\epsilon_m = \theta_m \frac{\pi}{l} \quad (1.94)$$

donde: θ_m es el valor constante dado en ec.(1.88) para oscilaciones entretenidas,

π es la distancia desde el eje de torsión al punto en el que se determina la deformación,

l es la longitud entre mordazas. El valor de ϵ_m en $r = R$, donde R es el radio del cilindro, es:

$$\epsilon_o = \theta_m \frac{R}{l} \quad (1.95)$$

La sencilla deducción de las ec.(1.94) y (1.95) se hace en APENDICE 2.

El caso más complicado de torsión en chapas o láminas (sección rectangular) también se discute en APENDICE 2.

* En el caso de operar el equipo de F.I. en el modo de oscilación forzada, surge un problema que podemos denominar como de "inhomogeneidad doble". En efecto, al problema ya señalado que aparece cuando se busca que la frecuencia angular ω sea la de resonancia, imponiendo cierta ϵ_o en la superficie, se suma ahora que las otras dos determinaciones de ω , necesarias para obtener Q^{-1} según la ec.(1.23), se hacen con una deformación menor:

$$\epsilon_1 (\omega = \omega_1, \omega = \omega_2) = \gamma \epsilon_o (\omega = \omega_o)$$

con γ , usualmente, igual a $\sqrt{2}/2$ o $1/2$.

Finalmente, en el caso de operar el equipo de F.I. en el modo de oscilaciones libres, debe añadirse a la inhomogeneidad espacial, como lo señalara recientemente Povolo /11/, el problema de la inhomogeneidad temporal. Esto es, que la amplitud de deformación máxima $\epsilon_m(r)$ en cada punto, y por lo tanto ϵ_o , van variando en el tiempo.

Por supuesto, cuando la F.I. es independiente de la amplitud (y veremos más adelante que asegurar esto no es algo inmediato), tales inhomogeneidades no alteran la F.I. medida, porque todos los elementos de volumen en que puede dividirse el espécimen, contribuyen con el mismo valor de Q^{-1} . En cambio, si el fenómeno es tal (por ejemplo para algunos fenómenos de amortiguamiento debidos a dislocaciones) que Q^{-1} depende de ϵ , entonces, como la F.I. medida resulta de la contribución de todos los elementos de volumen y éstos contribuyen de diferente manera, tal F.I. medida no es apta para ser comparada directamente con la F.I. teórica. Para obtener esta última, y con el fin de poder resolver las ecuaciones, se supone que todos los puntos de la probeta poseen la misma tensión aplicada (por ejemplo, para el caso de dislocaciones, se supone que todos los arcos están sometidos a la misma fuerza). La contribución diferente de los elementos de volumen depende en general de la geometría del espécimen, y para dos especímenes idénticos, depende del modo de excitación.

Existen dos caminos a seguir para solucionar el problema arriba planteado:

(1) modificar adecuadamente cada modelo teórico de F.I. para adaptarlo a la geometría de la probeta y al modo de excitación. Es decir, introducir la inhomogeneidad de σ (y por tanto de ϵ). Hecho esto, teoría y experimento (éste a través de la F.I. medida, que designaremos simplemente con la letra Q^{-1} , que alude a lo que se denominó en la sección 1. como F.I. del espécimen) se pueden comparar directamente.

(2) comparar la F.I. dada por modelos teóricos, que suponen homogeneidad de tensiones, con la F.I. "intrínseca", Q_I^{-1} . Hecha una medición de Q^{-1} donde el espécimen fue sometido a una distribución de valores de ϵ_m entre 0 y ϵ_o , se calcula Q_I^{-1} , o sea la F.I. que exhibiría el espécimen si todos sus puntos sufrieran una deformación homogénea, idéntica, igual a ϵ_o .

La solución (1) prácticamente no ha sido utilizada en la literatura, probablemente por las dificultades matemáticas que acarrea. Ritchie y Sprungmann /12/ la han abordado en un caso, adoptando las ecuaciones del modelo de Winkler-Gniewek, al modo de flexión en barras de sección rectangular.

La solución (2) ha sido encarada por diferentes autores, según el tipo de equipo utilizado y para algunas geometrías de especímenes, pero sólo para obtener Q_I^{-1} a partir de Q^{-1} medida en péndulos automáticos, es decir el caso de inhomogeneidad espacial. No existen, en cambio, expresiones en la literatura

que permitan obtener Q_I^{-1} a partir de Q^{-1} medida por oscilaciones forzadas (inhomogeneidad espacial doble), o a partir de Q^{-1} medida por oscilaciones libres (inhomogeneidad espacial y temporal). Con referencia a este último caso, el único trabajo existente (Povolo /11/), advierte sobre la distorsión que puede sufrir Q^{-1} medida a partir del decremento logarítmico para ciertas dependencias, Q_I^{-1} versus ξ , hipotéticas. En la sección 5.3. hacemos un estudio sobre el caso de oscilaciones forzadas y la distorsión que puede sufrir Q^{-1} medida.

5.1. Expresiones que permiten obtener F.I. intrínseca a partir de F.I. medida a amplitud de deformación máxima constante

Povolo y Gibala /13/ han obtenido expresiones generales que ligan a $Q^{-1}(\xi_0)$, F.I. medida con deformaciones inhomogéneas y con un valor máximo de la amplitud máxima $\xi_M = \xi_0$, con $Q_I^{-1}(\xi_0)$, F.I. intrínseca que se mediría con deformación máxima homogénea $\xi_M = \xi_0$ en todo punto. Muestran también que las mismas expresiones son válidas para el defecto en módulo: $\frac{\Delta M}{M}(\xi_0)$ y $\left[\frac{\Delta M}{M}(\xi_0)\right]_I$.

De acuerdo a /13/, y adaptando las ecuaciones a nuestra notación se expresa:

$$E(\xi_0) = \int_0^{V_0} E_I(\xi) dV \quad (1.96)$$

donde: $E(\xi_0)$ es la energía mecánica total (incluido todo el volumen) que el espécimen posee en cualquier punto del ciclo de oscilación si no existe amortiguamiento y si el valor máximo de ξ_M es ξ_0 ,
 $E_I(\xi)$ es la energía mecánica total pero por unidad de volumen y cuando la amplitud de deformación máxima vale en todo punto $\xi_M = \xi$,
 V_0 es el volumen total del espécimen,
 V es un volumen (menor o igual que V_0) sujeto a una deformación ξ , menor o igual que ξ_0 .

De acuerdo a la ec.(1.31), cuando ϕ es bajo (por ejemplo 5×10^{-2} o menor):

$$E_I(\xi) \cong \frac{1}{2} G \xi = \frac{1}{2} M \xi^2 \quad (1.97)$$

donde M es el módulo de elasticidad generalizado.

Con la ec.(1.97), la ec.(1.96) queda:

$$E(\xi_0) = \frac{1}{2} M \int_0^{\xi_0} \xi^2 \frac{dV}{d\xi} d\xi \quad (1.98)$$

Además:

$$\Delta E(\xi_0) = \int_0^{V_0} \Delta E_I(\xi) dV = \int_0^{\xi_0} \Delta E_I(\xi) \frac{dV}{d\xi} d\xi \quad (1.99)$$

donde: $\Delta E(\xi_0)$ es la energía total disipada por ciclo en el espécimen con un

valor máximo de $\mathcal{E}_M$ igual a $\mathcal{E}_o$,

$\Delta E_I(\mathcal{E})$ es la energía por unidad de volumen disipada a la amplitud máxima uniforme $\mathcal{E}_M = \mathcal{E}$.

La F.I. medida o del espécimen se dió en ec.(1.34b):

$$Q^{-1}(\mathcal{E}_o) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Delta E(\mathcal{E}_o)}{E(\mathcal{E}_o)}$$

Con la F.I. intrínseca dada en ec.(1.34a) y de la ec.(1.97):

$$Q_I^{-1}(\mathcal{E}) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Delta E_I(\mathcal{E})}{E_I(\mathcal{E})} = \frac{1}{\pi M} \cdot \frac{\Delta E_I(\mathcal{E})}{\mathcal{E}^2} \quad (1.100)$$

Con las ec.(1.99), (1.98) y (1.100), la ec.(1.34b) resulta:

$$Q^{-1}(\mathcal{E}_o) = \frac{\int_0^{\mathcal{E}_o} Q_I^{-1}(\mathcal{E}) \mathcal{E}^2 \frac{dV}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E}}{\int_0^{\mathcal{E}_o} \mathcal{E}^2 \frac{dV}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E}} \quad (1.101)$$

Aplicando esta expresión de conversión para nuestro caso particular de torsión, donde:

$$\begin{aligned} V &= \pi r^2 l & ; & & V_o &= \pi R^2 l \\ \mathcal{E} &= \theta_M r/l & ; & & \mathcal{E}_o &= \theta_M R/l \end{aligned}$$

por lo que resulta:

$$V(\mathcal{E}) = \left(\frac{V_o}{\mathcal{E}_o^2} \right) \mathcal{E}^2 \quad ; \quad \frac{dV}{d\mathcal{E}} = \left(2 \frac{V_o}{\mathcal{E}_o^2} \right) \mathcal{E} \quad (1.102)$$

y sustituyendo la ec.(1.102) en la ec.(1.101), se obtiene:

$$\frac{1}{4} \cdot Q^{-1}(\mathcal{E}_o) \cdot \mathcal{E}_o^4 = \int_0^{\mathcal{E}_o} \mathcal{E}^3 Q_I^{-1}(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (1.103)$$

Derivando ambos miembros por $\mathcal{E}_o$, y aplicando en el segundo la regla de Leibnitz, se obtiene finalmente:

$$Q_I^{-1}(\mathcal{E}_o) = Q^{-1}(\mathcal{E}_o) + \frac{\mathcal{E}_o}{4} \cdot \frac{dQ^{-1}(\mathcal{E}_o)}{d\mathcal{E}_o} \quad (1.104)$$

La ec.(1.104) permite, previa medición de la curva Q^{-1} versus $\mathcal{E}_o$ (o sea midiendo a distintas amplitudes de deformación máxima en la superficie) y derivación de dicha curva, obtener la F.I. intrínseca.

La geometría del espécimen cambia totalmente la situación. Gran parte de las mediciones, existentes en la literatura de F.I., han sido realizadas utilizando probetas en forma de chapa. Sin embargo, una expresión del tipo de la ec.(1.104)

no ha sido aún determinada.

Este trabajo teórico implica necesariamente métodos de computación y aproximaciones. En efecto, dado que las tensiones de corte en un punto cualquiera de la sección rectangular, vienen dadas por series de infinitos términos, no se pueden hallar expresiones analíticas como las de la ec.(1.94), (1.95) y (1.102). Se debe recurrir al trazado de una cuadrícula sobre la sección transversal para poder computar y trazar las curvas de igual deformación ϵ_m . Finalmente, la resolución de una ecuación como la (1.101), implica resolver por métodos numéricos integrales dobles, ya que no existe la simetría favorable del caso cilíndrico.

Como ya se mencionó, una expresión idéntica a la ec.(1.104) permite pasar de defecto en módulo medido a defecto en módulo intrínseco.

Para otros modos de deformación existen expresiones similares a la dada en ec.(1.104) para torsión.

Povolo y Gibala /13/ y Asano /14/ hallaron la correspondiente a oscilaciones o vibraciones longitudinales. En este caso:

$$A_I(\epsilon_1) = \frac{1}{2\epsilon_1^2} \cdot \frac{d}{d\epsilon_1} \int_0^{\epsilon_1} \frac{\epsilon_0^3 A(\epsilon_0)}{(\epsilon_1^2 - \epsilon_0^2)^{1/2}} d\epsilon_0 \quad (1.105)$$

donde: $A_I(\epsilon_1)$ es la F.I. intrínseca o el defecto en módulo intrínseco, a una deformación máxima uniforme ϵ_1 .

$A(\epsilon_0)$ es el correspondiente valor medido en cada caso con un valor máximo de ϵ_m igual a ϵ_0 .

Atrens /15/ ha desarrollado una expresión analítica, basada en diferencias finitas, que reemplaza a la integral de la ec.(1.105). Esta aproximación permitiría evaluarla sin la necesidad de programas de computación elaborados de ajuste de curvas.

Povolo y Molinas /16/ han mostrado que tal aproximación introduce errores muy elevados e innecesarios, y que por el contrario, la computación es necesaria para obtener muy bajo error. Además prueban que basta, sin embargo, con el uso de métodos clásicos y muy conocidos del Análisis Numérico (como la integración estándar por trapecios y la diferenciación por el Método de Stirling) para lograr excelentes ajustes.

El programa de computación (FORTRAN IV) desarrollado para resolver numéricamente la ec.(1.105), y una evaluación del error del método, se presentan en el APENDICE 4. Dicho programa fue utilizado en el presente trabajo para el análisis de mediciones del fondo, Q_F^{-1} , en monocristales de Nb (CAP V).

Ritchie y Sprungmann /17/ hallaron la expresión que permite convertir valores

de F.I. y de defecto en módulos medidos en valores intrínsecos, para el caso del péndulo de reed (flexión) y especímenes de sección rectangular:

$$A_I(\epsilon_0) = A(\epsilon_0) + \frac{7}{9} \epsilon_0 \frac{dA(\epsilon_0)}{d\epsilon_0} + \frac{1}{9} \epsilon_0^2 \frac{d^2A(\epsilon_0)}{d\epsilon_0^2} \quad (1.106)$$

donde: $A_I(\epsilon_0)$ es la F.I. intrínseca o el defecto en módulo intrínseco a una deformación máxima uniforme ϵ_0 ,

$A(\epsilon_0)$ es el correspondiente valor medido en cada caso, con un valor máximo de ϵ_m igual a ϵ_0 .

5.2. Distorsión de la F.I. medida en el caso de decaimiento libre debido a la inhomogeneidad espacial y temporal de tensiones

Como ya se mencionó en la introducción 5., no existe en la literatura una expresión que permita obtener, como en el caso de oscilaciones entretenidas, la F.I. o el defecto en módulos intrínsecos.

Povolo /11/ señala que este problema ha sido ignorado en la literatura, o bien la corrección debida a una distribución sólo espacial de deformaciones ha sido incorrectamente aplicada a mediciones hechas por decaimiento libre, ignorando el hecho de que la amplitud de deformación es también dependiente del tiempo.

Povolo parte de una curva hipotética pero típica, de F.I. intrínseca, Q_I^{-1} , versus amplitud de deformación máxima, ϵ_0 . A partir de ella, compara el valor de F.I. medida, $Q^{-1}(\epsilon_0)$, y el valor de F.I. obtenida a partir del decremento logarítmico, $\frac{d}{\pi}(\epsilon_0)$, que se medirían en el caso de torsión y en el del péndulo de reed (ver Fig.1.7.).

La curva propuesta es:

$$Q_I^{-1}(\epsilon) = Q_{ia}^{-1} \quad \forall \epsilon < \epsilon_b \quad (1.107a)$$

$$Q_I^{-1}(\epsilon) = Q_{ia}^{-1} + A(\epsilon - \epsilon_b) \quad \forall \epsilon \geq \epsilon_b \quad (1.107b)$$

donde: Q_{ia}^{-1} es la F.I. independiente de la amplitud,

ϵ_b es una deformación crítica a partir de la cual comienza la dependencia con la amplitud,

A es una constante.

Eligiendo ciertos valores para A y ϵ_b , se pueden obtener curvas similares a las observadas experimentalmente (por ej.: $A = 1,66 \times 10^4$ y $\epsilon_b = 2 \times 10^{-6}$).

La ec.(1.107) se representa en la Fig.1.7. mediante la curva (a).

Ahora interesa calcular la F.I. medida, $Q^{-1}(\varepsilon_c)$ y $\delta/\pi(\varepsilon_c)$.

Para el caso de torsión, de acuerdo a la ec. (1.103), resulta:

$$Q^{-1}(\varepsilon_c) = Q_{ia}^{-1} \quad \forall \varepsilon < \varepsilon_b \quad (1.108a)$$

$$Q^{-1}(\varepsilon_c) = Q_{ia}^{-1} + A \varepsilon_c \left[\left(\frac{4}{5} - \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_c} \right) + \frac{4}{5} \left(\frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_c} \right)^5 \right] \quad \forall \varepsilon \geq \varepsilon_b \quad (1.108b)$$

La ec. (1.108) se representa en la Fig. 1.7, mediante la curva (b), la cual muestra lo que se mediría en un péndulo automático de torsión.

La curva que se mediría en decaimiento libre, puede obtenerse si se hace la aproximación de que el amortiguamiento es constante cada ciclo, es decir:

$$\frac{\delta_j}{\pi} = \frac{1}{\pi} \ln \frac{A_j}{A_{j+1}} = Q_j^{-1} \approx \text{constante}$$

de donde:

$$A_j = A_{j+1} e^{\delta_j} = A_{j+1} e^{\pi Q_j^{-1}}$$

y teniendo en cuenta que en torsión:

$$\varepsilon_{cj} = K A_j$$

donde: ε_{cj} es la amplitud máxima de deformación del espécimen en el ciclo j -ésimo,

A_j es la amplitud detectada por el sistema de detección de las oscilaciones,

K es una constante que depende de dicho sistema de detección y de las dimensiones y geometría del espécimen, resulta:

$$\varepsilon_{c(j+1)} = \varepsilon_{cj} e^{-\pi Q_j^{-1}(\varepsilon_{cj})} \quad (1.109)$$

Si la F.I. intrínseca viene dada por la ec. (1.107), entonces la F.I. medida durante cada ciclo vendrá dada, de acuerdo a la ec. (1.108), por:

$$Q_j^{-1}(\varepsilon_{cj}) = Q_{ia}^{-1} \quad \forall \varepsilon < \varepsilon_b \quad (1.110a)$$

$$Q_j^{-1}(\varepsilon_{cj}) = Q_{ia}^{-1} + A \left[\left(\frac{4}{5} - \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_{cj}} \right) + \frac{4}{5} \left(\frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_{cj}} \right)^5 \right] \quad \forall \varepsilon \geq \varepsilon_b \quad (1.110b)$$

y la F.I. medida a través del decremento logarítmico promedio puede calcularse como:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{\sigma}(\xi_0)}{\pi} &= \frac{1}{n\pi} \cdot \ln \frac{A_0}{A_n} = \frac{1}{n\pi} \cdot \ln \left(\frac{A_0}{A_1} \times \frac{A_1}{A_2} \times \dots \times \frac{A_{n-1}}{A_n} \right) \\ &= \frac{1}{n\pi} \cdot \sum_{j=0}^{n-1} \sigma_j = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=0}^{n-1} Q_j^{-1}(\xi_{0j}) \end{aligned} \quad (1.111)$$

Finalmente, para trazar la curva $\frac{\bar{\sigma}}{\pi}$ versus ξ_0 , deberá elegirse una cierta relación:

$$\frac{A_0}{A_n} = \frac{\xi_0}{\xi_n} = c \quad (1.112)$$

Partiendo de la abscisa de interés ξ_0 , que corresponde a ξ_{0j} con $j = 0$, y con la ec.(1.110), se calcularán los $Q_j^{-1}(\xi_{0j})$ y con éstos, en base a la ecuación (1.109), los $\xi_{0(j+1)}$, hasta satisfacer la condición (1.112), con lo que quedará determinado el número n de términos a considerar en el cálculo de $\frac{\bar{\sigma}}{\pi}$. Povoio ha tomado el caso $A_0/A_n = 2$, con lo que la ec.(1.111) se representa en la Fig.1.7. mediante la curva (b'), la cual muestra lo que se mediría en un péndulo de torsión en oscilaciones libres.

Cuando el modo de deformación es flexión (en realidad se utiliza el péndulo de reed donde la flexión no es pura), y la sección del espécimen es rectangular, la ec.(1.103) es reemplazada por:

$$Q^{-1}(\xi_0) = -\frac{9}{\xi_0^3} \cdot \int_0^{\xi_0} Q_I^{-1}(\xi) \xi^2 \ln \frac{\xi}{\xi_0} d\xi$$

En este caso la integral se evalúa numéricamente a partir de la Q_I^{-1} hipotética dada por ec.(1.107) tanto para obtener $Q^{-1}(\xi_0)$, que se representa mediante la curva (c) en la Fig.1.7., como para obtener $\bar{\sigma}(\xi_0)/\pi$, que se representa mediante la curva (c') en la misma figura.

La Fig.1.7. permite apreciar que el amortiguamiento observado experimentalmente a través del decremento logarítmico, puede dar una imagen fuertemente distorsionada del amortiguamiento que exhibiría hipotéticamente el espécimen, supuesto sometido a una deformación máxima homogénea, que es lo que se asume en los modelos teóricos.

Por el contrario las mediciones realizadas a amplitud constante presentan una distorsión menor y además existen, en la mayoría de los casos, ecuaciones para convertir valores medidos a valores intrínsecos (Sección 5.1.).

Proveniendo la mayor distorsión, en el caso de decaimiento libre, de la inhomogeneidad de las tensiones (o deformaciones) en el tiempo, es evidente que tal distorsión dependerá de la relación c de la ec.(1.112). Para valores de c tendiendo a 1, las curvas indicadas con letra primada en la Fig.1.7., tenderán a las respectivas curvas obtenidas a amplitud constante, que representan entonces la mínima distorsión posible, no eliminable. Tal distorsión es innata del ensayo o modo de deformación.

Desafortunadamente el error relativo de δ/π es proporcional al $(\ln c)^{-1}$ (ver el tratamiento de errores en CAP IV - 1.4.), por lo que a valores de c cercanos a 1 corresponden errores muy elevados.

Comparando las curvas (c') y (a), debe advertirse sobre la posibilidad de medir sólo una "ligera dependencia" de la F.I. con la amplitud, y en cambio estar en presencia de una fuerte dependencia de la F.I. intrínseca con la amplitud.

Se observa además que la distorsión depende del modo de deformación elegido resultando mayor en el caso del péndulo de reed que en el de torsión.

Debido a esta última observación, y para completar el panorama descripto, hemos agregado a la Fig.1.7. tomada de la referencia /11/, el caso de operación a amplitud constante en un tercer modo de deformación frecuentemente utilizado: el de vibraciones longitudinales.

La relación entre $Q^{-1}(\epsilon_0)$ y $Q_I^{-1}(\epsilon)$, para este caso, fue deducida por Povoloy y Gibala /13/:

$$Q^{-1}(\epsilon_0) = \frac{4}{\pi \epsilon_0^2} \int_0^{\epsilon_0} \frac{Q_I^{-1}(\epsilon) \epsilon^2}{\sqrt{\epsilon_0^2 - \epsilon^2}} d\epsilon \quad (1.113)$$

Resolviendo esta ecuación para la curva hipotética $Q_I^{-1}(\epsilon)$ dada por la ec.(1.107) obtenemos:

$$\begin{aligned} Q^{-1}(\epsilon_0) = & Q_{1a} + \frac{4}{\pi} A (\epsilon_0^2 - \epsilon_b^2)^{1/2} + \frac{2}{\pi} A \epsilon_b \sin^{-1}\left(\frac{\epsilon_b}{\epsilon_0}\right) - \\ & - A \epsilon_b - \frac{2A}{\pi} \left(\frac{\epsilon_b}{\epsilon_0}\right)^2 (\epsilon_0^2 - \epsilon_b^2)^{1/2} - \\ & - \frac{4}{3} \frac{A}{\pi \epsilon_0^2} (\epsilon_0^2 - \epsilon_b^2)^{3/2} \end{aligned} \quad (1.114)$$

La ec.(1.114) se representa en la Fig.1.7. mediante la curva (d). De esta manera se observa que la distorsión por inhomogeneidad de tensiones es distinta para distintos modos de deformación, presentándose problemas cada vez mayores según se haga el ensayo por vibraciones longitudinales, por torsión, o en un péndulo de reed, en este orden.

No se ha puesto de manifiesto en la Fig.1.7., en cambio, qué diferente distorsión pueda corresponder a dos casos con igual modo de deformación pero diferente forma de espécimen. Nuestros estudios preliminares relacionados con el caso de torsión en chapas, citados en la sección 5.1., permiten anticipar que tal distorsión puede ser muy distinta.

5.3. Distorsión de la F.I. medida en el caso de oscilaciones forzadas debido a la inhomogeneidad espacial doble de tensiones.

En esta sección analizaremos el caso de oscilaciones forzadas en el modo de deformación de torsión y para especímenes cilíndricos (caso que se ha presentado en nuestras mediciones). Estos resultados se comparan entonces con los obtenidos en el mismo modo de deformación y el mismo tipo de espécimen, pero en diferentes modos de operación del equipo de F.I. (oscilaciones entretenidas y decaimiento libre).

En la sección 4.2. se obtuvo para oscilaciones forzadas, según las ec. (1.75) y (1.80), la expresión que indica cómo varía el ángulo de torsión en el tiempo:

$$\theta(t) = \theta_M^{0.F.}(\omega) \cos(\omega t - \beta)$$

$$\text{con } \theta_M^{0.F.}(\omega) \approx \frac{C_o / I}{\sqrt{4(\omega - \omega_o)^2 \omega_o^2 + \omega_o^4 (Q^{-1})^2}}$$

Para el caso de una probeta cilíndrica, la deformación máxima, de acuerdo a la ec. (1.95), resulta:

$$\varepsilon_M(\omega) = \left(\frac{R}{\ell I} \right) \cdot \frac{C_o}{\sqrt{4(\omega - \omega_o)^2 \omega_o^2 + \omega_o^4 (Q^{-1})^2}} \quad (1.115)$$

La obtención de Q^{-1} (o F.I. medida) en oscilaciones forzadas se realiza siguiendo estos pasos:

1º) Para un valor de C_o cualquiera, se varía ω hasta obtener el mayor valor posible de θ_M^{OF} , o lo que es lo mismo de ε_M . En ese caso ω coincide con ω_o . Una manera equivalente de lograr $\omega = \omega_o$, pero más sensible aún, consiste en hacer que el desfase β sea de 90° (ambos métodos son descritos en detalle en el CAP IV - 1.6.3.).

Así, para ese valor de C_o , resulta:

$$\varepsilon_M(C_o, \omega = \omega_o) = \left(\frac{R}{\ell I} \right) \cdot \frac{C_o}{\omega_o^2 Q^{-1}}$$

2º) Se impone que $\varepsilon_M(C_o, \omega = \omega_o)$ adopte cierto valor típico de los experimentos, ε_o , variando C_o . El valor de C_o que logra lo anterior lo denominamos C_o^o , por lo que:

$$\varepsilon_o = \varepsilon_M(C_o^o, \omega = \omega_o) = \left(\frac{R}{\ell I} \right) \cdot \frac{C_o^o}{\omega_o^2 Q^{-1}} \quad (1.116)$$

3º) A partir de este punto el valor de C_o^o no se vuelve a modificar. Ahora, variando ω , se busca reducir la amplitud ε_o en un cierto valor γ . Al valor reducido lo denominamos ε_1 , y a la frecuencia a la que se logra tal reducción, ω_1 .

$$\varepsilon_1(\omega_1) = \gamma \varepsilon_o \quad (1.117)$$

$$\frac{R}{lI} \cdot \frac{C_o^o}{\sqrt{4(\omega_1 - \omega_o)^2 \omega_o^2 + \omega_o^4 [Q^{-1}(\epsilon_1)]^2}} = \gamma \frac{R}{lI} \cdot \frac{C_o^o}{\omega_o^2 Q^{-1}(\epsilon_o)} \quad (1.118)$$

La expresión (1.118) puede también darse como:

$$\sqrt{\frac{[Q^{-1}(\epsilon_o)]^2 - \gamma^2 [Q^{-1}(\epsilon_1)]^2}{(1 - \gamma^2)}} = \frac{\gamma}{\sqrt{1 - \gamma^2}} \cdot \frac{2(\omega_1 - \omega_o)}{\omega_o} \quad (1.119)$$

A partir de esta expresión, en la literatura se supone independencia del valor de F.I. con la amplitud, por lo que se toma como valor medido en oscilaciones forzadas a:

$$Q_{O.F.}^{-1} = Q^{-1}(\epsilon_o) = Q^{-1}(\epsilon_1)$$

Además se hace la aproximación $\omega_1 - \omega_o \cong \omega_o - \omega_2$ (que significa suponer simetría de la amplitud alrededor de ω_o), con lo que:

$$2(\omega_1 - \omega_o) \cong \omega_1 - \omega_2$$

Aquí, ω_2 , es la otra frecuencia con la que se busca el mismo resultado descrito en el punto 3°).

Finalmente, llamando γ' a la expresión $\gamma/\sqrt{1 - \gamma^2}$, la ec.(1.119) resulta:

$$Q_{O.F.}^{-1} = \gamma' \frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_o}$$

que es la conocida ecuación presentada en las secciones 3.2. y 4.2.

En cambio, ahora, introduciremos la dependencia de la F.I. con ϵ . El segundo miembro de la ec.(1.119) seguirá siendo en adelante Q_{OF}^{-1} , pues es lo que se mide en el Laboratorio, pero no impondremos ninguna condición a $Q^{-1}(\epsilon_o)$ y $Q^{-1}(\epsilon_1)$. Estas dos expresiones corresponden en realidad al caso de oscilaciones entretenidas a amplitudes constantes máximas, ϵ_o y ϵ_1 , respectivamente.

Modificando levemente la ec.(1.119) podemos predecir, más fácilmente, cuál será la relación entre $Q^{-1}(\epsilon_o)$ (o sea la F.I. medida en torsión a amplitud máxima constante ϵ_o), y $Q_{OF}^{-1}(\epsilon_o - \gamma \epsilon_o)$ ó $Q_{OF}^{-1}(\epsilon_o, \gamma)$ (o sea la F.I. medida en torsión, en oscilaciones forzadas, a dos amplitudes máximas constantes, ϵ_o y $\gamma \epsilon_o$):

$$Q_{O.F.}^{-1}(\epsilon_o, \gamma) = \sqrt{\frac{1 - \gamma^2 [\alpha(\gamma)]^2}{1 - \gamma^2}} \cdot Q^{-1}(\epsilon_o) \quad (1.120)$$

donde:
$$[\alpha(\gamma)]^2 = \left[\frac{Q^{-1}(\epsilon_1)}{Q^{-1}(\epsilon_o)} \right]^2$$

Para una F.I. intrínseca $Q_I^{-1}(\xi)$ monótona creciente con ξ , corresponden también funciones $Q^{-1}(\xi)$ monótonas crecientes. En ese caso:

$$\alpha^2 < 1 \quad \text{para todo } \gamma$$

y resulta: $Q_{0.F}^{-1}(\xi_0, \gamma) > Q^{-1}(\xi_0)$ (1.121)

Las funciones $Q^{-1}(\xi_0)$, dependen de Q_I^{-1} para el caso de torsión a amplitud constante, de acuerdo a Povoletto y Gibala /13/, según:

$$Q^{-1}(\xi_0) = \frac{4}{\xi_0^4} \cdot \int_0^{\xi_0} \xi^3 Q_I^{-1}(\xi) d\xi$$

Con esta expresión y la ec. (1.119), obtenemos la ecuación general que conecta la F.I. medida con la F.I. intrínseca, para el caso de oscilaciones forzadas:

$$Q_{0.F}^{-1}(\xi_0, \gamma) = \left(\frac{4}{\xi_0^4} \right) \cdot \sqrt{\frac{\left[\int_0^{\xi_0} \xi^3 Q_I^{-1}(\xi) d\xi \right]^2 - \frac{1}{\gamma^6} \left[\int_0^{\gamma \xi_0} \xi^3 Q_I^{-1}(\xi) d\xi \right]^2}{(1 - \gamma^2)}} \quad (1.122)$$

Obviamente, la ec. (1.122), da Q_I^{-1} directamente si no existe dependencia con ξ .

Para visualizar mejor el comportamiento indicado en la desigualdad (1.121), adoptaremos una cierta función hipotética $Q_I^{-1}(\xi)$ (tomando, para poder hacer comparaciones, la dada en la ec. (1.107), o sea la elegida por Povoletto /11/).

En este caso particular, la ec. (1.122) queda:

$$Q_{0.F}^{-1}(\xi_0, \gamma) = Q_{1a}^{-1} \quad \forall \xi_0 < \xi_b \quad (1.123a)$$

$$y \quad Q_{0.F}^{-1}(\xi_0, \gamma) = \frac{1}{\sqrt{1 - \gamma^2}} \cdot \left\{ \left\{ Q_{1a}^{-1} + A \xi_0 \left[\left(\frac{4}{5} - \frac{\xi_b}{\xi_0} \right) + \frac{1}{5} \left(\frac{\xi_b}{\xi_0} \right)^5 \right] \right\}^2 - \gamma^2 \left\{ Q_{1a}^{-1} + A \gamma \xi_0 \left[\left(\frac{4}{5} - \frac{\xi_b}{\gamma \xi_0} \right) + \frac{1}{5} \left(\frac{\xi_b}{\gamma \xi_0} \right)^5 \right] \right\}^2 \right\}^{1/2} \quad (1.123b)$$

$$\forall \xi_0 \geq \xi_b$$

La ec. (1.123) se grafica en la Fig. 1.8. para dos valores usualmente empleados de γ . Para $\gamma = 1/2$ (y $\gamma' = 1/\sqrt{3}$ en ec. (1.85)), se obtiene la curva (e). Para $\gamma = \sqrt{2}/2$ (y $\gamma' = 1$) se obtiene la curva (e'). Las curvas, (a) (que representa Q_I^{-1} dado en ec. (1.107)), (b) (que representa el caso de torsión a amplitud constante ξ_0) y (b') (que representa el caso de torsión en decaimiento libre desde ξ_0) fueron tomadas de la referencia /11/.

Las observaciones que pueden realizarse sobre la distorsión que sufre la F.I.

medida, en oscilación forzada, en base a la Fig.1.8. y a la desigualdad (1.121), son:

(1) Para cualquier valor de la atenuación γ , la $Q_{OF}^{-1}(\xi_0, \gamma)$ (F.I. medida en oscilación forzada, con una amplitud máxima constante en resonancia igual a ξ_0 , y con una segunda amplitud máxima constante igual a $\gamma \xi_0$), resulta menos distorsionada que $Q_I^{-1}(\xi_0)$ (F.I. medida en oscilaciones entretenidas a una única amplitud máxima constante igual a ξ_0) lo que atendería al hecho de que la mayor parte de la medición en el caso de oscilaciones forzadas se realiza a más bajos valores de ξ .

De tal manera, en ese sentido, se saca como interesante conclusión que resulta más bondadoso medir mediante oscilaciones forzadas que mediante oscilaciones entretenidas.

(2) Dentro de cierto rango, en el cual caen $\gamma = 1/2$ y $\gamma = \sqrt{2}/2$, cuanto mayor es γ (o sea: cuanto menos se disminuya la amplitud ξ_0 para determinar ω_1 y ω_2) menor es la distorsión.

Al propio tiempo, valores altos de γ , hacen que disminuya el ancho de banda $\omega_1 - \omega_2$, y como el error (ver CAP IV - 1.4.1.), es inversamente proporcional a dicho ancho, puede elevarse notablemente lo que es inconveniente.

No obstante, en la Fig.1.8. se observa, que para el γ usual de $\sqrt{2}/2$, podría aceptarse que ya la curva $Q_I^{-1}(\xi)$ cae dentro de la faja de error de $Q_{OF}^{-1}(\xi)$ medida, sin dejar de notar que en realidad existe un error sistemático. Bajo ese punto de vista, podría no ser imprescindible contar con una ecuación que convierta valores medidos en valores intrínsecos (ver punto (3)).

Bajo estas consideraciones sería útil construir un equipo para operar en oscilaciones forzadas pero de carácter "automático". Normalmente, las mediciones por ancho de banda resultan mucho más tediosas que en oscilaciones entretenidas, pues se efectúan manualmente y punto a punto. Un equipo automático debería efectuar, en base a un microprocesador, en forma discreta pero a la mayor velocidad que permita la estabilidad mecánica del dispositivo oscilante, operaciones sucesivas y alternadas a amplitudes ξ_0 y $\gamma \xi_0$. Las frecuencias ω_0 y ω_1 , obtenidas en cada caso, se almacenarían y procesarían para entregar inmediatamente en forma digital ω_0 , ω_0^2 , ω_1 y Q_{OF}^{-1} , y en forma analógica, ω_0^2 y Q_{OF}^{-1} . De esta manera se podrían llevar a cabo los típicos experimentos Q^{-1} versus temperatura y ω_0^2 (o sea G) versus temperatura, utilizando rampas lineales de ascenso y descenso de temperatura.

(3) La obtención de una ecuación que dé Q_I^{-1} , en función de Q_{OF}^{-1} , no parece de resolución directa como en el caso de oscilaciones entretenidas. En efecto, al tratar de explicitar Q_I^{-1} a partir de la ec.(1.122), se tropieza con la dificultad de que aparecen productos de integrales, lo que impide desprenderse de las mismas como lo hicieron Povoio y Gibala/13/ en la ec.(1.103) mediante la Regla de Derivación de Leibnitz.

FIGURAS - CAP I

- Fig. 1.1. Sólido Anelástico Estandar de Zener.
- Fig. 1.2. Respuesta del S.A.E. en creep.
- Fig. 1.3. Respuesta del S.A.E. en relajación de tensiones.
- Fig. 1.4. Diagrama de fasores tensión - deformación para el caso de anelasticidad.
- Fig. 1.5. Función normalizada $f_2(x', \beta)$ para diferentes valores del parámetro de distribución β , según Ref./7/.
- Fig. 1.6. Variación de la amplitud de oscilación máxima con la frecuencia para el modo de oscilaciones forzadas, según Ref./8/.
- Fig. 1.7. Fricción interna versus amplitud máxima de deformación.
(a) F.I. intrínseca; (b) y (b'), torsión a amplitud máxima constante y por decaimiento libre, respectivamente; (c) y (c'), péndulo de reed a amplitud máxima constante y por decaimiento libre, respectivamente; (d) vibraciones longitudinales a amplitud máxima constante. Fig. de Ref./11/ y modificada.
- Fig. 1.8. Fricción interna versus amplitud máxima de la deformación.
(a) F.I. intrínseca; (b) y (b'), torsión a amplitud máxima constante y por decaimiento libre, respectivamente; (e) oscilaciones forzadas con $\tau = 1/2$; (e') oscilaciones forzadas con $\tau = \sqrt{2}/2$.
Curvas (a), (b) y (b'), según Ref./11/.

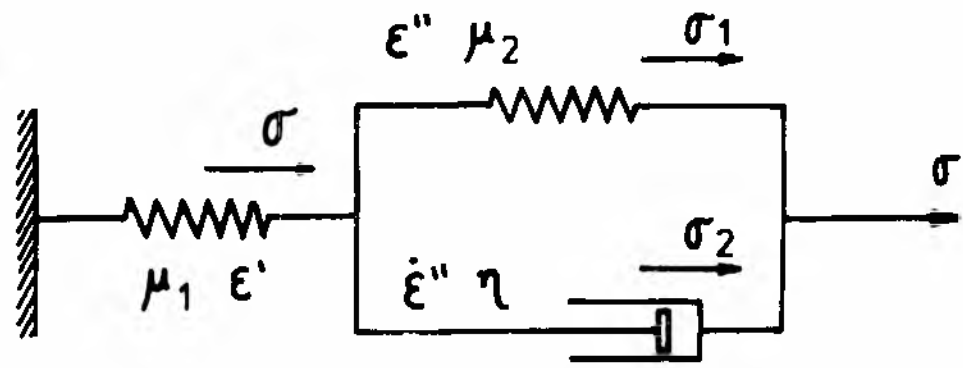


Fig. 1.1

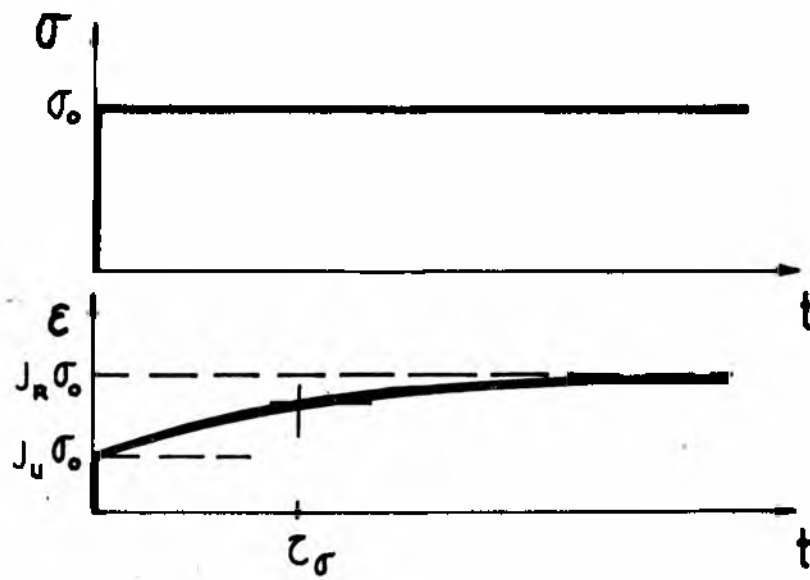


Fig. 1.2

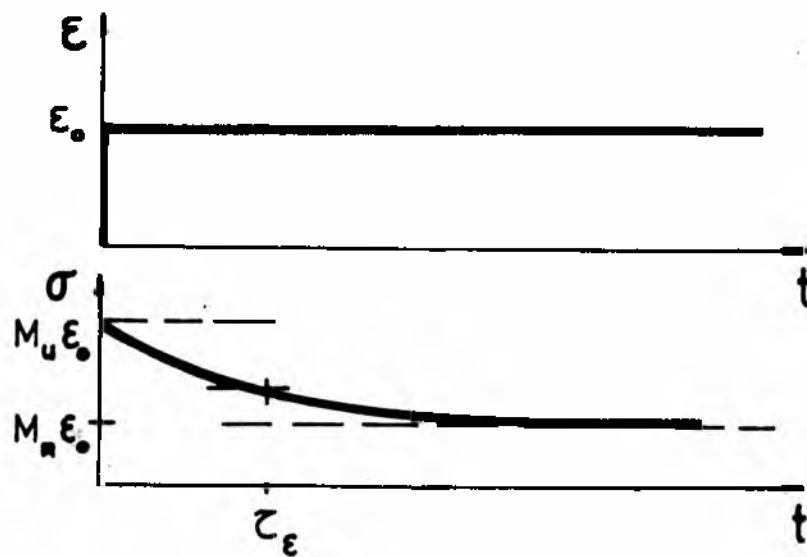


Fig. 1.3

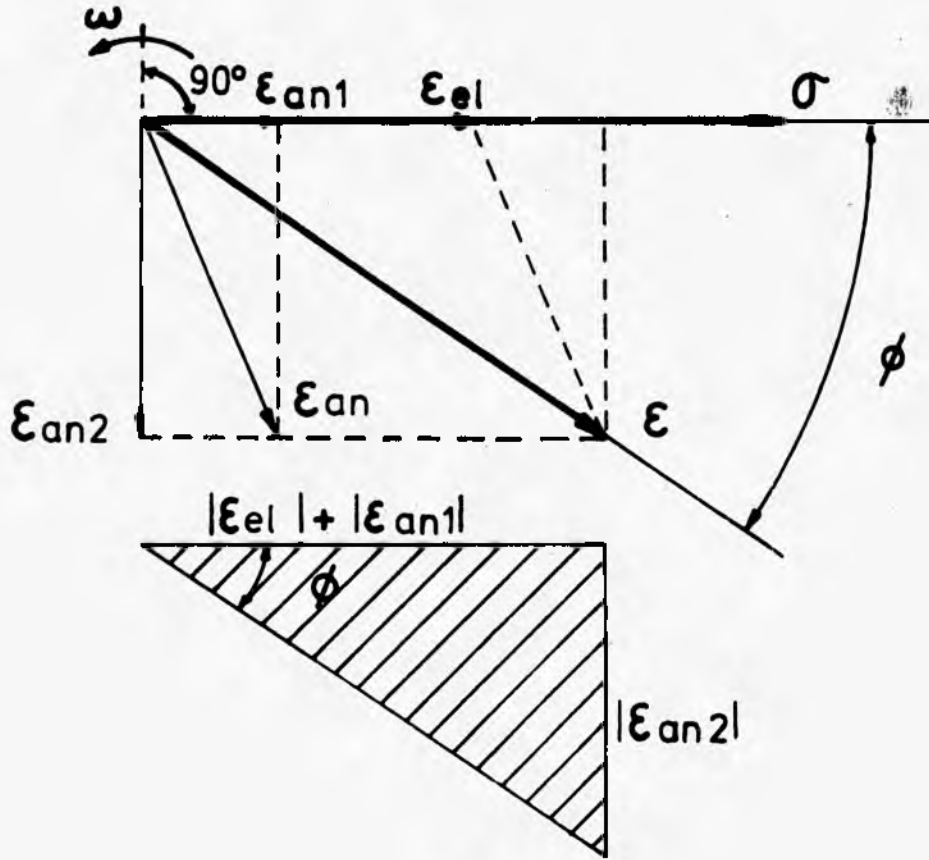


Fig. 1.4

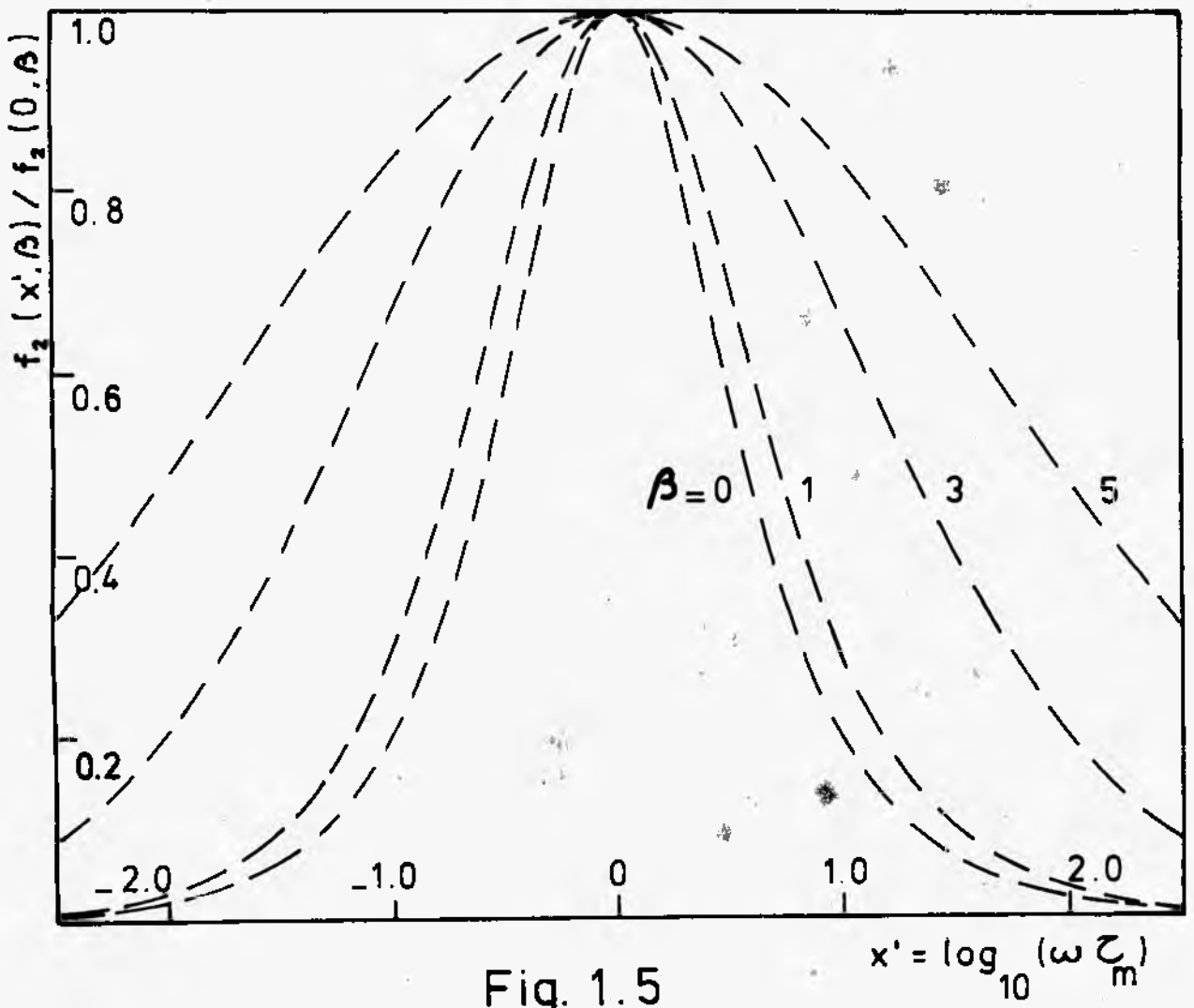


Fig. 1.5

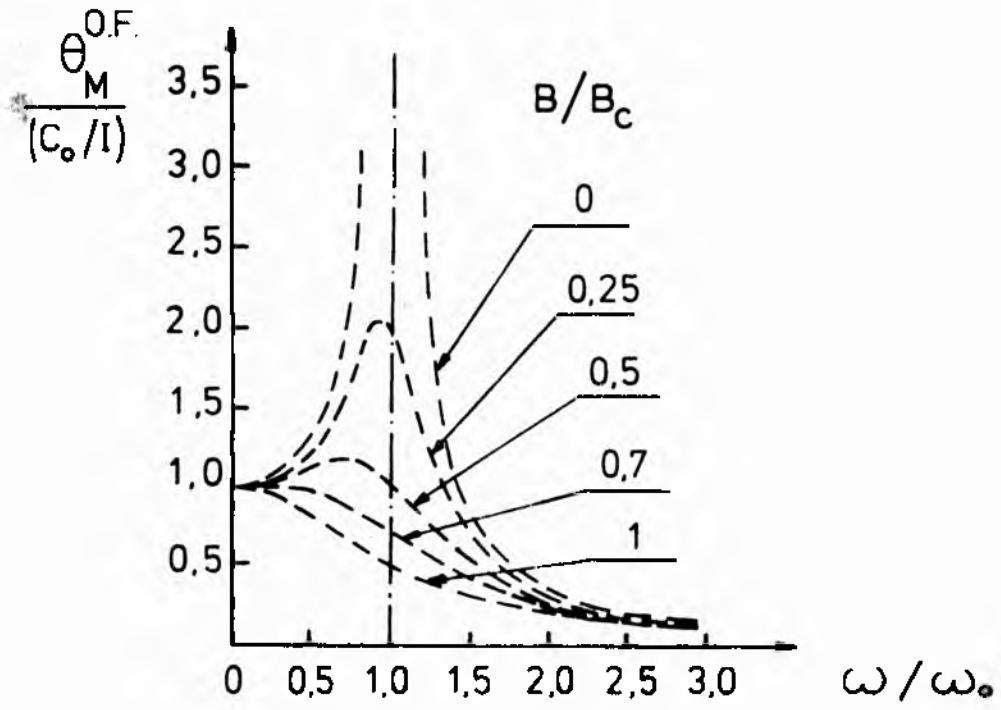


Fig. 1.6

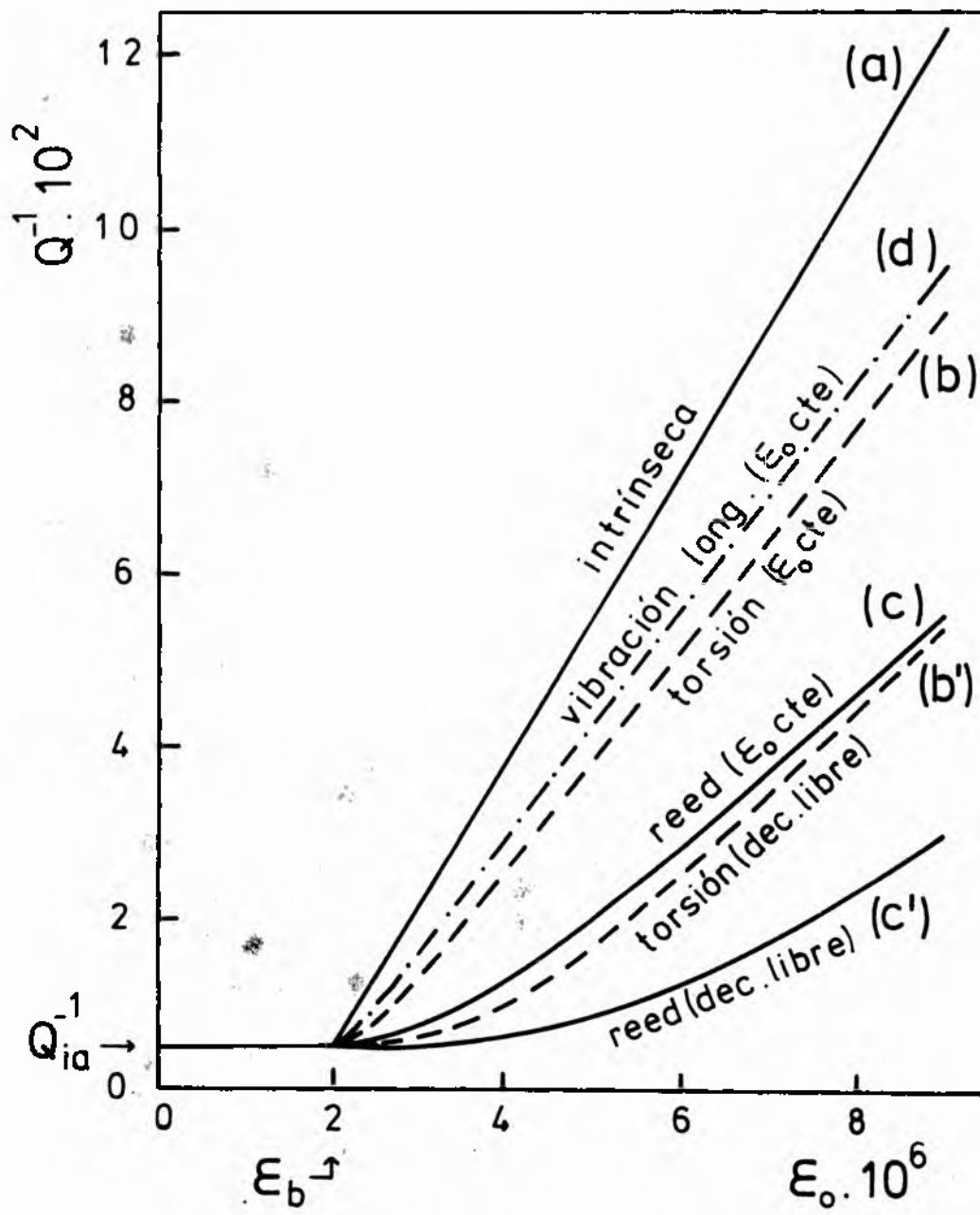


Fig. 1.7

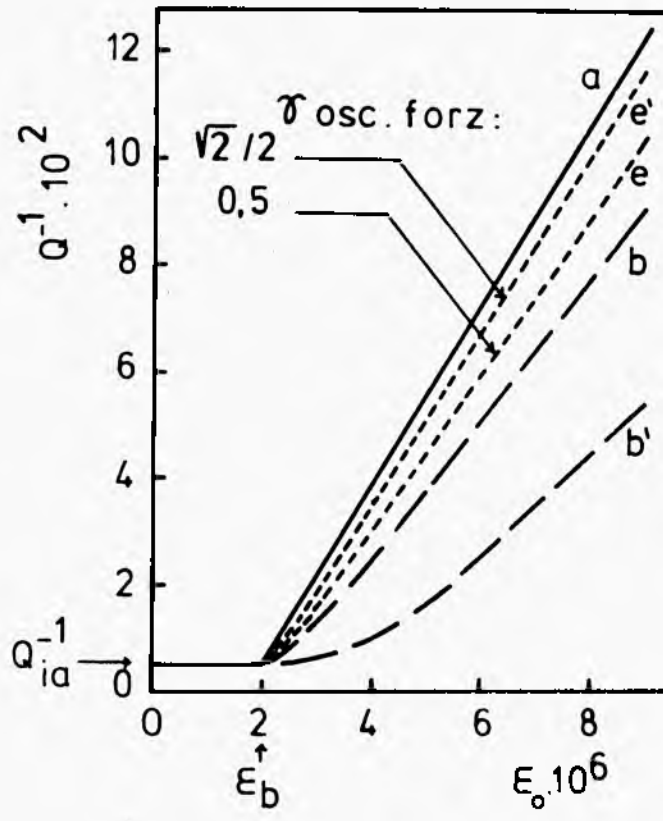


Fig. 1.8

Referencias - CAP I

- /1/ B.LAZAN, "Damping of Materials and Members in Structural Mechanics", Pergamon Press, Great Britain, 1968.
- /2/ E.M. CHENICK and A.ARON, "Mechanical Behavior of Materials", Addison Wesley, Massachusetts, 1966.
- /3/ C.ZENER, "Elasticity and Anelasticity of Metals", The University of Chicago Press, 1948.
- /4/ A.NOWICK and B.BERRY, "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids", Academic Press, New York, 1972.
- /5/ B.PEISER, "Introduction a l'etude de la Rhéologie", Dunod, Paris, 1960.
- ✱ /6/ E.BECCONI, "Anelasticidad en metales", Programa Multinacional de Metalurgia (CNEA - OEA), Buenos Aires, 1973.
- /7/ A.NOWICK and B.BERRY, IBM Journal, Vol. 5, N°4, 1961.
- /8/ C.WYLIE, "Advanced Engineering Mathematics", Mc Graw - Hill, Tokyo, 1960.
- /9/ D.LEMERCIER, Tesis Doctoral, Universidad de Grenoble, Francia (1969).
- /10/ P.POVOLO y A.P.ARMAS, Acta Met., Vol. 31, 4 (1983) - 643.
- /11/ P.POVOLO, Scripta Met. 16 (1982) - 1095.
- /12/ J.RICHTE y K.SPRUNGMANN, Atomic Energy of Canada Ltd. Report AECL - 6810 (1981).
- /13/ P.POVOLO y R.GIBALA, Phil.Mag.27 (1973) - 1281
- /14/ S.ASANO, Scripta Met. 8 (1974) - 947.
- /15/ A.APRENS, Scripta Met. 11 (1977) - 497.
- /16/ P.POVOLO y B.J.MOLINAS, Scripta Met. 17 (1983) - 253.
- ✱ /17/ J.RICHTE y K.SPRUNGMANN, Atomic Energy of Canada Ltd. Report AECL - 6438 (1980).

CAPITULO II - FRICCION INTERNA DE ALTA TEMPERATURA Y RELAJAMIENTO EN BORDES DE GRANO

Se acostumbra designar con el nombre de rango de alta temperatura (A.T.), para un metal o aleación, al entorno $(0,4 T_F - T_F)$, donde T_F es la temperatura absoluta de fusión. El valor $0,4 T_F$ se introduce debido a que esa temperatura, en la generalidad de los casos, puede comenzar a hacerse evidente el deslizamiento de bordes de granos (B. de G.) en muestras policristalinas, o bien porque a esa temperatura los puntos de anclaje de las dislocaciones, o las atmósferas de impurezas, comienzan a gozar de una movilidad tal que les permite migrar con las dislocaciones, etc.

De acuerdo a esta convención, el rango de A.T., por ejemplo, para el Nb, barrería temperaturas entre 1075 K y 2688 K, en tanto que al Zr le correspondería el entorno (851 K - 2128 K). En este último caso, como el Zr (o su aleación Zircaloy-4), exhibe una transformación de fase al estado sólido, surge una duda con respecto a la temperatura T_F que debe seleccionarse para definir el rango de A.T. Algunos autores utilizan para la fase alfa de metales que sufren cambios de fase en el estado sólido, el entorno $(0,4 T_{F\text{ EQ.}} - T_{\text{alfa/beta}})$ donde $T_{F\text{ EQ.}}$ es la temperatura hipotética a la que fundiría la fase de menor temperatura, y $T_{\text{alfa/beta}}$ es la temperatura de cambio de fase. En el caso del Zr, donde $T_{F\text{ EQ.}} = 1858\text{ K}$ /1/ y $T_{\text{alfa/beta}} = 1135\text{ K}$, el rango a considerar sería (740 K - 1135 K).

En realidad, los distintos metales se ubicarán de acuerdo a sus características particulares, apartándose mucho o poco de los entornos citados. Justamente, corresponde a trabajos como el que presentamos, aportar información sobre las temperaturas, a las que mecanismos típicos de A.T., comienzan a hacerse operativos.

Nuestro rango de temperaturas estudiado, barre el entorno (293 K - 1173 K), rango en el que queda incluido el entorno $(0,4 T_{F\text{ EQ.}} - T_{\text{alfa/beta}})$ del Zr.

1. Información experimental existente

1.1. Picos de F.I. debidos a fenómenos disipativos que ocurren en los cristales

Debido al enfoque dado al presente trabajo, donde el grueso de los experimentos realizados se interpreta, en los capítulos V y VI, en términos de modelos confinados a los B. de G., esta sección 1.1., no pretende constituir una revisión completa. Sólo se mencionarán aquellos trabajos donde los experimentadores sugieren que los picos, pueden atribuirse antes bien a modelos confinados a los cristales, que a modelos confinados a los B. de G. Una ligera mención a los modelos citados en primer término se hace en esta misma sección, en

tanto que la revisión de todo lo atinente a los B. de G. se hace en forma completa en las secciones 2. y 3.

En el caso de mecanismos de F.I. de A.T. confinados a los granos, las fuentes principales de amortiguamiento son: -las disposiciones cooperativas de grupos de dislocaciones (apilamientos o sub-bordes de granos),
-el trepado de dislocaciones en la red o en mallas de dislocaciones, y
-la interacción dislocación-defectos puntuales a altas temperaturas /2/.

Smith y Leak /3,4/ sugirieron que podía haber tres contribuciones para dar lugar a los picos de F.I. denominados de B. de G.: -una anelástica (su presencia estaría justificada por la dependencia con la frecuencia de los picos y porque el tiempo de relajamiento obedecería a una distribución normal logarítmica), a la que debía corresponder una entalpía de activación igual a la de autodifusión en la red y una dependencia de la F.I. con la amplitud,
-una debida a dislocaciones de los bordes, a la que debía corresponder una entalpía de activación igual a la de difusión en los bordes,
-una debida a dislocaciones de la red, cuya frecuencia de movimiento seguiría una ley del tipo:

$$f \propto \exp \left[-(\Delta H' - v\sigma) / kT \right]$$

donde: $\Delta H'$ sería la energía de Peierls en metales puros o la energía de ligadura dislocación-soluto en aleaciones, y $(v\sigma)$ sería un trabajo mecánico realizado por las tensiones externas.

Esta última contribución podía explicar la dependencia con la amplitud, de picos y fondos de F.I. medidos en Mg y en Al, presentados en /3/ y /4/.

Los rangos de amplitud de deformación para cada fuente de F.I. serían: $\epsilon < 10^{-6}$ para la componente anelástica, $\epsilon \lesssim 4 \times 10^{-5}$ para la componente dependiente de la amplitud relacionada con dislocaciones de los bordes (el valor de saturación indicaría que todas las fuentes posibles están operando), y ϵ en el rango de 10^{-5} y 10^{-4} para la componente dependiente con la amplitud, asociada a dislocaciones de los granos y la nucleación de estas dislocaciones, antes de moverse hacia los granos, podría localizarse en las salientes de los B. de G.).

Riviere et al. /5/ midieron la influencia de la amplitud de vibración (0,1 a 10 Hz), sobre los picos de F.I. de A.T., en Ag policristalina. Debido a que, según los autores, los picos exhibían dependencia con la amplitud, una explicación en base a dislocaciones de la red, debía imponerse sobre una en ba

se al B. de G. La misma se hizo en términos de trepado por difusión de vacancias. En el pico de más baja temperatura ($\sim 0,4 T_F$), la difusión sería en el núcleo de las dislocaciones y la entalpía estaría alrededor de $0,5 \Delta H_{AD}$ (donde ΔH_{AD} es la entalpía de autodifusión en volumen). En el pico de más alta temperatura ($\sim 0,7 T_F$), la difusión sería en volumen y la entalpía, directamente ΔH_{AD} .

Ritchie y Sprungmann /6,7/ midieron F.I. en Zr policristalino y en monocristales. El detalle de estos trabajos se hace en la revisión de trabajos previos sobre Zr y sus aleaciones (CAP III). Para esta sección convendría apuntar que estos autores atribuyeron el pico típico de B. de G. en Zr (denominado por los mismos como P_2), a un fenómeno que involucraría el movimiento de dislocaciones de los cristales, controlado por la redistribución transversal, en el núcleo de las dislocaciones, de átomos de oxígeno. Por descomposición gráfica obtuvieron cinco picos (P_0 a P_4). En el monocristal también observarían dicho pico P_2 , si bien muy disminuido. Otro de los picos, denominado por los autores como P_1 , sería generado también por el movimiento de dislocaciones, controlado por redistribución de oxígeno en el núcleo de las mismas, en este caso en forma longitudinal. Ritchie y Sprungmann relacionaron P_1 y P_2 con el modelo de Winkler-Gniewek para distribución de impurezas en dislocaciones. Según este modelo, las tensiones resueltas en el plano de deslizamiento, curvan los arcos de dislocación bajo la acción de una fuerza por unidad de longitud, $f = \sigma b$. Esta curvatura origina tensiones de línea T' en cada arco, las que provocan una fuerza neta, F , sobre la impureza anclante. F se descompone en una fuerza transversal, que dará lugar a la redistribución para P_2 , y en una longitudinal, que dará lugar a la redistribución para P_1 . En principio la fuerza longitudinal no debería dar lugar a F.I., pues por efecto de la tensión vibratoria externa, tiende a acumular los puntos de anclaje en una misma dirección (la tendencia es la de acortar los arcos más cortos), cualquiera sea el signo de dicha tensión, en lugar de hacer oscilar el defecto alrededor de cierta posición de equilibrio. Se sugiere en /6/, que las fuerzas restauradoras necesarias pueden tener dos orígenes: una fuerza proveniente de la entropía de la configuración, que se opone a distribuciones en las que los puntos de anclaje sean amontonados en los extremos de los arcos, dentro de las mallas, y una fuerza proveniente de una descripción más real, donde habría numerosos anclantes en cada arco, cuyas mutuas interacciones podrían originar tal fuerza. Tanto para la redistribución transversal, como para la longitudinal, se requiere una tensión crítica similar a la necesaria para provocar desanclaje (citada en el modelo de Granato-Lücke en el CAP III). En el caso de desanclaje se produce un repentino aumento en la longitud del arco, en cambio en estos casos, aparece un tiempo de relajación, muy dependiente con la temperatura, que se asocia a los saltos o difusión de los defectos. Q^{-1} y τ , para el caso de redistribución longitudinal, dependen expresamente de la tensión aplicada o lo que es igual, de la amplitud de deformación. Para el caso de redistribución transversal esa dependencia es indirecta, pues depende de la posición longitu-

dinal del punto de anclaje, la que puede ser modificada por la difusión longitudinal.

Riviere et al. /8/ midieron el espectro de F.I. de A.T. en policristales y monocristales de cuatro metales fcc. El espectro exhibía picos aún para deformaciones tan bajas como $2,5 \times 10^{-7}$. Para mayores deformaciones, la F.I. resultaba dependiente con la amplitud. En el rango $0,4 T_F$ a $0,5 T_F$ observaron un pico con una entalpía de activación de alrededor de 97 kJ/mol. Este pico desaparecía para recocidos de alta temperatura y aparecía un nuevo pico en el rango $0,6 T_F$ a $0,7 T_F$ asociado a una entalpía más elevada (de hasta 251 kJ/mol). La explicación de estos picos debía hacerse en base a modelos de dislocaciones de los granos, según los autores, ya que policristales y monocristales exhibían un espectro similar en cuanto a temperaturas y frecuencias de picos. La geometría del arreglo de dislocaciones era el factor de mayor importancia, en tanto que los B. de G., si tenían alguna influencia, se manifestaban por su interacción con dislocaciones de la red.

De acuerdo a Riviere et al., cuando la interacción entre las dislocaciones era fuerte, como en el caso de dislocaciones pertenecientes a celdas ocasionadas por trabajados en frío previos, no se detectaban picos de F.I.. Las dislocaciones de las paredes de poligonización, podían sufrir desplazamientos largos y lentos mediante mecanismos de difusión. Esto ocasionaba los picos de mayor temperatura. Los picos a $0,4 T_F$ o $0,5 T_F$ correspondían a dislocaciones pertenecientes a fragmentos de celdas, parcialmente destruidas durante recocidos a temperaturas intermedias. En metales como el Al, de alta energía de falla de apilamiento, en los que el trepado ocurre fácilmente, la destrucción de las celdas (que se debe principalmente a trepado, en cualquier tipo de metal), era completa, y el pico de baja temperatura desaparecía rápidamente. En los metales como la Ag, de baja energía de falla de apilamiento, se requerían altas temperaturas de recocido para hacer desaparecer el pico.

Esnouf y Pantozzi /9/ estudiaron el pico, atribuido en la literatura a B. de G., que aparece a una temperatura de alrededor de $0,5 T_F$ en policristales de Al y Mg. El pico presentaba dependencia con la amplitud. Los resultados acordaban con un modelo de deslizamiento de dislocaciones, controlado por trepado de "jogs" (escalones en la línea de una dislocación que sitúan a ésta en distintos planos de deslizamiento) y difusión de vacancias a lo largo de las dislocaciones (Fig. 2.1.). De acuerdo a ese modelo, el arco de dislocación anclado en A y en B, y circunstancialmente en el jog C, salta de la posición 1 a la 3 bajo el efecto de la tensión externa σ , y durante su movimiento emite o absorbe una vacancia V. Para valores bajos de σ ($\sigma \cdot ab \cdot \hat{L} \ll \Delta H_D$; a, b y $\hat{L}$ están definidos en la Fig. 2.1. y ΔH_D es la entalpía de difusión a lo largo del núcleo) el modelo predice un valor de F.I.:

$$Q^{-1} = \frac{\pi \wedge \hat{L}^2}{10} \cdot \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (2.1a)$$

$$\text{con } \tau = \frac{k T \hat{L}^2}{10 \nu_D G b^5} \cdot e^{\Delta H_D / kT} \quad (2.1b)$$

donde: $\hat{L}$ es la densidad de dislocaciones en la red,
 $\hat{L}$ es la distancia entre el anclante fuerte y el débil,
 G es el módulo de corte,
 ν_D es la frecuencia de Debye,
 b es el vector de Burgers,
 ω , k y T , corresponden a su definición usual.

Para valores altos de σ ($\sigma a b \hat{L} > kT$), el pico se correría a bajas temperaturas, y la entalpía de activación sería:

$$E = \Delta H_D - \sigma a b \hat{L}$$

La energía de la dislocación antes del salto, $W(1)$, diferirá de la energía después del salto, $W(3)$, si no hay aplicada ninguna tensión, proporcionalmente a lo que se incremente la longitud de la dislocación, o sea en $G b^4/L$ (curva a de la Fig.2.1. B). Para observar una relajación importante las dos posiciones deben poseer energías muy próximas, por lo que sin tensión externa la F.I. debe ser pequeña. Con el aumento de σ , decrece $W(3)$. Las posiciones 1 y 3 se hacen energéticamente equivalentes cuando $\sigma a b \hat{L} \approx G b^4/L$, aumentando la F.I. Finalmente, existe un límite para el desplazamiento del jog, pasado el cual el comportamiento de la dislocación será elástico y la F.I. decrecerá.

Recientemente Bonetti et al. /10/ midieron F.I. de A.T. en Al recristalizado con diferentes tamaños de grano, y Al deformado, observando tres picos K_1 , K_2 y HT, con una entalpía de activación de 120, 159 y 241 kJ/mol, respectivamente, y un factor pre-exponencial de 10^{-14} , 10^{-16} y 10^{-19} seg, respectivamente. La altura de los picos K , dependía del tamaño de grano en forma inversa. Los picos K se ubicaban en el rango de temperatura, donde $K\hat{e}$ observara por vez primera un pico atribuido a B. de G. /11/. Los autores relacionaron los picos K con fenómenos en los que participaban dislocaciones de los granos, pero que podían no obstante producir un deslizamiento "aparente" del B. de G., y al pico HT, con dislocaciones de los B. de G., que producían un deslizamiento intrínseco de los bordes. El deslizamiento "aparente", estaría dado por la posibilidad de que una marca hecha en dos granos, sufra un escalón como el que ocurre ante deslizamiento de granos, pero debido, en cambio, al apilamiento de dislocaciones en el borde y a sucesivos trepados de las dislocaciones situadas a la cabeza del apilamiento.

1.2. Picos de F.I. debidos a fenómenos disipativos que ocurren en los Bordes de Grano

1.2.1. Picos en metales puros

El primer trabajo donde se asocia un máximo de F.I., con fenómenos de rela-

jamiento producidos en el B. de G. fue el de Kê /11/, en 1947. Utilizando un péndulo de torsión directo, que lleva su nombre, observó un pico de F.I. en aluminio policristalino alrededor de los 560 K a 0,8 Hz. Dicho pico estaba ausente en monocristales. A partir de este trabajo se han hecho experimentos similares, reportando picos de F.I. debida a B. de G. en numerosos metales y aleaciones, si bien el grueso de las observaciones se refiere a metales cúbicos. Dichos experimentos se han detallado en revisiones sobre el tema de la actividad, en general, en B. de G., como las de Conrad /13/, Stevens /14/ y Gleiter y Chalmers /15/, o bien en recopilaciones sobre F.I. de diferentes orígenes como la de Nowick y Berry /16/.

En algunos metales, con elevado grado de pureza, se han observado tres picos de F.I. que se han asociado a relajación de B. de G. /15/. Ellos son el pico "ortodoxo" o LTP (low-temperature peak), el ITP (intermediate-temperature peak) y el HTP (high-temperature peak), y aparecerían aproximadamente a $(0,3 - 0,4) T_F$, $0,5 T_F$ y $0,8 T_F$, respectivamente. Por ejemplo, para el caso de Cu, a una frecuencia de 2,5 Hz, dichos picos ocurren a unos 550 K, 820 K y 970 K respectivamente.

Las características generales del pico ortodoxo para Al, señaladas por Kê /11/ eran:

- La altura del pico, y por lo tanto la intensidad de relajamiento, resultaba independiente del tamaño de grano (T. de G.), excepto para T. de G. comparables con las dimensiones del espécimen, o monocristales.
- Se medía una intensidad de relajamiento muy elevada ($\Delta_G \approx 0,5$).
- El tiempo de relajación, τ , era proporcional al T. de G.
- Al menos en el caso del aluminio, la entalpía de activación era muy próxima a la entalpía de autodifusión.
- Para un valor extrapolado de τ , la viscosidad efectiva del B. de G. a la temperatura de fusión, coincidía con la viscosidad del Al líquido a dicha temperatura. Dicha viscosidad del B. de G., definida en /11/, se detalla en la ec.(2.8), de la sección 3.1. Comportamientos idénticos fueron encontrados por Kê en latón alfa /12/ y en Fe alfa.

Para metales en general, el pico LTP aparecía normalmente como un pico "ancho" debido a la existencia de un espectro de valores de τ . En algunos metales se observaba, como en el caso de Kê, independencia entre F.I. y T. de G. Sin embargo, algunos autores como Bungardt y Preisendanz /17/ (ver en detalle en CAP III), reportaron una dependencia de la F.I. proporcional a la recíproca del T. de G.

El pico HTP parecía observarse cuando algunos B. de G. se extendían a lo largo de la sección transversal del espécimen, y se desarrollaba completamente para estructuras tipo "bambú". La primera condición puede alcanzarse en caso de producirse segunda recristalización.

El pico ITP parecía correlacionarse con la presencia de maclas de recocido, existiendo una proporcionalidad entre la altura y la densidad de maclas.

1.2.2. Picos en aleaciones. Efecto de soluto sustitucional e intersticial, y de precipitados.

La adición de soluto sustitucional, produce dos efectos sobre el pico original B. de G. Aparece un nuevo pico, denominado "pico de soluto", generalmente a mayores temperaturas que el pico original, o "pico del solvente". En realidad, el "pico del soluto" puede aparecer a más bajas, o más altas temperaturas, dependiendo de que el coeficiente de viscosidad asociado al deslizamiento del B. de G. en la región del solvente puro, sea mayor o menor, respectivamente, que el coeficiente de viscosidad en la región del solvente con soluto /18/. El segundo efecto, es el de afectar la altura y posición del pico del solvente. Ambos picos son atribuidos a relajamiento en el B. de G., y existen numerosos ejemplos en la literatura sobre estos pares de picos, como el de Roberts y Barrand /19/ en aleaciones Cu-Ni, el de Szenes /20/ en Al-Mg-Si, y el de Mosher y Raj /21/ en Cu-Ge y en Cu-Si. De estos casos, sólo en el de Szenes se verificaría que el pico del soluto aparece a más baja temperatura. Al presente, no ha podido aún atribuirse la ubicación del pico del soluto a una correlación simple (como la diferencia de volúmenes atómicos, o una diferencia en la configuración electrónica, etc.).

El pico del solvente decrece, y en algunos casos puede ser totalmente eliminado, para concentraciones suficientemente altas de impurezas. En la mayoría de las aleaciones, la energía de activación y la temperatura del máximo del pico del solvente, aumentan con el contenido de soluto /15/. Nuevamente en este caso, un criterio basado en la diferencia de radios atómicos, entre los átomos del solvente y los átomos del soluto, o un criterio basado en los electrones de unos y otros, no basta para explicar todos los casos. La correlación entre el amortiguamiento de B. de G. y la segregación de átomos de soluto en dichos B. de G., ha sido comprobada en numerosos experimentos con diferentes aleaciones. Por ejemplo, con la aleación Ti-V, y mediante recocidos a diferentes temperaturas (1073 K, 973 K, 923 K y nuevamente 1073 K), se encontró que todos los efectos referidos al pico del soluto eran reversibles, lo cual da fuerte soporte al concepto de la existencia de una segregación de equilibrio de átomos de soluto en los B. de G. /15/. En esta misma referencia y en /16/, se recopilan los experimentos referidos a soluciones intersticiales y a la presencia de precipitados. Según sea el material base, la adición de intersticiales no produce un segundo pico separado, sino que influencia el pico del solvente. Sin embargo, en el caso del Ti con O, el pico observado a más bajas temperaturas que la posición del pico presente en Ti, podría ser interpretado como el pico del soluto debido a los átomos de oxígeno. El pico del solvente sería eliminado aún para escaso contenido de soluto.

Los precipitados o partículas de segunda fase, influyen sobre el pico de F.I. de B. de G. El hecho conocido, de que dichas partículas precipiten preferencialmente en los B. de G., bloquea el deslizamiento y reduce la altura de los picos. En algunos trabajos como el de Mosher y Raj /21/, el calentamiento de ciertas aleaciones (Cu-Si o Cu-Ge) en una mezcla en polvo de alúmina, óxido de cu proso y cobre, producía la precipitación de óxidos en los B. de G. (Si-O₂ o Ge-O₂). Estos precipitados hacían aparecer un tercer pico, a más altas temperaturas aún, que la del pico del soluto, mientras que se reducían o desaparecían el pico del solvente y el pico del soluto. Ese corrimiento a más alta temperatura indicaba un decrecimiento en la velocidad de deslizamiento. El tiempo de relajamiento variaba, de acuerdo a los experimentos, fuertemente con el tamaño de partículas (proporcionalidad directa), con la distancia entre partículas (proporcionalidad inversa) y con el T. de G. (proporcionalidad directa). La entalpía de activación de la relajación del B. de G. con precipitados era similar a la de difusión en los bordes para el Cu, lo que indicaba que el proceso de deslizamiento era controlado por acomodación elástica difusiva del Cu alrededor de las partículas. Más recientemente, Mori et al. /22/, midieron en Cu-Si O₂, detectando dos picos. Uno a cierta temperatura (~ 460 K; 1,9 Hz; 125 kJ/mol.), atribuido a relajación del B. de G. bloqueado por partículas, y uno a más alta temperatura (~ 660 K; 1,8 Hz; 164 kJ/mol), atribuido a la presencia de precipitados en la matriz de Cu, y controlado por la difusión de átomos de cobre en la interfase entre el Cu y el Si O₂. El pico de más baja temperatura ocurría en el rango del pico usual de B. de G. reportado por otros autores para cobre, y su altura era un tercio de la del pico de más alta temperatura. Un pico ubicado a la misma frecuencia y temperatura que el pico de más alta temperatura en policristales, con una energía de activación similar, pero de altura cinco veces menor, fue medido también en monocristales de Cu - Si O₂.

1.3. Fondo de F.I. de alta temperatura

En el rango de A.T. los picos de F.I. aparecen montados sobre un fondo de F.I., denominado "de alta temperatura", que crece monótonamente con T. El estudio de dichos picos hace necesario otorgar alguna expresión a ese fondo, para obtener Q^{-1} corregido como Q^{-1} total menos Q_F^{-1} (o F.I. debida al fondo de A.T.). Generalmente Q_F^{-1} es mucho menor, para cada temperatura, en monocristales o en especímenes con grano grueso, aumenta en probetas deformadas y se reduce ante recocidos.

La expresión asumida para el fondo, en numerosos trabajos de la literatura es:

$$Q_F^{-1} = A e^{-\frac{\Delta H_F}{kT}} \quad (2.2)$$

donde: A depende del material y no de T .

ΔH_F es una cierta entalpía de activación.

La operación que se realiza es la de disponer los puntos (Q_{total}^{-1} , T) del gráfico usual de F.I., en un gráfico semilogarítmico: $\ln Q_{total}^{-1}$ versus $1/T$, donde T debe ser la temperatura absoluta. En este gráfico se fuerza el pasaje de una recta por los puntos de mayor temperatura, del o los picos presentes, y por los puntos de bajas temperaturas, inferiores a la de esos picos. La recta que corresponde a la ec.(2.2.), permite obtener así ΔH_F de su pendiente ($\Delta H_F/k$). ΔH_F es denominada entalpía "aparente" de activación del fondo, y resulta usualmente tres o cuatro veces inferior a la entalpía de activación de los picos de F.I. de B. de G., que aparecen montados sobre Q_F^{-1} .

Otra expresión empírica empleada en la literatura es:

$$Q_F^{-1} = \frac{A_1}{T} e^{-\frac{\Delta H_F}{kT}} \quad (2.3)$$

donde: A_1 depende del material y no de T .

La dependencia de Q_F^{-1} con ϵ no ha sido investigada en gran detalle. Existe ambigüedad en el carácter anelástico o viscoelástico del fondo /16/, aceptado que exhiba un comportamiento lineal.

Algunos experimentos de recuperación de creep o efecto post-elástico, mostraron una recuperación prácticamente total luego de la renovación de la tensión, lo que en estos casos señalaría la presencia de un mecanismo anelástico. Una explicación del fondo en términos puramente anelásticos requeriría un espectro extendido de τ , monótonamente crecientes, y sin límite detectable.

Ritchie y Sprungmann /6/ midieron por decaimiento libre la dependencia del fondo de F.I. con la amplitud, en monocristales y policristales de Zr alfa, encontrando curvas que muestran una fuerte dependencia en el caso de policristales, y una dependencia leve en el caso de monocristales.

Pines y Karmazin /30/ midieron el fondo de F.I. en diez metales puros, y aplicaron la expresión derivada por Schoeck et al. (ec.(2.27), sección 4.) obteniendo valores de n entre 0,17 y 0,38, y valores de ΔH_0 (entalpía real) muy próximos, en todos los casos, a la entalpía de autodifusión. Para distintas aleaciones de Al, obtuvieron valores muy diferentes de ΔH y n , pero prácticamente la misma entalpía ΔH_0 . Según los autores, la relación entre ΔH_0 y ΔH_{AD} , indicaría la presencia de un proceso de trepado en la construcción del fondo. Dentro del rango 5×10^{-6} a 4×10^{-5} de amplitudes utilizado, la F.I. permanecía prácticamente constante (debe señalarse que las mediciones en /30/ fueron hechas por decaimiento libre y no se especificó la condición $c = A_0/A_n$, por lo

que la aseveración anterior es dudosa en virtud de lo que se discutió en la sección 5.2. del CAP I, respecto a la distorsión que sufre Q^{-1} medida por inhomogeneidad de tensiones en decaimiento libre. En otras palabras, una dependencia "prácticamente" constante, pero monótona creciente, puede corresponder a una fuerte dependencia de la F.I. intrínseca (con ϵ).

Ritchie y Sprungmann /6/ también aplicaron la ec.(2.27) al fondo de Zr, obteniendo $n = 0,25$ y $\Delta H_0 = 3,30$ e.v.(318 kJ/mol) para policristales, y $n = 0,38$ y $\Delta H_0 = 3,16$ e.v.(305 kJ/mol) para monocristales. Dado que en trabajos previos /29,30/, ΔH_0 se asociaba a la entalpía de autodifusión en volumen, sugirieron que los valores arriba citados correspondían a la autodifusión para el Zr.

2. Modelos representativos de un B. de G.

Un B. de G. es la región entre dos granos o cristales pertenecientes a un policristal, que están en contacto, y que difieren sólo en su orientación. El término "en contacto", significa que existen entre ambos cristales, fuerzas del mismo orden a las que actúan entre átomos dentro de cada grano.

Gleiter y Chalmers /15/ desarrollaron un modelo de B. de G. en metales, basado en resultados experimentales obtenidos con metales fcc, que en principio podría ser válido para otras estructuras. Se trata de un único modelo, el cual, sin embargo, puede ser descripto de varios modos posibles. La primera posibilidad para poner en contacto dos cristales se puede estudiar mediante dos redes cúbicas simples planas. Las mismas se pueden arrimar de una manera especial, como en la Fig.2.2a, o de una manera general, como en la Fig.2.2b. Si se inscribe un círculo dentro de cada cuadrado se obtiene una representación de esferas rígidas. En el primer caso (Fig.2.2.a), se registra un mayor número de átomos en contacto, o sea una coordinación entre los átomos de uno de los cristales con ciertos átomos del otro. Dos evidencias experimentales, muestran que el simple concepto de contacto rígido, no es suficiente para describir a un B. de G. Por un lado, en algunos casos, la tensión de rotura de una muestra policristalina metálica, exhibe un valor al menos igual a un cuarto de la tensión de rotura de un cristal único. Por ello la tensión de rotura del B. de G. debería ser al menos un cuarto de la teórica. Por otro lado, cuando se mide la energía libre del borde, se hallan valores mucho menores que los esperables según las configuraciones posibles del tipo de la Fig.2.2b (la energía de B. de G., definida como energía libre por unidad de área de B. de G., se asocia a los desplazamientos de los átomos en la región del borde. La energía de esos átomos es mayor que la que les correspondería si formasen parte de la red no perturbada de los cristales adyacentes, ya que este arreglo sería el de menor energía posible). El B. de G. debería presentar relaciones especiales como las de la Fig.2.2a, para explicar ambos hechos, o de otra manera, debería

considerarse cómo pueden los átomos ajustar sus posiciones de manera de incrementar la resistencia y disminuir la energía de los bordes. Existen dos maneras para lograr ese objetivo: una hookeana, en el sentido que se introducen deformaciones que mantienen esencialmente inalterado el número de vecinos (primeros vecinos, segundos, etc.), y una en la que el alejamiento de ciertos átomos de sus posiciones de equilibrio cambia la configuración de vecinos. Esta nueva disposición conduce a pensar a su vez, en dos posibilidades: según una de ellas se podría estar en presencia de un conjunto de átomos que se comporte como un líquido; según otra, sólo unos pocos átomos deberían apartarse de sus posiciones rígidas para lograr un mejor ajuste en el B. de G. La posibilidad de un comportamiento como líquido puede desecharse con numerosos argumentos. Por ejemplo, no parece ser posible, que los átomos del B. de G. formen una estructura que no sea influenciada en absoluto por los cristales vecinos. Además, en tal caso, la difusión debería ser isotrópica, cuando experimentalmente se ha probado que la difusión depende fuertemente del ángulo de desajuste entre ambos cristales. Para lograr un mejor ajuste, moviendo unos pocos átomos, se parte de la base que dos estructuras pueden dar lugar a numerosas "superredes" de coincidencia, como por ejemplo la señalada en la Fig.2.3. Los círculos negros indican los nodos de la red de coincidencia, entre dos redes cúbicas cuyos ejes $\langle 100 \rangle$ forman un ángulo de desajuste de 38° . El B. de G. posee así una periodicidad AB en su plano, consistente en una red bidimensional regular que pertenece a ambos granos. La energía de este borde puede minimizarse en dos etapas: una consistente en una traslación rígida, para minimizar la interacción entre pares dentro de cada segmento, según la bisectriz del ángulo, y una etapa consistente en una relajación de distintos átomos, bajo la acción de la fuerza que actúa sobre ellos, hasta minimizar nuevamente la suma de los distintos pares, asumiendo que la energía total es la suma de todas las energías de interacción (correspondientes a fuerzas centrales). Este proceder da lugar a un borde simétrico, con segmentos idénticos que se repiten en "coincidencia". El término "coincidencia" alude más al origen de este borde (donde se partió de un parámetro de coincidencia que se mantuvo aún en la traslación rígida), que a la existencia de posiciones o sitios de coincidencia reales.

Cuando el número de átomos por escalón (o segmento AB), excede a los diez (aproximadamente), el B. de G. queda mejor explicado mediante dislocaciones cuyos planos extras se insertan a lo largo del borde (Fig.2.4.).

Los B. de G. de bajo ángulo (entre 0° y unos 20°) consisten entonces en un arreglo de dislocaciones claramente resueltas y distinguibles. Cuando el ángulo aumenta, o el número de átomos por escalón baja de diez, las dislocaciones pierden su identidad debido a la cercanía de unas y otras.

Habrán B. de G. que se acerquen mucho a lo descripto hasta aquí y se dirá que están en coincidencia o "cerca de la coincidencia", y en cambio habrá otros más alejados de esa condición del tipo de la Fig.2.2b. La movilidad del B. de

G., la influencia de solutos en el B. de G., etc., serán diferentes en ambos casos. Los B. de G. que exhiben coincidencia, poseen más baja energía, mayor movilidad, y su movilidad es menos afectada por solutos.

En un B. de G. como el hasta aquí descrito, cabe esperar algunas imperfecciones que aparten las estructuras de una cristalinidad perfecta. Ellas son esencialmente tres: vacancias (el exceso de vacancias de los granos lograría un descenso de su energía migrando a los B. de G.; en los mismos, el exceso respecto a una concentración de equilibrio, daría lugar a huecos o voids; las vacancias se moverían en el B. de G. por procesos difusivos); solutos (sustitucionales o intersticiales, de comportamiento similar a los solutos de la red), y "desajustes" (este término se aplica a imperfecciones del B. de G. que poseen algunas de las características de una dislocación). Dos tipos de desajustes se pueden prever, dependiendo de la longitud de los segmentos periódicos. En un caso, varía la longitud entre segmentos sucesivos, pero el número de átomos por escalón, o segmento, es el mismo en ambos cristales. En otro caso, el desajuste surge de que el número de átomos por escalón, es distinto en un cristal respecto del otro. Debido a estos desajustes, dentro de cada segmento, hay una región donde el ajuste es relativamente bueno y una donde es pobre. Esta descripción coincide con la de los primeros modelos de B. de G. de alto ángulo, descrito como islas de buen y mal ajuste presentado inicialmente por Mott y desarrollado por Gifkins /23/. También, dentro de los segmentos, se registra la existencia de zonas de baja densidad de átomos, respecto a las regiones normales de cada grano. Esto coincide con el concepto de que, en los B. de G., se registraría una alta concentración de vacancias condensadas en una estructura sistemática.

El modelo presentado hasta aquí, admite ser descrito mediante dislocaciones siempre que, como ya se dijo, el ángulo entre direcciones principales idénticas de los cristales sea bajo. Las dislocaciones pueden distinguirse debido a que existe entre ellas cristal "normal". Sin embargo, si el ángulo es alto, la descripción mediante dislocaciones se hace dudosa, por cuanto el campo de deformaciones de una dislocación se conoce, sólo si la misma está rodeada por cristal normal. En este caso, en cambio, habría una superposición de núcleos que hace perder la identidad de las dislocaciones. No obstante, aún en los B. de G. de alto ángulo, es útil definir la presencia de algunas dislocaciones que realmente se originan. Es el caso de las zonas de desajuste por diferencia de largo de los segmentos, como los de la Fig.2.5. (en la que se observan segmentos de 4 y 5 átomos), donde se han señalado dos dislocaciones cuyo vector de Burgers no es en general un vector de traslación de la red, sino el correspondiente espaciado interplanar de altos índices.

El desarrollo del modelo de islas de buen ajuste, separadas por canales de vacancias, hecho por Gifkins /23/, introduce el concepto de proyecciones o "protrusions". El buen ajuste se lograría mediante deformaciones, en las posicio

nes de distintos átomos, que se extenderían quizás a lo largo de 3 capas a cada lado del borde. Las islas serían proyecciones o planos conteniendo direcciones cristalográficas específicas, de forma tal que sería concebible un deslizamiento a través de ellas. El diámetro de las islas incluiría de 5 a 50 átomos.

Los diferentes modelos de la estructura de un B. de G., deben dar cuenta de unos pocos pero importantes fenómenos que ocurren en los mismos. Ellos son:

- la difusión en el B. de G.
- la migración del B. de G.
- el deslizamiento del B. de G.

Respecto a la difusión en metales, es generalmente aceptado que la misma procede más rápidamente a lo largo de los B. de G. que a través de la red perfecta /15/. Existe una fuerte anisotropía de la difusión de B. de G. (definida como el cociente entre la difusión paralela y la difusión perpendicular al eje del borde) en función del ángulo entre cristales, θ . La anisotropía es alta (7 a 15) para ángulos bajos (15° a 20°) y tiende a 1 para ángulos altos. La migración de un B. de G. se define como el desplazamiento del borde perpendicular a su plano tangente. La velocidad de migración depende de la orientación de los granos, de la temperatura, de las impurezas, etc. Se caracteriza a la migración por la "movilidad" del B. de G., definida como la velocidad de migración dividida la fuerza impulsora de la migración. El deslizamiento de B. de G. es definido como la traslación relativa entre dos granos por un movimiento de corte paralelo al borde común. El deslizamiento de B. de G. se hace importante y se convierte en un modo normal de deformación de los metales, a temperaturas de $0,4 T_F$ o superiores. Stevens /14/ y Ashby /24/ han recopilado toda la literatura dedicada al deslizamiento de B. de G. Ashby puntualiza la necesidad de introducir conceptos atomísticos para poder explicar varios aspectos complicados del deslizamiento en metales. Debido a que raramente los B. de G. son planos, el deslizamiento sólo es posible si se acomodan los topes impuestos al movimiento mediante salientes u ondulaciones. A bajas tensiones y temperatura la acomodación es elástica, y el deslizamiento se frena cuando las tensiones internas, que aparecen en las salientes, balancean las tensiones externas. A bajas tensiones y alta temperatura, la acomodación sería por difusión (los átomos migrarían de las zonas comprimidas a las traccionadas). A altas tensiones la acomodación es plástica. Las dislocaciones de los granos se mueven, por deslizamiento o trepado, de manera tal de remover o suministrar átomos a las partes del B. de G. que lo requieran (el deslizamiento resulta no lineal con las tensiones). Las conclusiones del trabajo de Ashby /24/ sobre deslizamiento de B. de G. son:

(a) Puede asociarse al B. de G. una viscosidad microscópica:

$$\eta_B = \frac{k T}{8 a D_B} \quad (2.4)$$

donde: a es el tamaño atómico, y D_B es el coeficiente de difusión en el B. de G. La ec.(2.4) se relaciona con el deslizamiento acompañado de difusión para poder trasladar los escalones o segmentos de periodicidad $AB = \lambda$, unos sobre otros.

(b) Si en lugar de focalizar la atención en el transporte continuo de átomos, necesarios para preservar la estructura del B. de G., se supone un fenómeno discontinuo basado en un movimiento apropiado de las dislocaciones en el plano del B. de G. (estas dislocaciones poseerían vectores de Burgers, que son diferencia o suma de vectores de la red, de los dos granos o fases que se encuentran en el borde), la viscosidad resulta:

$$\eta_B = \frac{k T}{8 a D_B (\rho_B \lambda)} \quad (2.5)$$

donde ρ_B es la densidad lineal de dislocaciones en el borde y las demás variables y constantes ya fueron definidas. Aunque la dislocación se mueve en deslizamiento puro, se comporta como si sobre ella actuara una fuerza de arrastre viscosa. Su plano de deslizamiento es el B. de G. y su semiplano extra se forma desde el borde y hacia uno de los cristales.

Cuando ρ_B se aproxima al límite $1/\lambda$, la viscosidad dada en la ec.(2.5) disminuye hasta el valor dado por la ec.(2.4), la cual representa así su límite inferior. Sólo cuando la densidad de dislocaciones es alta y nada impide su movimiento coinciden el modelo discontinuo y el continuo.

(c) En el caso de soluciones sólidas, la segregación de soluto en el B. de G. tiende a hacer más lento el deslizamiento, y hacer que la energía de activación aumente a la de difusión en volumen del soluto. En este caso η_B aumenta al valor:

$$\eta_B = \frac{k T}{8 a D_B} + \frac{k T n R^2 d}{D_S} \quad (2.6)$$

donde: D_S es el coeficiente de difusión del soluto en la red,

n es el número total de átomos segregado por unidad de área del B. de G.,

R es la proporción de migración - deslizamiento,

d es el espesor del B. de G.

En términos de dislocaciones de los bordes, se puede decir que una fuerza de arrastre viscosa adicional, debida al soluto, se añade a la implícita en la ec. (2.5). Cuando el segundo término de la ec.(2.6) es el dominante, el deslizamiento es controlado por la difusión en volumen del soluto. A velocidades altas de deslizamiento, el borde puede desanclarse de su atmósfera de soluto, y pasar a un deslizamiento controlado por la difusión (más rápida) en los bordes.

(d) Cuando un B. de G. emite o absorbe vacancias, son en realidad dislocaciones (de los bordes) que trepan, las fuentes o los sumideros. Estas dislocaciones poseen un semiplano extra paralelo al B. de G.

3. Modelos para explicar la F.I. debida a fenómenos disipativos que ocurren en los B. de G.

3.1. Modelo de Zener - $K\dot{\epsilon}$ (deslizamiento del borde)

Zener /25/ propuso un modelo de relajamiento anelástico basado exclusivamente en el deslizamiento viscoso del B. de G. De acuerdo a la Fig.2.6, la aplicación de una tensión externa, dará lugar a ciertas tensiones σ en el B. de G. PQ, aplicadas en los cristales 1 y 2. Se produce un deslizamiento entre los bordes de cada cristal que da lugar a un corrimiento entre marcas, Δx . A su vez, el deslizamiento produce una distorsión en las esquinas y en los granos 3 y 4, que se opone al mismo. Si la tensión externa no es demasiado alta, la distorsión es puramente elástica y las tensiones opuestas crecen hasta alcanzar el valor que iguala al de las externas. Esto detiene el deslizamiento, en tanto que en la parte central del B. de G. la tensión es relajada y cae a un valor nulo. Al remover, o ir disminuyendo las tensiones externas, la distorsión impone al B. de G. un proceso inverso de recuperación. El deslizamiento, de acuerdo a la temperatura, puede ocasionar un pico de F.I. La energía disipada a través de la unidad de área de B. de G. puede escribirse como:

$$\Delta E \cong \sigma \Delta x \quad (2.7)$$

A bajas temperaturas Δx es despreciable porque la viscosidad del borde es muy alta (la dependencia entre η_B y T, puede venir dada como en la ec.(2.4), a través de la dependencia del coeficiente de difusión con T, que típicamente es una exponencial donde el exponente depende de $(-1/T)$). Por el contrario, a altas temperaturas, la viscosidad es tan baja, que la tensión de corte a lo largo del B. de G. es relajada completamente para todo instante de tiempo. Así, aunque el segundo factor de la ec.(2.7) sea grande, el primero es despreciable. A temperaturas intermedias existirán valores apreciables de σ y Δx , y la disipación de energía (y por tanto Q^{-1}), serán apreciables.

En principio la magnitud del pico de F.I. es independiente del T. de G. En efecto, si se suponen granos cúbicos, de tamaño L:

$3 L^2$ es la superficie de B. de G. que aporta cada grano,

$3 L^2/L^3 = 3 L^{-1}$ es el área de B. de G. por unidad de volumen.

El desplazamiento Δx , en cada grano, se espera que sea proporcional al T. de G. ($\Delta x = K L$).

Por lo tanto, según la ec.(2.7):

$$\Delta E = \sigma \cdot (K L)$$

es la energía disipada por unidad de área, y

$$\Delta E_{\text{tot}} = \sigma (KL) 3 L^{-1} = K' \sigma$$

es la energía disipada por unidad de volumen.

Así, la energía disipada resulta independiente del T. de G.

El coeficiente de viscosidad fue definido por Kê /11/ como:

$$\eta = \frac{\sigma}{v(0)/d} \approx \frac{Gd}{L} \tau_0 e^{\Delta H/kT} = \frac{Gd}{L} \tau \quad (2.8)$$

donde: τ es el tiempo de relajación,
 $v(0)$ es la velocidad de deslizamiento inicial, bajo una tensión inicialmente uniforme σ ,
 G es el módulo no relajado,
 ΔH es la entalpía del proceso de deslizamiento en el B. de G.,
 d es el espesor del B. de G.,
 L , k y T fueron definidos precedentemente.

Kê también obtiene una expresión para la relación entre módulos relajado y no relajado:

$$G_R / G_0 = \frac{2}{5} (7 + 5\nu) / (7 - 4\nu) \quad (2.9)$$

donde ν es el módulo de Poisson.

Tomando $\nu = \frac{1}{3}$ resulta un $\Delta_G = 0,64$, cercano al valor experimental obtenido por el mismo autor en Al (sección 1.2.1.).

De la ec.(2.8) surge que el modelo predice una relación directa entre τ y L . Esta dependencia, en general, no ha sido observada en los experimentos. En cambio, en distintos metales, se ha detectado $\tau \propto L^n$ con n entre 1,9 y 2,0. El propio Kê, en posteriores trabajos, observó que $\tau \propto L$ no se cumplía en Al, para diferentes porcentajes de deformación seguidos de idénticos procesos de recristalización.

La sugestión de Kê (sección 1.2.1.), de que ΔH de deslizamiento podía ser asociada a la entalpía de autodifusión, en general tampoco se cumple para los distintos metales.

3.2. Modelo de Gifkins (migración de proyecciones)

Gifkins /23/ en su modelo de islas, o de Mott modificado, utiliza elementos que estarían presentes en los B. de G., apartándolos de la regularidad supuesta por Kê. Ellos serían salientes y proyecciones, de unos pocos átomos de altura, que ante la aplicación de una tensión cíclica migrarían en forma reversible a lo largo de unas pocas distancias atómicas, proveyendo el elemento visco

so necesario para producir los picos de F.I. observados. El mérito mayor del modelo, sería el de introducir la posibilidad de que el tiempo de relajamiento dependa del tamaño de las proyecciones o salientes, lo que permitiría explicar el ancho de los picos. El modelo se aplicaría al caso del pico del solvente. Para el pico del soluto (sección 1.2.2.), se requeriría migración del B. de G. entre puntos bloqueantes. El bloqueo aparecería, cuando las impurezas segregarán alrededor de las islas, o sea en los "canales" que deben utilizarse para el movimiento de las proyecciones, lo cual podría llegar a suprimir el pico del solvente. De acuerdo a Gifkins, en este caso, la entalpía de activación sería $0,5 \cdot \Delta H_{AD}$. Mover un átomo en los canales de vacancias, implica crear una vacancia cerca de él y difundirlo en dicho canales, a lo que corresponden las entalpías de creación y movimiento, ΔH_C y ΔH_M . La difusión en los B. de G. vendría entonces dada por:

$$D_B = \text{constante} \cdot e^{-\frac{\Delta H_C}{kT}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_M}{kT}}$$

Pero en este caso particular de canales de vacancias, ΔH_M es muy pequeño, y como en general $\Delta H_C \approx 0,5 \Delta H_{AD}$, resulta:

$$D_B \approx \text{constante} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{AD}}{2kT}}$$

3.3. Modelo de Weinig - Machlin (deslizamiento y migración del borde)

Este modelo, citado en /16/, permite explicar los picos del solvente y del soluto. En el B. de G. no habría sólo deslizamiento sino también migración. Esta sería necesaria para superar salientes que existen en los B. de G. En el metal puro la migración sería fácil por lo que la velocidad del proceso la controlaría el deslizamiento, de modo que ΔH sería la energía de activación para deslizar. En el metal aleado la migración se vería dificultada por un efecto de arrastre de los átomos de soluto que se distribuyen preferencialmente en los B. de G. La energía de activación de migración se elevaría hasta valores cercanos a la energía de autodifusión y sería la migración la que controla en este caso la velocidad del proceso. La Fig. 2.7. muestra la variación hipotética de la entalpía de migración ΔH_m con la concentración, y los valores de ΔH_{AD} (autodifusión) y ΔH_d (deslizamiento).

Un modelo basado exclusivamente en la migración del B. de G. bajo tensiones cíclicas, propuesto por Leak, fue criticado por Nowick y Berry /16/ en el sentido de que no explicitaba la existencia de una deformación anelástica.

3.4. Modelo de Roberts - Barrand (dislocaciones en los B. de G.)

El modelo /19/ se basa en una relación empírica existente entre la intensidad de relajación, y la energía de activación del amortiguamiento de B. de G. ΔH , con el ancho o separación de dislocaciones disociadas. Presupone la existencia de dislocaciones parciales en los B. de G., con idénticos vectores de Burgers e idénticas energías de falla de apilamiento, a las de las dislocaciones de la red. La intensidad de relajamiento experimental, en función del ancho d_0 , definido como:

$$d_0 = \frac{G a^2}{24 \pi \gamma}$$

donde: G es el módulo de corte,

a es el parámetro de red,

γ es la energía de falla de apilamiento,

da una relación lineal para la mayoría de los metales del tipo $\Delta_J = A - B d_0$ (Al, Ni, Cu, Au) y una independencia de Δ_J respecto a d_0 para otros metales (Au, Ag). Una tendencia idéntica se obtiene graficando $(\Delta H / \Delta H_{AD})$ versus d_0 , donde ΔH_{AD} se refiere, como es usual, a autodifusión en la red.

En los metales con alto γ (bajo d_0), correspondientes a las regiones lineales de los gráficos mencionados, el amortiguamiento de B. de G. ocurriría por una combinación de trepado y movimiento de deslizamiento fácil de las dislocaciones en el borde. Una tensión aplicada cíclica, causaría que una dislocación de borde pueda deslizarse y trepar reversiblemente. El trepado sería controlado por la difusión de los defectos puntuales, desde o hacia la línea de la dislocación. Como este proceso es térmicamente activado, es razonable suponer que la F.I. pasará por un máximo, a una temperatura en la cual el tiempo de relajamiento, para saltos de vacancias, sea comparable con el período de la vibración. ΔH sería, para este proceso, la necesaria para trepado, es decir ΔH_{AD} . En los metales con bajo γ (alto d_0), el trepado, debido a que las dislocaciones están muy separadas, sería energéticamente desfavorable. Consecuentemente se asume, que en este caso, el proceso sería de deslizamiento fácil reversible, únicamente, lo que origina picos de menor altura, porque el número de dislocaciones y las distancias se reducen respecto al primer caso. El deslizamiento de las dislocaciones extendidas, a su vez, estaría restringido por obstáculos (grupos de uno o más átomos). Así, en metales de bajo γ , el deslizamiento estaría controlado por la difusión en el B. de G. Las distancias de movimiento se reducen, porque en general, una de las parciales de la dislocación extendida deslizará, pero la otra no podrá hacerlo por no estar adecuadamente orientada, y esto limitará el movimiento de la primera. Como la energía disipada por unidad de longitud de dislocación y por ciclos:

$$\Delta E = \sigma b x$$

y la distancia x que puede cubrir en medio período una dislocación, que puede trepar tanto como deslizarse, será mayor que la cubierta por aquellas restrin-

gidas al plano de deslizamiento, ΔE y por tanto la F.I., serán mayores en el primer caso.

El modelo podría explicar, en principio, aquellos experimentos donde se observa que ΔJ decrece con el tamaño de grano L , y aquellos en los que ΔJ es independiente de L (sección 1.2.1.). La energía disipada, en este caso de dislocaciones, depende no sólo del número de dislocaciones, sino también de la distancia a lo largo de la cual la dislocación se mueve. Al aumentar el T. de G. se espera que el número de dislocaciones en los B. de G. decrezca. Si esto es cierto, es razonable suponer que ΔE , y por tanto ΔJ , decrezcan, ya que la distancia de deslizamiento fácil no se ha incrementado. Por otro lado es probable, que durante los recocidos de crecimiento de granos, ciertos obstáculos puedan ser removidos (por ej. otras dislocaciones), con lo que la distancia aumentaría. Si los dos fenómenos mantienen la misma proporción podría darse que ΔJ resulte independiente de L .

La explicación a partir de este modelo, de los picos del solvente y del soluto, se basa en que las impurezas segregarian preferencialmente en las zonas más distorsionadas del B. de G., y debido a la fuerte ligadura entre impurezas y dislocaciones, impedirían el movimiento de éstas. La magnitud de d_0 , que en los metales puros determinaría el control de la velocidad del proceso, no sería ahora importante porque el movimiento de las dislocaciones dependería de la difusión de la atmósfera de impurezas. El trepado se vería dificultado porque el suministro de vacancias se reduce cuando los jogs se contaminan con impurezas (el modelo depende de que realmente existan jogs en las dislocaciones de los B. de G.). Entonces el pico del soluto obedecería a deslizamiento fácil de dislocaciones de los bordes, controlado por la difusión de impurezas. Cuando sólo unos pocos ppm de soluto están involucrados, algunos bordes pueden estar completamente libres o "limpios", por lo que sus dislocaciones contribuyen al pico del solvente. Cuando el porcentaje de impurezas crece, se reduce el número de bordes que aportan al pico del solvente, y aumenta el número de bordes que aportan al pico del soluto.

3.5. Modelo de Woirgard - de Fouquet (dislocaciones en los B. de G.)

Woirgard y de Fouquet /26/ propusieron un modelo basado en el movimiento de dislocaciones inducido por tensiones, donde la fuerza elástica necesaria para la existencia de un máximo de F.I. se atribuye a la tensión de línea. Los puntos de anclaje pueden provenir de uniones entre dislocaciones del borde y dislocaciones de la red, o bien de impurezas. Los vectores de Burgers serían distintos de los vectores de traslación de la red, y el movimiento estaría limitado al plano del B. de G. Se considera, que para bajas tensiones, no hay ni desanclaje ni creación de nuevas dislocaciones. Se parte del caso simple de un borde dispuesto según la Fig.2.8., donde las tensiones aplicadas

forman un ángulo promedio de $\pi/4$ con el plano del B. de G. Un borde no simétrico, estaría constituido por dos clases de dislocaciones, con vectores de Burgers perpendiculares, siendo ϕ el ángulo entre el vector de Burgers de las dislocaciones tipo 1 y el plano del B. de G. Las dislocaciones podrían deslizar y trepar en el plano, y si dislocaciones de distinto tipo se encuentran suficientemente cerca, la corriente de vacancias necesarias para el trepado, podría provenir principalmente de un intercambio entre ellas.

La intensidad de relajamiento resulta:

$$\Delta_J = \frac{2 \rho_B S^2}{3 \beta L} \sin^2 \phi \cos \phi \quad (2.10)$$

y el tiempo de relajamiento:

$$\tau = \frac{k T S^2}{3 \beta G \Omega D_B d} \frac{l'}{d} \sin^2 \phi \cos^2 \phi \quad (2.11)$$

donde:

ρ_B es la densidad de dislocaciones del B. de G.,

$2S$ es la distancia media entre anclantes,

β es una constante geométrica, tal que $T' = \beta G b^2$ es la tensión de línea, con b , vector de Burgers,

Ω es el volumen correspondiente a cada vacancia,

d es el espesor del borde,

l' es el espacio medio entre dislocaciones del borde, de diferente tipo,

D_B es el coeficiente de autodifusión intergranular.

A su vez:

$$D_B = D_0 e^{-\frac{\Delta H_B}{k T}}$$

Para un pico LTP, ΔH_B , o entalpía de autodifusión intergranular, es próximo a $0,5 \Delta H_{AD}$, y para un pico ITP, ΔH_B es próximo a ΔH_{AD} .

3.6. Modelo de Ashmarin - Zhikhar - Shvedov (dislocaciones en el B.de G.)

Ashmarin et al./27/ y Shvedov /28/, sugirieron un modelo para la relajación de B. de G. basado en el movimiento de segmentos de dislocaciones de hélice ubicadas en los bordes. Según los autores, la mayoría de los B. de G. pueden ser representados como una superposición, de bordes que satisfacen la condición de coincidencia, con una madeja de dislocaciones en el borde (Fig.2.9.). En general, dichas dislocaciones, poseen componentes de borde y de hélice. Las componentes de hélice se pueden mover conservativamente a lo largo del plano del B. de G. que es su plano de deslizamiento. Las componentes de borde poseen

sus vectores de Burgers no yacentes en dicho plano, por lo que sólo se moverán, en forma no conservativa, absorbiendo o cediendo vacancias. Los segmentos de hélice que darán lugar al pico de F.I. se moverán entre dos tipos de anclantes: anclantes débiles, constituidos por segmentos de borde o jogs, resultado de la intersección de las dislocaciones con escalones del B. de G., y anclantes fuertes, dados por la intersección entre la dislocación de interés y un sub-borde o entre la dislocación de interés y una de la red, etc. Cabe esperar además, jogs dentro de los arcos, producto del entrecruzamiento de dislocaciones en el borde. Si existen suficientes vacancias cerca del borde, los anclantes débiles pueden ser desanclados y trepar por flujo de vacancias desde o hacia los cristales, lo que conduce a un aumento de la longitud efectiva de los arcos. Ashmarin et al. usaron la teoría de Granato - Lücke (ver CAP III) para describir el movimiento de los arcos de dislocación, obteniendo la intensidad de relajamiento:

$$\Delta_J = 0,1 \rho_B L_1^2 / L \quad (2.12)$$

donde: 0,1 es una constante que tiene en cuenta los distintos planos de deslizamiento y las características elásticas del metal,

L_1 es la longitud media de los arcos entre anclantes fuertes,

L es el T. de G.,

ρ_B es la densidad de dislocaciones en el B. de G.

Para la entalpía aparente de activación obtienen:

$$\Delta H = \Delta H_B + \Delta H_{AD} \frac{l''}{L_0} \left(0,693 + \frac{5 L_0}{8 l''} - \frac{U_j - \Delta H_{AD} / 4}{k T_P} \right) \quad (2.13)$$

donde: ΔH_B es la entalpía de autodifusión en el B. de G.,

ΔH_{AD} es la entalpía de autodifusión en volumen,

l'' es la distancia media entre jogs en la dislocación del B. de G.,

L_0 es la longitud del segmento de dislocación cuando la relajación está controlada sólo por difusión en el borde,

U_j es la energía de formación de jogs en dislocaciones de la red.

En /27/ también se obtiene el tiempo de relajamiento:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta H}{kT}} ; \quad \tau_0 = k T L^2 / 3 \pi^3 l'' D_0 T' \quad (2.14)$$

donde: T' es la tensión de línea,

D_0 es el factor pre-exponencial del coeficiente de difusión,

ΔH es la entalpía de difusión,

k , T , L y l'' ya fueron definidas.

Existen dos posibles mecanismos de difusión de vacancias, hacia o desde los

segmentos de borde de dislocaciones del B. de G., que dan lugar a la ecuación anterior: el primero es la difusión de vacancias en los B. de G., fundamentalmente a lo largo de dislocaciones con segmentos de borde, ya que la ausencia de efectos de dilatación a lo largo de segmentos de hélice o de escalones puros, excluye a éstos de la difusión. En este caso, si el flujo de vacancias se localiza sólo en los B. de G., los anclantes débiles mencionados con anterioridad, toman el carácter de fuertes y el movimiento de arcos de dislocación con jogs queda definido por la velocidad de trepado de éstos. En tal caso, ΔH resulta igual a la entalpía de activación para autodifusión en el borde.

El segundo mecanismo de difusión, es el de vacancias entre dislocaciones de la red y los sub-bordes. Ahora los escalones mencionados como anclantes débiles, realmente lo son, ya que pueden moverse gracias a la difusión en volumen. En este caso, los anclantes fuertes están más separados, y la intensidad de relajamiento, proporcional a L_1^2 según la ec.(2.12), se hace mayor. Ahora, ΔH , es principalmente la entalpía de autodifusión en volumen. Cuando la potencia de ambas fuentes de vacancias (difusión en el B. de G. y difusión en volumen) son similares, se obtienen valores de ΔJ intermedios, operando ambos mecanismos simultáneamente.

La ec.(2.13), que da ΔH , contempla simultáneamente las tres situaciones descritas. Este razonamiento permite explicar, sin necesidad de que existan dislocaciones disociadas en los bordes, los resultados empíricos de que partieran Roberts y Barrand /19/. En efecto, la potencia de una fuente de vacancias en la red, que viene dada por el trepado de dislocaciones de la red, está definida por la energía de formación (térmicamente activada) de jogs, y por el ancho d_0 de la disociación (en particular, U_j es proporcional a d_0). Debido a ello, en metales como el Al y el Ni, que poseen las más bajas energías U_j (y las más altas energías de falla de apilamiento γ), las fuentes de vacancias más importantes las constituyen las dislocaciones de la red, y el proceso se rige por la autodifusión en volumen. Lo opuesto ocurre en metales como la Ag, donde la difusión predominante es la de autodifusión en los bordes.

El modelo de Ashmarin et al. también intenta explicar la aparición del pico del soluto y las modificaciones del pico del solvente. Al introducir impurezas en el metal, se observa una segregación preferencial en los B. de G., y en particular la concentración en las dislocaciones de borde, de los bordes, excede el valor de la concentración en el volumen del grano. Esto reduce la penetrabilidad por difusión, es decir, el flujo de vacancias a lo largo de segmentos de borde o jogs se reduce, lo que incrementa la entalpía de activación de la relajación. Simultáneamente, puede incrementarse la entalpía de difusión en el B. de G. Ambos fenómenos aumentan ζ en la ec.(2.14), lo que corre el pico a mayores temperaturas.

Si el contenido de impurezas aumenta, el movimiento de jogs que participa en

la formación del pico de F.I. ortodoxo, puede detenerse. Al disminuir el número de arcos participantes, la intensidad de relajamiento decrecerá. La ec. (2.12) para Δ_J de B. de G. se transforma entonces, para el pico de B. de G. con impurezas o pico del solvente, en:

$$\Delta_J (\text{solvente}) = \Delta_J (1 - \Psi(C_o)) \quad (2.15)$$

donde, $\Psi(C_o)$ representa la fracción de arcos de hélice anclados por impurezas y C_o es la concentración de éstas.

A más altas temperaturas, puede ser posible la vibración controlada por la difusión de las impurezas, difundiendo de manera de acompañar el movimiento de los segmentos. Esto originaría un segundo pico o pico del soluto. A las altas temperaturas de aparición de este pico, la difusión en volumen está muy favorecida. Esto colabora a desanclar los anclantes débiles como ya se describiera, lo que incrementa la longitud de los arcos y conduce a un aumento de la intensidad de relajamiento:

$$\Delta_J (\text{solute}) = \Psi(C_o) \frac{L_1^{*2}}{L_1^2} \Delta_J \quad (2.16)$$

donde, L_1^* es la distancia promedio entre anclantes fuertes en la aleación, mayor que L_1 en los metales puros.

Este modelo, en lo referente al pico ortodoxo de B. de G. de metales puros, fue aplicado con bastante suceso a la interpretación del pico observado en seis metales cúbicos /28/.

3.7. Modelo de Sun - Kê (basado en el deslizamiento de dislocaciones del B. de G.)

Sun y Kê /18/, basados en un modelo de distribución continua de dislocaciones de un B. de G. de alto ángulo, plantean una ecuación íntegro-diferencial que gobernaría el deslizamiento inhomogéneo a lo largo de los bordes. Este deslizamiento inhomogéneo o discontinuo, en B. de G. en coincidencia o cerca de la coincidencia, fue descrito por Ashby /24/ según se vió en la sección 2.

Dentro de las posibles dislocaciones que se definen en un B. de G., las que contribuyen a procesos de deslizamiento serían: las dislocaciones tipo (a), de borde, positivas y negativas, con vectores de Burgers (distintos de los de traslación de la red) a lo largo de la dirección de deslizamiento y cuyas líneas de dislocación correrían perpendicularmente a dicha dirección en el plano del B. de G., y las dislocaciones tipo (b), de hélice, positivas y negativas, con vectores de Burgers, y líneas, perpendiculares a la dirección de deslizamiento, y yacentes en el plano del borde. Cuando se aplica una tensión de

corte a lo largo del B. de G., algunas dislocaciones tipo (a) o tipo (b), pueden superar las barreras de potencial mediante activación térmica. Esto, a su vez, facilitaría que otras dislocaciones vecinas, ligadas a las anteriores, superen también sus barreras, por lo que se daría un movimiento de avalancha de un grupo de defectos.

Calculando las deformaciones anelástica y elástica obtienen la siguiente expresión para la F.I.:

$$Q^{-1} = [\pi(1-\nu)/2] (4p - c) q / p^2 \quad (2.17a)$$

donde:

$$C = \pi(1-\nu) L \omega \eta / G d \quad (2.17b)$$

$$C = 2p + (1 - \sqrt{1+p^2}) \ln[(1+p^2 + p\sqrt{1+p^2}) / (1+p^2 - p\sqrt{1+p^2})] \quad (2.17c)$$

$$q = (1+p^2)^{3/2} / (\pi + p C \sqrt{1+p^2}) \quad (2.17d)$$

ν es el módulo de Poisson,

ω es la frecuencia angular de la tensión de corte aplicada,

C , p y q , son parámetros que surgen al resolver la ecuación íntegro-diferencial,

L , d y G , ya fueron definidas.

Se asocia un coeficiente de viscosidad al B. de G. como en el primer trabajo de Kê /11/, aún cuando su estructura y su deslizamiento se reconocen ahora como basados en la existencia de cierto tipo de dislocaciones:

$$\eta = \frac{k T d}{b L_c D_B} \quad (2.18)$$

donde: b es el vector de Burgers,

L_c es el largo medio de los segmentos de dislocación,

D_B es el coeficiente de difusión en el B. de G.

La ec.(2.18) resulta, tomando $L_c \cong b \cong d$, muy similar a la dada por Ashby /24/ en la ec. (2.4).

La ec.(2.17a) prevee un máximo de F.I. igual a:

$$Q_{MAX}^{-1} \cong 0,293 \pi (1-\nu)/2 \quad (2.19)$$

que corresponde a un valor del parámetro C:

$$C (Q_{MAX}^{-1}) = 4,269 \quad (2.20)$$

De las ec.(2.17a), (2.20) y (2.18), resulta una expresión para la temperatura del pico:

$$T_P e^{\frac{\Delta H}{RT_P}} = \frac{4,269 G L_c b D_0}{\pi^2 L (1-\nu) K \omega} \quad (2.21)$$

donde: D_0 es el factor pre-exponencial del coeficiente de difusión en B. de G.,

ΔH es la entalpía correspondiente a esa autodifusión.

Sun y Kê /18/ cotejan T_P , dado por la ec.(2.21), y T_P experimental, para diez metales (incluyendo hexagonales), obteniendo en general acuerdos razonables para los metales isotrópicos, y para aquellos donde las impurezas no juegan un papel decisivo.

El modelo predeciría un pico del soluto, que aparecería a más bajas o a más altas temperaturas, dependiendo de que η asociado al deslizamiento del B. de G. en la región del solvente puro sea mayor o menor, respectivamente, que η_2 , o sea el coeficiente de viscosidad en la región del solvente con soluto.

Para metales muy anisotrópicos como el Zn y el Mg, o en presencia de tensiones internas, el módulo elástico y las tensiones resueltas son diferentes en los dos lados de los bordes, en cuyo caso en el modelo, debe introducirse la posibilidad de migración hacia el lado de menor módulo. Esto puede crear un fondo de F.I., o un nuevo pico de F.I. dependiente con la amplitud.

3.8. Modelos para los picos HTP e ITP

Se ha sugerido que el HTP es debido a deslizamiento de B. de G. inducido por tensiones, pero sólo para el caso en que algunas superficies de B. de G. se extiendan a través del espécimen. El valor máximo de F.I., en el HTP, se lograría con estructura tipo "bambú". Como la entalpía medida a menudo supera a $\Delta H(LTP)$, y es cercana a la de autodifusión, se ha sugerido que el deslizamiento se produciría removiendo irregularidades del B. de G. mediante dos mecanismos de difusión: cuando la difusión preponderante sea en los B. de G. se obtendrá un ΔH similar a la del LTP, y cuando la difusión sea en la red, ΔH será la de autodifusión.

Para el ITP, debido a la relación entre altura de pico y densidad de maclas, se ha sugerido que los bordes de macla coherentes, pueden presentar escalones consistentes en bordes no coherentes de macla. Bajo la aplicación de tensiones cíclicas, los escalones podrían migrar mediante un adecuado rearrreglo de

átomos. Esto produciría una deformación local reversible originando anelasticidad /15/.

3.9. Modelos de Raj - Ashby y de Mori - Koda - Monzen - Mura (deslizamiento bloqueado por partículas)

Raj y Ashby desarrollaron un modelo de policristal conteniendo inclusiones en su B. de G. El mismo fue aplicado satisfactoriamente a los resultados de Mosher y Raj /21/, vistos en la sección 1.2.2. El símil reológico de tal policristal se observa en la Fig. 2.10. Cuando se aplica una tensión (inferior a la de fluencia), el B. de G. comienza a deslizar y empiezan a generarse tensiones opuestas a ese deslizamiento, hasta que el mismo cesa. Esto es el deslizamiento por acomodamiento elástico. La velocidad, a la cual ocurre dicho deslizamiento, depende de la viscosidad intrínseca del borde, η_B , y de la velocidad a la que el material, mediante difusión en volumen con una viscosidad

$\eta_{V \text{ DIF.}}$, o mediante difusión a lo largo del B. de G., o interfase granos-partículas con una viscosidad $\eta_{B \text{ DIF.}}$, puede acomodarse frente a la partícula. Normalmente las viscosidades de deslizamiento $\eta_{V \text{ DIF.}}$ y $\eta_{B \text{ DIF.}}$ son mucho mayores que η_B . El tiempo de relajamiento de este proceso de deslizamiento, controlado por difusión, viene dado en /21/ como:

$$\tau = 0,14 \frac{kT(1-\nu^2)}{Y\Omega} \cdot \frac{p^4 L}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{d D_B} \quad (2.22)$$

donde: Y es el módulo de Young,

p es el diámetro de las partículas,

D_B es el coeficiente de autodifusión para B. de G.,

Ω es el volumen atómico,

y las restantes letras ya han sido definidas. El coeficiente de viscosidad que controla el proceso es:

$$\eta_{B \text{ DIF.}} = \frac{1}{8} \cdot \frac{kT}{\Omega} \cdot \frac{p^4}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{D_B} \quad (2.23)$$

La ec. (2.22) explica todas las observaciones hechas en Cu con partículas de SiO_2 y GeO_2 /21/, descriptas en 1.2.2.

Mori et al. /22/ desarrollaron un modelo similar al de Raj - Ashby, pero calculando las tensiones internas producidas por las partículas bloqueantes. De esta manera el efecto de bloqueo existe, aún cuando no tenga lugar un acomodamiento por difusión, y modifica la relajación usual de B. de G.

Para el pico de B. de G. con partículas, obtienen una disminución del tiempo de relajamiento:

$$\tau' = \tau / (1 + \pi L p / 4 \lambda^2) \quad (2.24)$$

donde: τ es el tiempo de relajamiento para un B. de G. libre de partículas, y las restantes letras ya han sido definidas. Esa disminución del tiempo de relajamiento, supone un corrimiento hacia más bajas temperaturas respecto del pico de B. de G. ortodoxo. La energía de activación se conserva. La altura del pico, o bien ΔJ , se reducen también en el mismo factor $(1 + \pi L p / 4 \lambda^2)$.

En todos los modelos de F.I. debida al B. de G., presentados en esta sección, se obtienen comparaciones con valores experimentales de metales cúbicos, y, en su mayoría, de estructura fcc. Sólo un modelo /18/ fue aplicado a un hexagonal (Zn), sin obtener un ajuste razonable.

4. Modelos para explicar el fondo de F.I. de A.T.

Schoeck et al. /29/ supusieron que el fondo de F.I. de A.T., Q_F^{-1} , podía ser causado por un movimiento de dislocaciones (interactuando con defectos puntuales) de manera viscosa.

Planteando una velocidad para las dislocaciones:

$$dx/dt = p \cdot e^{-\frac{\Delta H_0}{kT}} \sigma$$

donde: p depende del arreglo geométrico pero no de T , y una tensión externa pequeña:

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} (-q \times)$$

donde: q representa una fuerza restauradora, debida a la tensión de línea o a las tensiones internas, obtienen para el fondo una expresión:

$$Q_F^{-1} = \gamma \wedge G b \int_0^{\omega} \frac{f(z) \omega \tau(z)}{1 + \omega^2 \tau^2(z)} dz \quad (2.26)$$

donde: γ es un factor de orientación del orden de 0,1 ,

$f(z)$ depende de una posible distribución en q , y $\tau(z)$, de una posible distribución en p , q y ΔH_0 .

Para un valor constante ΔH_0 , de energía de activación, o para un espectro no muy ancho de energías, sugieren que el fondo vendría dado a partir de la ec (2.26) por:

$$Q_F^{-1} = \frac{K}{[\omega \exp(\Delta H_0/kT)]^n} \quad (2.27)$$

donde K y n son constantes sobre limitados rangos de temperaturas.

Comparando la ec.(2.27) con la ec.(2.2), surge que lo que usualmente se determina en los experimentos, es una entalpía "aparente" de activación ΔH_F , dada por:

$$\Delta H_F = n \Delta H_0 \quad (2.28)$$

De tal manera, ΔH_F carecería de significado, a menos que se determine la dependencia de Q^{-1} con ω (de la ec.(2.27) surge que $Q^{-1} \propto \omega^{-n}$ lo que permite obtener n), y se pueda calcular así la entalpía real del proceso. Los autores aplicaron la ec.(2.27) a fondos observados en Al y Al-Mg, para determinar n y ΔH . El valor ΔH , una vez afectado por n , reconstruía la entalpía real ΔH_0 que resultaba prácticamente idéntica a la de autodifusión en volumen del Al.

Como fuera señalado por Pines et al./30/, la derivación completa de la ec.(2.27) no se ha hecho en /29/. Para obtener la ec.(2.27), a partir de la (2.26), hacen la suposición de que ΔH_0 sea constante, y que exista una distribución en los tiempos de relajación. Esto origina necesariamente la relación:

$$Z \propto \tau_0^n$$

o lo que es lo mismo, una función de distribución de tiempos de relajación:

$$f(\tau_0) = \tau_0^{n-1}$$

lo que requeriría una interpretación microscópica.

Debe señalarse que en ninguno de los trabajos /29,30,6/ citados en la sección 1.3., donde se aplicó la ec.(2.27), se presentaron las dos curvas mínimas que se requieren para obtener el valor de n . Tampoco se mencionó la constancia de dicho valor, ni el error en su determinación. Este punto es tratado en la discusión, CAP VI.

Woirgard et al. /31/, en base a un buen ajuste experimental obtenido en las variables $\log(Q^{-1} T)$ versus T^{-1} , que en Cu y en Al exhiben un comportamiento lineal, sugieren una expresión para el fondo como la de la ec.(2.3), dando una interpretación microscópica a A_1 y a ΔH_F . Suponen que a altas temperaturas, algunos puntos de anclaje se hacen móviles, y que consecuentemente $2S$, el espaciado medio entre anclantes, se agranda, con lo que Q_F^{-1} respondería al movimiento de dislocaciones muy desancladas, con una entalpía de activación igual a la de difusión de vacancias a lo largo de los núcleos de dislocación. El fondo vendría dado por:

$$Q_F^{-1} = \frac{2\pi G \Omega \lambda b^2 D_0}{\omega k T 2S \ell} \quad (2.29)$$

$$D_D = D_0 e^{-\frac{\Delta H_D}{kT}}$$

donde: D_D y ΔH_D , son el coeficiente de difusión y la entalpía de difusión, respectivamente, de las vacancias a lo largo de los núcleos. Las restantes letras se han definido precedentemente. Los resultados experimentales demostrarían, según los autores, que para 4 metales foc ensayados, $\Delta H_D \approx 0,5 \Delta H_{AD}$.

Debe señalarse, no obstante, que el buen ajuste arriba señalado en el comportamiento lineal $\log(Q^{-1} T)$ versus T^{-1} , fue hecho por los autores en un rango muy estrecho de temperaturas, y para los puntos de alta temperatura. Para Cu, el rango graficado es de 140 K, cuando los picos, a los cuales se resta dicho fondo, se extienden a lo largo de unos 690 K. Para el Al, el rango graficado es de sólo 67 K, y todo el espectro abarca 260 K. En el CAP V y el CAP VI, de acuerdo a nuestros resultados y a los de otros autores, planteamos serias objeciones a la real linealidad de tales gráficos.

FIGURAS - CAP II

- Fig. 2.1. A) Arco de dislocación con jog: 1-antes, 3-después de la creación y migración de una vacancia.
 B) Diagrama de energía:
 a) debida a la tensión de línea,
 b) debida a la creación y formación de vacancia,
 c) debida al trabajo de la tensión aplicada.
 (tomada de Ref./9/)
- Fig. 2.2. Estructura de un borde sin distorsión de la red.
 a) Caso especial simétrico.
 b) Caso general asimétrico.
 (tomada de Ref./15/)
- Fig. 2.3. Borde de Grano con ejes $\langle 100 \rangle$ a 38° . Puntos negros: superred de coincidencia.
 (tomada de Ref./15/)
- Fig. 2.4. B. de G. bidimensional de bajo ángulo.
 (tomada de Ref./15/)
- Fig. 2.5. B. de G. con desajustes.
 (tomada de Ref./15/)
- Fig. 2.6. B. de G. esquemático con deslizamiento.
 (Modificada de Ref./25/)
- Fig. 2.7. Posible dependencia de las entalpías de activación con el contenido de soluto.
 (tomada de Ref./16/)
- Fig. 2.8. B. de G. no simétrico constituido por dos tipos de dislocaciones de borde.
 (tomada de Ref./26/)
- Fig. 2.9. Dislocación de B. de G. (AJ) con jogs (DE y FG) sobre el plano del borde y con anclantes débiles (BC y HI)
 (tomada de Ref./28/)
- Fig. 2.10. a) Modelo de policristal,
 b) Caminos para el flujo de átomos requerido para el deslizamiento mediante acomodamiento ante una partícula.
 (tomada de Ref./21/).

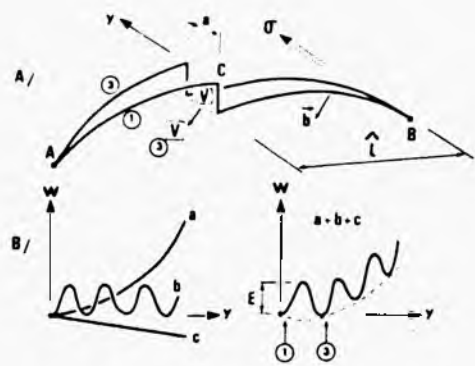


Fig. 2.1

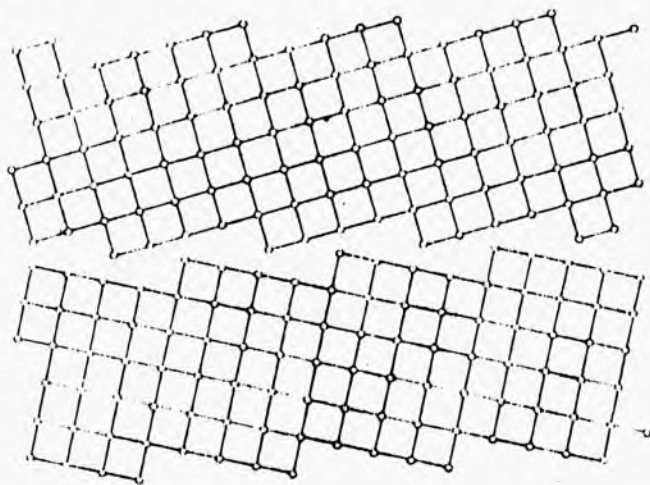


Fig. 2.2a

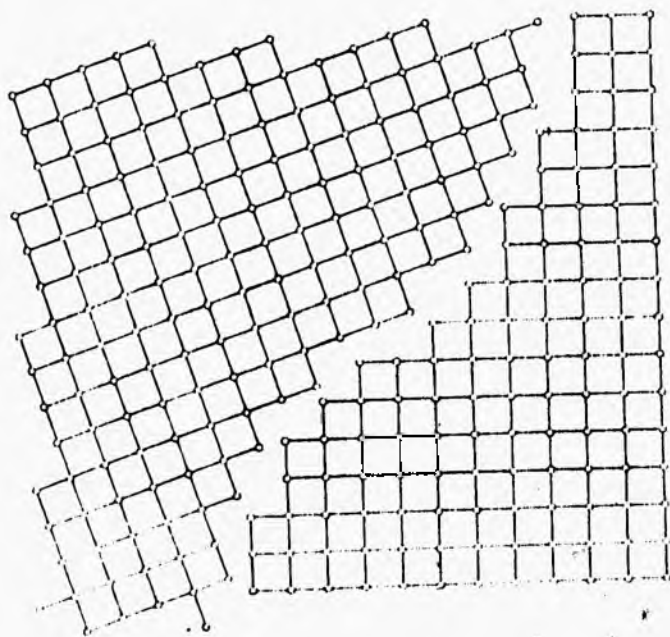


Fig. 2.2b

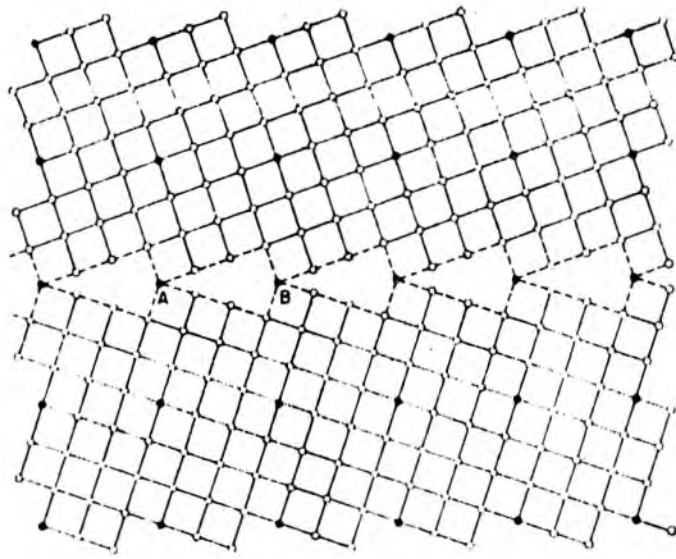


Fig. 2.3

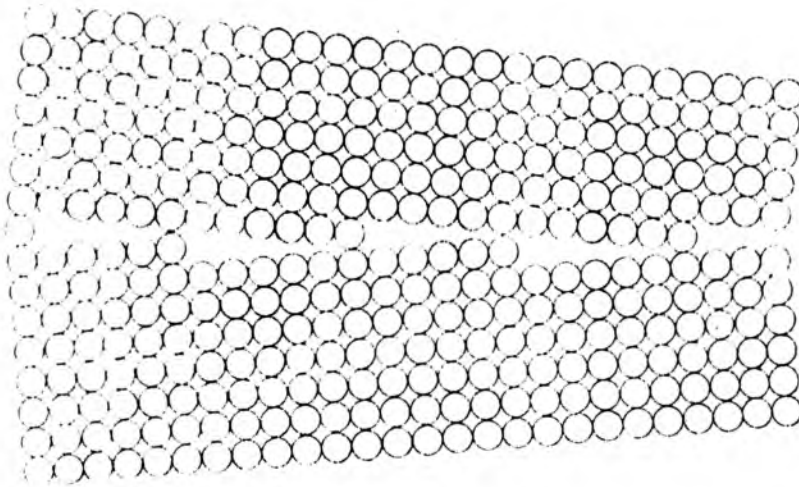


Fig. 2.4

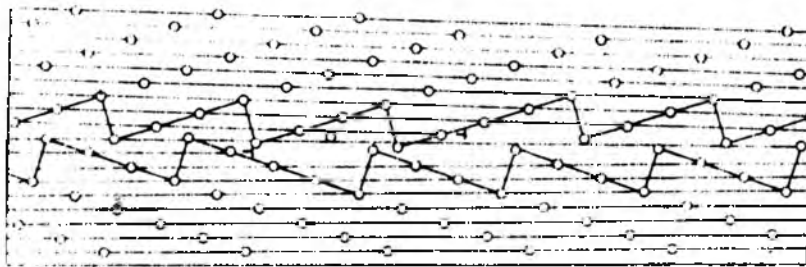


Fig. 2.5

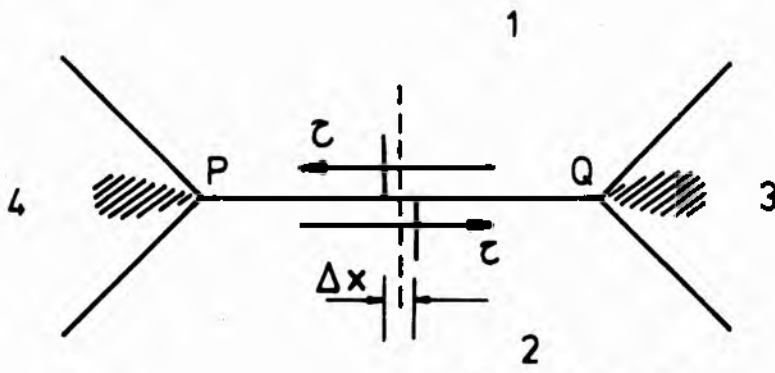


Fig. 2.6

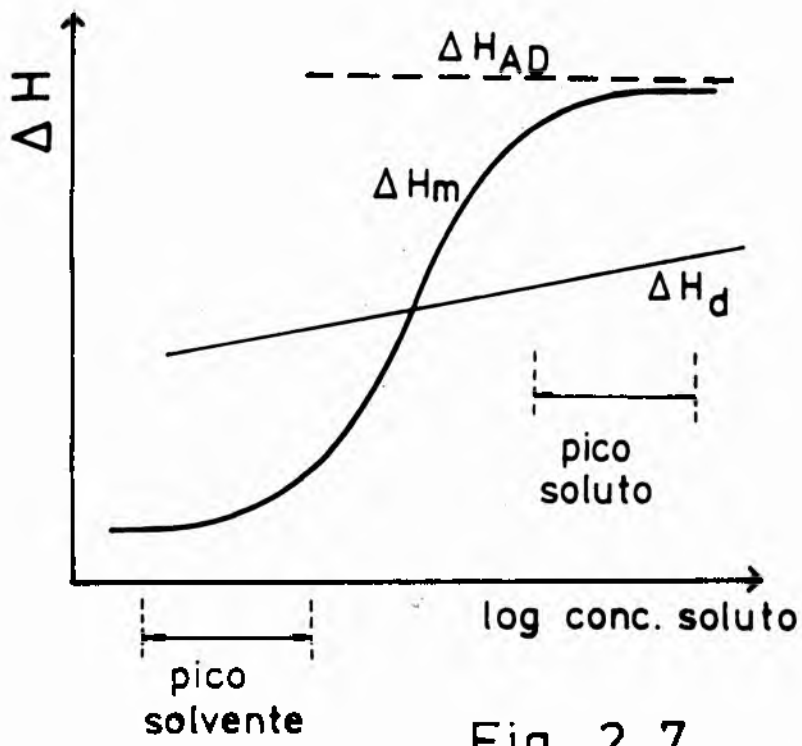


Fig. 2.7

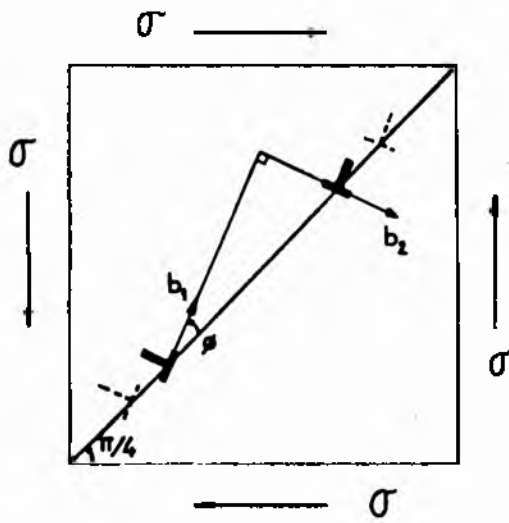


Fig. 2.8

Referencias - CAP II

- /1/ A.ARDELL, Acta Met., 11 (1963) 591.
- /2/ T.S.KÉ, J. de Physique 42 (1981) C5 - 421.
- /3/ C.SMITH and G.LEAK, Proc. ICIFUAS 5, Eds. D.Lenz and K.Lücke (Springer Verlag), Berlin, Vol.II (1975) 383.
- /4/ C.SMITH and G.LEAK, Il Nuovo Cimento, 33 B (1976), 388.
- /5/ A.RIVIERE, J.AMIRAULT et J.WOIRGARD, Il Nuovo Cimento, 33 B (1976), 398.
- /6/ I.RITCHIE and K.SPRUNGMAN, Atomic Energy of Canada, Ltd., Rep, AECL - 6810 (1981).
- /7/ I.RITCHIE and K.SPRUNGMAN, J. de Physique, 42 (1981), C 5 - 427.
- /8/ A.RIVIERE, J.AMIRAULT and J.WOIRGARD, J. de Physique, N°10, 42 (1981), C 5 - 439.
- /9/ C.ESNOUF and G.FANTOZZI, J. de Physique, N°10, 42 (1981), C 5 - 445.
- /10/ E.BONETTI, A.CAVALLINI, E.EVANGELISTA and P.GONDI, J. de Physique, N°12, 44 (1983), C 9 - 759.
- /11/ T.S.KÉ, Phy.Rev., 71 (1947) 533.
- /12/ T.S.KÉ, J.Applied Physics, 19 (1948) 285.
- /13/ H.CONRAD, "Mechanical Behaviour of Materials at Elevated Temperatures", CAP 9, Ed. Dorn, 1961.
- /14/ R.STEVENS, "Grain - Boundary Sliding in Metals", Met.Reviews, Vol.II, 129, 1966.
- /15/ H.GLEITER and B.CHALMERS, "High Angle Grain Boundaries", Progress in Materials Science, Pergamon Press, Vol.16, 1972.
- /16/ A.NOWICK and B.BERRY, "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids", Academic Press, N.York - London, 1972.
- /17/ K.BUNGARDT and H.PREISENDANZ, Z.Metallkde, 51 (1960) 280.
- /18/ Z.SUN and T.S.KÉ, Journal de Physique, N°10, 42 (1981) C 5 - 451.
- /19/ J.T.ROBERTS and P.BARRAND, Transactions of the Metallurgical Society of Aime, Vol.242 (1968) 2299.
- /20/ G.SZENES, Phy.Stat.Sol.(a), 22 (1974) K 17.
- /21/ D.MOSHER and R.RAJ, Acta Met., Vol.22, (1974) 1469.
- /22/ T.MORI, M.KODA, R.MONZEN and T.MURA, Acta Met. 31 (1983) 275.
- /23/ R.GIFKINS, Material Sci. and Eng. 2 (1967) 181.
- /24/ M.ASHBY, Surface Sci., 31 (1972) 498.
- /25/ C.ZENER, "Elasticity and Anelasticity of Metals", The University of Chicago Press, 1948.
- /26/ J.WOIRGARD et J.de FOUQUET, Scripta Met., Vol.8 (1974) 253.
- /27/ G.ASHMARIN, A.ZHIKHAR and Y.SHVEDOV, IX Conferencijs Metaloznawcka PAN, Polonia, Krakow, (1977) 391.
- /28/ Y.SHVEDOV, Scripta Met., Vol.13, (1979) 801.
- /29/ G.SCHOECK, E.BISOONI and J.SHYNE, Acta Met., Vol.12 (1964), 1466.
- /30/ B.PINES and A.KARMAZIN, Fiz.Metal.Metalloved, 22, N°4 (1966), 632.
- /31/ J.WOIRGARD, J.AMIRAULT et J.de FOUQUET, 5th ICIFUAS, Ed. by D.Lenz and K.Lücke, Berlin, (1975) 392.

CAPITULO III - REVISION DE TRABAJOS PREVIOS DE FRICCION INTERNA DE ALTA
TEMPERATURA EN ZIRCONIO Y ALEACIONES DE ZIRCONIO

El primer trabajo experimental detallado, del espectro de F.I. de A.T. en zirconio o aleaciones de zirconio, data de 1956. Bratina y Winegard /1/, con la finalidad de estudiar el efecto del oxígeno sobre la fragilización del Zr, midieron F.I. y f^2 (cuadrado de la frecuencia), con un péndulo de torsión de baja frecuencia por decaimiento libre (1 Hz), en especímenes en forma de alambre de Zr-2,4% de Hf (conteniendo menos de 100 ppm de oxígeno). Informaron que la curva de F.I. consistía en un fondo creciente con la temperatura, un pico anómalo debajo de 623 K (atribuible a la precipitación de hidruro de Zr), un pico (cuyo máximo estaría entre 823 K y 923 K, y se ubicaba en el rango de 10^{-2}) debido a la relajación del B.deG., y un máximo a 1133 K debido a la transformación alotrópica. Para medir parámetros del pico de B.deG., y con la finalidad de evitar contaminación con oxígeno o crecimiento de grano, sólo utilizaron especímenes calentados hasta 793 K. Así a partir del desplazamiento de la ládera de baja temperatura, determinaron una entalpía de activación $\Delta H = 243$ kJ/mol. Debe apuntarse que Bratina y Winegard han hecho un corrimiento de frecuencia en un factor 2,1. Nowick y Berry /2/ evalúan que cuando el corrimiento es tan bajo, cualquier cambio en el fondo, en altura, o en la forma del pico entre las dos corridas, puede dar lugar a un valor de ΔH poco confiable. Finalmente Bratina y Winegard observaron, que aumentar el T.deG., o contaminar la probeta con oxígeno (adicionando aproximadamente 1000 ppm), disminuía la altura del pico de B.deG., sugiriendo que el oxígeno segrega hacia los bordes durante los descensos en temperatura, o durante los ascensos que no alcancen suficiente temperatura como para iniciar una redistribución entre bordes y granos.

Bungardt y Preisendanz /3/, midieron la F.I.deA.T. de Zr 99,8 (con oxígeno como principal impureza), en probetas en forma de alambre, mediante un péndulo de torsión, por decaimiento libre, con una amplitud de deformación máxima de $6,7 \times 10^{-6}$. Las mediciones se realizaron con probetas bien recocidas, calentando desde temperatura ambiente y sin detectar dependencia de la F.I. con la amplitud. Entre 773 K y 873 K observaron un pico con Q_{MAX}^{-1} en el rango de 10^{-2} , que decrecía drásticamente al aumentar el T.deG. y desaparecía para granos muy grandes. Hacia mayores temperaturas midieron el pico de transformación alotrópica. A partir del corrimiento en frecuencia (trabajando en frecuencias de pico de alrededor de 1 Hz), de dicho pico, que atribuyeron a relajación en el B.deG., obtuvieron una entalpía $\Delta H = 218$ kJ/mol con un ϵ_r de 5,8%. Debe señalarse que estos autores miden primero una probeta recocida durante una hora, en 10^{-5} torr, a 1073 K (es decir dentro de la fase alfa) resultando un área de grano de $4600 (\mu m)^2$ y un Q_{MAX}^{-1} de unos 2×10^{-2} . Las restantes probetas, con las que se observa la reducción de F.I. a medida que el grano es mayor, recibieron un tratamiento térmico muy diferente del anterior, consistente en lapsos cada vez mayores, dentro de la hora, a 1773 K (es decir en fase beta) y en recocidos de la misma duración, 1,5 horas, a 1073 K. Estos tratamientos pueden haber originado granos morfológicamente muy di

ferentes con respecto a los granos de $4600 (\mu\text{m})^2$ y/o una distribución de T.de G. muy distinta. Esto se observó en nuestro trabajo cuando se hizo crecer el T.de G. en base a ciclados térmicos llevados a cabo en ambas fases, alfa y beta (ver CAP IV - 2.2.). Bungardt y Preisendanz estudiaron además el efecto del hidrógeno sobre el pico de B.deG., logrando hacer reaparecer un pico entre 773 K y 873 K, después de introducir el hidrógeno, en especímenes con T.deG. muy grande donde el pico estaba ausente.

Bungardt et al. /4/ estudiaron la F.I. de A.T. en aleaciones Zr-N, encontrando que la introducción de N dentro de alambre de Zr, reducía dicha F.I. pero introducía pequeñas "jorobas" entre temperatura ambiente y 973 K.

Gacougnolle et al. /5/ estudiaron la F.I. de A.T. en Zr y aleaciones Zr-Hf-O, entre 573 K y 973 K, en probetas de chapa, con una amplitud máxima de deformación entre $1,2 \times 10^{-5}$ y 1×10^{-5} , lo que evitaría la influencia de la amplitud sobre la F.I. medida. Trabajando a una frecuencia de aproximadamente 1 Hz, los autores observaron un pico a unos 623 K tanto en Zr como en Zr-3% O, el cual desaparecía en un segundo calentamiento. Otro pico, atribuido a la relajación de B.deG., aparecía a 843 K en Zr Van Arkel, y a 803 K en Zr-1% at Hf. Los picos de B.deG. parecían estar acompañados por un segundo hacia temperaturas más altas. A partir del corrimiento del pico de B.deG. con la frecuencia (en un factor 5), obtuvieron una entalpía ΔH de (289 ± 30) kJ/mol para Zr Van Arkel y de (322 ± 34) kJ/mol para Zr-1% at de Hf. No obstante, debido a la imprecisión que involucraba la sustracción del pico a partir de la F.I. total, no podían asegurar que existiera esa diferencia de ΔH entre el metal puro y la aleación. La altura del pico de B.deG. se hacía mayor a frecuencias mayores, relación que los autores consideran como típica para este tipo de relajamiento. Observaron que la adición de oxígeno hacía desaparecer el pico de B.deG. en el Zr Van Arkel. En la aleación, en cambio, notaron la aparición de un segundo pico, a unos 893 K. Incrementando el contenido de oxígeno, detectaron un pico a 693 K, mucho más pequeño que el de B.deG., con $\Delta H = (201 \pm 17)$ kJ/mol. Su altura era proporcional al porcentaje de oxígeno en solución. Gacougnolle et al. interpretaron al pico de B.deG. como un pico LTP pero remarcando diferencias con el pico LTP bien conocido de metales fcc (por un lado la presencia de soluto, Hf, no variaba la temperatura del pico y no variaba de manera notable la entalpía de activación; por otro lado la entalpía poseía un valor muy alto como para satisfacer la condición usual de ser igual o inferior a la energía de autodifusión en volumen, cosa que se cumple en la generalidad de los metales fcc). Supusieron entonces que debía admitirse que impurezas residuales habían segregado preferencialmente en los bordes dificultando su migración, por lo que el mecanismo propuesto por Robert y Barrand, que explica bien las propiedades del pico LTP en metales fcc, no era aplicable en el caso del Zr (el modelo de Robert-Barrand se describe en CAP II).

Browne /6/, estudió la F.I. de A.T. en Zr-2,4% Hf y Zr-2,4% Hf - 1% O (con distribución inhomogénea de O, superior a 1% en la superficie). Utilizó probetas en forma de alambre y un péndulo de torsión convencional (0,75 Hz a 1,93 Hz). Empleó dos tipos de especímenes bien diferentes: especímenes de grano fino y especímenes con estructura "bambú" (o sea con T.deG. igual o superior al diámetro de la probeta). En Zr-Hf no oxidado, y ambos tipos de grano, la F.I. aumentaba muy rápidamente con la temperatura arriba de 673 K, con un crecimiento superior en la probeta de grano fino. En todos los casos el decaimiento libre de las oscilaciones fue logarítmico e independiente del tiempo. La entalpía de activación, asociada con esa F.I. dependiente con la temperatura, se midió con el método del corrimiento de la ladera de baja temperatura (variando la frecuencia en un factor 2,6). Browne obtuvo $\Delta H = (257 \pm 29)$ kJ/mol para el caso de grano fino y $\Delta H = (431 \pm 42)$ kJ/mol para el caso de grano grueso. El primer valor lo asoció a relajación del B.deG. y el segundo a F.I. del fondo de A.T., considerando que el pico de B.deG. había sido prácticamente eliminado. Por el contrario, a cualquier temperatura, las probetas de Zr-Hf oxidado exhibieron una F.I. consistente en dos componentes: (a) una componente dependiente de la amplitud de deformación, la cual no fue removida por recocido. Dicha F.I. resultó también dependiente con el tiempo; (b) una componente independiente de la amplitud y del tiempo (como en el caso de la aleación no oxidada). La componente (a) fue atribuida a deformaciones de origen térmico que podían ser causadas por una variación del coeficiente de dilatación térmica en la sección transversal de la probeta, debida a su vez a la variación en el contenido de O. La extrapolación de las distintas rectas Q^{-1} versus ϵ , parametrizadas en la variable tiempo (tiempo posterior a haber alcanzado determinadas temperaturas), al valor $\epsilon = 0$, mostraba un valor independiente del tiempo. Con distintos pares de valores: $Q^{-1}(\epsilon=0)$ e inversa de la temperatura correspondiente, aparecía un pico a unos 714 K (para una frecuencia de 0,75 Hz). Este pico, correspondiente a la zona de F.I. independiente de la amplitud y del tiempo, fue atribuido a difusión inducida por tensiones del O en la red de Zr. Browne obtuvo una expresión aproximada para la difusión D de oxígeno en la dirección c, basada en los parámetros de relajación de ese pico, de forma tal que:

$$D_c \cong \frac{\pi}{4} c^2 f_p$$

donde: f_p es la frecuencia del pico. El valor de D concordaba con la difusión obtenida por métodos convencionales.

Mishra y Asundi /7,8/, estudiaron la F.I. de A.T. debida a complejos de O (o de N) intersticial, más un átomo sustitucional, en Zr. Para todos los aleantes estudiados, el O originaba dos picos, cuya intensidad dependía de su concentración. En el caso del N, sólo los elementos sustitucionales de tamaño atómico mayor que el tamaño atómico del Zr, daban lugar a un pico de F.I. Los complejos podían adoptar dos estructuras: $Zr - X - I$ o $Zr - X - I - I - I$ (donde X representa al átomo sustitucional e I al átomo intersticial). En todos los ca

Los picos fueron atribuidos a una interacción entre los átomos sustitucionales y los átomos intersticiales. Experimentos de envejecimiento a 833 K, en la aleación Zr- 0,25 % at Gd, indicaron que el pico de N de alta temperatura (el correspondiente a complejos Zr- Gd - N - N - N) aumentaba con el tiempo de envejecimiento. Esto podía ocurrir por un reemplazo de átomos de O, situados al rededor del átomo sustitucional, por átomos de N. El mismo efecto se encontró en aleaciones Zr - Sn. Las mediciones hechas en esponja de Zr no aleada, y en Zr puro mostraron sólo la aparición del pico de relajación de B.deG. (en realidad registraron típicamente un "plateau"), a temperaturas entre 835 K y 845K, con una entalpía de activación de 250 kJ/mol. El plateau debido a B.deG. se mostró sensible a la morfología de los granos, a la subestructura y a la composición. Por ejemplo, para la aleación Zr-0,51% at Nb (0,24% at O), la cual sufre una transformación martensítica masiva durante un rápido enfriamiento desde la fase beta, el plateau se transformaba en un pico bien definido. En cambio, si la probeta se enfriaba en el horno desde la fase beta, de forma tal de originar una estructura equiaxial, el pico se transformaba en un plateau regular. El pico observado en las muestras enfriadas rápidamente, se encontró como estable y no era afectado por sucesivos experimentos en el rango de temperaturas utilizado. Un efecto similar al observado en Zr- Nb, fue medido también en Zr puro con teniendo 0,45% at de O, ante una transformación martensítica masiva, pero en este caso el pico se anulaba después de recocer a una temperatura ligeramente mayor. Los átomos sustitucionales de mayor tamaño que el Zr daban lugar a un plateau ubicado a más alta temperatura que el originado por los átomos de tamaño menor que el Zr. La estructura martensítica equiaxiada y la estructura martensítica acicular daban lugar a un plateau, mientras que la martensita masiva, con B.deG. irregulares y una estructura interna muy dislocada daba lugar a un pico bien definido. Los experimentos mencionados fueron llevados a cabo por Mishra y Asundi con un péndulo de torsión tipo Kê, variando la frecuencia a lo sumo en un factor 3 (entre 0,75 Hz y 1,50 Hz), y a una amplitud de deformación de alrededor de 4×10^{-5} , para la cual manifestaron no haber observado dependencia con la amplitud.

Bedford et al. /9/ hicieron mediciones de F.I. y microscopía electrónica en Zr de alta pureza (50 ppm de O) y en Zr - 1500 ppm de O, utilizando un péndulo de torsión invertido de muy bajo fondo de F.I. (1×10^{-5}), de baja frecuencia, en el rango de 10^{-5} y 10^{-6} para ϵ_{MAX} . Consideraron dos aspectos: el estudio de la transición desde amortiguamiento logarítmico a no-logarítmico (que se reconoce como causada por desanclaje de dislocaciones) y el estudio del amortiguamiento logarítmico versus temperatura. En las probetas de Zr - 1500 ppm de O, recocidas, observaron un decaimiento logarítmico para toda temperatura, entre 290 K y 873 K. Si los especímenes eran deformados un 3% a 290 K, o 723 K, se producía una transición desde el decaimiento logarítmico al no-logarítmico a cada una de las temperaturas de ensayo (290 K, 573 K y 723 K). Si la deformación inicial se llevaba a cabo a 573 K, luego no podía detectarse apartamiento alguno del decaimiento logarítmico (hasta la amplitud máxima estudiada de 5×10^{-5})

Cuando los especímenes, originalmente deformados un 3% a 723 K, fueron recuperados a 873 K por 3 horas, la transición desde el decaimiento logarítmico, al no-logarítmico, era eliminada. No observaron diferencias sustanciales entre los especímenes con 1500 ppm de O y aquellos con 50 ppm, lo que sugería que aún a concentraciones tan bajas como 50 ppm las dislocaciones estaban saturadas. Estimaron en 30 ppm al valor crítico necesario para cambiar la situación. La subestructura desarrollada durante la deformación a 573 K, consistía en una subestructura de celdas bien definida, en la cual las paredes de celda estaban constituidas por complejas madejas de dislocaciones, en tanto que el interior de las celdas estaba comparativamente libre de dislocaciones. La subestructura desarrollada al deformar a 723 K, contenía un gran número de dislocaciones uniformemente distribuidas (si bien en algunas ocasiones se observaba una estructura de celdas mal definida). Con referencia a la variación del amortiguamiento logarítmico con la temperatura, para un material recocido, la F.I. comenzaba a crecer lentamente a temperaturas superiores a 573 K. En un material que había sido deformado a 573 K, para formar una subestructura de celdas bien definida, ese ascenso de la F.I. era abrupto. De acuerdo a los autores, estos cambios en la velocidad de crecimiento de la F.I. con la temperatura, no podían ser atribuidos a una relajación de B.deG. ya que el T.deG. era grande comparado con el diámetro del alambre. La causa posible de dichos cambios podía encontrarse en las dislocaciones de las paredes de las celdas. La microscopía electrónica mostró que a esas temperaturas, el tipo de sub-B.deG. que podía sufrir una relajación, estaba constituido por dislocaciones dispuestas en paredes de celda conformadas por madejas. Si esta subestructura se sometía a un proceso de recuperación, las dislocaciones pasaban a formar bordes totalmente poligonizados y la F.I. se reducía. El decrecimiento de la F.I., si el efecto era similar al de la relajación de B.deG., podía deberse a un incremento en el tamaño de los sub-granos, cosa que observaron en la estructura recuperada. Bedford et al. relacionaron además, los fenómenos de F.I. arriba mencionados, con posibles mecanismos de envejecimiento por deformación que ocurrirían arriba de 573 K. Los especímenes que no exhibían cambio en su amortiguamiento logarítmico (y con una subestructura de celdas bien definida), daban lugar a un punto de fluencia discontinuo en un test de tracción. Esto implicaría que las dislocaciones en tal subestructura estaban fuertemente ancladas. En cambio los especímenes que exhibían cambio en su amortiguamiento, de logarítmico a no-logarítmico (y con una subestructura consistente en un arreglo más uniforme de las dislocaciones), no daban lugar a una discontinuidad en la zona de fluencia. Esto implicaría que las dislocaciones, en tal subestructura, estaban débilmente ancladas y entonces las tensiones impuestas durante el ensayo de F.I. eran suficientemente altas como para que tuviera lugar el desanclaje.

Putnam et al. /10/, informaron sobre algunas mediciones hechas en la F.I. de A.T. en Zr y aleaciones Zr-Cu, Zr-Fe, Zr-Al y Zr-Y, con diferentes T.deG. y en frecuencias entre 1 Hz y 3 Hz. No fue detectado ningún pico bien defini

do debido a la relajación de B.deG., pero en cambio observaron algunos picos en el espectro de F.I. de las aleaciones, picos que atribuyeron a una interacción entre átomos intersticiales y átomos sustitucionales dispuestos de a pares.

Atrons /11-13/, realizó mediciones de F.I. versus deformación en Zr-O, entre 300 K y aproximadamente 700 K. Empleó el mismo péndulo de torsión de bajo fondo de F.I. y baja frecuencia, utilizado por Bedford et al. /9/, con amplitudes de hasta $2,0 \times 10^{-4}$, y un péndulo de torsión que permitía alcanzar amplitudes de deformación cercanas a la deformación de fluencia. En ambos casos la frecuencia de operación fue de alrededor de 1 Hz. Atrons observó que el amortiguamiento era críticamente dependiente de la deformación previa, cuando midió F.I. versus ϵ a temperatura ambiente. Para un espécimen deformado un 2% en torsión a 573 K y envejecido una hora a 573 K, encontró que si la deformación previa al ensayo de F.I. era de 1×10^{-4} , el amortiguamiento resultaba independiente de la amplitud hasta $\epsilon = 6 \times 10^{-5}$, en concordancia con lo observado por Bedford et al. /9/ para el mismo tipo de espécimen. En cambio, si la pre-deformación era de $2,5 \times 10^{-4}$, se modificaba la curva F.I. versus ϵ , pues la F.I. se tornaba dependiente con la amplitud (aumentaba hasta un máximo y luego decrecía, cuando ϵ crecía). Este comportamiento se explicaría, según Atrons, haciendo uso del modelo de Granato-Lucke /14/, en términos de una interacción dislocación-anclante, suponiendo que en el caso de la pre-deformación de $2,5 \times 10^{-4}$ las dislocaciones se desprenderían completamente de sus anclantes débiles.

Según el modelo de Granato-Lucke, las dislocaciones están inicialmente ancladas con anclajes débiles y fuertes, a lo largo de su línea de dislocación. A medida que σ crece, la dislocación forma arcos cuyos extremos tratan de desprenderse de los anclantes. Mientras no se produzca desanclaje, el modelo resulta del tipo anelástico. La dislocación se asocia a una cuerda vibrante moviéndose en un medio viscoso. En el rango de comportamiento lineal, la F.I. viene dada por:

$$Q^{-1} \cong \frac{\Lambda L_c^2 b^2}{12 T' J_u} \cdot \frac{\omega \tau}{[1 - (\frac{\omega}{\omega_0})^2]^2 + (\omega \tau)^2} \quad (3.1)$$

donde: b es el vector de Burgers de la dislocación

T' es la tensión de línea de la dislocación

L_c es la longitud promedio de los arcos de dislocación (entre anclantes débiles)

J_u es el coeficiente elástico del cristal perfecto

$\Lambda = n L_c$ (n es el número de arcos móviles por unidad de volumen)

$$\omega_0^2 = 12 T' / m_\ell L_c^2 \quad ; \quad m_\ell \cong \rho b^2$$

donde: m_ℓ es la masa efectiva por unidad de longitud de la dislocación

ρ es la densidad del material

$$\tau = B L_c^2 / 12 T'$$

donde: B es la constante de proporcionalidad en el término dependiente de la velocidad que rige el movimiento de la cuerda

Así, el amortiguamiento debido a dislocaciones, en la región lineal, es una función de la frecuencia similar a la función observada en fenómenos anelásticos (ver ec. (1.22)). A bajas frecuencias del dispositivo oscilante, la velocidad de la dislocación es baja, de forma tal que el término que da la fuerza viscosa y el amortiguamiento también son bajos. En este caso el desplazamiento de la dislocación está limitado por la tensión de línea por lo que a bajas frecuencias el arco es parabólico. Cuando la frecuencia aumenta, las fuerzas viscosas se hacen dominantes y el desplazamiento no puede describir una parábola perfecta. Antes bien, el segmento de dislocación, se comporta como una barra rígida excepto en los extremos. A muy altas frecuencias las fuerzas de arrastre pueden ser grandes y sin embargo, como el desplazamiento es muy pequeño, y como la deformación anelástica desfasada con la tensión es proporcional a este desplazamiento, resulta un amortiguamiento nuevamente bajo. A cierta frecuencia intermedia u óptima, la integral del producto entre las fuerzas de arrastre y el desplazamiento se hace máxima, o sea se hace máxima la energía disipada y por tanto la F.I. Como τ depende de B, si éste a su vez depende de la temperatura, se presentarían los tres casos anteriores variando T. El primer caso, de ω baja, es equivalente al de τ bajo y ω fija, lo que se obtiene para temperaturas comparativamente altas. El caso opuesto corresponde a τ alto y ω fija, lo que se obtiene con temperaturas comparativamente bajas. Este modelo en el que la F.I. no depende de σ , es válido hasta que se produce el desanclaje. A partir de aquí el fenómeno debe clasificarse como no-lineal. A una cierta amplitud de deformación crítica ϵ_c (que se logra con cierta tensión crítica), los arcos se desanclan repentinamente de los anclajes débiles, y cierta deformación adicional se observa, sin necesidad de incrementar la tensión como antes. A continuación puede producirse otro tramo donde ϵ es proporcional a σ . Cuando la tensión decrece (a partir del primer cuarto de período) las dislocaciones se retraen elásticamente y son nuevamente ancladas. Surge entonces una pérdida de energía por ciclo, debido a que el camino (σ , ϵ) es diferente al aumentar σ en el primer cuarto de período, con respecto al camino seguido al decrecer σ en el segundo cuarto de período (en realidad, debido a la inversión en el signo de σ , esto se repite dos veces por ciclo). Dado que existe una distribución en las características de las dislocaciones, no todas se desanclan para la misma deformación. Así, al aumentar σ , un mayor número de dislocaciones se desprenden de sus anclantes y el amortiguamiento aumenta. En estas condiciones el amortiguamiento seguiría aproximadamente esta ecuación:

$$Q_{DA}^{-1} = \left(\frac{A_1 \sqrt{L_N^3}}{L_c^2} \right) \left(\frac{A_2}{L_c \epsilon_0} \right) \exp(-A_2 / L_c \epsilon_0) \quad (3.2)$$

donde : Q_{DA}^{-1} es el amortiguamiento dependiente de la amplitud
 L_N es la distancia entre anclantes fuertes
 L_C es la distancia entre anclantes débiles
 ξ_0 es la amplitud de deformación
 Λ es la densidad de dislocaciones
 Λ_1 y Λ_2 son constantes relacionadas con la estructura de dislocaciones

Este modelo no lineal, predice entonces, la aparición de una recta en un gráfico semi-logarítmico:

$$\ln (Q_{DA}^{-1} \xi_0) \quad \text{versus} \quad \xi_0^{-1} \quad (3.3)$$

El modelo también predice la aparición de un máximo en la curva Q_{DA}^{-1} versus ξ . Ya se mencionó, que al aumentar σ , aumenta el número de dislocaciones participantes. No obstante, este número se satura. Por consiguiente se satura la energía perdida. La energía total del ciclo, en cambio, si se sigue aumentando σ , aumenta de acuerdo a la ec.(1.31), por lo que la F.I. disminuirá de acuerdo a la ec.(1.34). La ec.(3.2) de Granato-Lucke, provee además diferentes maneras de medir indirectamente la energía U_B de ligadura entre dislocación y anclante. Por ejemplo, si se acepta que la dependencia de L_C con la temperatura sigue una relación de Arrhenius:

$$L_C = A e^{-\frac{U_B}{kT}} \quad (3.4a)$$

donde A es una constante (característica de cada átomo solvente, si los anclantes son átomos), entonces, llamando S_g a la pendiente en la ec.(3.3):

$$S_g = \frac{A_2}{A} e^{\frac{U_B}{kT}} \quad (3.4b)$$

se obtendrá una relación lineal en un gráfico semi-logarítmico:

$$\ln (S_g) \quad \text{vs} \quad T^{-1} \quad (3.4c)$$

cuya pendiente permitirá evaluar U_B .

Las curvas en Zr-O, de F.I. versus ξ , a varias temperaturas, fueron interpretadas por Atrons en /11-13/ utilizando diferentes gráficos lineales que involucraran a U_B , como por ejemplo el dado por la ec.(3.4c). Obtuvo una gran diferencia en la energía de ligadura para el caso de las aleaciones de Zr ligeramente deformado (0,2% en tracción) respecto a aquellas deformadas 2% en torsión, envejecidas y pre-deformadas, ya citadas. U_B valdría $(2,2 \pm 0,5) \times 10^{-20}$ J en el primer caso (donde las dislocaciones estarían más uniformemente distribuidas), y $(8,5 \pm 2,2) \times 10^{-20}$ J en el segundo (donde habría estructura de celdas). Esos valores diferentes de U_B , según Atrons, confirmarían el trabajo de

Bedford et al. /9/, quienes habían supuesto un anclaje fuerte para las aleaciones con subestructura de celdas. En el primer caso, Atrons propuso, en forma implícita, que los anclantes débiles debían ser átomos de O, si se tenía en cuenta que un cálculo teórico de U_B , para ese tipo de átomos, arrojaba $1,6 \times 10^{-20} \text{ J}$. Finalmente, el amortiguamiento a altas amplitudes (hasta 1×10^{-3}) en aleaciones Zr-O, deformadas y envejecidas, resultó dependiente de la amplitud.

Povolo /15,16/ ha discutido la validez de los valores de U_B de ligadura calculados por Atrons. Esto se debe a que la expresión de partida, similar a la dada en la ec.(3.3), utilizada por ese autor, no contemplaba la variación que debe sufrir Q^{-1} medido de acuerdo a la inhomogeneidad de deformaciones, propia de cada modo de deformación y geometría de probeta. De acuerdo a Povolo, la ecuación:

$$Q_{DA}^{-1} = C_1 (C_2 / \epsilon_0) F[(C_2 / \epsilon_0)] \exp(-C_2 / \epsilon_0) \quad (3.5)$$

donde C_1 y C_2 son constantes relacionadas con la estructura de dislocaciones, debería reemplazar a la ec.(3.3). $F[(C_2 / \epsilon_0)]$ es una función que adopta diferentes expresiones según el modo de deformación y el espécimen. Debido a que F varía suavemente con C_2 / ϵ_0 , la pendiente C_2 obtenida en un gráfico $\ln(Q_{DA}^{-1} \epsilon_0)$ versus ϵ_0^{-1} , coincidente con la pendiente S_g dada por la ec.(3.4b), no difiere mayormente de la pendiente de otro gráfico usualmente empleado: $\ln(Q_{DA}^{-1} \epsilon_0^{1/2})$ versus ϵ_0^{-1} , utilizado en /11/. Povolo reanalizó los datos experimentales de Atrons, encontrando que los mismos no respondían a la expresión modificada de Granato-Lucke (3.5). Al no ser descriptos por este modelo, los valores de U_B determinados, pueden carecer de significado.

Gacougnolle et al. /17/, realizaron mediciones de la F.I. de A.T. en aleaciones Zr-O refinadas por el método zonal. Encontraron que el espectro se podía descomponer en tres fenómenos superpuestos:

- un fondo de F.I. de A.T. que era ajustado por la ec.(2.3):

$$Q_F^{-1} = \frac{A_1}{T} e^{-\frac{\Delta H_F}{kT}}$$

con $\Delta H_F = 92 \text{ kJ/mol}$, y A_1 , constante dependiente del espécimen. Hallaron que ΔH_F era independiente o poco sensible a la concentración de O.

- un pico de B.deG. a unos 973 K (a una f de 1 Hz).
- un pico a unos 673 K ($f = 1 \text{ Hz}$), atribuido a un mecanismo que involucraba "clusters" de alto orden de O (constituídos predominantemente por 3 y 4 átomos de O). La entalpía de activación que midieron para este pico fue de $(209 \pm 8) \text{ kJ/mol}$, variando la frecuencia en un factor 18 (de 0,28 Hz a 5 Hz). Este pico resultaba más ancho que un pico de Debye. Las mediciones fueron realizadas en un péndulo de torsión invertido, en vacío de 10^{-5} torr . Las probetas poseían forma de chapa de sección rectangular.

Ritchie et al. /18/, estudiaron la F.I. en monocristales paralelepípedicos de Zr, desde temperatura ambiente hasta 973 K, en un péndulo de flexión (a una f de unos 5 Hz) y con una amplitud de deformación menor que 1×10^{-5} . Observaron F.I. dependiente con la amplitud y con el tiempo, entre temperatura ambiente y 623 K, en monocristales con bajo contenido de O (120 ppm). Arriba de esa temperatura observaron un fondo creciente con la temperatura, sin que se resolviera ningún pico entre 623 K y 973 K. Un pico pequeño, pero bien definido y reproducible, fue encontrado en los monocristales con contenido alto de O (5000 ppm). Este pico fue atribuido a la reorientación de pares sustitucional-intersticial de O, con $\Delta H = (192 \pm 8)$ kJ/mol. ΔH se obtuvo variando la frecuencia en un factor menor de dos (de 2,4 Hz a 4,5 Hz). El factor pre-exponencial de la relación de Arrhenius resultó ser $1,1 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$. El pico era ligeramente más ancho que un pico de Debye. La energía de activación citada coincidía, según los autores, muy bien con la de difusión de O en Zr- alfa en el rango 923 K a 1123 K. El factor pre-exponencial daba un valor asociable a un pico de Zener antes que a uno de Snoek. La altura del pico crecía con la frecuencia, en acuerdo a lo observado en /5/ y /17/, cuando para un pico de Snoek, la dependencia de ΔJ con la temperatura, conduce a un ligero decrecimiento cuando se incrementa la frecuencia. El valor de ΔH , de 192 kJ/mol, según Ritchie et al./18/, estaría comprendido dentro de la dispersión de valores para la difusión de O en Zr alfa existentes en la literatura, obteniendo una ecuación de difusión en el plano basal:

$$D_{\text{basal}} = 5,8 \times 10^{-5} \exp \left[-192(\text{kJ/mol}) / k T \right] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Fuller y Miller /19/, estudiaron la F.I. de A.T. en Zr refinado con diferentes contenidos de O. Utilizaron un péndulo invertido, de torsión, de muy bajo fondo de F.I. (1×10^{-5}) y bajas frecuencias (0,44 Hz a 1,69 Hz). Los especímenes, en forma de alambre, poseían estructura "bambú". Observaron un pico a 683 K ($f = 0,44$ Hz), que aumentaba en altura con el incremento de O y que daba lugar a una entalpía $\Delta H = (200 \pm 10)$ kJ/mol. El pico fue atribuido a un mecanismo de difusión de átomos de oxígeno, inducido por tensión, en el plano basal. La altura del pico, una vez restado el fondo, resultaba proporcional al cuadrado de la concentración de O. Como a su vez el número de pares O - O en la red, es proporcional a la misma cantidad, los datos experimentales hacían suponer que el mecanismo de difusión mencionado incluía la reorientación de pares. Los distintos picos obtenidos, normalizados (o sea, graficando $Q^{-1}/Q_{\text{MAX}}^{-1}$ versus $1/T$), coincidían con el pico ideal de Debye, lo que a su vez mostraba que el proceso anelástico era causado por saltos atómicos. Utilizando datos de este proceso anelástico (la frecuencia de pico) obtuvieron de modo similar a Browne /6/ y Ritchie et al./18/, una ecuación para la difusión:

$$D = 1,5 \times 10^{-4} \exp \left[-200(\text{kJ/mol}) / k T \right] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Un análisis de los sitios que podía ocupar el oxígeno para constituir pares, y de los saltos posibles que podía realizar uno de los O para reorientar el par, mostraba que no todos los caminos o saltos eran equiprobables, por lo que D arriba expresado describía sólo la difusión en el camino más probable. Tal difusión era la que correspondía a saltos paralelos al plano basal. Por lo que se ha apuntado se tornaba difícil la comparación con D calculado por técnicas de difusión en volumen, donde la difusión se lleva a cabo a lo largo de diferentes caminos. Esta observación de Fuller y Miller resulta interesante por cuanto la dificultad de la comparación, antes bien que señalar una limitación de la técnica de F.I., indica su importante selectividad.

Fernández y Povolo /20/ reportaron datos del defecto en módulo y de la F.I. dependiente con la amplitud, en Zr policristalino de alta pureza y en la aleación Zry-4. Los especímenes poseían forma de barra cilíndrica y fueron ensayados en vibraciones longitudinales, en el rango de frecuencias de los kilociclos (alrededor de 50 KHz), en un oscilador de Marx de tres componentes, a amplitud máxima de deformación constante. Las mediciones se realizaron entre temperatura ambiente y aproximadamente 800 K. Observaron que los resultados en el metal puro y en la aleación no diferían sustancialmente, lo que indicaba que en ambos casos los responsables de los efectos detectados eran similares. Las curvas de F.I. versus amplitud de deformación, podían ser descritas mediante la superposición de tres mecanismos, operando a niveles bajos, intermedios y altos de deformación, respectivamente. A bajas deformaciones (10^{-8} a 10^{-6}), la F.I. decrecía al aumentar la deformación y el defecto en módulo era prácticamente nulo. Este amortiguamiento fue interpretado como debido a la superación de obstáculos débiles por parte de dislocaciones deslizantes, acoplado con la deformación inducida por tensiones térmicas dentro del espécimen de acuerdo con el modelo de Kaiser. Según este modelo, Q^{-1} resulta inversamente proporcional a la tensión aplicada. A deformaciones intermedias (10^{-6} a 5×10^{-5}), se observaba un máximo de F.I. versus amplitud de deformación, y el defecto en módulo decrecía con la amplitud de la deformación. Esta F.I. fue interpretada como debida a una interacción entre dislocaciones extendidas y átomos de O, de acuerdo al modelo de Blair, Hutchinson y Rogers. Obtuvieron una energía de ligadura, entre átomos de O y dislocaciones, de $2,1 \times 10^{-19}$ J, a partir de los datos experimentales. A altas deformaciones (arriba de 1×10^{-5}), el amortiguamiento observado era prácticamente independiente de la amplitud, hasta aproximadamente 600 K. Arriba de esta temperatura, las curvas F.I. versus amplitud de deformación, y las curvas de defecto en módulo versus amplitud de deformación, crecían casi exponencialmente con dicha amplitud, comenzando a resultar activadas térmicamente. No dieron un modelo específico para este último comportamiento de la F.I., que es del tipo del amortiguamiento plástico, pero descartaron a la interacción entre dislocaciones e impurezas, dado que el efecto no dependía fuertemente de la pureza del espécimen.

Ritchie y Sprungmann /21/, han medido recientemente el espectro de F.I. de

A.T. en monocristales de Zr alfa y en policristales en forma de chapa. Utilizaron un péndulo de flexión de baja frecuencia (inferior a 10 Hz) en decaimiento libre y a amplitud máxima constante. En los decaimientos la amplitud típica de deformación fue 10^{-5} a 10^{-6} . El espectro F.I. versus temperatura (en el cual aparecen típicamente no más de dos máximos), pudo ser resuelto según los autores en cinco picos, P_0 a P_4 , montados sobre un fondo cuya F.I. crecía exponencialmente con la temperatura. La justificación de la existencia de tales picos, la encontraron a partir de que la derivada con respecto a la temperatura, de la curva f^2 versus T , presentaba varios máximos. Es conocido el hecho de que tal función derivada, es más sensible que la función f^2 versus T , porque en aquella aparece un pico donde en ésta aparece un escalón. A su vez, cada escalón, se acepta generalmente (ver CAP I) que corresponde a un proceso de relajamiento independiente, asociado a un pico en Q^{-1} . Ritchie y Sprungmann dedujeron que la función $d(f^2)/dT$ versus T , sería más sensible aún que Q^{-1} versus T , por ser proporcional a $(Q^{-1})^2$ y por tanto más aguda en cada pico. Lo que no parece razonable es que esa derivada pueda hacerse con una mínima precisión a partir de datos obtenidos por decaimiento libre, que presentan habitualmente una cierta dispersión, como se ha hecho en /21/. Pensamos que eventualmente pudieran obtenerse resultados confiables si se trabajara con un péndulo automático y un derivador electrónico digital vinculado a una rampa muy lineal de ascenso de temperatura. En la práctica, para obtener cuatro de los cinco picos mencionados utilizaron los espectros de tres probetas tratadas en forma diferente. Realizaron sucesivas sustracciones para obtener P_2 , P_3 y P_4 , y finalmente, imponiendo simetría a P_3 , obtuvieron P_1 a partir de su ladera de baja temperatura. P_0 lo obtuvieron construyendo curvas Q^{-1} versus T a partir de curvas Q^{-1} versus ϵ parametrizadas en T . Este procedimiento, debe observarse, siempre da lugar a curvas $Q^{-1}(T)$ distorsionadas. P_0 fue interpretado como debido a un desanclaje de dislocaciones, térmicamente activado, desde átomos de O intersticiales, de acuerdo al modelo de Blair, Hutchinson y Rogers, como ya fuera hecho por Fernández y Povoló/20/. Encontraron una energía de ligadura de $2,3 \times 10^{-19}$ J, valor muy similar al publicado en /20/. El pico P_1 fue atribuido a movimiento de dislocaciones controlado por una redistribución de los mismos defectos (O intersticial), a través del núcleo de la dislocación y en forma longitudinal, descrita por el modelo de Winkler-Gniewek. Obtuvieron el siguiente coeficiente de difusión para esa redistribución longitudinal de O:

$$D_L = 1,57 \times 10^{-5} \exp \left[-180 (\text{kJ/mol}) / k T \right] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

El pico P_2 fue atribuido a movimiento de dislocaciones controlado por una redistribución, también de intersticiales de O, a través del núcleo de la dislocación y en forma transversal, descrita también por el modelo de Winkler-Gniewek. En este caso el coeficiente de difusión para esa redistribución transversal de O resultó:

$$D_T = 2,10 \times 10^{-6} \exp \left[-240 (\text{kJ/mol}) / k T \right] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

A partir de un corrimiento en frecuencia en un factor 1,8, obtuvieron para la entalpía de activación del fenómeno que daba lugar a P_2 , un valor de (216 ± 40) kJ/mol y un factor pre-exponencial de 3×10^{-15} s. En el CAP IV se concluye que tan bajos corrimientos de frecuencia conducen necesariamente a muy elevados errores en ΔH , por lo que el error $\Delta(\Delta H)$ arriba citado debe estar subvalorado. Con los datos de las referencias /3/ y /5/, y los propios, trazaron un gráfico de Arrhenius, señalando que el mismo cubría sólo un muy pequeño rango de frecuencias (0,3 Hz a 4 Hz), y obtuvieron una entalpía $\Delta H = 242$ kJ/mol y un factor pre-exponencial de 10^{-16} s. Debe señalarse que Ritchie y Sprungmann comparan el pico, atribuido en /3/ y /5/ a B.deG., con su pico P_2 que ubican como un caso límite de pico de Snoek-Koster. Para este tipo de relajación, la entalpía ΔH_{SK} es la suma de ΔH_T (entalpía para la difusión transversal) y de $2\Delta H_K$ (entalpía para la formación de un doble kink). En un caso extremo, $2\Delta H_K \gg \Delta H_T$, cuando no hay impurezas presentes y se tiene una relajación tipo Bordoni. En el otro extremo, $\Delta H_T \gg 2\Delta H_K$, cuando la relajación es causada por la difusión transversal de impurezas en el núcleo de las dislocaciones. La comparación hecha en /21/ no parece razonable por cuanto en /3/ y en /5/ se toma en consideración el pico principal y típico del Zr (ubicado en unos 820 K a 0,7 Hz) y en cambio P_2 es obtenido a partir de una descomposición gráfica de aquel, donde se obtienen otros picos adicionales. El valor $\Delta H = 216$ kJ/mol que obtuvieron, resulta así, el más bajo de la literatura asignado a ese pico en Zr, comparado con el mencionado en /1/, /3/, /5/, /7/, y en el presente trabajo, donde ΔH vale 243, 218, 289 (y 322), 250 y 285 kJ/mol, respectivamente. En el CAP V se ve cómo el estrecho rango de frecuencias cubierto, es notablemente aumentado con los datos del presente trabajo. Para el pico P_3 supusieron la necesidad de la existencia de estructuras especiales de dislocaciones generadas durante maclado o durante la precipitación de hidruros. P_4 fue atribuido al trepado de dislocaciones en los B.deG. El fondo de F.I. fue atribuido al trepado de dislocaciones dentro de mallas de dislocaciones. En el caso de policristales, según los autores, era probable que también contribuyeran a ese fondo las dislocaciones de los B.deG.. Para el pico P_4 y el fondo (en este último caso utilizando la ecuación de Schoeck et al./22/ mencionada en CAP II - 4.), obtuvieron una entalpía de activación de (309 ± 40) kJ/mol y (290 ± 40) kJ/mol respectivamente, la que adjudicaron a la autodifusión de Zr en fase alfa. Debe señalarse que las entalpías de activación para autodifusión en Zr, medidas por técnicas convencionales de difusión, se ubican entre 97 y 193 kJ/mol, preferentemente en cerca-

nías del primer valor, que corresponde a 1 e.v. Dymet y Libanati /23/, por ejemplo, dan un entorno para dicha entalpía de autodifusión entre 93 y 113 kJ/mol.

Ritchie y Sprungmann /21,24/ presentaron algunos gráficos δ versus ξ , y $\Delta M/M$ versus ξ , para las temperaturas de ocurrencia de los picos P_1 y P_2 . En los mismos mostraron un aceptable ajuste de las curvas teóricas y los datos experimentales. Las curvas teóricas las obtuvieron modificando el modelo de Winkler-Gniewek, que supone deformación homogénea, para adaptarlo a la distribución de deformaciones que aparece en la probeta de chapa en el péndulo de reed. Povolo /25/ ha señalado que esa comparación no es válida, por cuanto la adaptación hecha en teoría sólo contempla la inhomogeneidad espacial de las tensiones, en tanto que el δ medido se ve afectado por inhomogeneidad espacial y temporal (ver el tratamiento general de este tipo de problemas en CAP I -sección 5.). Povolo obtuvo, suponiendo una relación de decaimiento $c = 2$, una curva $\delta(\xi)$ teórica, adaptada a ambas inhomogeneidades, que ahora no se ajustaba a los datos experimentales. En el mismo trabajo /21/, Ritchie y Sprungmann observaron la aparición de un ciclo de histéresis en la curva Q^{-1} versus T , para especímenes especialmente tratados (consistentes en probetas de Zr que se mantuvieron durante horas a la temperatura de la transformación alfa - beta, mientras se las vibraba a una amplitud de deformación baja y constante). En la corrida de temperaturas creciente, observaron un fondo y P_4 . En el descenso de temperaturas, midieron en cambio un espectro parecido al del típico pico de Zr, atribuido a B.deG. por otros autores. En especímenes con un recocido normal (unas horas a 1023 K) no observaron histéresis y sólo aparecía el típico pico citado. Las probetas que daban lugar a la histéresis, denominadas "super recocidas", presentaban un T.deG. grande (de unos 250 μm de acuerdo a las metalografías presentadas en /21/), y debían poseer según los autores muy baja densidad de dislocaciones en los granos y en los B.deG. Lo opuesto ocurriría en las probetas deformadas y sólo parcialmente recuperadas. Estas presentaban grano fino (de unos 10 μm de acuerdo a las metalografías presentadas en /21/). Como el Zr era de alta pureza (poseía unos 20 ppm de O al ser recepcionado), en las probetas recocidas normalmente, debía haber sólo unos pocos puntos de anclaje por unidad de longitud de malla. Por el contrario, en las probetas "super recocidas", al reducirse la densidad de dislocaciones y mantenerse constante el porcentaje de impurezas (o eventualmente aumentar por un efecto de "getter" a alta temperatura), tales dislocaciones debían estar fuertemente ancladas por nubes de impurezas. A temperaturas inferiores a una cierta "temperatura crítica", T_c , que evaluaron en 723 K, cada segmento estaría anclado

por una atmósfera extendida de O intersticial. Como la amplitud de deformación crítica para el desanclaje (fenómeno asociado a P_0), y la amplitud de deformación crítica para la redistribución longitudinal de impurezas en el núcleo de las dislocaciones (fenómeno asociado a P_1), se incrementan significativamente cuando aumenta el número de anclantes, era probable, según los autores, que ninguno de esos valores cayera dentro del rango experimental de deformaciones utilizado, por lo que P_0 y P_1 estaban ausentes durante la rama de ascenso de T del ciclo. A temperaturas cercanas a 873 K, suponían que las dislocaciones podían comenzar a arrastrar las atmósferas de impurezas, y por lo tanto desparramarlas en un área mucho mayor, dentro del plano de deslizamiento. En tal caso podían empezar a manifestarse los dos fenómenos arriba citados, que estaban bloqueados. A partir de esta temperatura y en la rama de descenso, podían estar presentes todos los mecanismos que involucraran segmentos de dislocación relativamente largos, o sea relativamente libres de anclantes, por lo que reaparecerían P_2 , P_1 y P_0 . Si no se descendía de T_c , se mantenía el espectro de descenso, en tanto que si se descendía de dicha temperatura, se recuperaba el de fondo de baja F.I. y P_4 . El porcentaje de oxígeno reducía el área del ciclo de histéresis, lo que sumado al valor de 723 K, hallado para T_c , les hacía suponer que las impurezas participantes en los fenómenos de interacción, impureza-dislocación, supuestos como responsables de esa parte del espectro, eran átomos de O. Según los autores, a esa temperatura, los átomos de oxígeno se tornan apreciablemente móviles en la red de Zr.

De la comparación de los diferentes trabajos previos expuestos en esta revisión, surge que quedan numerosos puntos que aclarar. No existe un estudio sistemático y detallado sobre el fondo de F.I. de A.T. en Zr. No existe tampoco una expresión teórica de Q_F^{-1} que dé cuenta de la información experimental existente. A clarificar este tema apunta el estudio sobre Q_F^{-1} de metales en general que se presenta en el CAP V y las mediciones hechas en el fondo de F.I. de Zry-4 que aparecen en el mismo capítulo. A la luz de los últimos trabajos /21,24/, se ha creado una fuerte controversia acerca del origen del pico principal del espectro de A.T. del Zr(P_2 en /21/, ya que como se detalló antes, esos autores sustraen el fenómeno de los B.deG., para explicarlo en base a modelos que utilizan dislocaciones ubicadas en los granos. Nuestro trabajo en Zry-4, que sirve de referencia para discutir lo que observamos en Zr, y el estudio detallado del fenómeno de histéresis arriba mencionado, pero con la introducción del parámetro T.deG., reubicaría el problema dentro de la relajación de bordes de grano. Exceptuando el trabajo de Fernández y Povoló /20/, realizado entre temperatura ambiente y

cierto tramo inicial del rango de A.T. (hasta 800 K), en alta frecuencia, no existe información en la literatura sobre el espectro de amortiguamiento del zircaloy - 4, aún cuando el mismo ha sido y viene siendo estudiado por numerosos investigadores de nuestro país, con una gran variedad de técnicas diferentes de la F.I. Nuestro trabajo sobre la F.I. de A.T. del Zry-4 apunta a llenar ese vacío.

Excepto el trabajo /20/ y parte del trabajo /21/ todas las mediciones fueron realizadas en decaimiento libre, por lo que la F.I. intrínseca no puede obtenerse a partir de esos datos. En este trabajo, mediante un método original de medición (descrito en CAP IV -1.7), se obtuvo, operando a amplitud máxima constante, F.I. intrínseca, susceptible de ser comparada directamente con los valores teóricos.

Referencias - CAP III

- /1/ W.BRATINA and W.WINEGARD, Trans. AIME, 206 (1956) 186.
- /2/ A.NOWICK and B. BERRY, "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids", Academic Press, N. York , 1972.
- /3/ K.BUNGARDT and H.PREISENDANZ, Z.Metallkde, 51 (1960) 280.
- /4/ K.BUNGARDT, H.PREISENDANZ and E.HORN, Z.Metallkde, 53 (1962) 495.
- /5/ J.GACOUGNOLLE, S.SARRAZIN et J.DE FOUQUET, J. Phys. 32 (1971) C2-21.
- /6/ K.BROWNE, Scripta Met. 5 (1971) 519.
- /7/ S.MISHRA and M.ASUNDI, Trans Indian Inst Met (1970) 73.
- /8/ S.MISHRA and M.ASUNDI, Canad. Metall. Quart 11 (1972) 69.
- /9/ A.BEDFORD, P.FULLER and D.MILLER, J.Nucl. Mater. 43 (1972) 164.
- /10/ J.PUTNAM, I.RITCHIE and F.HUGES, Atomic Energy of Canada Ltd Report, AECL - 3953 (1972).
- /11/ A.ATRENS, Scripta Met. 8 (1974) 401.
- /12/ A.ATRENS, J.Aust.Inst.Met. 20 (1975) 51.
- /13/ A.ATRENS, J. Nucl. Mater. 55 (1975) 267.
- /14/ A.GRANATO and K.LUCKE, J. Appl. Phys. 27 (1956) 583.
- /15/ F.POVOLO, Scripta Met. 10 (1976) 45.
- /16/ F.POVOLO, J.Mater. Sci. 12 (1977) 904.
- /17/ J.GACOUGNOLLE, S.SARRAZIN et J.DE FOUQUET, Proc ICIFUAS 5, Ed D.Lenz and K.Lucke, Springer Verlag, Berlin, Vol 1, 1975.
- /18/ I.RITCHIE, H.ROSINGER and A.ATRENS, J.Nucl. Mater. 62 (1976) 1.
- /19/ P.FULLER and D.MILLER, Met Sci. 11 (1977) 16.
- /20/ L.FERNANDEZ y F.POVOLO, J.Nucl.Mater. 66 (1977) 79.
- /21/ I.RITCHIE and K.SPRUNGSMANN, Atomic Energy of Canada Ltd Report, AECL - 6810 (1981).
- /22/ G.SCHOECK, E.BISOONI y J.SHYNE, Acta Met. 12 (1964) 1466.
- /23/ F.DYMET y C.LIBANATI, J. Mater. Sci. 3 (1968) 349.
- /24/ I.RITCHIE and K.SPRUNGSMANN, J. de Physique 42(1981) C5-427
- /25/ F.POVOLO, Scripta Met. 16 (1982) 885.

CAPITULO IV - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. Descripción de los equipos e instrumental utilizados y de las Técnicas de Medición.

1.1. Equipos e instrumental existentes.

1.1.1. Equipo de medición de F.I. a frecuencias bajas (0,3 Hz a 15 Hz).

Se trata de un péndulo de decaimiento libre desarrollado por Molinas / 1 /, de torsión, invertido, apto para medir a bajas (80K) y altas temperaturas, bajo vacío de bomba difusora. Originalmente empleaba un dispositivo electromagnético de excitación y captación de las oscilaciones, dado que las dimensiones y material de los especímenes (monocristalinos), situaban forzosamente la frecuencia natural en unos 14 Hz, muy por encima del límite admitido para una captación visual directa (inferior a los 2 Hz) . .

Posee un sistema de contrapeso a balanza (Fig. 4.1) que permite equilibrar el peso del péndulo (vástago, brazos de inercia y masas de inercia). Asimismo permite, al inicio de la experiencia, someter al espécimen a una tensión de tracción deseada, absorber dilataciones o contracciones del espécimen, y absorber diferencias de dilatación térmica entre el tubo-porta-mordaza inferior y el tubo-porta-mordaza superior.

Cuenta con un excelente sistema de amortiguación y filtro de las vibraciones externas (Fig. 4.2.a), del tipo de los utilizados en las mesadas para trabajos de holografía láser / 2 /. El péndulo está posado, mediante resina sintética esponjosa, sobre un chasis metálico. Este se halla anclado en una base de hormigón (1,20m x 1,20m x 0,25m) de aproximadamente 500 Kg. La base se asienta sobre una cámara de camión inflada, y ésta a su vez, sobre una plancha de madera aglomerada, separada del suelo por nueve tacos de corcho. Resulta así un sistema oscilante de baja frecuencia natural (gran masa y baja constante de restitución), que filtra vibraciones de otras frecuencias, introducidas por el movimiento de personas en el laboratorio o por las bombas mecánicas de vacío próximas. El aire en la cámara, y el corcho, amortiguan la amplitud de las vibraciones que subsisten al filtrado. Como desventajas, se citaban en Ref /1/, que el acceso al péndulo era incómodo y el montaje de accesorios, delicado, por el movimiento inevitable que se imprimía a la cámara durante esas operaciones. Estas dificultades se han solucionado totalmente en el presente trabajo (ver Cap. IV-1.2.1.).

1.1.2. Equipo de medición de F. I. a frecuencias medias (50 Hz a 150 Hz), automático.

Se trata de un péndulo de oscilación entretenida, desarrollado por Arnas /3/, de torsión, invertido, apto para medir a altas temperaturas, bajo vacío de bomba difusora. Este péndulo, como todo péndulo automático, hace uso de la expresión dada en Cap. I - 3.1.:

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta E}{E}$$

Con el fin de mantener constante la amplitud máxima de oscilación se suministra, mediante un sistema electrónico que incluye un lazo de realimentación, la energía ΔE que pierde el espécimen por ciclo. En este péndulo se utiliza un captor optoelectrónico. Este incluye una fuente de luz regulada, un sistema óptico para crear un frente de sombra y luz, un espejo solidario al eje de torsión del péndulo, una ventana (vidrio esmerilado) rectangular donde se posiciona la imagen del frente de sombra y luz, y un fotodiodo (F-D), que recibe luz de dicha ventana y permite traducir el desplazamiento sinusoidal del frente (proporcional al movimiento oscilatorio del péndulo), a una tensión sinusoidal.

Un sistema electrónico desarrollado por Olivero et al. /4/, procesa esta tensión hasta obtener en un desfasador una señal de comando sinusoidal con una frecuencia idéntica a la frecuencia mecánica natural de oscilación del péndulo, pero desfasada en 90° respecto de la misma. La señal de comando se entrega a un par de bobinas excitadoras (Ver Fig. 4.3), fijas en el espacio, cuyo campo magnético actúa sobre un imán permanente solidario al eje de torsión. Finalmente, un lazo de realimentación mantiene la amplitud de oscilación constante en un valor prefijado, lográndose así un régimen de oscilaciones entretenidas.

El sistema electrónico preveía la corrección del valor de Q^{-1} , ante variaciones de la frecuencia del péndulo por variación del módulo de la probeta, en forma aproximada, y en un rango que aceptaba hasta un 30% de variación del módulo. En el presente trabajo se construyó un corrector de amplio rango y bajo error que sustituyó el anterior (ver Cap. IV - 1.3.)

1.1.3. Equipo de recocido de probetas bajo vacío.

Consiste en un horno eléctrico tubular para temperaturas de hasta 1200 C y un tubo de cuarzo, para recocer en su interior las probetas, bajo vacío de bomba difusora o atmósfera inerte (argón) (ver Fig. 4.4).

1.1.4 Dispositivos para la confección y estudio de metalografías.

Se utilizaron los siguientes dispositivos:

- una pulidora mecánica rotativa (apta para trabajar con lijas al agua, paño de alúmina y paño con pasta de diamante; con ella se realizaron los pu

lidos mecánicos previos que requiere la confección de una metalografía).

- una cuba de pulido electroquímico y anodizado (posee una fuente de c.c. de salida ajustable según el metal a trabajar; con ella se realizó la etapa final de las metalografías, excepto aquellas donde se empleó simplemente un ataque químico).

- un microscopio óptico (para la observación y toma fotográfica de metalografías y medición de T. de G.)

1.1.5. Equipos utilizados en otros Centros de Investigación.

Aparte de los equipos arriba mencionados, pertenecientes al Grupo de Metalurgia Física (IFIR - CONICET - UNR), y de los desarrollados en el curso del presente trabajo (ver Cap. IV - 1.3) se tuvo acceso a:

- un laminador mecánico pesado.

- un equipo de difracción de rayos X para determinación de textura por la técnica de Schulz.

- un detector de pérdidas en sistemas de vacío por inyección de helio.

Estos tres equipos pertenecen a la Comisión Nacional de Energía Atómica (Centro Atómico Constituyentes y Sede Central).

1.2. Modificaciones y mejoras de los equipos e instrumental existentes.

1.2.1. Modificaciones y mejoras en el Equipo de medición de F.I. a frecuencias bajas:

- Construcción de una nueva base para el sistema de amortiguamiento y filtro de vibraciones externas. La misma (mencionada en 1.1.1), se construyó con hormigón armado, con dos reticulados de varillas hierro en su interior y tres ménsulas de hierro en U, número 8, donde se roscan tres tornillos calantes. De esta manera, la base (en la que está anclado el chasis metálico, soporte del péndulo), normalmente apoyada durante las mediciones sólo sobre la cámara de camión inflada, puede apoyarse en tres puntos del piso (mediante los tornillos calantes). Esto posibilita que el operador

ascienda a la base para la colocación de probetas u otras operaciones. El comportamiento, una vez eliminado el apoyo en los tornillos calantes, es totalmente satisfactorio, pues no se observa ruido de origen mecánico montado en la señal sinusoidal principal (al menos la relación señal-ruido es superior a 100) ante la producción, exprofeso, de fuentes de ruido en el ambiente.

- Mejora en el dispositivo mecánico oscilante.

Se intercaló en el eje de torsión un marco rectangular (Ver Fig. 4.1.) con la finalidad de permitir que una varilla de acero inoxidable de diámetro 0,8mm, alineada con dicho eje, rote en aceite de difusora (contenido en un vaso que está sostenido a su vez desde el chasis del péndulo). De tal manera, se logra un rápido amortiguamiento de movimientos laterales, inducidos durante la excitación (atribuibles a la dificultad en lograr una cupla excitadora pura), sin que se introduzca una fricción importante por rotación. Esto se verificó prácticamente, midiendo fondos de F.I. a temperatura ambiente (incluyendo el de la probeta) de $1 \text{ ó } 2 \times 10^{-4}$, valores éstos que son típicos en los péndulos de torsión.

- Mejora en el dispositivo de excitación.

Al utilizar un nuevo sistema de detección de las oscilaciones (que se describe en la sección 1.3.1.), se eliminó de los brazos de inercia los imanes permanentes, imprescindibles en el sistema de detección electromagnético. La excitación se hace ahora mediante bobinas opuestas (construïdas sobre tubos de "grilón" y posicionadas mediante soportes de chapa de cobre) que actúan sobre dos núcleos de "ferrites livianas", de las utilizadas en las bobinas de frecuencia intermedia en radioreceptores. Éstas, dada su muy baja magnetización remanente, una vez cortada la alimentación de las bobinas excitadoras, no provocan amortiguamiento alguno al oscilar sobre la platina del péndulo (construïda con acero 1010 y cromada; ver Fig 4.1.). En efecto, las ferrites livianas /5/, construïdas por Mn Zn o Ni Zn en lugar de Fe, poseen alta permeabilidad y al mismo tiempo un ciclo de histéresis muy cerrado.

- Mejora en el sistema de vacío.

Al optar por un sistema de captación optoelectrónico, debió construirse un nuevo cuerpo (que se confeccionó con latón y soldadura dura "de plata"; ver Fig. 4.1), soldado a la platina por su extremo superior, que cumpliera las siguientes funciones: poseer un ojo de buey con vidrio plano y "o" -ring con el fin de hacer

ingresar el haz de luz y permitir su posterior salida hacia el captor, posibilitar mediante un "quick-connector" acoplar rápidamente el tubo de cuarzo concéntrico con el espécimen y, finalmente, disponer de una toma de vacío del tipo "Leybold 32." A esta última, con un "bellow" metálico como intermediario, se acopló directamente la bomba difusora, con lo que se eliminaron mangueras entre el sistema y dicha bomba. Se logró armar entonces un sistema completo de vacío que requiere: unos 60 minutos de evacuación de bomba mecánica de paletas rotativas hasta alcanzar un vacío previo de 4 Pa, unos 20 minutos para que la bomba difusora de aceite entre en régimen, y unas dos horas para medir en un Penning, en la cabeza de la difusora, 0,8 a 0,4 m Pa (en la zona de la probeta cabe extrapolar un valor, un orden de magnitud mayor). Estos valores se consideran como aceptables para un sistema dinámico de alto vacío. Mejorarlos implicaría un costo alto y una tecnología (utilizar por ejemplo trampa fría con nitrógeno líquido, bomba iónica, gradientes metal-cuarzo, "o"-rings metálicos, etc.) que no se justifican en nuestras experiencias de larga duración horaria continuada (entre 10 y 32 horas) y debido a que el Zr es un muy buen "getter". Recién en vacíos de 10^{-10} torr ($1,33 \times 10^{-8}$ Pa), que tampoco se alcanzan con la tecnología citada, se considera nula la absorción de oxígeno por parte del Zr /6/.

También se incluyó como mejora del sistema de vacío la refrigeración forzada del "o"-ring del "quick-connector" para el tubo de cuarzo. Consistió en una camisa de cobre a la que se soldó, con soldadura blanda "de estaño", un serpiente de cobre, y por el que se hizo circular la misma agua de refrigeración de la difusora y de su baffle. Con este dispositivo, la temperatura del horno pudo llevarse hasta 1220 K, habida cuenta que interesa alcanzar en algunos experimentos la temperatura $T \propto 1/\beta$ de cambio de fase del Zr, o sea 1135 K.

1.2.2. Modificaciones y mejoras en el equipo de medición de F.I. a frecuencias medias.

- Mejoras en el dispositivo mecánico oscilante.

Se soldaron (con material de aporte inoxidable, en las zonas de A.T., y con estaño, en las zonas que trabajan prácticamente a temperatura ambiente) todas las uniones metálicas de la cruz del péndulo. Para ello fue menester reemplazar la pieza que sostiene al imán permanente y al espejo, anteriormente de aluminio, por una nueva, maquinada en latón. Estas soldaduras fueron realizadas por cuanto hasta este trabajo (en el transcurso del cual, en algunos experimentos se alcanzaron 1220K), había sido necesario operar el péndulo sólo hasta 900 K por lo que se admitían uniones en base a piezas clavadas entre sí, con pernos pasantes de fijación. Además se trató de evitar un comportamiento indeseable del péndulo, observado en trabajos anteriores, por el cual el experimento se veía muy perturbado ante la aparición de una modulación de la señal si-

nuosidad principal. Esta modulación podía responder a un acoplamiento entre la oscilación de torsión y la de flexión según se señala en /3/, a un problema de carácter electrónico creado en la etapa de realimentación o a una vibración espúrea generada en las uniones metálicas no soldadas. Las soldaduras apuntaban a eliminar esta tercera causa, y el problema de la modulación, luego de practicarlas, no se presentó en nuestros experimentos.

- Mejoras en el sistema de vacío.

Se eliminó una manguera de P.V.C. existente entre el sistema y la bomba difusora, acoplando ésta directamente a través de una manguera flexible metálica corta. Se eliminaron varios "o"-rings de neopreno en la zona de sujeción del alambre de acero de suspensión, mediante el uso de un tubo ciego de pirex. Se dispuso una manguera de P.V.C., de diámetro 32 mm, entre la bomba mecánica y la bomba difusora para reducir la impedancia del conducto. Con estas mejoras, el sistema completo de vacío pasó a tener un comportamiento similar al descrito en el caso del péndulo de F.I. a frecuencias bajas (Ver 1.2.1.).

También en este caso, la mejora del sistema de vacío incluyó la refrigeración forzada, en serie, de dos "o"-rings, para poder alcanzar temperaturas cercanas a 1220 K.

- Aislación térmica del captor optoelectrónico (F-D) y del preamplificador (P-A).

De acuerdo al error sistemático que introduce la temperatura del F-D y del P-A (o sea del medio ambiente que los rodea), sobre la señal final de interés ($Q - \frac{1}{C}$), que fuera detectado y evaluado según la descripción que se hace en la sección 1.4.1., se hizo necesario adoptar una de las siguientes medidas: (a) mantener el conjunto artificialmente, a una temperatura constante superior a la del ambiente, mediante una resistencia calefactora alimentada por un regulador proporcional,

(b) aislar térmicamente el conjunto.

Se adoptó este último recurso. Se dispusieron planchas de amianto y de telegopor para evitar que el aire, que asciende por convección desde el horno, caliente excesivamente la caja metálica donde se aloja el sistema óptico, el F-D y el P-A. Se dispuso, además, de un recipiente para refrigerar con agua y hielo las paredes y el techo (ambos metálicos) de dicha caja. Con este recurso se logró mantener la temperatura en el aire interior circundante en aproximadamente 293 K, para cualquier temperatura del horno y del ambiente.

1.2.3. Modificaciones y mejoras en el sistema de recocido.

Se rebobinó con Kanthal el horno eléctrico tubular horizontal que formaba parte del sistema de recocido citado en la sección 1.1.3. llevándolo a una potencia de 2 Kw. Se dispusieron tres segmentos de espiras, con espaciamiento diferente, con sus respectivas resistencias exteriores "chupadoras" variables, en paralelo. Imponiendo una temperatura típica para los recocidos de Zr y aleaciones de Zr, de 1023 K, se fueron variando esas resistencias chupadoras hasta obtener un gradiente de unos 0,25 K/cm en una longitud de 18 cm (ver Fig.4.4 y 4.5), que consideramos como muy aceptable para dichos tratamientos térmicos. La temperatura de recocido, utilizando un regulador proporcional a tiristores, se mantuvo dentro de una faja de 8 K de amplitud.

1.3. Equipos nuevos construidos en el marco del presente trabajo.

1.3.1. Sistema de captación y registro de las oscilaciones del péndulo de F.I. a frecuencias bajas.

Este péndulo opera por decaimiento libre de las oscilaciones, en cuyo caso Q^{-1} se obtiene de alguna de las 3 expresiones dadas en Cap. I - 3.2.1.

Dentro de la literatura dedicada al amortiguamiento en materiales, un número muy importante de experimentos de F.I. se ha realizado, y se realiza, mediante el decaimiento libre de las oscilaciones. Y dentro de esos experimentos, el grueso fue realizado mediante la observación visual de dichas oscilaciones. Como el límite superior de frecuencias posibles de ser observadas a ojo desnudo es de 2 Hz, todos esos trabajos utilizaron el típico péndulo de frecuencia natural, a temperatura ambiente, de aproximadamente 1 Hz. En todos esos casos se empleó un espejo solidario al eje de torsión (que es, a su vez, el modo de vibración al que más se ha acudido dentro de los usualmente empleados: torsión, vibraciones longitudinales, flexión, etc.), un haz de luz, una regla situada a cierta distancia para observar las amplitudes sucesivas, y un cronómetro.

Algunos experimentos, realizados en el marco del presente trabajo, con el péndulo de F.I. de frecuencias bajas, emplearon el método de detección visual (tal es el caso de los experimentos presentados en las Figs.5.1 y 5.28). No obstante, debido a todas las dificultades particulares que presenta la medición de F.I. de B. de G. y la F.I. de A.T., descritas en la sección 1.5., se construyó un sistema de captación y registro de las oscilaciones.

El sistema (ver Fig. 4.2.b, 4.6 , 4.7. y 4.8) cuenta con:

- una fuente de luz consistente en dos lámparas de proyector de 3 w cada

una, de filamento muy localizado, alimentadas por una fuente de tensión estabilizada.

- un sistema óptico (lente condensadora y objetivo compuesto, de 150 mm de distancia focal) para crear una sombra y un frente de luz con borde de bien definido sobre la ventana de un captor fotosensible.

- un espejo cóncavo plateado, solidario al eje de rotación del péndulo, sobre el que incide el haz de luz mencionado arriba y se refleja para formar una imagen nítida sobre una pantalla traslúcida.

- un captor optoelectrónico (fotodiodo F-D) ubicado a cierta distancia de la pantalla traslúcida y dentro de un tubo negro-mate.

- un recipiente refrigerador del F-D, con agua, para mantener su curva característica constante, curva de la cual depende la calibración que se describe en la sección 1.6.

- una caja de telgopor, pintada interiormente con pintura negro mate, que aísla térmicamente al fotodiodo de la corriente ascendente de aire caliente proveniente del horno eléctrico del péndulo. Además, evita reflejos indeseables en la pantalla traslúcida, permitiendo así que los experimentos se hagan utilizando luz artificial en el Laboratorio.

- un amplificador de la señal del F-D.

- una segunda etapa amplificadora (de ganancia variable) y filtro pasa-bajos activo de respuesta máximamente plana (de Butterworth) de frecuencia de corte seleccionable.

- un osciloscopio "Tektronix" 5103 N para almacenar la senoide amortiguada en pantalla, en particular en los experimentos de frecuencia mayor (8Hz).

- un registrador gráfico $x - t$, Hewlett-Packard 7004 B, para registro de experimentos de frecuencias bajas (hasta un valor máximo de 2 Hz, sobrepasado el cual se abandona la zona lineal del instrumento). Los experimentos en que se utilizó este registrador gráfico son más bondadosos (o en términos de teoría de errores, presentan menor dispersión) por cuanto la señal puede ser evaluada sin urgencia en cuanto a posición en temperatura y amplitud de los picos sucesivos, cosa que no sucede en el caso de utilizar el osciloscopio, donde la adquisición de cada punto (Q^{-1} , T) exige borrar la senoide correspondiente al punto anterior.

- un periodómetro digital "FCE e I" // para obtener la frecuencia f y f^2 que participan en el cálculo de Q^{-1} y del defecto en módulo respectivamente. El

mismo se utiliza cuando Q^{-1} no toma valores demasiado altos, es decir cuando se dispone de un número n alto de semiamplitudes a considerar.

La calidad de la imagen obtenida en pantalla del osciloscopio puede observarse en la Fig. 4.9, donde la mayor amplitud corresponde a una deformación ϵ_i de la probeta de $7,4 \times 10^{-6}$ y la menor a $\epsilon_f = 1,4 \times 10^{-6}$.

La calidad del registro gráfico puede observarse en la Fig. 4.10, donde la mayor amplitud corresponde a $\epsilon_i = 4 \times 10^{-5}$ y se ha medido un decaimiento $\epsilon_i/\epsilon_f = 1,5$, durante todo el experimento.

El filtrado de frecuencias altas (50 Hz de línea, o 100 Hz captados directamente por el propio fotodiodo de tubos fluorescentes del Laboratorio, etc.) es excelente. La bondad del filtrado de ruido de origen mecánico ya fue detallada en la sección 1.2.1. Finalmente subsiste un ruido originado en el bamboleo lateral del péndulo que se traduce en esfuerzos de flexión sobre el espécimen. El origen de ese bamboleo lateral debe buscarse en un imperfecto balanceo dinámico, por no lograrse una simetría axial total durante el montaje de la probeta y de las masas de inercia. Otra causa puede ser la aplicación de una cupla pura (que es lo que se desea), más una fuerza (indeseable), cuando se excita al péndulo antes de dejarlo en régimen de oscilaciones libres. Como se vio en la sección 1.2.1. se dispuso de una mejora para minimizar ese ruido. Este tipo de limitación es propia de los péndulos que operan en torsión. Es por ello que el límite inferior de la amplitud inicial de deformación, antes del decaimiento, sea en la mayoría de los casos presentados en la literatura, de 2 a $2,5 \times 10^{-6}$. No sucede lo mismo en otros modos de excitación. Por ejemplo, con el péndulo de flexión, es normal medir en el rango de 10^{-7} .

El sistema de captación y registro, arriba descripto, se complementa con un sistema (también óptico) de calibración y control de las amplitudes de deformación (ver Fig. 4.6.), el cual se describe en la sección 1.6.

1.3.2. Sistema corrector de amplio rango de la F.I. ante variaciones del módulo de elasticidad del espécimen para el péndulo que opera a frecuencias medias.

Al describir el modo de operación de un equipo de F.I. por oscilaciones entretenidas (Cap. I - 4.4. y Apéndice 3), se explicó que tal automatización traía aparejada, inevitablemente, una dependencia de la F.I. medida con la frecuencia de oscilación (debida en realidad a que existe, simultáneamente, una proporcionalidad inversa entre la F.I. y el módulo de elasticidad, y una dependencia con funciones de f según sea la magnitud física que se mantiene constante con el sistema de control). De cualquier manera, como la frecuencia natural de oscilación depende del módulo de elasticidad (en torsión, según la ec. (1.73)), cada vez que éste varíe significativamente variará

f y se alterará el valor de F.I.

El péndulo automático utilizado en nuestro trabajo mantiene el ángulo de oscilación máximo θ_m constante (en caso de que todas las probetas posean idéntica longitud entre mordazas e idéntica sección, se puede decir entonces que el péndulo mantiene amplitud de deformación ξ_0 constante).

Por lo tanto, $n = 2$ en nuestro caso, y la ec. (1.92) resulta :

$$Q^{-1} = \frac{KV}{f^2} \quad (4.1.)$$

El significado explícito de K y V se dan en APENDICE 3.

El péndulo automático /3,4/, realizaba correcciones automáticas efectuando la división por f^2 en forma aproximada. Para ello utilizaba la transferencia cuadrática existente entre la tensión de compuerta y la resistencia de canal de un transistor de efecto de campo, para fabricar en forma aproximada, una señal proporcional a $1/f^2$. Finalmente, un multiplicador analógico, efectuaba el producto de dicha señal por el valor de una tensión proporcional a la corriente de las bobinas. Resultaba así un corrector de buena respuesta, pero cuyo rango se hallaba restringido por la forma de la curva característica del transistor de efecto de campo. Dicho rango permitía, en principio, corregir la F.I. ante variaciones de un 30% en f^2 . Como nuestras probetas de Zr y Zry-4 exhibían una variación de un 60%, y con el objeto de poder efectuar la corrección automática con bajo error en todo el rango de operación del péndulo ya citado (50 a 150 Hz), independientemente del material en estudio, se construyó un Sistema Corrector de amplio rango.

- Circuitos y Principio de Funcionamiento del Sistema Corrector (S.C.) de amplio rango.

El S.C. que se ha construido hace uso de llaves analógicas y filtros pasabajas con los que se logra un error bajo en las operaciones a realizar, en un amplio rango de frecuencias, muy superior al que presentan los especímenes durante los ensayos.

El circuito está representado mediante un diagrama en bloques en la Fig. 4.11 y mediante sus componentes en la Fig. 4.12.

Se denomina Q^{-1} s/c (fricción interna sin corregir por frecuencia al cuadrado) a KV y $Q^{-1}c$ (fricción interna corregida) a Q^{-1} s/c. f^{-2} . En realidad este K es proporcional al K dado en la ec. (4.1.) por cuanto se introduce amplificación de las señales por razones prácticas.

El valor de Q^{-1} s/c se obtiene de la electrónica existente del péndulo como una tensión de alterna. La misma, al entrar al S.C., es amplificada y rectificada en A 1 a media onda. Con un filtro Fo, pasabajos, se obtiene una tensión de corriente continua proporcional a Q^{-1} s/c, y finalmente, con una llave analógica LL 1, que es comandada por la señal S1 proveniente del Comparador con Reposición CCR, y un filtro F1 pasabajos, se obtiene Q^{-1}_c , como una tensión de continua, con la que se logran los registros gráficos de fricción interna versus temperatura en un registrador X - Y.

La señal S1 posee un período T_1 constante y un ancho de pulso $T_o = k.f^{-2}$.

Por efecto de la llave analógica LL 1 y el filtro F 1, se obtiene un valor medio de tensión continua en el punto Y_1 :

$$Q_c^{-1} = Q_{s/c}^{-1} \cdot k' \cdot \frac{T_o}{T_1} = \text{alfa} \cdot (Q_{s/c}^{-1}) / f^2$$

con lo que se logra la corrección deseada.

La señal S 1 se genera de la siguiente manera: de la electrónica general del péndulo se obtiene una onda cuadrada de frecuencia f, igual a la de resonancia del mismo. Con esta onda cuadrada se dispara a un monoestable M 1. A la salida de M 1 se cuenta con una señal de período $T = 1/f$ y con una altura, y ancho de pulso (T_2), constantes, fijados por el propio monoestable. La salida de M 1 se filtra en el filtro pasabajos F 2 obteniéndose V 2.

$$V_2 = K_2 \cdot \frac{T_2}{T} = K'_2 \cdot f$$

Con una llave analógica LL 2, comandada por el mismo monoestable M 1, y un filtro pasabajos F 3 se obtiene V_3 .

$$V_3 = V_2 \cdot \frac{T_2}{T} = K'_2 \cdot f \cdot T_2 \cdot f = K_3 f^2$$

V_3 es la señal de entrada de corriente continua, para el integrador I. Este realiza la integral V_4 :

$$V_4 = - \int_0^t V_3 dt$$

y si se considera que V_3 permanece constante durante el tiempo de integración, entonces :

$$V_4 = - K_3 f^2 t$$

La salida V_4 del I es comparada en el CCR con un valor de referencia V_{ref}

hasta que se produce $V_4 = V_{ref}$. Cuando ello sucede, el comparador se acciona, pasando su salida S_1 a un nivel alto, con lo cual a su vez resetea el integrador I. Este mantiene su estado reseteado hasta que la salida S_1 sea puesta nuevamente en un nivel bajo. Esto último se logra mediante los pulsos provenientes de un oscilador de período T_1 fijo.

Si en el tiempo $t = T_0$ se alcanza la V_{ref} , entonces:

$$V_{ref} = V_4(T_0) = K_3 f^2 T_0$$

de donde $T_0 = V_{ref} / (K_3 f^2) = K \cdot f^{-2}$

Esta señal S_1 , con $T_0 = K \cdot f^{-2}$ y $T_1 = cte.$, comanda la llave LL 1 como se dijo anteriormente.

En el punto P del circuito del S.C. se obtiene una señal de continua, proporcional a la frecuencia f del péndulo, para el registro gráfico. En W se obtiene f^2 . Esta última es una señal que interesa graficar por cuanto permite medir la variación relativa del módulo de corte y parámetros importantes de la relajación como la Intensidad de Relajamiento.

Se han utilizado amplificadores operacionales LF 13741 en los filtros y TL 081 en el CCR, un 4007 como llave analógica y un monoestable 555.

La calibración de este S.C. se hizo mediante dos ensayos que se describen en CAP. IV - 1.6.2.

El S.C. permite entonces obtener como salidas, tensiones de continua proporcionales a f , f^2 y Q^{-1} (F.I. que contempla las variaciones del módulo de corte con la temperatura), siendo el resultado de los ensayos citados, que construye la señal f^2 con error inferior al 1% y la señal Q^{-1} con error inferior al 2%.

1.3.3. Armado de un dispositivo trefilador y de un dispositivo para encapsulado de probetas.

Como complemento del equipamiento para tratamiento térmico de probetas, y de ejecución de metalografías, ya descripto, se construyeron dos nuevos dispositivos. Ambos apuntaron a poner en práctica en el Laboratorio la técnica de crecimiento de grano por el método "strain-anneal". Se modificó una máquina de tracción a monotornillo y velocidad constante seleccionable, para poder trefilar alambre de Zr o Zry-4. Para ello se dispuso una mordaza especial para permitir tomar pequeños diámetros, una trefila de joyería de acero duro y un limitador eléctrico de carrera. Para el posterior encapsulado de probetas bajo alto vacío o argón, se aprovechó un sistema de alto vacío y atmósfera inerte que se utilizaba para crecimiento de monocristales /3/, adicionándole un "quick-

connector" de latón para tubos de cuarzo, del tipo de los utilizados en calefactores domésticos. Los sellados se llevaron a cabo con soplete oxi-gas.

1.3.4. Construcción de una trampa de vapores o bomba criogénica.

En algunos recocidos prolongados se bajó el vacío del sistema de recocidos, descrito en 1.1.3. y 1.2.3., en un orden, mediante una trampa de vapores cargada con alcohol metílico y hielo seco (ver Fig. 4.4.).

La trampa se construyó en acero inoxidable y latón, con soldaduras "TIG" y "de plata". La misma posee una brida que permite instalarla directamente encima de la boca de la bomba difusora, reemplazando la brida original de la misma. Se probó con un detector de pérdidas por inyección de helio, hasta que retocando numerosas soldaduras, mostró pérdidas lo suficientemente bajas como para poder operar a $1,33 \times 10^{-6}$ Pa.

La trampa, que es apta para operar con nitrógeno líquido, se construyó con la finalidad de eliminar numerosos "o" -rings (innecesarios en el nuevo diseño), con que contaba el sistema de recocidos existentes, y de permitir el montaje de un medidor de alto vacío (Bayard-Alpert) en cercanías de las probetas (el sistema existente sólo podía medir el vacío en la boca de la difusora), con vistas a utilizar el sistema para metales en general. En el caso particular del Zr, debido a sus muy buenas propiedades como "getter" (ver el comentario hecho en 1.2.1.), la variación del vacío en uno o dos órdenes puede no ser significativa.

1.3.5. Armado de un horno tubular eléctrico para el péndulo de frecuencias bajas.

Con el fin de contar con un bobinado, dividido en tres sectores, de corriente controlable, se construyó un nuevo horno para el péndulo de frecuencias bajas. En base a expresiones empíricas dadas por Seybolt y Burke /12/, se diseñó un bobinado de Kanthal para operar a una potencia de 3 KW. Se dispusieron tres sectores: inferior, medio y superior a razón de 2, 1 y 1,25 espiras/cm respectivamente, con el fin de contemplar las habituales caídas de temperatura en los extremos y la presencia de corrientes convectivas ascendentes. A su vez se conectaron tres resistencias "chupadoras" variables, en paralelo con cada sector, de 100, 50 y 10 ohmios, respectivamente, con el fin de drenar corriente por ellas para controlar la corriente de cada sector.

Luego de ser bobinado sobre un tubo de porcelana aluminosa, el kanthal fue protegido mediante cemento "Puro Tab" moldeable en agua, apto para temperaturas de hasta 1.473 K.

Entre el tubo soporte y una carcasa de aluminio se interpuso una carga de "vermiculita" (material en polvo con alto contenido de mica, de baja densidad: $0,15 \text{ Kg/dm}^3$ y muy baja conductividad térmica:

$K = 1,1 \times 10^{-4} \text{ cal cm K}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$, con una temperatura de trabajo de hasta 1.273 K).

Sin utilizar las resistencias chupadoras, el diseño de los tres bobinados produjo una zona de 10 cm con gradiente de 1 K. cm^{-1} , a una temperatura de 873 K .

Utilizando las chupadoras se buscó, durante los experimentos, mantener la lectura de las dos termocuplas de medición dentro del grado. Esto representa un gradiente de $0,1 \text{ K. cm}^{-1}$.

La termocupla de control se dispuso entre el tubo soporte del horno y el tubo de cuarzo del sistema de vacío. Su señal se utilizaba en un programador si - no proporcional, a relé, para producir rampas lineales de ascenso y descenso de temperaturas.

1.4. Técnicas de Medición y estimación de errores.

1.4.1. Mediciones de F.I.

Las mediciones de F.I. se realizaron utilizando los tres modos de operación posibles descritos en CAP. I - sección 4.

Mediante decaimiento libre se midió para calibrar ambos péndulos (frecuencia baja y frecuencia intermedia), y como modo normal de operación en el péndulo de frecuencia baja.

La expresión utilizada para el caso de F.I. baja es la de la ec. (1.39c) a la cual corresponde un error relativo:

$$\epsilon_r(Q^{-1}) = \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta t}{t} + \left(\ln \frac{A_0}{A_n} \right)^{-1} \left[\frac{\Delta A_0}{A_0} + \frac{\Delta A_n}{A_n} \right] \quad (4.2)$$

Para F.I. media o alta puede utilizarse la ec. (1.39a) en cuyo caso el error relativo está constituido únicamente por el tercer término de la expresión (4.2). Si se cuenta, como en nuestro caso, con una pantalla de osciloscopio con memoria o un registrador x-t, se contabiliza la altura de todas las semi amplitudes y se calcula Q^{-1} a partir de b (ec.(1.63)), mediante una regresión lineal del logaritmo de dichas semiamplitudes.

En la ec. (4.2) se ve que el término crítico lo constituye el tercero, de-

bido al factor $(\ln A_0/A_n)^{-1}$. Para nuestros decaimientos, donde imponíamos $c = A_0/A_n = 1,5$, y suponiendo que en el mejor de los casos los errores relativos de A_0 y A_n son de 1% y 2% en pantalla del osciloscopio respectivamente, resultaría un $\epsilon_r(Q^{-1})$ de un 7% en la ec. (4.2).

La regresión lineal compensa los errores en las distintas amplitudes situando ese error $\epsilon_r(Q^{-1})$ en un 5%. El uso del registrador x-t, al disponer de mayor espacio para desarrollar las semiamplitudes, y de tiempo "infinito" para su procesamiento, mejora la calidad de la medición y ubica ese error en un 3% o 4%.

El grado de correlación estadística de la regresión lineal, r^2 , permite detectar de inmediato la presencia de una lectura errática, o sea de un error grosero, ya sea en una semiamplitud o en una posición temporal de un máximo, y por lo tanto permite su corrección. De igual manera, la comparación de todos y cada uno de los semiperíodos, permite verificar a aquellos pares de semiperíodos sucesivos que presentan un error de lectura, ya que uno de ellos exhibirá un valor superior al promedio a costa del semiperíodo vecino y ambos valores se destacarán respecto al de los demás semiperíodos.

Es importante contabilizar los valores de A, positivos y negativos, porque alguna asimetría en el sistema de captación puede ocasionar un corrimiento del cero. Planteando dos decaimientos hipotéticos, uno simétrico y otro asimétrico, es fácil verificar que el error relativo porcentual del desplazamiento del cero, se traslada directamente a $Q^{-1}(A+)$ y a $Q^{-1}(A-)$, en tanto que la semisuma de ambos valores restituye el Q^{-1} del decaimiento hipotético.

El valor de c no puede aumentarse para reducir el error en caso de existir dependencia con la amplitud. A mayor c, corresponde mayor distorsión de Q^{-1} intrínseco (esto fue mostrado en la sección 5.2. del CAP. I). Existe entonces el compromiso de tomar el c más cercano a 1, que no eleve inaceptablemente el error.

Mediante oscilación forzada se midió en calibraciones o mediciones de verificación de la F.I. a A.T. en el péndulo de frecuencia media.

La expresión utilizada es la dada por la ec. (1.85), para la cual el error relativo es:

$$\epsilon_r(Q^{-1}) = \frac{\Delta \omega_0}{\omega_0} + \frac{\Delta \omega_1}{\omega_1 - \omega_2} + \frac{\Delta \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \quad (4.3)$$

En este caso, si bien el error en ω (que es el error del período medido), es muy inferior al 1%, resulta un error en Q^{-1} también de un 3% a 4%, debido a la imprecisión con que se determinan A_0 y γA_0 en la pantalla, tratándose de

una medición dinámica.

Una vez que se adopta ciertos c , A_0 y A_n , la contribución al error, debida al tercer término de (4.2.), es constante. En este caso pasa a tener importancia el segundo. De la Ec. (1.39 c) resulta:

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{\Delta t \pi f Q^{-1}}{\ln(A_0/A_n)} \quad (4.4)$$

En la expresión (4.3), para oscilaciones forzadas, hay dos sumandos (el 2do. y el 3ro.), de valor casi idéntico que pueden elevar el error. La suma de los mismos resulta de acuerdo a la ec. (1.85):

$$2 \left(\frac{\Delta \omega}{\omega_1 - \omega_2} \right) = \frac{2 \gamma \Delta \omega}{\omega_0 Q^{-1}} \quad (4.5)$$

De (4.4) y (4.5) se observa que a valores bajos de Q^{-1} convendrá el modo de oscilaciones libres, pues disminuye (4.4) y aumenta (4.5). A la inversa, para valores altos de Q^{-1} convendrá el modo de oscilaciones forzadas. En este último caso, el hecho de registrar las oscilaciones permite, en realidad, medir n en lugar de P y t , con lo que el error no sería alto, pero debe observarse que cuando n es pequeño el bamboleo lateral no tiene tiempo de ser amortiguado y aparece, como ruido, montado sobre la señal. Además puede no llegar a cumplirse la condición c , con lo que las mediciones se realizan con distintas amplitudes finales.

Las mediciones de F.I. hechas en el modo de oscilaciones entretenidas presentan tres tipos de errores:

a) un error aleatorio (asociado al hecho de que no constituyen una medición absoluta como en los casos de oscilaciones libres o forzadas) que depende de la calibración realizada. Tal calibración se describe en la sección 1.6.4. En la ec. (4.15), la F.I. relativa, Q_c^{-1} (mv), entregada por el Sistema Corrector del péndulo de frecuencias medias, se relaciona con la F.I. absoluta Q_{DL}^{-1} (adimensional), a través de una constante K_2 , o sea según una relación lineal. K_2 está afectado, por un eventual apartamiento de la linealidad, en un 1,6%, donde ya están involucrados, en gran medida, los errores individuales de cada medición, Q_{DL}^{-1} , de la calibración.

b) un error aleatorio introducido por la electrónica del péndulo automático y la del Sistema Corrector. En la sección 1.6.2. se estima que estas operaciones analógicas se realizan con errores inferiores al 2%.

c) un error sistemático introducido por la influencia de la temperatura

ambiente sobre el fotodiodo y el preamplificador del péndulo de frecuencias medias. Este error sistemático es de signo positivo, de forma tal que Q_c^{-1} aumenta al aumentar la temperatura. Para determinar su valor absoluto se procedió de la siguiente manera:

Se instaló un termómetro en contacto con un tubo de bronce donde se aloja el F - D, en cercanías del preamplificador. Ambos se hallan en el interior de la caja que sirve de alojamiento a la lámpara y al sistema óptico. La caja se ve afectada por la columna ascendente de aire caliente, proveniente del horno con que se varía la temperatura del espécimen en estudio. Se calentó artificialmente el área con una estufa eléctrica, midiendo Q_c^{-1} versus temperatura del F - D, y manteniendo cierto nivel de F.I. constante, en base a mantener a su vez, la temperatura del espécimen constante. Se obtuvo una curva monótona creciente en el rango, 293 K - 308 K, que representaba un aumento sistemático de un 1% en Q_c^{-1} por grado de temperatura. Este resultado obligó a adoptar medidas tendientes a suprimir dicho error sistemático (las mismas se describen en la sección 1.2.2.).

Suprimida la fuente de error c), podemos estimar en un 3% a un 4%, la influencia de los errores aleatorios del tipo a) y b), para la operación en oscilaciones entretenidas

1.4.2. Mediciones de amplitud de deformación.

La disposición experimental para calibrar en ambos péndulos el parámetro amplitud de deformación, ϵ_0 , se describe en las secciones 1.6.1. y 1.6.3.

Para el caso de torsión y de especímenes y cilíndricos, la amplitud de deformación ϵ_0 viene dada por la ec (1.95) y se determina experimentalmente según la ec (4.11), por lo que el error relativo resulta:

$$\epsilon_r (\epsilon_0) = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta \ell}{\ell} + \frac{\Delta D}{D} \quad (4.6)$$

Debido a los sumandos $\Delta R/R$ y $\Delta A/A$, la magnitud ϵ_0 va acompañada de un error no menor de un 5%. En efecto, el propio espécimen es habitual que exhiba diferencias reales en su diámetro, producto del trefilado o del decapado del 2%. Estas diferencias representan, para mediciones de un mismo espécimen un error sistemático, pero para la comparación de distintos especímenes entre sí a una misma amplitud, un error aleatorio. Un dispositivo de decapado rotatorio fue construido con el fin de obtener la mayor homogeneidad dimensional posible (ver la sección 2.2.1. de este capítulo). A su vez las distintas Aes a medir, utilizando luz blanca común, pueden exhibir un error del 2% para las menores amplitudes. El empleo de luz coherente (laser) permitiría aumentar D, y por lo tanto A, para reducir este error.

1.4.3. Cálculo de parámetros de la relajación.

- Entalpía de activación

En el CAP III, donde se hizo la revisión de trabajos previos, se observa que todas las determinaciones de ΔH se hicieron utilizando el corrimiento en temperatura del máximo de F.I. o de su ladera de baja temperatura, y en todos los casos operando con un mismo péndulo. El empleo del corrimiento de la ladera, para el caso de F.I. de A.T. y de B. de G., ya fue criticado en ese mismo capítulo. Entendemos que los errores $\Delta(\Delta H)$, con que fue acotada ΔH en los trabajos previos, pueden estar subvalorados. Esto sería así por cuanto el error relativo de ΔH , dado por la ec. (1.45), resulta:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r(\Delta H) = & \left| \left(1 - \frac{T_{P1}}{T_{P2}} \right)^{-1} \right| \cdot \frac{\Delta T_{P1}}{T_{P1}} + \left| \left(\frac{T_{P2}}{T_{P1}} - 1 \right)^{-1} \right| \cdot \frac{\Delta T_{P2}}{T_{P2}} + \\ & + \left| \left[\ln(f_{P2}/f_{P1}) \right]^{-1} \right| \cdot \left(\frac{\Delta f_{P1}}{f_{P1}} + \frac{\Delta f_{P2}}{f_{P2}} \right) \quad (4.7) \end{aligned}$$

Es decir, que el error, es inversamente proporcional a la razón entre las frecuencias de pico, y a la razón entre temperaturas de pico (tanto más diferente del valor unidad, cuanto mayor es Δf). Obsérvese que en algunos trabajos previos, esa razón f_2/f_1 ha sido inferior a 2, lo que puede arrojar un error muy elevado en ΔH . Por ejemplo, si se opera con un único péndulo, sin separar convenientemente las temperaturas de pico, un error de un 1% en la temperatura conduce a un error del 50% en ΔH , por la función particular que asumen los dos propagadores de errores en temperatura. A su vez, un 1%, es el error típico que exhibe una termocupla no calibrada. En nuestro caso, al contar con dos péndulos, hemos podido separar esas frecuencias de pico en más de dos órdenes de magnitud, y además obtener para algunos picos cinco frecuencias dentro de ese rango, por lo que un gráfico de Arrhenius en estas condiciones debe dar un error bajo. No obstante, la indefinición en la determinación del máximo de F.I. y en la resta del fondo, mantienen ese error en alrededor de un 10%. Por el contrario nuestra preocupación se debió centrar en la preparación de especímenes gemelos, con tratamientos térmicos simultáneos, antes de su instalación en los dos péndulos (ver preparación de especímenes en la sección 2.1.). También no debe descartarse la posibilidad de que ΔH varíe con la temperatura. Sin embargo nuestro valor medido de ΔH (ver CAP V) para Zr, obtenido con dos péndulos diferentes y por tanto con un fuerte corrimiento en temperatura, de (285 ± 29) kJ/mol, es muy similar al obtenido por ejemplo por Gacougnolle et al. /9/, de (289 ± 30) kJ/mol, con un único péndulo y por tanto con temperaturas de pico bajas, lo que indicaría la ausencia de la dependencia señalada.

- Factor pre-exponencial del tiempo de relajamiento, $\bar{\tau}_0$.

De las ec. (1.40) y (1.41), en principio, podría determinarse $\bar{\tau}_0$ como:

$$\bar{\tau}_0 = \frac{e^{-\frac{\Delta H}{k T_p}}}{2 \pi f_p} \quad (4.8)$$

con ΔH obtenido a partir de un gráfico de Arrhenius y los valores f_p y T_p de un pico. Sin embargo, dado que el error relativo de $\bar{\tau}_0$ resulta:

$$\xi_r(\bar{\tau}_0) = \xi_r(f_p) + \left(\frac{\Delta H}{k T_p}\right) \xi_r(\Delta H) + \left(\frac{\Delta H}{k T_p}\right) \xi_r(T_p) \quad (4.9)$$

la aparición de los propagadores $(\Delta H/kT_p)$, de valor muy elevado, hace inadmisibles la utilización de la ec. (4.8). Esta es una situación donde la función sobre la cual hay que propagar los errores, hace aparecer como propagadores de error, a funciones que resultan muy desfavorables para el experimentador. Lo contrario también sucede, como es el caso citado por Molinas y Armas /8/, del experimento típico de difracción de rayos -X para determinar parámetros de red, donde aparece como propagador de error la función cotangente del ángulo de Bragg. Esta función, para ángulos próximos a $\pi/2$, disminuye fuertemente el error del parámetro de red, conduciendo a determinaciones muy precisas del mismo.

En el presente trabajo se ha optado por obtener el valor medido de $\bar{\tau}_0$, a partir de la ordenada al origen de un gráfico de Arrhenius (ec. (1.42)), y acotar la potencia de diez correspondiente, en base a una estimación gráfica del haz de posible rectas que pueden pasar por los entornos de error de los distintos puntos. La potencia de diez interesa, por cuanto puede caracterizar el tipo de fenómeno que da lugar a la relajación. Es conocido el hecho de que potencias de 10^{-15} , 10^{-14} y 10^{-13} seg, caracterizan relajaciones debidas a defectos puntuales.

1.4.4. Mediciones de temperatura y período.

La importancia de eliminar errores sistemáticos de la lectura de temperaturas fue explicada en la sección 1.4.3. La calibración de las termocuplas utilizadas, llevada a cabo con ese fin, se detalla en la sección 1.6.6. La utilización del par "K" y de milivoltímetros digitales de cuatro dígitos y medio permite leer la centésima de milivolt (para un par "K", esto corresponde a un cuarto de grado K), y acotar con dos a cuatro centésimas de milivolt (o sea medio grado, a un grado).

La mayor fuente de error en la T_p lo constituye en realidad la indefinición en el máximo de F.I., lo que sitúa el error de la determinación gráfica

de Q^{-1} max en unos 4K.

En la sección 1.5. se señala que la eventual existencia de un gradiente térmico a lo largo de la probeta altera las características del pico de F.I. En el horno vertical de nuestro péndulo de frecuencias bajas, se imponía una zona de 10 cm con un gradiente de $0,1 \text{ K.cm}^{-1}$ o menor (ver sección 1.3.5.), lo cual podía conducir, puestos en la situación más desfavorable, y para energías de activación elevadas como las de nuestro trabajo de unos 290 kJ/mol, a una disminución del 10% en la altura del pico y a un crecimiento en T_p de $0,5\text{K}/11/$. En el horno vertical del péndulo de frecuencias medias no se cuenta con resistencias chupadoras, pero la escasa longitud de los especímenes (28 mm), permitía observar mediante las termocuplas extremas (se contaba con tres termocuplas de medición), un gradiente de unos $0,15 \text{ K.cm}^{-1}$, lo que eventualmente podía provocar distorsiones del pico similares a las ya apuntadas en el caso de frecuencias bajas.

Las lecturas de f , a través de un periodómetro, resultaban muy bondadosas en el caso de frecuencias medias. Se estimaba el ϵ_r en 0,02% cuando el instrumento leía 100 periodos y promediaba. En el caso del péndulo de frecuencias bajas, a partir de cierta F.I. y hacia valores bajos de ésta, podían tomarse conjuntos de 10 periodos, lo que situaba el ϵ_r en un 0,1%.

1.4.5. Mediciones de T. de G.

Las mediciones de tamaño de grano, L , realizadas según las normas ASTM E 112, se describen en la sección 2.4. El error que debe afectar todos los valores de L , no es inferior a un 10%. Este valor alto surge, no tanto de la precisión del método, como de la imposición de un L promedio único a un conjunto de granos que, en mayor o menor medida, siempre presenta una distribución de tamaños.

1.5. Dificultades particulares que presenta la medición de la F.I. de B. de G. y de la F.I. de A.T.

El tipo de fenómeno que constituyó el objeto de este trabajo (picos de F.I. de B. de G.; picos y Fondo de F.I. de A.T.) presentaba varias dificultades que no aparecen en otros estudios como por ejemplo el de medir el pico de Snoek debido al ordenamiento de intersticiales inducido por tensiones, o el de Zener, debido a la orientación de pares de átomos sustitucionales.

Esas dificultades son:

(a) los picos atribuidos a B. de G. poseen máximos de Q^{-1} muy elevados, entre 10^{-2} y 10^{-1} . El pico de Snoek citado posee (por ejemplo, para el caso de O o N en Nb), en cambio, máximos entre 10^{-3} y 10^{-2} (ver Ref/10/ y el pico de

Snoek medido en esta tesis, Fig. 4.16), igual que el de Zener, en Cu-Au 6 en latón-alfa (Ref./3/y/28/).

Debido a esa elevada F.I., en el caso de los picos de B. de G., se cuenta con un número notoriamente menor de oscilaciones disponibles para las mediciones. En efecto, n en la ec. (1.39 a), es inversamente proporcional a Q^{-1} cuando se prefija un cierto cociente A_o/A_n para todo el experimento.

Esto motiva, por un lado, que en la zona de los picos y en las laderas de AT. del Fondo de F.I., no se pueda cumplir más que aproximadamente con la relación A_o/A_n , y por otro, que a igualdad de frecuencia natural se disponga de un tiempo más breve para medir, lo que incrementa el error debido a que no tiene tiempo de amortiguarse completamente el bamboleo lateral que, como ruido, aparece montado sobre la sinusoides principal.

(b) Las temperaturas de pico (o sea la posición de los máximos en temperatura), a igualdad de frecuencia natural, son superiores a las observadas en otros fenómenos como los citados en (a), de carácter atómico.

Puede decirse que a temperaturas cada vez más elevadas se torna más dificultosa la determinación precisa de las temperaturas de pico. Una razón estriba en que el gradiente de temperatura de un horno tubular eléctrico se hace mayor a medida que aumenta dicha temperatura. O sea que si a cierta temperatura se cuenta con un gradiente "nulo" en toda la longitud de la probeta, a temperaturas cada vez mayores la longitud de gradiente "nulo" disminuye.

A su vez, la existencia de un gradiente sobre la probeta, altera la posición en temperatura (la corre hacia temperaturas menores o mayores dependiendo de la posición de medición), el ancho (se incrementa con el gradiente), y la altura (decrece con el gradiente), del pico de F.I. El efecto de decrecimiento de altura es tanto mayor cuanto mayor es la energía de activación del proceso que origina el pico. Si la energía de activación se calculase como el cociente entre el área del pico y su altura, la energía resulta creciente con el gradiente /11/.

Este problema de gradiente variable puede minimizarse mediante el empleo y uso, durante la experiencia, de resistencias variables "chupadoras". Esta fue la solución adoptada en el caso del péndulo de F.I. a frecuencias bajas, donde la longitud de la probeta es mayor que la longitud de la utilizada en el péndulo de F.I. a frecuencias medias (típicamente 100 mm y 28 mm, entre mordazas, respectivamente).

Trabajar a altas temperaturas trae aparejado además la aparición de otros inconvenientes, como:

- se torna más crítica la obtención de alto vacío al aumentar el desgase de los distintos componentes del sistema

- la temperatura en general afecta las curvas - respuesta de todos los componentes electrónicos. Este problema fue evaluado y corregido (ver CAP IV - 1.4.1 y 1.2.2).

c) Los picos de F.I. en la zona de AT. inevitablemente aparecen montados sobre un empinado fondo de F.I. de AT. que no puede despreciarse, sino que por el contrario, debe ser evaluado y restado al valor de σ^{-1} total. Esta problemática y el estudio del fondo en sí mismo se detallan en CAP II, V y VI.

Las dificultades (a) y (b) condujeron a la necesidad de construir un sistema, para el péndulo de F.I. a frecuencia baja, de captación y registro de las oscilaciones con el que se realizó la mayoría de los experimentos (ver CAP IV - 1.3.1.).

1.6. Calibraciones de equipos e instrumental efectuadas.

1.6.1. Curva de calibración del sistema de captación optoelectrónico del péndulo de frecuencias bajas (corresponde al sistema de captación y registro de las oscilaciones del equipo de medición de F.I. visto en CAP IV - 1.3.1.)

Se construyó la curva: V versus A. Amplitud pico a pico (o tensión V pico a pico), obtenida en pantalla del osciloscopio (luego de su generación en el fotodiodo, amplificación y filtrado) versus distancia de deflexión A, producida por el haz de luz en una regla situada a una distancia D, conocida (ver Fig. 4.13).

Importa en realidad, V versus ϵ_0 (donde ϵ_0 es la amplitud máxima de deformación del espécimen), ya que durante los experimentos puede interesar variar ϵ_i (inicial), la relación ϵ_i/ϵ_f , e incluso, por extrapolación, suponiendo un comportamiento lineal, hacer experimentos donde ϵ_f , o ϵ_f y ϵ_i , no hayan sido medidos durante la calibración, por corresponder a A muy pequeños en la regla y sin embargo se tenga todavía una buena señal V en pantalla del osciloscopio.

El dispositivo experimental montado para esta calibración es el montaje que típicamente se realiza cuando se mide F.I. por decaimiento libre y observación visual (ver Fig. 4.6).

Es menester en nuestro caso contar con un segundo espejo pues el principal es el que participa en la generación de V.

El espejo y el haz de luz amplifican el ángulo de torsión en un factor 2, o sea

$$2\theta \cong \operatorname{tg}(2\theta) = A/D \quad (4.10)$$

De acuerdo a la ecuación (1.95) vista para ϵ_0 , y de acuerdo a la ec. (4.10), resulta entonces:

$$\epsilon_0 \cong \left(\frac{1}{2D}\right) \left(\frac{R}{\ell}\right) \cdot A \quad (4.11)$$

De (4.11) surge que para tarar el eje x de la curva de calibración (ver Fig. 4.13) en unidades de ϵ , se debe medir D y las dimensiones del espécimen de calibración.

Durante los experimentos, la curva se puede usar directamente, sin cálculos correctivos, como V versus ϵ , si D y los especímenes se adoptan idénticos a los de la calibración. En cambio se puede usar directamente sin cálculos correctivos como V versus A con sólo mantener D.

Para hacer la calibración se trabaja con los dos haces de luz simultáneamente. El ensayo puede hacerse a temperatura ambiente y presión atmosférica, lo que permite remover la campana de vidrio. El haz de luz de calibración, dado que el objetivo utilizado es compuesto y corrige aberraciones, en particular la cromática, da lugar a una muy bien definida imagen sobre un escalímetro blanco de buena calidad, con marcas cada 0,5 mm. Si el operador tiene experiencia y utiliza frecuencias inferiores a 1Hz, puede apreciar la décima de milímetro.

Una vez colocada la campana de vidrio y hecho vacío, no se obtiene una imagen tan bien definida como se describió arriba, porque la calidad del vidrio que debe atravesar el haz secundario no es la requerida para participar de un sistema óptico.

No obstante, dicha imagen es suficientemente aceptable como para utilizar el haz secundario durante los experimentos, para dos controles visuales:

- 1 el de amplitud aproximada de las oscilaciones en la regla para excitar al péndulo hasta el valor de A deseado (el control fino se hace en la pantalla del osciloscopio).
- 2 el de amplitud aproximada de las oscilaciones en la regla para detectar cualquier corrimiento de la calibración.

1.6.2. Calibración del sistema corrector de amplio rango de la F.I. ante variaciones del módulo de elasticidad del espécimen (correspondiente al equipo de medición de F.I. a frecuencias medias).

El S.C., en sus detalles constitutivos y principio de funcionamiento, se describió en la sección 1.3.2. A continuación se describen dos ensayos de calibración realizados con el fin de determinar los errores máximos que el S.C. puede adicionar al registro de F.I. no corregido.

Un primer ensayo consistió en simular señales Q^{-1} s/c y f (que son las que normalmente se obtienen de la electrónica de un péndulo automático) y observar el comportamiento del S.C. durante la obtención de f^2 y Q^{-1}_c .

Con un generador de señal, con salida senoidal y de onda cuadrada, de frecuencia variable, se observó el S.C. para distintas f entre 50 y 150 Hz y distintos Q^{-1} s/c como parámetro, obteniendo los nuevos valores de Q^{-1}_c .

Como ejemplo de las distintas curvas obtenidas se presenta la de la Fig. 4.14. Para obtener la misma se mantuvo fija la señal Q^{-1} s/c de entrada al S.C. y se varió f . Se midieron los valores que entrega el S.C. (graficados en las ordenadas: Q^{-1}_c (S.C.) mediante cruces, f (S.C.) mediante círculos blancos y f^2 (S.C.) mediante círculos negros); se midió Q^{-1} s/c y se midió la frecuencia (graficada en abscisas como f MED) con un periodómetro, antes de entrar al S.C.

También se grafican f' CALC. y f'^2 CALC. (mediante curvas continuas), o sea los valores calculados a partir de f MED y normalizados respecto a f (S.C.) = 150 Hz, a fin de comparar el comportamiento del S.C. en la obtención de f y f^2 , para los cálculos que realiza y para el registro gráfico.

La discrepancia entre f MED y f (S.C.), y entre los cuadrados de dichas variables, es inferior al 1%.

Proponiendo la ley

$$Q^{-1}_c \text{ (V de C.C.)} = \text{alfa} \cdot Q^{-1} \text{ s/c (mV de C.A.)} \cdot f^{-2} + \text{gama}$$

$$\text{tomando } y = Q^{-1}_c, m = \text{alfa} \cdot Q^{-1} \text{ s/c}, x = f^{-2}, h = \text{gama};$$

y utilizando el principio de mínimos cuadrados, resulta :

$$\text{Para } Q^{-1} \text{ s/c} = 50 \text{ mV}$$

$$\text{alfa} = 204 \text{ (Voltios C.C.)} \cdot (\text{Hz})^2 / (\text{mV C.A.})$$

$$\text{gama} = 0,011 \text{ (v de C.C.)}$$

$$r^2 \text{ (grado de correlación estadística de los datos a ajustar)} = 0,9999;$$

con estos valores se obtiene la curva continua Q^{-1}_c CALC. de la Fig. 4.14.

$$\text{Para } Q^{-1} \text{ s/c} = 100 \text{ mV}$$

$$\text{alfa} = 206 \text{ V} \cdot \text{Hz}^2 / \text{mV}$$

$$\text{gama} = 0,015 \text{ V de C.C.}$$

$$r^2 = 0,99999$$

Se observa una buena repetibilidad en los valores de alfa y gama (siendo este último el off-set del conjunto de circuitos integrados utilizados, medido

a la salida del filtro F1 del S.C., despreciable en general para los valores corrientes de Q^{-1} s/c en las zonas de pico y comparable con Q^{-1} s/c para valores de fricción interna cercanos al fondo).

Un segundo ensayo consistió en realizar experimentos con el S.C. acoplado a la electrónica de un péndulo automático.

Se utilizó una probeta de Zircaloy-4 y se relevó la zona de la curva Q^{-1} versus temperatura correspondiente al pico P_1' de relajación de borde de grano detectado en el presente trabajo y al pico correspondiente a la transformación alfa/beta del zirconio.

En la Fig. 4.15 se observa el registro automático de Q^{-1} s/c, Q^{-1} c y f^2 obtenidas mediante el sistema corrector como curvas continuas.

Simultáneamente se grafican f^2 CALC. (obtenido midiendo el período en un periodómetro y calculando f^2) y Q^{-1} c CALC. (resultado de calcular punto a punto la función:

$\alpha \cdot Q^{-1}$ s/c $\cdot f^{-2}$ CALC.; con Q^{-1} s/c del gráfico automático y f^{-2} CALC. del periodómetro).

El valor de alfa (que puede calcularse a partir de los valores de Q^{-1} c, Q^{-1} s/c y f) presenta una dispersión inferior al 2% pudiendo considerarse que es este es el error que introduce el S.C. al realizar las operaciones y ante distintos valores de la señal de entrada Q^{-1} s/c.

Se observa un buen ajuste entre los valores de f^2 y Q^{-1} c entregados por el S.C. y los calculados manualmente, punto a punto. La discrepancia en el caso de f^2 es inferior al 1% y en el caso de Q^{-1} c es inferior al 2%.

1.6.3. Calibración de amplitudes de deformación y de la función tensión captor-amplitud de deformación en el péndulo de frecuencias medias.

Mediante esta calibración se relaciona el ángulo máximo de torsión θ_M , que es lo que mantiene constante la electrónica descrita en 1.1.2, con la tensión pico a pico de la señal proveniente del fotodiodo, V_q . Para una dada geometría de probeta, y manteniendo siempre idénticas dimensiones, la calibración resulta ser de amplitud de deformación máxima ϵ_0 versus V_q .

A diferencia de la calibración del captor optoelectrónico correspondiente al equipo de medición de F.I. a frecuencias bajas descrita en 1.6.1, en este

caso no se puede, por la construcción existente del péndulo, hacer uso de dos sistemas ópticos simultáneos e independientes (uno para el F - D y otro para la regla con que se determina finalmente ϵ_0). En efecto, el péndulo de F.I. a frecuencias medias posee como único acceso, al eje de torsión, un ojo de buey que se utiliza en el sistema óptico principal para generar V_g . Ahora, en un paso distinto, debe utilizarse con un sistema óptico secundario para iluminar un fotodiodo auxiliar (F-D AUX), y simultáneamente, una pantalla, con el objeto de medir ϵ_0 .

Se describen a continuación los pasos seguidos:

- a) armado de un sistema óptico secundario: lámpara auxiliar-lente-condensadora- objeto (área iluminada vertical limitada por dos cuchillas de un diafragma) - objetivo compuesto de distancia focal $f \approx 150$ mm - espejo solidario al péndulo - pantalla a distancia $D = 2485$ mm.
- b) empleo de una probeta de Niobio de dimensiones bien medidas ($r = 1,75$ mm/2, l entre mordazas = 28,3 mm), que permite obtener valores de Q^{-1} relativamente altos (dentro de 10^{-2} , para asegurar un buen funcionamiento del sistema automático de realimentación) y constantes, cuando se mantiene temperatura constante en la región del pico Snoek (ver Fig. 4.16)
- c) medición de las variables: corriente de bobinas (I_{BOB}) y tensión generada por el F-D (V_g).
 - se mantiene Q^{-1} alto y constante.
 - se opera en automático (ϵ_0 máx constante) a distintos valores fijos de ϵ_0 , denominados por convención: 1; 1,25; 1,5; 2; 3 y 5 (atendiendo a la relación aproximada de las resistencias que originan dichas diferentes amplitudes).
 - se miden I_{BOB} (ma) y V_g (mv) utilizando el circuito de la Fig. 4.17 exceptuando las conexiones 1 y 2 punteadas y sin necesidad del generador de señales G.S.

Los instrumentos utilizados en la Fig. 4.17 son:

E. de C., electrónica de comando del péndulo.

G.S., generador de señales sinusoidales de frecuencia y amplitud variable ("Hewlett Packard" 200 CD). R1, R2, R3, componentes de un divisor de tensiones para alimentar distintas partes del circuito con el voltaje adecuado.

OSC. 2C., osciloscopio doble canal "chopeado" ("Tektronix" 5103 N). P, periodómetro (se utiliza como control de que la temperatura se mantiene constante y poder suponer a Q^{-1} también constante ("Digitec" HT 8510 A)).

B.H., bobinas excitadoras de Helmholtz, M, multímetro digital usado aquí

como miliamperímetro ("Fluke" 8050 A).

- d) medición de las variables: corriente de bobinas (I_{BOB}) y amplitud de deformación ϵ_o .

Se utiliza el circuito de la Fig. 4.17, con las conexiones punteadas 1 y 2 y exceptuando las conexiones 3, 4 y 5. Al utilizar el espejo del péndulo como parte componente del sistema óptico secundario descrito en a), a los fines de medir indirectamente ϵ_o por medición de A (distancia que se mueve la posición de equilibrio del haz a la distancia D del espejo), no podemos obtener V_g . Esta se genera en el F-D y se lleva al osciloscopio a través de la E. de C. siempre que el F-D esté en posición de trabajo. Ahora debemos fabricar una señal en fase con V_g , V'_g , disponiendo para ello de un fotodiodo auxiliar (F-D AUX en la Fig. 4.17) que intercepte parte del haz que se está usando simultáneamente para medir A. En este caso excitamos las B.H. directamente con el G.S. sin pasar por la E. de C., como cuando se opera en oscilaciones forzadas.

Para realizar la medición d) se utiliza uno de los siguientes métodos ó ambos a la vez:

- Método del máximo

Se busca en la pantalla del osciloscopio y/o en el multímetro, variando la f del G.S. y manteniendo su salida constante, que V'_g adopte su valor máximo. Cuando esto suceda, f será la f_o de resonancia del péndulo y podrá leerse como dato adicional en el periodómetro, previamente conectado al G.S.

El fundamento de este método lo hallamos en la ec. (1.121), que da la amplitud máxima $\theta_m^{o.f.}$ en función de la frecuencia, para el caso de oscilaciones forzadas. La amplitud de V'_g es proporcional a $\theta_m^{o.f.}$, y ésta es máxima para la frecuencia de resonancia.

- Método del desfase

Se busca, en la pantalla del osciloscopio, variando como antes la f del G.S. y manteniendo constante su salida, que exista un desfase de 90° entre V'_g y V_I (esta última se toma directamente del G.S.). En este caso se produce automáticamente el máximo de V'_g .

El fundamento de este método lo hallamos en las expresiones del desfase β deducidas en CAP. I - 4.2., donde se vió que $\beta = \pi/2$ para la frecuencia de resonancia en oscilaciones forzadas.

La señal V_g' describe la deformación del espécimen y la señal VI a la cupla excitadora.

Observamos experimentalmente, que el Método del desfase resulta más sensible y preciso que el Método del máximo.

El uso de ambos métodos permite asegurar que el péndulo es forzado en su f_0 de resonancia natural.

En estas condiciones se leen: la distancia $2A$ (ancho aparente del haz cuando el péndulo está excitado menos ancho del haz cuando el péndulo está en reposo) y la corriente I_{BOB} en M.

Debe señalarse que en esta calibración del péndulo de frecuencias medias, se está trabajando a frecuencias típicas de 90 Hz (muy superior al límite visual de $2H_z$), por lo que la observación del movimiento llevado a cabo por el haz, es imposible. Por ello utilizamos la faja iluminada que se produce como consecuencia de los 180 recorridos por segundo, ya sea trabajando con un frente luz-sombra, o como en este caso con una ranura de luz.

Con $2A$, y los datos dados en a) y b) se calcula $\mathcal{E}_0$ (para el caso de probeta cilíndrica, con ec. (4.11)). $2A$ (medido con calibre) se varió entre 4,60mm y 34,45mm., lo que requirió una variación de I_{BOB} entre 5 y 40 mA. La probeta de Nb utilizada sufre entonces un $\mathcal{E}_0$ entre $1,4 \times 10^{-5}$ y $1,07 \times 10^{-4}$.

Utilizando el método de cuadrados mínimos se obtienen los coeficientes de la curva: $\mathcal{E}_0 = a I_{BOB}^b$; $a = 3,220 \times 10^{-6}$ (4.12)
 $b = 9,570 \times 10^{-1}$
 $r^2 = 0,997$ (grado de correlación estadística).

La ec. (4.12) permitirá conocer, en adelante, $\mathcal{E}_0$ para cualquier valor de I_{BOB} .

e) Se repiten las mediciones del punto c), I_{BOB} versus V_g , para observar que la calibración "se cierra" (o se repite) sin que las fluctuaciones o derivas cobren importancia.

f) Utilizando a I_{BOB} como parámetro se calcula $\mathcal{E}_0(I_{BOB})$ para $\mathcal{E}_0 = 1$; $\mathcal{E}_0 = 1,25$, etc. mediante la ec.(4.12) y finalmente se relacionan $\mathcal{E}_0$ y V_g . Esto interesa pues, en principio, durante los experimentos propiamente dichos, donde se mide Q^{-1} vs. temperatura, sólo se cuenta con el valor de V_g , no pudiéndose ya medir $2A$, es decir $\mathcal{E}_0$. Tampoco es ya de utilidad medir I_{BOB} , pues ésta depende de Q^{-1} , y la ec(4.12) se logró para un determinado valor fijo pe-

ro arbitrario de Q^{-1} .

Proponiendo $\epsilon_o = \alpha \cdot v_g^\beta$ y utilizando el método de cuadrados mínimos resulta:

$$\begin{aligned} \epsilon_o &= \alpha \cdot v_g^\beta & \alpha &= 8,871 \times 10^{-7} & (4.13) \\ & & \beta &= 0,9575 \\ & & r^2 &= 0,9996 \end{aligned}$$

Esta experiencia permite además obtener las verdaderas relaciones entre los distintos escalones de ϵ_o . En la Tabla 1 se dan: el nombre convencional de las distintas posibles amplitudes de deformación " ϵ_o "; los ϵ reales para la probeta de calibración de Nb y las relaciones reales para esos ϵ_o (en este último caso se ha omitido el subíndice cero). Para nuevas probetas debe utilizarse la ecuación siguiente:

$$\epsilon_{1i} = \left(\epsilon_{\frac{1 \cdot 1}{r}} \right) Nb \cdot (r_i / l_i) = (2.2899 \times 10^{-4}) \cdot (r_i / l_i) \quad (4.14)$$

donde r_i y l_i son el radio y la longitud entre mordazas de la probeta i de que se trate. Las relaciones reales entre los ϵ se mantienen iguales a las de la Tabla 1 para cualquier probeta (siempre que se trate de probetas cilíndricas).

1.6.4. Calibración de la F.I. medida por decaimiento libre (Q_{DL}^{-1}) versus la F.I. medida en oscilaciones entretenidas (tensión Q_c^{-1} entregada por el sistema corrector) en el péndulo de frecuencias medias.

Esta calibración, en principio, debería ser realizada con una probeta de calibración cuyo Q^{-1} no exhiba dependencia con la amplitud de deformación en el rango de calibración. Esto es así por cuanto la manera de calibrar la salida "fricción interna" de un equipo automático, consiste en medir por decaimiento libre de las oscilaciones o por oscilaciones forzadas, y **comparar con el valor Q_c^{-1} que surge de la operación en oscilaciones entretenidas.**

Pero como ya se detalló en CAP I - 5., debido a la inhomogeneidad de la deformación en distintos puntos de la probeta, y para distintos modos posibles de deformación, las curvas Q^{-1} versus ϵ_o (o lo que es lo mismo el valor de F.I. para cierto ϵ_o), pueden ser muy diferentes, ya se trate de Q^{-1} ~~medido~~ medido por decaimiento libre, Q^{-1} medido a amplitud máxima constante en torsión o Q^{-1} medido a amplitud máxima constante en flexión, etc.

La diferencia no existe si se puede operar en una zona donde Q^{-1} es independiente de ϵ .

A partir de Q^{-1} medido a amplitud constante por torsión, por excitación longitudinal, o por flexión, se puede calcular la fricción interna "intrínseca", Q^{-1}_I , o sea la F.I. que exhibiría un espécimen sometido a la misma deformación ϵ_o en todos sus puntos. No existen en la literatura expresiones para obtener $Q^{-1}_I(\epsilon_o)$ a partir de $Q^{-1}_{DL}(\epsilon_o)$.

Los pasos a dar serían entonces:

- 1 - medir a amplitud constante, por ej. por torsión. Se obtiene así Q^{-1}_C no calibrado versus ϵ_o .
- 2 - aplicar las ecuaciones que convierten Q^{-1} medido por torsión a amplitud constante, o sea Q^{-1}_C , en Q^{-1}_I .
- 3 - verificar que Q^{-1}_I no depende de ϵ_o .
- 4 - usar en dicho caso mediciones de Q^{-1}_{DL} para calibrar Q^{-1}_C .

La probeta policristalina de Nb, utilizada en la calibración de amplitudes de deformación (punto 1.6.3. anterior), podría haber sido utilizada en la zona del pico de Snoek por cuanto para las amplitudes de deformación utilizadas en este trabajo, típicamente de 3 a 5×10^{-5} , debería exhibir F.I. independiente de la amplitud. Pero el valor máximo observado de Q^{-1} para nuestro pico en Nb es inferior a 2×10^{-2} (ver Fig. 4.16), en tanto que en el presente trabajo, en Zr y aleaciones de Zr, se alcanzan valores típicos de 3×10^{-2} en los picos de B. de G., de 4×10^{-2} en el fondo de A.T. y de 5×10^{-2} en el pico de cambio alotrópico de fase. Por ello se midió F.I. en Nb hasta la temperatura de ensayo máxima típica (unos 1150K), con la intención de alcanzar valores altos de F.I. para la calibración, y al propio tiempo determinar si la dependencia de la F.I. con la amplitud era importante, pero no se observó un aumento apreciable del fondo de F.I. (ver Fig. 4.16) como ocurre en Zr o en Zr y-4. Esto es razonable si se tiene en cuenta que la temperatura de fusión del Nb es de 2688K y en cambio la temperatura de fusión efectiva, de la fase alfa en Zr, es de 1850 K.

De tal modo se debió recurrir al Zry-4 como material de calibración ya que según nuestros propios experimentos da lugar a espectros más estables y repetibles que el Zr y al mismo tiempo a valores de Q^{-1}_{DL} similares a los del Zr, si bien debe esperarse (cosa que se verificó durante esta calibración), dependencia de Q^{-1}_{DL} con ϵ_o .

Para cada temperatura, que se mantuvo constante dentro del grado, y para cada ϵ_o fijo (1; 1.25; 1.5; ...; 5), se midió Q^{-1}_C (como registro automático

en un X-t) y Q_{DL}^{-1} (a partir de la senoide amortiguada, en pantalla con memoria de un osciloscopio), comenzando por una amplitud y retornando a ella al cabo de toda la calibración para cerciorarnos de que la misma "se cerraba" (o repetía).

Se obtuvo para cada temperatura, una gráfica como la de la Fig. 4.18, donde los distintos escalones responden a distintos niveles de Q_C^{-1} para cada ϵ fijo. Los escalones presentan una función exponencial con el tiempo, atento al filtro RC interpuesto a la entrada del registrador X-t. También se observan los escalones que produce la salida de la electrónica antes de dividir por f^2 es decir antes de que actúe el Sistema Corrector descrito en CAP IV - 1.2.3. Estos valores de Q_{SC}^{-1} junto con los de Q_C^{-1} , y f , permiten verificar nuevamente el funcionamiento de dicho Sistema.

La calibración, Q_{DL}^{-1} versus Q_C^{-1} , se hizo para el nivel de deformación $\epsilon_0 = "2"$. Para ello se permitía un decaimiento libre entre los niveles "3" y "1". Luego se calculaba Q_{DL}^{-1} entre pares de puntos (dados por las coordenadas: amplitud y tiempo) sucesivos, que diferían entre sí en una fracción (un cuarto a un décimo) del tiempo de decaimiento total. Esto permitía obtener valores de Q_{DL}^{-1} no muy apartados del valor que corresponde a operar con el péndulo a amplitud máxima constante. Como se señaló antes, la inhomogeneidad espacial y temporal de las deformaciones, para los distintos puntos de una probeta, puede producir curvas Q^{-1} vs. ϵ_0 muy diferentes para péndulos operando a amplitud máxima constante o en decaimiento libre. Pero esa diferencia, en la generalidad de los casos, parece ser tanto menor, cuanto menor sea el tiempo de decaimiento libre ó dicho de otro modo cuanto menor sea la relación: amplitud inicial/amplitud final.

Finalmente se graficaron 5 curvas Q_{DL}^{-1} versus $\hat{\epsilon}$ (inicial) en el principio del decaimiento, en las cuales se interpolaron los pares (Q_{DL}^{-1} , $\epsilon_0 = "2"$) de interés para construir la Curva de Calibración de la Fig. 4.19. En esta curva se presenta en ordenadas Q_{DL}^{-1} (ó fricción interna del espécimen), versus Q_C^{-1} (V) (ó tensión a graficar durante los experimentos en el eje Y, de fricción interna, del registrador X-Y-t), en abscisas. Se señalan también las temperaturas T_a que se obtuvieron los puntos de la calibración y la amplitud de deformación correspondiente, ó sea $\epsilon_0 = "2"$.

A los puntos experimentales representados en la Fig. 4.19, se le aplica cuadrados mínimos, suponiendo que el comportamiento es lineal y la ordenada al origen nula, resultando:

$$Q_{DL}^{-1} = K_2 Q_C^{-1} = (2,34 \times 10^{-5} \text{ mV}^{-1}) \cdot Q_C^{-1} [\text{mV}] \quad (4.15)$$

para valores de $Q_C^{-1} \leq 2200 \text{ mV}$, con un error en la pendiente del 1,6%.

Es importante hacer notar que esta calibración sólo es utilizable para la aleación empleada en la calibración ó metales que presenten idéntica variación de f^2 con la temperatura. En efecto, en la Fig. 4.19 se observa una recta para las variables Q_{DL}^{-1} vs. Q_C^{-1} donde de la ec.(1.93) es:

$Q_C^{-1} = K' V / f^2$; V es la tensión V_d , proporcional a la cupla aplicada en el transductor de excitación del péndulo automático, f es la frecuencia natural de resonancia (variable con la temperatura por variación del módulo de corte del material), $\mathcal{E}$ es la amplitud máxima de operación y K' es una constante de proporcionalidad.

A partir de la ec.(4.15) y conociendo las relaciones entre los distintos $\mathcal{E}_0$ se pueden obtener las distintas curvas de calibración. Existe una curva de calibración para cada $\mathcal{E}_0$, por cuanto el equipo opera en forma normal, es decir, para imprimir mayor $\mathcal{E}$ requiere mayor corriente ó sea mayor V en el transductor, lo que se traduce en mayor Q_C^{-1} . Sofisticando el equipo se podría compensar el aumento de V con una reducción de la salida Q_C^{-1} , proporcional, para que, siempre que Q_{DL}^{-1} no dependa de $\mathcal{E}$, se obtenga igual señal Q_C^{-1} , para todo $\mathcal{E}$.

Como ejemplo, se muestra a continuación cómo se modifica la curva de calibración de la ec. (4.15) y Fig. 4.19, para el caso en que la amplitud $\mathcal{E}_0$ sea $\mathcal{E}$ "1,5".

Llamando τ a la relación entre amplitudes:

$$\tau_{\text{"2"/"1,5"}} = \mathcal{E}_2 / \mathcal{E}_{1,5} \quad \text{entonces:}$$

$$K_{1,5} = K_2 \cdot \tau_{2/1,5} \quad ; \text{ y finalmente:}$$

$$Q_{FD}^{-1} \quad 1,5 = K_{1,5} \left[\text{mV}^{-1} \right] \times Q_C^{-1} \left[\text{mV} \right] \quad (4.16)$$

Los valores de $\mathcal{E}_0$ de la Tabla 4.1 permiten calcular todos los $\tau_{\text{"2"/"j"}}$ necesarios, con "j" igual a 1; 1,25; 1,5; 3; ó 5. Con éstos y el valor de K_2 dado en la ec.(4.15), se pueden calcular los distintos K_j necesarios para construir las distintas curvas de calibración, según sea el $\mathcal{E}$ máximo elegido para hacer operar al péndulo automático.

1.6.5. Ensayo de control del sistema optoelectrónico del péndulo de frecuencias medias.

La calibración de la salida del fotodiodo versus amplitud de deformación, fue descripta en este mismo capítulo, en 1.6.3. En la misma se observaba

la respuesta de un fotodiodo, y de su electrónica asociada, ante los movimientos de un haz de luz. Este movimiento respondía a la oscilación cíclica del péndulo. En este caso se alimentaba la lámpara L (ver Fig. 4.20) con C.C. estabilizada.

En esta calibración, en cambio, se somete al fotodiodo y al sistema óptico asociado, a un ensayo que permita observar su comportamiento en condiciones normales. A posteriori, antes de cada experimento, durante los mismos, o bien al introducir alguna variante en el sistema óptico o electrónico, se podrá verificar, o imponer, dicho comportamiento.

Ahora la lámpara L (ver Fig. 4.20) se alimenta con C.A. mediante un transformador, lo que ocasiona que el F-D vea una variación sinusoidal de 1 00 Hz.

El circuito incluye además los siguientes componentes:

OSC., osciloscopio donde se visualiza V_g'' , señal sinusoidal proporcional a la generada en el F-D

E. DE C., electrónica de comando del péndulo

P., periodómetro (permite controlar indirectamente la temperatura del espécimen)

Pre-A, pre-amplificador incluido en la caja de la óptica del péndulo. L, la, E y F-D, lámpara, lentes, espejo solidario al eje de torsión y fotodiodo, respectivamente.

M, multímetro digital, utilizado como voltímetro en la conexión 1 (aquí se lee una tensión V_A eficaz (convencional) de C.A. que es la tensión con que se está alimentando a L).

La tensión V_A se fijó arbitrariamente en 3,82 V.

En la conexión 2, M, conectado como milivoltímetro, lee una tensión eficaz de C.A., V_g'' . Para $V_A = 3,82$ V y $T_{amb} = 20$ C se lee $V_g'' = 25,2$ mV.

R, resistencia variable que permite obtener una $V_A = 3,82$ V.

Esta calibración involucra también fijar una distancia lámpara-espejo (medida con calibre), una puesta a foco del haz de luz sobre la pantalla anterior al F-D y un centrado de dicho haz sobre el área útil de dicha pantalla.

Se observa que V_g varía fuertemente con el centrado del haz, con la ten-

sión V_A de alimentación de L y con la T_{F-D} (temperatura en cercanías del fotodiodo), y que, en cambio, varía poco con la distancia lámpara-espejo.

Disponer de este control permite: reemplazar la lámpara L de filamento (modificando la salida del pre-amplificador si su intensidad luminosa fuese muy diferente de la anterior); reemplazar el espejo E (con el mismo criterio); comparar distintas experiencias F.I. versus temperatura, pues al mantener un cierto V_q'' aproximadamente constante, asegura la realización de todas a una misma amplitud de deformación (ya que la E. de C. del péndulo mantiene un cierto valor de V_g constante, independientemente que el sistema óptico o el F-D varíen su salida, para mantener las oscilaciones, y esto asegura constancia de amplitud de oscilación dentro de una misma experiencia o bien de experiencia a experiencia siempre que las salidas apuntadas no varíen).

Si esto se complementa con un posicionamiento idéntico, del imán permanente de la cruz del péndulo, entre las bobinas excitadoras, cuando se cambia de probeta, se asegura también para todas las experiencias, la calibración de fricción interna Q_{pl}^{-1} versus Q_C^{-1} que se describe en 1.6.4. en este mismo capítulo.

1.6.5. Calibración de las termocuplas de medición de ambos péndulos.

Cuando se adquiere una termocupla envainada, o se la construye a partir de los termoelementos, es típico encontrar un error sistemático de un 1% respecto de la Tabla de Fem Internacional (esto puede atribuirse principalmente a la variación, de la composición o pureza, de los metales o aleaciones que conforman el par). Por otra parte, en la sección 1.4.3. se vió que un error de tan sólo un 1% en las temperaturas de pico puede conducir a errores muy elevados para la energía de activación dependiendo del corrimiento de frecuencias efectuado.

Por ello, fue nuestra preocupación medir el valor absoluto y el signo de dicho error sistemático, para eliminarlo de nuestras mediciones mediante una calibración simultánea de todas las termocuplas a emplear, tanto en el péndulo de frecuencias bajas como en el de frecuencias medias. Esta calibración nos habilitaba, recién entonces, a comparar picos de F.I. versus temperatura obtenidos en uno y otro equipo.

Se partió de dos familias de termocuplas "K" (cromel-alumel), envainadas en acero inoxidable, de diámetro exterior de vaina 1 mm y 0,5 mm, que son provistas con la punta caliente ya soldada. A estas termocuplas se les construyó las puntas frías siguiendo la cuidadosa rutina que se describe a continuación:

a) Calentamiento en horno eléctrico durante una hora a 423K, para eliminar la humedad del óxido que oficia como aislante dentro de la vaina de inoxidable.

b) Sellado de la vaina con cianocrilato una vez enfriada, para evitar una futura entrada de humedad.

c) Uso de cables compensados para no introducir la vaina en el punto frío (típica fuente de corte de las soldaduras y de humedad en el óxido aislante).

d) Soldadura de los cables de compensación a cables de cobre envainados y bajo plástico.

e) Encapsulado en resina poliéster de las soldaduras entre el cromel y el alumel y los cables de compensación, para evitar movimiento en las soldaduras.

f) Envainado en malla de cobre de los cables de compensación y conexión de la malla a la vaina de inoxidable de la termocupla. Puesta a tierra de toda la malla.

g) Las puntas frías cromel-cobre y alumel-cobre se disponen separadas en sendos tubos muy finos de pirex con agua destilada en su interior, sumergidos a su vez en una mezcla de granalla de hielo y agua, contenida en un vaso Dewar.

A su vez se construyó una termocupla de calibración ó referencia (T.C.R.) con termoelementos de cromel y alumel envainados en soportes cerámicos. Esta T.C.R. fue calibrada mediante tres puntos fijos: hielo en fusión (273 K), Zinc en fusión (692,4 K) y ClNa en fusión (1074K). Los dos últimos puntos citados se lograron en un crisol ubicado en un horno eléctrico. Con la T.C.R. se determinaron las mesetas de las curvas de arresto térmico (temperatura versus tiempo), tanto en calentamiento como en enfriamiento. Como instrumentos de medición de fem se utilizaron:

1 Potenciómetro "CROPICO" - Sensibilidad: 5 microvolts

1 Multímetro digital "HP" 3465 B - Sensibilidad: 1 microvolt en escala de 20 mv y 10 microvolt en escala de 200 mv (este instrumento no mide fem, pero la diferencia es despreciable debido a su muy elevada impedancia de entrada) La calibración de la T.C.R. se vierte en la Fig. 4.21, como curva A. En ordenadas se grafica la diferencia, en mv, que resulta de restar la fem que la termocupla T.C.R. dió en el punto fijo y lo que debería haber dado según la tabla de Fem Internacional, o sea: (fem T.C.R. - fem Int.). En abscisas se grafica la fem de la T.C.R.

Luego de calibrada la T.C.R. de referencia, se usó ésta para calibrar las restantes termocuplas (TI, TII, TIII, T IV y TV), realizando estabilizaciones de temperatura mediante un regulador "DERC" a tiristores, dentro de un horno eléctrico, con las puntas calientes muy próximas, introducidas en un bloque de

cobre de 200 gr. como elemento homogeneizador, y con las puntas frías en el mismo vaso Dewar. Con los valores de fem medidos de esta manera con la T.C.R. y los medidos por cada termocupla individual, y en base a la curva A de la Fig. 4.21, se construyeron las curvas I, II, III, IV y V que también figuran en dicha figura.

Para cada curva, la ordenada es la resta entre lo que mide la termocupla T_i ($i = I, II, III, IV$ ó V) de que se trate, menos lo que debería medir según la Tabla de Fem Internacional, ó sea: ($fem T_i - fem INT.$). Para cada curva, la abscisa es la fem que mide la termocupla de que se trate, ó sea la fem T_i .

Observaciones sobre los resultados de la Fig. 4.21:

- Las termocuplas I, II, III, IV pertenecen al mismo fabricante de elementos envainados y vemos que presentan un comportamiento similar si bien existe dispersión. La termocupla V, pertenece a un segundo fabricante y posee un error sistemático mayor y de signo opuesto.

- Vemos que el error sistemático puede ser, como en el caso de la T V, de un 1% (unos 10K, a 1000 K) y que pueden sumarse los efectos si se comparan, sin conocerlos, los resultados de la TI y TV (unos 13K en total, a 1000 K).

- Debe señalarse que las curvas de arresto térmico, la preparación de los puntos fijos y la construcción de las termocuplas, constituyen tareas más delicadas de lo que pudiese suponerse a primera vista, si se desea obtener repetibilidad y confianza en las mediciones (baste con mencionar que la salida de una dada termocupla varía en varios grados si los alambres no son bien recogidos previamente, cosa que comprobamos en estas experiencias).

- Los puntos de las curvas I, II, III, IV y V están afectados por un error en ordenadas de 0,03 mv (aprox. $3/4$ K). Consideramos que un error en la medida de temperatura con una termocupla (habiendo ya descartado, por supuesto el sistemático), de 1K, es más que aceptable, y que bajarlo a $1/2$ K ó menos, exige experimentos de calibración muy sofisticados, que incluyan además a los instrumentos de medición (dos multímetros digitales de buena calidad, de alta sensibilidad, en la escala típica de 200 mv, ante una misma fem, pueden diferir comúnmente en 0,02 mv, lo que representa en el caso de una termocupla de cromel-alumel una diferencia de $1/2$ K).

- 1.7. Desarrollo de un método de medición original para péndulos de torsión (y flexión) que permite obtener F.I. y Defecto en módulo intrínsecos versus temperatura.

1.7.1. Fundamento del método.

En toda la literatura en que se trata de obtener F.I. intrínseca (la que exhibiría un espécimen sujeto a una misma deformación en todos sus puntos) versus temperatura, se realizan mediciones de F.I. versus amplitud máxima de deformación ϵ_0 , para diferentes temperaturas que deben mantenerse constantes.

Utilizando luego, por ejemplo, para el caso de torsión y espécimen cilíndrico, la expresión (1.104):

$$A_I (\epsilon_0) = A (\epsilon_0) + \frac{\epsilon_0}{4} \cdot \frac{dA (\epsilon_0)}{d\epsilon_0}$$

derivada por Povoio y Gibaba /13/, se obtiene la curva que interesa o sea la de F.I. intrínseca versus temperatura, para cierto ϵ_0 particular. Esta curva, en la mayoría de los casos, es la única que tiene sentido comparar con la teoría, donde se supone siempre deformación homogénea en todo punto.

A_I y A pueden representar F.I. intrínseca y F.I. medida, respectivamente, o bien defecto en módulo, intrínseco y medido.

En todos los casos se observa que el camino arriba descripto conduce a obtener curvas bondadosas de F.I. versus ϵ , y en cambio, curvas de F.I. versus T con mucha dispersión y distorsionadas.

En el método desarrollado en este trabajo, se obtiene la información necesaria para construir la curva A_I versus T durante el desarrollo de la propia experiencia, A (medida) versus T .

La ec. (1.104) se aproxima por:

$$A_I (\epsilon_0) = A (\epsilon_0) + \frac{\epsilon_0}{4} \cdot \frac{\Delta A (\epsilon_0)}{\Delta \epsilon_0} \quad (4.17)$$

como fuera sugerido por Povoio y Schäfer /14/.

En el transcurso de la propia medición de Q^{-1} versus T (en lo que sigue consideraremos el caso en que A se identifica con la F.I.), que se realiza siempre a cierta velocidad de calentamiento o enfriamiento constante, y para velocidades no muy altas, es posible imponer que el péndulo vaya operando a dos amplitudes de deformación distintas pero próximas, ϵ_1 y ϵ_2 . Esta realización de escalones en la amplitud de deformación puede interpretarse como:

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_0$$

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_0 + \Delta \mathcal{E}_0$$

o bien como: $\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_0$

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_0 - \Delta \mathcal{E}_0$$

Desarrollaremos el primer caso (el segundo es similar).

La realización de pequeños incrementos en $\mathcal{E}_0$ (previamente calibrados; ver 1.6.3.) permite obtener distintos valores medidos de Q_C^{-1} (señal que entrega el péndulo automático y que se grafica en un X-Y). De acuerdo a lo expresado en 1.6.4. esos Q_C^{-1} serán distintos por ser distinta la corriente de excitación para cada $\mathcal{E}_0$ (aún cuando no haya existido dependencia de la F.I. con $\mathcal{E}$).

Para determinar si realmente ha existido una variación de la F.I. medida, atribuible a que esa F.I., a esa temperatura, depende de $\mathcal{E}$, debe hacerse el cálculo:

$$Q_I^{-1}(\mathcal{E}_1, T_0) = Q_1^{-1} \left|_{T=T_0} + \frac{\mathcal{E}_1}{4} \cdot \frac{[Q_2^{-1} \cdot (\mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2) - Q_1^{-1}]}{(\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)} \right|_{T=T_0} \quad (4.18)$$

Esta ecuación realiza lo pedido en la ec. (4.17), pero además corrige las diferencias sistemáticas de señal Q_C^{-1} correspondientes al principio de funcionamiento propio de nuestro péndulo.

Q_1^{-1} o Q_2^{-1} se relacionan con Q_C^{-1} a través de la constante que corresponda al $\mathcal{E}$ impuesto (ver ec. (4.15)).

Un ejemplo del uso de este método (que podría denominarse como "método de los escalones") se presenta en la Fig. 4.22. En la misma, las curvas (a) y (b) indican una señal proporcional a Q_C^{-1} , V/f^2 , para $\mathcal{E}_1 = 4,6 \times 10^{-5}$ y $\mathcal{E}_2 = 5,8 \times 10^{-5}$, respectivamente, para Zr policristalino, ensayado a una velocidad de 80 K h^{-1} . Los escalones realizados desde (a) a (b), o bien escalones interpolados entre ambas curvas, permiten aplicar la ec. (4.18). La curva (c) es la misma curva (a), pero resolando la constante de calibración que corresponda a $\mathcal{E}_1$, y representa F.I. medida versus temperatura. La curva (d) surge de la ec. (4.18) y de la aplicación de las constantes de calibración correspondientes (o sea para $\mathcal{E}_1$, Q_1^{-1} se obtendrá con K_1 dado por una ec. del tipo de la ec.

(4.15) y para ϵ_2 , Q_2^{-1} se obtendrá con su correspondiente K_2). Esta curva representa la F.I. intrínseca versus temperatura que se buscaba. Como puede apreciarse resulta una curva continua, sin dispersión o distorsión. La curva (d) puede compararse directamente con los modelos teóricos.

Gran parte de los experimentos dedicados al estudio de la histéresis de F.I. versus temperatura en Zr (ver Cap. V), fue sometida a este método, por lo que aparte del análisis que hemos realizado de dichos experimentos, son posibles de ser utilizados directamente por otros investigadores.

Como ya se dijo, el método es aplicable también a la obtención del defecto en módulo intrínseco, $(\frac{\Delta M}{M})_I$. Esta es otra magnitud que un modelo debe predecir, por lo que se logra una comparación directa sin modificar el modelo.

El mismo espécimen utilizado en la Fig. 4.22 exhibió una variación de su defecto en módulo medido $\frac{\Delta M}{M}$, a una amplitud de deformación máxima ϵ_0 de $4,6 \times 10^{-5}$, muy fuerte, cercana al 60%. Sin embargo, para el defecto en módulo, el incremento en ϵ_0 hasta $5,8 \times 10^{-5}$ no fue suficiente como para aplicar la ec. (4.17), debido a que los escalones en $\Delta M/M$ resultaron del orden de 10^{-4} , valor que está dentro de los límites de precisión de nuestro instrumental. Se hace necesario en este caso provocar mayores incrementos de ϵ .

Para el caso del péndulo de reed, puede aplicarse también esta metodología. En ese péndulo, de acuerdo a la ec. (1.106), las magnitudes intrínsecas resultan:

$$A_I(\epsilon_0) = A(\epsilon_0) + \frac{7}{9} \epsilon_0 \cdot \frac{dA(\epsilon_0)}{d\epsilon_0} + \frac{1}{9} \epsilon_0^2 \cdot \frac{d^2A(\epsilon_0)}{d\epsilon_0^2}$$

En este caso la corrección tiene implícitamente asociado un mayor error debido a la presencia de una derivada segunda. Esto se traslada al método, que requiere ahora la realización de dos escalones sucesivos, desde ϵ_1 a ϵ_2 , y desde ϵ_2 a ϵ_3 , a una misma temperatura. La derivada segunda (sin introducir la modificación de Q^{-1} ante cambios de ϵ , propia del incremento de tensión o corriente necesaria para aumentar la deformación) se debería calcular en este caso como:

$$\left. \frac{d^2A}{d\epsilon_1^2} \right|_{\epsilon_1, T=T_0} = \frac{\frac{A_3 - A_2}{\epsilon_3 - \epsilon_2} - \frac{A_2 - A_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1}}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \quad (4.19) \quad \left. \right|_{T=T_0}$$

1.7.2. Evaluación del error del método.

Para evaluar el error que puede introducir la aplicación de este método, o dicho de otra manera, qué significa la expresión "pequeños incrementos de ϵ " utilizada en 1.7.1., se parte de una función Q^{-1} versus temperatura que sea derivable. De tal manera se podrán comparar, el valor obtenido aplicando la ec. (4.17):

$$Q_I^{-1}(\text{MÉTODO}) = Q^{-1}(\epsilon_1) + \frac{\epsilon_1}{4} \cdot \frac{Q(\epsilon_2) - Q(\epsilon_1)}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \Big|_{T_0} \quad (4.20)$$

con el valor calculable analíticamente:

$$Q_I^{-1}(\text{ANALÍTICO}) = Q^{-1}(\epsilon_1) + \frac{\epsilon_1}{4} \cdot \frac{dQ}{d\epsilon} \Big|_{\epsilon_1, T_0} \quad (4.21)$$

La comparación la haremos mediante el error relativo o discrepancia, definidos como:

$$\epsilon_r(\%) = \frac{Q_I^{-1}(\text{MÉTODO}) - Q_I^{-1}(\text{ANALÍTICO})}{Q_I^{-1}(\text{ANALÍTICO})} \cdot 100 \quad (4.22)$$

Como función se eligió a:

$$Q^{-1}(\epsilon) = \left[\frac{a(b\epsilon)^c}{1 + (b\epsilon)^{2c}} \right] + (h + m\epsilon) \quad (4.23)$$

Esta expresión, con los valores:

$a = 6 \times 10^{-3}$; $b = 1 \times 10^5$; $c = 1,3$; $h = 9,09 \times 10^{-5}$; $m = 9,09$, reproduce muy bien una curva Q^{-1} versus ϵ obtenida en Zr por Povolo y Fernández /15/ (que aparece en la Fig. 6 de esa referencia). Interesa por tratarse de un caso de fuerte dependencia con la amplitud de deformación, donde el reemplazo de la derivada por el cociente incremental, puede originar trastornos.

La curva (4.23) se representa en la Fig. 4.23. El primer sumando representa un pico de F.I. simétrico en un eje de abscisas logarítmico ($\log_{10} b\epsilon$). El segundo sumando, en ese eje de abscisas, representa un fondo de F.I. creciente con ϵ . La suma representa bien al comportamiento real.

A continuación se obtiene fácilmente la derivada de la ec. (4.23) y se aplica la expresión del error (4.22) para distintas relaciones o escalones de amplitudes de deformación. Para el escalón utilizado en la confección de la Fig. 4.22, $\epsilon_2/\epsilon_1 = 1,26$, resulta una discrepancia inferior al 4%, aún para los

puntos de inflexión de la curva (4.23). Es decir que, aproximadamente, para incrementos de un 25% en ϵ (incremento que puede reducirse, hasta ciertos límites), no se introducen errores mayores del 4% por la aplicación del método, lo cual es considerado como aceptable.

2. Material ensayado y tratamiento de las probetas.

2.1. Metales y aleaciones utilizados.

Se hicieron experimentos con Zr policristalino de pureza nuclear y con policristales de la aleación "Zircaloy - 4" (Zry-4), que posee al Sn, al Fe y al Cr como aleantes, y al Zr como metal base. La composición y principales impurezas de ambos materiales aparece en la TABLA 4.2. Se midió al espectro de F.I. en Nb policristalino en el mismo rango de temperaturas del Zr. Se procesaron y analizaron mediciones de F.I. realizadas en monocristales de Nb por Ito y Gibala /16/.

Este material se ensayó en forma de alambre o de chapa, en ambos péndulos. Las dimensiones típicas de los especímenes fueron, bajo la forma de alambre: $l_{EM} = 100 \text{ mm}$ y $dp = 1 \text{ mm}$ (0,2 a 1 Hz); $l_{EM} = 100 \text{ mm}$ y $dp = 2 \text{ mm}$ ($\sim 9 \text{ Hz}$); $l_{EM} = 28 \text{ mm}$ y $dp = 2 \text{ mm}$ ($\sim 90 \text{ Hz}$); y bajo la forma de chapa: $(50 \times 4 \times 0,4) \text{ mm}^3$ ($\sim 1 \text{ Hz}$); $(28 \times 4 \times 1) \text{ mm}^3$ ($\sim 90 \text{ Hz}$). Con l_{EM} se designa a la longitud entre mordazas y con dp al diámetro del alambre o probeta.

Para especímenes que debían ser ensayados en péndulos diferentes y luego comparados, se partía de cierto diámetro y longitud iniciales idénticos en ambas probetas. Luego, ubicados en forma adyacente, se realizaba sobre ellos los tratamientos descriptos en 2.2.2. y 2.2.3. Finalmente se decapaban ambos especímenes hasta lograr los dp arriba señalados, y se cortaban para lograr los l_{EM} indicados para cada péndulo. Esto aseguraba contar con especímenes gemelos cuyos espectros de F.I. pudieran ser utilizados para la determinación de parámetros de relajación.

2.2. Tratamientos químicos y termomecánicos efectuados sobre las probetas en las etapas anteriores y posteriores al ensayo.

2.2.1. Para dimensionar los especímenes

Consistió en un decapado químico, que tenía por fin ajustar las dimensiones del alambre o de la chapa, a la frecuencia de operación de cada péndulo. Permitía también eliminar, eventuales capas superficiales de óxido, introducidas en los tratamientos termomecánicos.

Para Zr y Zry-4, se usó como solución decapante, H₂O destilada, HNO₃ pro-análisis y FH pro-análisis, en proporción 50 : 47 : 3, a temperatura ambiente. Se obtuvo un decapado de unas décimas de mm. cada 15 minutos (aproximadamente), agitando constantemente la solución. El ataque es inicialmente lento y adquiere gran velocidad cuando comienzan a despedirse vapores de color marrón oscuro. Para mejorar la terminación en el decapado de probetas cilíndricas (sobre todo las largas, de unos 150 mm. de longitud) en cuanto a su uniformidad en el diámetro final a todo lo largo de las mismas, se construyó un sistema rotatorio horizontal donde disponer el tubo de ensayo conteniendo la solución decapante y la probeta a decapar /17/. En el mismo se utilizaron dos rulemanes, un tubo de resina sintética para portar la solución, y un motor eléctrico de velocidad regulable. Se obtuvieron resultados satisfactorios.

2.2.2. Para relevar tensiones

En los primeros experimentos, los especímenes "así como fueron recibidos" cilíndricos, daban lugar a fuertes rotaciones de los péndulos, cuando eran calentados hasta unos 1100 K durante las mediciones o durante calentamientos previos a la medición en descenso de temperatura. Tales rotaciones son completamente indeseables en los casos, como el nuestro, en que se utilizan captadores optoelectrónicos, pues provocan un paulatino descentrado del haz de luz sobre el captor, que introduce a su vez errores sistemáticos en la variable ϵ e indirectamente en la variable F.I.

La rotación obedece principalmente a la relajación de tensiones internas, por lo que se decidió someter a todos los especímenes, previo a su instalación en los péndulos, a un recocido de 1 a 2 horas (típicamente 2 horas), a unos 1023 K, a menos que algún tratamiento térmico especial (ver 2.2.3.) sobrepasara ambas condiciones.

En el caso particular de experimentos con chapa texturada (ver 2.2.4.) era menester no recocer previamente, para poder observar el efecto de dicha textura sobre la F.I. antes de que una "textura de recocido" reemplazara a la "textura por deformación". Sin embargo, en este caso, observamos que la situación era favorable para nuestro experimento, pues no registramos rotación alguna al calentar.

Este comportamiento lo atribuimos a que la torsión, en cualquier sección que no sea la circular, se debe llevar a cabo con deformaciones de tracción y compresión longitudinales (ver Apéndice 2), las que no podrían tener lugar debido a la restricción que imponen las mordazas sobre el espécimen.

Los recocidos de 2 horas se llevaron a cabo en el sistema de recocidos ba-

jo alto vacío dinámico (descrito en la sección 1.2.3.), en el rango de 10^{-4} Pa. Los especímenes, luego del recocido, en la mayoría de los casos, presentaban una superficie brillante como la que poseían "así como fueron recibidos", sin cambio de coloración. Finalmente se decapaban ligeramente, según lo descrito en 2.2.1.

2.2.3. Para crecer el tamaño de grano.

Gran parte de los estudios se hizo empleando al T. de G. como parámetro. Fue necesario entonces, hacer una revisión sobre trabajos previos relacionados con el crecimiento de grano en Zr y sus aleaciones, y adoptar finalmente al siguiente procedimiento para variar el T. de G. de nuestro Zr y de nuestro Zry-4.

2.2.3.1. Trabajos previos sobre crecimiento de grano en zirconio y aleaciones de zirconio.

En algunos metales y aleaciones un tratamiento térmico de recocido prolongado es suficiente para crecer el T. de G. en forma notable /18/.

En este caso se habla de "crecimiento normal de granos". El material no requiere deformación previa, y al ser sometido a una temperatura suficientemente elevada, los B. de G. se desplazan lentamente y producen un aumento uniforme del T. de G.

El desplazamiento de los bordes es mucho más lento que el que se opera en los metales deformados en frío (en este último caso se produce movimiento de los subbordes de grano durante la recuperación, movimiento de los B. de G. durante el crecimiento de grano recrystalizado y movimiento de los B. de G. durante la recrystalización secundaria).

La "fuerza" que impulsa el crecimiento normal de granos depende de la energía asociada a los B. de G. Si el T. de G. aumenta, el área total de los B. de G. disminuye, y por tanto disminuye también la energía del material.

La existencia de una segunda fase dispersa y la presencia de una textura fuerte son causas de crecimiento restringido del grano (estas dos causas se presentan en nuestro caso, al trabajar con la aleación Zry-4, y con un alambre de Zr o Zry-4 que por fabricación debe poseer textura de fibra.

Temperaturas elevadas tienden a eliminar dichas causas y puede producirse recrystalización secundaria (ésta no es deseada en nuestro experimento, por cuanto en general, se produce sólo un reemplazo parcial de los granos finos por unos pocos granos gruesos, siendo nuestro interés lograr distintos T. de G.

pero homogéneos, en las distintas probetas).

Aparte de la recristalización secundaria se cuenta con otro método para intentar obtener grano muy grueso (en ciertos metales como el Al pueden obtenerse monocristales). Se trata del Método de Deformación-Recocido ("Strain-Anneal"). Se busca obtener en el material, zonas de deformación de muy bajo porcentaje. Se habla en este caso de la existencia de una "deformación crítica", D_c .

El T. de G. inmediatamente al final de la etapa de recristalización (antes que comience la tercera etapa, o de crecimiento de granos recristalizados), depende del porcentaje de deformación. El T. de G. crece rápidamente con la

disminución del porcentaje de deformación. Esto obedece a que durante la recristalización se forma un conjunto de granos totalmente nuevos. Los nuevos cristales se "nuclear" u originan en puntos de alta deformación en la red. Así, una deformación alta, da lugar a mayor número de núcleos, los que al crecer encuentran como obstáculos a sus vecinos. Por otro lado una deformación muy pequeña hace imposible la recristalización en un período de tiempo razonable (la "fuerza" impulsora para la recristalización procede de la energía almacenada en el trabajado en frío). Aparece así la deformación D_c , o sea "la cantidad mínima de deformación que permite a la probeta recristalizar en un tiempo razonable".

El material de partida debe estar libre de deformaciones y en un estado de grano fino y uniforme. Estas condiciones usualmente se obtienen mediante una fuerte deformación en frío seguida del recocido necesario para la recristalización. De esta manera, al deformar para efectuar el Strain-Anneal, se logra una deformación homogénea (uniforme en todos los puntos del policristal) y se reduce la probabilidad de nucleaciones indeseables. En general conviene decapar la probeta un cierto espesor luego de la deformación, pues la superficie de un espécimen deformado exhibe una mayor tendencia a la nucleación que su interior. El párrafo precedente corresponde a la descripción de la técnica de Strain-Anneal para crecer monocristales /19/.

La revisión que a continuación se detalla, sobre el crecimiento de granos en Zr y aleaciones de Zr, no pretende ser completa.

Colin y Iher /20/ estudiaron el crecimiento de grano en circonio, y la distribución de T. de G. dentro de un mismo espécimen. Para granos crecidos mediante recocidos isotérmicos dentro del rango 873 K - 1073 K, determinaron que se cumplía:

$$L = K t^n \quad (4.24)$$

$$K = K_0 e^{-Q/RT}$$

donde:

t es el tiempo de recocido

T es la temperatura de recocido

n es un número real tal que, $0 < n < 1$, (para Zr valdría 0,25, a 1073 K)

Q es la energía de activación (para Zr puro valdría unos 84 kJ/mol).

Respecto a la distribución de L , la misma sería, en un plano, del tipo normal logarítmica (o sea una gaussiana en la variable $\ln L$).

Douglas /6/ cita trabajos realizados en Zr (ioduro) y esponja de Zr, en los que el gráfico "Diámetro del grano versus deformación" exhibe un máximo en los puntos (600 μm , 1%) y (480 μm , 2,5%).

Bokros /22/ estudió el crecimiento de grano en Zr, en Zircaloy III y en Zircaloy II, encontrando en los primeros un crecimiento muy grande por recocido posterior a una deformación plástica crítica. Por ejemplo, para Zr halló una D_c del 15% para una temperatura de recocido de 755K variando al 2% para 880K. En el Zircaloy III halló una D_c del 15% para 839 K al 5% para 922K. No halló una deformación crítica en Zircaloy II trabajando hasta temperaturas de 922 K. Sugirió que el crecimiento, en este caso, era controlado por pequeñas partículas de segunda fase.

Coleman et al. /23/ en (Zr-Cr-Fe) y Versaci /24/ en Zircaloy-4, determinaron que las partículas podían inhibir la migración del B. de G. pero no controlar su tamaño. Coleman et al. hallan que una D_c para crecer el grano puede introducirse en base a un tratamiento termomecánico especial previo, obteniendo, con un valor de D_c del 11%, granos de 800 μm . Las deformaciones previas al recocido, rastreadas por estos autores, fueron del 3% al 45%. En el caso de Versaci, fueron del 20% al 70%, no pudiendo señalarse en dicho rango una deformación crítica.

Nicolai et al. /25/ obtuvieron grano muy grueso y monocristales de Zr-alfa mediante una técnica basada en la repetición de Ciclos Térmicos, a temperaturas superiores a la del cambio de fase alfa-beta, y a temperaturas ligeramente inferiores a dicha temperatura. La duración de los recocidos a temperaturas de unos 1473 K era de unas horas, y apuntaba a favorecer el crecimiento de un único cristal beta. La duración de los recocidos a temperaturas de unos 1100 K, era de días a decenas de días, lo que aseguraba una gran estabilidad estructural, revelada en los diagramas de Laue.

2.2.3.2. Obtención de distintos T. de G. en Zr y en Zry-4.

Para crecer el grano en Zr se adoptó el método de recocer a alta temperatu

ra por tiempos prolongados. Para ello los especímenes fueron encapsulados en cuarzo bajo argón. Para evitar la reacción entre el Zr y el Si a alta temperatura, las probetas fueron envueltas en láminas delgadas de tantalio. El tantalio, antes de ser usado como contenedor, fue sometido a un tratamiento de limpieza. Este consistió en un decapado con una solución de HF, H₂SO₄ y HNO₃, en proporción 1:2,5 :1 a 273 K, durante aproximadamente treinta segundos. Luego fue lavado con agua destilada y finalmente con acetona de alta pureza. A partir de entonces se lo trabajaba con guantes plásticos para evitar contaminaciones en el manipuleo.

Se incluyeron también probetas de Zry-4, como comparación, bajo el mismo procedimiento.

En el sistema de encapsulado, descripto en la sección 1.3.3., se hizo un vacío del orden de 0,7 mPa, y luego de realizar dos lavados con argón se inyectó este gas en la cápsula a una presión de 200 torr, de manera que a la temperatura de recocido (en general 1023K) se tuvo una presión de argón cercana a la atmosférica.

Se hicieron recocidos desde algunas horas y hasta unos 10 días de duración. Los resultados figuran en la Tabla 4.3.

Los especímenes de Zr presentaron un tamaño final de grano que sigue una ley como la de la ec. (4.24).

Por los resultados obtenidos en el caso del Zry-4 (probetas P', C' y E'), pudo inferirse que no cabía esperar incrementos sustanciales en el T. de G. durante los experimentos de F.I., en los que usualmente barreríamos temperaturas desde temperatura ambiente hasta 1000K o 1100K, retornando a temperatura ambiente.

Para lograr probetas de Zry-4 con distinto T. de G. debió implementarse el método de Strain-Anneal. Con la trefiladora descripta en la sección 1.3.3., y una trefila de acero duro de joyería con calibres de crecientes de décima en décima (de mm.), se imprimieron a muy baja velocidad, distintos porcentajes de deformación, los cuales figuran en la Tabla 4.4. El porcentaje de deformación se calculó como:

$$\epsilon (\%) = \left[(d_{pi}^2 - d_{pf}^2) / d_{pi}^2 \right] \times 100$$

donde: d_{pi} indica el diámetro inicial de la probeta y

d_{pf} indica el diámetro final de la misma.

Todas las probetas recibieron un recocido previo al trefilado, para permi-

tir alcanzar valores altos de ϵ (%) que de otro modo no se hubieran logrado partiendo del material "así como recibido", debido al endurecimiento por trabajo.

Dicho recocido también se realizó en cápsulas de cuarzo y bajo argón, de acuerdo a la descripción dada arriba, durante 2 horas a 1023 K. Al mismo tiempo, este recocido, permite realizar las deformaciones sobre un material relativamente más libre de deformaciones. Como se comentó en 2.2.3.1. esto conduce luego a una deformación más homogénea y finalmente a un nuevo grano más parejo. Esto último era un objetivo deseable en nuestro caso en que se trataba de asociar un número, como T. de G., a toda una distribución de tamaños.

Los valores: tamaño de grano-porcentaje de deformación correspondientes a las probetas V y T concuerdan ajustadamente con los de Versaci /24/ ya citados. Los valores correspondientes a la probeta W (259 μ m, 3%), indicarían la existencia de una deformación crítica en Zry-4, cercana a esos valores, que no pudo ser detectada en /24/ debido al rango de deformaciones cubierto. El valor de D_c podría ser ligeramente inferior o superior a 3%, ya que desconocemos en qué lateral del pico correspondiente a D_c se encuentra W.

2.2.4. Para obtener cierta textura.

Las probetas obtenidas a partir de alambre de Zr y de Zry-4 (ya sea las "así como fueron recibidas" o las trefiladas en el presente trabajo), debían exhibir Textura de Fibra. La misma, para metales h.c.p., no presenta uno o dos ejes claramente privilegiados como en el caso de metales cúbicos /26,27/, sobre todo si el metal posee al maclado como un modo alternativo de deformación. Para el Zr, ante trabajado en frío, cabe esperar cierta preponderancia del eje $\langle 1010 \rangle$ en la dirección de trafilado.

Con el fin de obtener probetas con una textura diferente a la anterior, se laminó en frío una barra de Zr, en tres etapas, con dos recocidos intermedios (en vacío dinámico de 1m Pa, a 1073 K, durante dos horas). En la última etapa se alcanzó un espesor de 1mm, con una deformación del 58%.

Esta deformación fue calculada como: $\epsilon(\%) = \left[\frac{e_i - e_f}{e_i} \right] \times 100$, donde e_i y e_f , indican el espesor inicial y final de la chapa, respectivamente. Posteriormente se recortó, mediante electroerosión, un disco de 25 mm de diámetro que fue pulido como para realizar una metalografía (ver sección 2.3), y con el que se determinó la textura mediante la técnica de Reflexión o de Schulz. La figura de polos (0002) obtenida, aparece en la Fig. 4.24. La misma muestra una gran simetría cilíndrica de los polos (0002) alrededor de la normal a la chapa. De la chapa se cortaron, mediante sierra de diamante,

probetas de $(1 \times 4 \times 34) \text{ mm}^3$, aptas para las frecuencias del péndulo de frecuencias medias.

2.3. Técnicas metalográficas utilizadas.

Con el fin de observar la forma y distribución de los cristales, y por otra parte, de medir el T. de G. promedio en cada probeta, se implementaron dos técnicas metalográficas diferentes:

a) Pulido electroquímico y ataque electroquímico-Anodizado.

Las probetas se fijaron entre dos planchas paralelas de acrílico (una de las cuales posee una canaleta en "V" para guiar los especímenes cilíndricos), mediante tornillos de acero inoxidable; o bien se encapsularon en bakelita termofraguable o en resina poliéster.

Se pulieron mecánicamente con papeles abrasivos para trabajo en seco, o lijas para trabajo bajo agua, utilizando un grano de lija cada vez más fino, borrando con cada lija el rayado producido por la anterior. Se ubicó la probeta como ánodo en una cuba de pulido electrolítico, utilizando como cátodo una plancha de acero inoxidable, y un electrolito compuesto por Butil Cellosolve y Acido Perclórico en proporción 90:10. Se alimentó la cuba con C.C., 50 voltios, durante un tiempo aproximado de un minuto, a una temperatura de unos 278 K. Se lavó con abundante agua, luego con alcohol y finalmente se secó con aire caliente. Se observó al microscopio metalográfico con luz polarizada, apareciendo los distintos granos con distintas tonalidades de verde y de amarillo. Esto responde al hecho de que el Zr, metal hcp, posee un comportamiento óptico anisotrópico, pudiéndose así diferenciar un cristal, del vecino, por la tonalidad, que es función de la orientación de la red con respecto al plano de la metalografía /21/.

En algunas probetas, a fin de mejorar el contraste entre granos se continuó con un anodizado. Para éste el electrolito era ahora compuesto por etanol (120ml), agua destilada (70ml), ácido láctico al 85% (40 ml), glicerina (20ml), ácido fosfórico al 85% (10 ml) y ácido cítrico (4gr.); la tensión de CC de 30 V, la temperatura de uno 275 K, y un tiempo aproximado de 1 minuto o el necesario para obtener una coloración azul intensa. Se lavaba y se secaba como en el caso del pulido y el ataque electrolítico. Al observar al microscopio, los granos aparecían con distintas tonalidades de verde, amarillo, rojo y marrón, lo que respecto al caso anterior, hacía más fácil la diferenciación de granos.

b) Pulido mecánico y ataque químico.

Se partía de un pulido mecánico idéntico al descrito en a), se atacaba la

superficie con la solución decapante descripta en 2.2.1. y se detenía el ataque con ácido bórico diluido. Se lavaba con agua y detergente, luego con alcohol y se secaba en forma prolongada con aire caliente.

Las metalografías obtenidas mediante esta técnica son similares a las de la técnica a) sin el anodizado(pero puede considerarse como más práctica esta técnica pues no se presentan problemas cuando varían demasiado la sección o la resistividad de la probeta). En estos casos deberían determinarse nuevamente los parámetros de tensión de C.C. y de temperatura del baño. La tensión debería elegirse de forma que la celda electrolítica opere en el punto de más alta tensión de la meseta que presenta la curva característica: densidad de corriente versus tensión de bornes de la celda /21/.

2.4. Medición del T. de G.

Obtenida la metalografía, se determinaba con el microscopio metalográfico el T. de G., L promedio, de los granos, de acuerdo a la Norma E 112 de A.S.T.M. Siguiendo esta norma se cuenta el número de granos que entran en una regla incluida en el ocular. Esta medida se repite en distintas direcciones dentro de la metalografía. Puede verificarse si el grano es equiaxial midiendo en secciones transversales y longitudinales de los especímenes. Se obtiene una longitud promedio de intercepción por grano ($\bar{L}$), y mediante tablas de A.S.T.M. se corrige el efecto de que muy pocos granos son cortados por la metalografía según un diámetro máximo, hallando así el diámetro nominal promedio (L) del grano.

TABLA 4.1.

ϵ''_o (denominación convencional)	ϵ_o (real, para la probeta de calibración de Nb) $\times 10^5$	Relaciones reales entre ϵ''_1 y los demás ϵ (ϵ / ϵ''_1)
1	2,83	1,00
1,25	3,38	1,19
1,5	3,95	1,39
2	5,00	1,77
3	7,32	2,58
5	11,5	4,06

Amplitudes de deformación seleccionables en el péndulo de frecuencias medias.

TABLA 4.2

Impurezas en zirconio en ppm			
Al	menor que	35	
C		75	
Cr		63	
Hf		53	
Fe		490	
O		1050	
Mn	menor que	25	
Ni	menor que	35	
N		45	
Si	menor que	40	
Ti	menor que	25	
W	menor que	25	
Composición de Zircaloy-4 en por ciento			
Sn		1,41	
Fe		0,19	
Cr		0,1	
Impurezas en el Zry-4 en ppm			
C		135	
Hf		60	
N		45	
Al		35	
Ni		19	
Si		28	
Ti		18	
W	menor que	25	
O		980	

Composición del Zirconio y del Zircaloy-4 utilizados en el presente trabajo.

TABLA 4.3.

Probeta	Material	L inicial [μm]	T de recoci- do [K]	t de reco- cido [h]	L final [μm]
A	Zr	34	1023	2	46
B	Zr	34	1023	5	57
D	Zr	34	1023	62	87
C	Zr	34	1023	251	160
B'	Zry-4	16	273-1073 ⁽¹⁾	-	16
C'	Zry-4	16	1023	1,5	16
E'	Zry-4	16	1073	19	19

(1) Se hicieron dos corridas de temperatura, desde T ambiente hasta 1073 K, como se realiza en los experimentos, a 80 K h^{-1} en ascenso y en descenso.

Tratamientos térmicos realizados en distintos especímenes de Zirconio y Zircaloy-4.

TABLA 4.4.

Probeta	Material	Recocido previo	L_{inicial} [μm]	Deformación por trefilado [ε %]	Recocido final	L_{final} [μm]
V	Zry-4	1023 K, 2h	8	19	1113 K 12 días	35
T	Zry-4	1023 K, 2h	8	31	1113 K 12 días	40
W	Zry-4	1023 K, 2h	8	3	1113 12 días	259

Tratamientos termomecánicos realizados en distintos especímenes de Zircaloy-4.

FIGURAS - CAP IV

- Fig. 4.1. Esquema del péndulo de F.I. a frecuencias bajas con las modificaciones introducidas.
 P: probeta. B: balanza.
 CS: cinta de suspensión.
 M: marco para reducción de movimientos laterales.
 MI: masas de inercia. BE: bobinas excitadoras.
 F: ferrite. EP: espejo principal. ES: espejo secundario. OB: ojo de buey. TV: toma de vacío. CR: conector rápido. K: Pasantes Kovar para termocuplas envainadas y alimentación de las B.E.
- Fig. 4.2.a Esquema del chasis y del sistema de amortiguación y filtro de vibraciones del péndulo de F.I. a frecuencias bajas.
- Fig. 4.2.b Vista general del péndulo de F.I. a frecuencias bajas.
- Fig. 4.3. Esquema del péndulo de F.I. a frecuencias medias (Ref. /3/).
 P: probeta. E: espejo. P: bobinas excitadoras. AS: alambre de suspensión. PR: precarga a resorte.
- Fig. 4.4. Sistema de recocido de especímenes en alto vacío.
- Fig. 4.5. Gradiente horizontal del horno tubular eléctrico del sistema de recocido.
- Fig. 4.6. Diagrama en bloques del sistema optoelectrónico de captación del péndulo de F.I. a frecuencias bajas.
- Fig. 4.7. Circuito electrónico detallado correspondiente al Diagrama en bloques de la Fig. 4.6.
- Fig. 4.8. Esquema del sistema de calibración y control de las amplitudes de deformación y del sistema de captación optoelectrónica del péndulo de F.I. a frecuencias bajas.
 Sistema de captación optoelectrónica.
 I Ojo de buey
 II Espejo principal
 III 2 lámparas de 3 W.
 IV Lente condensadora
 V Objeto: frente luz-sombra
 VI Objetivo compuesto $f = 150$ mm
 VII Pantalla traslúcida

VIII Fotodiodo.

IX Recipiente refrigerador.

X Caja aislante térmica-lumínica.

XI Cable bipolar mallado

Sistema de calibración y control de las amplitudes de deformación.

1 campana de vidrio

2 espejo secundario (plano)

3 lámpara de 35 W.

4 lente condensadora

5 objeto: frente luz-sombra

6 objetivo compuesto $f = 150$ mm

7 regla

Fig. 4.9. Decaimiento libre almacenado en pantalla de osciloscopio (amplitud de deformación: $7,4$ a $1,4 \times 10^{-6}$).

Fig. 4.10. Decaimiento libre registrado en $x - t$ (amplitud de deformación: 10^{-5})

Fig. 4.11. Diagrama en bloques del Sistema Corrector de amplio rango de la F.I. ante variaciones del módulo de elasticidad del espécimen.

Fig. 4.12. Circuito electrónico correspondiente al diagrama en bloques de la Fig. 4.11.

Fig. 4.13. Curva de calibración del sistema de captación y registro de las oscilaciones del péndulo de F.I. a frecuencias bajas.

Fig. 4.14. Ensayo del S.C. de amplio rango del péndulo de F.I. a frecuencias medias. Los puntos y cruces son los valores entregados por el S.C. Las curvas continuas son calculadas y representan los valores esperados.

Fig. 4.15. Ensayo del S.C. de amplio rango con el péndulo de frecuencias medias en funcionamiento. Las curvas f_{AUTOM}^2 y Q_{CAUTOM}^{-1} son entregadas por el S.C. Los puntos y cruces son valores calculados y representan los valores esperados

Fig. 4.16. F.I. versus temperatura para Niobio policristalino.

Fig. 4.17. Disposición experimental para la calibración de ampli-

tudes de deformación y de la función tensión captor-amplitud de deformación en el péndulo de frecuencias medias.

Fig. 4.18. Gráficas de calibración de la F.I. entregada por el S. C. del péndulo de frecuencias medias para diferentes amplitudes máximas de deformación.

Fig. 4.19. Curva de calibración, F.I. versus señal Q_c^{-1} (entregada por el S.C. a frecuencias medias).

Fig. 4.20. Disposición experimental para el ensayo de control del sistema optoelectrónico del péndulo de frecuencias medias.

Fig. 4.21. Curvas de calibración de termocuplas. Curva A: termocupla patrón calibrada mediante puntos fijos.

Fig. 4.22. F.I. medida versus temperatura (curva (c)) y F.I. intrínseca versus temperatura (curva (d)) en Zirconio policristalino.

Fig. 4.23. Curva de F.I. medida versus amplitud de deformación, utilizada en la evaluación del error introducido por el método experimental de obtención de valores intrínsecos versus temperatura.

Fig. 4.24. Figura de Polos (0002) correspondiente a la chapa de Zr con el tratamiento termomecánico descrito en 2.2.4. DL: dirección de laminación. DT: dirección transversal. N: normal a la chapa.

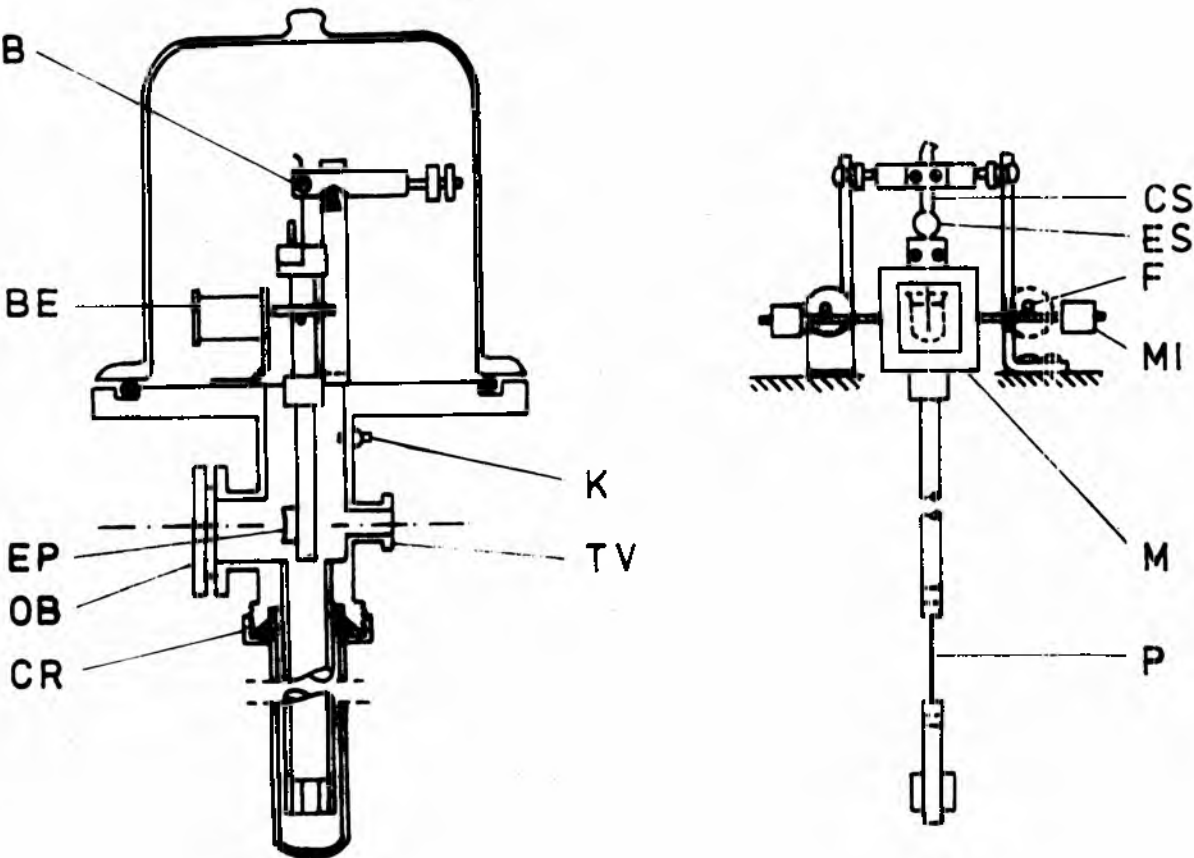


Fig. 4.1

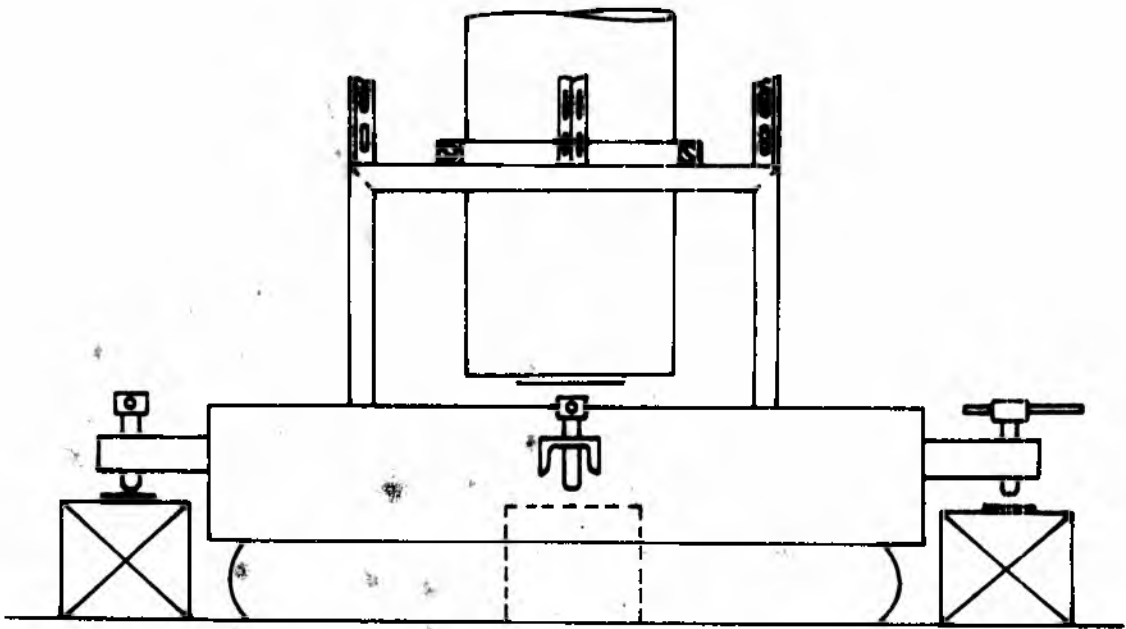


Fig. 4.2 a

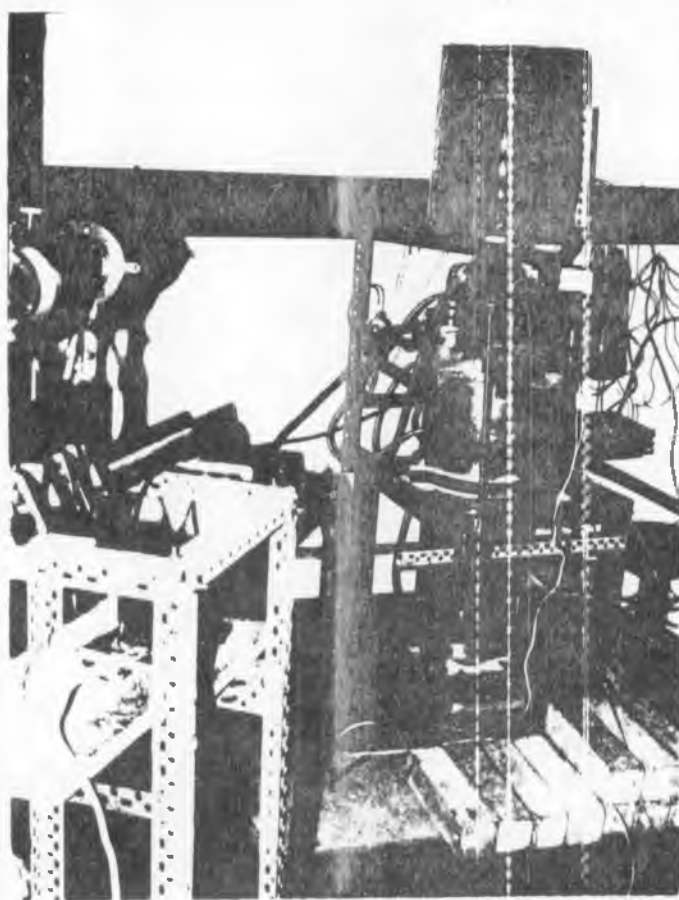


Fig. 4.2 b

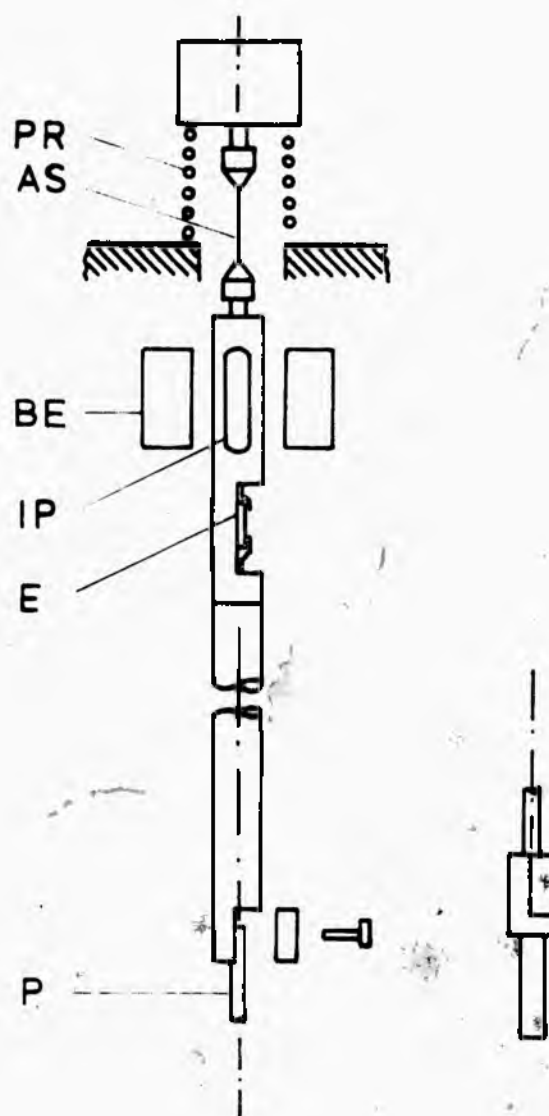


Fig. 4.3

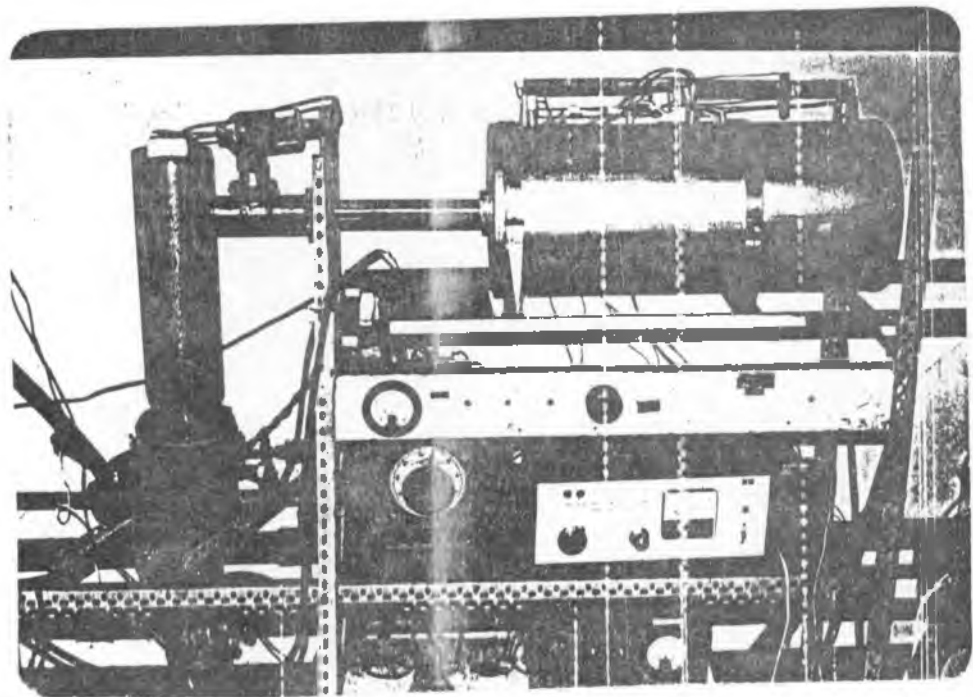


Fig. 4.4

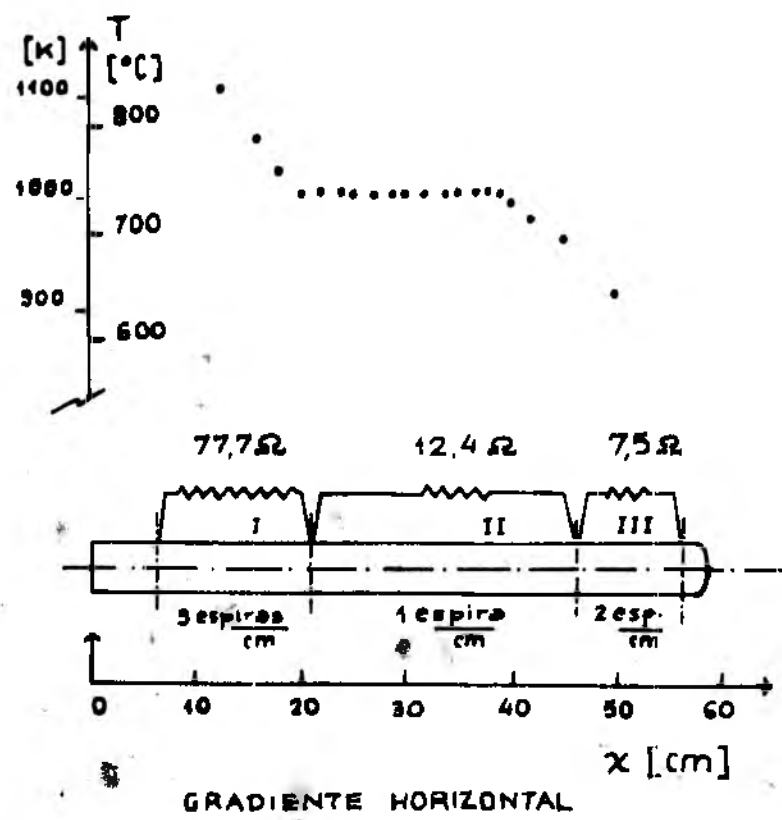


Fig. 4.5

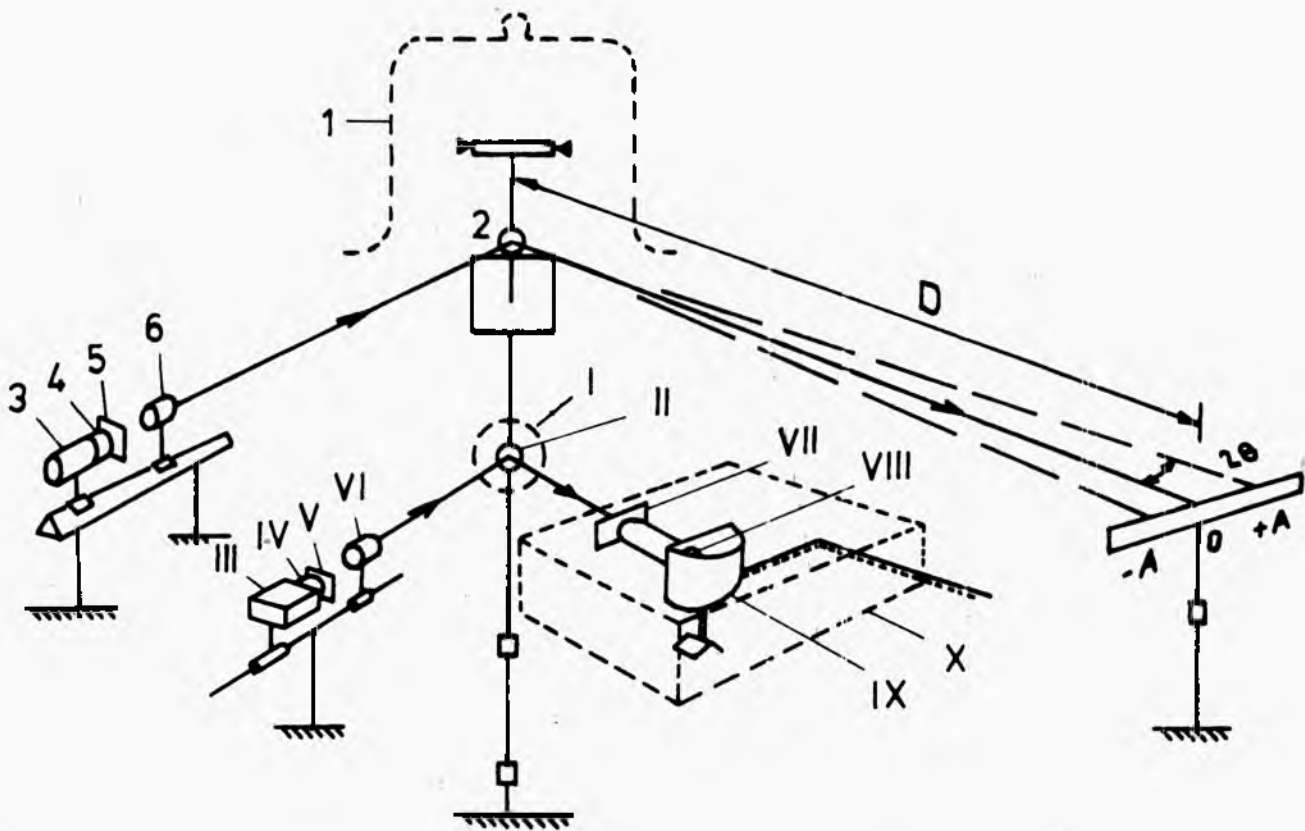


Fig. 4.6

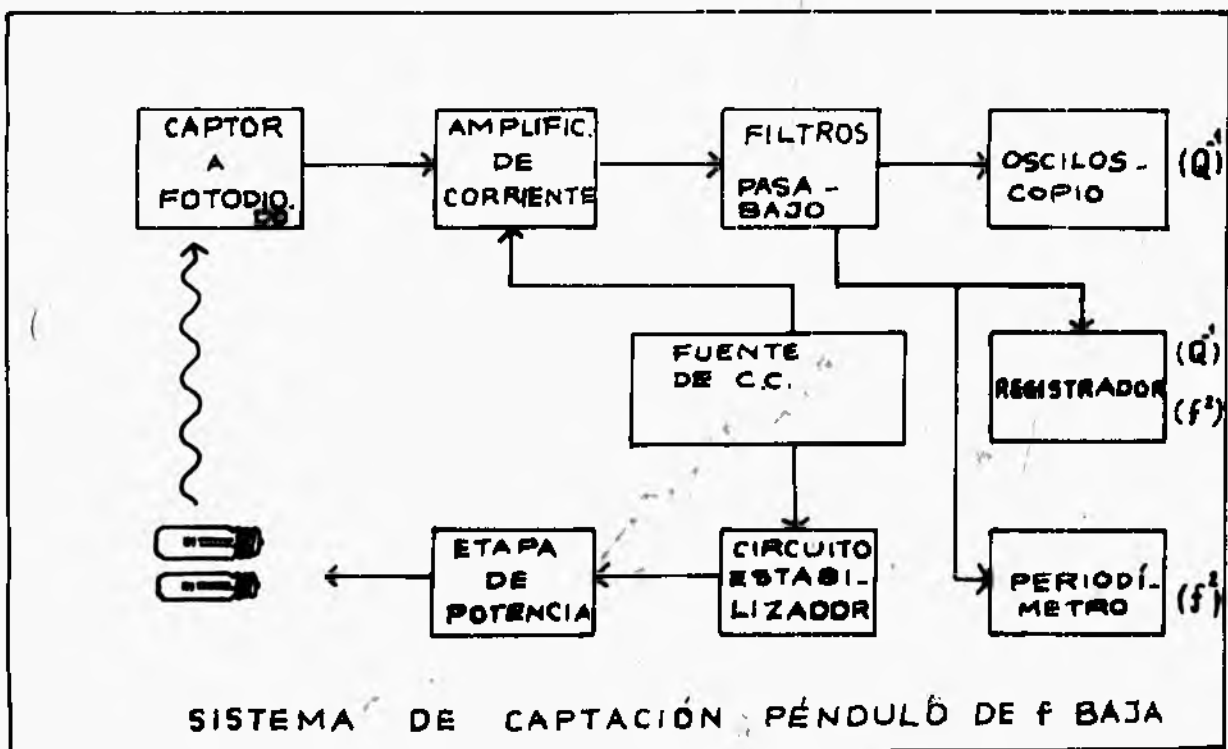
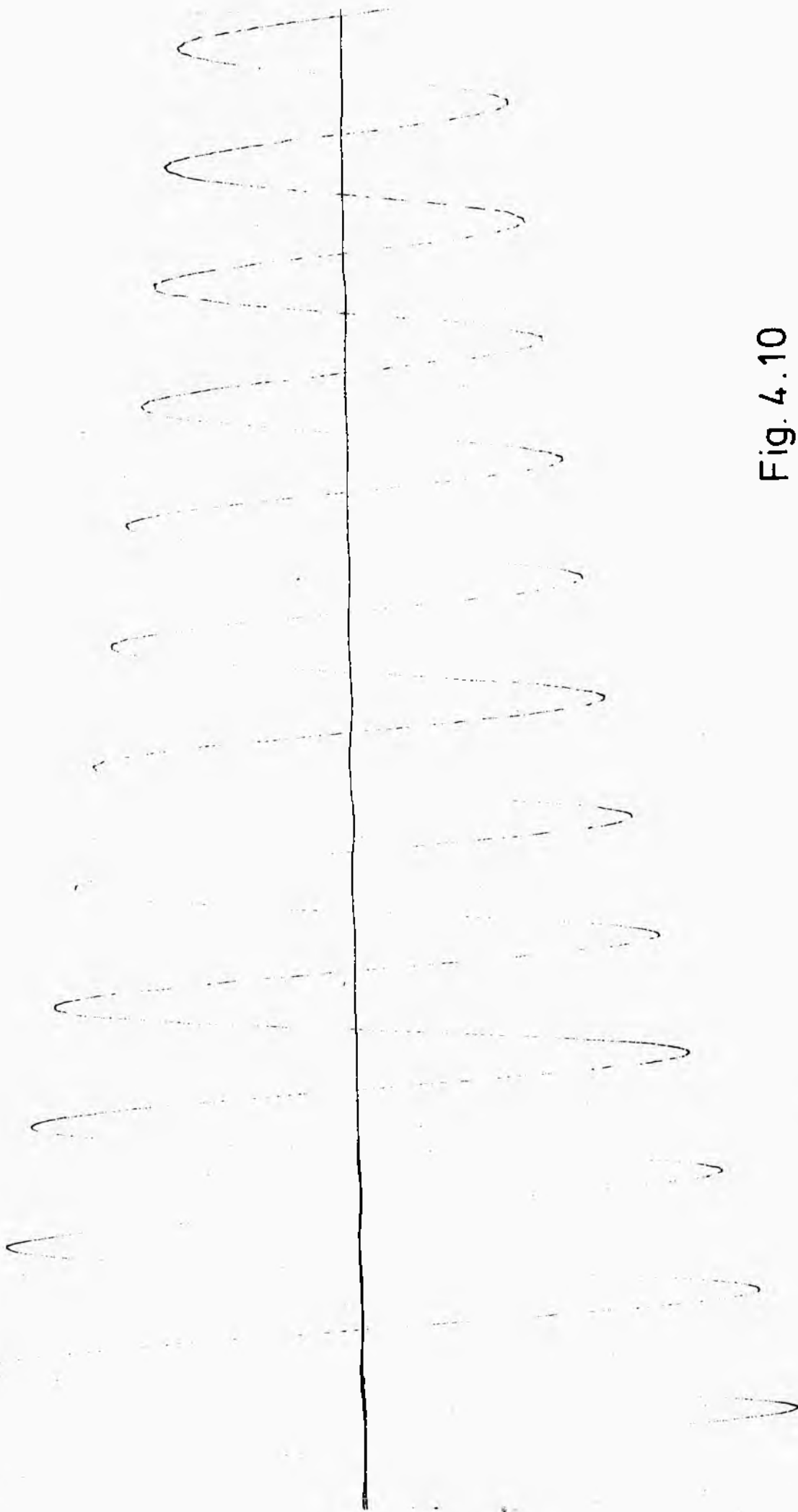


Fig. 4.7

$P = 547 \text{ ms}$

Fig. 4.10



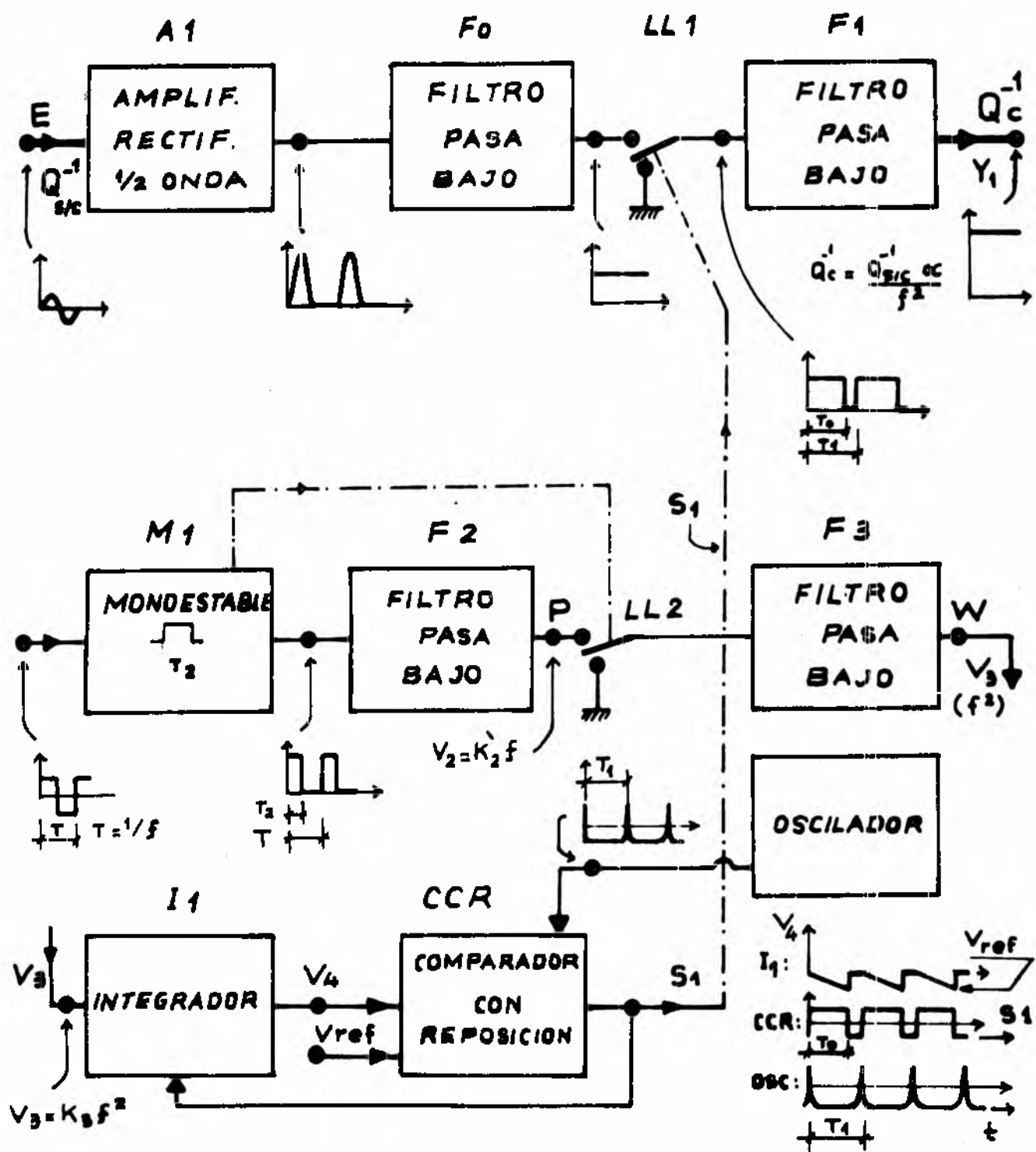


Fig. 4.11

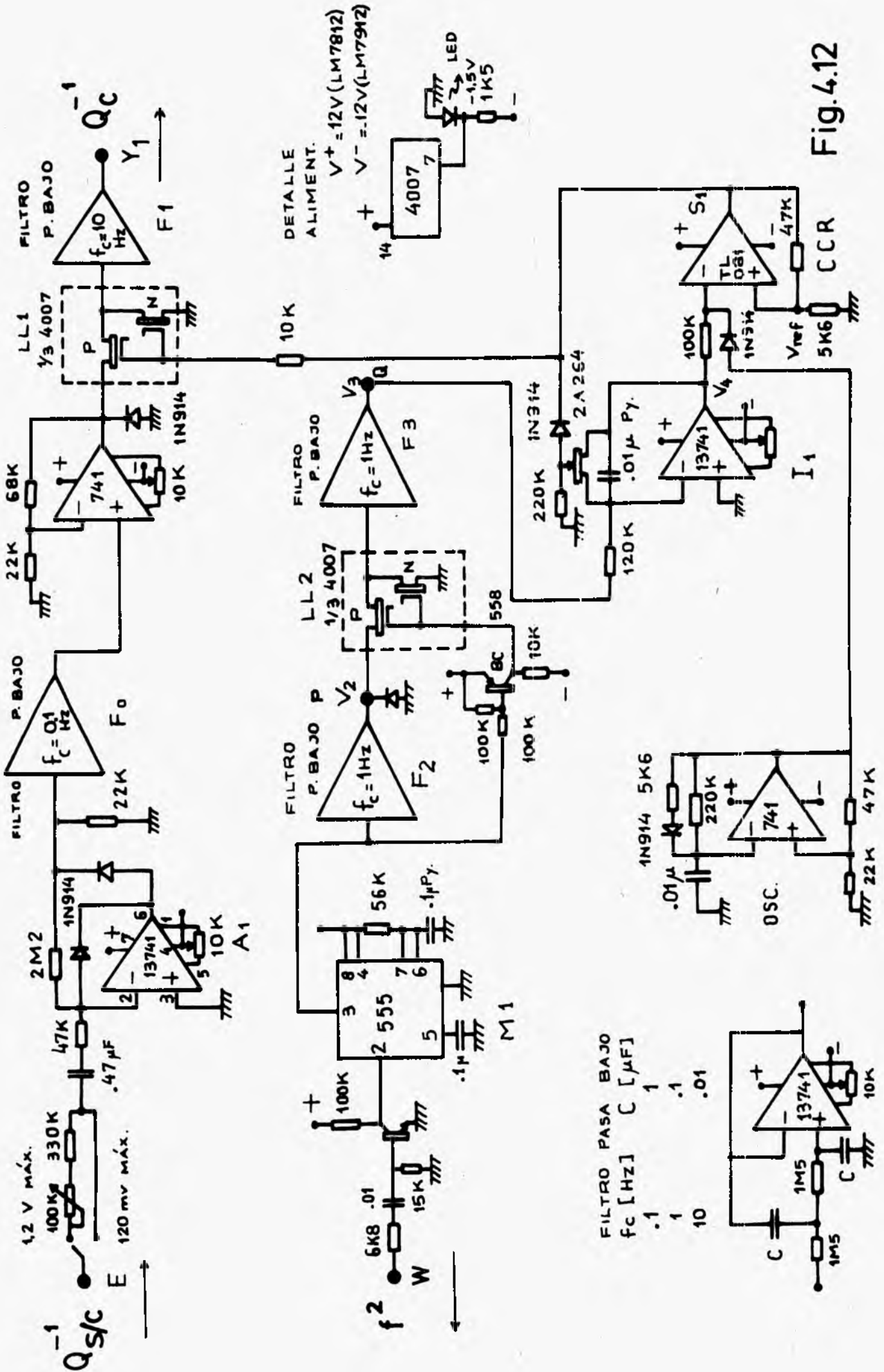


Fig.4.12

Fig. 4.13

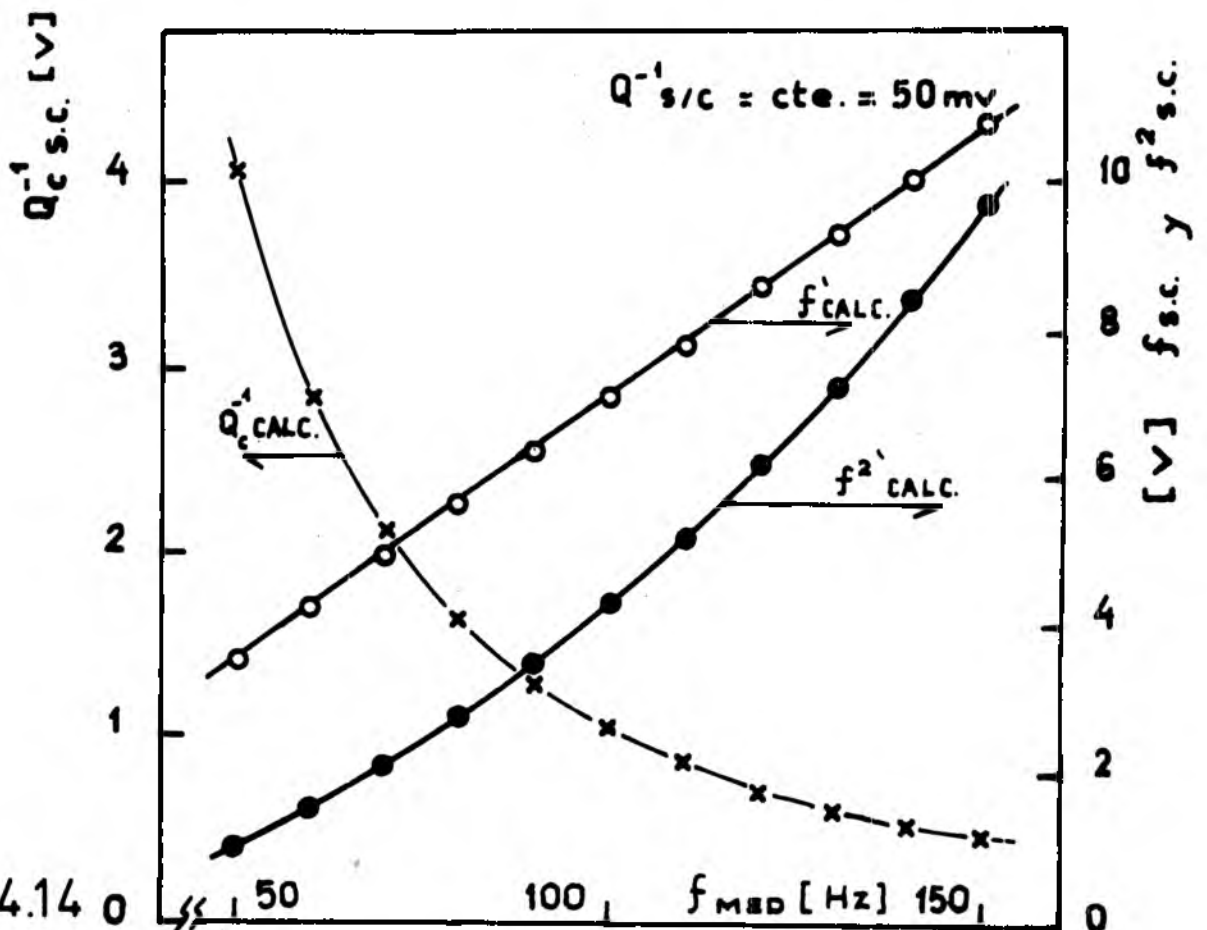
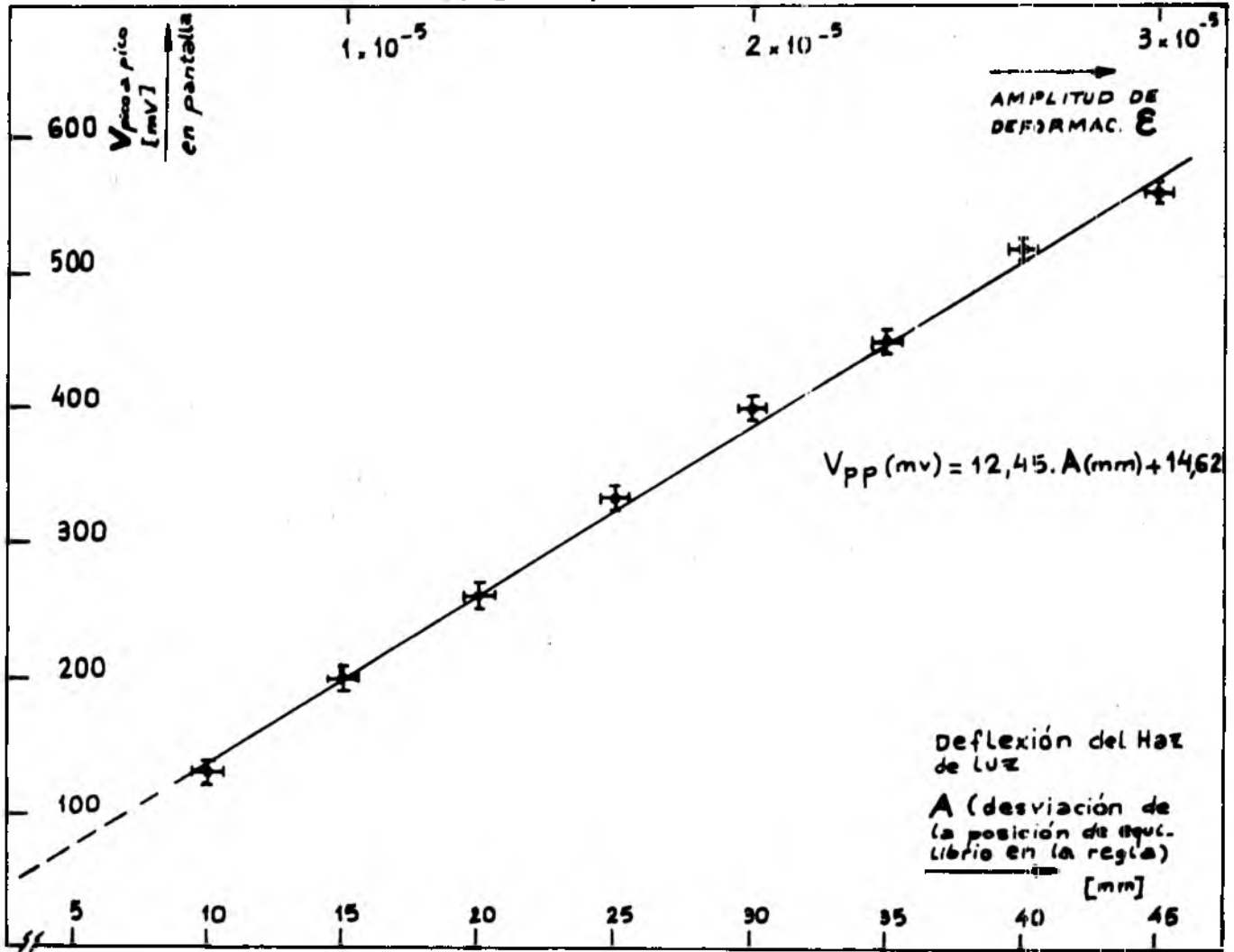
CURVA DE CALIBRACIÓN CAPTOR FOTOELECTRÓNICO
(f BAJAS)

Fig. 4.14

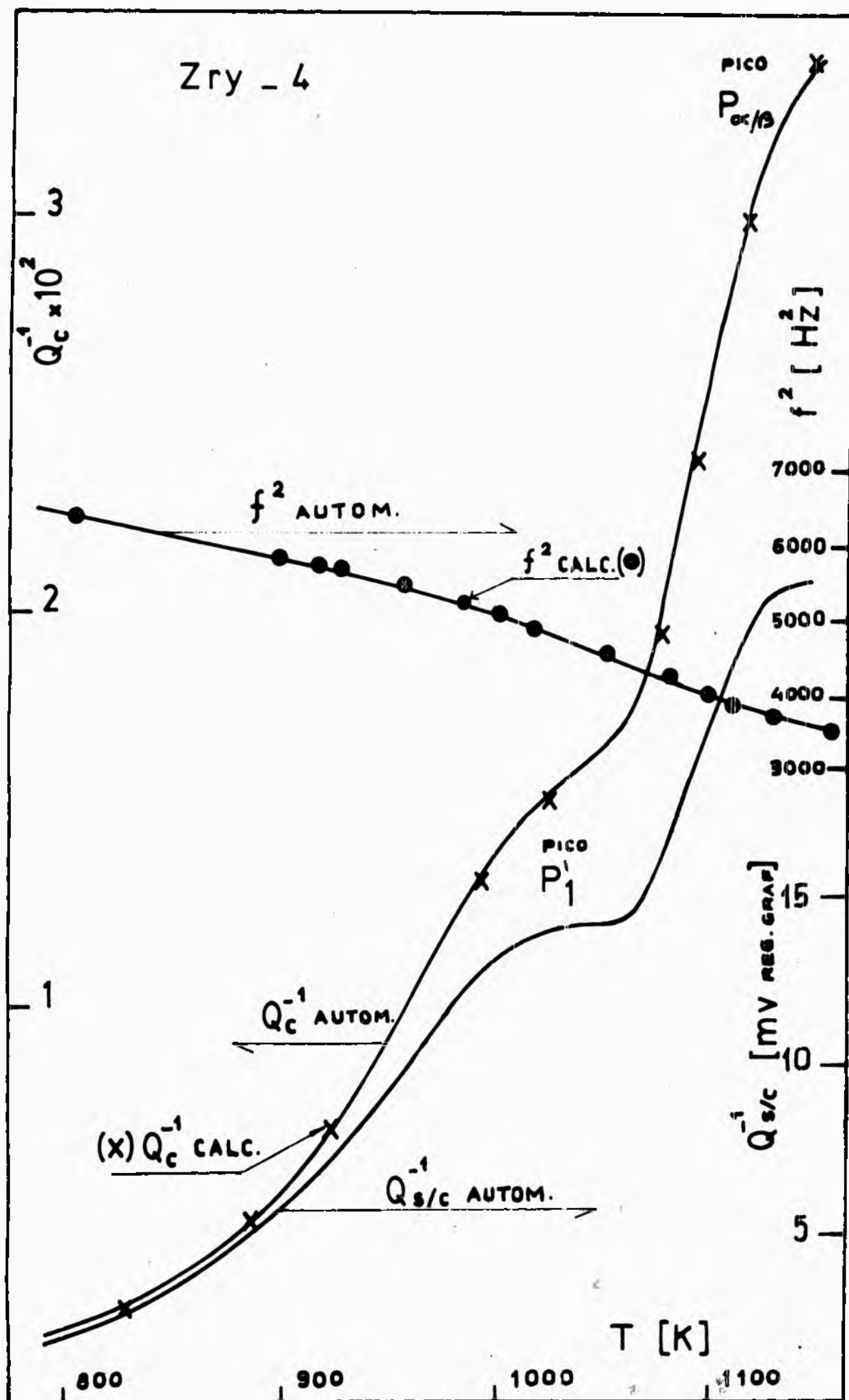
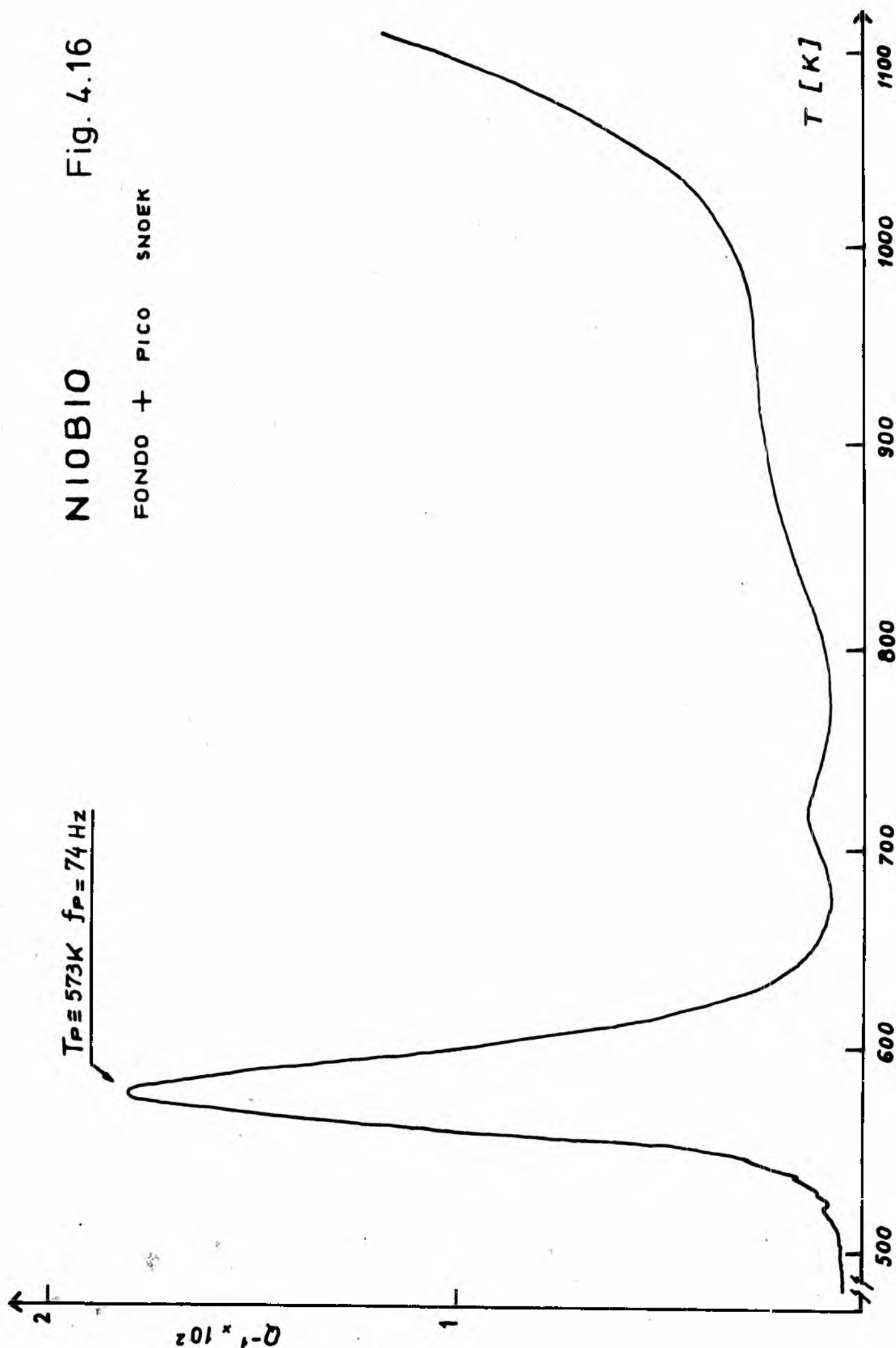


Fig. 4.15

NI0B10 Fig. 4.16

FONDO + PICO SNOEK

$T_P \approx 573\text{K}$ $f_P = 74\text{Hz}$



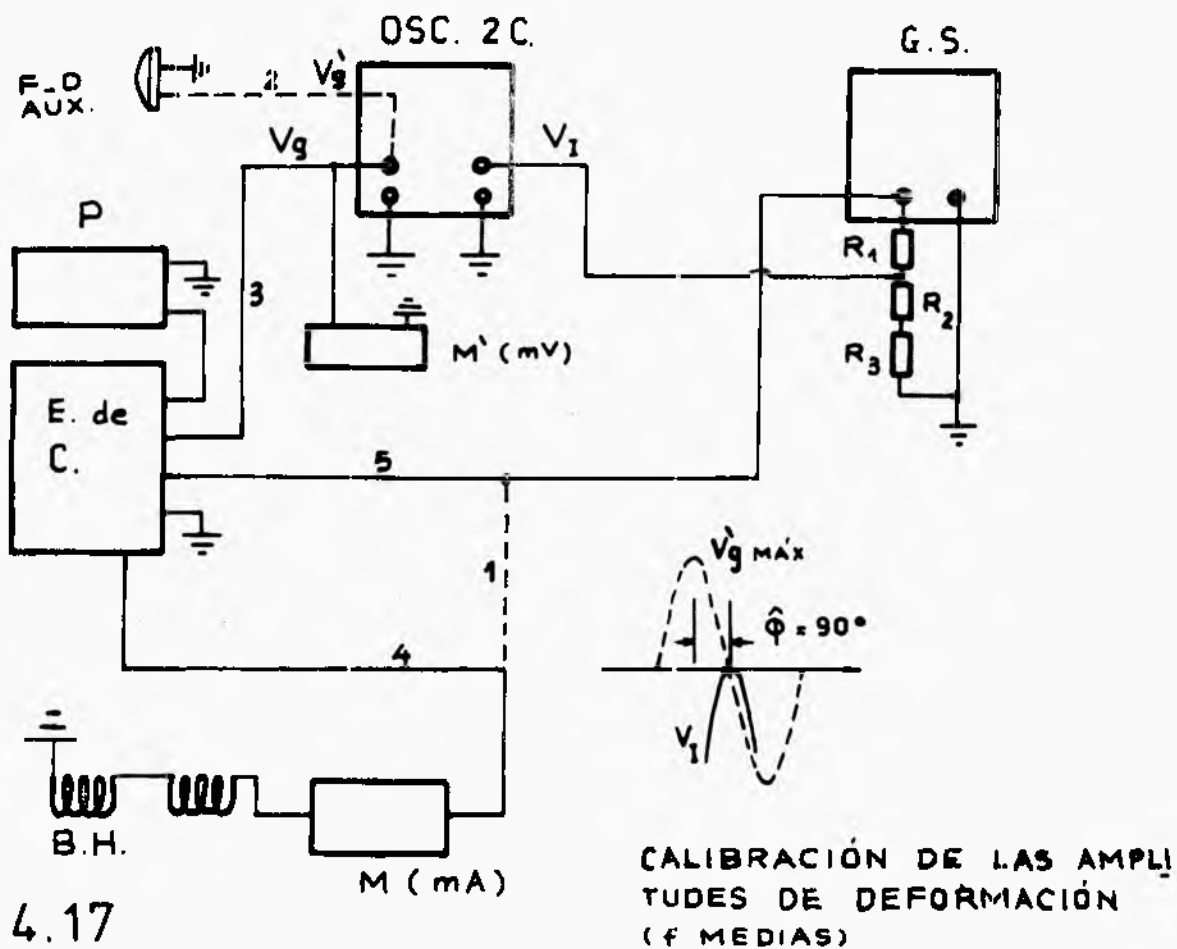


Fig. 4.17

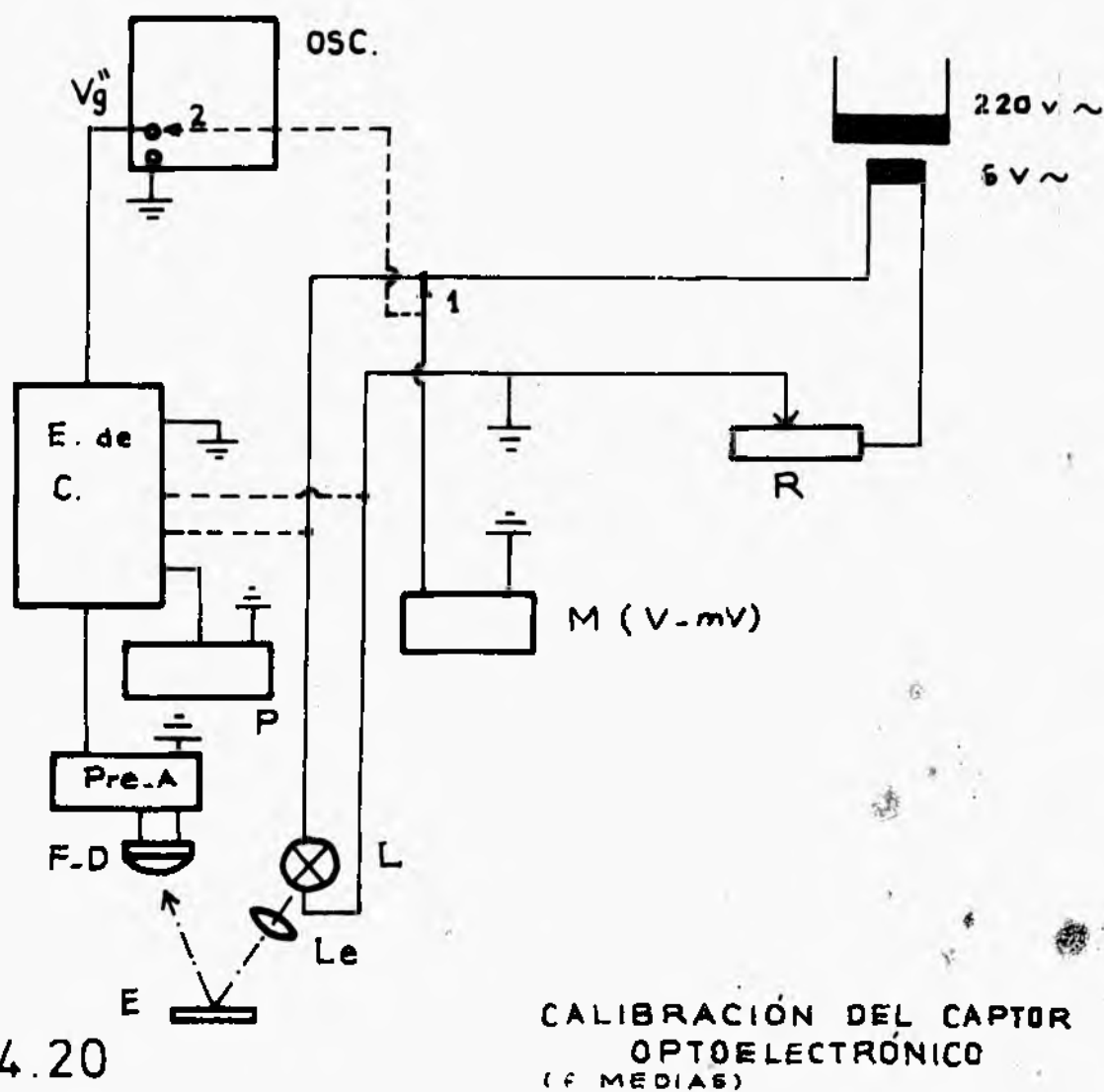


Fig. 4.20

ZIRCALOY -4
T = cte: 892 C (1165 K)

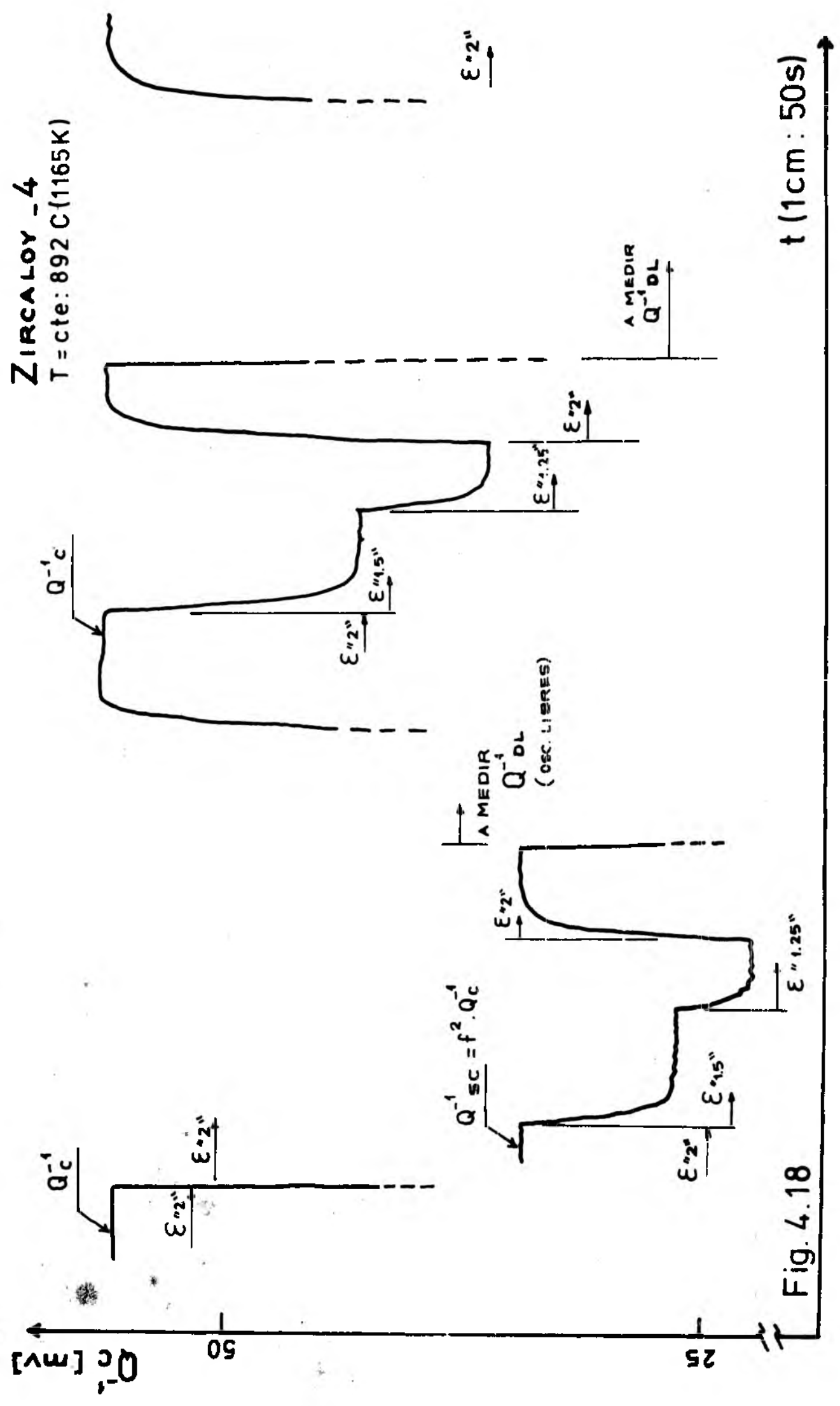


Fig. 4.18

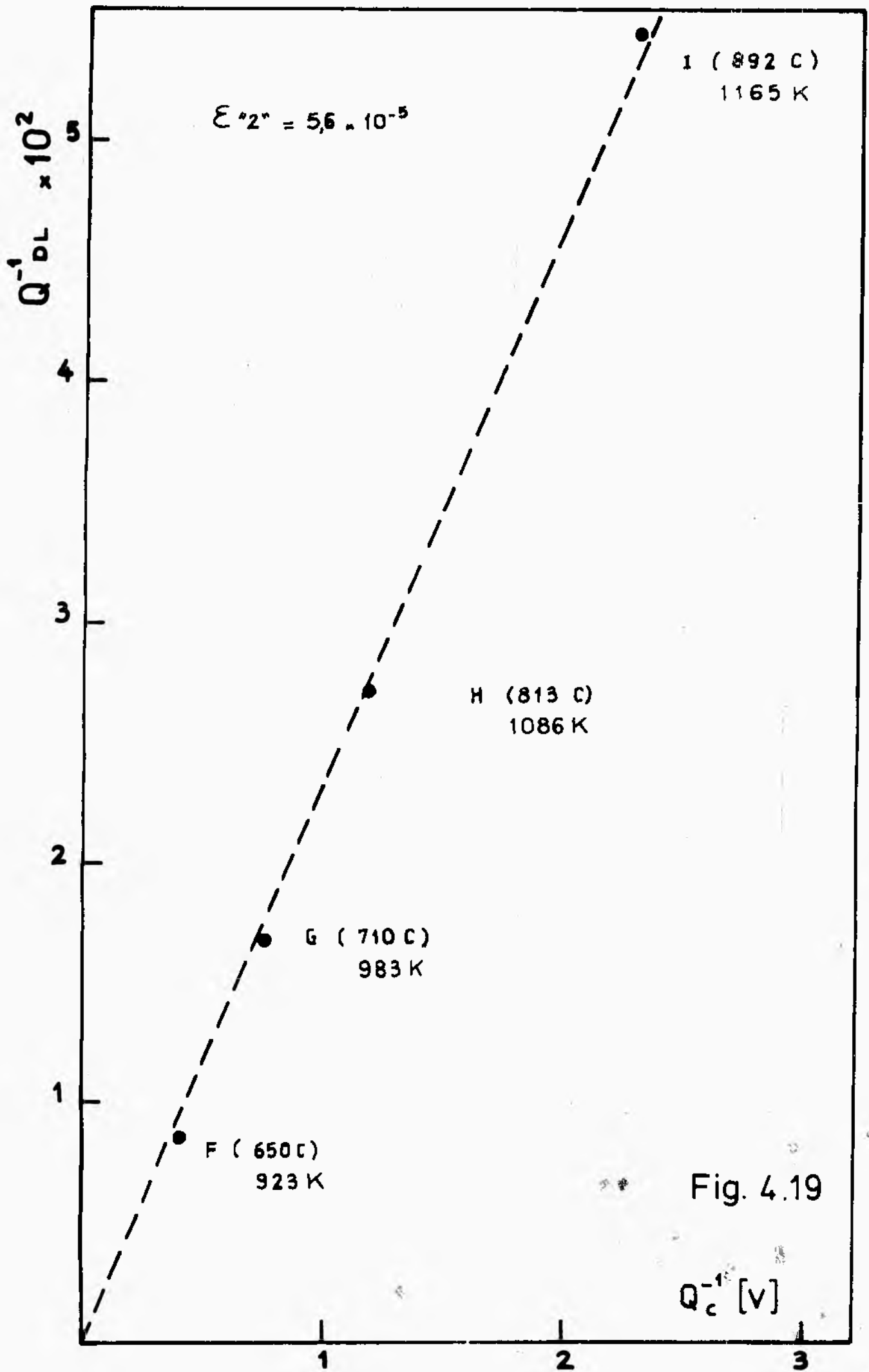
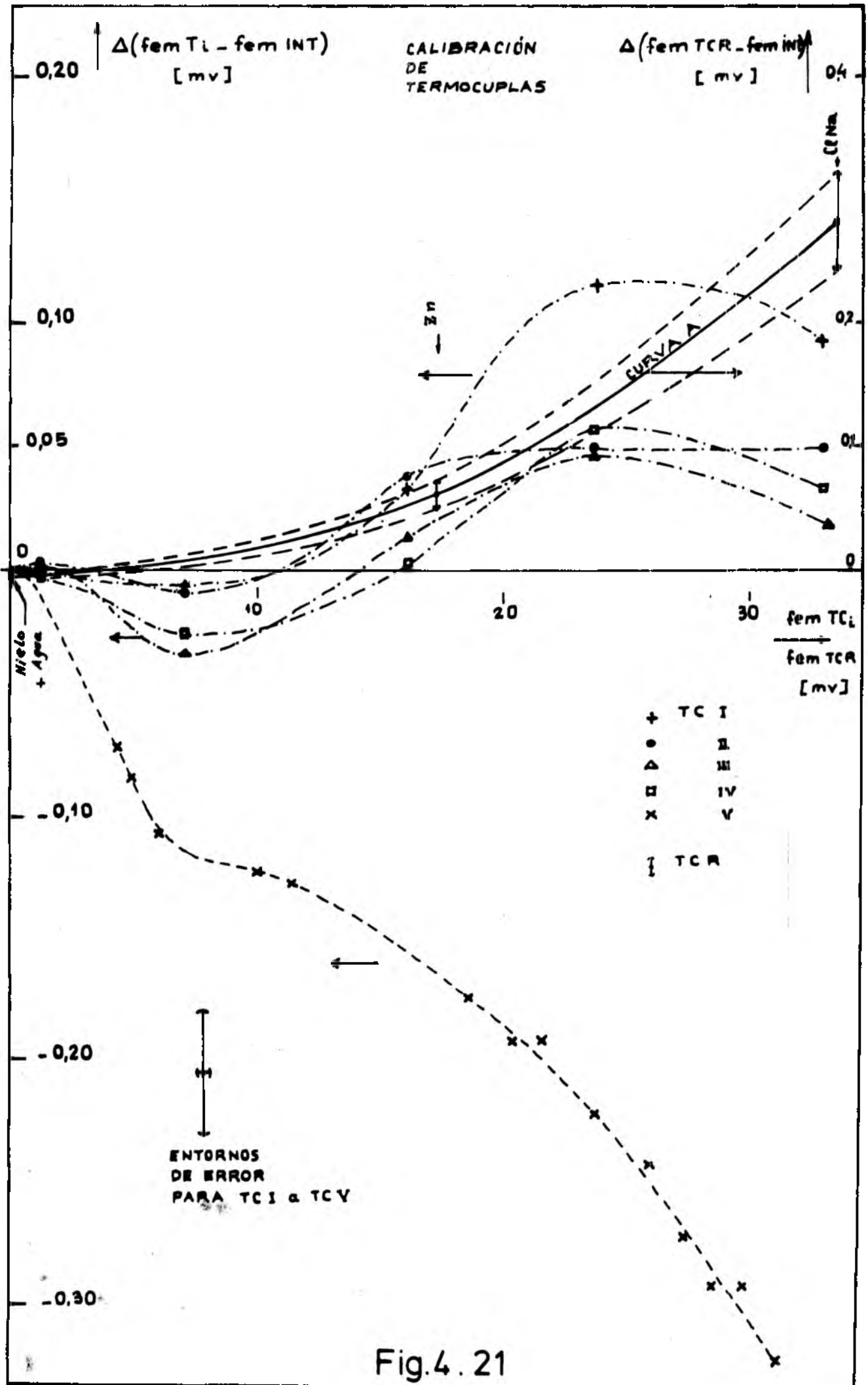


Fig. 4.19



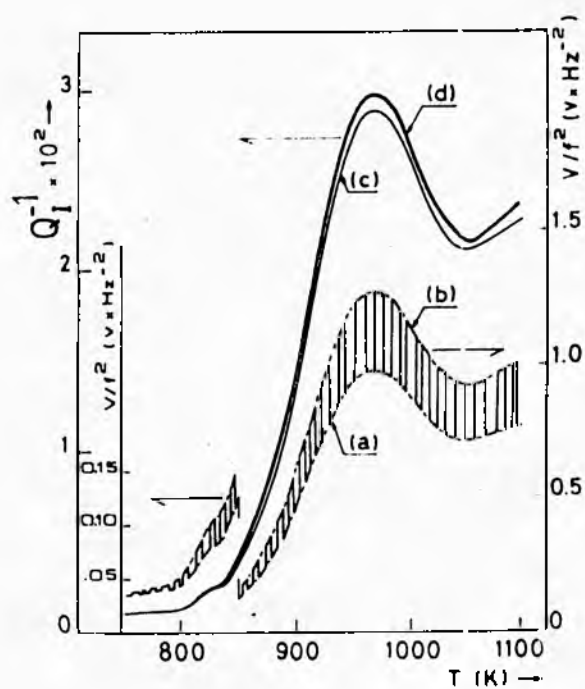


Fig. 4.22

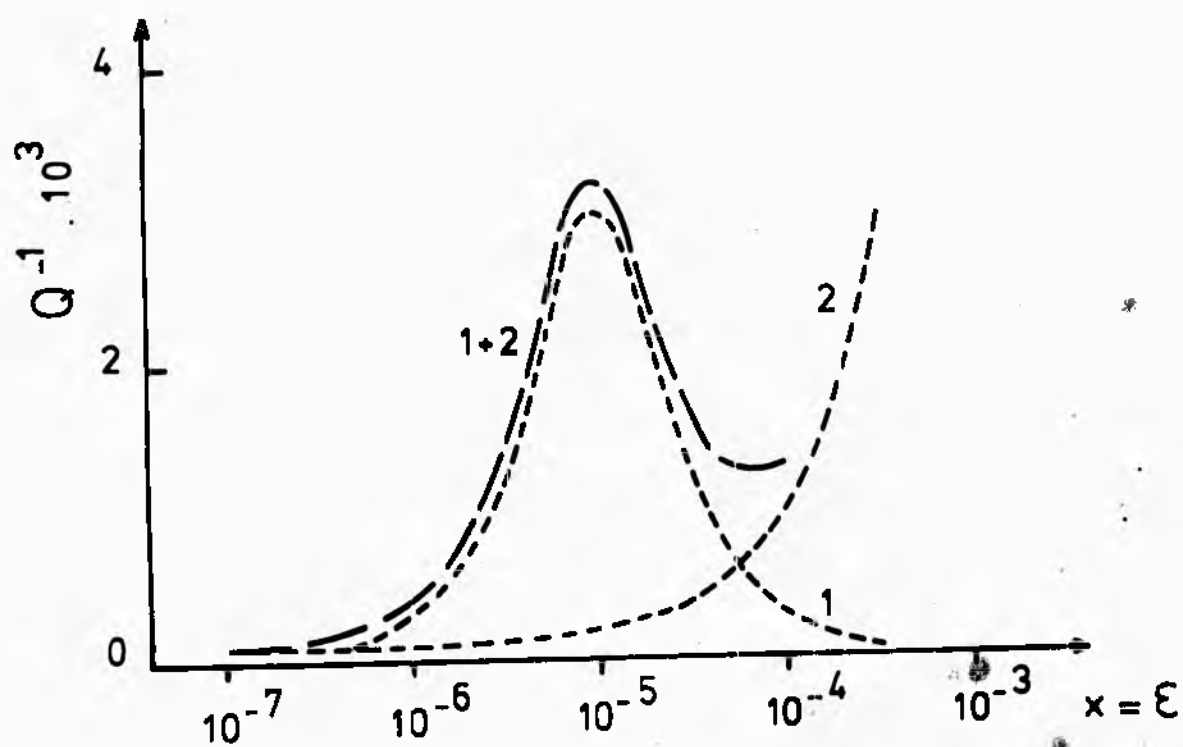


Fig. 4.23

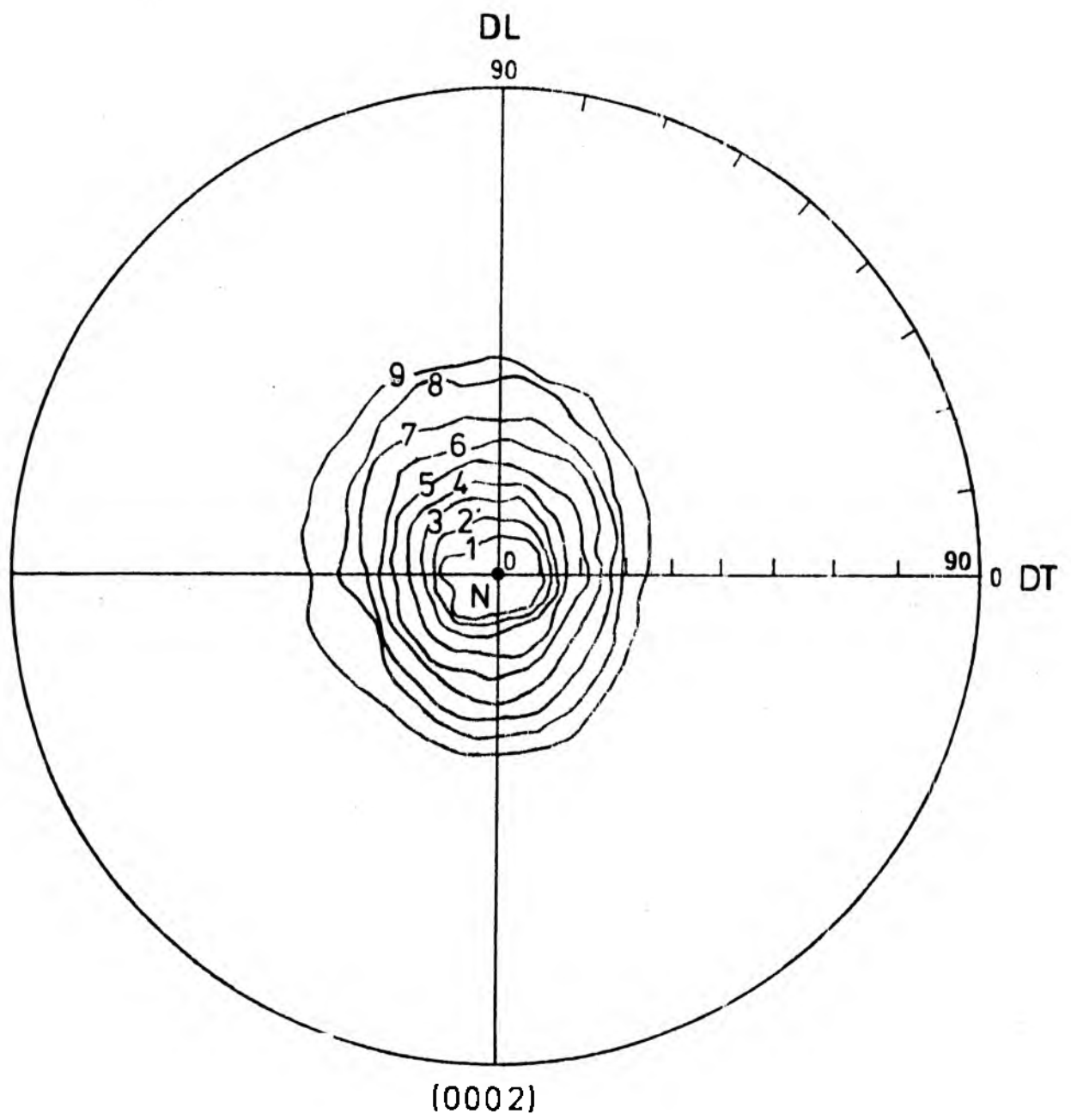


Fig. 4.24

Referencias - CAP IV

- /1/ B. J. MOLINAS, "Relajamiento anelástico a bajas temperaturas en monocristales de magnesio". Tesis de Licenciatura en Física. Facultad de Ciencias Exactas e Ingeniería. Universidad Nacional de Rosario, 1978.
- /2/ B. J. MOLINAS y J. J. ROCCA, "Fricción interna en niobio a bajas frecuencias", Dpto. de Física, F.C.E. e I., Universidad Nacional de Rosario, 1975.
- /3/ A. F. ARMAS, Tesis doctoral, Universidad Nacional de Rosario, 1980.
- /4/ A. OLIVERO, A. ARMAS y F. POVOLO, "Aparato optoelectrónico automático para la medición de fricción interna en metales a frecuencias medias". RNF (Buenos Aires), 1978.
- /5/ "Ferrites Livianas", Philips Data Handbook, 4ta. parte, 1973.
- /6/ D. DOUGLAS, "The Metallurgy of Zirconium", OIEA, 1971.
- /7/ Este instrumento fue desarrollado y construido por A. Olivero y R. González en el Dpto. de Electrónica de la FCE e I de la Universidad Nacional de Rosario, 1976.
- /8/ B.J. MOLINAS y A.F. ARMAS, "Estudio experimental de la desviación de la Ley de Vegard en soluciones sólidas mediante Difracción de Rayos-X". Reunión Nacional de Educación de la Física REF 83, Córdoba, 1983.
- /9/ J. GACOUNOLLE, S. SARRAZIN et J. DE FOUQUET, J. Physique, 32 (1971) C2 - 21.
- /10/ CHON-YI ANG, Acta Met., Vol I (1953).
- /11/ D. BARROW and Z. SZKOPIAK, J. of Phys. D., Vol 3, 7 (1970) 1141.
- /12/ A. SEYBOLT and J. BURKE, "Procedures in Experimental Metallurgy", John Wiley & Sons, New York, 1953.
- /13/ F. POVOLO y R. GIBALA, Phil. Mag. 27 (1973) 1281.

- /14/ F. POVOLO y H. SCHÄFER, Scripta Met., 7(1973)445.
- /15/ F. POVOLO y L. FERNANDEZ, J. Nucl. Mater., 66 (1977)79.
- /16/ F. POVOLO y R. GIBALA, a publicar.
- /17/ L. CHIERICHETTI, G. H. RUBIOLO y B. J. MOLINAS, "Influencia del tamaño de grano en las propiedades mecánicas del circonio", Informe Técnico MF 1/82, IFIR - CONICET - UNR, 1982.
- /18/ R. REED-HILL, "Principios de Metalurgia Física", CECSA, México, 1979.
- /19/ R. BUNSHAH, "Techniques of Metals Research", John Wiley & Sons, New York, 1968.
- /20/ J. COLIN et P. LEHR, IX^e. Colloque de Métallurgie, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 1966.
- /21/ G. WYON, "Metalografía Microscópica", CNEA, Buenos Aires, 1965.
- /22/ J. BOKROS, Trans. AIME, 218 (1960), 351.
- /23/ C. COLEMAN and W. RUMBALL, J. Nucl. Mat, 39 (1971) 345.
- /24/ R. VERSACI, Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 1979.
- /25/ L. NICOLAI, S. BALART, N. VARELA y R. DE TENDLER, NT 1/81, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, 1981.
- /26/ H. KLUG and L. ALEXANDER, "X-Ray Diffraction Procedures", John Wiley & Sons, N. York, 1954,
- /27/ R. HONEYCOMBE, "The Plastic Deformation of Metals", E. Arnold, London, 1968.
- /28/ C. ZENER, "Elasticity and Anelasticity of Metals", The University of Chicago Press, Chicago, 1948.

CAPITULO V - RESULTADOS.

1. Experimentos de F.I. en el metal puro.

1.1. Picos de F.I.

Se midió el espectro de F.I. de A.T. en Zr de pureza nuclear. El rango de temperaturas barrido (293 K - 1173 K), incluía el rango definido en el CAP II, como de alta temperatura en la fase alfa (740 K - 1135 K). En dicho rango se detectaron en principio ocho picos que denominamos, P_A , P_B , P_C , P_O , P_1^C , P_2^C , $P_{\text{alfa/beta}}$ y P_1 . Las temperaturas de ocurrencia de los mismos, a las frecuencias medias aproximadas que se indican fueron:

P_A (439 K; 90,0 Hz)

P_B (495 K; 90,0 Hz)

P_C (568 K; 88,0 Hz);

P_O (805 K; 74,6 Hz);

P_1^C (893 K; 70,6 Hz);

P_2^C (1039 K; 60,6 Hz);

$P_{\text{alfa/beta}}$ (1163 K; 57,0 Hz) y

P_1 (926 K; 71,1 Hz) .

P_A , P_B y P_C , fuera del rango de A.T., y de muy baja intensidad (alrededor de 1×10^{-3}), no fueron estudiados en detalle en este trabajo, pudiendo atribuirse su origen a la existencia de complejos intersticial-sustitucional o intersticial-intersticial. El pico $P_{\text{alfa/beta}}$, surge como consecuencia del cambio de fase que ocurre en el Zr en el estado sólido, desde una estructura h c p a una b c c. Nuestro trabajo se centró alrededor del estudio de los picos: P_1 (o pico principal del espectro, medido por varios autores a partir del trabajo de Bratina y Winegard /1/, la totalidad de los cuales se detalla en el CAP III), P_O (también mencionado en esa revisión como relacionado con el O en el Zr) y P_1^C y P_2^C , que sólo aparecen en las mediciones realizadas durante el calentamiento de los especímenes (la "c" alude a ese hecho). El análisis que hacemos en el CAP VI, nos permite aceptar que P_1 y P_1^C pueden considerarse como el mismo pico, alterado por el estado particular y momentáneo que exhiba el material.

La Fig. 5.1. muestra el pico principal, P_1 , obtenido en alambre de Zr (cuyas dimensiones y composición se detallaron en el CAP IV), a frecuencias bajas y frecuencias medias. La curva (a), se obtuvo en el péndulo de decaimiento libre por lo que se construyó punto a punto, y la curva (b), en el péndulo automático, por lo que se obtuvo un registro continuo. Ambas experiencias muestran un pico bien definido, con un claro corrimiento de temperatura ante el cambio de frecuencia. Para la obtención de la curva (a), el espécimen, luego de recibir un recocido para relevamiento de tensiones (1023 K, 1h; ver CAP IV, 2.2.2),

fue montado en el péndulo y calentado a una velocidad de 275 K h^{-1} . La F.I. se midió en el descenso de temperatura, a una velocidad de 70 K h^{-1} . El T. de G. promedio, que después del recocido era de unos $30 \mu\text{m}$, luego del experimento resultó ser inhomogéneo, con un tamaño de unos $40 \mu\text{m}$ en el centro de la sección transversal del alambre, y unos $150 \mu\text{m}$ en la periferia. Para la obtención de la curva (b), el espécimen recibió un recocido de relevamiento de tensiones (1023 K , 1 h y 1073 K , $0,5 \text{ h}$), y luego de ser montado en el péndulo automático fue calentado a 240 K h^{-1} . La F.I. se midió, como antes, en el descenso de temperatura a una velocidad de 75 K h^{-1} . El T. de G. promedio, antes del experimento y después del mismo, resultó homogéneo, de unos $74 \mu\text{m}$ y $90 \mu\text{m}$, respectivamente. Los picos corregidos, una vez sustraído el fondo (de la manera que se explica en la sección 1.2.), de la F.I. total, se grafican mediante líneas llenas en la Fig. 5.2. Las características de ambos picos (temperatura de pico, T_p , y frecuencia de ocurrencia del pico, f_p) se listan en la TABLA 5.1. En la misma se detallan los valores obtenidos en trabajos previos con Zr puro, y atribuidos a relajación en el B. de G. Las amplitudes de deformación utilizadas en esta parte del trabajo fueron, para el caso de amplitud constante: $\epsilon_o = 4,6 \times 10^{-5}$, y para el caso de decaimiento libre ϵ_o (inicial) = $1,3 \times 10^{-5}$. En /2/ y /3/ se utilizó decaimiento libre, con una amplitud ϵ_o (inicial) para el caso /3/ de $1,2 \times 10^{-5}$. Nuestro $c=A_o/A_n$ fue de 1,5.

La aplicación de la ec. (1.45), que da la entalpía aparente de activación del fenómeno responsable del pico de amortiguamiento, aplicada a los valores del presente trabajo permite obtener $\Delta H = (285 \pm 29) \text{ kJ/mol}$. Con este valor y la ec. (1.41) hallamos $\tau_o = 2,2 \times 10^{-(19 \pm 2)} \text{ s}$. El fuerte corrimiento de frecuencia logrado al cambiar de péndulo (más de dos órdenes de magnitud) nos autoriza, como se describió extensamente en la sección 1.4. del CAP. IV acerca de la estimación de errores, a acotar con un error relativo razonable del 10%. Como ya se dijo, los errores en trabajos previos (TABLA 5.1 y CAP. III) parecen estar subvalorados, por el bajo incremento de frecuencia obtenido en un único péndulo.

Este razonamiento explica a su vez la dispersión de los valores medidos, o centros de entornos, de los distintos autores.

Con nuestros valores y los mencionados en /2/ y /3/, se puede trazar un gráfico de Arrhenius (Fig. 5.3). El mismo, muestra un muy razonable acuerdo entre nuestro amplio rango de temperaturas barridas, y el rango, más estrecho, cubierto en trabajos previos. Un ajuste por el método de mínimos cuadrados con peso conduce a:

$$\Delta H = (270 \pm 30) \text{ kJ/mol} \quad (5.1a)$$

$$\tau_o = 1,5 \times 10^{-(18 \pm 2)} \text{ s} \quad (5.1b)$$

$$r^2 = 0,995$$

Estos valores, pueden considerarse como los parámetros más confiables de la literatura para el pico P_1 , en Zr policristalino recocido, si se acepta previamente que es válida, en este caso, la ec. (1.41).

La entalpía de activación, calculada a partir del ancho medio del pico P_1 de baja frecuencia, de la Fig. 5.2, con la ec. (1.47), da un valor inferior en un factor 0,5 al obtenido por corrimiento de frecuencias, lo que es índice de que no se está ante un comportamiento como el del S.A.E., que da un pico de Debye, donde los dos métodos de cálculo de ΔH dan el mismo resultado. Eventualmente podría tratarse de un caso de distribución de tiempos de relajamiento. Esta posibilidad se estudia en el CAP. VI.

La existencia de una importante anomalía, asociada a este pico P_1 , fue detectada en el transcurso de este trabajo, antes de que la misma fuera publicada por otros autores. En efecto, todas las mediciones previas habían sido efectuadas, sólo en enfriamiento o sólo en calentamiento, o bien con T. de G. muy fino donde la anomalía es menos evidente. En particular, las mediciones en calentamiento como las citadas en /3/, sólo buscaban poder comparar las laderas de baja temperatura (ver CAP. III). La anomalía observada consistió en que la altura del pico P_1 , obtenido en ascenso de temperatura (Fig. 5.4), en un espécimen con T. de G. igual a $74 \mu m$, resultaba 2,3 veces inferior que la altura del mismo pico durante el descenso de temperatura. Es claro que este resultado, no había sido obtenido previamente en la literatura debido a las causas citadas arriba, pero fundamentalmente a no haber operado con un péndulo automático.

Un trabajo publicado con posterioridad /4/, daba información que se relacionaba con esa anomalía, por cuanto, en especímenes especialmente tratados, encontraba que P_1 podía aparecer o desaparecer según un ciclo de histéresis (ver la revisión en el CAP. III). Sin embargo, ni en este trabajo o en otro posterior, se observó la presencia de una situación intermedia (disminución de intensidad sin desaparición), y lo que es más importante aún, que la anomalía era un fenómeno común, observable en especímenes normalmente tratados.

En principio, a P_1 medido en el ascenso de temperatura, lo designamos como P_1^C para diferenciarlo del pico típico de B. de G. Los picos P_1 , P_1^C , P_2^C , P_0 , y $P_{\alpha/\beta}$ se observan en la Fig. 5.5. Los detalles del ciclo de histéresis se discuten en la sección 1.3. El recocido para obtener especímenes de $160 \mu m$ (1023 K, 250h), y de $87 \mu m$ (1023 K, 62h), se detalla en el CAP IV, sección 2.2.3.2. Dichos especímenes permiten estudiar la influencia del T. de G. sobre las curvas de F.I. de la Fig. 5.5. Todas estas curvas corresponden a F.I. intrínseca, Q_I^{-1} , determinada en el péndulo automático de frecuencias medias. Como el espectro de A. T. en Zr, resultó dependiente de la amplitud, se utilizó el método desarrollado durante este trabajo (CAP. IV - sección 1.7.) para la obtención de Q_I^{-1} versus temperatura, o "método de los escalones" de $\mathcal{E}$. Todas las curvas son entonces susceptibles de ser comparadas directamente

con predicciones de los modelos teóricos, que suponen siempre homogeneidad de tensiones.

Las ramas de descenso de temperatura de las curvas (b) y (c), obtenidas con un mismo espécimen en experimentos sucesivos, muestran la repetibilidad del sistema de medición y al mismo tiempo la estabilidad del pico típico P_1 , que se reproduce a pesar de que entre las curvas de descenso (b) y (c), media una curva de ascenso (c), completamente diferente. La discrepancia entre los máximos de ambas curvas es de sólo un 1,8% en altura o F.I. y de un 0,5% en temperatura. El espectro de ascenso, en cambio, es muy sensible a las condiciones iniciales de la corrida en T (ver 1.3.). P_1 resulta sí, muy alterado cuando el espécimen es llevado a la región de cambio de fase alfa-beta (curva (a)). Como comparación, se ha trazado también una curva Q_T^{-1} versus T, medida en Zry - 4.

En la misma Fig. 5.5. se han graficado, los máximos de F.I. M y N, correspondientes al experimento inicial presentado en la Fig. 5.4. Debe señalarse que, para estos dos puntos, se grafica F.I. del espécimen y no intrínseca. No obstante, la corrección que lleva Q_T^{-1} medida a Q_T^{-1} , no alcanzaría, en este caso, a alterar la secuencia que muestra una relación entre P_1 (y P_1^C) con el T. de G. Como en la Fig. 5.5. no se han corregido los picos, eliminando los fondos, en realidad la relación corresponde a Q_{total}^{-1} (pico más fondo) versus T. de G. Tanto P_1 (curva (d) correspondiente a 160 μm , curvas (c) y (b) correspondientes a 87 μm y punto N, correspondiente a 74 μm), como para P_1^C (curva (d) correspondiente a 160 μm , curvas (c) y (b) correspondientes a 87 μm y punto M, correspondiente a 74 μm), se observa que el valor de F.I. y el T. de G. son inversamente proporcionales. La curva (a) no es utilizada en este análisis por cuanto en el ascenso fue la única medida a 320 K h⁻¹ (el resto de las curvas de obtuvo, en ascenso o descenso, a 80 K h⁻¹), y en el descenso se ve alterada por el cambio de fase. Para P_2 (más el fondo) tal relación no es tan clara, pues si bien las curvas (d) y (b) respetan la proporcionalidad apuntada, las curvas (d) y (c), en cambio, muestran prácticamente los mismos valores de F.I. en su máximo. En el caso de los picos P_1 y P_1^C (más el fondo), tal proporción es aproximadamente del tipo:

$$Q_{\text{tot}}^{-1} \propto L^{-n} \quad (5.2)$$

donde: L es el T. de G., y el exponente n es mayor para P_1^C (~ 2,0) que para P_1 (~ 0,33).

Otro efecto, relacionado con el T. de G., consiste en que a medida que L crece, el pico P_1 (sumado al fondo) se corre hacia mayores temperaturas. Este efecto ha sido observado por otros autores en otros metales (por ej: en Al).

En la Fig. 5.6 se observa la metalografía correspondiente a los especímenes de Zr con T. de G. de 160 μm , antes de los experimentos de F. I. (se

trata de grano equiaxial con encuentros entre tres granos a 120°). La Fig. 5.7 corresponde a uno de los especímenes de la Fig. 5.6., que fue llevado a la fase beta según la curva (a) de la Fig. 5.5 (se observa que tal proceder produce granos más irregulares que los de la Fig. 5.6). La Fig. 5.8 corresponde a otro de los especímenes de la Fig. 5.6. En este caso, la probeta fue ciclada numerosas veces (curva (d) de la Fig. 5.5, y corridas de las Fig. 5.19a y 5.19b) pero manteniéndola en fase alfa (se observa que tal proceder conserva la regularidad de los granos, produce un crecimiento de los mismos, y puede haber dado lugar a segunda recristalización, a juzgar por el tamaño, y el número y concavidad de los lados, de uno de los granos de la metalografía). La Fig. 5.9. corresponde a una probeta que fue ciclada, entre las fases alfa y beta, en dos oportunidades (períodos de unas horas a 1423 K seguidos de varias horas a 1108 K). En la misma se observan granos muy irregulares, correspondientes a una estructura de transformación beta-alfa orientada, en lugar de granos equiaxiales. Probetas con esta morfología de granos no fueron ensayadas en el presente trabajo, pero pueden haber sido utilizadas en los trabajos previos (CAP. III). En todos los casos las metalografías se obtuvieron según los procedimientos descritos en el CAP. IV - sección 2.3.

Las curvas de F.I. (a) y (d), medidas en calentamiento (ver Fig. 5.5), y obtenidas a una velocidad de 320 K h^{-1} y 80 K h^{-1} , respectivamente, permiten ver la influencia de dicha velocidad sobre el espectro de F.I. Una mayor velocidad de calentamiento corre los picos hacia temperaturas más altas y eleva sus alturas. El primer efecto (cuya inversa también vale, ver el caso de la curva (i) de alta velocidad de descenso de la Fig. 5.24, respecto a la curva (a) en la Fig. 5.22), es fácil de explicar si se acepta que los sensores de temperatura (termocuplas envainadas de 0,5mm y 1 mm de diámetro), poseen menor inercia térmica o tiempo de respuesta que todo el espécimen. De tal manera, la F.I. medida a cierta T, $Q^{-1}(T)$, es en realidad $Q^{-1}(T_{\pm} \pm \delta T)$, donde δT es proporcional al módulo de la velocidad, y los signos menos y más corresponden a calentamiento y enfriamiento, respectivamente.

El segundo efecto puede ser más difícil de explicar. Por el contrario, una mayor velocidad puede ocasionar un gradiente mayor a lo largo de la probeta. De acuerdo a Barrow y Szkopiak /5/, cabría esperar una disminución en la altura de los picos (este tipo de distorsión se describió en CAP. IV. - 1.5).

Los picos P_1 y P_2 (o P_1^C y P_2^C , debido a que se los obtiene en calentamiento), corregidos, o sea sin la influencia del fondo (ver la discusión sobre tal corrección en la sección 1.2.), para una de las curvas de calentamiento (curva (b) de la Fig. 5.5), se muestran en la Fig. 5.10. El pico P_1 , obtenido en el enfriamiento posterior y corregido, se muestra en la Fig. 5.11. En ambas figuras se ha graficado F.I. interna intrínseca u homogénea (Q_I^{-1} o Q_H^{-1}). Las características: altura de pico (Q_m^{-1}), frecuencia de pico (f_p), temperatura de pico (T_p) y ancho del pico a altura mitad ($\Delta(T_p^{-1})$), se listan en la TABLA 5.2

para los tres picos.

En la Discusión (CAP. VI), se verá que P_1 y P_1^c , picos "anchos", pueden describirse mediante un espectro de tiempos de relajamiento, en tanto que P_2^c es un pico que respondería un único tiempo de relajamiento.

El pico P_0 aparece en todos los espectros de F.I. de calentamiento y enfriamiento de la Fig. 5.5. Sus parámetros, en uno de los experimentos (obtenidos de las curvas originales antes de someterlas al cambio de escala de dicha Figura), fueron: $T_p = 805$ K.; $f_p = 74,6$ Hz. Es posible identificar este pico con el debido a difusión de átomos de oxígeno en el plano basal, mecanismo propuesto por Fuller y Miller /6/ y detallado en el CAP. III. Con los parámetros de /6/, $T_p = 683$ K, $f_p = 0,44$ Hz y $\Delta H = 201$ kJ/mol. y nuestro valor de f_p , se puede predecir, usando la ec. (1.45), la temperatura de ocurrencia del pico. Dicha temperatura calculada, 799 K, resulta muy próxima a la observada en nuestro experimento, lo que permite confirmar que se trata del mismo fenómeno de relajación.

La probeta de Nb policristalina, en el rango de temperaturas barrido ($T_{ambiente} = 1150$ K; ver Fig. 4.16), exhibió un pico muy bien definido en la región de los picos Snoek ($T_p = 573$ K, $f_p = 74,0$ Hz, Q_{MAX}^{-1} incluido el fondo $= 1,8 \times 10^{-2}$, ancho medio a la altura mitad una vez restado el fondo: $1,43 \times 10^{-4}$ K $^{-1}$), un pico ancho y de baja intensidad a los 717 K, y un fondo, creciente con la temperatura, cuya pendiente empieza a hacerse importante a temperaturas algo inferiores al límite inferior, ($0,4 T_p$), del rango de A.T. en Nb. Ya se señaló en la introducción del CAP. II, que dicho rango está bastante desplazado hacia temperaturas altas, con respecto al rango del Zr alfa. La entalpía de activación del pico bien definido citado arriba, calculada a partir de la ec. (1.4) que se basa en el ancho del pico, resulta de 152 kJ/mol, muy próxima a la listada en /7/ para el pico Snoek de Nb - Nitrógeno, de 147 kJ/mol lo que permite suponer que el N intersticial es el responsable de dicho pico en nuestra probeta.

1.2. Fondo de F.I.

1.2.1. Fondo de F.I. en Zr.

En la sección 1.3. del CAP. II, se describió la manera usual empleada en la literatura para obtener los valores de Q_F^{-1} (F.I. debida al fondo) y su entalpía aparente de activación, ΔH_F . La misma se ilustra en la Fig. 5.12, para un caso de F.I. en Zr y γ -4 a frecuencias medias. Dos críticas pueden hacerse a este método:

- los puntos de temperatura alta aparecen siempre muy comprimidos, debido a la variable $1/T$, lo que impide discernir su comportamiento. Esto motiva que ad

mitan el pasaje de rectas de diferentes pendientes.

- los puntos de baja temperatura, en la generalidad de los casos, se apartan de la recta, con valores de F.I. más altos de lo necesario para yacer sobre la misma. Esto puede observarse ya en los primeros trabajos en Al, que condujeron a plantear la ecuación empírica (2.2), citados en /7/.

Más aún, una revisión de mediciones de F.I. en Zr y aleaciones de Zr, permite demostrar que aún en curvas donde no existen picos superpuestos, el comportamiento no es lineal en las variables $\log Q^{-1}$ versus $1/T$. En la Fig. 5.13 se han seleccionado experimentos realizados en monocristales, o en especímenes con T. de G. muy grueso, para evitar cualquier influencia de picos adicionales. La curva (a) fue tomada de la Ref. /4/, y corresponde a un monocristal de Zr medido en enfriamiento. La curva (b) corresponde a una estructura "bambú" en Zr, citada en /8/. La curva (c), medida en Zr con T. de G. grande (mayor de $245 \mu\text{m}$), fue tomada de la Ref. /2/. En los tres casos se observan fuertes apartamientos del comportamiento lineal. El trazado de rectas, por las regiones aparentemente lineales, permite calcular las entalpías aparentes de activación correspondientes: 79, 166 y 79 kJ/mol, respectivamente.

En la Fig. 5.14, la curva (a) corresponde a Zr - Hf y fue tomada de la Ref. /1/, en la región ubicada entre el pico de B. de G. y el pico alfa-beta. La misma exhibe una fuerte curvatura. La curva (b), que corresponde a un espécimen de Zry-4 medido a una frecuencia de 50 kHz, fue tomada de la Ref. /9/. En este caso, los datos se desvían del comportamiento lineal para temperaturas altas, lo que correspondería, de acuerdo a Fernández y Povolo /9/, al punto en que el amortiguamiento se transforma en fuertemente dependiente de la amplitud.

La curva (c) de la Fig. 5.13 tomada de la Ref. /10/, muestra el fondo de F.I. en Zr - 0,18% Cu, con T. de G. grueso, y la curva (d), tomada del mismo trabajo, corresponde a Zr con estructura "bambú". Si se fuerzan rectas en las zonas aparentemente lineales, se obtiene una entalpía aparente, para Zry-4 de 64 kJ/mol y para Zr - Cu, de 130 kJ/mol.

En la mayoría de las curvas, de ambas figuras, se encuentra el apartamiento ascendente, señalado arriba, de los puntos de baja temperatura.

Debe señalarse /11/ que no sólo los gráficos $\log Q^{-1}$ versus $1/T$ muestran el comportamiento de las Fig. 5.13 y 5.14. Dicho comportamiento no cambia si se ensayan los gráficos:

$$\log (Q^{-1}_F T) \text{ versus } 1/T, \log (Q^{-1}_F \omega) \text{ versus } 1/T, \text{ o } \log (Q^{-1}_F \omega^n)$$

versus $1/T$, expresiones que corresponden a todos los modelos descritos en la sección 4. del CAP. II. La derivada de los tramos rectos cambia muy ligeramente

te en los distintos gráficos. De tal manera, aún cuando se pudiese aceptar que los comportamientos fueran lineales, la información experimental disponible actualmente haría muy difícil discernir entre los diferentes modelos. Los apartamientos de la linealidad son un llamado de atención para los resultados de la aplicación de las ec. (2.27) y (2.28), donde se calculan n , ΔH y finalmente ΔH_0 , aplicación hecha, por ejemplo, por Ritchie y Sprungmann /4/ en Zr, ya que n no permanecería constante ni aún en rangos de temperatura muy limitados. En el CAP. VI se verá que esta última objeción es aplicable incluso a metales o aleaciones de estructura cúbica.

Los experimentos realizados en el presente trabajo, al estudiar la histéresis en la F.I. de A. T. del Zr, han permitido probar de manera concluyente, al menos para el Zr, que el fondo decididamente no es lineal en los gráficos semilogarítmicos.

En la Fig. 5.15., la curva (b) corresponde al pico de F.I. medido en enfriamiento, o curva (b) de la Fig. 5.11. Como se señaló antes, es posible forzar el paso de una recta como la A, para definir un fondo Q_F^{-1} que aumenta exponencialmente con la recíproca de la temperatura, del que se obtiene ΔH_F . Este es el tratamiento usual cuando se intenta corregir un pico único. La situación cambia drásticamente para el caso de los dos picos de la Fig. 5.10 o curva de calentamiento (b) de la Fig. 5.5. Cuando se grafican los puntos (Q^{-1}, T) , en un gráfico semilogarítmico como el de la Fig. 5.15, la existencia de un valle pronunciado entre P_1 y P_2 , permite demostrar que no es posible trazar una recta única desde la ladera de alta temperatura de P_2 hasta la ladera de baja temperatura de P_1 .

En cambio, se pueden trazar las rectas B y C con el criterio de dejar arriba todo punto, de tal forma que dichas rectas indicarían no el valor de Q_F^{-1} , pero sí la cota superior del mismo. El verdadero valor sería igual al de las rectas o inferior. Las tres rectas A, B y C, permiten obtener valores aproximados para la entalpía de activación del fondo (o límite superior del fondo), ΔH_F , los que se listan en la Tabla 5.2.

1.2.2. Fondo de F.I. en Nb

Se procesaron y analizaron datos obtenidos por Povolo y Gibala /12/, en Niobio monocristalino de alta pureza, en oscilaciones longitudinales en el rango de los kilohertzios, mediante un equipo de Marx de tres componentes detallado en /13/. Este equipo permite una determinación muy precisa del amortiguamiento independiente de la amplitud y del dependiente de la amplitud. La componente independiente de la amplitud /12/ exhibe picos de Snoek en el rango 300K - 600K, luego una región de muy bajo fondo entre 600 K y 780 K, y finalmente, a partir de 780 K, un neto ascenso de la F.I. con la temperatura que se mantiene hasta la máxima temperatura estudiada (1100 K). En esta última región, ϵ_c , o sea la deformación crítica de desanclaje, disminuye abruptamente desde

1×10^{-5} (780K) a 2×10^{-6} (1100K), indicando que el fondo o el amortiguamiento total exhibirán una fuerte dependencia con la amplitud. En la Fig. 5.16 se muestran dos curvas de F.I. total (independiente y dependiente de ϵ), ver - sus deformación, para las temperaturas extremas de la región mencionada arriba. La curva (a) corresponde a los valores obtenidos en vibración longitudinal a deformación constante /12/. La curva (b) muestra los valores correspondientes de F.I. intrínseca, que obtuvimos por aplicación de la ec. (1.105) a la curva (a). La curva (c) muestra los valores que se observarían bajo torsión a amplitud constante, a la misma frecuencia, y que obtuvimos por aplicación de la ec. (1.101) a la curva de F.I. intrínseca. Finalmente, la curva (d), muestra los valores que se observarían bajo torsión en decaimiento libre, suponiendo que la amplitud inicial decae a la mitad, y que obtuvimos por aplicación de la ec. (1.111) a la curva de F.I. intrínseca.

La Fig. 5.17 muestra un gráfico de $\log Q^{-1}$ (intrínseca y total) versus T^{-1} (absoluta) a diferentes niveles de ϵ . Con círculos negros hemos graficado a la F.I. intrínseca independiente de la amplitud. Se puede apreciar que no aparece un comportamiento lineal, sino que las curvas exhiben una fuerte curvatura. Se han trazado, no obstante, algunas rectas en zonas de comportamiento aparentemente lineal. Las entalpías de activación obtenidas de sus pendientes, resultan fuertemente dependientes del nivel de deformación considerado, ya que varían entre 30 y 190 kJ/mol.

La Fig. 5.18 muestra un gráfico de $\log Q^{-1}$ (medida y total) versus T^{-1} (absoluta) a diferentes niveles de ϵ , para: (a), torsión a amplitud constante, y (b), torsión en decaimiento libre. Con círculos negros hemos graficado a la F.I. medida independiente de la amplitud. Nuevamente puede apreciarse que los comportamientos no son lineales, y que las pendientes de los tramos rectos dependen de ϵ . Al mismo tiempo se observa que la medición hecha en decaimiento libre, suaviza la dispersión de pendientes, creando una imagen distorsionada del comportamiento del fondo con ϵ .

1.3. Histéresis de la F.I. con la temperatura en el metal puro.

Ya se mencionó en 1.1., que la existencia de una importante anomalía asociada al pico P_1 en Zr, o de B. de G., fue detectada en el transcurso del presente trabajo antes de que la misma fuera publicada por otros autores. Posteriormente, un trabajo de Ritchie y Sprungmann /4/, señaló la presencia de un ciclo de histéresis en el espectro de F.I. de A.T. en Zr (ver la revisión en el CAP. III), en especímenes especialmente tratados o "super-recocidos". Con nuestras mediciones del ciclo de histéresis, en Zr y en $Zr_{1-x}Y_x$, en probetas normalmente tratadas, se prueba que dicho efecto depende del T. de G., y además, que no es atributo exclusivo de especímenes especialmente tratados.

El aspecto general del ciclo, para especímenes con distinto T. de G. (74, 87 y $160\text{ }\mu\text{m}$) ya se mostró en la Fig. 5.5. Está claro que un comportamiento muy diferente se observa en calentamiento (amortiguamiento tipo - C), con respecto al enfriamiento (amortiguamiento tipo - E).

Con la intención de determinar las temperaturas superiores y las temperaturas inferiores (la temperatura inferior fue denominada T_c o "crítica", y considerada como única en /4/) a alcanzar para producir la histéresis, se estudiaron, mediante numerosos y sucesivos ciclados, dos especímenes de T. de G. bien diferenciado. Por temperatura crítica se entenderá a la temperatura a la cual era necesario descender para que el amortiguamiento tipo -E pasara a ser tipo -C en el siguiente calentamiento.

El espectro exhibía dependencia con la amplitud, por lo que en las curvas de la Fig. 5.5 se aplicó el "método de los escalones" de $\tilde{\epsilon}$ (descrito en CAP. IV, sección 1.7.), para graficar en el eje de ordenadas F.I. intrínseca, Q_I^{-1} . Pero como la corrección no afecta el comportamiento general del espectro (modifica sí la altura de los máximos y ligeramente su temperatura de ocurrencia), el estudio de los distintos ciclos de histéresis se hizo en base a F.I. medida, Q^{-1} , para evitar la realización de los escalones, que exige un trabajo extra del operador, y puede, eventualmente, hacer más difícil la determinación de temperaturas límite.

Las Fig. 5.19 a y 5.19 b, muestran resultados obtenidos en el espécimen de $160\text{ }\mu\text{m}$, con el que se trazó la curva (d) de la Fig. 5.5. La velocidad, en todos los casos, fue de 80 K h^{-1} , tanto para calentamiento como para enfriamiento. La curva (a) de la Fig. 5.19 a fue obtenida calentando el espécimen hasta 573 K, manteniéndolo a esa temperatura durante 12 h, y luego calentándolo hasta un máximo de 1118 K. La temperatura fue regulada a 1099 K durante 1,08 h, y se midió la curva (b) en enfriamiento hasta 804 K. El espécimen se mantuvo 11h a esta temperatura, y luego se obtuvo la curva (c) calentando hasta 1115 K. La temperatura fue regulada a 1107 K durante 1,33 h, y posteriormente se obtuvo la curva (d), durante el siguiente enfriamiento, hasta 813 K. Luego de mantener el espécimen 0,4 h a esta temperatura se midió la curva (e) calentando hasta 1012 K, y la curva (f) enfriando hasta 948 K. Posteriormente el espécimen fue enfriado hasta 893 K a 320 K h^{-1} , allí se mantuvo durante 10h, y sufrió un nuevo enfriamiento a 320 K h^{-1} hasta 790 K. Sin tiempo de regulación, se aumentó la temperatura a la velocidad típica de 80 K h^{-1} , obteniendo la curva (a) de la Fig. 5.19 b. Se alcanzó una temperatura de 1071 K, y luego se reguló la temperatura a 1066 K durante 2,25 h. A partir de este punto se midió la curva (b) en enfriamiento hasta 810 K, temperatura que se mantuvo durante 12 h. La curva (c) muestra el siguiente calentamiento hasta 1027 K. La curva (d) se obtuvo después de enfriar inmediatamente hasta 805 K. La curva (e) fue medida calentando inmediatamente hasta 1033 K, siempre a la velocidad de 80 K h^{-1} , y la (f) enfriando, después de haber mantenido el espécimen, 2,0 h, a 1020 K.

La Fig. 5.20 muestra la histéresis observada en un espécimen con un T. de $87 \mu\text{m}$, similar al que originó las curvas (b) y (c) de la Fig. 5.5. La curva (a) se obtuvo en calentamiento a 80 K h^{-1} hasta 1074 K , y la curva (b) en enfriamiento, a la misma velocidad, con el fin de verificar la presencia de la histéresis en el espécimen. A continuación se hicieron varios ciclos de enfriamiento y calentamiento, a la misma velocidad, indicados por la curva llena de la misma figura. En el último ciclo el espécimen fue enfriado hasta 723 K , donde se lo mantuvo 15 h . La temperatura se hizo decrecer de nuevo a 320 K h^{-1} hasta 676 K , y luego se obtuvo la curva (c), durante el siguiente calentamiento a 320 K h^{-1} , hasta 1083 K . Un enfriamiento a esta última velocidad, hasta 483 K , produjo la curva (d).

La curva (a) de la Fig. 5.21, muestra la F.I. obtenida calentando el espécimen desde 483 K hasta 1073 K , a 80 K h^{-1} . La curva (b) fue medida en enfriamiento a idéntica velocidad, después de mantener el espécimen $0,5 \text{ h}$ a esa temperatura. Luego la probeta fue sometida a varios ciclos de calentamiento y enfriamiento, a 80 K h^{-1} , como se indica mediante las curvas llenas de la Fig. 5.18. Las diferentes curvas han sido desplazadas a lo largo del eje de temperatura, para evitar superposición. La curva (a) está ubicada correctamente en temperatura, en tanto que las curvas (b), (c) y (d), han sido corridas 100 K , 200 K y 300 K , respectivamente, hacia la derecha respecto de (a). La curva punteada corresponde a la curva (a) de la Fig. 5.21, es decir al último amortiguamiento tipo -C observado. El ciclado térmico continúa con ascensos a 80 K h^{-1} y descensos a 320 K h^{-1} como se muestra en las Fig. 5.23 y 5.24. En la Fig. 5.23, la curva (c) está ubicada correctamente en temperatura. Las curvas (f) y (g), en cambio, han sufrido un desplazamiento de 100 K y 200 K hacia la derecha, respecto a (c), para evitar superposición. Durante el último ciclo de enfriamiento, dado por la curva (g) de la Fig. 5.23, o por el comienzo de la curva (h) de la Fig. 5.24, se alcanzaron 637 K . Finalmente, la curva (i) de la Fig. 5.24, fue obtenida luego de cortar la alimentación del horno del péndulo (como ya se observara precedentemente, una velocidad alta afecta el espectro, desplazándolo en el sentido de temperaturas inferiores para el caso de enfriamiento).

Los ciclados térmicos realizados para establecer la presencia de una temperatura crítica, para un espécimen con T. de G. igual a $160 \mu\text{m}$, se indicaron en las Fig. 5.19a y 5.19b. Los mismos ciclos nos permiten estudiar la influencia de la temperatura superior alcanzada, sobre la siguiente rama de enfriamiento. Para las diferentes temperaturas y tiempos indicados (puntos A, B, D, E y F), se observa que se obtiene un amortiguamiento tipo -E, siendo su intensidad proporcional a la temperatura alcanzada. Más aún, podemos decir que no existe una influencia sustancial de los tiempos de mantenimiento a alta temperatura, como puede verse comparando el caso de los puntos E y F. La ligera diferencia en la F.I., puede atribuirse a la inercia del sistema en presencia de

un rápido cambio desde calentamiento a enfriamiento (punto E). Por el contrario, la temperatura de 1012 K, alcanzada en el punto C, no es suficiente para generar un amortiguamiento tipo - E al enfriar. Con referencia a la temperatura crítica, tres valores vecinos, 813 K, 810 K, y 805 K, fueron mencionados arriba. En todos los casos, esas temperaturas fueron obtenidas luego de un ciclo de enfriamiento a lo largo de curvas con amortiguamiento tipo - E. Luego de diferentes tiempos de mantenimiento (0,4 h, 12 h y 0 h, respectivamente) fue medida una curva con amortiguamiento tipo - C. Existen pequeñas diferencias en las intensidades de esas curvas tipo - C, relacionadas con los correspondientes tiempos de mantenimiento (cuanto más corto es ese tiempo más alto es el amortiguamiento), lo que indicaría que el tiempo juega un rol, aunque de menor importancia, en el fenómeno que determina la temperatura crítica. Podemos por tanto establecer que para este espécimen (160 μm), la temperatura crítica es al menos del orden de 813 K. Puede verse además que el fenómeno mencionado está saturado debajo de 813 K, teniendo en cuenta que el mismo espectro de baja F.I. tipo - C (curva (c) de la Fig. 5.19 b y curva (a) de la Fig. 5.19 a) se obtuvo cuando el tiempo de mantenimiento fue el mismo, 12 h, a pesar de la gran diferencia entre las temperaturas de mantenimiento (810 K y 573 K respectivamente).

Los ciclos utilizados con el fin de hallar una temperatura crítica, para el espécimen con T. de G. de 87 μm , se ilustran en las Fig. 5.20 - 5.24. Durante los ciclos descritos en la Fig. 5.16, siempre se produjeron curvas de amortiguamiento tipo - E, excepto para la primera rama del ciclo (en calentamiento) desde temperatura ambiente, descrita por la curva (a). Durante el último ciclo, en la rama de enfriamiento descrita por la curva (d), el espécimen alcanzó una temperatura mínima de 483 K. El siguiente calentamiento, descrito por la curva (a) de la Fig. 5.17, produjo un calentamiento tipo - C, lo que indicaba que se había descendido a temperaturas inferiores a la temperatura crítica y que ésta podía tomar un valor igual o mayor que 483 K. Los ciclos adicionales ilustrados en las Fig. 5.22 - 5.24, se realizaron para obtener una cota superior para dicha temperatura crítica. Durante los ciclos descritos por las curvas (b) de la Fig. 5.21, y (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) de las Fig. 5.22 y 5.23, sólo fue medido amortiguamiento del tipo - E. Esto puede establecerse comparando, las curvas llenas citadas, con las curvas punteadas de las mismas figuras, las cuales corresponden a la curva tipo - C, denominada como (a), en la Fig. 5.21. La curva (h) de la Fig. 5.24, confirma lo antes dicho, ya que en los ciclos (d), (e), (f) y (g), se realizaron excursiones reducidas con el único fin de observar el tipo de amortiguamiento, y no la altura final del pico alcanzado en calentamiento (obsérvese que el máximo de la curva (h) reconstituye la

altura de los máximos observados en las curvas (a), (b) y (c) de la Fig. 5.22). Como la mínima temperatura registrada durante todas las ramas de enfriamiento fue 637 K, es decir, la temperatura alcanzada al final del ciclo (g) y antes del ciclo (h), podemos establecer que dicho valor constituye una cota superior para la temperatura crítica para el espécimen de $87\mu\text{m}$.

Las temperaturas críticas obtenidas para ambos especímenes, en función del T. de G., se resumen en la TABLA 5.3. Resulta claro que la temperatura crítica, T_c , depende fuertemente del T. de G., i.e.

1.4. Dependencia de la F.I. con la textura.

En la Fig. 5.25 se presentan mediciones de F.I. versus temperatura realizadas en un espécimen en forma de chapa, de Zr de pureza nuclear, cuyo tratamiento previo y figura de polos (0002) se detallaron en el CAP. IV - sección 2.2.4. Este espécimen no recibió un tratamiento térmico de relevamiento de tensiones previo, como en todos los experimentos realizados con alambre de Zr/Zry - 4, a fin de observar el espectro debido al tratamiento mecánico y su variación durante la recristalización. Esto permite ver la influencia de la textura de deformación antes de que la misma pueda variar y originarse una textura de recristalización.

El T. de G. y la forma del grano, antes de la primera corrida en temperatura, eran en principio diferentes de los exhibidos por el espécimen al finalizar los tres ciclos térmicos o corridas que se observan en la Fig. 5.25. El grano deformado, en la sección transversal de la chapa y en una sección paralela al plano definido por la normal y la dirección de laminación, era aproximadamente rectangular, de unos ($93\mu\text{m} \times 24\mu\text{m}$). En ambos casos la dimensión menor era el lado paralelo a la normal a la chapa. Una estimación aproximada del área de B. de G., sin embargo, permite ver que la misma resulta similar a la correspondiente al espécimen una vez recocido, que poseía granos equiaxiales de unos $40\mu\text{m}$.

Las dimensiones del espécimen ($5,6 \times 1 \times 28$) mm³ y la imposición de un ángulo de torsión constante por parte del péndulo automático ($\theta = 1,624 \times 10^{-3}$ rad.), ocasionaban una deformación máxima en los extremos del semieje menor de $5,8 \times 10^{-5}$ (ver APENDICE 3).

Se practicaron tres corridas de temperatura (ascenso y descenso) a una velocidad de 320 K h^{-1} .

En el primer calentamiento (rama ascendente de la curva (a) de la Fig. 5.25) se midió un pico, P_D , más intenso que en todas las posteriores corridas, y claramente corrido hacia temperaturas menores. Es notorio también que el fondo Q_F^{-1} era más elevado que en las posteriores ramas de cada ciclo.

Por ejemplo, a 773 K, el fondo de F.I. correspondiente al calentamiento en la curva (a) es de prácticamente 1×10^{-2} , en tanto que el fondo de los ca-

lentamientos en las curvas (b) y (c) es de unos 7×10^{-4} .

Alcanzada una temperatura de 1073 K, luego del primer ascenso y sin tiempo de mantenimiento a esa temperatura, ya se obtuvo en el descenso de temperatura un pico, P_E , estabilizado en temperatura de ocurrencia, si bien la altura continuó disminuyendo en las sucesivas corridas. Al alcanzar los 1073 K, luego del segundo calentamiento, se realizó un recocido de 1 h a dicha temperatura, comprobando que el mismo no producía ningún efecto sobre la temperatura de ocurrencia a juzgar por la similitud entre T_P de los picos P_F y P_G .

P_G , P_H y P_I muestran un pico ya estabilizado, con $T_P \approx 930$ K y una F.I. (incluido el fondo) de $3,8 \times 10^{-2}$. La intensidad, es similar a la observada en las distintas corridas hechas para el estudio de la histéresis en Zr (sección 1.3), en especímenes cilíndricos con textura de fibra. La temperatura de ocurrencia es ligeramente inferior (unos 25 K).

No se observa histéresis. La diferencia entre las curvas de ascenso y descenso, es atribuible por completo al cambio en el signo de la velocidad, según lo discutido en la sección 1.1. Esto puede deberse a que, para el Zr, ya un T. de G. de $40 \mu\text{m}$ impide visualizar el fenómeno reversible que ocasiona la histéresis (ver Discusión, CAP. VI).

Dentro de las consideraciones de esta sección, podemos incluir también, una comparación entre los espectros de F.I. en Zry -4 de las Fig. 5.26 y 5.27, correspondientes a alambre cilíndrico y chapa laminada, respectivamente. En este caso, ambos especímenes fueron recocidos (2,5 h; 1023 K) con anterioridad al ensayo de F.I. Las amplitudes máximas al inicio del decaimiento fueron, para los puntos periféricos de la sección transversal del espécimen cilíndrico, de $1,3 \times 10^{-5}$, y en los puntos extremos del semieje menor de la sección rectangular de la chapa, de 1×10^{-5} . El fondo en ambas experiencias resulta muy similar. Los picos P'_1 y P'_2 resultan más intensos en el caso de chapa (1,7 y 2 veces superior, respectivamente). La temperatura de ocurrencia resulta casi idéntica para P'_1 y ligeramente inferior (unos 13 K) para P'_2 en la chapa, como se detalla en la sección 2.1.

2. Experimentos de F.I. en la aleación.

2.1. Picos de F.I.

Como ya se adelantara en el CAP. III, el único trabajo de la literatura que estudió detalladamente el comportamiento de la F.I. en Zry -4, en función de la deformación, fue el de Fernández y Povolo /9/. En el mismo se presentó una curva F.I. versus temperatura hasta unos 900 K, a una amplitud máxima de oscilación longitudinal (50 k Hz) de $2,8 \times 10^{-6}$, creciente con la temperatura pero sin la presencia de picos.

En esta sección se dan todas las características de dos picos encontrados en el rango de F.I. de A.T., tanto en frecuencias bajas como en frecuencias medias, en Zry-4 sometido a torsión. Ninguno de los dos ha sido reportado en la literatura hasta el presente. Ambos picos están señalando la presencia de dos fenómenos, que por la ubicación en temperatura (876 K y 977 K, a 1 Hz), resultan de interés tecnológico.

En la Fig. 5.28. se presenta la primera medición, utilizando el péndulo automático, que condujo a la identificación de los picos P_1' y P_2' citados arriba. Luego de varios experimentos exploratorios, para adecuar el péndulo a las características del espectro de F.I. (fuerte variación de la frecuencia con la temperatura, lo que condujo a construir el sistema corrector descrito en el CAP. IV - sección 1.3.2. ; bajos valores de F.I. de pico montados sobre muy elevados valores de F.I. del fondo), se detectó el pico P_1' (982 K a 70,0 Hz) cuyas características se listan en la TABLA 5.4, bajo la denominación de espécimen 1. El fondo se restó en base al criterio de trazar una recta en un gráfico semilogarítmico $\ln Q^{-1}$ versus T^{-1} (Fig. 5.12), como se discutiera en 1.2., aceptando que los valores de dicha recta representan sólo las cotas superiores para el fondo. En la Fig. 5.28, también se representa la fuerte variación del módulo de corte (proporcional a f^2) con la temperatura.

La medición fue hecha en enfriamiento, a una velocidad de 80 K h^{-1} y a una amplitud de deformación máxima constante de $4,5 \times 10^{-5}$. El espectro resultaba reproducible tanto en calentamiento como en enfriamiento, y el T. de G., de unos $19 \mu\text{m}$, permaneció prácticamente estable durante los experimentos (ver TABLA 5.5.). Para confirmar la existencia de este pico P_1' , y planteando la posibilidad de que obedeciera a un fenómeno térmicamente activado, se lo buscó con el péndulo de frecuencias bajas.

Las Fig. 5.26 y 5.27 muestran la aparición de P_1' en frecuencias bajas, tanto en alambre de Zry-4 como en chapa del mismo material, respectivamente. A su vez se detectó un segundo pico, P_2' , a más altas temperaturas, en ambos experimentos. Suponemos que este pico puede resultar enmascarado por el fondo de A.T. y por el pico alfa-beta, en el caso de frecuencias medias, lo que impide su definición en la Fig. 5.28.

Las características de los picos P_1' y P_2' , para el caso de la Fig. 5.26, se listan en la TABLA 5.4., bajo la denominación de espécimen 4. Para el espécimen en forma de chapa de la Fig. 5.27, las características principales de los picos P_1' y P_2' son: frecuencia de pico: 0,714 Hz y 0,665 Hz, respectivamente, y temperatura de ocurrencia: 874 K y 969 K, respectivamente.

Ambos picos son de baja definición respecto del fondo de F.I. de A.T., lo que puede explicar que no fueran detectados hasta el presente. En nuestro caso, la operación repetitiva y bondadosa del péndulo automático, nos ha permitido aceptar la presencia de P_1' (posteriormente se obtuvo evidencia también

de P'_2 a frecuencias medias como se observa en la Fig. 5.29), y persistir en su búsqueda a otras frecuencias.

La Fig. 5.2. permite una comparación de los espectros de F.I., una vez restado el fondo, en Zr y en Zry -4. Los picos P_1 , obtenidos en enfriamiento en Zr (líneas llenas), ya fueron descriptos en 1.1. Los picos P'_1 , obtenidos también en enfriamiento en Zry -4 (líneas punteadas) corresponden a los especímenes denominados arriba como 1 y 4. El pico P'_2 corresponde sólo al espécimen 4.

Si se supone que P'_2 , obtenido en la aleación se trata del mismo pico P_1 que aparece en Zr puro, debe apuntarse, que para igual frecuencia, P'_1 aparece corrido hacia altas temperaturas, unos 55 K a frecuencias bajas, y unos 56 K a frecuencias medias. Para obtener este resultado, se lleva la frecuencia de pico de la aleación a coincidir con la frecuencia de pico del metal puro (haciendo uso de la ec. (1.45) y del valor calculado para la entalpía de activación de la aleación), obteniendo una nueva temperatura para la aleación, lo que hace válidas las comparaciones. La F.I. corregida resulta claramente menos intensa en la aleación.

La entalpía de activación por corrimiento de P'_1 en temperatura, al variar la frecuencia en más de dos órdenes de magnitud (comparación de los especímenes 1 y 4 de TABLA 5.4), resultó de (318 ± 25) kJ/mol, es decir superior a la entalpía asociada a P_1 en el metal puro, de (285 ± 29) kJ/mol (sección 1.1). Si en cambio, la entalpía se calcula en base al ancho medio de P'_1 , con la ec. (1.47), resulta un valor inferior en un factor 0,5 al obtenido por corrimiento de frecuencias. Este comportamiento es idéntico al observado en Zr puro, e indica como ya dijo, que no se está en presencia de un S.A.E. o al menos que no existe un único tiempo de relajamiento. C_0 , el factor pre-exponencial para P'_1 , resulta igual a $2,8 \times 10^{-(20 \pm 2)}$.

Con el objeto de obtener los parámetros de la relajación asociada a P'_2 , que sólo había aparecido a frecuencias bajas (0,63 Hz y 0,66 Hz), y de reducir aún más el error en la determinación de los parámetros de la relajación asociada a P'_1 , se realizaron nuevas mediciones a distintas frecuencias. A las ya realizadas a 93 Hz y 0,9 Hz (se cita sólo la frecuencia a temperatura ambiente), se agregaron experimentos a 11,5 Hz, 0,9 Hz y 0,38 Hz (ver TABLA 5.5). En la misma tabla se indican, el recocido previo, los T. de G. inicial (Li) y final (Lf) respecto del experimento, y la entalpía aparente de activación del fondo.

En la Fig. 5.30 se muestra la F.I., una vez restado el fondo, a las tres frecuencias señaladas. A 11,5 Hz, como en el caso ya citado de frecuencias medias, no se resuelve P'_2 .

En la TABLA 5.4. se lista el conjunto de los cinco experimentos. En cada caso la fila superior corresponde a las características de P'_1 , y la fila inferior, a las de P'_2 .

Si se acepta que la expresión de Arrhenius (ec. (1.41)), es válida para estos picos, puede confeccionarse el gráfico de la Fig. 5.31. En el mismo, la pendiente de cada recta vale $(-\Delta H/k)$, donde ΔH es la entalpía aparente del fenómeno asociado a cada pico, y las intersecciones con el eje de ordenadas valen $[-\ln(2\pi\tau_0)]$, donde τ_0 es el factor pre-exponencial característico. Para P'_1 se obtiene $\Delta H = (329 \pm 17)$ kJ/mol, con un bajo error debido al número de puntos con que se ha podido establecer el método de cuadrados mínimos, y $\tau_0 = 6,9 \times 10^{-(21 \pm 1)}$ s. Los valores obtenidos previamente, con sólo dos puntos, es tán de acuerdo con estos nuevos valores de ΔH y de τ_0 . Para P'_2 se obtiene $\Delta H = 496$ kJ/mol., con un error alto (50%), proveniente del menor número de puntos disponibles, y de la dispersión de los mismos, originada en la operación de resolver el pico a partir del espectro total. Para P'_2 , τ_0 resulta del orden de 10^{-28} s. Un resumen de estos resultados y de los obtenidos en el metal puro se hace en la TABLA 5.6.

Al igual que en Zr (sección 1.1), otros picos fueron también medidos sistemáticamente en las distintas corridas de temperatura. Ellos fueron P'_A (627 K; 93 Hz), P'_B (667K; 91 Hz), P'_C (738 K; 89 Hz) y P'_O (848K; 75Hz), donde los valores indican las temperaturas y frecuencias aproximadas de ocurrencia. Los tres primeros, fuera del rango de A.T., pueden considerarse como debidos a la existencia de complejos intersticial-sustitucional o intersticial-intersticial, y son de baja intensidad (igual o menor que 1×10^{-3}). P'_O , como P_O en Zr, es asociable a la difusión de átomos de oxígeno en el plano basal (ver sección 1.1). Los restantes picos: $P'_{\alpha/\beta}$ (1115K; 67 Hz), P'_1 y P'_2 , son descritos en detalle en esta sección 2.

En todos los experimentos de F.I. versus Temperatura, simultáneamente, se estudió la variación de f^2 con la temperatura, lo que conduce a conocer la variación relativa del módulo de corte con la temperatura (CAP. I - sección 4.1) Curvas f^2 (proporcional a G) versus T, se detallan en las Figs. 5.26 y 5.32 (a frecuencias bajas) y en la Fig. 4.15 y 5.28 (a frecuencias medias). Todos los casos corresponden a Zry -4).

El comportamiento observado en general es el de dos tramos rectos, a temperaturas bajas y altas, unidos por un escalón muy dilatado que cubre un amplio rango de temperaturas. Este escalón corresponde a la relajación del módulo de corte.

Con el tramo recto de baja temperatura (293 K a 783 K), de la curva f^2 versus T de la Fig. 5.32 (Zry -4, en torsión, a una frecuencia ambiente de 0,38 Hz), y el valor de G a 273 K (obtenido de la Ref. /14/), podemos dar la variación absoluta del módulo de corte del Zry-4 con la temperatura:

$$G(T) = 35,5 - 0,0205 (T-273) \quad (5.3)$$

donde: T es la temperatura absoluta.

G viene dado en GPa.

2.2. Fondo de F.I.

La influencia del $T. de G.$, sobre el fondo de F. I. de A. T. en Zry-4, puede apreciarse en la Fig. 5.33. La curva (a) fue obtenida a baja frecuencia ($\sim 1\text{Hz}$) en alambre de Zry-4 "así como fue recibido", con un $T. de G.$ de $13\text{ }\mu\text{m}$. La curva (b) y (c) corresponden a especímenes que recibieron un tratamiento de "Strain - Anneal" para crecer el grano (descrito en CAP. IV, sección 2.2.3.2.). El $T. de G.$ promedio fue de $34\text{ }\mu\text{m}$ para la curva (b) y de $88\text{ }\mu\text{m}$ para la curva (c). Todas las curvas se obtuvieron en enfriamiento, a una velocidad de 70 K h^{-1} . Los picos P'_1 y P'_2 no pudieron ser resueltos en estos experimentos, debido a que los mismos se hicieron utilizando simplemente el haz de luz, antes de incorporar el sistema de captación y registro de las oscilaciones del péndulo a frecuencias bajas (CAP. IV, sección 1.3.1.), lo que daba lugar a una mayor dispersión de los puntos experimentales. No obstante resulta claro que las curvas son más empinadas cuanto más fino es el grano, lo que se traduce, en términos de la entalpía aparente de activación para el fondo de la ec. (2.2), en una relación inversa cuanto menos cualitativa, entre ΔH_F y el $T. de G.$

Recopilando todos los valores de ΔH_F de este trabajo, para Zr (TABLA 5.2 y valores a partir de la Fig. 5.1) y Zry-4 (TABLA 5.5 y valores a partir de la Fig. 5.33), obtenemos que la aleación presenta dicha relación, no así el metal puro. Como comparación se han añadido algunos valores de ΔH_F calculados a partir de curvas de F.I. de la literatura.

En la Fig. 5.34, todos los símbolos negros corresponden a Zry-4, y los blancos a Zr. Los círculos negros representan mediciones en Zry-4 a $0,9\text{Hz}$, el triángulo negro corresponde a 93 Hz , el cuadrado negro corresponde a $0,33\text{ Hz}$, el rombo negro corresponde a $11,5\text{ Hz}$ y el rectángulo negro corresponde a $5 \times 10^4\text{ Hz}$ (esta última fue tomada de la Ref. /9/). El cuadrado blanco representa una medición en Zr a $0,9\text{Hz}$, el triángulo blanco y los círculos blancos corresponden a 90 Hz . El rombo blanco corresponde a la curva (c) de la Fig. 5.9 (Ref. /2/). Las flechas (1) y (2) corresponden a Zr monocristalino (curva (a) de la Fig. 5.9, basada en la Ref. /4/), y Zr - Cu de grano muy grueso (curva (c) de la Fig. 5.10, basada en la Ref. /10/), respectivamente, cuyas dimensiones exceden el valor de la abscisa máxima.

Puede establecerse entonces, que en el Zry-4 la entalpía de activación decrece al aumentar el $T. de G.$ independientemente de la frecuencia del ensayo.

Hablar de una relación entre ΔH_F y L en el metal puro, a partir de la información experimental que poseemos, resulta difícil ya que los valores medidos presentan una gran dispersión (ver Fig. 5.34). Esto lo atribuimos por un lado al hecho de que en el metal puro el T.deG. crece notoriamente durante los experimentos (a diferencia de lo que ocurre en Zry-4), pero fundamentalmente a la influencia que sobre el fondo de F.I. poseen la temperatura de transición T_C y la temperatura máxima alcanzada en los distintos experimentos (como se demuestra en las Fig. 5.15 , 5.19a y 5.19b). Por lo tanto, una eventual función $\Delta H_F(L)$, sólo podría ponerse en evidencia mediante una cuidadosa serie de mediciones, de forma de comparar especímenes que presenten con seguridad un único tipo de amortiguamiento (ya se mencionó en 1.3. la existencia de los amortiguamientos tipo-C y tipo-E).

2.3. Histéresis de la F.I. con la temperatura en la aleación.

Como ya se adelantó, la diferencia más importante a señalar entre el espectro de F.I. de A.T. del Zr y el del Zry-4, estriba en que el amortiguamiento en la aleaciones repetible tanto en calentamiento como en enfriamiento, si bien puede hablarse de la existencia de un ciclo de histéresis muy cerrado, en tanto que el Zr exhibe un fuerte fenómeno de histéresis (sección 1.3) y sufre además un cambio apreciable en el T. de G. durante los experimentos. En la TABLA 5.5. se observa que para el caso del Zry-4, L_f no difiere sustancialmente de Li. Los picos P_1' y P_2' tampoco varían considerablemente (como lo hace P_1 en Zr, Fig. 5.5) cuando el espécimen es llevado a la región de cambio de fase alfa-beta del Zry-4, cuyo límite inferior se sitúa a unos 1073 K. Esto queda evidenciado en la Fig. 5.29, que corresponde a un espécimen de Zry-4, ensayado a una amplitud máxima de deformación constante de $5,8 \times 10^{-5}$. La curva (a) se midió en calentamiento, a 320 K h^{-1} , hasta el punto P, por encima de la temperatura de transición de fase. La curva (b) se midió en enfriamiento, a 320 K h^{-1} , y origina el pico $P_{\text{alfa/beta}}$ para la aleación. El pico no se define en el ascenso en temperatura, probablemente debido a que la transformación sigue operándose durante el transcurso del mismo. Una vez estabilizada la temperatura en P, se completa la transformación, y el descenso de temperatura muestra el pico bien definido, eventualmente a una temperatura inferior a la que se obtendría si la corrida se hiciese a una velocidad muy baja. La curva (c) fue obtenida en la rama de calentamiento siguiente, realizada a 80 K h^{-1} , y la curva (d) fue obtenida en enfriamiento a la misma velocidad. La región del complejo P_1' / P_2' no aparece prácticamente alterada, a pesar de que uno de los experimentos alcanzó la región de cambio de fase. Los fondos de alta temperatura se ven sí modificados en las sucesivas corridas. Los fondos de baja temperatura exhiben un ciclo de histéresis artificial, característico de la inversión en el signo de la velocidad de calentamiento a enfriamiento (tanto más abierto cuanto mayor es la velocidad).

La diferencia de F.I. en la zona de los picos no puede explicarse completamente con el argumento anterior, por lo que puede decirse que presenta un mínimo de histéresis, si bien la misma no modifica sustancialmente el espectro, como sucede en la histéresis del Zr (sección 1.3), que llega a variar incluso el número de picos en las distintas ramas del ciclo.

Las curvas (b') y (d'), corresponden a las curvas (b) y (d), luego de hacer la sustracción del correspondiente fondo. P_2' no alcanza una aceptable definición como en los experimentos hechos con el péndulo de baja frecuencia a 2,3 Hz o frecuencias inferiores. A la histéresis baja observada en la aleación de la Fig. 5.27 puede estar contribuyendo el hecho de que el T. de G. del espécimen era relativamente fino ($42 \mu\text{m}$).

TABLA 5.1

Material	T _p (K)	f _p (s ⁻¹)	Δ H (kJ / mol)	τ _o (s)	Ref.
Zr - pureza comercial	823	1,0	218 ± 13	6 x 10 ⁻¹⁷	/ 1 /
Zr - Van arkel	799 830	0,283 1,45	289 ± 30	7 x 10 ⁻²⁰	/ 2 /
Zr - pureza nuclear	822 926	0,67 71,1	285 ± 29	2,2x10 ^{-(19±2)}	presente trabajo

Características del pico principal de F.I. observado en Zirconio por diferentes autores.

TABLA 5.2.

Pico	$Q_m^{-1} \times 10^2$	f_p (s ⁻¹)	T _p (K)	Δ (T ⁻¹) (K ⁻¹)	β	$\Delta_J \times 10^2$	ΔH_F (kJ/mol) ξ_r (10%)
P ₁ ^C	0,54	70,6	893	1,2 x 10 ⁻⁴	1,50	1,5	51
P ₂ ^C	1,4	60,6	1039	3,6 x 10 ⁻⁵	~ 0	2,8	98
P ₁	2,4	67,7	938	1,3 x 10 ⁻⁴	1,75	7,4	69

Características de los picos de F.I. que aparecen en el ciclo de histéresis medido en Zirconio en el presente trabajo.

TABLA 5.3.

L (μm)	T _c (K)
87	(483 - 637)
160	≥ 813

Dependencia de la temperatura de transición T_c con el tamaño de grano L.

TABLA 5.4.

ESPECIMEN	f _p (Hz)	T _p (K)	Q _m ⁻¹ (10 ⁻²)	$\Delta(T^{-1})$ (K ⁻¹ · 10 ⁻⁴)	β	Δ_J (10 ⁻²)
1	70 -	982 -	1,8 -	1,4 -	2,8 -	7,2 -
2	8,54 -	932 -	2,2 -	1,7 -	3,5 -	10,7 -
3	1,82 1,68	907 983	1,3 1,0	1,2 0,97	2,1 2,8	4,6 4,1
4	0,632 0,582	876 977	0,58 0,52	1,5 0,62	3,1 1,3	2,6 1,4
5	0,306 0,283	867 953	1,5 1,9	1,0 1,1	1,7 0,47	4,3 8,4

Características de los picos de F.I. P₁ⁱ y P₂ⁱ medidos en Zry-4.

TABLA 5.5.

ESPECIMEN	RECOCIDO	L _i (μm)	f (Hz)	L _f (μm)	ΔH_F (kJ/mol)
1	1h, 1013K	19	93	21	88
2	2h, 1023K	25	11,5	26	88
3	2h, 1023K	25	2,3	26	80
4	1h, 1023K	27	0,90	37	68
5	2h, 1023K	25	0,38	29	79

Entalpía de activación aparente del fondo de F.I. en Zry-4 para distintas frecuencias de medición.

TABLA 5.6.

Material	Pico	ΔH (kJ/mol)	τ_0 (s)
Zr puro ⁽¹⁾	P_1	270 ± 30	$1,5 \times 10^{-(18 \pm 2)}$
Zry -4 ⁽²⁾	P'_1	329 ± 17	$6,9 \times 10^{-(21 \pm 1)}$
	P'_2	496 (E_r 50%)	$\sim 10^{-28}$

(1) En base al gráfico de Arrhenius de Fig. 5.3 y TABLA 5.1.

(2) En base al gráfico de Arrhenius de Fig. 5.31 y TABLA 5.4.

Parámetros de relajación medidos en Zirconio (pico P_1) y en Zircaloy-4 (picos P'_1 y P'_2).

FIGURAS - CAP. V

- Fig. 5.1. F.I. de A.T. en alambre de Zr policristalino. (a): frecuencias bajas, (b) frecuencias medias.
- Fig. 5.2. F.I. de A.T. una vez restado el Fondo en alambre policristalino de Zr (líneas llenas) y alambre policristalino de Zry-4 (líneas de trazos).
- Fig. 5.3. Gráfico de Arrhenius para Zr policristalino. Los círculos corresponden al presente trabajo. El cuadrado, a la Ref. /2/ y los triángulos a la Ref. /3/.
- Fig. 5.4. Anomalía en el pico de B. de G. en Zr medido en calentamiento y en enfriamiento.
- Fig. 5.5. Ciclos de histéresis en F.I. intrínseca de A.T. del Zr policristalino para especímenes con distinto T. de G.
- Fig. 5.6. Metalografía de Zr recocido (Obtenida con luz polarizada, x 100).
- Fig. 5.7. Especímen de la Fig. 5.6., llevado a la fase beta en el experimento mostrado por la curva (a) de la Fig. 5.5. (metalografía obtenida con luz polarizada, x 100).
- Fig. 5.8. Especímen de la Fig. 5.6., sometido a numerosos ciclados térmicos dentro de la fase alfa (metalografía obtenida con luz polarizada, x 100).
- Fig. 5.9. Zr ciclado en dos oportunidades durante horas, entre la fase alfa (1108K) y la fase beta (1423K) (metalografía obtenida con luz polarizada, x 100).
- Fig. 5.10. F.I. intrínseca total y fondo de F.I. de A.T. (línea de trazos) en Zr, en calentamiento. Los picos P_1 y P_2 (o P_1^C y P_2^C) se obtienen restando el fondo.
- Fig. 5.11. Idem a Fig. 5.10., para el pico P_1 en Zr, en enfriamiento.
- Fig. 5.12. Gráfico: $\ln Q_{TOTAL}^{-1}$ versus T^{-1} para la obtención del fondo Q_F^{-1} . Alambre policristalino de Zry-4 a frecuencias medias.
- Fig. 5.13. Fondos de F.I. en Zr, en especímenes monocristalinos, de grano muy grueso, y de estructura "bambú". Basada en las Ref. /2/.

/4/ y /8/.

- Fig. 5.14. Fondos de F.I. en Zr y aleaciones de Zr. Basada en las Ref. /1/, /9/ y /10/.
- Fig. 5.15. Fondos de F.I. en Zr correspondientes a los experimentos de las Fig. 5.10. y 5.11.
- Fig. 5.16. F.I. total (independiente y dependiente de la amplitud de deformación) en Nb monocristalino. (a) medida en excitación longitudinal (tomada de la Ref. /12/).
(b) intrínseca (calculada).
(c) calculada para torsión a amplitud constante.
(d) calculada para decaimiento libre.
- Fig. 5.17. Logaritmo de la F.I. intrínseca total versus la recíproca de la temperatura absoluta a diferentes niveles de deformación en Nb monocristalino.
- Fig. 5.18. Logaritmo de la F.I. total versus T^{-1} en Nb monocristalino.
(a) calculado para torsión a amplitud constante.
(b) calculado para decaimiento libre.
- Fig. 5.19.a y 5.19.b Influencia de las temperaturas, superior e inferior, sobre el ciclado térmico de Zr policristalino ($160 \mu m$).
- Fig. 5.20. Ciclados térmicos para determinar la existencia de una temperatura crítica en Zr policristalino ($87 \mu m$).
- 5.21. Idem Fig. 5.20.
- 5.22. Idem Fig. 5.20.
- 5.23. Idem Fig. 5.20.
- 5.24. Idem Fig. 5.20.
- Fig. 5.25. F.I. de A.T. en espécimen de Zr policristalino con textura de chapa.
- Fig. 5.26. Picos asociados al B. de G. (P_1' y P_2') en alambre de Zry-4 poli-cristalino a frecuencias bajas (0,9Hz).
- Fig. 5.27. Idem a Fig. 5.26, para espécimen con textura de chapa.
- Fig. 5.28. Pico de B. de G. (P_1') en alambre de Zry-4 policristalino a fre-cuencias medias (70 Hz).

- Fig. 5.29. Ciclados térmicos en alambre policristalino de Zry-4 a frecuencias medias.
- Fig. 5.30. Idem a Fig. 5.26 , para frecuencias de 0,38 Hz, 2,3 Hz y 11,5 Hz.
- Fig. 5.31. Gráfico de Arrhenius para los picos P_1' y P_2' en alambre policristalino de Zry-4.
- Fig. 5.32. Variación del cuadrado de la frecuencia (proporcional al módulo de corte) con la temperatura en Zry-4, medición en torsión a f (ambiente) igual a 0,38 Hz.
- Fig. 5.33. Fondos de F.I. de A.T. en Zry-4 con distinto tamaño de grano:
(a) 13 μm , (b) 34 μm
(c) 88 μm .
- Fig. 5.34. Entalpía aparente del Fondo de F.I. de A.T. versus T . de G. para Zry-4 (símbolos negros), Zr (símbolos blancos y flecha (1)) y Zr-Cu (flecha (2)).

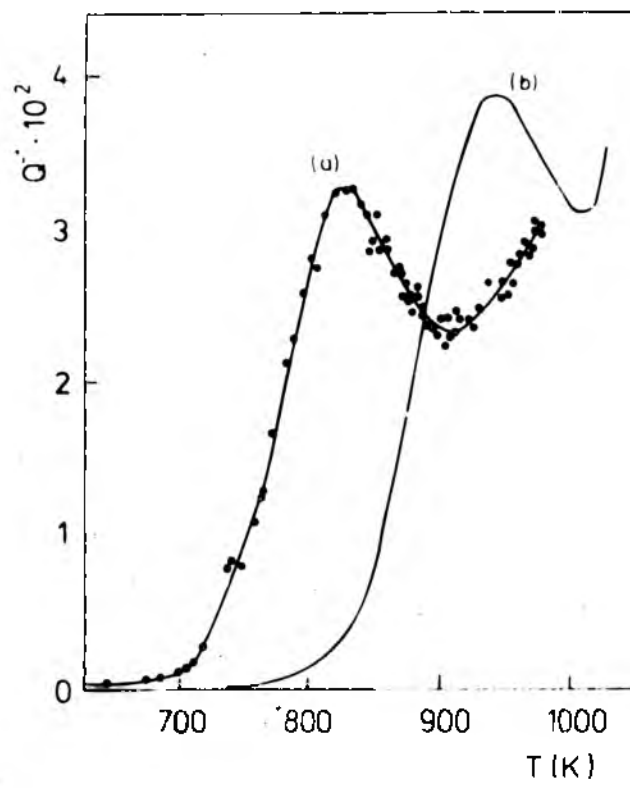


Fig. 5.1

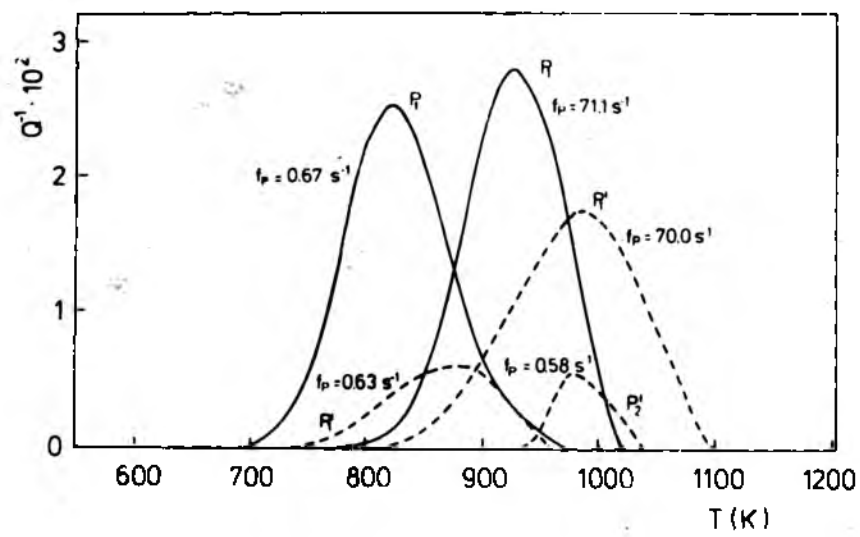


Fig. 5.2

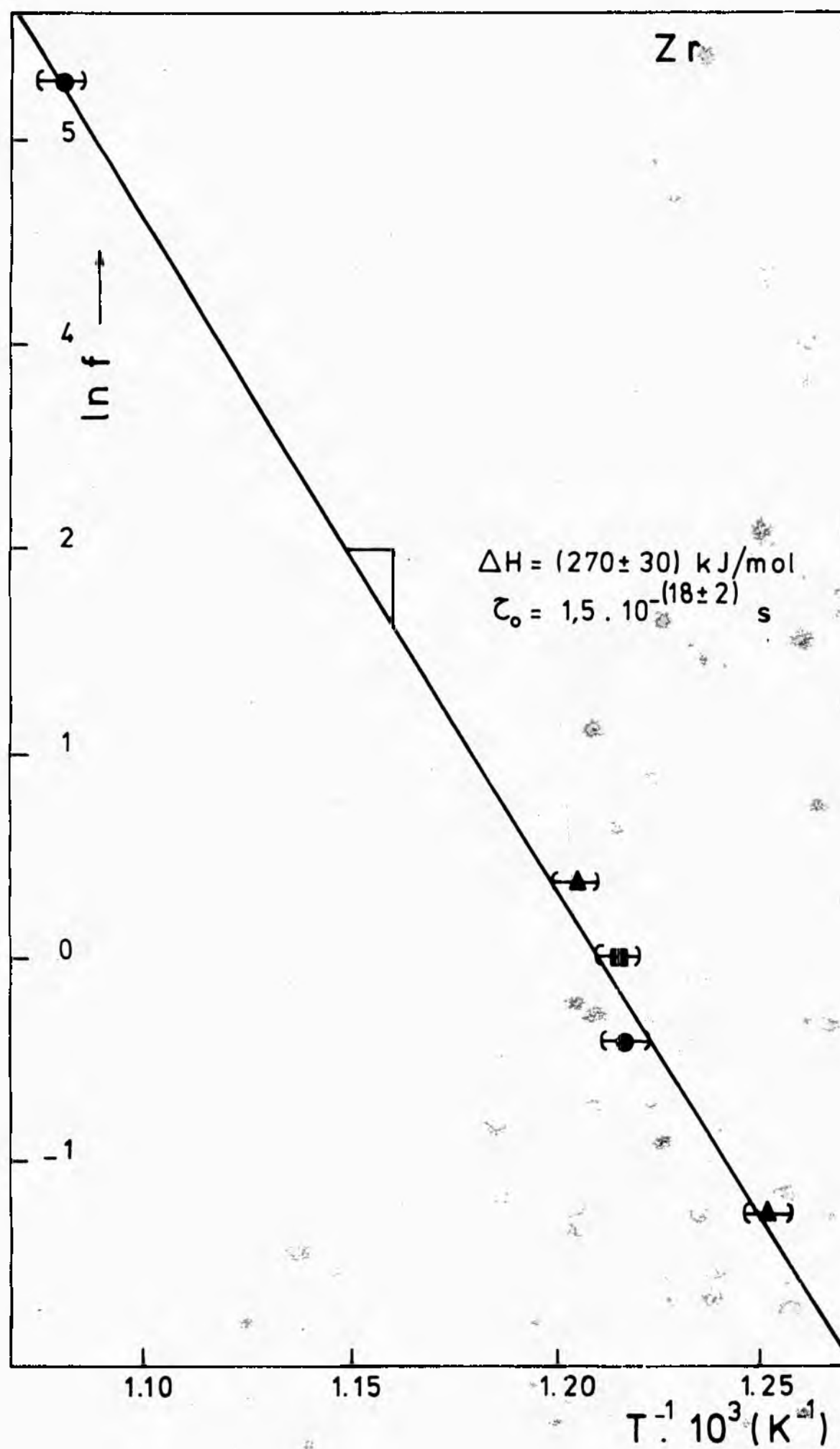


Fig. 5.3

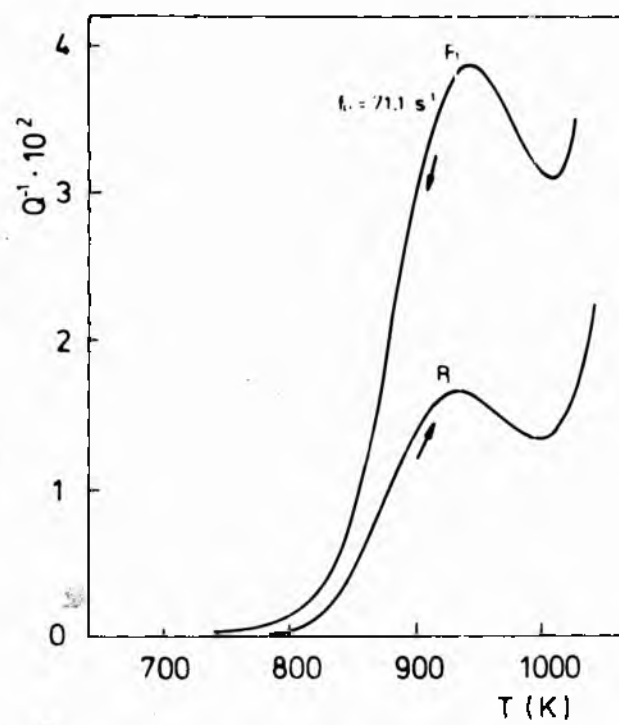
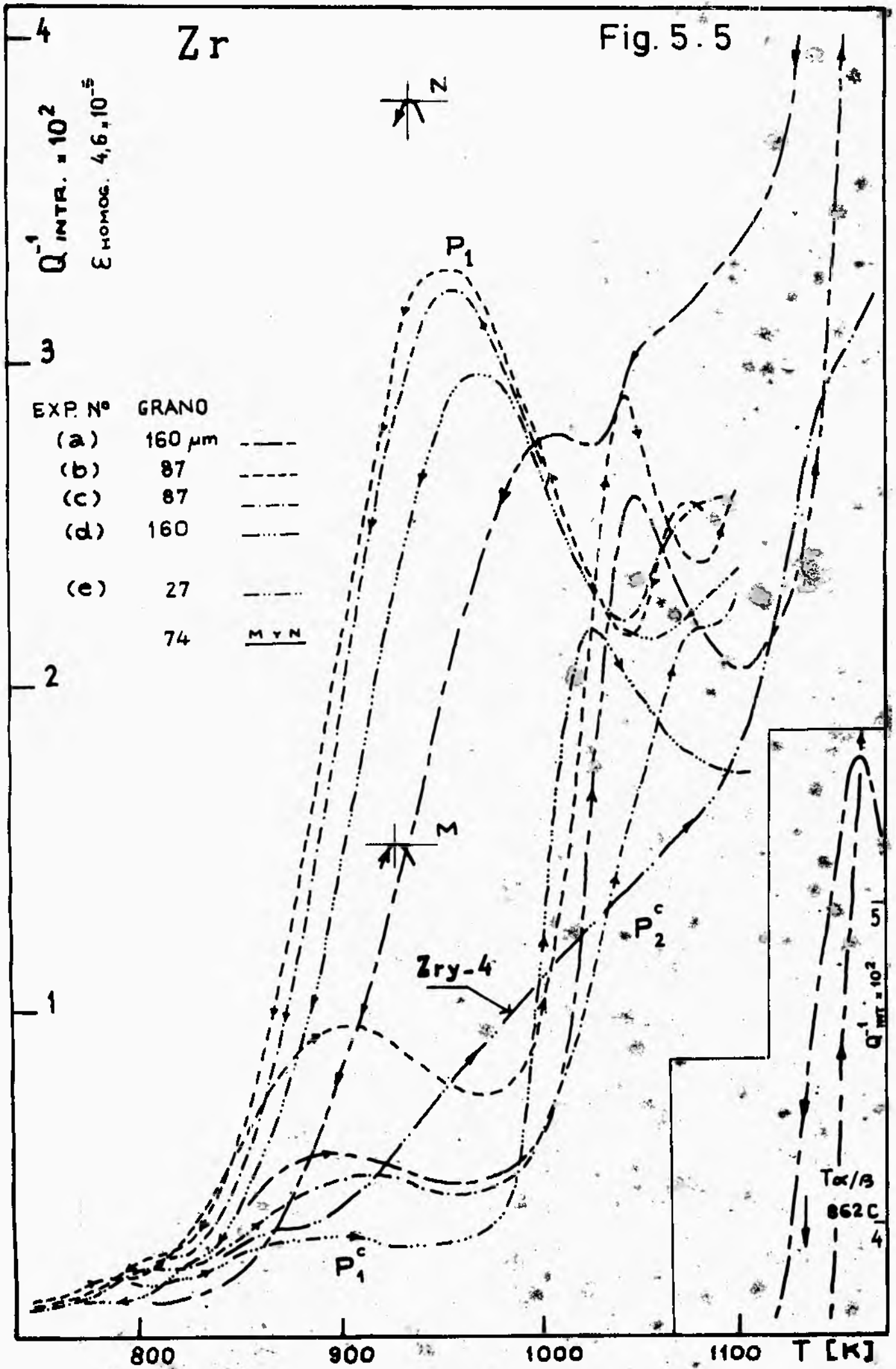


Fig. 5.4



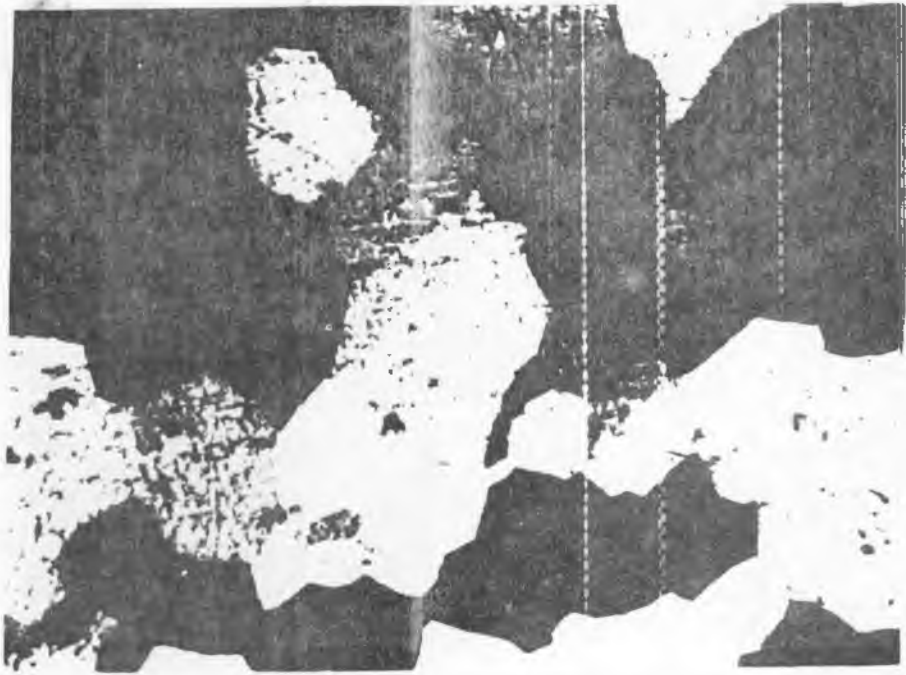


Fig. 5.6



Fig. 5.7



Fig. 5.8



Fig. 5.9

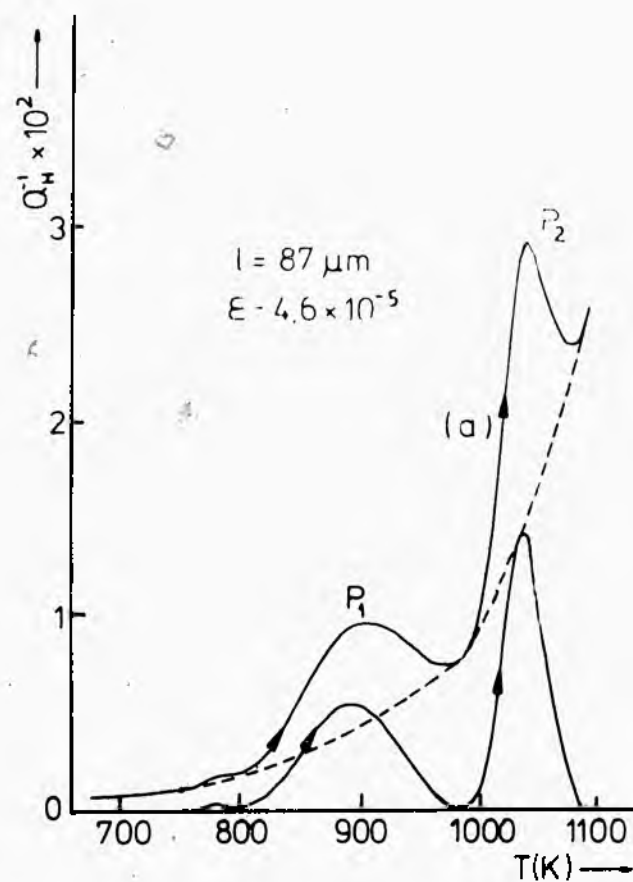


Fig. 5.10

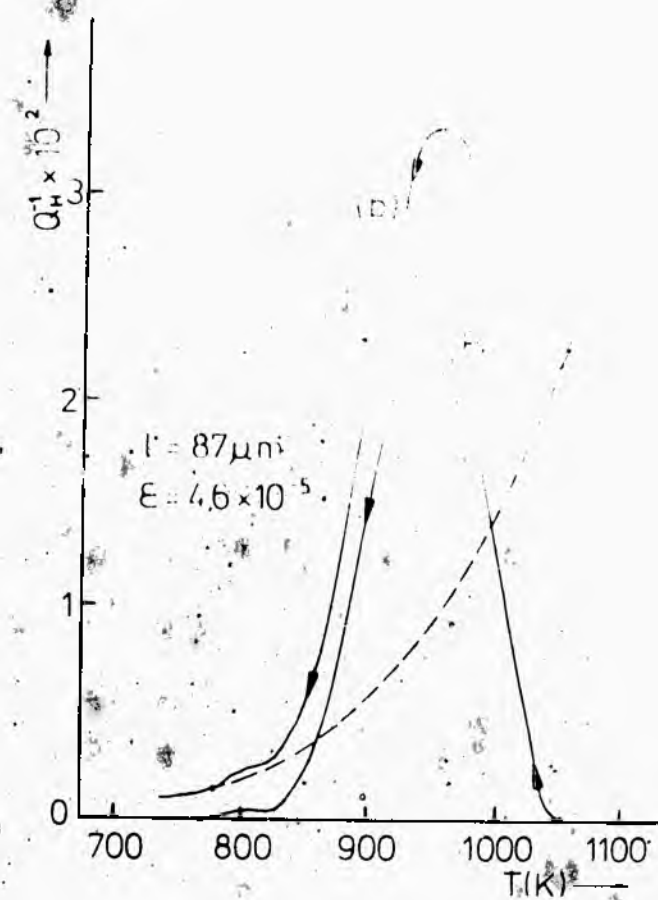


Fig. 5.11

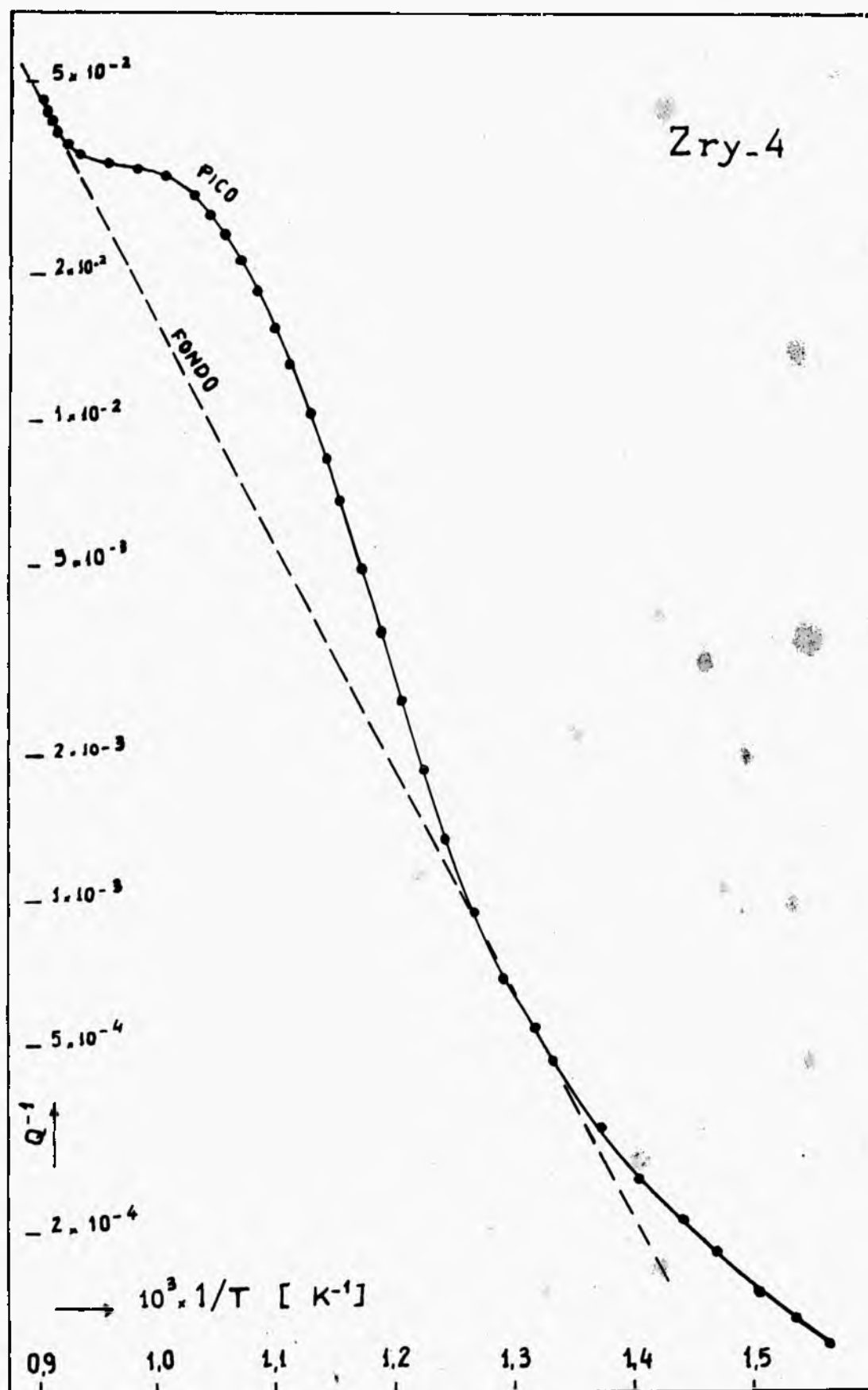


Fig. 5.12

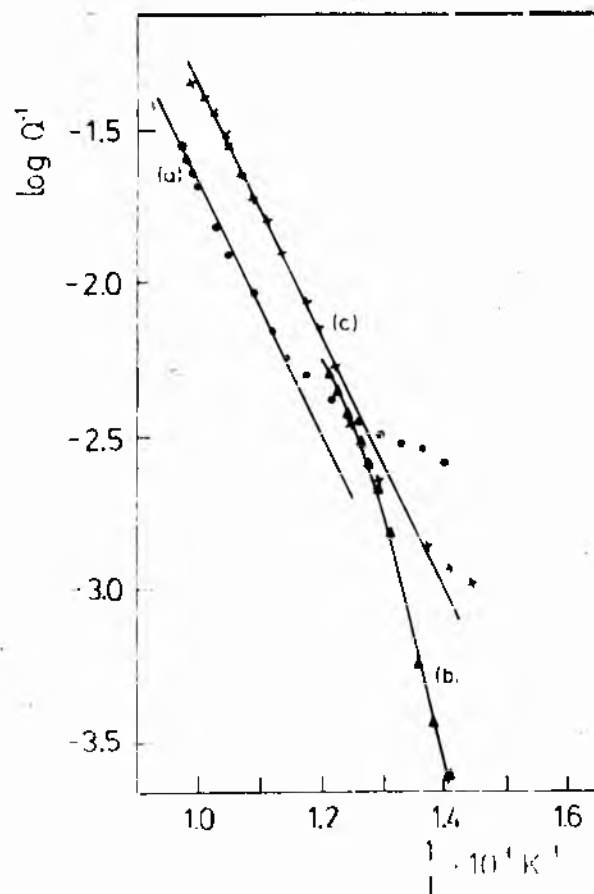


Fig. 5.13

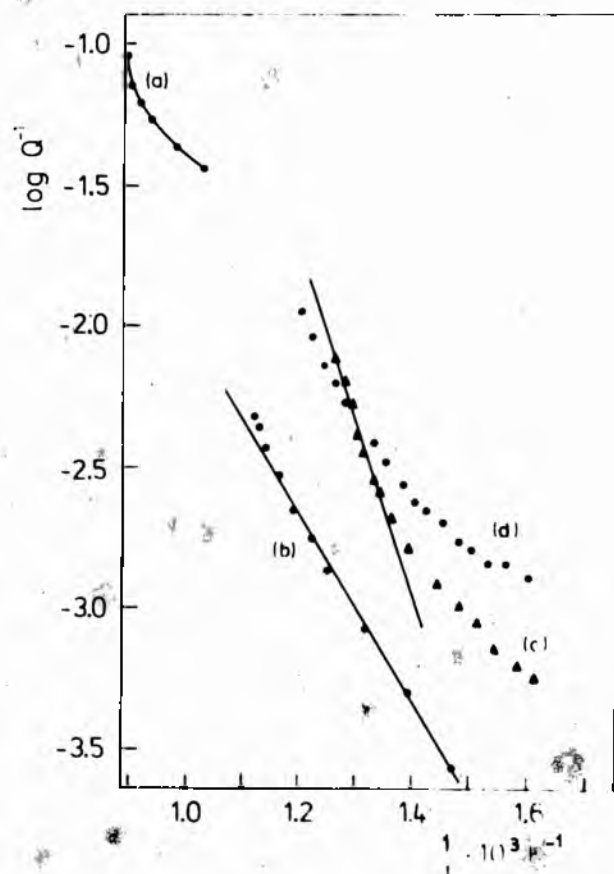


Fig. 5.14

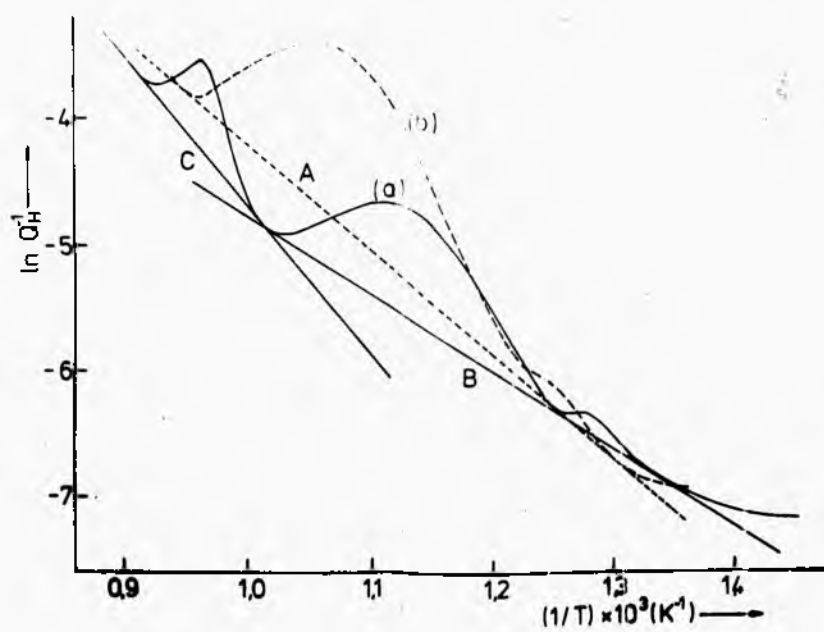


Fig. 5.15

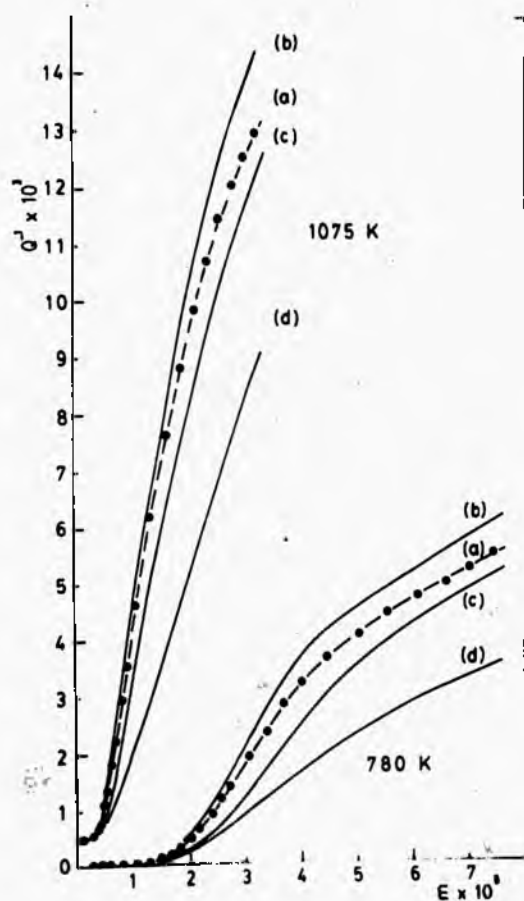


Fig. 5.16

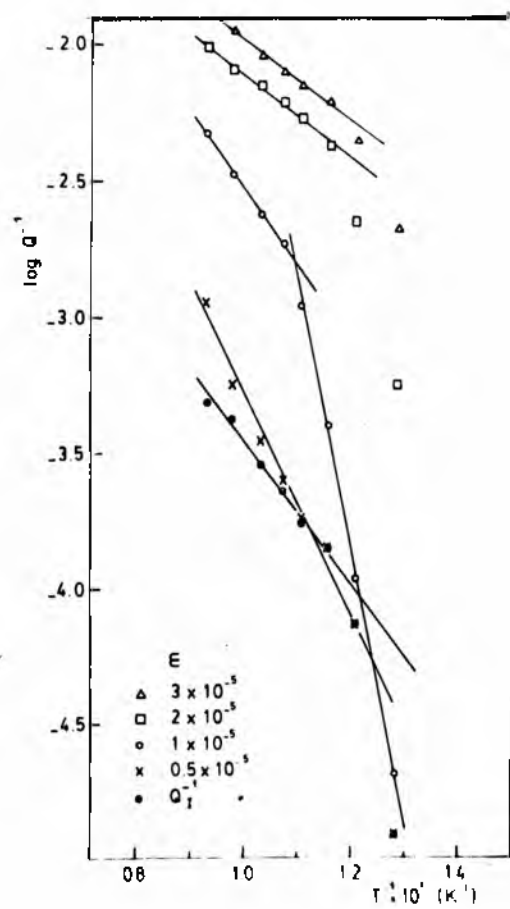


Fig. 5.17

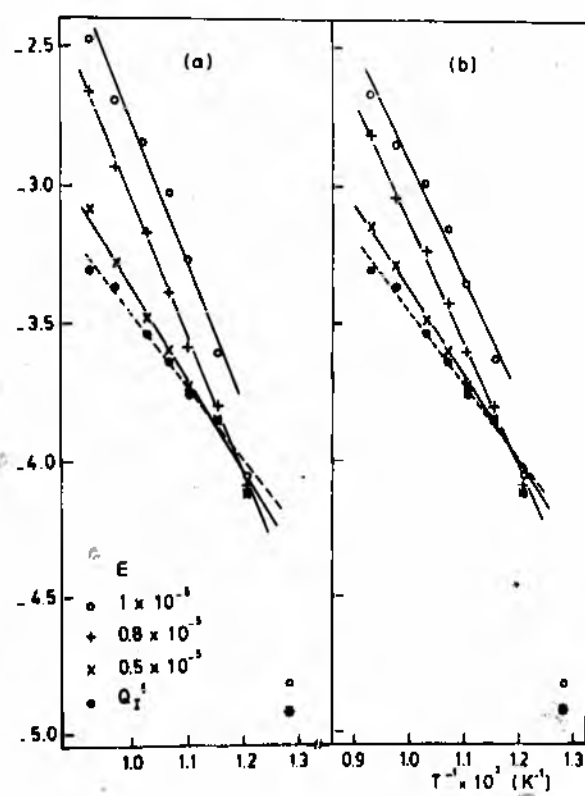


Fig. 5.18

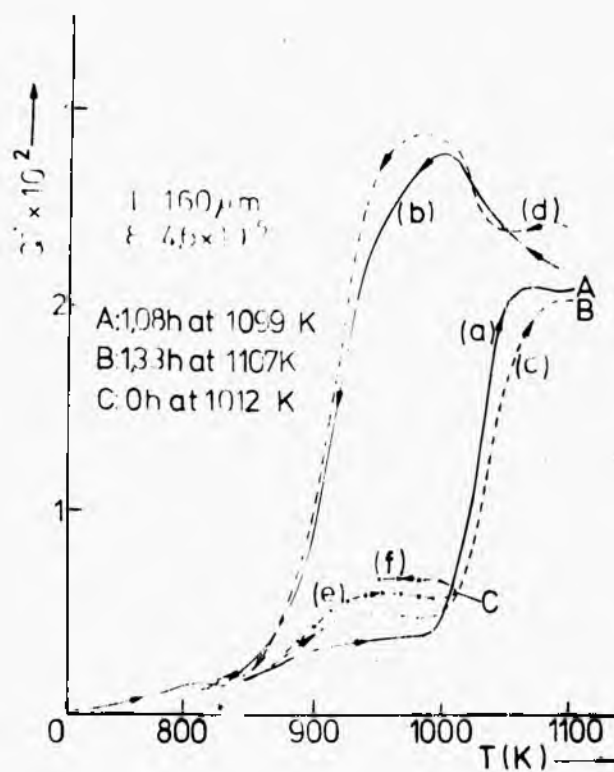


Fig. 5.19 a

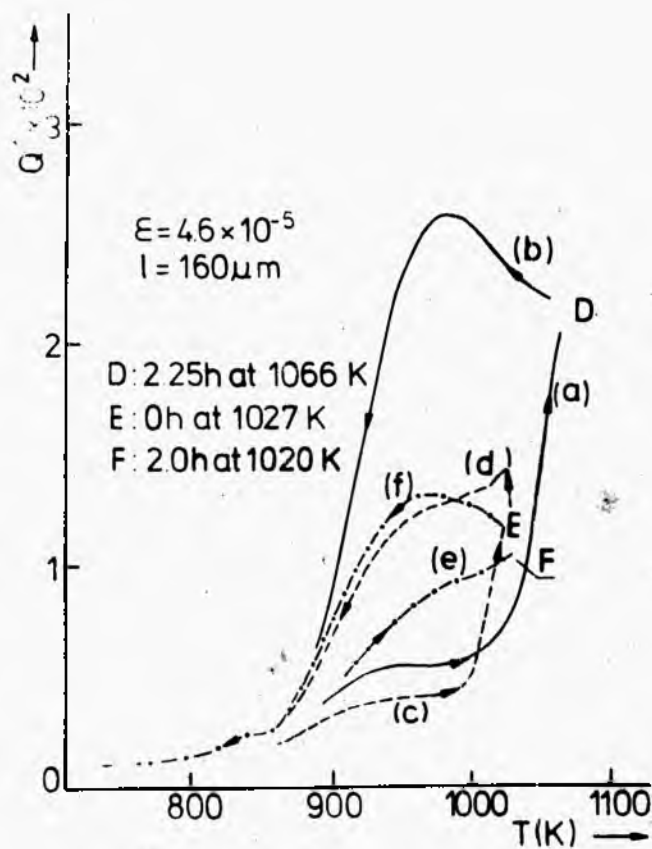


Fig. 5.19 b

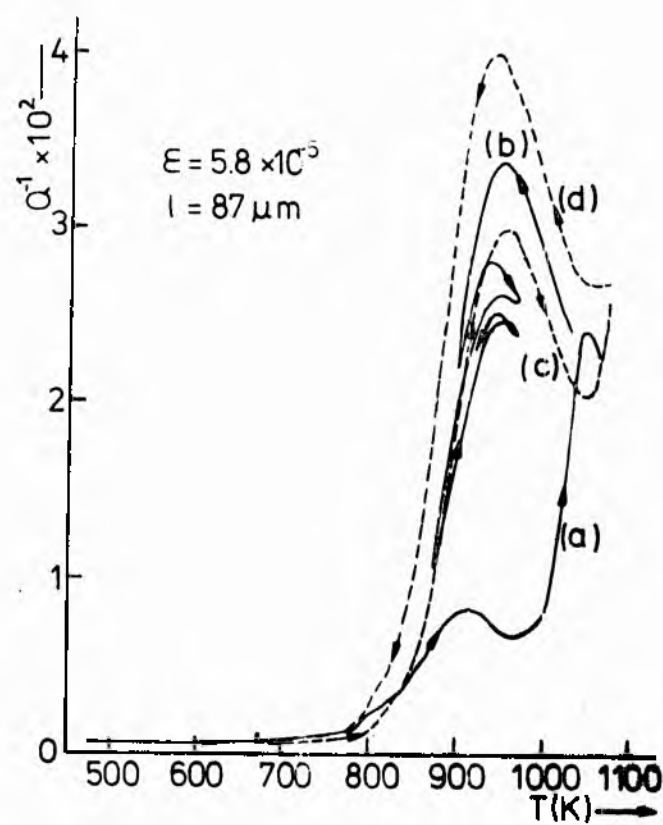


Fig. 5.20

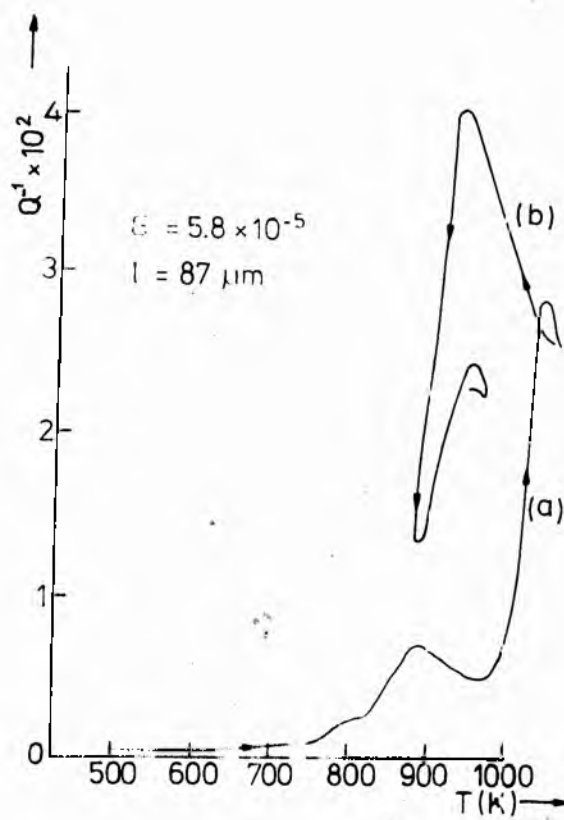


Fig. 5.21

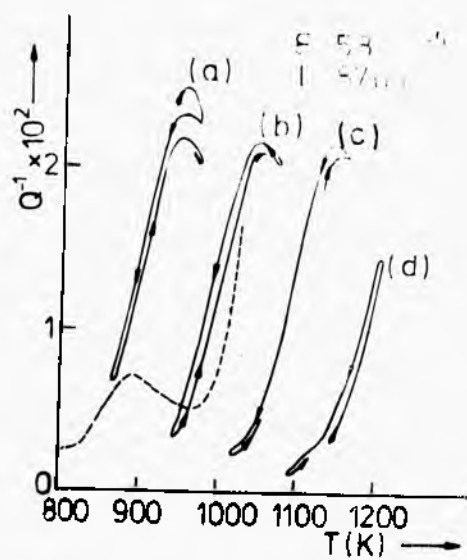


Fig. 5.22

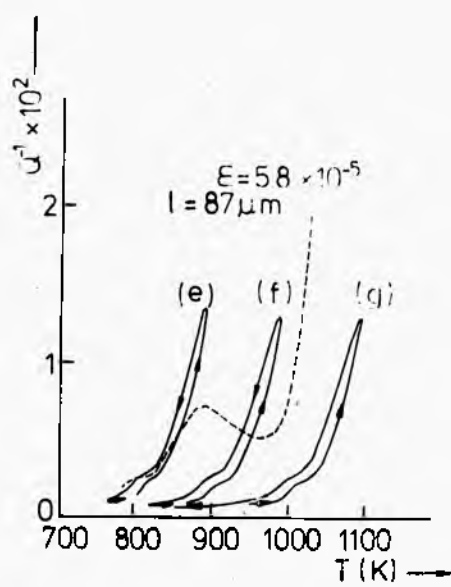


Fig. 5.23

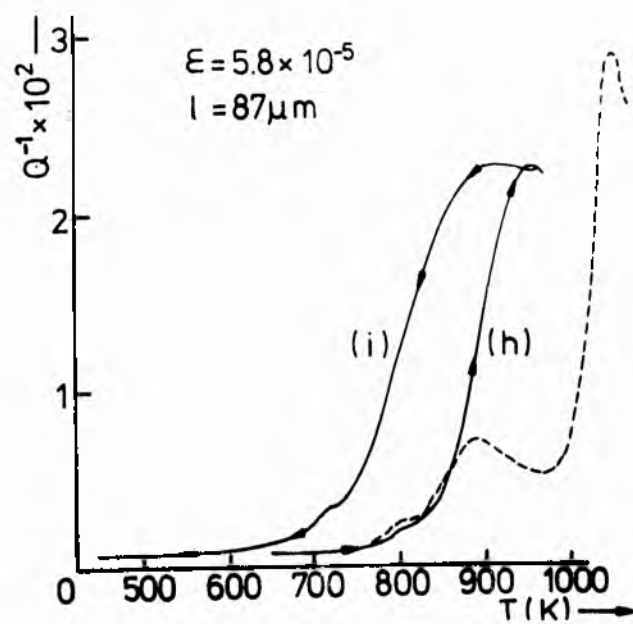


Fig. 5.24

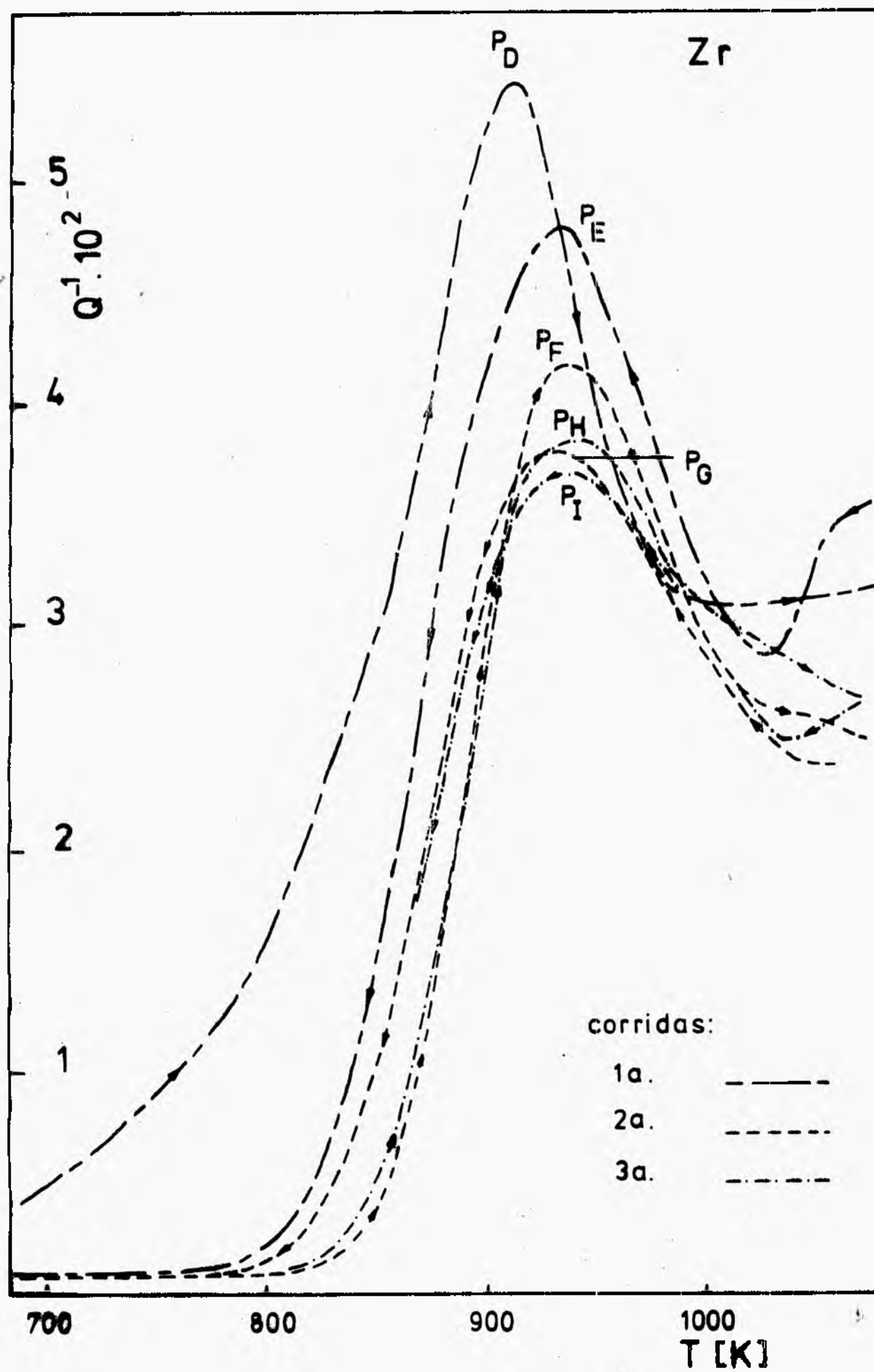


Fig. 5.25

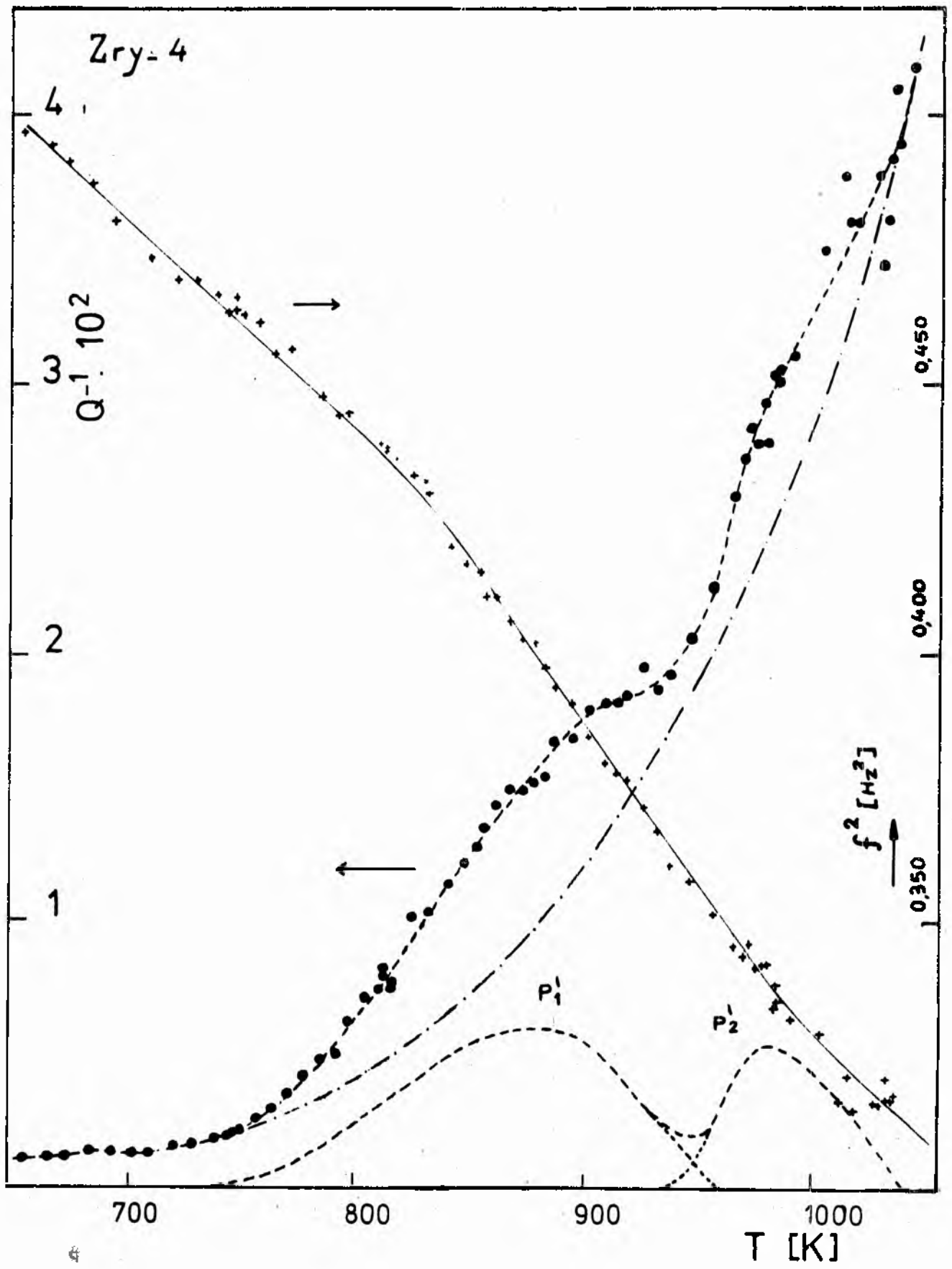


Fig. 5.26

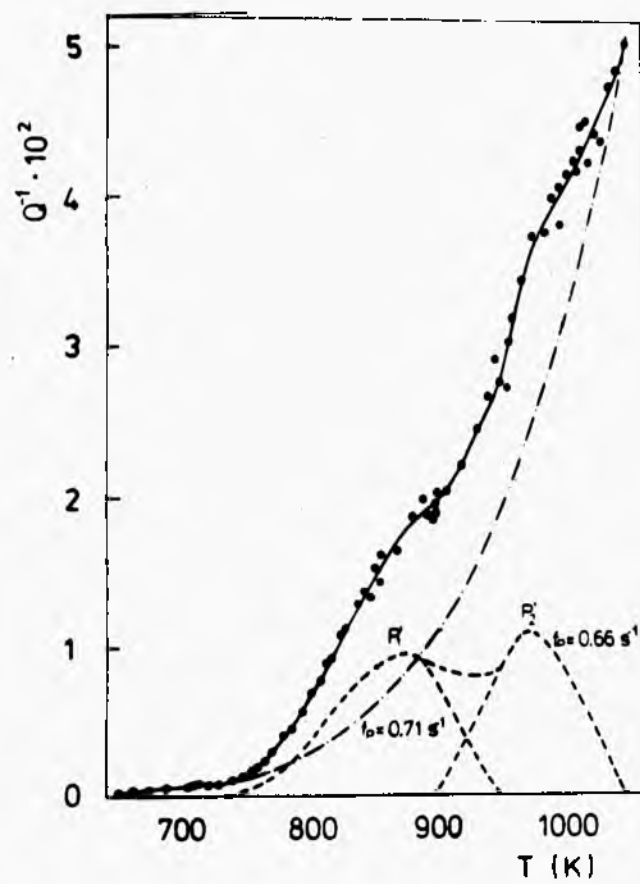


Fig. 5.27

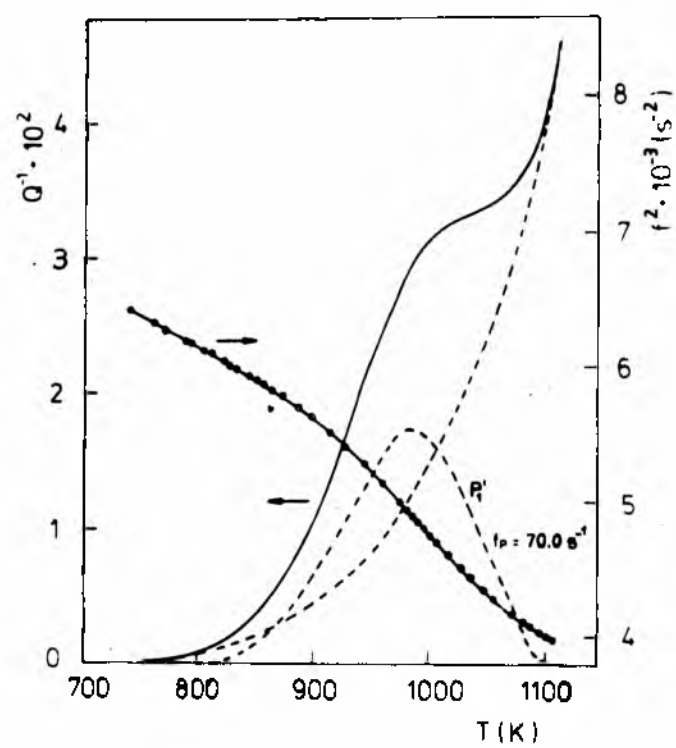


Fig. 5.28

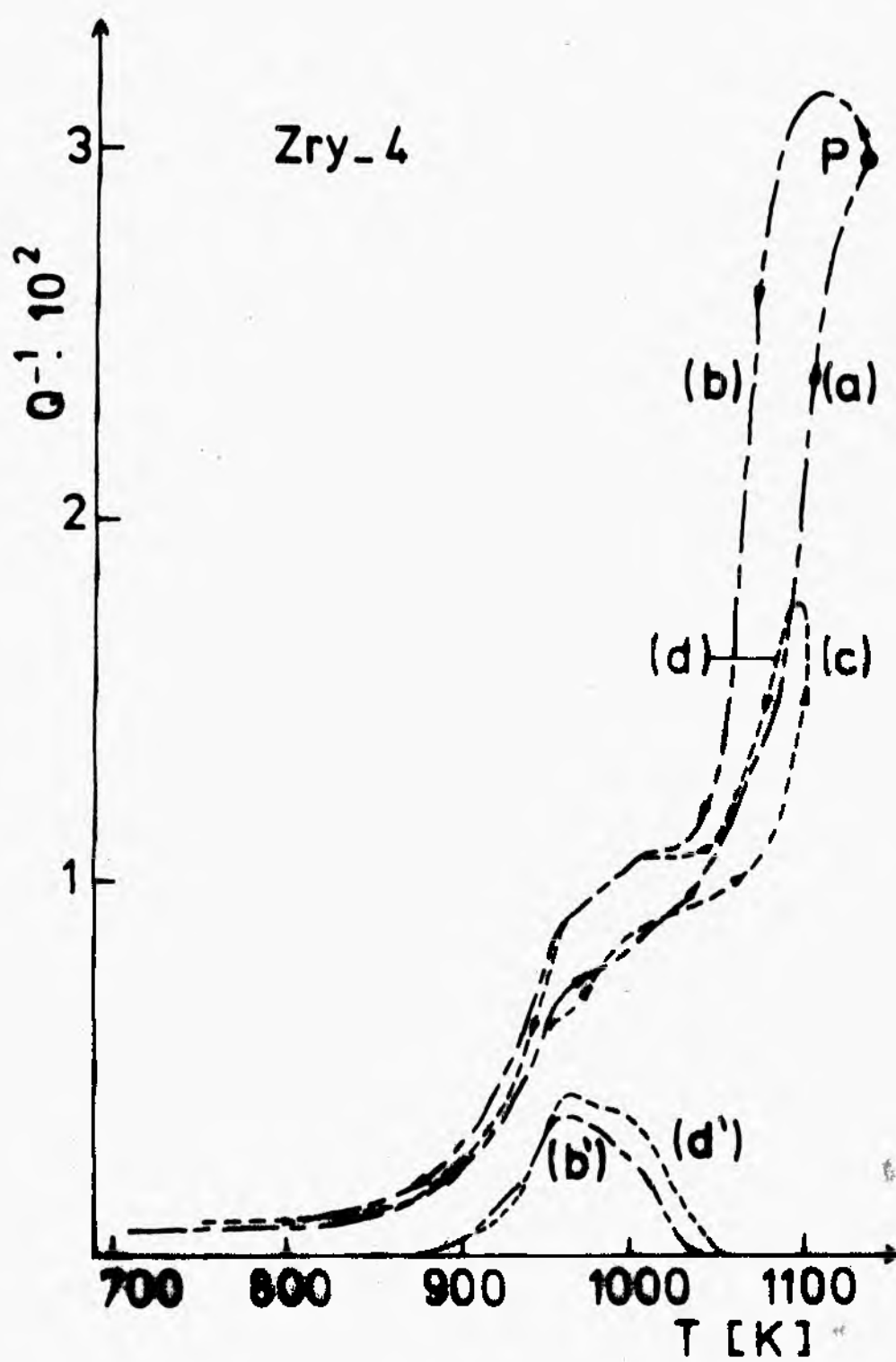


Fig. 5. 29

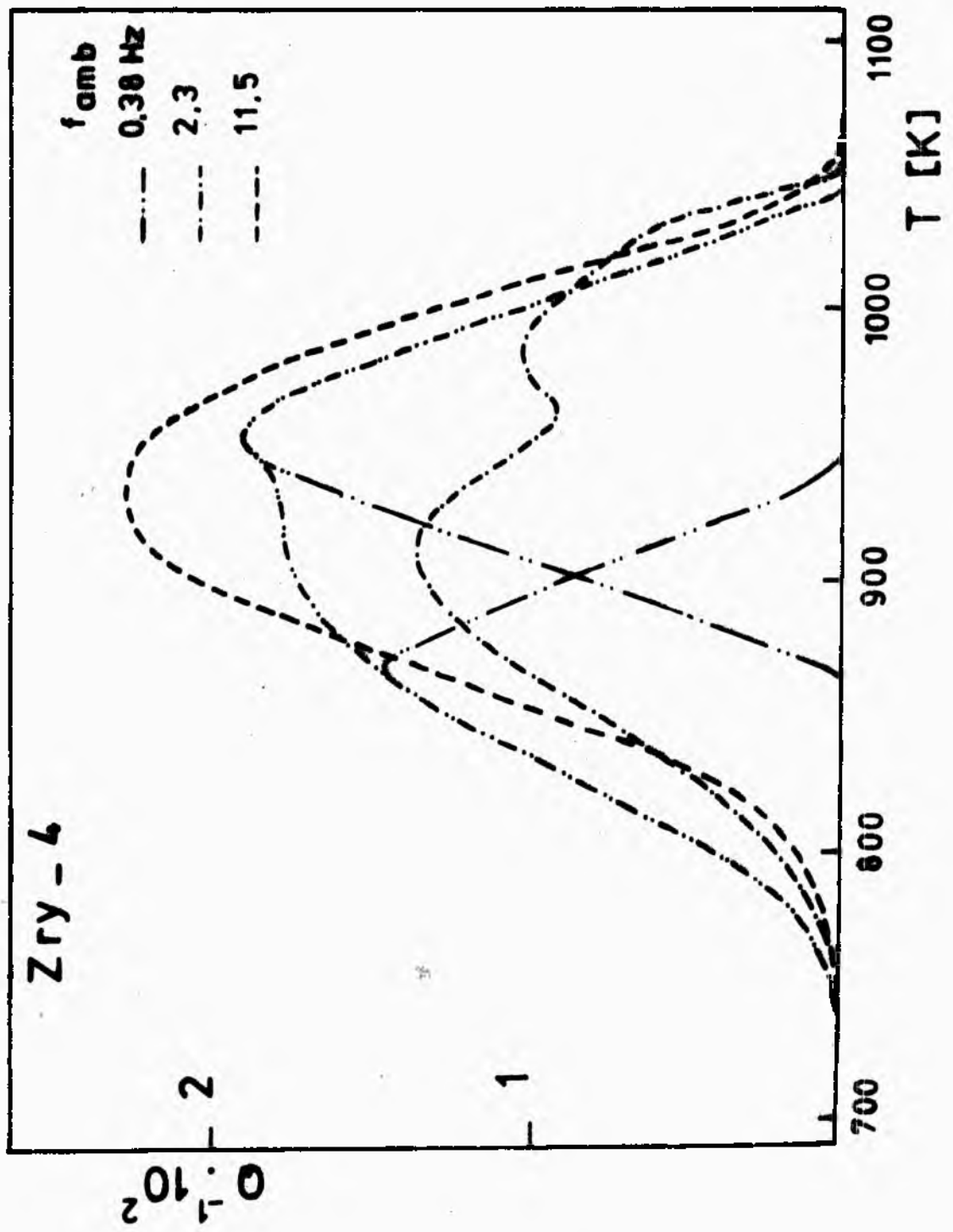


Fig. 5.30

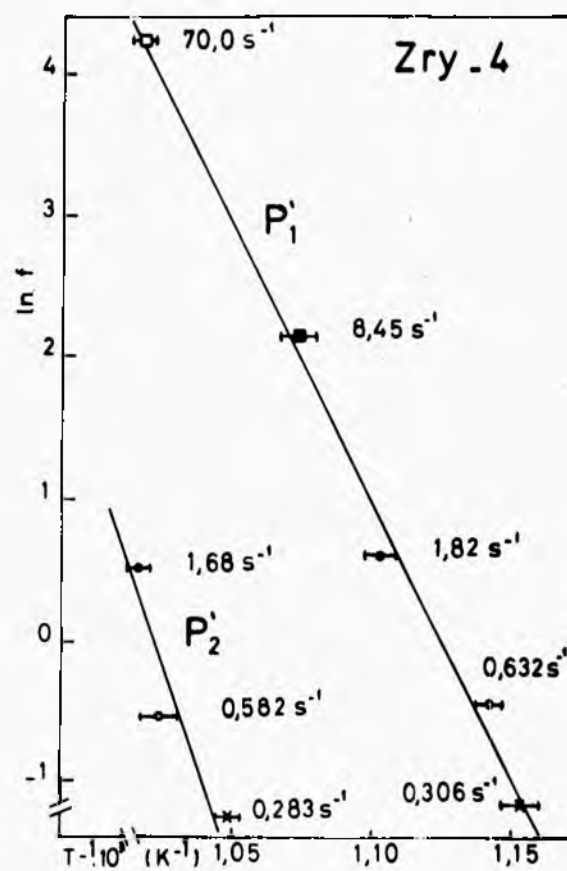


Fig. 5.31

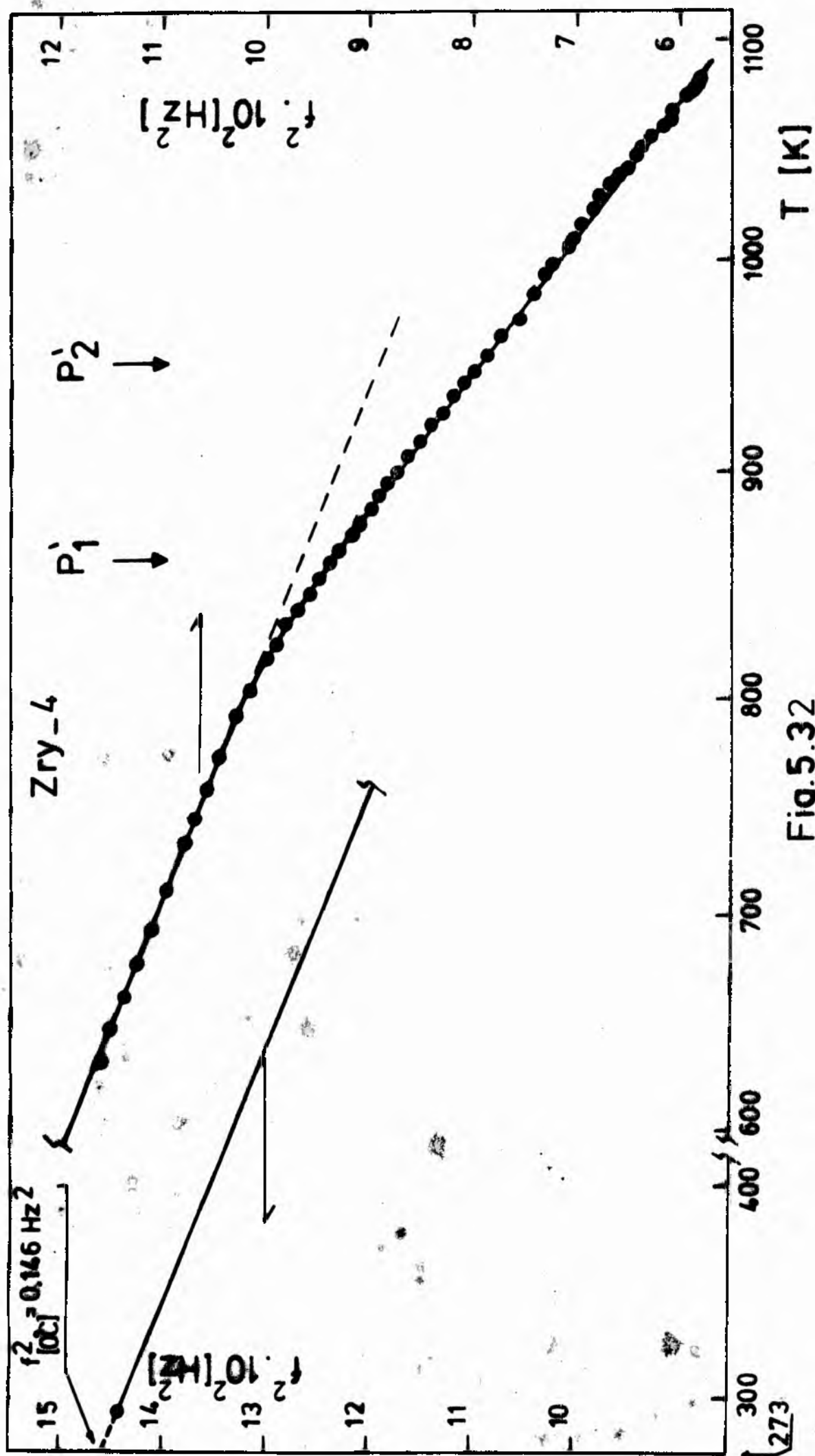


Fig. 5.32

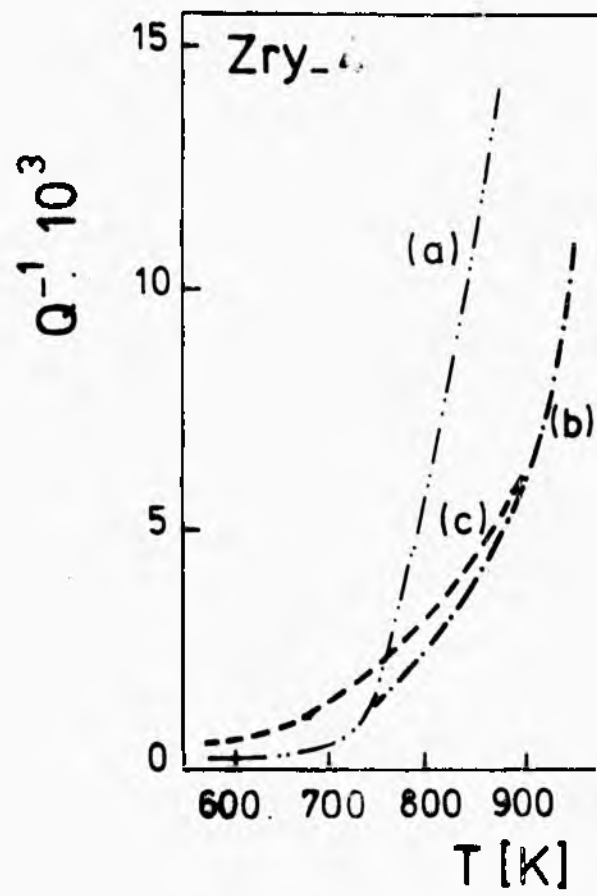


Fig.5.33

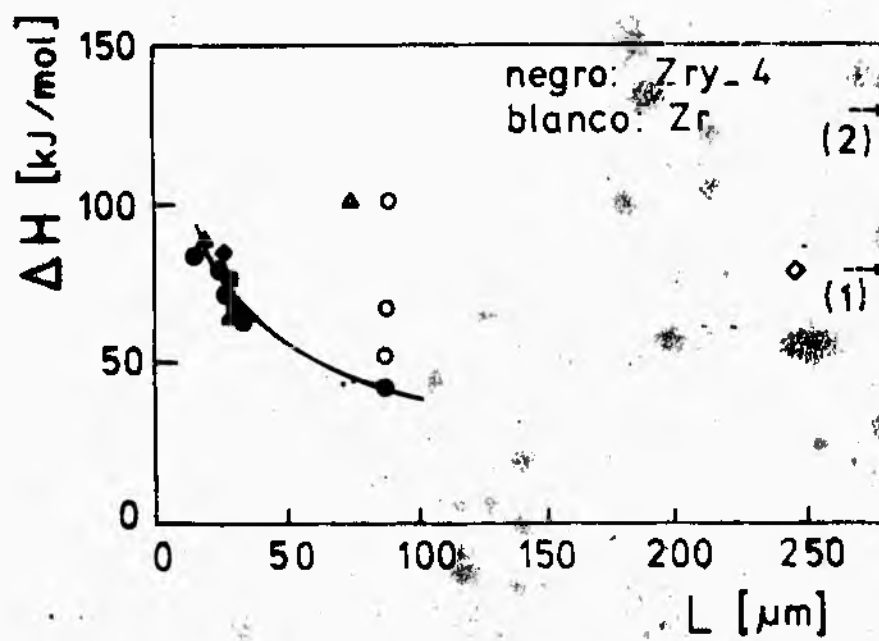


Fig. 5.34

Referencias - CAP V

- /1/ W.J. BRATINA and W.C. WINEGARD, Trans. AIME 206 (1956) 186.
- /2/ K. BUNGARDT and H. PREISENDANZ, Z. Metallkde, 51 (1960) 280.
- /3/ J. GACOUGNOLLE, S. SARRAZIN and J. de FOUQUET, J. Phys. 32 (1971) C2-21.
- /4/ I.G. RITCHIE and K.W. SPRUNGMAW, Atomic Energy of Canada Limited Report AECL-6810 (1981).
- /5/ D. BARROW and A. SZKOPIAK, J. of Physics D, Vol 3,7 (1970) 1140.
- /6/ P.G. FULLER and D.R. MILLER, Met. Sci. 11 (1977) 16.
- /7/ A. NOWICK and B. BERRY, "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids", Academic Press, N. York-London, 1972.
- /8/ K.M. BROWNE, Scripta Met. 5 (1971) 519.
- /9/ L. FERNANDEZ and F. POVOLO, J. Nucl. Mater. 66 (1977) 79.
- /10/ J. PUTNAM, I.G. RITCHIE and P. HUGHES, Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-3953 (1972).
- /11/ F. POVOLO (Comisión Nacional de Energía Atómica - Centro Constituyentes Buenos Aires). Comunicación privada.
- /12/ F. POVOLO y R. GIBALA, a publicar.
- /13/ F. POVOLO y R. GIBALA, Rev. Scient. Instrum., 40 (1969) 817.
- /14/ H. ROSINGER, I. RITCHIE and A. SHILLINGLAW, Atomic Energy of Canada Ltd. Report, AECL-5231 (1975).

CAPITULO VI - DISCUSION

1. Discusión sobre el fondo de fricción interna de alta temperatura.

Una confirmación definitiva, acerca de cual de los modelos propuestos actualmente para explicar la aparición de un fondo de F.I. de A.T. es el correcto, sería importante no sólo para el entendimiento del mecanismo de dislocaciones que dan lugar al fondo en sí mismo, sino también por cuanto todos los estudios cuantitativos sobre picos de F.I., en el rango de A.T., están supeditados a una acertada sustracción de dicho fondo. Sin embargo, los resultados del presente trabajo, nos permiten afirmar que ninguna de las expresiones previstas para Q_F^{-1} (ecuaciones de la sección 4. del CAP II) serían válidas para Nb, Zr, y aleaciones de Zr. Más aún, se verá que la aplicación de algunas de esas expresiones teóricas a fondos de F.I. experimentales obtenidos en otros metales, aparentemente con éxito, presenta fallas.

En el CAP. V (sección 1.2 y 2.2) se mostró que para el Zr, el Zry-4, y otras aleaciones de Zr, no se verificaba una relación lineal en un gráfico semilogarítmico: $\log Q_F^{-1}$ (o $\log (Q_F^{-1} T)$, o $\log (Q_F^{-1} \omega)$, o $\log (Q_F^{-1} \omega^n)$) versus T^{-1} , como prevén los modelos. Por el contrario, las curvas exhiben fuertes curvaturas, aún en el caso de valores tomados en especímenes monocristalinos, con estructura "bambú", o de grano muy grueso, donde la influencia de picos adicionales es menor. En el mismo capítulo, en la sección 1.2., se presentó un experimento realizado en Zr que prueba que el método usual (utilizado recientemente, por ejemplo, en /1/), de adjudicar un fondo a un pico mediante el procedimiento de forzar el paso de una recta, por los puntos de temperaturas superiores e inferiores a los del pico, sólo puede proveernos de cotas superiores para Q_F^{-1} . En efecto, la presencia de dos picos, P_1^C y P_2^C , en el espectro de las Fig. 5.10 y 5.15, tales que el valle entre los mismos impide el paso de una recta, muestra que el fondo debe necesariamente responder a una curva, en el gráfico $\log Q_F^{-1}$ versus T^{-1} , cuyos puntos posean ordenadas inferiores a los de las rectas B y C de la Fig. 5.1. (lo que representa una fuerte curvatura).

Uno de los modelos, el de Schoeck et al. /2/ (ver sección 4. del CAP II), requiere, además de linealidad en el gráfico semilogarítmico, que el exponente n sea constante en un cierto rango, aunque sea limitado, de temperaturas. Desafortunadamente en ninguno de los trabajos donde se aplicó el modelo de Schoeck et al. (/2, 3, 4, 1/) se hizo mención a la constancia de n , e inclusive, salvo en /4/, no se presentaron las curvas o fondos a los que aplicaron la ec. (2.27). A continuación deduciremos los pasos que deben seguirse, a partir de dicha ecuación, para hallar n y ΔH_0 (entalpía real de activación), pasos con los que podemos revisar el trabajo /4/, y estudiar nuestros datos en Zry-4. En el gráfico F.I. versus T , de dos fondos obtenidos en dos experimentos a distinta fre

cuencia, se pueden seleccionar pares de puntos de igual T , o sea $(Q_F^{-1}{}_2, T)$ y $(Q_F^{-1}{}_1, T)$. Debe contarse además, con las curvas o registros gráficos f versus T , o f^2 versus T . De estos últimos se obtiene, para el T elegido arriba, los valores correspondientes, f_2 y f_1 . Cada punto, de una y otra curva, deberá cumplir de acuerdo a la ec. (2.27):

$$Q^{-1}(f) = [K \exp(n \Delta H_0 / kT)] \omega^{-n} = \quad (6.1.)$$

$$= K_1 \omega^{-n}$$

donde $K_1(T)$ es constante en ambos puntos, pues se impuso $T_1 = T_2 = T$ (y el modelo requiere, K , n y ΔH_0 , constantes). A partir de la ec. (6.1) resulta:

$$n = \ln(Q_2^{-1} / Q_1^{-1}) / \ln(f_1 / f_2) \quad (6.2.)$$

Si el valor de n es constante para todos los valores, tomados de a pares, a igual T , se traza entonces la gráfica $\ln(Q_F^{-1} \omega^n)$ versus T^{-1} , que deberá ser una recta con pendiente $\Delta H/k$, de donde se obtiene ΔH . Finalmente, con n y $\Delta H = n \Delta H_0$, se puede obtener ΔH_0 .

Cuando aplicamos la ec. (6.2) a los fondos de dos experimentos de Zry-4 (como los de las Fig. 5.26 y 5.28), obtenidos mediante el trazado de una recta en el gráfico $\ln Q^{-1}$ versus T^{-1} , se halla que n varía con la temperatura (n decrece si T aumenta). Aún cuando se tome un n promedio (n aproximadamente igual a 0,20), la curva en $(Q^{-1} \omega^{0,20})$ versus T^{-1} presenta no una única recta, sino una recta para los puntos de frecuencias mayores, y otra para los puntos de frecuencias menores. Cada recta provee un valor de ΔH_F , 64 kJ/mol y 88 kJ/mol, que son muy similares a los valores obtenidos en el gráfico $\ln Q^{-1}$ versus T^{-1} , de 68 kJ/mol y 88 kJ/mol respectivamente (Tabla 5.5, especímenes 4 y 1). En principio, el hecho de que n no sea constante, y que no aparezca una recta única, puede atribuirse (en los casos de Zry-4 citados) a que las curvas o los fondos se separan demasiado en temperatura, debido al cambio notable en la frecuencia mecánica impuesta. Es decir, se trataría de un rango de temperaturas muy amplio no cubierto por el modelo. Por ello resulta interesante verificar los resultados de De Battist /4/ en Fe - Ti O₂ donde las frecuencias varían de un experimento a otro en un factor 4,5. De acuerdo a este trabajo n vale 0,26 y ΔH_0 unos 297 kJ/mol. En base a los fondos trazados en /4/ bajo cada pico de B. de G. en Fe - Ti O₂ (debe suponerse que, como en nuestro caso, los puntos de dichos fondos fueron obtenidos a partir de la recta trazada en el gráfico $\ln Q^{-1}$ versus T^{-1} o bien, lo que sería más arbitrario, que los fondos se trazaron en forma aproximada directamente en Q^{-1} versus T), vimos que n variaba con la temperatura entre 0,50 y 0,20 (Fig. 6.1), y trazando los gráficos $\ln Q_F^{-1}$ versus T^{-1} para cada fondo, hallamos que ΔH_F aparente valía 57 kJ/mol y 63 kJ/mol, aumentando con la frecuencia. Ambos comportamien-

tos (que n decrece con T , y ΔH aumenta ligeramente con la frecuencia), coinciden con los comportamientos en Zry-4 ya mencionados, a pesar de que la frecuencia no fue variada demasiado por de Batist. Esa variación de f , es quizás la mínima a realizar, como para que pueda medirse razonablemente sin excesivo error, y sin embargo ya da lugar a una variación de n y de ΔH aparente. Esto conduce a pensar en si realmente existe un rango de temperaturas donde n es constante, o si las mediciones hechas en la literatura, han tomado rangos tan estrechos como para aceptar que $n + \Delta n(T) \cong n$.

Otro inconveniente que presentan los modelos sobre el fondo de F.I. es que no preveen una dependencia de Q^{-1} con la amplitud de deformación. Esto, que puede ser válido para algunos metales, no se cumple en Zr /1/ y en Nb /5/. Como ya se discutiera extensamente en la sección 5. del CAP I, y en las secciones 1.3 y 4. del CAP II, la afirmación de Pines' y Karmazin /3/ acerca de que el fondo, en diez metales estudiados, era prácticamente constante con la amplitud, puede significar en realidad que la F.I. intrínseca dependía de la amplitud, ya que dichas mediciones fueron realizadas en decaimiento libre donde existe inhomogeneidad espacial y temporal de las deformaciones.

Como se ha mostrado en este trabajo (CAP V - sección 1.2.2.), al analizar experimentos de F.I. realizados en Nb monocristalino por Povolo y Gibala /5/, la entalpía aparente de activación ΔH_F depende fuertemente del nivel de ϵ considerado, variando entre 30 kJ/mol y 190 kJ/mol. Asimismo, las curvas exhiben curvatura en un gráfico semilogarítmico: $\log Q^{-1}$ versus T^{-1} , tanto para F.I. dependiente de la amplitud como para F.I. independiente de la amplitud. Dichas curvaturas dependen del modo de deformación y del modo de operación del sistema oscilante, observándose, que las mediciones en decaimiento libre, tienden a ocultar la dependencia con ϵ y a minimizar, por tanto, el espectro de valores de ΔH_F , y que las curvas de F.I. intrínseca también exhiben curvatura.

Esta situación puede ser diferente para temperaturas más altas, pues el rango de T considerado en los experimentos /5/, abarca desde temperatura ambiente hasta temperaturas ligeramente superiores a $0,4 T_F$ (considerada usualmente como el límite inferior del rango de A.T.).

Resumiendo, puede decirse que para el Zr y aleaciones de Zr, los modelos teóricos existentes no describen el fondo experimental de F.I. de A.T. de la fase alfa. Lo mismo ocurre con el Nb en el

rango 780 K - 1100 K. Más aún se observa que esta objeción puede extenderse a otros metales estudiados en trabajos previos. Con el único criterio aceptable que nos hemos impuesto, de que los puntos de las rectas trazadas en los gráficos semilogarítmicos, representan las cotas superiores para los valores de los fondos reales, hemos encontrado que la entalpía aparente de activación del fondo es inversamente proporcional al T. de G. en Zry-4, independientemente de la frecuencia, no existiendo en cambio una relación entre ambos parámetros en el caso del Zr puro. La relación encontrada entre ΔH_f y el T. de G., puede inducir a que los modelos sobre el fondo de A.T. deban contemplar, en el caso de policristales, contribución de las dislocaciones de los bordes (por ejemplo por trepado) además de la debida a dislocaciones de los cristales.

2. Discusión sobre los picos de F.I. en Zr y en Zry-4 en el rango de A.T. de la fase alfa.

Esta discusión se centra principalmente alrededor de los fenómenos que originan P_1 , P_1^C y P_2^C en Zr (los que a su vez motivan el ciclo de histéresis en Zr), y P'_1 y P'_2 en Zry -4. Sobre P_1 , existe una fuerte controversia ya que fue medido en varios trabajos previos (en algunos de ellos en realidad se ha medido P_1^C), siendo atribuido a relajación en el B. de G. por la mayoría de los autores, y a mecanismos ubicados en los cristales, por los restantes (CAP III). Sobre el fenómeno de histéresis existe un trabajo previo [1] con el cual disentimos, permitiendo nuestra explicación dar cuenta de la aparición de P_1^C y P_2^C , y de la dependencia del ciclo con el T. de G, efecto que no fue detectado en dicho trabajo previo. El típico pico en Zr, citado en la literatura, es en la mayoría de los casos P_1 , y en otros P_1^C . No obstante en ninguno de los trabajos se habían observado en el mismo experimento como para poder diferenciarlos. Finalmente se ofrece una interpretación para los picos P'_1 y P'_2 , detectados en Zry-4 y no mencionados en la literatura hasta el presente.

Una caracterización completa de los nuevos picos observados en Zry-4 (temperatura de pico, frecuencia de pico, ancho a altura mitad, valor del máximo parámetro β de la distribución de tiempos de relajación e intensidad de relajación), P'_1 y P'_2 , se ha hecho en el CAP V. Si intentamos asociar a P'_1 en la aleación, con P_1 en el metal puro (considerando a ambos como picos de B. de G. ortodoxos), y a P'_2 con un pico de soluto o con un pico debido a deslizamiento bloqueado por partículas debemos luego chequear tal asociación con algunos trabajos previos y modelos existentes (vistos en CAP II y III).

Con respecto al Modelo de Weinig - Machlin (complementado posteriormente por el Modelo de Sun - Kê), el pico del solvente debe desaparecer o disminuir (como lo hace P'_1), la entalpía del pico del solvente aumenta ligeramente con el porcentaje de soluto (como sucede con $\Delta H(P'_1) = (329 \pm 17) \text{ kJ/mol}$ frente a $\Delta H(P_1) = (270 \pm 30) \text{ kJ/mol}$), la temperatura de ambos picos es ligeramente in-

fluenciada por el porcentaje de soluto pudiendo correrse el del soluto hacia bajas o altas temperaturas (P'_2 aparece corrido 55 K hacia altas temperaturas, como en realidad sucede en la mayoría de los metales; son contados los experimentos que observan lo contrario). Con referencia a las entalpías de activación, los experimentos previos muestran que ΔH (solvente) vale entre 0,5 y 0,6 ΔH_{AD} (autodifusión), y que ΔH (solute) vale aproximadamente la entalpía de autodifusión. Nuestros resultados verifican aproximadamente la relación, ya que $\Delta H(P'_2) / \Delta H(P'_1) = 0,66$, sin embargo resulta difícil asociarlos directamente con la entalpía de autodifusión en Zr (cuyo valor permanece aún en discusión, ver CAP III, ya que se mencionan valores en la literatura entre 96 kJ/mol y 309 kJ/mol). Resulta más aceptable suponer que ambas entalpías de activación son aparentes y constituyen una función de otras entalpías de activación (ver APENDICE 2), aún cuando los valores de $\Delta H(P_1)$ y $\Delta H(P'_1)$ citados queden dentro del entorno citado para ΔH_{AD} .

La Regla de Van Liempt (que establece una proporcionalidad directa entre entalpía de autodifusión y temperatura absoluta de fusión), aplicada por primera vez al Zr en / 6/, permite predecir un valor $\Delta H_{AD} = 272$ kJ/mol. En principio, el acuerdo entre este valor y el determinado para P_1 ($\Delta H = (270 \pm 30)$ kJ/mol, ec. (5.1a)) es excelente, pero pensamos que no debería tomarse lisa y llanamente como entalpía de autodifusión, por cuanto pueden ser varios los procesos simultáneos, cada uno con su barrera de energía, que deben cumplirse para dar lugar al pico "ancho" observado.

Debemos mencionar que todas las predicciones del Modelo de Weing-Machlin y los experimentos relacionados encontrados en la literatura corresponden a metales cúbicos. Los resultados del presente trabajo sobre Zr y Zry-4 constituirán información nueva sobre la estructura hcp (y en el caso del Zry-4, completamente original) para la discusión de dicho modelo.

Con referencia al valor medido en este trabajo, de la entalpía aparente de activación para P'_2 en Zry-4 (de unos 496 kJ/mol), ya se discutió en el CAP V sobre el error que debe acompañarlo (bastante mayor que el error para P_1 o para P'_1). El valor es inusualmente alto. Sin embargo puede señalarse, que en algunos metales, el aumento de la entalpía de activación al introducir aún un mínimo de soluto es muy notable. Por ejemplo Ogino y Amano /33/ midieron $\Delta H = 116$ kJ/mol en Al puro y $\Delta H = 215,5$ kJ/mol en Al - 20 ppm Fe para el pico de B. de G., lo que representa un incremento en un factor 1,86. En nuestro caso, si se comparan las entalpías de P_1 (Zr) y P'_2 (Zry-4) de TABLA 5.6, resulta un incremento de 1,84.

Hasta aquí, de acuerdo al Modelo de Weing - Machlin se ha dado a P'_2 una interpretación como pico de soluto. Se verá más adelante que también es posible una segunda interpretación como pico debido a relajación en el B. de G.

en presencia de partículas. No existe en la literatura una información completa sobre esas posibles partículas. Menoni et al. /8/ han observado precipitados intermetálicos $Zr (Cr + Fe)_2$ en Zry-4, cuya precipitación comenzaría a $(1108 \pm 5) K$, a velocidades de enfriamiento de $60 K h^{-1}$. Versaci /9/ ha observado precipitados de $0,2$ a $0,5 \mu m$ tipo $Zr Cr_2$ (hexagonal) en Zry -4. Dependiendo del tratamiento termomecánico ha observado precipitados ubicados preferencialmente en los B. de G. (no se da el tamaño), o distribuidos uniformemente en la matriz de Zry-4.

De la misma manera, para P_2^C en Zr podría pensarse en un pico de soluto, pudiendo tratarse incluso de intersticiales, picos que no han sido observados con frecuencia pero de los cuales existen ejemplos como en el sistema Ti -O que coincidentemente es hcp, citado en /10/ (ver CAP II). O bien, como se especula más adelante, podría tratarse de un pico de deslizamiento de B. de G. bloqueado por partículas, que pueden estar constituidas por configuraciones de defectos.

La plausibilidad de que, tanto en el metal puro como en la aleación, opere un mecanismo de bloqueo, puede apoyarse en la siguiente estimación de la cantidad de soluto necesaria para saturar el área de B. de G. por completo:

Supóngase una probeta en forma de chapa de dimensiones $2a \times 2b \times l$, granos cúbicos de lado L y un espesor del B. de G. igual a d . Por lo tanto se verifica que:

$$2 a = n_a (L + d) - d$$

$$2 b = n_b (L + d) - d$$

$$l = n_l (L + d) - d$$

donde n_a , n_b , n_l son el número de granos en cada una de las dimensiones del espécimen (ver Fig. 6.2).

A cada grano puede asignarse un volumen de B. de G. en tres de sus caras (para cubrir luego la probeta):

$$V (B. de G.) / grano = 3 \left(L^2 d + L d^2 + \frac{d^3}{3} \right)$$

El volumen total de B. de G. es entonces:

$$\begin{aligned} V_{TOT} (B. de G.) &= \left[3 \left(L^2 d + L d^2 + \frac{d^3}{3} \right) \right] \cdot (n_a - 1)(n_b - 1)(n_l - 1) \approx \\ &\approx \left[3 \left(L^2 d + L d^2 + \frac{d^3}{3} \right) \right] n_a n_b n_l \end{aligned}$$

donde $(n_a n_b n_e)$ es el número total de granos. Finalmente, el número total de átomos de impureza, de volumen atómico Ω' , es:

$$n' = \frac{3}{\Omega'} (L^2 d + L d^2 + \frac{d^3}{3}) n_a n_b n_e$$

Por su parte el número de átomos del solvente, de volumen atómico Ω , será:

$$n = \frac{V_{TOT} (\text{granos})}{\Omega} = \frac{n_a n_b n_e L^3}{\Omega}$$

El porcentaje atómico de impurezas es:

$$A = \frac{n'}{n' + n} \approx \frac{n'}{n}$$

$$A = 3 \left[\frac{d}{L} + \left(\frac{d}{L} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{d}{L} \right)^3 \right] \frac{\Omega}{\Omega'} \quad (6.3)$$

Como $d \ll L$, y $\Omega = P/\rho N_A$ (donde P es el peso atómico relativo, N_A el número de Avogadro y ρ la densidad del solvente:

$$A (\%) \approx \frac{300 d}{L} \cdot \frac{P}{\rho N_A} \cdot \frac{1}{\Omega'} \quad (6.4)$$

La ec. (6.4) para el caso de Zr como solvente y cierta impureza, con $\rho (\text{Zr}) = 6,51 \text{ g/cm}^3$, $P (\text{Zr}) = 91,22 \text{ g}$, y adoptando $\Omega' = b^3$ y $d \approx b$, donde b es el parámetro de red del Zr ($3,23 \times 10^{-10} \text{ m}$), arroja un valor:

$$A (\%) = 2,2 \times 10^{-3} \quad (L = 30 \mu \text{m})$$

$$A (\%) = 0,74 \times 10^{-3} \quad (L = 90 \mu \text{m})$$

correspondiendo los T. de G. a valores medidos en Zry-4 y Zr respectivamente.

Especificando la impureza pueden obtenerse los ppm de la misma. Para el ejemplo anterior, con oxígeno como soluto, se necesitan tan sólo:

$$W = 4 \text{ ppm} \quad (L = 30 \mu \text{m})$$

$$W = 1,3 \text{ ppm} \quad (L = 90 \mu \text{m})$$

para saturar completamente todo el B. de G.

Un modelo para cotejar el pico P_1 en Zr podría ser el de relajación de B. de G. de Ashmarin - Zhikharev - Shvedov (descrito en la sección 3.6 del CAP II), si bien el mismo fue probado por los autores sólo con experimentos en metales cúbicos.

La entalpía aparente de activación teórica, a comparar con nuestro valor experimental de (270 ± 30) kJ/mol, es, según la ec. (2.13):

$$\Delta H = \Delta H_B + \Delta H_{AD} \frac{\ell''}{L_0} \left(0,693 + \frac{5}{8} \frac{L_0}{\ell''} - \frac{U_j - \frac{\Delta H_{AD}}{4}}{k T_p} \right) \quad (6.5)$$

Shvedov /11/ ha tomado, para seis metales cúbicos, un número de jogs por segmento de dislocación (L_0/ℓ'') igual a 17, $\Delta H_B = 0,5 \Delta H_{AD}$, y T_p para la frecuencia de 1 Hz.

Adoptando idénticos criterios, con $T_p = 822$ K de nuestros experimentos, $U_j = 22$ kJ/mol tomado del trabajo de Povolo y Marzocca /12/, y ΔH_{AD} dentro del rango de mediciones encontrado en la literatura para diferentes autores (96 kJ/mol a 309 kJ/mol), resultan valores teóricos de la entalpía aparente de activación del pico de B. de G. en Zr, ΔH , entre 114 kJ/mol y 508 kJ/mol. Dentro de este entorno se encuentra el valor experimental obtenido en este trabajo. Sería importante cotejar el modelo con otro metal hcp (cosa que no ha sido hecha) en el que U_j , L_0/ℓ'' , y sobre todo todo ΔH_{AD} , puedan fijarse con menor ambigüedad que en Zr, para probar si el mismo es válido para estas estructuras. En forma inversa, si se puede aceptar la validez del modelo, y todas las adopciones de valores hechas arriba excepto la de ΔH_{AD} , la ec. (6.5) y el experimento de F.I., pueden suministrar un valor de ΔH_{AD} por métodos diferentes de los convencionales. Con nuestro valor de $\Delta H = 270$ kJ/mol, se obtiene $\Delta H_{AD} = 194$ kJ/mol (2 e.v.) como entalpía de autodifusión para el Zr.

Sun y Kê /13/, propusieron un modelo para la relajación de B. de G. que se ha descrito en el CAP II, sección 4. Povolo /14/ ha mostrado que las ec. (2.17a - 2.17d) permiten interpretar al pico teórico, propuesto por Sun y Kê, como un pico menos ancho que el de Debye. Para éste (ver CAP I, sección 2.3) el ancho a altura mitad era:

$$\Delta(\tau^{-1}) = 2,635 (k / \Delta H)$$

y en cambio para aquél resulta:

$$\Delta(\tau^{-1}) = (2,199 - \Delta \ln \tau) k / \Delta H_B \cong 2,199 k / \Delta H_B \quad (6.6)$$

ya que en general $\Delta \ln \tau \ll 2,199$. El pico de Sun y Kê, con este ancho medio, es descrito por las siguientes expresiones:

$$Q^{-1} = 0,293 \pi (1 - \nu) \cdot \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (6.7)$$

$$\tau = \tau_0 T e^{\Delta H_B / K T} \quad (6.8)$$

$$\tau_0 = (1 - \nu) \pi K L / 4,269 G L_c b D_0 \quad (6.9)$$

$$D_B = D_0 e^{-\Delta H_B / K T} \quad (6.10)$$

donde: ν es el coeficiente de Poisson del metal o aleación.

G es el módulo de corte.

ΔH_B es la entalpía de activación asociada a la difusión en el B. de G.

D_B es el coeficiente de difusión en el B. de G.

L_c y b son el largo y el vector de Burgers de las dislocaciones que producen deslizamiento en el B. de G.

L es el T. de G.

La ec. (6.8) posee un significado diferente al de la ec. de Arrhenius (1.41), y puede explicar porqué se han obtenido valores de τ_0 tan bajos como los citados para P_1 , P'_1 , y P'_2 , en el CAP V. Por ejemplo, de acuerdo al resultado obtenido en Zr en el presente trabajo, y a los resultados de autores previos, la expresión (5.1) arrojaba un factor pre-exponencial:

$$\tau_0 = 1,5 \cdot 10^{-(18 \pm 2)} \text{ s}$$

siempre que se aceptara la validez de la ec (1.41). Es conocido que τ_0 , para fenómenos de relajación con defectos puntuales, puede adoptar valores del orden de 10^{-13} seg (la inversa de la denominada frecuencia de Debye), 10^{-14} s, o 10^{-15} s/15%. Por ejemplo, τ_0 vale entre 1 y 2×10^{-15} s para el fenómeno de Snoek de oxígeno en Nb, que constituye un ejemplo típico de pico de Debye. Al contener τ_0 , una dependencia con L y con T , el significado cambia y no tiene porqué esperarse que adopte los valores típicos.

De la ec. (2.21), dada por Sun y Kê para estimar la temperatura de pico T_p teórica (o lo que es lo mismo, imponiendo $\omega \tau = 1$ en la ec. (6.5)), se obtiene la expresión:

$$\ln\left(\frac{T_P f_P}{G}\right) = \ln\left[\frac{4,26 \epsilon L_c b D_0}{2 \pi^2 (1-\nu) k L}\right] - \frac{\Delta H_B}{k} \frac{1}{T_P} \quad (6.11)$$

Este gráfico semilogarítmico reemplazaría, en el caso de picos de B. de G., al conocido gráfico de Arrhenius, proveyendo su derivada la entalpía de activación del proceso, y estando su ordenada al origen relacionada con el T. de G., con parámetros de las dislocaciones, y con la difusión en el B. de G. Para aplicar la ec. (6.11), se ha utilizado la dependencia del módulo G con T, obtenida en este trabajo (ec. (5.3)), y se ha supuesto ν independiente de T, debido a la falta de una expresión clara para $\nu(T)$ /16/. En la Fig. 6.3 se observa que el comportamiento es lineal para P'_1 en Zry-4. Los puntos correspondientes a P'_2 ya presentaban cierta dispersión en el gráfico de Arrhenius de la Fig. 5.3.

Los valores de ΔH_B resultan muy próximos a los ya obtenidos en el CAP V (TABLA 5.6), ya que el factor de mayor peso en la ec. (6.8) sigue siendo la exponencial. A partir de las ordenadas al origen, adoptando $L_c \cong b = 3,23 \times 10^{-10}$ m, $\nu = 0,3$ y los valores de L indicados, se obtuvieron los factores pre-exponenciales D_0 de la TABLA 6.1, correspondientes a la ecuación de difusión (6.10).

El ancho a altura mitad predicho por el modelo de Sun - Kê, dado por la ec. 6.3, puede calcularse para los picos P'_1 y P'_2 (Zry-4), y P_1 (Zr), utilizando las entalpías de activación obtenidas en el CAP V. Si se comparan los valores previstos por el modelo, volcados en la TABLA 6.1, con los valores experimentales $\Delta(T^{-1})$ de la TABLA 5.4 para Zry-4 y de la TABLA 5.2 para P_1 en Zr, se observa que los anchos experimentales son en general mucho mayores. Para los picos P_1^C y P_2^C en Zr, cuyos anchos experimentales figuran en la TABLA 5.2, puede decirse que: P_1^C resulta un pico ancho, si se acepta que su energía de activación es similar a la de P_1 , en cuyo caso debe compararse con $\Delta(T^{-1})$ teórico para P_1 de TABLA 6.1., y que P_2^C es un pico angosto, ya que cualquiera sea el ΔH que se le asocie (el mismo de P_1 , o por temperatura de ocurrencia, el de P'_2), su valor $\Delta(T^{-1})$ experimental es próximo a los $\Delta(T^{-1})$ teóricos calculados con el modelo de Sun-Kê.

A la inversa, para P_2^C , podemos calcular su entalpía de activación, aún cuando no se haya efectuado corrimiento de frecuencias, en base a la expresión que liga ΔH_B con $\Delta(T^{-1})$ (ec. (6.6)), pues se supone que en ese caso ambos métodos de cálculo coinciden. Tal ecuación arroja un ΔH_B ligeramente superior al de P'_2 por lo que adoptaremos este último valor (TABLA 5.6) como entalpía de activación aproximada del pico P_2^C . Esta adopción se hace en base a que las temperaturas de ocurrencia de uno y otro pico se localizan dentro de un

mismo rango de A.T., y debido a que la medición de ΔH_B para P'_2 es más confiable, ya que se apoya en tres determinaciones de f_p y T_p .

El ancho de los picos puede explicarse considerando que τ depende de L a través de τ_0 . En una probeta real no existe un L uniforme. Por el contrario, aún en probetas con grano homogéneo y equiaxial debe aceptarse la existencia de una distribución de T de G. Para Zr recristalizado, según Colin y Lehr /17/ se verifica que L sigue una ley normal logarítmica. Como τ depende de L a través de τ_0 (ecuaciones (6.8) y (6.9)), si existe una distribución en $\ln L$ para el T de G., también existirá una distribución de valores de τ . Podemos entonces aplicar el procedimiento de Nowick y Berry /18/ descrito en el CAP I, sección 3.3, para obtener la función $r_2(\beta)$ de la ec. (1.57):

$$r_2(\beta) \cong \frac{\Delta H_B}{2,635} \cdot \Delta(T^{-1}) \quad (6.12)$$

A partir de los valores experimentales $\Delta(T^{-1})$ se calcula $r_2(\beta)$. En base a la Tabla de β , $r_2(\beta)$ y $f_2(0, \beta)$, mencionada en dicha sección, se obtiene β y $f_2(0, \beta)$, y finalmente con la ec. (1.56) y el valor experimental de Q_m^{-1} (máximo de F.I. de cada pico) se calcula Δ_J . Este procedimiento, aplicado a los picos P'_1 y P'_2 , con las entalpías de activación de TABLA 5.6, permite obtener los valores de β y Δ_J de la TABLA 5.4. En los valores de β no se observa una dependencia con la temperatura, por lo que de acuerdo a /18/ se trata efectivamente de una distribución debida a τ_0 y no a ΔH_B .

La ec. (1.56) que liga Q_{MAX}^{-1} con Δ_J prevee que, en general, para un proceso con distribución de τ , Δ_J es mayor que $2Q_{MAX}^{-1}$, resultado típico que corresponde a $\beta = 0$ o τ único. Sin embargo, no se observa tal desigualdad entre los Δ_J calculados de la TABLA 5.4, y el valor teórico de Q_m^{-1} previsto por el modelo de Sun-Kê. De acuerdo a éste, por la ec. (2.19), con $\nu = 0,3$, resulta: $Q_m^{-1} = 0,3$. La falta de acuerdo puede provenir de las aproximaciones que suponen las ec. (6.7 - 6.10), o aún de que la ec. (2.19) representa una estimación muy gruesa del máximo, al permitir que el mismo sólo dependa del coeficiente de Poisson del material. Idéntico procedimiento se aplicó a los picos P_1^C , P_2^C y P_1 en Zr, obteniendo los β y Δ_J que figuran en la TABLA 5.2, para lo cual el valor de r_2 correspondiente a P_1^C y P_1 se calculó con el ΔH de Zr de TABLA 5.6., y el correspondiente a P_2^C se calculó con el ΔH de P'_2 de la misma tabla. Así P_1 (y P_1^C) sería un pico ancho con distribución de τ , y P_2^C sería un pico que responde un único tiempo de relajación.

Puede proponerse que P_1 (y P_1^C) en Zr, y P'_1 en Zry-4, son picos ortodoxos de B. de G. Bajo el modelo de Sun-Kê corresponderían a deslizamiento en bordes libres de partículas. P_2^C en Zr y P'_2 en Zry-4, en cambio, corresponderían a un cambio en la viscosidad intrínseca del B. de G. debido a la segregación de soluto. El mismo podría formar conglomerados, precipitados finos o confi-

guraciones de defectos, en cuyo caso habría deslizamiento de B. de G. bloqueado por partículas. La posibilidad de la existencia de configuraciones de defectos se discute en la sección 4.2. La interpretación hecha arriba puede chequearse con el reciente modelo de Mori et al. /19/ para deslizamiento de B. de G. incluyendo el efecto de bloqueo de partículas de segunda fase, y con un modelo similar, anterior, debido a Raj y Ashby. Los principales aspectos de ambos modelos se describieron en el CAP II, sección 3.9. En /19/ se predice una disminución de la intensidad de relajación debido al bloqueo de las partículas, comparando Δ_J (deslizamiento de B. de G. libre de partículas) con Δ'_J (deslizamiento de B. de G. con partículas):

$$\Delta'_J = \Delta_J / \left[1 + \frac{\pi L p}{4 \lambda^2} \right] \quad (6.13)$$

donde: L es el T. de G.

p es el diámetro medio de las partículas.

λ es la distancia media entre partículas.

La ec. (6.13) permite estimar la distancia media entre partículas en el B. de G. para los resultados experimentales obtenidos en Zr. Δ_J corresponde en tal caso al valor obtenido para el pico P_1 (en enfriamiento) o sea para el B. de G. libre de partículas y se toma de la TABLA 5.2. Δ'_J corresponde al valor de P_2^c (tomado también de TABLA 5.2), o sea para el B. de G. con partículas. Adoptando un valor para el radio medio de las partículas ($p/2$), del orden del límite de resolución de un microscopio electrónico (o sea unos $10b$, donde $b = 3,23 \times 10^{-10}$ m es el parámetro de red del Zr), y con $L = 87 \mu$ m, se obtiene para la distancia media entre partículas:

$$\lambda \approx 1600 b$$

valor que resulta razonable.

Existe una importante diferencia de interpretación entre los modelos de Mori et al. y de Raj-Ashby, referida a la velocidad de deslizamiento (o frecuencia en la ocurrencia del deslizamiento). Como ya se señaló en el CAP II, sección 3.9., para Raj-Ashby, la introducción de partículas en los B. de G. causa un corrimiento del pico hacia alta temperatura. Esto lo verifican experimentalmente /20/ comparando Cu, con Cu - Ge (ó Cu-Si), y con Cu-Ge O_2 (ó Cu-Si O_2), y por lo tanto lo introducen en el modelo a través de τ' (tiempo de relajación en presencia de partículas). La expresión de τ' , para Raj y Ashby, resulta proporcional a p^4 e inversamente proporcional a λ^2 (p y λ se definen de igual modo que en la ec. (6.13)), lo cual resulta razonable ya que entonces una densidad alta de partículas y/o un tamaño grande de las mismas, dificultaría el deslizamiento y aumentaría τ' . Esto, dada una cierta frecuencia mecánica fija, determina el corrimiento del pico hacia mayores temperaturas. Nuestra suposición de que

P_1 en Z_r corresponde a deslizamiento de B. de G. libre de partículas, o al menos con baja influencia de las partículas remanentes (ver sección 3.), y de que P_2^C en Zr puede asociarse a deslizamiento de B. de G. bloqueado por finos precipitados o configuraciones de defectos, se correspondería con el modelo de Raj-Ashby, ya que P_2^C aparece corrido hacia altas temperaturas. P_1^C , por su parte, que aparece a la misma temperatura de P_1 o a temperaturas ligeramente inferiores, representaría la disminución operada en P_1 , por efecto de que el área de B. de G. libre de partículas se ha reducido. De igual manera si P_2^I (en Zry-4) se acepta como debido a deslizamiento bloqueado y P_1^I como debido a deslizamiento libre, se vuelve a verificar el corrimiento hacia altas temperaturas en presencia de partículas.

Para Mori et al, en cambio, τ' respondería a una expresión idéntica a la ec. (6.13), por lo que sería menor que τ (tiempo de relajación para B. de G. libre de partículas), resultando τ' proporcional a λ^2 e inversamente proporcional a p . Esta interpretación correría el pico regido por τ' hacia temperaturas más bajas. Como evidencia experimental presentan dos picos detectados en Cu - Si O₂, denominados "pico de baja temperatura" y "pico de alta temperatura". Dado que observan un pico en un monocristal de Cu - Si O₂ en la misma temperatura de ocurrencia y con la misma entalpía de activación que las del pico de alta temperatura, asocian a éste un proceso controlado por la difusión en la interfase matriz de Cu - partícula de Si O₂. Según los autores, la intensidad de relajación (no así el tiempo de relajación) de ese proceso anelástico en los B. de G., sería idéntica a la correspondiente a un B. de G. libre de partículas, debido a que las tensiones internas, desarrolladas por las partículas bloqueantes, se anularían al alcanzarse un estado de equilibrio por difusión alrededor de los obstáculos. Las alturas, del pico de baja temperatura (que sería aquel donde se manifiesta el bloqueo en el deslizamiento), y del de alta temperatura (asimilable a deslizamiento libre), respetarían la ec. (6.13). Sin embargo, también según los autores, no se verifica experimentalmente la ecuación citada para τ' , ya que el pico de baja temperatura les aparece a temperaturas ligeramente superiores a la del pico usual de B. de G. en Cu. Es decir, que cualitativamente al menos, se sigue verificando el razonamiento hecho arriba de que el corrimiento esperable es hacia alta temperatura. Según Mori et al. el pico observado por Mosher y Raj /20/ sería de alta temperatura y no el de deslizamiento de B.deG. con partículas, lo que modifica todo el análisis hecho en /20/. Nosotros pensamos que, por el contrario, el denominado pico de baja temperatura en /19/ puede ser simplemente un pico de soluto que no ha desaparecido totalmente y que se sitúa entre el pico del solvente (ausente en /19/ y en /20/) y el pico denominado de alta temperatura, que sería, coincidiendo con /20/, el debido a deslizamiento de B. de G. en presencia de partículas. El pico que aparece en el monocristal de Cu-Si O₂ debería ser sometido a un mayor estudio, pero puede adelantarse que ya que su intensidad no es comparable a la del policristal ($2,5 \times 10^{-3}$ frente a $1,3 \times 10^{-2}$), podría tratarse del mismo fenómeno confinado a una escasa área de sub-borde de grano, lo que explicaría su menor in-

tensidad. De todos modos, esta coincidencia, entre temperatura de ocurrencia y energía de activación, para los picos en el monocristal y en el policristal, no es presentada en /19/ como una evidencia de que el pico en el policristal no se debe a fenómenos que ocurran en el B. de G., sino todo lo contrario. La similitud provendría de que los dos picos son controlados por el mismo proceso, la difusión en la interfase Cu - Si O₂, sólo que en un caso las partículas se ubican en la matriz, y en el otro, preferencialmente en el B. de G. Esta última observación de Mori et al. resulta muy interesante, por cuanto la controversia surgida alrededor de los picos de B. de G., se basa principalmente en que algunos autores habrían observado la presencia de picos de muy baja intensidad en monocristales ligeramente deformados, en las mismas temperaturas de ocurrencia de los policristales (ver CAP II). Otro argumento de los autores que ubican los fenómenos en los cristales, antes que en el B. de G., es la observación de que el pico de B. de G. dependería de la amplitud (ver CAP II).

El argumento basado en los experimentos con monocristales ha sido criticado por Kê en una recopilación sobre la movilidad de las dislocaciones a A.T. /21/. De acuerdo a Kê, un análisis cuidadoso muestra que las temperaturas de ocurrencia ciertamente no son idénticas, y que todos los trabajos sobre el tema presentan el problema de una dudosa resta del fondo de A.T. (puede acotarse que en algunos trabajos de la literatura, revisada en el CAP II, relacionados con monocristales, falta no sólo el criterio con que se sustrajo el fondo sino también las curvas F.I. versus T, medidas, por lo que un punto tan importante como el de la coincidencia de las temperaturas de ocurrencia debe discutirse sin las mediciones realizadas. Sin duda los picos deben ser de muy escasa definición como el presentado por Ritchie y Sprungmann /1/ en un monocristal de Zr). Además, según Kê, la altura de los picos en los especímenes cristalinos es mucho mayor que en los monocristales, lo que conduce a preguntarse si los monocristales ensayados eran cristales exentos absolutamente de B. de G. Para poseer seguridad, debería obtenerse en los experimentos intensos picos de relajación en monocristales deformados, antes que en monocristales ligeramente deformados. Siempre de acuerdo a Kê, al aumentar la temperatura de monocristales ligeramente deformados, se producen picos ambiguos de F.I., debidos a efectos del recocido. Es reconocida la enorme dificultad que aparece en el montaje de un monocristal blando si se desea evitar un trabajado en frío. Tales efectos sólo podrían disminuirse con recocidos a muy A.T. y de muy prolongada duración, tratamiento que no habrían seguido los autores en general. Más aún, el pico de B. de G. en metales y aleaciones en general, no necesita ser asociado al mismo grupo de dislocaciones que pueda ser responsable de los posibles picos de relajación observados en monocristales ligeramente deformados. Las dislocaciones de los apilamientos, en monocristales y policristales, y las dislocaciones en los B. de G. de alto ángulo, pueden originar una relajación similar pero no idéntica, a juzgar por el comportamiento y la ubicación de los picos durante sucesivos recocidos. En definitiva, de acuerdo a Kê sería muy prematuro consi-

derar que el pico "ortodoxo" de B.G., observado en especímenes policristalinos completamente recristalizados, no es originado por procesos de relajación en el borde.

La observación de $K\hat{E}$, sobre relajaciones similares debidas a grupos de dislocaciones distintos, hecha en el párrafo anterior se relaciona con nuestros resultados sobre la dependencia de la F.I. de A.T. con la textura (CAP V, sección 1.4). La hipótesis previa a la realización de dichos experimentos fue la siguiente: aceptando que el pico de B. de G. se deba a un fenómeno en el que participen dislocaciones, y que el mecanismo de deslizamiento sea importante para éstas, los picos no deberían modificarse, ante cambios de textura, si las dislocaciones activas se localizan en los bordes. Lo opuesto podría ocurrir si las mismas se localizan en los granos. Esta suposición se basa en que en el caso de los granos, un cambio de textura, en principio, implica una variación de las tensiones resueltas en los principales sistemas de deslizamiento, que podría ser acusada por el espectro de F.I.

En la sección 1.4 del CAP V se han apuntado varias diferencias entre los experimentos hechos con alambre (textura de fibra) y aquellos hechos con chapa. De todos modos tales diferencias no llegan a ser significativas. Por ejemplo la evolución del pico de F.I. (desde P_D hasta P_I) observada en la Fig. 5.25 (correspondiente al espécimen cuya figura de polos (0002) se ve en la Fig. 4.24, puede atribuirse más a la contribución de grupos distintos de dislocaciones, mencionada por $K\hat{E}$, que a la textura en sí misma. Además, el estudio de las diferencias debería incluir una cuidadosa sustracción del fondo de F.I., por cuanto, como se ve en la Fig. 5.25, la mayor parte de la diferencia de altura entre P_D y P_I puede atribuirse al fuerte incremento del fondo en el espécimen deformado, que posee una mayor densidad de dislocaciones. El pico estabilizado luego de la recristalización, en cambio, es muy similar al observado en alambre. No obstante, este tipo de experimentos no está agotado, y debería realizarse en especímenes que puedan exhibir una variación de textura más drástica aún. Por ejemplo podría partirse de un espécimen de chapa con una figura de polos (0002) como la obtenida por Keusseyan et al. /22/ o Povolo et al. /23/. En ambos casos, la figura de polo basal, presenta una distribución con dos máximos de intensidad en el plano ecuatorial alrededor de 30° y 20° , respectivamente, a ambos lados de la dirección normal. De esa manera podrían cortarse dos especímenes rectangulares, en dos direcciones con textura muy diferente, para ensayarlos en el péndulo automático de torsión.

El argumento (de los autores que ubican los fenómenos en los cristales) referido a la supuesta dependencia de la F.I. con $\bar{E}$ (típica de fenómenos que involucran dislocaciones) tampoco es concluyente. Por ejemplo, como ha señalado Povolo /24/, es claro que la F.I. de A.T. en algunos de esos trabajos, obtenida a diferentes niveles de deformación, muestra una apreciable dependencia con $\bar{E}$ (por ejemplo en Smith y Leak /25/), pero al mismo tiempo resulta claro

que el mayor aporte a la dependencia proviene del fondo de F.I. y no del pico de B. de G. Por otra parte, la ligera dependencia con $\bar{E}$, que no aparece en los modelos de F.I. ubicados en los B. de G., podría ser incorporada mediante modificaciones por aquellos modelos que involucran dislocaciones del B. de G. en sus mecanismos.

Otro punto en discusión se relaciona con la observación experimental de que el máximo de F.I. en algunos metales depende del T. de G., lo que no es previsto por algunos modelos. En el CAP II se vio que un simple razonamiento, en base al Modelo de Zener-Kê, conducía a que la F.I. debe ser independiente del área de B. de G. Al mismo tiempo sin embargo se describió el Modelo de Roberts-Barrand, el cual en base a dislocaciones del B. de G. podía explicar tanto la dependencia como la independencia de la F. I. con L. El experimento de Bungardt y Preisendanz /26/ en Zr, es el que muestra en forma aparentemente más contundente, una relación inversamente proporcional entre la F.I. máxima (una vez restado el fondo) y el T. de G. (ver CAP III). Debemos señalar sin embargo, que el conjunto de T. de G. empleados fue obtenido con tratamientos térmicos que incluían en algunos casos recocidos en la fase beta y en la fase alfa, y en otros sólo en fase alfa. No es imposible entonces que tales especímenes poseyeran una morfología de granos y una distribución de T. de G. diferente entre sí como las observamos en las metalografías de las Fig. 5.6 (Zr recocido en fase alfa) y 5.9 (Zr recocido en fase beta y alfa). De todos modos, en nuestros experimentos de la Fig. 5.3, también observamos una cierta dependencia del tipo $Q_{\text{total}}^{-1} \propto L^{-n}$ (ec. (5.2)), que se obtuvo en especímenes tratados sólo en fase alfa y de grano equiaxial. Si bien el fondo contribuye a esa dependencia (lo que se probó en 1.1), no alcanzaría a explicarla totalmente, por lo que concluimos que para el Zr el modelo a aplicar debería contemplar la variación de Q^{-1} con L.

Los picos citados de Bungardt y Preisendanz, serían del tipo de nuestro P_1^C , pues fueron obtenidos en calentamiento. P_2^C , no fue detectado en ese trabajo debido a que las curvas alcanzaron sólo los 1000K, y P_2^C , nos aparece entre 1050K y 1300 K.

Interesa comparar, los picos de F.I. obtenidos en Zr y en Zry-4, con modelos o con trabajos previos que pudieran sugerir interpretaciones diferentes a las dadas hasta aquí.

Según la interpretación de Ritchie y Sprungmann /1/, el pico de B. de G. en Zr (P_1 para nosotros) se trataría de un pico (" P_2 ") debido al movimiento de dislocaciones, controlado por la difusión transversal de átomos de oxígeno en el núcleo de las mismas (ver CAP III), de acuerdo al modelo de Winkler-Gniewek. Podemos ver si con esa interpretación se puede predecir la aparición de P_1' en la aleación y su corrimiento hacia temperaturas altas. El modelo llega,

con la condición $\omega\tau = 1$ para la aparición de un pico, a:

$$\left(1 - \frac{q^2}{L_c^2}\right) K L_c T_p e^{\frac{\Delta H_T}{kT}} = 1 \quad (6.14)$$

donde: K reúne características del material

L_c es la longitud media de los arcos de dislocación

T_p es la temperatura de ocurrencia del pico

q es la posición longitudinal del defecto a lo largo del arco de dislocación

ΔH_T es la entalpía de activación para la difusión transversal del defecto.

En zonas de ϵ bajo, donde Ritchie y Sprungmann plantean esta ecuación, no hay dependencia con la amplitud y toman $q(\text{fijo}) = 0$. A deformaciones mayores, q no es constante y produce dependencia de la F.I. con la amplitud. De acuerdo al estudio de la F.I. versus ϵ presentado en /1/, nosotros hemos medido en una zona de ϵ (que se inicia a partir de $\epsilon = 3 \times 10^{-6}$) tal, que la dependencia parece saturarse. En este caso, si consideramos que q es nuevamente fijo, podemos utilizar la ec. (6.14) para observar qué sucede con T_p ("P₂") cuando aumentamos o disminuimos L_c (estimado en /1/ como 2000 b). La ecuación indica que arcos largos producen valores de T_p más altos, y arcos cortos, valores de T_p más bajos. En consecuencia, en una aleación, por efecto de la interacción: átomos de soluto versus dislocaciones de borde o componentes de borde de dislocaciones mixtas, puede esperarse un acortamiento de L_c , con lo que el pico P₁ en Zry-4, de ser del tipo "P₂", debería correrse en sentido inverso al que lo hace en nuestros experimentos.

La descomposición del espectro de F.I. en Zr hecha en /1/ ya ha sido criticada en el CAP III. Gran parte de las mediciones, que luego se compararon con modelos de movimiento de dislocaciones, fueron hechas en decaimiento libre. Posteriormente el modelo fue adaptado al péndulo de reed, para presentar como en éste una inhomogeneidad espacial de tensiones, y se concluyó que el acuerdo entre los datos experimentales y las curvas teóricas corregidas era muy bueno. Povolo /27/ ha puesto en duda la concordancia entre ese modelo de dislocaciones y los datos experimentales, por cuanto en experimentos de decaimiento libre existe además una inhomogeneidad temporal de tensiones que modifica mucho el espectro medido. La respuesta de Ritchie et al. /28/ ha sido, que si bien la objeción es válida, la distorsión en su caso no puede ser muy alta, ya que realizaron los experimentos con una condición de decaimiento $c = A_0/A_n = 1,15$. Un valor tan bajo de decaimiento conduce a un error muy alto en Q^{-1} , ya que el propagador de errores para las variables A_0 y A_n vale en tal caso 7,16 (ver sección 1.4.1. del CAP IV). Luego, las curvas Q^{-1} versus ϵ , o Q^{-1} versus T , deberían presentar mucha más dispersión de lo que muestran en /1/.

Respecto a las mediciones de Mishra y Asundi /29,30/ (detalladas en el CAP III en Zr y en Zr con un soluto sustitucional, interesa su comparación con P'_1 y P'_2 en Zry-4, por cuanto en esta aleación se cuentan como aleantes al Sn, al Fe y al Cr, y por lo tanto algunos de los picos observados en ella pudieran responder a la presencia de esos átomos de soluto. En la TABLA 6.2, se resumen las características de algunos de los picos medidos por Mishra y Asundi, en cuanto a frecuencia de la medición, temperatura de pico, altura de pico y entalpía de activación. Reportan la aparición de cuatro picos debido a la presencia de Sn en Zr, y lo atribuyen a la formación de complejos X-0, X-0-0-0, X-N y X-N-N-N, donde X es un átomo de soluto de mayor volumen atómico que el Zr, y la aparición de dos picos debido a la presencia de Fe en Zr, que atribuyen a la formación de complejos Y-0 y Y-0-0-0, donde Y es un átomo de menor volumen atómico que el Zr. Presentan resultados similares para numerosos aleantes, aleados en forma individual con Zr.

Además reportan la presencia de mesetas o "plateaus", entre aquellos picos debidos a defectos puntuales, que atribuyen al B. de G. La altura en F.I. del plateau (observado en una aleación Zr-Sn), la posición del mismo, la frecuencia de la medición y el T. de G., se listan en la TABLA 6.3. No han medido el efecto del Cr como sustitucional, pero presentan una Tabla con varios aleantes donde observamos la tendencia de la posición del pico, respecto al volumen atómico, y siendo éste para el Cr similar al del Fe, de existir picos hay que esperarlos como de la forma Cr-0 y Cr-0-0-0, y a temperaturas como la del Fe. De acuerdo a los valores de la TABLA 6.2, y a los de nuestros picos de la TABLA 5.4, pueden relacionarse el P'_1 de Zry-4 a baja frecuencia en alambre ($T_p = 876$ K y $f = 0,632$ Hz) y el producido por Zr-Sn-0 ($T_p = 900$ K y $f = 1,3$ Hz). Nosotros tenemos un 1,1% AT de Sn y un 0,6% AT (estimado) de O. Si corremos la temperatura de pico de P'_1 a la frecuencia de 1,3Hz con nuestra energía de activación (329 kJ/mol), el P'_1 aparecería a 892K, y si lo hiciésemos con la energía que figura en la TABLA 6.2 (351kJ/mol) el P'_1 aparecería a 899 K, muy próximo a la posición del pico Zr-Sn-0. Las alturas de ambos picos son similares. Lo que no concuerda es el ancho del pico, pues los valores muy próximos de ΔH (351 y 339 Kcal/mol) obtenidos por corrimiento y por ancho medio, indican que el pico Zr-Sn-0, así como el de otros elementos aleantes presentados, da lugar a un pico agudo tipo Debye, a diferencia de P'_1 que es mucho más ancho que un pico de Debye, como ya se señalara.

El espectro de F.I. en la zona correspondiente a P'_1 es muy similar al de los plateaus de B. de G. reportados para Zr y Zr con distintos aleantes, como en el caso de la TABLA 6.3, si bien no hay acuerdo con la altura en F.I. ni con la posición del plateau, que dependen del aleante, de la forma y tamaño de los granos, y del porcentaje de oxígeno.

Con referencia a otras técnicas utilizadas en metalurgia física, es interesante hacer notar que el valor de la entalpía de activación aparente para el pico de F.I. P_1 en Zr, resulta muy próximo al de la entalpía aparente medida en experimentos de creep, a temperaturas superiores a 673 K. Arriba de estas temperaturas el creep parece ser explicable por mecanismos que involucran arrastre de jogs, controlados por difusión /31/.

3. Discusión sobre el ciclo de histéresis en Zirconio y en Zirzaloy-4.

Como se mostró en el CAP V, sección 1.3., es un resultado del presente trabajo que algunas características del ciclo de histéresis dependen del T. de G. En particular resulta importante la relación de proporcionalidad medida entre "temperatura crítica" y T. de G. Además se ha mostrado que la histéresis es un atributo de especímenes normalmente tratados.

La explicación del ciclo de histéresis se relaciona estrechamente con la interpretación que se ha dado para la aparición de los picos P_1^C , P_2^C y P_1 en Zr (así como para P'_1 y P'_2 en Zry-4). Si se acepta dicha interpretación, puede proponerse un mecanismo reversible con la temperatura, que explique la aparición de P_1 en enfriamiento (acompañada de la desaparición de P_2^C y de P_1^C), y a su vez la disminución de P_1 (representada por P_1^C) y la aparición de P_2^C , en el calentamiento.

Ya se vio en la sección 2. que basta un muy bajo porcentaje de impurezas (del orden de los ppm) para saturar totalmente el área de B. de G. Por ejemplo, basta en el caso del Zr con 0 con 2 a 4 ppm, para cumplir esa condición, por lo que el bloqueo del deslizamiento de B. de G. sería importante aún en metales muy puros. Los picos observados no necesitan inclusive que la condición se cumpla totalmente. En los ascensos de temperatura, desde T ambiente o desde T relativamente bajas, se observan valores bajos de F.I. (amortiguamiento tipo -C), con la presencia de P_1^C y P_2^C . La temperatura baja sería el motivo de contar con obstáculos bloqueantes en el B. de G., pues favorece y asegura su segregación preferencial en los mismos. Esto disminuiría el área de B. de G. libre de partículas, dando lugar a un P_1^C no muy intenso, y generaría un segundo pico a más altas temperaturas, P_2^C , de acuerdo al modelo de pico de soluto (modelo de Weinig-Machlin, modelo de Sun-Kê, etc. ya que todos los modelos de B. de G. prevén su aparición), o de acuerdo a deslizamiento de B. de G. bloqueado por partículas (modelo de Raj-Ashby y modelo de Mori-Koda-Monzen - Mura). A altas temperaturas (entre 1000 y 1050 K y superiores, para nuestro experimento a frecuencias medias) se produciría una disolución del soluto desde el B. de G. y hacia la matriz, lo que daría lugar a un área limpia de B. de G. Esta ocasionaría P_1 en el enfriamiento, como pico intenso de B. de G. debido a deslizamiento libre de partículas. Al enfriar se iría operando nuevamente una segregación al B. de G., lo que reduciría la altura de P_1 si se volviera a calentar. Si se alcanza cierta temperatura T_c (denominada

como "crítica" en /1/), en el posterior ascenso se observa un amortiguamiento tipo -C. La temperatura T_c indicaría que el proceso de segregación se ha saturado, y al no ser única (en /1/ suponen que T_c posee un valor característico de 723K) como se ha probado en este trabajo, la palabra "crítica" no sería aplicable. Sería más correcto denominar a T_c , como "temperatura de transición" del amortiguamiento tipo -E (observado en enfriamiento, con el clásico pico de B. de G. del Zr) al amortiguamiento tipo -C. Se ha probado (ver TABLA 5.3) que T_c depende fuertemente del T. de G. (de forma que T_c aumenta cuando el T. de G. es mayor), y que su valor puede diferir totalmente de los 723 K citados. Una mayor área de B. de G. (T. de G. pequeño) requeriría descender más en temperatura para completar la segregación, como se desprende de la ec. (6.4) que liga la concentración atómica de impurezas A(%) con el T. de G., en forma inversamente proporcional. De todos modos, la cantidad de impurezas segregadas para producir el espectro de F.I. observado, no tiene porqué alcanzar totalmente el valor A (%).

Ritchie y Sprungmann /1/, al basar su explicación en mecanismos de dislocaciones interactuando con átomos de oxígeno, asocian la $T_c = 723$ K, observada en los especímenes "super-recocidos" que estudiaron, con la temperatura a la cual esos átomos de oxígeno comenzarían a poseer una movilidad importante. Este razonamiento, desde el punto de vista de buscar un origen para una supuesta temperatura crítica, no parece correcto, por cuanto los átomos de oxígeno simplemente incrementan su movilidad con la temperatura de acuerdo a una expresión del tipo de Arrhenius. El hecho de que aproximadamente a esa temperatura aparezca el pico debido al oxígeno en Zr, citado por los autores como una indicación del aumento de la movilidad, no posee otro significado que no tenga que ver con la dependencia de la T_p (de pico) con la frecuencia. Por ejemplo, en el presente trabajo tal pico (denominado P_0 en el CAP V, sección 1.1.) nos aparece a más de 800 K, por trabajar a frecuencias de unos 75 Hz en esa zona. Sin embargo, para nuestro espécimen de $87 \mu\text{m}$, la temperatura de transición pertenece al entorno (483K - 637K).

La dependencia de la temperatura de transición, con el T. de G., es muy difícil de explicar mediante la descripción de fenómenos ubicados en los cristales hecha en /1/. La base de dicha explicación, radica en la diferencia drástica de densidad de dislocaciones que exhibirían los especímenes "super-recocidos", respecto a los especímenes con tratamiento térmico normal (2h, 973K). En nuestro caso, no es aceptable suponer que la densidad de dislocaciones cambie drásticamente entre los especímenes de $87 \mu\text{m}$ y de $160 \mu\text{m}$, recocidos a 1023 K durante 62 h y 250 h, respectivamente. Estos especímenes recibieron dicho tratamiento a partir de un grano ya recristalizado de $34 \mu\text{m}$. Obsérvese que una micrografía de T.E.M. (microscopio electrónico por transmisión), de un espécimen de Zry-4, recocido según el tratamiento típico (a partir de grano ya recristalizado o aún luego de laminado) durante 1 h a 1023K,

ya muestra una muy baja densidad de dislocaciones y granos limpios. Bajo dicho tratamiento no aparecen mallas (networks), observándose algunas dislocaciones cruzadas y apilamientos. La situación observada no varía con más horas de recocido en fase alfa [32].

En el caso de nuestros especímenes, el crecimiento de grano se produciría por una minimización de la energía asociada al área de B. de G. y no ya en base a la existencia de regiones de diferente energía de deformación acumulada, por lo que cabe esperar que la densidad de dislocaciones sea esencialmente la misma.

Se ha probado, además, que la existencia de un ciclo de histéresis no es atributo sólo de especímenes "super-recocidos", sino que la misma es presentada por probetas con tratamientos normales. El espécimen de Zr de $74 \mu\text{m}$ de la Fig. 5.4., recibió un recocido de 1h a 1023 K, y 0,5 h a 1073 K y exhibe histéresis. Especímenes con un T. de G. más fino ($40 \mu\text{m}$ en el caso de la probeta de Zr de la Fig. 5.25), poseerían un área de B. de G. libre de impurezas suficientemente grande como para que el efecto de segregación reversible no sea evidente. Se puede suponer que la distancia media entre partículas es mucho mayor en el caso de T. de G. fino y que además habrá un área permanentemente "limpia" más grande. Ambos efectos tienen que hacer que P_1^C sea prácticamente igual a P_1 , y que P_2^C no se manifieste.

En la aleación se ha observado un ciclo de histéresis cerrado, no explicable únicamente en términos del efecto del signo de la velocidad (de calentamiento o enfriamiento), sobre el espectro de F.I. En este caso, un mayor porcentaje de impurezas disponibles y la formación de mayor número de eventuales configuraciones de defectos o de precipitados, haría nuevamente que el efecto de segregación reversible no se haga evidente. Pero en este caso, el área donde se opera el fenómeno de segregación reversible, sería mucho menor que el área normalmente bloqueada por efecto del soluto, obteniéndose siempre el espectro característico asociado a ésta (a diferencia de lo observado en Zr con grano fino, en el cual el área donde ocurre la segregación, se compara con un área mucho mayor donde ocurre deslizamiento libre de partículas).

4. Propuesta de nuevos trabajos experimentales y teóricos que surgen a partir del presente trabajo.

4.1. Propuestas relacionadas a la técnica de F.I. (incluyendo la técnica de Microscopía Electrónica por Transmisión)

Una primera propuesta se relaciona con el fondo de F.I. de A.T. En el CAP V y en la sección 1. de este capítulo, se concluyó que en los metales y aleaciones analizados (Nb, Zr, Zry-4, y otras aleaciones de Zr), los modelos teóricos existentes no describen los fondos experimentales. A su vez se puso en evi

dencia que son muy similares las representaciones semilogarítmicas en función de T^{-1} , cualquiera sea la función (entre Q_F^{-1} , ω y T) que se grafique en ordenadas, lo que hace muy difícil discernir entre los distintos modelos. Se impone entonces obtener información experimental confiable para replantear el problema. Pensamos que tal información puede estar constituida por la medición en especímenes de Zr (y luego en otros metales), de estructura tipo "bambo", para que eventuales picos adicionales se manifiesten lo menos posible, y utilizando el método de los escalones de ϵ explicado en el CAP IV. La F.I. intrínseca así obtenida, sin la distorsión que introduce la inhomogeneidad de tensiones, hará comparables las curvas experimentales entre sí, y con los modelos teóricos, no siendo difícil que haya que formular un nuevo modelo, que introduzca la dependencia de Q^{-1} con ϵ y que contemple la subestructura del material.

Otra propuesta se relaciona con los picos P'_1 y P'_2 medidos en Zry-4. Una manera de cotejar la sugerencia de que los picos se relacionan con deslizamiento del B. de G. libre de impurezas y deslizamiento bloqueado por impurezas (eventualmente en forma de precipitados), respectivamente, es la de preparar dos familias de especímenes radicalmente diferentes respecto a sus precipitados. Versaci / 9/ ha expuesto la manera de obtener precipitados ubicados preferencialmente en los B. de G. de la fase α de Zry-4 (muestras I), y por otra parte, lograr una distribución uniforme de los mismos en la matriz (muestras II y III). La secuencia de los tratamientos termomecánicos es: 70% de deformación, 0,5 h a 1123 K, templado en agua, 6 h a 973 K (muestras I); 70% de deformación, templado desde 1000 K, 2 a 6 h a 973 K (muestras II); 70% de deformación, 6 h a 973 K (muestras III). En las muestras II, el templado desde beta da un T. de G. menos uniforme, pero un tamaño de precipitados menor. Si la sugerencia hecha arriba es correcta, ambos picos deben exhibir diferencia en su altura y posición en temperatura, cuando se compara el espectro de F.I. de las muestras I con el de las muestras II, o III. En el caso de la muestra II, deberá verificarse que la irregularidad del grano no afecte a su vez el espectro. A este respecto ya hemos obtenido (CAP V, sección 2.3.) que una excursión hasta la región alfa-beta en Zry-4, prácticamente no altera los picos, en tanto que en Zr, sobrepasar $T_{\text{alfa/beta}}$ distorsiona mucho a P_1 en el descenso de temperatura. Esta propuesta incluye la utilización del T.E.M., para verificar los resultados de los tratamientos termomecánicos, y el conocimiento de la técnica para obtener láminas delgadas partiendo de especímenes de muy bajo diámetro como los utilizados en nuestros péndulos de torsión.

Otras propuestas se relacionan con la problemática de la F.I. dependiente de la amplitud. Ya se sugirió en detalle, que un equipo automático pero operando en oscilaciones forzadas (sección 5.3. del CAP I), entregaría una F.I. medida versus T con un error sistemático respecto de la F.I. intrínseca versus T , pero muy bajo, prácticamente comparable al error aleatorio. En tal caso, no serían necesarias las correcciones que se deben hacer cuando se opera a amplitud máxima constante, o que se deberían hacer (pero no se conoce aún el procedimiento) cuando se opera en decaimiento libre. En la teoría que permite pa-

sar curvas experimentales medidas a curvas de F.I. intrínseca falta el caso de torsión en chapa. Aspectos de este problema ya se discutieron en el CAP I, sección 5.1. La resolución, que como ya se dijo deberá hacerse por métodos numéricos, interesa por cuanto gran parte de los experimentos se ha realizado en chapa en el pasado, sin efectuar correcciones. Además, nuevos experimentos habrán de realizarse, por las posibilidades que ofrece un espécimen de esa geometría, donde pueden seleccionarse distintas texturas y distintas subestructuras (el alambre resulta menos versátil en ese sentido).

Otra propuesta se relaciona con los experimentos ya efectuados en el presente trabajo con especímenes de diferente textura. Como se sugirió en la sección 2, nuevos experimentos podrían, en principio, discernir respecto al aporte a los picos de F.I. por parte de movimiento de dislocaciones ubicadas en los B. de G., o en los cristales. Esos experimentos deberían ser realizados en probetas cortadas de una misma chapa, con una diferencia de textura tal, que pueda asegurar una diferencia importante entre las tensiones resueltas cuando ambas probetas se someten al experimento de torsión. Si el espectro de F.I. no se modificase en los dos experimentos, las dislocaciones activas se localizarían en los B. de G. Si el espectro se modifica muy ligeramente, como es el resultado obtenido hasta el momento, el análisis se haría difícil porque pueden existir numerosas diferencias, atribuibles a tratamientos termomecánicos, superpuestas con una eventual diferencia como la buscada.

Finalmente podemos realizar una propuesta para seguir perfeccionando los equipos de medición existentes. Es factible construir un sistema electrónico a microprocesador para el péndulo de F.I. a frecuencias bajas, consistente en un adquisidor de datos y en un módulo que calcula y almacena los valores de decaimiento libre y amplitud de deformación. Un mismo decaimiento libre, podría ser así subdividido a voluntad en un cierto número de segmentos, como para estudiar la dependencia fricción interna-amplitud de deformación, a cada temperatura. Los valores digitalizados de Q^{-1} y ϵ podrían ser visualizados en un "display", al tiempo que se los imprime o procesa en otros módulos durante el propio experimento. Es factible también la construcción de una nueva electrónica de comando para el péndulo automático de frecuencias medias, con la ventaja de utilizar como captor a dos fotodiodos (en lugar de un único fotodiodo como en la electrónica ya existente), y de tratar sus señales en contrafase con un amplificador diferencial, lo que minimizaría el ruido por señales inducidas. Permitiría variar en forma casi continua la amplitud de oscilación automantenida, y utilizaría circuitos integrados de deriva relativamente muy baja para evitar calibraciones durante los experimentos.

4.2. Propuestas relacionadas al empleo de otras técnicas (espectroscopía Mössbauer y espectroscopía Auger).

De acuerdo a la discusión realizada (secciones 2. y 3.), con referencia

al pico P_1 en Zr y a los picos P'_1 y P'_2 en Zry-4, es razonable suponer que aparece como difícil encontrar un experimento de F.I. crucial, que descarte definitivamente una de las interpretaciones (la que atribuye los picos a fenómenos que ocurren dentro de los cristales, o la que los atribuye a fenómenos intercristalinos). Es posible en cambio, que el uso simultáneo de otras técnicas pueda decidir la cuestión.

Dado que nuestra propuesta se basa, principalmente, en un mecanismo que incluye precipitados muy finos (del orden del límite de resolución del T.E.M.) o configuraciones de defectos, ubicados en el B. de G., se hace necesario el empleo de técnicas microscópicas más sensibles aún que el T.E.M. La Espectroscopía Mössbauer o espectroscopía de absorción de rayos gamma resonantes (E.M.), por ejemplo, al hacer uso del núcleo del átomo como sonda para estudiar el entorno en la que aquél está embebido, podría ser una de tales técnicas.

La señal Mössbauer, que consiste en la curva: Porcentaje de transmisión de rayos gamma resonantes por el absorbente, versus Velocidad relativa fuente-absorbente, contiene toda la información necesaria para identificar defectos en metales o estudiar el comportamiento dinámico de los mismos. En efecto, dicha curva o línea de transmisión sufrirá corrimientos (como el corrimiento isomérico, debido a la variación de la densidad de electrones s dentro del núcleo entre distintos absorbentes), o dará lugar a desdoblamientos (como el cuadrupolar, debido a la interacción del momento cuadrupolar del núcleo con el gradiente del campo eléctrico EFG del entorno; o el magnético, debido a la interacción del momento magnético del núcleo con el campo magnético (hiperfino) que actúa sobre el mismo y que contiene la contribución correspondiente al campo cristalino), los que se usan para el estudio de los defectos. Recientemente, Wichert y Recknagel /33/, han compendiado todas las posibilidades de las técnicas de precesión del spin (que incluye no sólo la E.M. sino también a las técnicas T.D.P.A.C. o de Correlaciones Angulares Perturbadas y Muon S.R.) respecto a la detección y caracterización de defectos en metales.

Un porcentaje muy bajo, como se verá abajo, de átomos resonantes o "isótopos Mössbauer" en la muestra, es suficiente para el desarrollo de la técnica. Otra cualidad, y ésta quizás sea la más importante, proviene de que dos sondas idénticas ubicadas en entornos diferentes (éste podría ser el caso de complejos constituidos por la sonda más un único, o dos átomos, por ella atrapados) dan señales Mössbauer diferentes. Esta selectividad es lo que diferencia a estas técnicas nucleares, de técnicas tradicionales en el estudio de materiales, como la resistividad, la medición de módulos elásticos, la difusión en volumen, etc. En el caso de la F.I., ya se señaló (ver CAP III), que también en muchos casos logra aislar y seleccionar diferentes procesos dinámicos, que comprendan defectos, que no aparecen como separados en las técnicas tradicionales citadas.

Una limitación de la E.M. proviene de que el número de isótopos utilizables como isótopos Mössbauer es muy pequeño. Sin embargo, en nuestro caso particular, contamos con la posibilidad de emplear a los dos isótopos Mössbauer más clásicos, esto es, el ^{57}Fe y el ^{119}Sn .

Edwards et al. /34/ han estudiado la fragilización de aceros por revenido a 773 K utilizando la E.M. Un requisito para que dicha fragilización tenga lugar es la presencia de trazas (Sb, Sn, As, P, etc.) y de aleantes (Ni, Cr, Mn, etc.). Propusieron que una segregación, reversible (ya que la fragilidad se eliminaba con calentamientos a mayor temperatura), ocurría en los B. de G. y era responsable de la fragilización. En su experimento los elementos eran Sn y Ni. El Sn (que les sirvió como sonda Mössbauer al utilizar ^{119}Sn) atraparía x átomos de Ni, con $x = 0, 1, 2$ ó 3 , y en cada configuración se tendrían distintos porcentajes del Sn, según el tratamiento térmico.

En este caso, Edwards et al., aprovechaban la existencia de una interacción hiperfina magnética, obteniendo para cada complejo $\text{Sn} + x\text{Ni}$ un multiplete de igual número de líneas, pero diferente en sus características (separación, intensidad, etc.). La fragilización se producía justamente cuando resultaban equipoblados los complejos con $x = 1, 2$ y 3 . Una muestra recocida poseía menos poblados los niveles de x alto, y una muestra templada poseía muy poco poblado el nivel con $x = 2$ y despoblado el nivel con $x = 3$.

Para el estudio de posibles precipitados o configuraciones de defectos (de carácter reversible) en el B. de G., en Zr y Zry-4, pueden hacerse algunas suposiciones que comprendan a impurezas o aleantes que sean a su vez isótopos Mössbauer. Tanto en Zr, como en Zry-4, el Fe y el O podrían ser los elementos que migraran al B. de G. cuando baja la temperatura. Allí constituirían complejos $\text{Fe} - \text{O}$ ó precipitados (que involucren al Fe e incluso al Zr). Cerca de un 2% del Fe natural es ^{57}Fe , utilizable como sonda.

Antes de aplicar la E.M. debería utilizarse la técnica del "recocido isócrono", para obtener distintas probetas, a saber: probetas tipo (a) templadas desde temperaturas inferiores a T_c (temperatura de transición determinada mediante P.T.), y desde distintas temperaturas en los rangos de P_1^C y P_2^C ; probetas tipo (b) templadas a distintas temperaturas en el rango de P_1 . Para el Zry-4, las probetas tipo (a) y tipo (b) se obtendrían sobre P_1^C y P_2^C , ascendiendo de temperatura en el recocido isócrono, y descendiendo, respectivamente.

El Fe, como defecto sustitucional e intersticial, debería dar, en la red hcp del Zr, y por la anisotropía de ésta, una señal intrínseca debida a la interacción cuadrupolar eléctrica (no ocurre lo mismo con un sustitucional en redes cúbicas donde esta última es nula), consistente en un doblete cuadrupolar y un corrimiento isomérico. De acuerdo a Mercader /35/, ese doblete se obtendría probablemente resuelto y presentaría ensanchamiento de línea por distribución de

EFGs. A su vez habría otra línea debido a las sondas ^{57}Fe ubicadas en el B de G. probablemente con un corrimiento isomérico distinto. Por último aparecerían nuevas líneas para cada tipo de configuración de defectos ($x = 1, 2, 3, \dots$) ya que corresponderían a distintos EFGs. El O produce un gran corrimiento isomérico del Fe lo que asegura que dicho corrimiento sería apreciable y fácil de medir. Como en el caso de Edwards et al./34/, cabría esperar que las distintas líneas aparecieran no suficientemente resueltas entre sí, para una cuidadosa deconvolución permitiría estimar dichos EFGs.

De acuerdo a la histéresis observada en Zr y discutida en la sección 3, en las probetas tipo (a) debería ser mayor la fracción de núcleos ubicados en el B. de G. y configurando los distintos complejos, que la fracción de núcleos ubicados en la red. A temperaturas altas y crecientes esa población debería presentar signos paulatinos de inversión. En las probetas tipo (b) la inversión debería ser total a altas y medias temperaturas. A temperaturas bajas cercanas a T_c debería empezar a aumentar nuevamente la fracción de sondas ubicadas en el B. de G. Para el caso del Zry-4, en cambio, debería observarse la distribución de fracciones señalada para Zr en probetas tipo (a), tanto en probetas tipo (a) como en probetas tipo (b), sin variación de las fracciones con la temperatura. En Zry-4 también aparecería la señal del ^{119}Sn (cerca de un 9% del Sn natural corresponde a ese isótopo). En este caso la existencia de una sola línea (multiplete cuadrupolar) o de varias líneas (distintos multipletes) indicaría si también el Sn da lugar a complejos de defectos.

De acuerdo a Mercader/18/, en el caso del Sn cabe esperar una mayor superposición (indeseable) de líneas, por cuanto el ancho natural de éstas es superior comparado con el del Fe. Un inconveniente práctico surge a partir de los porcentajes mínimos necesarios para desarrollar la E.M.. Se requieren, en el caso del Fe, alrededor de 3% en peso de Fe natural para poder medir detalles de las líneas, si bien un 0,5% en peso bastaría para detectar su existencia. En el caso del Sn el primer punto se resuelve con un valor de alrededor del 1% at. natural. De acuerdo a los porcentajes de aleantes e impurezas en Zr y en Zry-4, dados en la TABLA 4.2 del CAP IV, tales requisitos sólo serían satisfechos por el Sn en Zry-4. Una sugerencia de Mercader/35/, para solucionar el problema en el caso del Fe, consiste en implantar en Zr de alta pureza un porcentaje de ^{57}Fe similar al del Fe natural de nuestro Zr. Con ello se estaría en el valor mínimo señalado. En este tipo de muestra deberían realizarse los barridos en temperatura y templados necesarios para producir las segregaciones al B. de G. y las dispersiones del soluto. Eventualmente podría requerirse aumentar un poco más ese porcentaje de Fe enriquecido, dado que es de esperar que parte del ^{57}Fe quedase en la matriz haciendo que la segregación no fuese total.

En este último caso nuevos experimentos de F.I. versus T deberían ser realizados

con el fin de verificar la permanencia de la histéresis en una probeta preparada aleando Zr y Fe natural (éste último cubriendo el total de ^{57}Fe y Fe, presente en la muestra implantada).

Si en lugar de producirse configuraciones de defectos, se tratara de pequeños precipitados, se supone que la señal del ^{57}Fe diferirá de la señal original dependiendo del tipo de estructura del precipitado.

La aplicación de la espectroscopia Mössbauer a nuestro problema, descrita hasta aquí, podría ser precedida de un estudio en base a espectroscopia Auger. Esta técnica, que involucra la excitación de un espécimen mediante electrones y la subsecuente detección de electrones emitidos, permite investigar la composición "superficial" a escala microscópica. La escasa profundidad dentro del espécimen (unos $10\text{\AA}$), desde la cual se detectan electrones Auger, da lugar a que el área analizada sea esencialmente la de la sección transversal del haz de electrones incidente.

Mediante el instrumento denominado SAM (Scanning Auger Microprobe) se han alcanzado resoluciones espaciales de alrededor de $3\text{ }\mu\text{m}$ /36/. Ello permite realizar un análisis topográfico de un dado elemento, mediante una "línea de barrido Auger" o mediante una "imagen Auger". Tal línea puede cortar un B. de G., y revelar así diferencias entre la concentración del elemento seleccionado en dicho B. de G. y la de los granos adyacentes. La SAM ha sido utilizada con éxito en el estudio del rol que juega la composición en los B. de G. sobre la resistencia de los materiales, especialmente en aceros, siendo en principio posible detectar monocapas de impurezas en dichos B. de G. /36/.

En nuestro caso el interés se centraría en medir la distribución de composición de Fe y O en Zr, y de Fe, Sn, Cr y O en Zry-4, en las probetas sometidas a "recocido isócrono" ya descritas. La concentración de Fe y O en nuestro Zr (ver TABLA 4.2 del CAP IV), estarían en el límite de sensibilidad de una SAM /37/, lo propio ocurriría con el O en el Zry-4, no existiendo problema, en cambio, con los porcentajes de los aleantes. No se esperan inconvenientes de interferencia (superposición de picos en el espectro) para los elementos citados, salvo eventualmente para el caso del Cr y el O, dependiendo de su concentración relativa /37/.

TABLA 6.1.

Espécimen	Pico	L (μm)	D_0 ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)	$\Delta(T^{-1})_{\text{teórico}}$ (K^{-1})
Zry-4	P'_1	$\overline{30}$	$7,2 \times 10^4$	$5,6 \times 10^{-5}$
Zry-4	P'_2	$\overline{30}$	$4,8 \times 10^6$	$3,7 \times 10^{-5}$
Zr	P_1	$\overline{90}$	$5,9 \times 10^3$	$6,8 \times 10^{-5}$

TABLA 6.2.

COMPLEJO	CONCENTRACION	f (Hz)	T_p (K)	Q_m^{-1}	ΔH (kJ/mol)	
Zr-Sn-0	1% AT O	1,3	900	4×10^{-3}	351 ⁽¹⁾	339 ⁽²⁾
Zr-Sn-0-0-0	0,22% AT O	"	918	-	-	-
Zr-Sn-N	0,4 % AT O	"	638	$4,4 \times 10^{-3}$	192	163
Zr-Sn-N-N-N	0,4 % AT O	"	815	-	-	259
Zr-Fe-0	0,032 AT Fe	"	623	$2,7 \times 10^{-3}$	167	-
Zr-Fe-0-0-0	0,032% AT Fe y 0,30% AT Fe	"	698	-	-	192

+ En todos los casos de aleaciones Zr-Sn se tiene 0,5% AT de Sn y 0,09% AT de N.

+ En todos los casos de aleaciones Zr-Fe se tiene 0,3% AT de O.

(1) y (2), entalpía de activación del pico medida por corrimiento de frecuencia y medida por ancho medio, respectivamente.

TABLA 6.3.

ALEACION	f (HZ)	POSICION DEL PLATEAU (K)	ALTURA	L (μm)
Zr - 0,5% AT Sn	1,3	913	9×10^{-3}	123

TABLA 6.1. Valores teóricos del ancho a altura mitad y del factor pre-exponencial D_0 calculados con el modelo de Sun-Ké/13/, para los picos de B.deG. en Zirconio y en Zircaloy-4

TABLA 6.2. Características de los picos de F.I. medidos en Ref./29,30/ y atribuidos a complejos de átomos sustitucionales e intersticiales.

TABLA 6.3. Características del plateau medido en Ref./29,30/ y atribuido a B.deG.

FIGURAS - CAP VI

- Fig. 6.1 Variación del exponente n del modelo de Schoeck - Bisogni - Shyne con la temperatura, obtenida en base a fondos de F.I. de la Ref. /4/.
- Fig. 6.2 Modelo simple de probeta policristalina con granos cúbicos de lado L y espesor de B. de G., d .
- Fig. 6.3 Datos de Zr y Zry-4 representados según la ecuación que relaciona la frecuencia y la temperatura de los picos en el modelo de F.I. de B. de G. de Sun-Ké.

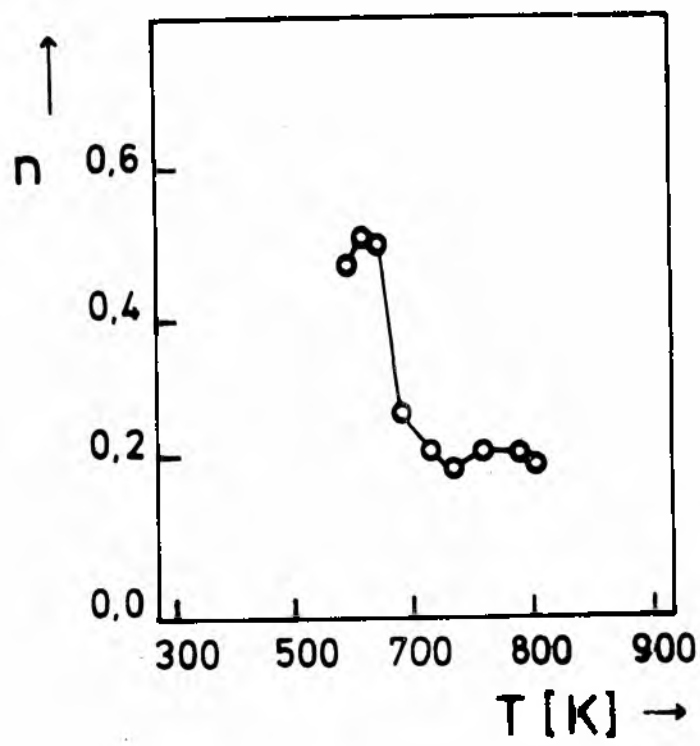


Fig. 6.1

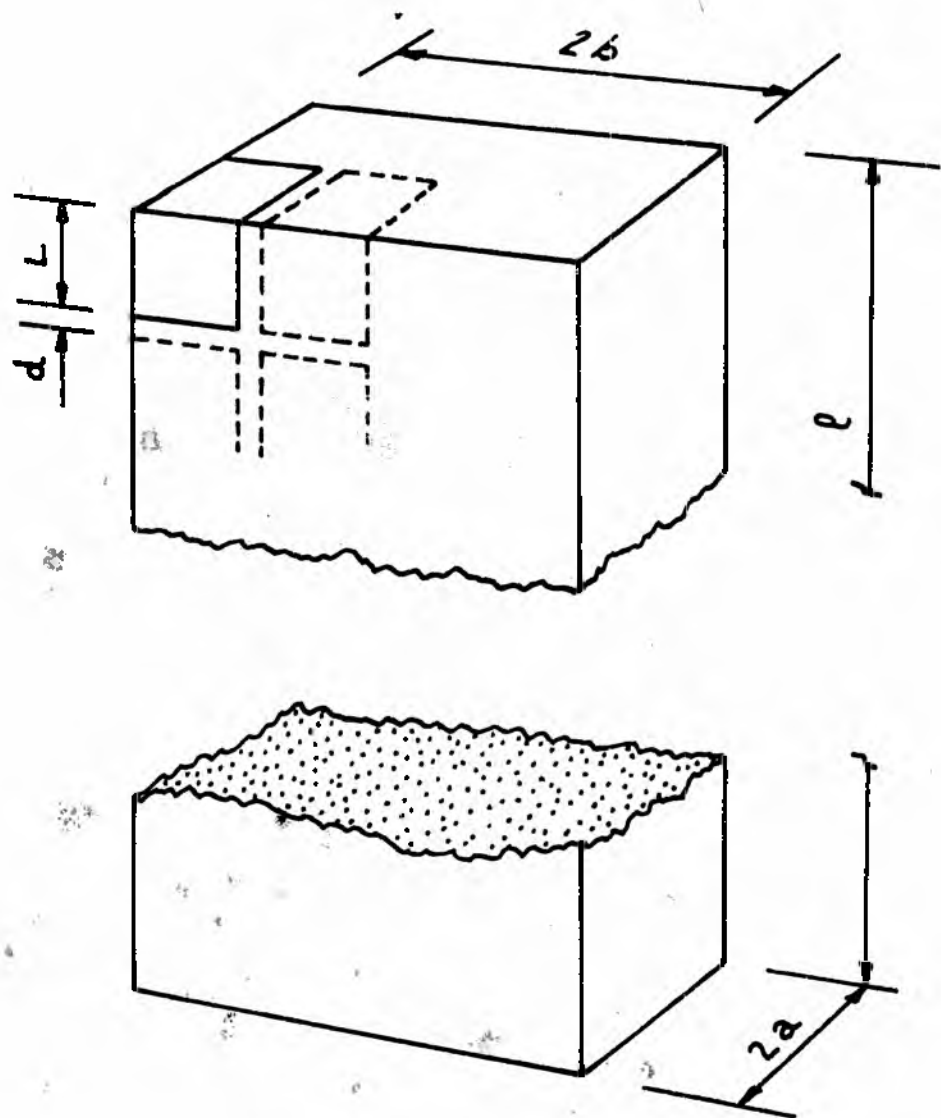


Fig. 6.2

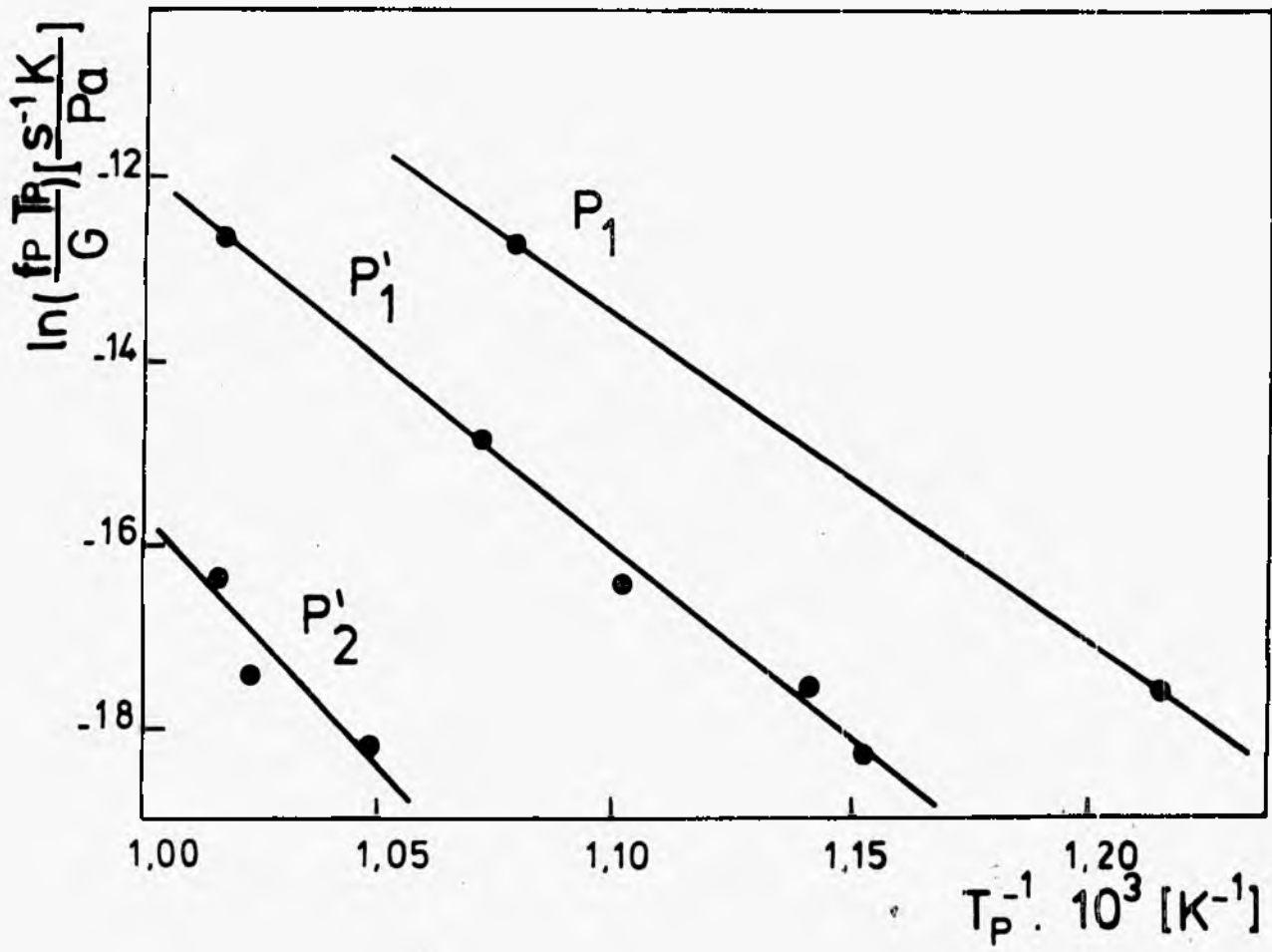


Fig. 6.3.

Referencias - CAP VI

- /1/ I. RITCHIE and K. SPRUNGSMANN, Atomic Energy of Canada Ltd., Rep., AECL - 6810 (1981).
- /2/ G. SCHOECK, E. BISOGNI and S. SHYNE, Acta Met. 12 (1964) 1466.
- /3/ B. YA PINES and A. KARMAZIN, Fiz. Metal Mettalloved. 22 (1966) 632.
- /4/ R. DE BATIST, J. Nucl. Mater. 31 (1969) 307.
- /5/ F. POVOLO and R. GIBALA, a publicar.
- /6/ J.L. GACOUNOLIE, S. SARRAZIN et J. de FOUQUET, J. de Physique, 32 (1971) C2 - 21.
- /7/ Y. OGINO and Y. AMANO, Trans. JIM, 20 (1979) 81.
- /8/ C. MENONI, T. PALACIOS y D. ARIAS, International Conference on Solid - Solid Phase Transformations, Pittsburgh, USA, 1981.
- /9/ R. VERSACI. Tesis doctoral. Universidad Nacional de La Plata. 1979.
- /10/ H. GLEITER and B. CHALMERS, "High-Angle Grain Boundaries", en "Progress in Materials Science" (Pergamon Press, Oxford), 1972, Vol. 16.
- /11/ Y. SHVEDOV, Scripta Met. 13 (1979) 801.
- /12/ F. POVOLO y A. MARZOCCA, J. Nucl. Mater. 119 (1983) 78.
- /13/ Z.SUN and T.S. KE, J. Physique, 42 (1981) C5 - 451 .
- /14/ F. POVOLO, Comisión Nacional de Energía Atómica - Centro Constituyentes, Buenos Aires). Comunicación Privada.
- /15/ A.S. NOWICK and B.S. BERRY, "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New York and London, 1972.
- /16/ F. POVOLO y R.E. BOLMARO, J. Nucl. Mater 118 (1983) 78.
- /17/ J. COLIN et P. LEHR, IX^e Colloque de Métallurgie, Centre d' Etudes Nucleaires de Saclay, 1966.

- /18/ A. NOWICK and B. BERRY, IBM Journal, 5 (1961) 297.
- /19/ T. MORI, M. KODA, R. MONZEN and T. MURA, Acta Met., Vol. 31, 2 (1983) 275.
- /20/ D. MOSHER and R. RAJ, Acta Met., 22 (1974) 1469.
- /21/ T.S. KÉ, J. de Physique, N° 10, 42 (1981) C5 - 421.
- /22/ R. KEUSSEYAN, J. WANAGEL, H. OCKEN, J. ROBERTS and C. LI, J. Nucl. Mat. 98 (1981) 86.
- /23/ F. POVOLO, J. HERMIDA y A. MARZOCCA, J. Nucl. Mat. (en prensa), 1984.
- /24/ F. POVOLO (Comisión Nacional de Energía Atómica - Centro Constituyentes, Buenos Aires) Comunicación privada.
- /25/ C. SMITH and G. LEAK, Proc. ICIFUAS 5, Berlin, Vol. II (1975) 383.
- /26/ K. BUNGARDT and H. PREISENDANZ, Z. Metallkde, 51 (1960) 280.
- /27/ F. POVOLO, Scripta Met. 16 (1982) 885.
- /28/ I. RITCHIE, C. WOO and K. SPRUNG MANN, Scripta Met., Vol. 16, (1982) 891.
- /29/ S. MISHRA and M. ASUNDI. Trans. Indian Inst. Metals, (1970), 73.
- /30/ S. MISHRA and M. ASUNDI, Can. Metal. Quart. 11 (1972) 69.
- /31/ F. POVOLO and A.J. MARZOCCA, J. Nucl. Mater. 98 (1981) 322.
- /32/ I. ALVAREZ (Grupo de Metalurgia Física, IFIR - CONICET - UNR, Rosario). Comunicación Privada.
- /33/ T. WICHERT and E. RECKNAGEL "Nuclear and Electron Resonance Spectroscopies Applied to Materials", Ed. Kaufmann and Shenoy, El sevier North Holland, 1981.
- /34/ B. EDWARDS, B. EYRE and T. CRANSHAW, Nature, Vol. 269, N° 5623 (1977) 47.
- /35/ R. MERCADER (FCE - Universidad Nacional de La Plata). Comunicación Privada.
- /36/ N. MAC DONALD, G. RIACH and R. GERLACH, Research - Development, Vol. 27, 8 (1976) 42.

/37/ L. DE BERNARDEZ (Intec - Universidad Nacional del Litoral (Santa Fe) - CONICET). Comunicación privada.

APENDICE 1 : LAS ECUACIONES "TIPO ARRHENIUS" EN METALURGIA FISICA. ENTALPIA DE ACTIVACION Y ENTALPIA "APARENTE" DE ACTIVACION

Arrhenius determinó que la "velocidad de una reacción" química dependía de la temperatura según la ecuación:

$$\text{velocidad} = \text{constante} \times e^{-Q / k T} \quad (A1.1)$$

donde: Q es la "energía de activación" de la reacción,
 k es la constante de Boltzmann,
 T es la temperatura absoluta, y
 la "constante de velocidad" es independiente de T.

Posteriormente, se verificó que la ec. de Arrhenius explicaba otros fenómenos, como por ejemplo, la difusión de átomos en redes cristalinas, la formación de pares de kinks en una dislocación, etc.

La medición de Q y de la constante son útiles cuando permiten identificar la reacción o proceso.

Si el proceso involucra más de una operación, la velocidad que "controla dicho proceso" es la de la operación más lenta. La velocidad menor, de acuerdo a la ec.(A1.1), surge para el caso de una constante baja, pero fundamentalmente para una energía de activación elevada. Se puede decir que en tal caso la operación más rápida es "más fácil".

Si en cambio, no existe una diferencia importante entre las velocidades de los distintos procesos, la energía de activación que se determina debe denominarse "energía de activación aparente", pudiendo ser ésta una función complicada de dos o tres energías de activación de procesos simples. Un caso puede verse en la expresión de la energía de activación para la relajación de borde de grano, dada por el modelo de Ashmarin - Znikharev - Shvedov /1/ (detallado en el CAP II, sección 3.6.), que resulta una función de la energía de autodifusión, de la energía de difusión en los bordes, y de la energía de formación de jogs. Otro caso puede verse en la expresión de la energía de activación aparente para creep, dada por Povoilo y Marzocca /2/ :

$$\Delta H = \Delta H_{AD} - a U_j - b k T$$

donde: ΔH_{AD} es la entalpía de autodifusión,

U_j es la energía de formación de un jog,

a y b, para valores típicos de tensión, velocidad de deformación, y ciertas características del material, valen entre 10 y 20.

Existe semejanza entre la ec. (A .1), obtenida experimentalmente, y la relación de Boltzmann:

$$\text{probabilidad} \propto e^{-E / k T} \quad (\text{A1.2})$$

que es un factor de la expresión que da la distribución de energía molecular en los gases. En otras palabras, la ec. (A .2) da la probabilidad de hallar una molécula con una energía, ΔE mayor que E , a la temperatura T (o con una energía comprendida entre E y $E + \Delta E$). Dicha probabilidad también puede expresarse como:

$$\text{probabilidad} \propto e^{-\Delta E^* / k T} \quad (\text{A1.3})$$

que da la probabilidad de hallar una molécula con una energía superior en ΔE^* a la energía promedio $\bar{E}$ (T) a dicha temperatura. Para el caso de Arrhenius, significaría que la velocidad de la reacción dependería del número de especies reaccionantes (o átomos que están por difundir, etc.) que posean una energía, ΔE^* mayor a la energía promedio, E_R , de los reactivos.

El proceso puede describirse adecuadamente en términos de la energía de la configuración atómica, o molecular, etc., de que se trate.

Se puede imaginar un gráfico : "energía versus coordenada de la reacción" (ver Fig. A1.1). La coordenada de la reacción, para el caso de un átomo solitario, puede ser visualizada como la distancia atravesada por el mismo cualquiera sea la forma del camino recorrido. Tal gráfico exhibirá siempre un máximo en algún punto. De todos los posibles caminos que puede seguir el átomo para unir los mismos puntos inicial y final, habrá uno para el cual el máximo es menor que el de los demás. Se considera que este camino es el que preponderantemente tendrá lugar (los diferentes caminos "posibles", aquí mencionados, no deberían confundirse con el caso de diferentes operaciones "simultáneas y necesarias" mencionadas con anterioridad).

Cada mínimo representa un estado de equilibrio. Las palabras "reactivos" y "productos" aluden a la dirección más importante en la cual tendrá lugar la reacción. La velocidad a la cual las especies reaccionantes pasan sobre la "barra" ΔE^* está determinada por la altura de la misma. La formación de tal barra puede entenderse mediante un ejemplo clásico en nuestro caso particular de fenómenos que ocurren en metales y aleaciones: la F.I. debida al Efecto Snoek. En una red cúbica bcc con intersticiales (por ejemplo, de C en Fe, u de O en Nb), los mínimos de la Fig. A .1 inicialmente poseen la misma energía y simbolizan las posiciones de equilibrio en sitios octaédricos equivalentes, pasibles de ser ocupadas por los intersticiales. El Efecto Snoek es conocido también como "Orden inducido por tensiones", debido a que la aplicación de una tensión modificará la posición en energía de los mínimos de energía, haciendo que los si-

tios ubicados en la dirección de aplicación de la tensión sean de ocupación más favorable (convirtiéndose así en los "productos" de la posible reacción). Se define una "energía de ordenamiento", u , función de la tensión aplicada. Luego los mínimos privilegiados disminuyen su energía en la cantidad $u/2$ y los mínimos no privilegiados ("reactivos") la aumentan en la cantidad $u/2$. Si la energía térmica es la única fuente disponible para adquirir ΔE^* y sobrepasar la barrera, la probabilidad de este evento viene dada por la relación de Boltzmann (A1.2).

A continuación se intentará vincular la curva de energía potencial de una reacción con la termodinámica del proceso o reacción.

En sistemas mecánicos, el significado de un mínimo en la energía potencial, es conocido: tales mínimos representan posiciones de equilibrio (metaestables o estables). En sistemas termodinámicos, y en base a los Principios de la Termodinámica, se ha obtenido una función de estado que decrece para todos los procesos espontáneos y toma un valor mínimo en el equilibrio: la "energía libre" de Gibbs, F :

$$F = H - TS$$

donde: $H = E + pV$ es la entalpía, y

S es la entropía

Esta energía libre toma un valor mínimo en el equilibrio si permanecen constantes la presión y la temperatura (condiciones simples y fáciles de lograr, típicas en el caso de la Metalurgia Física). La expresión que da la probabilidad, ec.(A1.3), debe contener entonces un término de entalpía y uno entrópico:

$$\begin{aligned} \text{probabilidad} &\propto e^{-\Delta F^* / k T} \\ \text{probabilidad} &\propto e^{+\Delta S^* / k} e^{-\Delta H^* / k T} \end{aligned} \quad (\text{A1.4})$$

En la Fig. A1.2 se identifica al eje de energías con el de energía libre. ΔF_{12}^* , en esa Fig., tiene el mismo significado que ΔE^* en la Fig. A1.1. La reacción de (1) a (2) está favorecida termodinámicamente respecto a la reacción inversa de (2) a (1). La velocidad resultante surge de la competencia de ambos procesos:

$$\begin{aligned} \text{velocidad resultante} &\propto n_1 e^{-\Delta F_{12}^* / k T} \\ &- n_2 e^{-\Delta F_{21}^* / k T} \end{aligned} \quad (\text{A1.5})$$

donde n_1 da la población (átomos, moléculas, arcos de dislocación, etc.) del estado (1), y n_2 da la población del estado (2). En el equilibrio dinámico, la velocidad resultante de la reacción es nula pues se igualan las velocidades opuestas. De la ec.(A1.5) resulta:

$$n_2 / n_1 = e^{(\Delta F_{21}^* - \Delta F_{12}^*) / k T} = e^{\Delta F_{12} / k T}$$

n_2 / n_1 se denomina "constante de equilibrio", e indica cual es la máxima superpoblación del estado (2), que se podrá lograr de acuerdo a la asimetría de los mínimos, F_{12} , previamente impuesta.

La ecuación de Arrhenius describe la velocidad de reacción de un proceso únicamente a cierta distancia del "equilibrio dinámico" o sea cuando la velocidad resultante es no nula y posee el sentido de (1) a (2).

La ecuación de Arrhenius hace que el factor entrópico, quede incluido en el factor pre-exponencial al evaluar los datos experimentales, lo que en cierto modo significa ignorarlo. En Metalurgia Física se da el caso de que la contribución del factor entrópico a la probabilidad es mucho menor que la del factor de entalpía. Por lo tanto la "energía de activación", Q , de la ec.(A1.1) es concretamente sólo la "entalpía de activación" del proceso, o sea:

$$Q = \Delta H$$

y en algunos casos:

$$Q = \Delta H \approx \Delta F_{12}^*$$

De modo general, Q describe entonces únicamente la dependencia con la temperatura de la velocidad de la reacción y no incluye variaciones entrópicas.

Explicada la necesidad de denominar "entalpía de activación" a la energía de activación en base a la ec.(A .5), resulta inmediato que los casos donde ocurran procesos simultáneos, como los arriba citados, emplearán el nombre de "entalpía aparente de activación".

Referencias - APENDICE 1

/1/ Y. SHVEDOV, Scripta Met. 13 (1979) 801.

/2/ F. POVOLO y A. MARZOCCA, J. Nuclear Mat., 118 (1983) 224.

Bibliografía consultada para la elaboración de este APENDICE:

/3/ J. BROPHY, R. ROSE and J. WULFF, "Ciencia de los Materiales III", Ed. Limusa-Wiley, México, 1968. /4/ L.DARKEN and R. GURRY, "Physical Chemistry of Metals", Mc Graw Hill, Tokio, 1953.

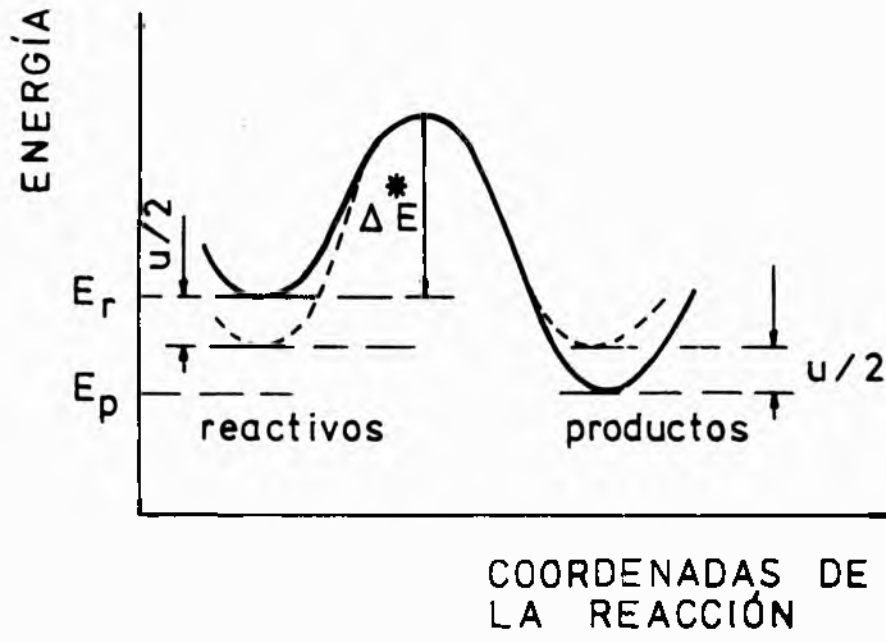


Fig. A 1.1

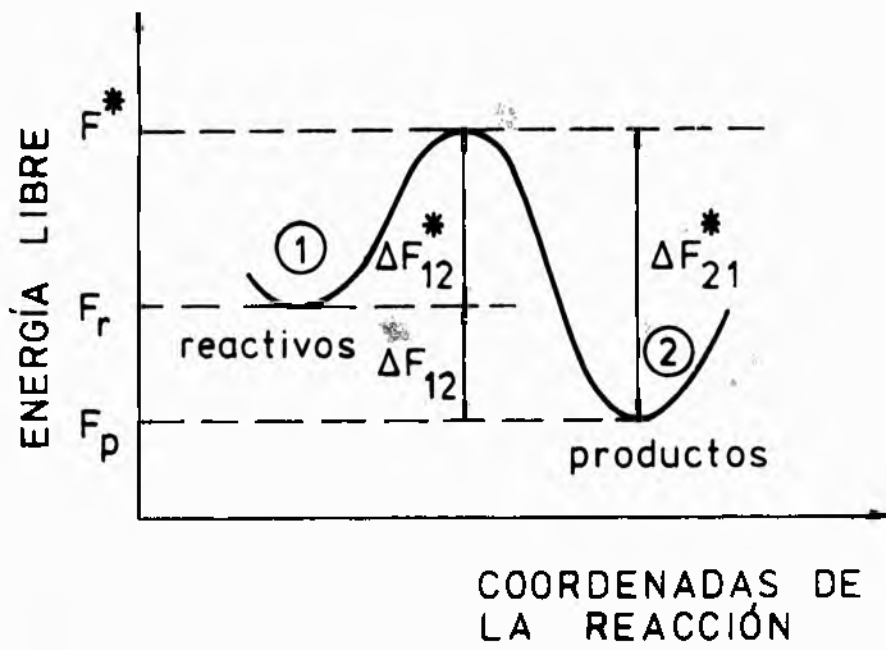


Fig. A 1.2

APENDICE 2 : AMPLITUD DE DEFORMACION EN ESPECIMENES SOMETIDOS A TORSION CON DIFERENTES SECCIONES TRANSVERSALES.

El torque resistente, en una probeta con una sección transversal de cualquier geometría y con una longitud l , vale:

$$M = D \theta$$

donde D es la constante de restitución y θ es el ángulo de torsión en la sección transversal o normal al eje de torsión.

La forma de D depende de la geometría de dicha sección:

$$D = \left(\frac{\pi r^4}{2} \right) \cdot \frac{G}{l} \quad (\text{círculo de radio } r)$$

$$D = \left(\frac{\pi a^3 b^3}{a^2 + b^2} \right) \cdot \frac{G}{l} \quad (\text{elipse de semiejes } a \text{ y } b)$$

$$D = \left(\pi a^3 b \right) \cdot \frac{G}{l} \quad (\text{cinta de semiespesor } a, \text{ mucho menor que el semiancho } b; \text{ aproximación a partir de la elipse})$$

$$D = \left(k a^3 b \right) \cdot \frac{G}{l} \quad (\text{chapa de sección rectangular de espesor } 2a \text{ y de ancho } 2b)$$

Los paréntesis corresponden en cada caso al momento de inercia polar de la sección. k es una función de (b/a) y viene dada en la TABLA A 2.1, tomada de la Ref./1/.

Interesa conocer la deformación en cualquier punto de la probeta, $\epsilon(x,y)$, y la deformación máxima ϵ_0 .

El caso de la sección circular, es el único caso de torsión donde los puntos de la sección permanecen en el plano de la misma durante dicha torsión. Las curvas de igual deformación son circunferencias concéntricas donde vale:

$$\epsilon(x,y) = \sqrt{x^2 + y^2} \cdot \frac{\theta}{l} = r \cdot \frac{\theta}{l}$$

El significado de esta deformación corresponde a un ángulo γ pequeño, tal que:

$$\gamma \cong \tan \gamma = \frac{r \theta}{l}$$

donde $(r \theta)$ es el arco comprendido entre una generatriz del cilindro (ubicada a una distancia r del eje de torsión) y la misma generatriz luego de efectuada la torsión en un ángulo θ en la sección donde se mide dicho arco.

La deformación máxima es:

$$\xi_o (r = R) = \frac{R \theta}{1} \quad (A2.1)$$

En el caso de una elipse, las curvas de igual deformación son elipses de mayor excentricidad que la probeta, por lo que no siempre todos sus puntos son interiores. La deformación máxima corresponde a los extremos del eje menor de la elipse:

$$\xi_o (x = 0, y = \pm a) = \frac{2 a b^2}{a^2 + b^2} \cdot \frac{\theta}{1}$$

De manera análoga, para una chapa de sección rectangular (utilizada muy frecuentemente en experimentos de F.I.), existen curvas de igual deformación, no descriptas en este caso por una función analítica. Las tensiones en cada punto (x,y) están representadas por series de infinitos términos. Las tensiones máximas se registran en los puntos medios de los lados de mayor dimensión:

$$\tau_{MAX} (x = 0, y = \pm a) = k_2 M / a^2 b$$

por lo que la deformación máxima es:

$$\xi_o (x = 0, y = \pm a) = k_1 a \frac{\theta}{1} \quad (A2.2)$$

k_2 y k_1 se listan en función de distintas relaciones (b/a) en la TABLA A 2.1.

En algunos trabajos de F.I. en chapa /2/ se ha utilizado en lugar de esta expresión (A2.2), la correspondiente a torsión en cilindros (A3.1), lo que es incorrecto y puede conducir fácilmente a una sobreestimación de la deformación en un orden de magnitud.

Referencias - APENDICE 2

/1/ CHI-TEH WANG, "Applied Elasticity", Mc Graw Hill, 1953.

/2/ D. LEMERCIER, Tesis doctoral, Université de Grenoble, 1969.

TABLA A 2.1

b/a	k	k_1	$k_2 (= k_1/k)$
1,0	2,250	1,350	0,600
1,2	2,656	1,518	0,571
1,5	3,136	1,696	0,541
2,0	3,664	1,860	0,508
2,5	3,984	1,936	0,484
3,0	4,208	1,970	0,468
4,0	4,496	1,994	0,443
5,0	4,656	1,998	0,430
10,0	4,992	2,000	0,401
∞	5,328	2,000	0,375

Valores calculados de las series que aparecen en las expresiones de D , ϵ_0 y τ_{MAX} para el caso de chapa de sección rectangular (de Ref./1/).

APENDICE 3 : ORIGEN DE LA DEPENDENCIA DE LA F.I. MEDIDA CON LA FRECUENCIA EN PENDULOS AUTOMATICOS (CASO DE TORSION).

En el CAP I - secciones 4.3. y 4.4., se explicitaron las ecuaciones que describen el modo de operación de un equipo de medición de F.I. en base a oscilaciones entretenidas.

En este APENDICE, siguiendo el desarrollo hecho por Lemercier /1/ sobre posibles métodos de automatización de un péndulo de flexión con captor capacitivo, se ha obtenido la adaptación al caso de péndulos de torsión, deduciendo la ec. (1.92):

$$Q^{-1} = (K / f^n) V$$

con todos los valores posibles de K y de n. Además se pone en evidencia que el origen de la dependencia de la F.I medida, con la frecuencia (o ciertas potencias de la frecuencia), radica simultáneamente, en la proporcionalidad inversa entre la F.I. y el módulo de elasticidad, y en la magnitud que se desee controlar (o mantener constante) con el Sistema de Control.

En general, en toda electrónica de péndulos automáticos, se puede reconocer un esquema de funcionamiento como el del diagrama en bloques de la Fig. A3.1 Se observan dos lazos: el lazo L 1 (probeta - captor - desfasador - ganancia variable - excitador - probeta) que proporciona la energía perdida por F.I., y el lazo L 2 (ganancia variable - comando de ganancia) que mantiene la condición $g = f$.

Para nuestro péndulo automático, de torsión, la probeta describe un movimiento oscilatorio:

$$\theta(t) = \theta_m \cos \omega t \quad (A3.1)$$

que coincide con la ec.(1.88) toda vez que el amortiguamiento B haya sido compensado. En nuestro captor optoelectrónico (descrito en CAP IV - 1.1.2.) se genera una tensión:

$$V_g = K_c x$$

donde K_c es una constante del captor y x es el desplazamiento (esta expresión es válida para otros captores de desplazamiento como los capacitivos). Sin embargo es posible escribir:

$$V_g = K_c \theta$$

ya que, por ejemplo, para una amplitud de deformación de 5×10^{-5} , la discrepancia entre desplazamientos y ángulos resulta inferior al 6 ‰ en el péndulo de frecuencias bajas, y al 3 ‰ en el de frecuencias medias, puesto que θ vale unos 40 minutos de arco y unos 6 minutos de arco, respectivamente. Esta tensión V_g , a los fines de excitar el péndulo de una manera que produzca oscilaciones entretenidas, debe ser desfasada en 90° (se denominará V_d a la tensión

desfasada que se usa a su vez para excitar al péndulo), existiendo tres maneras de obtener tal desfasaje:

(1) Desfasaje por derivación:

$$\begin{aligned} V_d &= g \frac{dV_g}{dt} = g K_c \omega \theta_m \cos(\omega t + \frac{\pi}{2}) = \\ &= g \omega V_g^D = g F_1(\omega) V_g^D \end{aligned}$$

V_g^D en este caso es una onda de igual amplitud que V_g , pero desfasada 90° y adelantada respecto a dicha V_g .

(2) Desfasaje por integración:

$$\begin{aligned} V_d &= g \int V_g dt = g K_c \left(-\frac{\theta_m}{\omega}\right) \cos(\omega t + \frac{\pi}{2}) = \\ &= g K_c \frac{\theta_m}{\omega} \cos(\omega t + \frac{3}{2}\pi) = g \frac{1}{\omega} V_g^D = g F_2(\omega) V_g^D \end{aligned}$$

Aquí V_g^D está desfasada 90° pero atrasada respecto a V_g .

(3) Desfasaje a módulo constante:

$$\begin{aligned} V_d &= g K_c \theta_m \cos(\omega t + \frac{\pi}{2}) = \\ &= g \cdot 1 \cdot V_g^D = g F_3(\omega) V_g^D \end{aligned}$$

Aquí V_g^D está desfasada 90° pero adelantada, como en el caso (1), respecto a V_g .

Como se ve, surgen distintas funciones $F_m(\omega)$ (con $m = 1, 2, 3$), según el desfasador que se elija.

Cuando el captor (como en el caso descrito en CAP IV-1.1.1.) es electromagnético o de velocidad, resulta:

$$V_g = K_c \dot{\theta}$$

En este caso no existe necesidad de utilizar el módulo desfasador.

- Cálculo de la expresión correspondiente a la F.I., Q^{-1} .

Mediante el Dispositivo de Excitación se suministra al péndulo una cupla externa proporcional a V_d . En nuestro caso en el que el Dispositivo Excitador es electromagnético (dos bobinas actúan sobre un imán permanente clavado en el eje de torsión), la cupla excitadora C es proporcional a la corriente que circula por las bobinas:

$$C = K'_e i_d$$

Empleando para obtener i_d un amplificador de corriente (con una impedancia de salida infinita) se obtiene i_d en fase con V_d , siendo esta última tensión una

de las tensiones con que se alimenta el amplificador. Ahora la cupla excitadora puede escribirse como:

$$C = K_e V_d$$

donde: K'_e y K_e se relacionan a través de un valor fijo de una resistencia.

Considerando todas las expresiones posibles para V_d , en función de V_g^D , vistas arriba resulta:

$$C = K_e g F_m(\omega) V_g^D = K_c K_e g F_m(\omega) \theta \quad (A3.2)$$

La energía que se entrega al péndulo mediante una cupla, en un período, es:

$$\Delta E = \int_0^P C d\theta$$

Con las ec. (A1.1) y (A1.2) resulta:

$$\Delta E = \pi K_c K_e g F_m(\omega) \theta_m^2 \quad (A3.3)$$

La energía mecánica total, por unidad de volumen y por ciclo, de acuerdo a la ec. (1.97), viene dada por:

$$E_I = \frac{1}{2} \sigma_{MAX} \epsilon_{MAX}$$

y para el caso de deformación de corte:

$$E_I = \frac{1}{2} G \epsilon_{MAX}^2$$

Usando las ec. (1.95) y (1.73) resulta:

$$E_I = K_1 f^2 \theta_m^2 \quad (A3.4)$$

donde $K_1 = 4\pi I / l R^2$ para probeta de sección circular.

La energía mecánica total almacenada en todo el espécimen cilíndrico resulta:

$$E = (4\pi^2 I) f^2 \theta_m^2 = K_1 f^2 \theta_m^2$$

Finalmente, de acuerdo a la definición de Q^{-1} dada en (1.34b) y las ec. (A3.3) y (A3.4) resulta:

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta E}{E} = \frac{K_c K_e g F_m(\omega)}{2 K_1 f^2} \quad (A3.5)$$

por lo que, en principio, la medición de Q^{-1} se limita a la medición de la ganancia g , si f no tuviera una variación importante.

Veremos a continuación cómo se modifica (A1.5) de acuerdo a la magnitud que se desee controlar (o mantener constante).

Caso (a): se controla directamente (sin desfasar previamente) la tensión entregada por el captor. Este sistema de Control es el utilizado por el péndulo automático que se empleó en el presente trabajo.

$$V_{\text{CONTROL}} = V_g = \text{constante} = K_a$$

El significado de V_g "constante", dado que V_g es una señal cosinusoidal, es el de mantener constante la amplitud de dicha onda, por lo que:

$$K_a = K_c \theta_M$$

A su vez, como el desfase no altera la amplitud, se puede decir que $V_g^D = K_a$. Como $V_d = g F_m(\omega) V_g^D$ entonces:

$$g F_m(\omega) = V_d / K_a$$

cualquiera sea la manera con que se obtenga el desfase. Así en este caso (a), la ec.(A3.5) se modifica y resulta:

$$Q^{-1} = \left[\frac{K_c K_e}{2 K_1 K_a} \right] \frac{V_d}{f^2} = \left[\frac{K_e}{2 K_1 \theta_M} \right] \frac{V_d}{f^2} = \frac{K V_d}{f^2} \quad (\text{A3.6})$$

En este caso la medición de Q^{-1} se hace mediante V_d si la variación de f es despreciable, o mediante un sistema que evalúe V_d / f^2 , como el descrito en CAP IV - 1.3.2. La ec.(A3.6) es el caso particular de $n = 2$ de la ec.(1.92). K , como se dijera en CAP I - 4.4., es una constante que depende de la geometría del péndulo (pues K_1 contiene al momento de inercia del mismo), de las dimensiones del espécimen (que alteran el momento de inercia citado), de la constante de proporcionalidad del excitador (en el caso del péndulo automático utilizado en el presente trabajo, K_e depende del momento magnético del imán permanente, del número de espiras y del área de las bobinas de Helmholtz excitadoras) y del valor máximo de amplitud de oscilación impuesto.

La ec.(A3.6) también puede expresarse como:

$$Q^{-1} = \left(\frac{K'}{\epsilon} \right) \frac{V_d}{f^2} = k(\epsilon) \frac{V_d}{f^2} \quad (\text{A3.7})$$

donde ϵ es la amplitud de deformación máxima y en el caso de espécimen cilíndrico:

$$K' = \frac{K_e R}{8 \pi I \ell}$$

La ec.(A3.7) es la ecuación que se presentó en CAP I - 4.4. como ec. (1.93).

A continuación se detallan las otras posibles relaciones entre Q^{-1} , V_d y f :

Caso (b): se controla el producto de la tensión captada y desfasada por la función particular de la frecuencia que corresponda.

$$V_{\text{CONTROL}} = F_m(\omega) V_g^D = \text{constante} = K_{bm}$$

Como $V_d = g F_m(\omega) V_g^D$, la ec.(A1.5) se modifica:

$$Q^{-1} = \left[\frac{K_c K_e}{2 K_1 K_{bm}} \right] \cdot \frac{F_m(\omega) V_d}{f^2} \quad (\text{A3.8})$$

Debido a los tres posibles valores de $F_m(\omega)$, se presentan dentro de este mismo caso (b), tres posibilidades:

- 1) $F_1(\omega) = \omega$ (desfasador derivador)

Se controla $K_{b1} = \omega V_g$ (cantidad proporcional a la velocidad $\dot{\theta}_M$)

$$Q^{-1} = \left[\frac{\pi K_c K_e}{K_1 K_{b1}} \right] \frac{V_d}{f} = \left[\frac{\pi K_e}{K_1 \omega \theta_M} \right] \frac{V_d}{f}$$

- 2) $F_2(\omega) = 1/\omega$ (desfasador integrador)

Se controla $K_{b2} = V_g/\omega$ (cantidad proporcional a $\theta_M^2/\dot{\theta}_M$)

$$Q^{-1} = \left[\frac{K_c K_e}{4 \pi K_1 K_{b2}} \right] \frac{V_d}{f^3} = \left[\frac{K_e \omega}{4 \pi K_1 \theta_M} \right] \frac{V_d}{f^3}$$

- 3) $F_3(\omega) = 1$ (desfasador a módulo constante)

Se controla $K_{b3} = V_g$ (cantidad proporcional a la posición θ_M)

$$Q^{-1} = \left[\frac{K_c K_e}{2 K_1 K_{b3}} \right] \frac{V_d}{f^2} = \left[\frac{K_e}{2 K_1 \theta_M} \right] \frac{V_d}{f^2}$$

Una cuarta posibilidad surge de combinar distintos desfasadores en serie, en número impar para mantener un desfasaje final de 90° . Por ejemplo: dos derivadores y uno de módulo constante.

- 4) $F_4(\omega) = \omega^2$

Se controla $K_{b4} = \omega^2 V_g$ (cantidad proporcional a la aceleración $\ddot{\theta}_M$)

$$Q^{-1} = \left[\frac{2 \pi^2 K_c K_e}{K_1 K_{b4}} \right] V_d = \left[\frac{2 \pi^2 K_e}{K_1 \omega^2 \theta_M} \right] V_d$$

En la TABLA A3.1 (que es una modificación de una Tabla presentada en Ref./1/), se resumen los dos casos posibles de automatización, a partir de un captor de posición, discriminando en cada caso los distintos desfasadores.

TABLA A3.1

CASO	TENSION A CONTROLAR	DESFAZADOR	TIPO DE CONTROL	V_d (tensión medida cuando no existe Corrector)	K
(a)	V_g	D_1, D_2, D_3 o D_4	de posición (θ_M)	$\frac{Q^{-1} f^2}{K}$	$\frac{K e}{2 K_1 \theta_M}$
(b)	V_g^D	D_2 (integrador)	integral de la posición ($\theta_M^2 / \dot{\theta}_M$)	$\frac{Q^{-1} f^3}{K}$	$\frac{K e \omega}{4 \pi K_1 \theta_M}$
	V_g^D	D_3 (a módulo constante)	de posición (θ_M)	$\frac{Q^{-1} f^2}{K}$	$\frac{K e}{2 K_1 \theta_M}$
	V_g^D	D_1 (derivador)	de velocidad ($\dot{\theta}_M$)	$\frac{Q^{-1} f}{K}$	$\frac{\pi K e}{K_1 \omega \theta_M}$
	V_g^D	D_4 (dos derivadores + módulo constante)	de aceleración ($\ddot{\theta}_M$)	$\frac{Q^{-1}}{K}$	$\frac{2 \pi^2 K e}{K_1 \omega^2 \theta_M}$

Casos posibles de automatización de un péndulo de torsión para medición de F.I. (de Ref./1/, modificada).

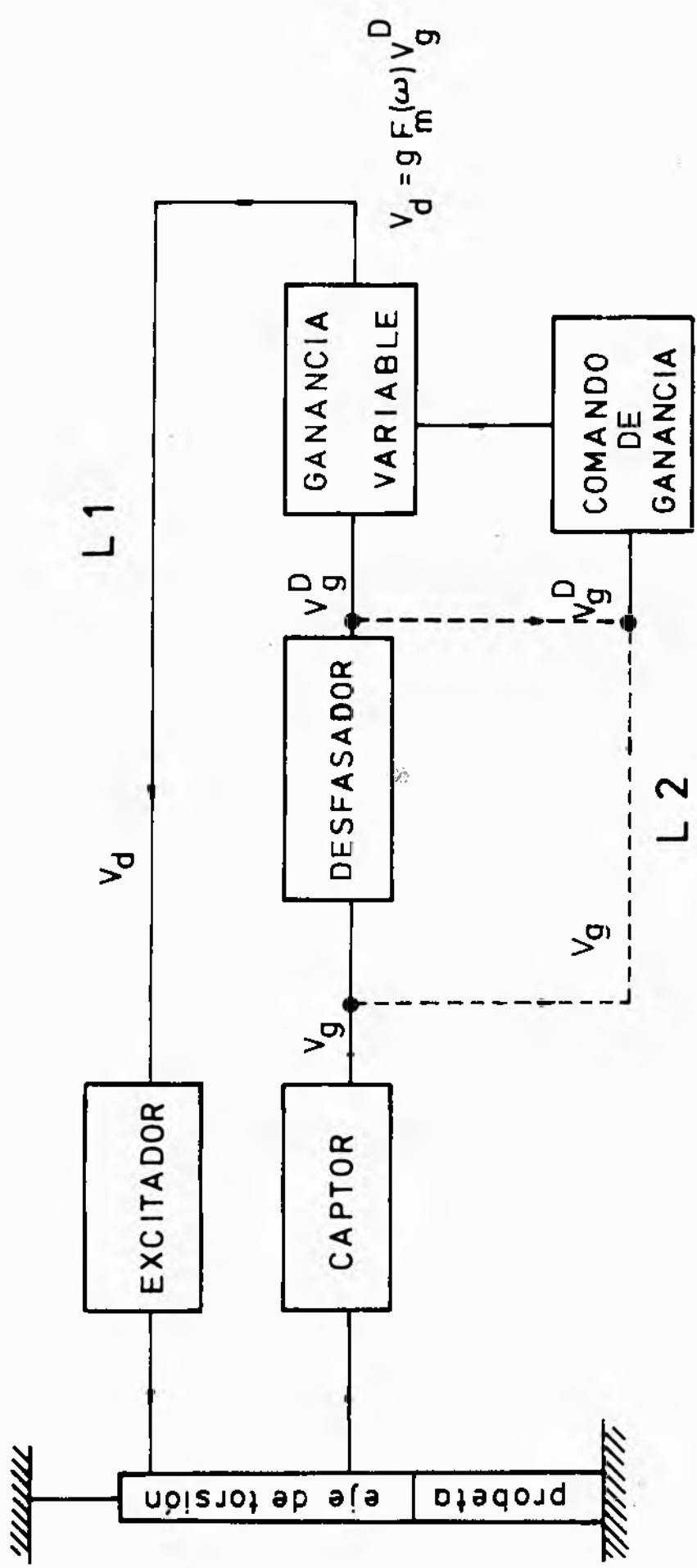


Fig. A3.1 (de Ref.1/1, modificada)

Referencias - APENDICE 3

/1/ D. LEMERCIER, Tesis doctoral, Universidad de Grenoble, Francia (1969).

APENDICE 4 : METODO NUMERICO PARA CALCULAR F.I. INTRINSECA O DEFECTO EN MODULO A PARTIR DE MEDICIONES OBTENIDAS EN OSCILACIONES LONGITUDINALES.

La expresión explícita de $A_I(\xi)$ (F.I. intrínseca o Defecto en Módulo intrínseco), para el caso de oscilaciones longitudinales ha sido obtenida por Povoloy y Gibala /1/ y Asano /2/. La misma permite corregir los valores medidos, $A(\xi)$, en especímenes sujetos a tensiones inhomogéneas en el rango donde existe dependencia con la amplitud:

$$A_I(\xi) = \frac{1}{2\xi^2} \frac{d}{d\xi} \int_0^\xi \frac{A(\alpha) \alpha^3}{(\xi^2 - \alpha^2)^{1/2}} d\alpha \quad (A4.1)$$

donde α es la amplitud máxima.

Resulta conveniente integrar por partes la ec.(A4.1) para eliminar la discontinuidad en el integrando /3/:

$$A_I(\xi) = A(0) + \frac{1}{6\xi^2} \frac{dF}{d\xi} \quad (A4.2a)$$

$$F = \int_0^\xi \dot{A}(\alpha) (\xi^2 - \alpha^2)^{1/2} (2\xi^2 + \alpha^2) d\alpha \quad (A4.2b)$$

$$\dot{A}(\alpha) = \frac{dA(\alpha)}{d\alpha} \quad (A4.2c)$$

Se ha implementado el programa de computación BEMOL (que figura al final de este APENDICE), en base a métodos numéricos standard, para resolver las ec. (A4.2a - A4.2c). Primero, mediante el método de derivación de Stirling (que ofrece una mejor aproximación que el método usual de diferencias finitas /4/) se calcula $\dot{A}(\alpha)$. Esta se denomina AMPTO(I) en el programa. Luego se evalúa la integral por el método de trapecios, dado que los puntos experimentales generalmente no están equiespaciados. En el programa se denomina ANDO(I,K) y FAREA(I) al integrando y a la integral, respectivamente. Finalmente se vuelve a derivar por el método de Stirling en la ec (A4.2a) y se opera para hallar el valor intrínseco $A_I(\xi)$. Este se denomina AMOL(I) en el programa. Las entradas son los valores medidos de $A(\xi)$, $A(0)$ y los ξ correspondientes (AM(J), AMO y EP(J)). Las salidas son los valores intrínsecos y los ξ correspondientes (AMOL(J) y EP(J)).

El método y el programa fueron cotejados de la siguiente manera: Se trata de corregir valores de $A(\xi)$ que corresponden a dos funciones tales que es posible una solución analítica de la ec.(A4.1). Las funciones utilizadas fueron:

$$A(\alpha) = A(0) + b\alpha^2 \quad (A4.3)$$

$$y \quad A(\alpha) = A(0) + a\alpha + c\alpha^2 \quad (A4.4)$$

La ec (A4.3) simula el típico crecimiento de la F.I. con ξ . La ec. (A4.4) simula un pico cuya aparición es menos frecuente pero donde cualquier método de corrección presenta errores mayores.

Las soluciones analíticas correspondientes:

$$A_1(\xi) = A(0) + \frac{4}{3} b \xi^2$$

$$y \quad A_1(\xi) = A(0) + \left(\frac{3}{8} \pi a\right) \xi + \left(\frac{4}{3} c\right) \xi^2$$

se cotejaron con los valores de AMOL(J) obtenidos con el programa, simulando contar en un caso con 24 puntos (situación típica) y en otro con 80 puntos. Las discrepancias resultaron inferiores al 0,5% en todos los casos, incluido el pico, por lo que se considera que tanto el método como el programa desarrollados son satisfactorios.

Referencias - APENDICE 4

- /1/ F. POVOLO y R. GIBALA, Phil. Mag., 27 (1973) 1281.
- /2/ S. ASANO, Scripta Met., 8 (1974) 947.
- /3/ H. SCHAFER y F. POVOLO, Scripta Met. 7 (1973) 445.
- /4/ F. SCHEID, "Numerical Analysis", Mc Graw Hill, New York, 1968.

FORTRAN IV

V02.1-1

PAGE 001

```

0001      PROGRAM BEMBL
0002      BYTE ENTRA(20)
0003      BYTE SALIDA(20)
0004      DIMENSION ATH(80),ANDG(50,80),ANDOC(80),AMPTD(80),FAREA(80)
0005      DIMENSION AMO(80),AM(80),EP(80)
0006      C
0007      TYPE 10
0008      10 FORMAT(1X,'ENTRA AMO =E15.5- NTOPE =15-')
0009      ACCEPT 15,AMO
0010      15 FORMAT(E15.5)
0011      ACCEPT 20,NTOPE
0012      20 FORMAT(15)
0013      C
0014      TYPE 25,AMO,NTOPE
0015      25 FORMAT(/2X,'AMO = ',E15.5,5X,'NTOPE = ',15)
0016      PRINT 25,AMO,NTOPE
0017      C
0018      TYPE 50
0019      50 FORMAT(1X,'ENTRA AM(J) Y EPSILONJ DE ARCHIVO')
0020      C
0021      TYPE 223
0022      223 FORMAT(1X,'TIPOE DE NOMBRE DEL ARCHIVO DE ENTRADA')
0023      ACCEPT 225,ENTRA
0024      225 FORMAT(20A1)
0025      CALL ASSIGN(2,ENTRA)
0026      TYPE 204,ENTRA
0027      204 FORMAT(1X,20A1)
0028      C
0029      TYPE 226
0030      226 FORMAT(1X,'TIPOE EL NOMBRE DEL ARCHIVO DE SALIDA')
0031      ACCEPT 225,SALIDA
0032      CALL ASSIGN(1,SALIDA)
0033      TYPE 335,SALIDA
0034      335 FORMAT(1X,20A1)
0035      C
0036      DO 330 J=1,NTOPE
0037      READ(2,222) AM(J),EP(J),ATH(J)
0038      222 FORMAT(3(E15.5,1X))
0039      330 CONTINUE
0040      C
0041      TYPE 71
0042      71 FORMAT(/1X,'VALORES CALCULADOS',//,4X,'J',6X,'EPSILON J',7X,
0043      *'A(EPSILON J)',5X,'F(EPSILON J)',5X,'AM(EPSILONJ)',4X,'ATH(
0044      *EPSILON J)'/)
0045      PRINT 71
0046      C
0047      C DERIVARA AM POR STIRLING
0048      C EXCEPTO EN NTOPE POR NEWTON
0049      C
0050      M=NTOPE-1
0051      C
0052      DO 3 I=2,M
0053      AMPTD(I)=(AM(I+1)-AM(I-1))/(EP(I+1)-EP(I-1))
0054      3 CONTINUE
0055      AMPTD(1)=(AM(2)-AM(0))/EP(2)
0056      AMPTD(NTOPE)=(AM(NTOPE)-AM(M))/(EP(NTOPE)-EP(M))
0057      C
0058      C ARMARA LA FUNCION INTEGRANDO

```

FORTRAN IV

V02.1-1

PAGE 002

```

      C
0043      AMPT00=(AM(1)-AMD)/EP(1)
0044      DO 80 I=1,NTOPE
0045      IF(I.EQ.1) GO TO 70
0047      DO 70 K=1,I
0048      ANDO(I,K)=((EP(K)**2)+2.*(EP(I)**2))*AMPTO(K)*SQRT((EP(I)**2)-
      1(EP(K)**2))
0049      70 CONTINUE

      C
0050      ANDOO(I)=2.*(EP(I)**3)*AMPT00
0051      80 CONTINUE

      C
      C CALCULARA LA INTEGRAL DE CERO A EPSIL UNO CON LOS INTEGRANDOS
      C DE CADA EPSIL UNO POR TRAPECIOS.
      C
0052      FAREA(1)=ANDOO(1)*EP(1)/2.
0053      DO 200 I=2,NTOPE
0054      FAREA(I)=0.
0055      L=I-1
0056      DO 100 K=1,L
0057      100 FAREA(I)=FAREA(I)+(ANDOO(I,K)+ANDOO(I,K+1))*(EP(K+1)-EP(K))/2.
0058      FAREA(I)=FAREA(I)+(ANDOO(I)+ANDOO(I,1))*EP(1)/2.
0059      200 CONTINUE

      C
      C DERIVARA FAREA POR STIRLING Y DIVIDIRA POR SEIS EPSIL CUADRADO Y
      C SUMARA AMD. CASO LONGITUDINAL.
      C
0060      DO 9 I=2,M
0061      AMOL(I)=AMD+((FAREA(I+1)-FAREA(I-1))/(EP(I+1)-EP(I-1)))/(6.*EP(I)*
      1EP(1))
0062      9 CONTINUE
0063      AMOL(1)=AMD+((FAREA(2)-FAREA(1))/(EP(2)-EP(1)))/(6.*EP(1)*EP(1))
0064      AMOL(NTOPE)=AMD+((FAREA(NTOPE)-FAREA(M))/(EP(NTOPE)-EP(M)))/(6.*
      1EP(NTOPE)*EP(NTOPE))

      C
      C ITERACION PARA LA IMPRESION DE RESULTADOS
      C
0065      J=0
0066      230 J=J+1
0067      IF(J.GT.NTOPE) GO TO 900
0069      TYPE 250,J,EP(J),AMOL(J),FAREA(J),AM(J),ATH(J)
0070      250 FORMAT(1X,I5,3X,5(E15.5,2X))
0071      WRITE(1,250) J,EP(J),AMOL(J),FAREA(J),AM(J),ATH(J)
0072      PRINT 250,J,EP(J),AMOL(J),FAREA(J),AM(J),ATH(J)
0073      GO TO 230

      C
0074      900 N=J-1
0075      TYPE 909,N,NTOPE
0076      909 FORMAT(2X,'FIN DEL PROCESO',/2X,'CANTIDAD DE VALORES CALCULADOS
      1 = ',I5,3X,'TOPE DE CALCULO = ',I5,/2X,'SI NO COINCIDEN HAY
      ZERROR')

      C
0077      PRINT 889,ENTRA,SALIDA
0078      889 FORMAT(/1X,'NOMBRE DEL ARCHIVO DE ENTRADA:',/2X,20A1,/,1X,
      1'NOMBRE DEL ARCHIVO DE SALIDA:',/2X,20A1)
0079      STOP
0080      END

```


LISTA DE ABREVIATURAS MAS UTILIZADAS EN EL TEXTO:

A.T.	alta temperatura
B.deG.	borde de grano
ξ_r	error relativo porcentual
f	frecuencia de la oscilación
F.I.	fricción interna
T	temperatura absoluta
T.deG.	tamaño de grano
S.A.E.	Sólido Anelástico Estandar

CONCLUSIONES

En esta sección volcaremos las conclusiones referidas sólo a los aspectos de la Metalurgia Física estudiados. Otros avances logrados en el terreno de la técnica de F.I. en sí misma, y las revisiones críticas realizadas sobre trabajos previos, ya se han citado en el RESUMEN.

El presente trabajo se centró en el estudio del espectro de F.I. de A.T. en metales y aleaciones de interés nuclear, con especial atención al Zr y al Zry-4 por ser de estructura hexagonal compacta. Los resultados y la discusión abarcaron dos temas: el de los máximos de F.I. y el del fondo de F.I. Parte de la información experimental en Zr y en Zry-4 fue obtenida utilizando el método de los escalones de amplitud de deformación (método desarrollado durante este trabajo), por lo que las curvas halladas de F.I. intrínseca versus temperatura, son susceptibles de ser comparadas directamente con los distintos modelos teóricos, los que siempre suponen tensiones homogéneas.

Se han detectado y caracterizado completamente dos picos de F.I. en Zry-4, P'_1 y P'_2 , no mencionados en la literatura hasta el presente. Se ha medido y caracterizado el pico P_1 en Zr, mencionado ya por otros autores. Se han medido dos picos, P_1^C y P_2^C , y un fuerte fenómeno de histéresis de F.I. versus temperatura, presentes en Zr.

El empleo de dos péndulos de torsión, operando a diferentes frecuencias situadas en un rango de más de dos órdenes de magnitud, ha permitido medir con muy bajo error la entalpía de activación aparente de los picos P_1 y P'_1 . P_1 había sido medido, en el mejor de los casos, con una variación de frecuencia en un factor cinco, lo que conduce como lo indica la propagación de errores a un considerable error en la entalpía.

Cuando se estudia el espectro de F.I. en Zr con tamaño de grano no demasiado fino, se observan dos picos en el calentamiento, P_1^C y P_2^C . Si se alcanzan temperaturas suficientemente elevadas el pico que se manifiesta a más alta temperatura, P_2^C , desaparece, y P_1^C aumenta notablemente su intensidad transformándose en P_1 . El típico pico (atribuido en general a relajación en el B.deG.), medido en trabajos previos, es en algunos casos P_1 y en otros P_1^C . No obstante en ninguno de los trabajos se habían observado en el mismo experimento como para poder diferenciarlos. Si en el enfriamiento la temperatura no desciende debajo de un cierto valor, que denominamos como "temperatura de transición", T_C , sólo se observa P_1 en el siguiente calentamiento. Si en cambio se desciende por debajo de T_C , se reconstituye el espectro de baja F.I. que contiene a P_1^C y a P_2^C . Se ha probado en este trabajo que T_C depende fuertemente del tamaño de grano, de manera que aumenta si el grano es de mayores dimensiones. Hemos ex-

plicado esta dependencia en base a la relación inversamente proporcional existente entre el tamaño de grano y la concentración de impurezas necesarias para saturar totalmente el área de borde de grano.

Nuestros resultados experimentales se han contrastado con diferentes modelos teóricos, incluyendo tanto a los modelos que describen la F.I. debida a relajación en los bordes de grano, como a aquellos que explican la F.I. de A.T. dentro de los cristales. De tal manera, los efectos de histéresis, así como los cinco picos citados, han sido interpretados mediante mecanismos de relajación asociados al deslizamiento de borde de grano libre de impurezas (tal es el caso de P_1 , P_1^C y P_1'), y al deslizamiento de borde de grano bloqueado por soluto en forma de precipitados finos o configuraciones de defectos (tal es el caso de P_2^C y P_2').

Se ha estudiado el fondo de F.I. de A.T. en monocristales de Niobio, en Zr y en Zry-4, y se ha puesto en evidencia que para todos los casos analizados, los modelos teóricos existentes no describen a los fondos de F.I. experimentales. En particular, se ha encontrado en un experimento con Zr, una prueba clara de que el fondo no es lineal en los gráficos semilogarítmicos que requieren dichos modelos. Para el caso del Zry-4, se ha detectado una relación entre la entalpía de activación aparente del fondo de F.I. y el tamaño de grano, que indicaría una participación del borde de grano, en el caso de policristales, en la constitución del fondo.

AGRADECIMIENTOS

- Al Dr. Francisco Povoio (CNEA - Centro Atómico Constituyentes) por su dirección y por haber sugerido varios temas de esta tesis. Asimismo por su permanente apoyo al Grupo de Metalurgia Física (IFIR - CONICET - UNR) y por sus numerosas gestiones para impulsar la concreción de un Doctorado en Física en la ciudad de Rosario.
 - A mis colegas del Grupo de Metalurgia Física (IFIR - CONICET - UNR) y del Reactor RA-4 (FCEI - UNR), en particular al Lic. Gerardo Rubiolo.
 - Al personal científico y técnico del Departamento de Materiales de la CNEA - Centro Atómico Constituyentes.
 - A los físicos de la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP) por su apoyo desinteresado.
 - Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, institución de la que fui becario durante el desarrollo de la tesis.
 - A los electrónicos del Grupo, Ing. A. Olivero e Ing. A. De la Torre.
- Al CIUNR (Consejo de Investigaciones de la Universidad Nacional de Rosario), al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), al Convenio de Cooperación Intergubernamental entre la República Argentina y la República Federal de Alemania y al "Proyecto Multinacional de Tecnología de Materiales" (Organización de Estados Americanos - Comisión Nacional de Energía Atómica), entidades que financiaron parcialmente la construcción de los equipos y el instrumental utilizados.