

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1971

01.71.21

01.71.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO
Instituto de Física "Dr. José A. Balseiro"

T E S I S

Fricción interna debida a: (a) la interacción de dislocaciones con átomos de soluto en metales cúbicos de cuerpo centrado (sistema Ta-O); (b) precipitación (aleaciones Cu 3% Co y Al - 30% Zn).



Dr. Gunther Schoeck
Asesor Científico



Lic. Manuel A. Mondino

Bariloche, Mayo 1971.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Gunther Schoeck por sus valiosas sugerencias y su preocupación durante el desarrollo del trabajo.

A los Dres. M. Ahlers y J. Merlin por la colaboración brindada a través de muchas útiles discusiones.

Al Ing. D. Vasallo que cooperó generosamente con su experiencia en metalografía.

A R. Runge , A. Aguilar y N. Delgado que sin retaceos prestaron su apoyo técnico.

A la División Electrónica por la asistencia brindada en el sistema de detección.

A todo el personal del CAB que con su esfuerzo de todos los días permiten que se justifique seguir haciendo física en la Patagonia.

Mi agradecimiento muy especial a Ursula por su apoyo constante.

Modelo de Schoeck para fricción interna debida a la interacción de dislocaciones con atomos de impureza	44
Referencias	48
Referencias para las figuras	49
CAPITULO III	
Sistema Cu - Co	50
Resultados experimentales	
Preparación de las muestras	50
Resultados	51
Trabajos anteriores	52
Fricción interna debida a precipitados	54
Discusión	55
Conclusiones	60
Referencias	62
Referencias para las figuras	63
CAPITULO IV	
Introducción	64
Experimental	
Preparación de las muestras	65
Secuencia de los tratamientos	66
Resultados en Q^{-1} y M	68
Descripción de una medición típica	68
Influencia del tiempo de envejecimiento a 200°. Observaciones durante el primer enfriamiento	70
Observaciones durante el segundo enfria- miento	72
Estudio de la evolución de los efectos III y IV con las variables s y γ . Influencia de la temperatura	76

	Página
Estudio de la transformación que origi- na los fenómenos III y IV	77
Síntesis de los resultados	80
Observaciones complementarias	
Metalografía	81
Rayos X y microscopía electrónica	82
Secuencia de la transformación después del envejecimiento a 200°C	83
Sobre el origen de los fenómenos anelás- ticos observados	85
Conclusiones	88
Referencias	91
Referencias para las figuras	92

RESUMEN

Se han estudiado los efectos anelásticos en los sistemas:

- i) Ta - O
- ii) Cu - 3% Co
- iii) Al - 30% Zn

i) En alambres deformados de Ta conteniendo oxígeno se ha observado un máximo de fricción interna cuya altura aumenta con el grado de deformación hasta un 12% y luego parece saturarse. Asimismo la altura del pico crece con el contenido de oxígeno. La energía de activación determinada es de $36 \pm 3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Se estudió también el envejecimiento de este máximo en el rango de 325 a 354°C. Para tiempos de hasta 30 minutos el pico desaparece siguiendo una ley $t^{2/3}$ característica de la segregación de solutos a dislocaciones. Para la energía de activación de este proceso se obtuvo un valor de $26,5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, similar al de difusión de oxígeno en tantalio.

Se comparan estos resultados con los de experimentos similares en Fe-C y Fe-N. Las diferencias más marcadas ocurren en el valor de la energía de activación para el envejecimiento que en Fe es similar a la energía de autodifusión.

El modelo de Schoeck (1) parece ser el más apropiado para explicar este máximo por cuanto da cuenta en forma correcta de la dependencia con el contenido de impurezas, grado de deformación y del valor de la energía de activación.

(1) G. Schoeck, Acta Met. 11, 617 (1963)

ii) Los resultados de fricción interna en probetas de Cu-3% Co envejecidas a 600 y 650°C son analizados y comparados con observaciones de microscopía electrónica.

El máximo desarrollado en probetas envejecidas 48 hs a 650°C está directamente vinculado con la pérdida de coherencia de los precipitados. Esto es confirmado por los resultados en probetas envejecidas y luego deformadas y está de acuerdo con predicciones de Schoeck (2) de que precipitados coherentes dan sólo una contribución al fondo continuo y los semi o incoherentes pueden dar lugar a un máximo de fricción interna.

El valor observado para la energía de activación $26 \pm 3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ está en discrepancia con otros valores citados en la literatura.

Se presenta un modelo sencillo para explicar el orden de magnitud de los efectos observados, basado en la estructura de dislocaciones en la interfase matriz-precipitado.

iii) Se han estudiado los fenómenos anelásticos que ocurren durante la precipitación en Al - 30% Zn a 200°C.

Para la interpretación de estos resultados se considera que la secuencia de evolución de la precipitación (solución sólida sobresaturada) (romboédrica) (cúbica de cara centrada)

(hexagonal de apilamiento compacto) ocurre después de tiempos cortos a temperaturas del orden de 100°C, posteriormente a un envejecimiento a 200°C. Efectivamente se ha constatado la existencia de un rango de temperatura óptimamente 70 y 100°C

(2) G. Schoeck, Phys. Stat. Sol. 32, 651 (1969)

para la ocurrencia de la fase de equilibrio.

La complejidad de los resultados muestra la necesidad de obtener curvas tipo TTT reales para preveer el comportamiento de esta aleación despues de cualquier tratamiento térmico y en particular despues de envejecimientos en dos etapas.

Una interpretación cruda de los efectos anelásticos los relaciona con la interacción entre dislocaciones, preexistentes y creadas, con los diferentes tipos de precipitados. Aparentemente los precipitados de la fase β cuando aún son suficientemente pequeños para mantener coherencia con la matriz son los que dan mayor contribución a los efectos anelásticos observados por debajo de 200°C. En particular son capaces de aumentar el módulo elástico por lo menos en un 7% que puede ser aún mayor con un tratamiento apropiado por debajo de 100°C.

La falta de modelos para explicar los fenómenos debidos a precipitación impide una discusión más cuantitativa de los resultados.

Las observaciones hechas y las conclusiones alcanzadas son extensibles a otras composiciones, en 20 y 25% de Zn, ya lo he comprobado, y eventualmente a otros sistemas que presentan el fenómeno de endurecimiento por envejecimiento.

Como trabajo futuro se estudiará con microscopía electrónica la cinética de la precipitación a 200°C y durante el enfriamiento y posterior ciclado a fin de relacionar estas observaciones en forma directa con los fenómenos anelásticos.

CAPITULO I

INTRODUCCION

Generalidades
Sólido lineal standard
Histéresis mecánica
Resonancia

METODOS DE MEDICION

METODO USADO EN EL PRESENTE

TRABAJO .

Calentamiento

OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO

APENDICE I

Ordenamiento inducido por
tensiones en Fe

APENDICE II

Sistemas de detección

REFERENCIAS

FIGURAS

REFERENCIAS PARA LAS FIGURAS

I.- INTRODUCCION

GENERALIDADES

La capacidad de un sólido vibrando de convertir su energía mecánica en calor aún cuando esté perfectamente aislado de manera que las pérdidas de energía al exterior sean despreciables se conoce como fricción interna.

La manifestación más común es el amortiguamiento o pérdida de amplitud de oscilación de un cuerpo vibrando libremente.

Un material perfectamente elástico no presentará amortiguamiento ya que en condiciones oscilatorias, tensiones y deformaciones estarán siempre en fase. El amortiguamiento es entonces, consecuencia de un comportamiento no elástico. En general para que haya disipación la deformación estará desfasada respecto de la tensión aplicada.

Existen en la literatura varios trabajos (1)(2)(3)(4)(5)(6) sobre las fuentes de fricción interna y sus características principales. En este trabajo describimos los aspectos más importantes de los procesos anelásticos o de relajación. Los casos de histéresis mecánica y resonancia son simplemente presentados.

Si aplicamos una tensión

$$\sigma = \sigma_1 e^{i\omega t} \quad (1)$$

ω es la frecuencia angular de vibración tendremos para la deformación

$$\epsilon = (\epsilon_1 - i \epsilon_2) e^{i\omega t} \quad (2)$$

donde ϵ_1 y ϵ_2 son las amplitudes de las componentes de la deformación en fase y desfasadas 90° respecto de la tensión. Tendremos entonces que si φ es el ángulo de desfase $\tan \varphi$ es una medida de la fricción interna

$$\tan \varphi = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (3)$$

Se acostumbra a definir la fricción interna como la energía disipada en un ciclo ΔE dividido la energía almacenada E

$$\tan \varphi \approx \varphi = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta E}{E} \quad (3')$$

Por analogía con el factor de mérito de un circuito resonante Q usado en electrónica se usa $\tan \varphi = Q^{-1}$.

Siguiendo a Maxwell (7) separamos la deformación en dos partes

$$\epsilon = \epsilon' + \epsilon'' \quad (4)$$

$$\text{donde } \epsilon' = \epsilon'_1 e^{i\omega t} \quad (4')$$

es la deformación elástica y ϵ'' es la deformación no elástica que se puede resolver en una componente en fase con la tensión y una componente desfasada 90°

$$\epsilon'' = (\epsilon''_1 - i \epsilon''_2) e^{i\omega t} \quad (5)$$

$$\text{Suponiendo } |\epsilon''| \ll |\epsilon'| \quad \epsilon_1 \approx \epsilon'_1$$

y tenemos para la fricción interna

$$\tan \varphi \approx \varphi = \frac{\epsilon''_2}{\epsilon'_1} \quad (6)$$

Definiendo el módulo dinámico de las ecuaciones (1) y (2)

$$M' = \frac{\sigma_1}{\epsilon_1'} \quad (7)$$

Al introducir la parte de la deformación no elástica en fase con σ tenemos un módulo dinámico

$$M = \frac{\sigma_1}{\epsilon_1' + \epsilon_1''} \simeq M' (1 - \epsilon_1''/\epsilon_1') \quad (8)$$

Es decir se produce una disminución del módulo $\Delta M = M' - M$ y tenemos

$$\frac{\Delta M}{M'} = \frac{\epsilon_1''}{\epsilon_1'} \quad (9)$$

Esto muestra que la fricción interna y el cambio de módulo estan estrechamente relacionados. La fricción interna es proporcional a la componente de la deformación no elástica desfasada y el ΔM proporcional a la componente no elástica en fase con la tensión.

Sólido lineal standard

Zener (1) ha presentado un modelo conocido como el del Sólido lineal standard para describir este comportamiento anelástico de los sólidos.

Supone la existencia de un parámetro interno P que toma distintos valores de equilibrio para distintos valores de la tensión y cuya variación va acompañada de una deformación no elástica ϵ'' . Además supone que se cumplen las siguientes condiciones:

$$i) \quad \epsilon'' = \lambda P \quad (10)$$

ii) El valor de equilibrio $\bar{P}$ es proporcional a la tensión

$$\bar{P} = K \sigma \quad (11)$$

iii) El parámetro p evoluciona hacia el valor de equilibrio $\bar{p}$ siguiendo una ley

$$\dot{p} = -(p - \bar{p})/\tau \quad (12)$$

es decir $p - \bar{p}$ tiende a cero exponencialmente con un tiempo de relajación τ .

De las dos primeras condiciones, $\bar{\epsilon}''$ (valor de equilibrio de la componente no elástica), es proporcional a la tensión y por lo tanto a ϵ' . Podemos poner

$$\bar{\epsilon}'' = \Delta_m \epsilon' = \Delta_m \frac{\sigma}{\eta'} \quad (13)$$

donde la constante Δ_m es la fuerza de relajación que debe ser menor que la unidad si vale la suposición de fricción interna pequeña.

Derivando (10) respecto al tiempo y usando las ecuaciones (11)(12) y (13) obtenemos para ϵ''

$$\dot{\epsilon}'' = -\frac{1}{\tau} (\epsilon'' - \Delta_m \epsilon') \quad (14)$$

con una solución del tipo $\epsilon'' = \epsilon e^{i\omega t}$ obtenemos

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \Delta_m / (1 + i\omega\tau) \quad (15)$$

Reemplazando ahora ϵ' y ϵ'' por las expresiones dadas en (4') y (5) resulta, después de separar e igualar las partes real e imaginaria en la (15)

$$\psi = \frac{\epsilon''}{\epsilon'_1} = \Delta_m \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (16)$$

$$\Delta^m / M' = \frac{\epsilon''_1}{\epsilon'_1} = \frac{\Delta_m}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (17)$$

Con las suposiciones de linealidad introducidas en (10) y (13) obtenemos que tanto la fricción interna como ΔM resultan independientes de la amplitud de oscilación.

Si representamos (16) y (17) (Fig. 2) en función de $\omega \tau$ la fricción interna tiene una máxima igual a $\Delta_m/2$ en $\omega \tau = 1$. La interpretación física de la aparición del pico es la siguiente:

el parámetro P trata en cada instante de evolucionar al valor de equilibrio $\bar{p}$ para todos los valores de σ .

Cuando el periodo de la vibración es muy pequeño comparado con τ , es decir $\omega \tau \gg 1$ no se produce relajación alguna durante un ciclo por cuanto la tensión cambia muy rápidamente comparada con el tiempo para llegar al equilibrio. En estas condiciones ϵ'' es prácticamente cero y el material se comporta como perfectamente elástico o sea $\Delta M = 0$. El módulo M' medido en estas condiciones se conoce como módulo no relajado.

La Fig. 3, curva a presenta la relación tensión deformación en este caso.

El caso $\omega \tau \ll 1$ corresponde a un periodo de vibración mucho más grande que τ de manera que el parámetro p puede prácticamente llegar al valor de equilibrio $\bar{p}$ para cada valor de la tensión. En

estas condiciones la deformación es $\xi = \xi' + \bar{\xi}$. En la Fig. 3 curva b se muestra la relación $\sigma - \xi$; para este caso, es también una recta y por lo tanto $\psi = 0$. El módulo M determinado en estas condiciones es menor que M' y se conoce como módulo relajado por cuanto se mide cuando la relajación es prácticamente completa. Entre estos casos extremos considerados la tensión y la deformación no estarán siempre unívocamente relacionadas y entonces tendremos no una recta sino una elipse cuya área será máxima cuando $\omega\tau = 1$.

En la Fig. 2 se presenta también la variación de $\frac{\Delta M}{M'}$. La dependencia es más notable solo en el rango de fricción interna grande.

Por todo lo expresado vemos que un sólido lineal standard puede describirse completamente con tres constantes independientes M, ΔM , τ .

el módulo apropiado dependerá del tipo de experimento que se realice.

La fuerza de relajación ΔM nos da una medida de los efectos anelásticos, altura del pico de fricción interna y $\Delta M/M$.

La tercera constante es τ tiempo de relajación, que es el tiempo medio para que ocurra el reordenamiento por el cual p tiende a su valor de equilibrio. En el caso de mecanismos atomísticos

τ (11)(12)(13) dependerá fuertemente de la temperatura siguiendo una ley tipo Arrhenius

$$\tau = \tau_0 \exp[\Delta H/kT] \quad (18)$$

donde ΔH es la energía de activación, k la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta.

Esta relación es muy importante para los experimentos ya que mediciones de φ en función de frecuencia requieren variaciones de por lo menos tres o cuatro potencias de 10 y esto es experimentalmente complicado.

En cambio podemos mantener ω constante y variar τ , variando T . De esta manera curvas de φ vs T^{-1} tendrán un máximo en $\omega\tau=1$ y si se mide a dos frecuencias distintas el máximo estará desplazado y de este corrimiento en T^{-1} podemos obtener la energía de activación ΔH .

$$\omega_1 \exp[\Delta H/kT_1] = \omega_2 \exp[\Delta H/kT_2] \quad (19)$$

$$\ln \frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{\Delta H}{k} \Delta(1/T)$$

Esta ecuación tiene una validéz más general que proviene del hecho que φ es función de ω y τ a través del producto $\omega\tau$ y no de la forma de esa función.

El mejor ejemplo de aplicación del modelo del sólido lineal standard ha sido estudio del ordenamiento inducido por tensiones en Fe- α conteniendo Carbono como impurezas (8) (Ver apéndice I).

Histéresis mecánica:

La relación tensión-deformación no es unívoca y tiene un aspecto similar al ciclo de histeresis magnética. La energía disipada es proporcional al área encerrada y por lo tanto la fricción

interna será fuertemente dependiente de la amplitud pero independiente de la frecuencia (31).

Resonancia:

Se presenta cuando el material contiene osciladores amortiguados que pueden entrar en resonancia con la tensión externa. El ejemplo más simple es el movimiento de arcos de línea de dislocación. En este caso (31)

$$\Psi = Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta E}{E} = \frac{\omega_0 / \zeta_r}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 / \zeta_r^2}} \quad (20)$$

con $\omega_0 = \frac{m}{k}$ y $\zeta_r = \frac{m}{\beta}$ siendo k el coeficiente de restitución y β el coeficiente de viscosidad.

La frecuencia de resonancia ω_0 de arcos de dislocación de longitud $l_0 = 10^{-4}$ cm en metales es del orden de 10^3 Mc/seg o sea que aún para $\omega \approx$ Mc/seg $\omega \ll \omega_0$ y la ecuación (20) se reduce a

$$Q^{-1} \approx \omega / \omega_0^2 \zeta_r \quad (21)$$

En estas condiciones Q^{-1} es función lineal de la frecuencia de medición.

La dependencia con la frecuencia dada por la (20) es similar al caso de relajación (ecuación 16). Sin embargo en el caso de la resonancia la dependencia con la temperatura es a través de k que en general es muy débil y para la relajación está dada por (18).

En la Fig. 4 se presenta la dependencia con σ y ω de la

· fricción interna, y $\Delta M/M$ para los fenómenos de relajación histeresis mecánica y resonancia.

MÉTODOS DE MEDICION

La fricción interna puede determinarse mediante métodos estáticos y dinámicos.

En el método estático se obtienen directamente las componentes de la deformación es decir $\mathcal{E} = f(t)$ para distintas tensiones aplicadas. Este método es experimentalmente muy complejo y puede usarse en condiciones muy particulares.

Los métodos dinámicos pueden dividirse en:

- a) métodos de alta frecuencia,
- b) métodos de baja frecuencia.

Uno de los sistemas más usados entre los a) es excitar vibraciones propias del material y estudiar el sistema en resonancia. Barras, varillas o placas pueden excitarse en sus frecuencias propias y se observa el ancho de la curva de resonancia. La fricción interna viene dada entonces por (32)

$$Q^{-1} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{f_1 - f_2}{f_0} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\Delta f}{f_0}$$

donde f_0 es la frecuencia de resonancia y $f = f_1 - f_2$ son los valores de frecuencia en los cuales la amplitud se reduce a la mitad.

El método más común para mediciones a baja frecuencia, entre

0,1 y 5 c/s, es la observación del amortiguamiento de oscilaciones libres de un péndulo de torsión cuyo elemento de suspensión es la muestra en estudio.

Ya que el rango de variación de frecuencia de un péndulo es muy restringido se varía la temperatura y se obtiene la dependencia Q^{-1} vs T.

En el caso de oscilaciones libres vale la relación

$$E \propto A^2$$

E = energía

A = amplitud de la oscilación

Entonces

$$\Delta E = 2A \cdot \Delta A$$

y

$$\frac{\Delta E}{E} = 2 \frac{\Delta A}{A}$$

pero $\frac{\Delta A}{A}$ es el decremento logarítmico de las oscilaciones, es decir $Q^{-1} = \delta/\pi$. O sea la fricción interna se obtiene directamente de mediciones del decremento logarítmico.

En este caso el módulo se obtiene de la relación

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{G r^4}{2 l_0 I}}$$

donde r , l_0 y G son el radio, la longitud y el módulo de rigidez del alambre e I es el momento de inercia del sistema auxiliar.

Vale decir que midiendo la variación de la frecuencia de oscilación con la temperatura obtenemos la curva de variación del módulo.

Método usado en el presente trabajo

A continuación se presenta una descripción del sistema usado en el presente trabajo.

Se usó un péndulo de torsión de tipo invertido. Uno de los extremos , el inferior se encuentra fijo y del otro, libre cuelga una pesa que equilibra la tensión debida al elemento auxiliar de inercia. La Fig. 5a presenta un esquema del aparato y es auto-explicativa.

La Fig. 5b muestra la parte de detección (15). Un haz de luz es reflejado por el espejo M solidario al eje del péndulo e incide sobre un fotomultiplicador GE 5219 con dos ranuras de aproximadamente 0,1 mm de ancho ubicadas simetricamente de la posición de equilibrio del péndulo y distantes 1 cm una de otra. Cuando el péndulo oscila, cada vez que el haz de luz pasa por las ranuras el fotomultiplicador da dos pulsos los cuales se usan para arrancar y detener un contador Hewlett Packard tipo 5223. De esta manera se determina un tiempo t_0 que es inversamente proporcional a la velocidad máxima. Un circuito auxiliar C' permite fijar el número de ciclos n despues de los cuales el contador dará el tiempo t_n .

Puede mostrarse (15) que en estas condiciones la fricción interna viene dada por

$$Q^{-1} = \frac{1}{n\pi} \ln\left(\frac{t_n}{t_0}\right)$$

que puede aproximarse por (ver apéndice II)

$$Q^{-1} = \frac{1}{n\pi} \frac{\Delta t}{t}$$

donde

$$\Delta t = t_u - t_o$$
$$\bar{t} = \frac{1}{2}(t_u + t_o)$$

Asimismo el circuito C permite determinar el periodo de oscilación con una precisión de 1 en 10^4 haciendo posible la observación de las variaciones del módulo.

Una comparación de este método con el clásico método visual muestra que para obtener la misma precisión en los resultados, se reduce el número de oscilaciones, o sea el tiempo de medición en un 80% para niveles bajos de Q^{-1} .

Calentamiento

En la Fig. 5 el horno F consta de un bobinado en tres secciones de alambre Kanthal.

Variando la potencia entregada en cada una de las secciones es posible obtener una zona de uniformidad en temperatura dentro de $0,5^{\circ}\text{C}$ a lo largo de la probeta.

El dispositivo usado para controlar la velocidad de calentamiento o enfriamiento se presenta en la Fig. 6.

El variac A controla la potencia entregada al horno, el gradiente de un extremo a otro puede ajustarse mediante el variac B y la temperatura de la sección central se varía ajustando en forma conveniente la resistencia C.

La temperatura de la muestra se midió con una termocupla de cromel-alumel colocada en el extremo inferior de la muestra a 2 mm. Las velocidades de enfriamiento y calentamiento se lograron mediante

tres termocuplas unidas a la probeta en el medio y los extremos. Una vez ajustadas las velocidades se dejó únicamente la termocupla de medición calibrada contra la temperatura real de la muestra. En ningún caso la diferencia entre las tres termocuplas fué mayor a 1°C.

Las mediciones se efectuaron en una presión de He entre 60 y 100 μ . Primeramente se evacuaba el sistema, se cargaba con He y se bajaba la presión hasta los valores mencionados.

OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO

En esta tesis se presentan resultados de mediciones de fricción interna en:

- i) muestras deformadas de tantalio conteniendo oxígeno, (Capítulo II);
- ii) muestras de Cu-3% en peso Co (Capítulo III);
- iii) muestras de la aleación Al-30% en peso Zn (Capítulo IV).

i) En muestras deformadas de Fe conteniendo N y/o C se ha observado (16)(17)(18)(19) la existencia de un máximo de fricción interna a temperaturas del orden de 200°C para una frecuencia de 1 c/s. El mecanismo de este pico, conocido como pico de Köster no es bien entendido hasta el momento, aunque se supone que es debido a la interacción de los intersticiales con las imperfecciones producidas durante la deformación.

El objeto de esta investigación era obtener información adicional acerca del pico de deformación mediante su estudio en otros sistemas y compararlos con el modelo de Schoeck (20) que explica este máximo como debido al movimiento viscoso de arcos de dislocación rodeado por átomos de impureza. Se eligió Ta-O por cuanto existe en la literatura suficiente información acerca del pico de Snoeck y se sabe que el contenido de impurezas puede ser controlado con relativa facilidad mediante tratamientos en alto vacío.

ii) y iii) Muy poco se conoce acerca de los efectos anelásticos debidos a precipitación en aleaciones.

El sistema Al-Ag ha sido estudiado (21)(22) y Schoeck (23) ha propuesto un modelo basado en la relajación de tensiones en la interfase de precipitados coherentes o semicoherentes.

El sistema Cu-3% Co ha sido estudiado por Phillips (24). Mediante microscopía electrónica ha seguido la cinética de crecimiento de los precipitados y comprueba que al alcanzar un cierto tamaño resultan incoherentes. Esta información es sumamente valiosa para sustentar cualquier explicación de los resultados de fricción interna.

Se consideró importante a fin de comprobar las predicciones de Schoeck (23) estudiar los efectos anelásticos en esta aleación.

Los fenómenos anelásticos en la aleación Al-39% Zn ha sido estudiada por Nowick (25). De acuerdo con el diagrama de fases aceptado (26)(27) y la secuencia de precipitación conocida uno esperaría

. encontrar en este sistema efectos similares a los de Al-Ag.

Observaciones de rayos X (29) y microscopía electrónica (28) (30) indican que el precipitado intermedio α' es semicoherente y por lo tanto se presta tambien para comprobar el modelo propuesto por Schoeck (23). La aleación con 30% en peso de Zn fué elegida por estar cerca de las estudiadas con otras técnicas (28)(29)(30) y por haber comprobado que el fondo continuo es mucho menor que el de la aleación estudiada por Nowick (25).

APENDICE I

El ordenamiento inducido por una tensión se presenta en metales de estructura cúbica de cuerpo centrado conteniendo impurezas. El ejemplo típico es el reordenamiento de átomos de C en Fe. En este caso se obtiene un pico de fricción interna al variar la temperatura conocido como pico de Snoek (8).

En las redes cúbicas de cuerpo centrado existen dos tipos de sitios intersticiales (Fig. 7): tetrahédricos y octahédricos. Si bien los sitios tetrahédricos tienen mayores dimensiones que los octahédricos se sabe que en Fe α los átomos de C ocupan estos últimos.

Los posibles sitios octahédricos en la red no deformada están ubicados en los centros de las caras del cubo o en la mitad de las aristas; sin embargo ya que estos sitios son cristalográficamente equivalentes consideramos únicamente a los centros de las aristas.

Al introducir un átomo de C en uno de estos sitios producimos una deformación tetragonal de la red pues la mayor distorsión está en la dirección de los átomos de solvente más próximos que son los vértices del cubo.

Mediante un sistema de coordenadas podemos clasificar a los sitios intersticiales en tres clases, x, y ó z según la dirección de la distorsión máxima (Fig. 8).

Obviamente cuando la red no está deformada los tres tipos de sitios tienen la misma probabilidad de ocupación.

Al aplicar una tensión por ejemplo en la dirección z favoreceremos la ocupación de sitios z y los intersticiales tenderán a alinearse en esa dirección, es decir la aplicación de una tensión σ_{zz} favorecerá los saltos $x \rightarrow z$ e $y \rightarrow z$ y cada salto contribuirá con una deformación adicional en la dirección z producida por la rotación de 90° del campo de deformación del átomo que salta.

Esta deformación adicional se establecerá después de un cierto tiempo de aplicada la tensión y es proporcional al número de átomos transportados a los sitios z desde las posiciones x e y , es decir proporcional a $p = n_z - \frac{n}{3}$ donde n_z es el número de sitios z ocupados en presencia de la tensión, $\frac{n}{3}$ es el número de sitios ocupados cuando $\sigma_{zz} = 0$ y n es el número de átomos de C por unidad de volumen.

Polder (9) ha mostrado que en presencia de una tensión σ_{zz} la energía libre es mínima si

$$\bar{p} = \bar{n}_z - n/3 = \frac{2}{9} \left(\frac{n \lambda}{kT} \right) \sigma_{zz} \quad (I.1)$$

donde $\bar{n}_z$ es el valor de equilibrio de n_z a la temperatura T , k es la constante de Boltzman, y $\lambda = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_z} \right)$ es la deformación producida por la llegada de un átomo a un sitio z en la dirección z . λ puede obtenerse (3) para el caso del sistema C-Fe α a partir de la tetragonalidad de la martensita obtenida templando aleaciones

Fe-C desde la zona austenítica. En este caso se supone que la tetragonalidad de la martensita es debida a que los atomos de C ocupan solo una clase de sitios intersticiales, de allí la tetragonalidad de la fase.

Estudiando la variación de la tetragonalidad de la martensita con la concentración de C se obtiene λ .

La deformación adicional, en el equilibrio, viene dada por

$$\bar{\epsilon}'' = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n_z} \right) \bar{p} = \frac{2}{9} \frac{n \lambda^2}{kT} \sigma = K \sigma \quad (I.2)$$

Inmediatamente despues de aplicar la tensión ϵ'' será menor que $\bar{\epsilon}$ pues la redistribución controlada por la difusión estará incompleta.

El valor de equilibrio se obtiene siguiendo una velocidad de reacción de primer orden porque la probabilidad de que el sitio z hacia el cual se mueve el atomo de C este desocupado es proporcional a la diferencia entre el número de atomos en posición z en equilibrio y el mismo número en el instante considerado. Es decir

$$\frac{dn_z}{dt} = \frac{1}{\bar{\epsilon}_c} (\bar{n}_z - n_z) \quad (I.3)$$

Como $\bar{\epsilon}'' = \lambda (\bar{n}_z - n/3)$ y $\epsilon'' = \lambda (n_z - n/3)$

obtenemos

$$\dot{\epsilon}'' = \frac{1}{\bar{\epsilon}} (\bar{\epsilon}'' - \epsilon'') \quad (I.4)$$

.En resumen, tenemos

$$\epsilon = \epsilon' + \epsilon'' = \frac{\sigma}{m'} + \lambda p \quad (I.5)$$

$$\frac{dn_z}{dt} = \frac{dp}{dt} = \frac{1}{\tau} (\bar{p} - p); \quad \bar{p} = \alpha \sigma \quad (I.6)$$

donde

$$\lambda = \frac{\partial \epsilon}{\partial n_z} \quad p = n_z - \frac{n}{3} \quad \alpha = \frac{2}{9} \frac{n \lambda}{k T}.$$

Estas relaciones son equivalentes a las (10)(11)(12) que nos conducían a la ecuación diferencial para un solido anelástico.

Si σ_{zz} es periódica, la fricción interna tiene una expresión del tipo (16)

$$Q^{-1} = \Delta_E \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{con} \quad \Delta_E = \frac{2}{9} \frac{n \lambda^2}{k T} E \quad (I.7)$$

donde E es el módulo de Young en la dirección z. En otro tipo de ensayo, por ejemplo aplicando una tensión de corte deberemos reemplazar el módulo de Young por el de rigidez y cambiará el valor de λ en la expresión anterior.

Este mecanismo ha sido verificado experimentalmente en el caso de monocristales; si aplicamos una tensión en la dirección $\langle 111 \rangle$ (diagonal del cubo) por la geometría de la red todos los sitios serán equivalentes, no habrá distribución preferencial y la fricción interna observada es nula.

De las ultimas relaciones se concluye que la altura del máximo es proporcional a la concentración de C en solución sólida. La constante de proporcionalidad dependiendo del tipo de tensión aplicada y de si la muestra es mono o policristalina.

Este hecho se aplica al estudio de procesos de precipitación ya que al aparecer los precipitados de una segunda fase la altura del máximo disminuye (11). Asimismo de la variación de la altura del pico en el tiempo se puede obtener información acerca de la geometría de los precipitados (12).

· APENDICE II

Un oscilador simple con amortiguamiento se describe por una ecuación

$$\ddot{x} + 2k\dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (\text{II.1})$$

donde k representa el damping y

$$\omega_0 = 2\pi f$$

siendo f la frecuencia natural sin damping.

Con la condición $x = 0$ a $t = 0$

la solución de (II.1) es

$$x = A e^{-kt} \text{sen } \omega t \quad (\text{II.2})$$

donde $\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{k^2}{\omega_0^2}\right)^{1/2}$

La fricción interna relacionada al decaimiento logarítmico es

$Q^{-1} = \frac{1}{N\pi} \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)$ siendo N el número de oscilaciones del sistema cuando la amplitud decae de x_1 a x_2 .

Q^{-1} puede obtenerse de la medición de la velocidad cuando el desplazamiento es cero en lugar del desplazamiento a velocidad cero.

En $x = 0$ $v = \dot{x} = \omega A e^{-kt}$

Midiendo v_0 en $t = 0$ y v_n en $t = n\tau$ (τ = periodo)

$$Q^{-1} = \frac{1}{n\pi} \ln \left(\frac{v_0}{v_n} \right) \quad (\text{II.3})$$

En el caso de las dos ranuras los tiempos son t_0 y t_n y usando velocidades promedio sobre esta distancia

$$Q^{-1} = \frac{1}{n\pi} \ln \left(\frac{t_n}{t_0} \right) \quad (\text{II.4})$$

Cuando $Q^{-1} \ll 10^{-2}$ se puede aproximar

$$Q^{-1} = \frac{1}{n\pi} \frac{t_n - t_0}{\frac{1}{2}(t_n + t_0)} = \frac{1}{n\pi} \frac{\Delta t}{\bar{t}} \quad (\text{II.5})$$

La condición para que se pueda usar la velocidad promedio entre la posición de reposo y la ranura en vez de la velocidad en $x=0$ se obtiene de ecuación (2) llegando a

$$Q^{-1} = \frac{1}{n\pi} \ln \left(\frac{\text{sen } \omega t_n}{\text{sen } \omega t_0} \right) \quad (\text{II.6})$$

despues de despreciar el factor $1/(1 + \Delta t/nz)$

Desarrollando en serie y expresando en función de Δt y $\bar{t}$ queda

$$Q^{-1} = \frac{1}{n\pi} \frac{\Delta t}{\bar{t}} \left(1 - \frac{\omega^2 \bar{t}^2}{3} + \dots \right) \quad (\text{II.7})$$

Es decir al usar la velocidad promedio despreciamos el parentesis. Esto puede influir como máximo en un 3% y si se quiere puede evaluarse en cada caso pues todos los términos son conocidos.

REFERENCIAS

- 1) C. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals, (Univ. of Chicago Publ.) 1949
- 2) A.S. Nowick, Internal Friction in Metals, Progress in Metal Physics, vol. 4, Cap. 1
- 3) B.S. Berry and A.S. Nowick, Anelasticity and internal friction, Phys. Acoustics, vol. III, part A (Academic Press)
- 4) K.M. Entwistle, Metall. Reviews, vol. 7, pag. 175 (1962)
- 5) K. Lucke, Z. Metallkde. 53, 57 (1962)
- 6) P. Schiller, Z. Metallkde, 53, 9 (1962)
- 7) J.C. Maxwell, Phil. Mag. (IV), 35, 134 (1868)
- 8) J. Snoek, Physica, 8, 711 (1941)
- 9) D.D. Polder, Phillips Research Rep. 1, 5 (1945)
- 10) L.J. Dijkstra, Phillips Research Rep. 2, 357 (1947)
- 11) C. Wert, J. of Appl. Phys. 20, 943 (1949)
- 12) C. Zener, J. of Appl. Phys. 20, 950 (1949)
- 13) C. Wert, Physical Acoustics, vol. III A, 4 (1966) Acad. Press, (New York, London)
- 14) A. Granato y K. Lucke, Jour. of Appl. Physics, 27, 583 (1956)
- 15) M. De Morton, S.A. Lott y D.F. Stainsby, Jour. of Sc. Inst. 40, 441 (1963)
- 16) J. Snoek, Physica, 8, 711 (1941)
- 17) T.S. Ke, Phys. Rev. 74, 914 (1948)

- 18) W. Koster, L. Bangert y R. Hahn, Arch. Eisenhutenw. 25, 569 (1954)
- 19) K. Kambert, D. Keefer y C. Wert, Acta Met. 9, 403 (1961)
- 20) G. Schoeck, Acta Met. 11, 617 (1963)
- 21) A.C. Damask y A.S. Nowick, Jour. of Appl. Phys. 26, 1165 (1955)
- 22) G. Schoeck y E. Bisogni, Phys. Stat. Sol. 32, 31 (1969)
- 23) G. Schoeck, Phys. Stat. Sol. 32, 651 (1969)
- 24) V.A. Phillips, Trans. AIME 230, 967 (1964)
- 25) A.S. Nowick, Journ. of Appl. Physics, 22, 925 (1951)
- 26) H. Hansen y R. Anderko, Constitution of binary alloys, Mc Graw Hill, New York (1958)
- 27) T.R. Anantharaman, Scripta Met. 3, 899 (1969)
- 28) G.L. Richards y R.D. Garwood, Jour. Inst. of Met. 93, 393 (1964)
- 29) R.D. Garwood, A.L. Davies y G.L. Richards, Jour. Inst. of Met. 88, 375 (1959)
- 30) G.J.C. Carpenter y R.D. Garwood, Met. Sc. Jour. 1, 202 (1967)
- 31) H.G. Van Bueren, Imperfections in Crystals, North Holland Publ. Co. (1960)
- 32) B. Chalmers y A.G. Quarrel, The Physical examination of Metals, Edward Arnold Publ. Limited, London (1960)

REFERENCIAS PARA LAS FIGURAS

Fig. 1 - Componentes de la deformación.

Fig. 2 - Dependencia de $\frac{\Delta M}{M}$ y Q^{-1} con

Fig. 3 - Comportamiento de un material anelástico.

Fig. 4 - Dependencia con σ y ω de la variación de módulo y fricción interna para los fenómenos de relajación, histéresis y resonancia.

Fig. 5 - Esquema del péndulo de torsión.

Fig. 5a - Sistema mecánico: A: entrada de agua; B: bobinas de excitación; D: contrapeso; C: campana de vidrio; F: horno; I: elementos de inercia; G: agarraderas para la muestra; S: muestra; M: espejo; V: conexión de vacío; He: entrada para helio.

Fig. 5b - Sistema de detección: L: fuente de luz; M: espejo; P: fotomultiplicador; T: contador para medición de tiempos; C: circuito discriminador de nivel y número de oscilaciones; C': fuente de tensión para C.

Fig. 6 - Circuito para calentamiento.

Fig. 7 - Sitios octahédricos y tetrahédricos en una red cúbica de cuerpo centrado.

Fig. 8 - Celda unitaria de una red cúbica cuerpo centrado.

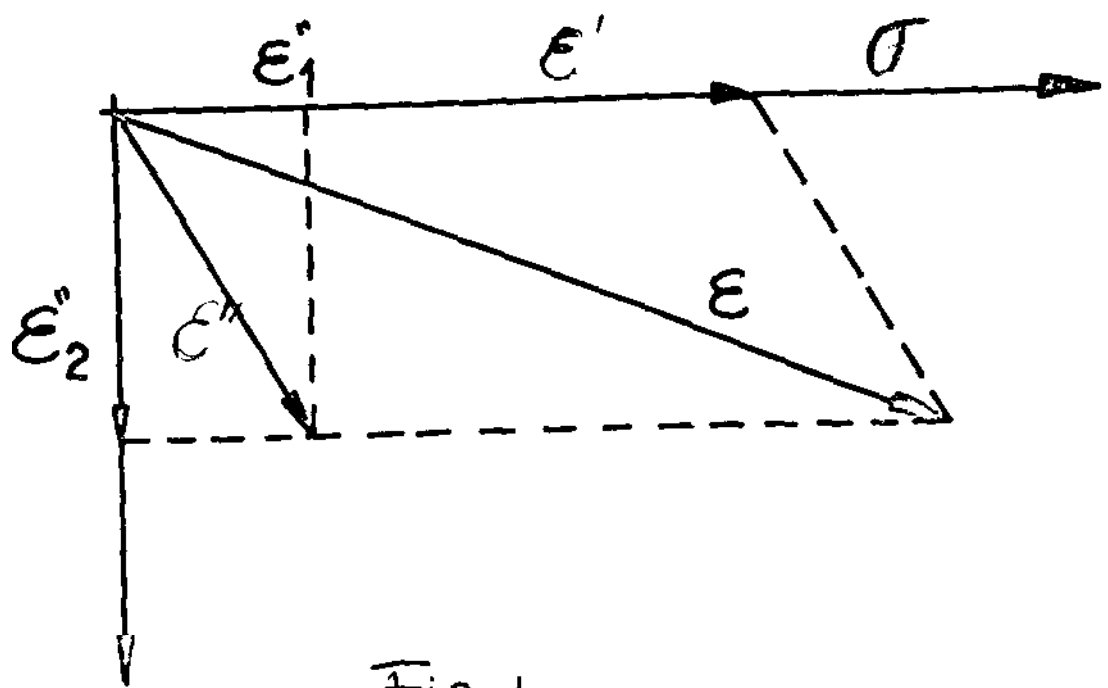


Fig. 1

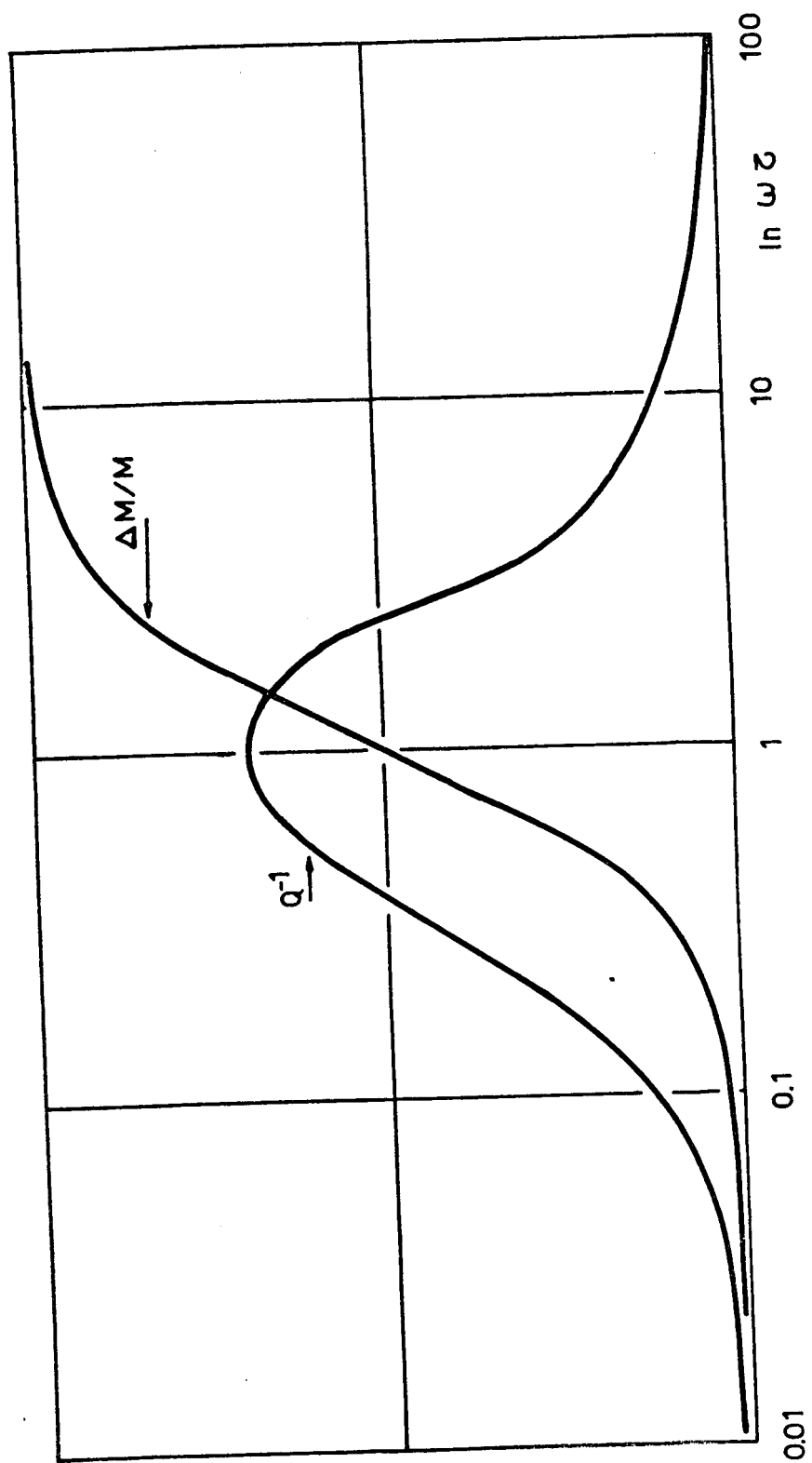


Fig. 2

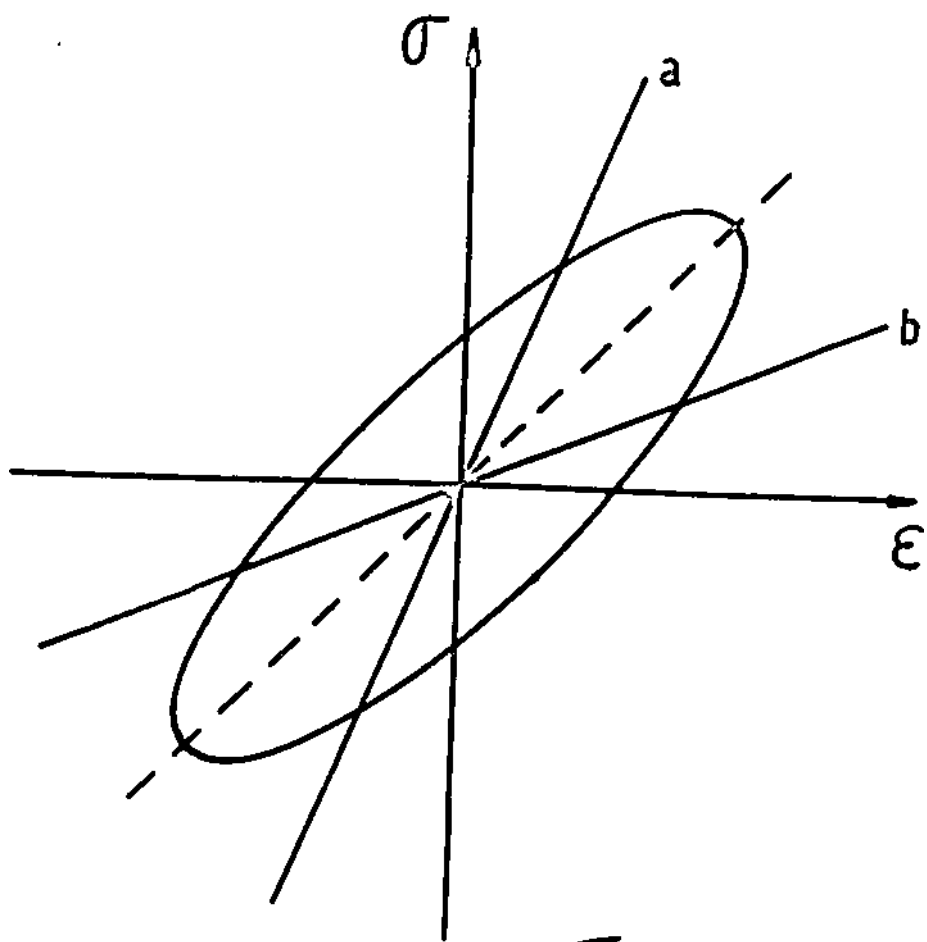


Fig. 3

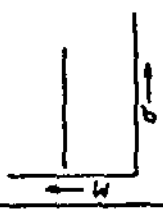
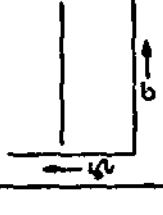
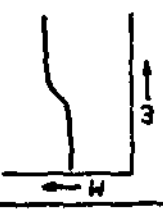
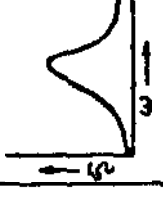
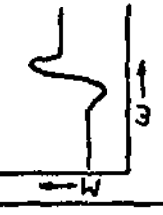
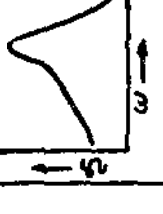
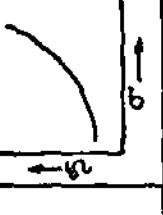
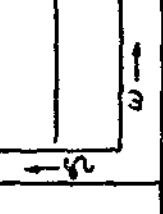
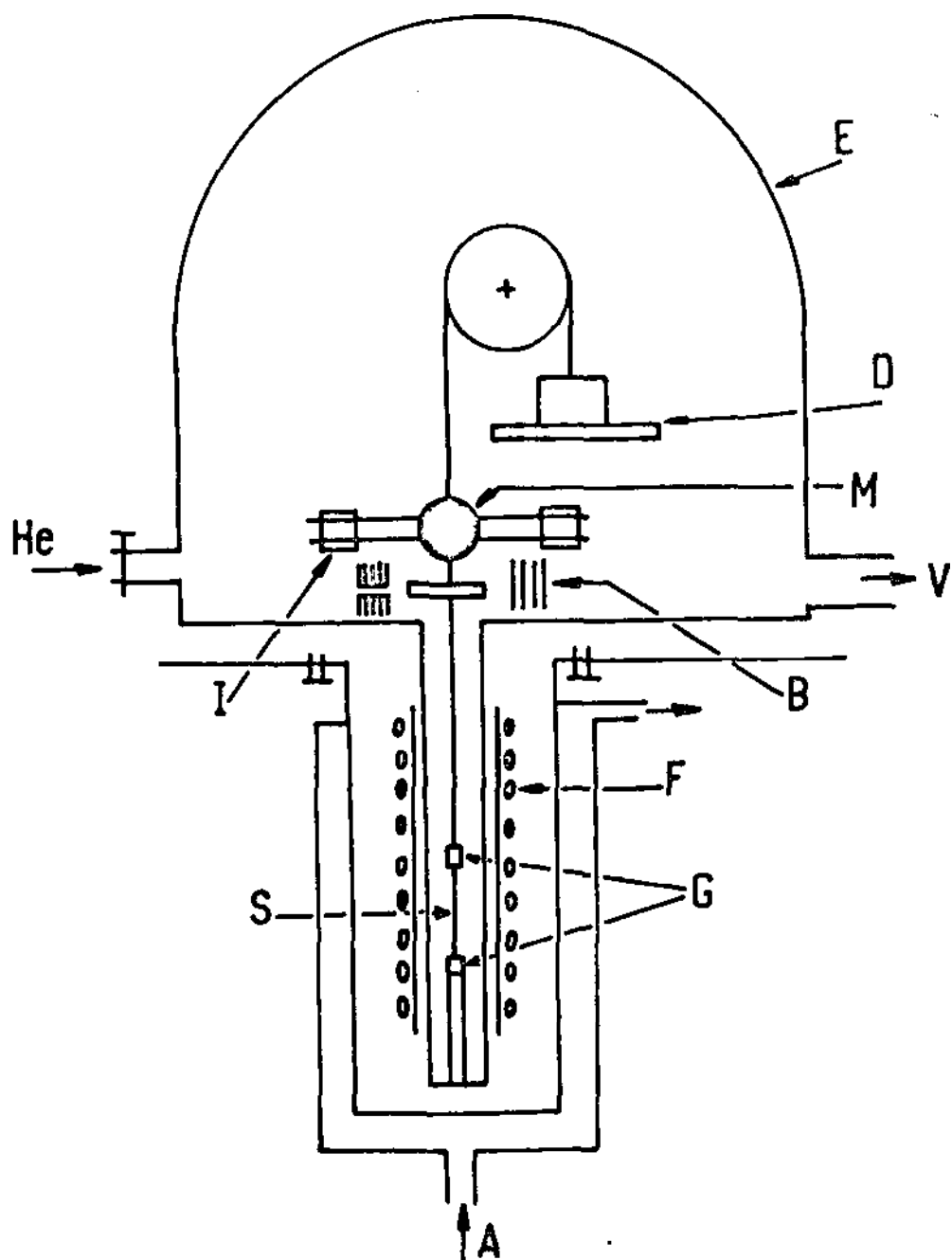
	Dependencia con la tensión		Dependencia con la frecuencia	
	módulo	fricción interna	módulo	fricción interna
Relajación				
Resonancia				
Histeresis				

Fig.4

(a)



(b)

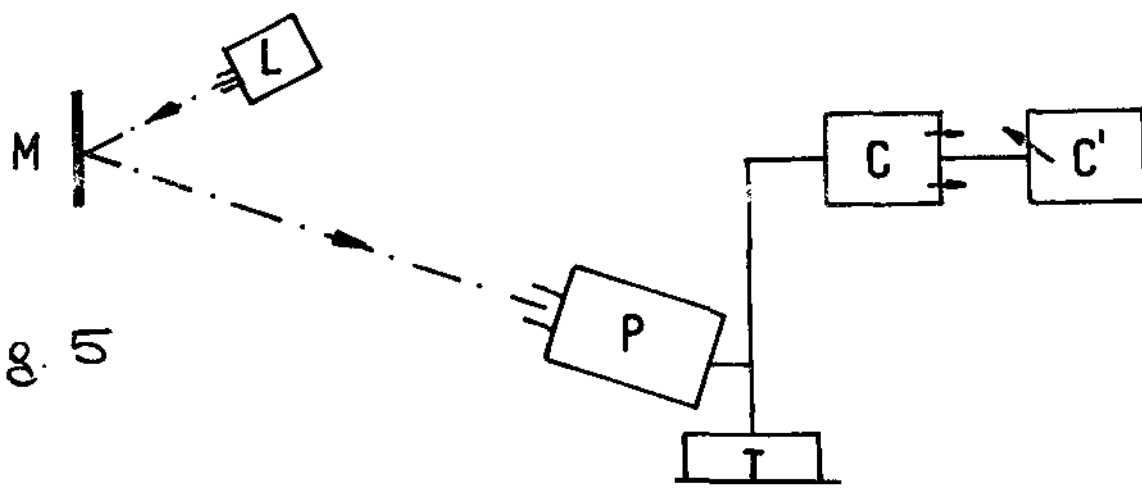


Fig. 5

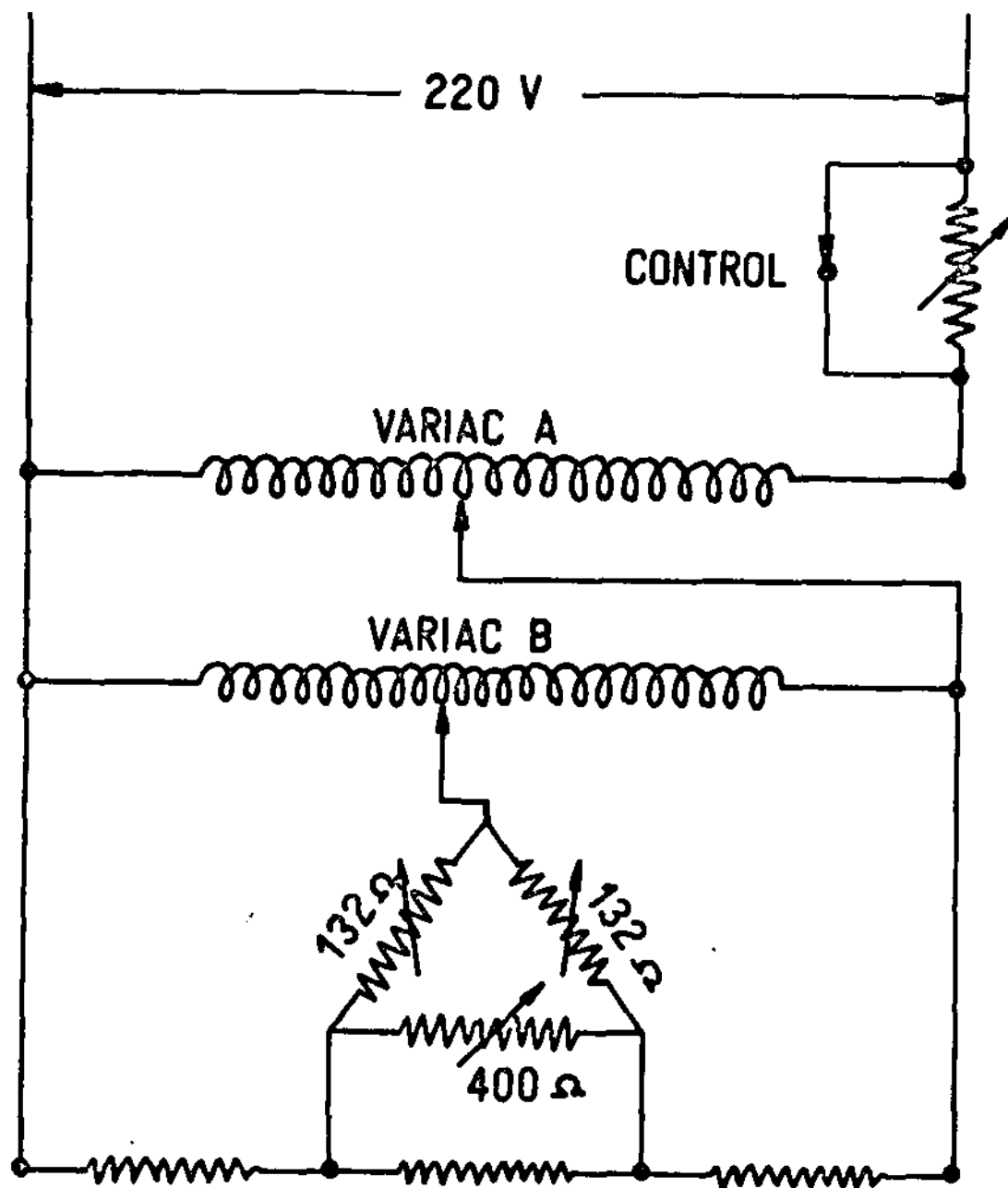
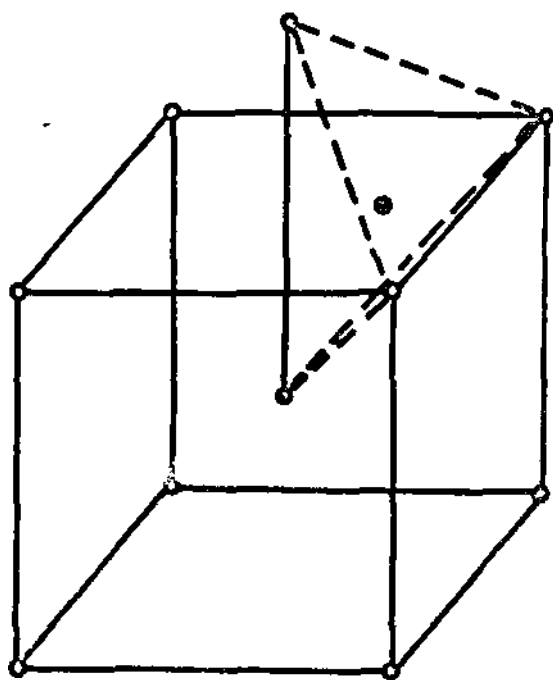
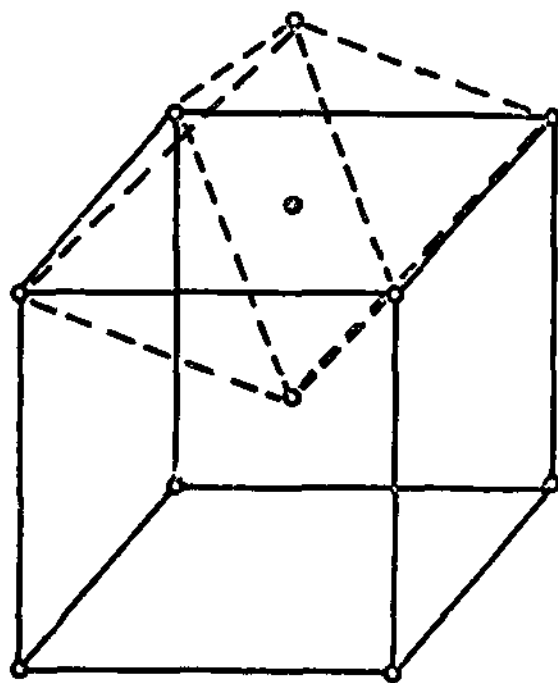


Fig. 6



a

Fig. 7



b

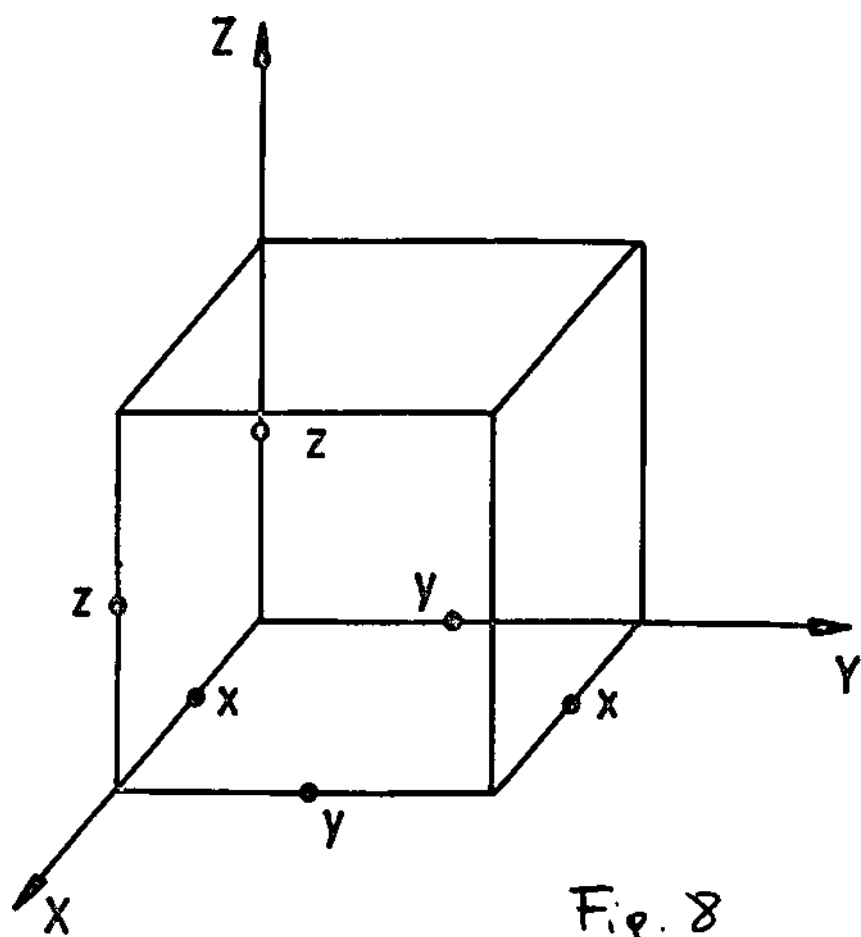


Fig. 8

CAPITULO II

RESULTADOS DE TRABAJOS ANTERIORES

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de las probetas
Resultados
Muestras sin deformación
Muestras deformadas
Envejecimiento del pico de
deformación

DISCUSION

CONCLUSIONES

APENDICE I

Modelo de Schoeck para fricción interna debida a la interacción de dislocaciones con atomos de impureza

REFERENCIAS

FIGURAS

REFERENCIAS PARA LAS FIGURAS

I.- RESULTADOS DE TRABAJOS ANTERIORES

Snoek (1) fue el primero que observó que en Fe- α deformado conteniendo C y/o N los picos normales de difusión eran inestables y que después de un envejecimiento en el rango 20 a 350°C desaparecían. Simultáneamente con este efecto observó la presencia de otro pico en el rango 200° a 250°C para una frecuencia del orden de 1 c/s.

Ké (2) mostró posteriormente que no es necesario que la muestra contenga N y C sino que el N solo también produce un pico en Fe- α deformado.

El trabajo más sistemático y detallado es el realizado por Köster, Bangert y Hahn (3) quienes observaron que la altura del pico de deformación aumentaba linealmente con la concentración de impurezas para luego saturarse y hacerse independiente de esta, y que el valor de saturación aumentaba con el grado de deformación.

La interpretación dada a este efecto de saturación es que la altura del pico de deformación es proporcional al número de pares dislocación-átomos de soluto y que solamente los átomos de soluto que ocupan los sitios de mínima energía de la dislocación contribuyen a la relajación. De esta forma un aumento de átomos de soluto origina un aumento proporcional en la altura del pico de deformación hasta que el número de átomos de soluto se hace igual al número de sitios disponibles en las dislocaciones, es decir las dislocaciones presentes están saturadas.

Si seguimos aumentando el número de solutos la altura del

pico de deformación no cambiará.

Esta interpretación lleva a la relación

$$\rho = \lambda^{-2} C_s$$

donde ρ es la densidad de dislocaciones, C_s es la concentración de saturación en porcentaje atómico y λ es el número de átomos de Fe por cm^2 en el plano de la red.

Otra característica importante del pico de deformación en Fe- α es el diferente comportamiento según contenga N o C. Cuando la probeta contiene sólo C es necesario un tratamiento de recocido, hasta 1 hora a 350°C , para que el pico alcance su altura máxima. Durante este tratamiento el pico de Snoek desaparece siguiendo una ley $t^{2/3}$ y para un contenido pequeño de C la altura máxima del pico de deformación es la misma que la del pico de Snoek. En cambio en muestras conteniendo N solamente el pico ya está desarrollado al llegar a la temperatura del máximo (225°C).

La energía de activación determinada para el pico de deformación es $33 \pm 3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ tanto para C como para N, lo que otra vez sugiere que el pico es debido al movimiento de intersticiales en el centro de la línea de dislocación y a que el valor medido es 0.45 a 0.7 ev más alto que la energía de difusión de C en la matriz sin deformar y esta diferencia es del orden de la energía de vínculo de un átomo de C al núcleo de la dislocación (7) (0.47 ev).

Kamber, Keefer y Wert (4) estudiaron el pico de deformación asociado con C. Sus resultados muestran que el pico de 250°C primero aumenta y luego disminuye con el tiempo de envejecimiento y que durante el crecimiento no hay variaciones en

el pico de Snoek el cual ya ha desaparecido como consecuencia de un tratamiento anterior a 100°C. Este comportamiento implica que los átomos de C no precipitan inmediatamente en las dislocaciones de acuerdo a la ley $t^{2/3}$ (8) o bien que los átomos de C precipitan directamente en las dislocaciones y luego son reordenados para dar lugar al pico de deformación.

Estos autores observaron también que durante el envejecimiento a 300°C y 350°C el pico de deformación en la muestra conteniendo N desaparecía con una energía de activación de $60 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ que es del orden de la energía de autodifusión de Fe.

Asimismo han calculado la energía de vínculo de un átomo de soluto a una dislocación E_b de acuerdo a la expresión

$$n_d = A n_i \exp(E_b/kT)$$

donde n_d es el número de sitios en la dislocación ocupados por intersticiales, n_i es el número de intersticiales en la red y A una constante independiente de la temperatura.

La relación entre n_d/n_i y temperatura fué estimada de los datos de Koster y otros (3) y obtiene para E_b un valor de 0.5 ev.

Mura, Tamura y Brittain (5) han estudiado el pico de deformación en Fe- α y en aceros y postulan un modelo que puede aplicarse tanto a sistemas cúbicos de cuerpo centrado como de cara centrada. Este mecanismo consiste en la precipitación y disolución alternada de carburos de algunas celdas unitarias en dimensiones debido a la interacción con dislocaciones.

La energía libre para nucleación de una partícula es función de la distancia entre la partícula y la dislocación más cercana.

Estos autores (5) han mostrado que el radio crítico para nucleación aumenta con la distancia entre dislocación y precipitado. De esta manera al aplicar una tensión sinusoidal la dislocación oscilará en las cercanías del precipitado y por lo tanto producirá el proceso mencionado de precipitación y disolución.

Boone y Wert (9) han estudiado el pico de deformación en Nb conteniendo N y observado que tanto la altura del pico como la temperatura a la que aparece dependen de la cantidad de soluto que ha sido removido de solución sólida por las dislocaciones.

Generalizando la idea de Powers y Doyle para dobletes O-O (10) en Ta sugieren un mecanismo basado en el movimiento cooperativo de conglomerados de átomos de soluto y suponen que la fuerza de relajamiento sería proporcional al número de átomos de soluto en el conglomerado que se reordena.

Para calcular este valor, del orden de 50 átomos, relacionan la disminución del pico de Snoek de N con el aumento del pico de deformación.

Schoeck (11) (ver apéndice I) ha presentado un modelo atomístico para explicar las características del pico de deformación. Este modelo se basa en que la relajación es causada por el movimiento viscoso de arcos de dislocación anclados por precipitados de carburos y/o nitruros y por puntos de bifurcación en el circuito de dislocaciones. Al aplicar una tensión la velocidad de las dislocaciones es controlada por la velocidad de difusión de los átomos de impurezas que tratan de acompa-

ñarla dando lugar a un mecanismo de frenamiento viscoso.

Para el caso en que la flecha de desplazamiento del arco de dislocación sea mayor que una distancia atómica Schoeck (11) obtiene para la fricción interna y el tiempo de relajación las expresiones

$$Q^{-1} = \frac{\gamma \Lambda l_0^2}{4} \int_0^\infty \frac{\omega \tau \bar{\rho}(z) z^5}{1 + \omega^2 \tau^2 z^4} dz$$

$$\tau = \frac{9\pi kT}{16\sqrt{3}Gb^3 D_0} C_d l_0^2 \exp(\Delta H/kT)$$

donde

l_0 = longitud media de los arcos de dislocación

Λ = longitud total de la línea de dislocación por unidad de volumen

C_d = fracción atómica de solutos cerca de la línea de dislocación

G = módulo de corte

$z = l/l_0$ con l longitud de los arcos de dislocación

$\bar{\rho}(z)$ = función de distribución normalizada de la longitud de los arcos

b = vector de Burgers de la dislocación

ΔH = energía de activación para el movimiento de solutos a distancia $r = b$ de la dislocación

γ = factor geométrico del orden de 0.1

Usando la distribución de Poisson para la longitud normalizada de los arcos de dislocación la integral tiene un valor

máximo de 2,2 para $\omega\tau \approx 7 \times 10^{-2}$.

Una premisa fundamental en el modelo de Schoeck es la existencia de una energía de interacción entre la dislocación y los átomos de soluto.

Para terminar podemos decir que este modelo da cuenta en forma satisfactoria de las características generales del máximo de fricción interna en muestras deformadas tales como dependencia con el contenido de impurezas y grado de deformación de la altura del pico.

En el análisis de sus resultados en muestras mono y policristalinas de Fe- α Ino y Sugeno (6) proponen un par de complementos al modelo de Schoeck con el fin de explicar la variación en los valores de energía de activación y la disminución de la altura del máximo al deformar a temperaturas menores. Concretamente proponen tomar en consideración, a) tensiones internas debidas a la interacción con otras dislocaciones y b) un término en la energía de activación ^{de} que cuenta de la interacción entre átomos en el conglomerado o atmósfera.

II.- PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de las probetas

Se utilizó Ta procedente de Fansteel Corporation con una pureza nominal de 99,99%

De este material se prepararon tres tipos de muestras con distintas concentraciones de oxígeno mediante los siguientes tratamientos térmicos:

Muestras tipo 1: Fueron recocidas a 1800°C durante 1 hora en un vacío mejor que 2×10^{-5} mmHg para reducir el contenido de impurezas.

Muestras tipo 2: Trozos del alambre como recibido de fábrica fueron recocidos a 1000°C durante 6 horas en atmósfera de argon para eliminar el trabajado.

Muestras tipo 3: A continuación del tratamiento de las muestras tipo 1, se procedió a "cargarlas" con oxígeno mediante un recocido a 700°C en atmósfera de oxígeno.

La influencia de estos tratamientos en las concentraciones de oxígeno, nitrógeno y carbono fué observada mediante mediciones de los picos de Snoek. En la Fig. 1 se presentan los resultados, de acuerdo a las observaciones de Powers y Doyle (12) la concentración de oxígeno en cada una de las muestras resultó ser: 3,5% en peso para las tipo 1, $7 \times 10^{-3}\%$ en peso para las tipo 2 y $1 \times 10^{-2}\%$ en peso para las tipo 3. Ya que no se observaron los picos correspondientes a carbono y nitrógeno concluimos que las concentraciones de estas impurezas eran despreciables.

A continuación las muestras fueron deformadas en tensión hasta 12% y deformaciones aún mayores de 30% y 75% de reducción en área se llevaron a cabo mediante trafilado en frío.

Resultados. Muestras sin deformación

Los resultados de fricción interna previos a la deformación presentados en la Fig. 1 corresponden al pico de Snoek de oxígeno y están de acuerdo con observaciones anteriores (12). Es interesante destacar que para las muestras con la menor concentración de oxígeno (tipo 1) el ancho mitad del pico corresponde a un proceso con un tiempo de relajación único, pero para concentraciones mayores el ancho resulta mayor. Este fenómeno de ensanchamiento del pico ha sido atribuido (12) a la relajación de pares O-O y por lo tanto no se intentó un estudio detallado en el presente trabajo. La energía de activación de este proceso fue determinada a partir de corrimiento de la temperatura del máximo al cambiar la frecuencia de oscilación y se obtuvo un valor de $27 \pm 2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ en coincidencia con valores obtenidos por otros autores (2) (12), y que corresponde a la energía de difusión del O en Ta.

Muestras deformadas

Los resultados de fricción interna en muestras deformadas se presentan en la Fig. 2. Se observa la aparición de un nuevo pico^C alrededor de 340°C para una frecuencia de 0,45 c/s.

La altura del máximo aumenta con el grado de deformación y al mismo tiempo se observa un aumento del fondo continuo lo que produce un aparente aumento del pico de Snoek.

Después de restar el fondo, la altura neta del pico de deformación se muestra en la Fig. 3. Estos resultados corresponden a una probeta tipo 2 y se observa que la altura del pico crece hasta alrededor de un 10% de deformación y luego se estabiliza en un valor del orden de 3×10^{-3} .

En la Fig. 4 se presentan resultados de muestras con distintos contenidos de oxígeno y deformadas 30%. Se observa que la altura del máximo aumenta con el contenido de soluto.

El ancho mitad del pico corresponde al de un proceso con un tiempo de relajación único para concentraciones de $7 \times 10^{-3}\%$ de oxígeno y deformaciones de hasta 10%. Para deformaciones mayores el pico resulta ancho y a 75% de reducción en área el ancho es 20% mayor que el pico de relajación único.

Al aumentar la concentración de oxígeno el ancho mitad es grande y alcanza un valor del orden del doble del de un pico de relajación único para muestras tipo 3, ($10^{-2}\%$ de oxígeno) y deformadas 30%.

Mediante el método ya descrito de variación de frecuencias de oscilación se determinó el valor de la energía de activación obteniéndose un valor de $36 \pm 3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ (Fig. 5).

Envejecimiento del pico de deformación

Durante las mediciones se notó que la altura del máximo ten-

día a disminuir. Esta variación se midió cuidadosamente a varias temperaturas entre 325 y 354°C. Para facilitar las mediciones la frecuencia de oscilación se ajustó de manera que el máximo ocurriera a la temperatura de envejecimiento. Los resultados de este tratamiento se muestran en la Fig. 6 donde se representa la disminución relativa $Q^{-1}(t) / Q_0^{-1}$ en función del tiempo. Con el objeto de obtener la ley de tiempos los datos fueron graficados en una escala logarítmica (Fig. 7). Puede observarse que para tiempos del orden de 30 minutos el decaimiento siguió una ley $t^{2/3}$ que es característica de segregación de solutos a dislocaciones para tiempos pequeños (8). Para tiempos largos el decaimiento tiene lugar más lentamente.

La energía de activación del proceso de envejecimiento puede determinarse con la suposición que el envejecimiento depende de la temperatura T y del tiempo solamente a través del producto $D(T) \cdot t$ donde $D(T)$ es el coeficiente de difusión. Es decir la misma cantidad de átomos precipitarán a las temperaturas T_1 y T_2 cuando los tiempos t_1 y t_2 cumplan la relación $t_1/t_2 = \frac{D(T_2)}{D(T_1)}$.

Recordando que $D = D_0 e^{-\Delta H/kT}$ la energía de activación viene dada por

$$\Delta H = \frac{k T_1 T_2 \ln(t_1/t_2)}{T_2 - T_1}$$

Para el comienzo del envejecimiento se obtiene un valor de $26,5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ el cual es, dentro del error experimental, similar a la energía de difusión de oxígeno.

En la Fig. 8 se presentan resultados de envejecimiento de

muestras tipo 2 con distintos porcentajes de deformación. Puede observarse que la disminución del pico es más rápida cuanto mayor es el grado de deformación como uno esperaría si esta disminución es debida a la segregación de oxígeno a las dislocaciones.

En la Fig. 9 se muestra el espectro de fricción interna de una probeta tipo 2 deformada 12% después de un recocido de 5 horas a 340°C. Los picos de Snoek y de deformación están presentes aún cuando ambos han disminuído aproximadamente a la mitad de su valor original.

III.- DISCUSION

El pico observado en las muestras deformadas de Ta tiene características parecidas al pico en Fe α así como también presenta un comportamiento diferente en lo que hace al envejecimiento a alta temperatura.

La dependencia con la concentración de soluto, grado de deformación y la energía de activación observada son cualitativamente los mismos.

En la presente investigación la energía de activación obtenida para el pico de deformación es 0,30 a 0,55 ev mayor que la energía de difusión de O en Ta. Es difícil estimar si esto corresponde a la energía de vínculo de los átomos de O a las dislocaciones ya que no existen otros datos a excepción de la determinación de Chambers (13) mediante fricción interna dependiente de amplitud quien obtuvo 0,5 - 0,8 ev.

Como hemos visto en Fe α deformado la energía de activación del pico de deformación es también mayor que la de difusión por un valor del orden de 0,5 ev. Esto puede explicarse en la siguiente manera: los intersticiales C, O ó N pueden ocupar en la red b.c.c. tres posiciones a lo largo de las aristas (001), (010) y (100) de la celda unitaria llamadas 1, 2 ó 3.

La energía de interacción de un intersticial con una dislocación es diferente según la posición que el mismo ocupe (17).

Consideremos ahora la Fig. 10. En A tenemos una dislocación y un intersticial en 1 está en la posición más favorable con la

energía de interacción mayor U_1 . Al aplicar una tensión, del orden de las tensiones usadas en experimentos de fricción interna $\sigma \leq 10^{-4}G$, menor que la tensión necesaria para separar a la dislocación del soluto, la dislocación podrá moverse a B sólo si el intersticial puede acompañarla a la posición 1 vecina a B.

Para que el átomo vaya de A a B debe pasar por la posición desfavorable tipo 2 ó 3. Como la energía de interacción $U_1(r)$ a una distancia $r=b$ de la línea de dislocación es del orden de 0,5 ev, y por lo tanto comparable a la energía de difusión ΔH_0 en la red sin deformar, es difícil calcular el valor exacto de ΔH_T pero de la Fig. 10 resulta obvio que el átomo tiene que superar una barrera de energía

$$\Delta H_1 \approx \Delta H_0 + U_1(b)$$

De esto es también evidente que sólo intersticiales dentro de una distancia pequeña, del orden de b , serán responsables del amortiguamiento en el pico de deformación.

Como la energía de interacción decrece rápidamente con r el número de intersticiales al alejarnos de la línea de dislocación disminuirá rápidamente por lo tanto la energía de activación para el salto de intersticiales ΔH , se aproximará rápidamente al valor de la energía de difusión ΔH_0 . Es decir que a la temperatura del pico de deformación los intersticiales en $\delta > b$ se moverán más o menos en fase con la tensión aplicada y por lo tanto no contribuirán al máximo.

La diferencia mayor entre los picos de deformación de Ta y Fe

se presenta en el comportamiento durante el recocido.

En Fe el pico de Snoek disminuye al desarrollarse el pico de deformación, en Ta el pico de deformación se manifiesta sin ninguna disminución del pico de Snoek y es proporcional a la cantidad de soluto en solución sólida.

El proceso de la desaparición del pico de deformación en Fe tiene una energía de activación de $60 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, del orden de magnitud de la energía de autodifusión y por lo tanto parece disminuir por recocido de dislocaciones. En Ta la energía de activación para el envejecimiento es dentro del error experimental igual a la energía de difusión del O.

La cinética del envejecimiento en O-Ta muestra que el pico disminuye siguiendo la ley $t^{2/3}$ en la primera parte del proceso; esto sugiere que se produce una segregación de átomos de O en las dislocaciones. Esta hipótesis es refirmada por las observaciones de que, a) la velocidad de desaparición del pico aumenta con el grado de deformación, cuando aumentamos el número de dislocaciones que sirven de sumideros a los átomos de O, Fig. 8, y b) el hecho que tanto el pico de Snoek como el de deformación tienden a desaparecer simultáneamente (Fig.9).

Los datos obtenidos en las mediciones del envejecimiento se analizaron siguiendo el lineamiento de Harper (12). Si q es la fracción atómica precipitada entonces la disminución en la fricción interna viene dada por:

$$-\frac{Q^{-1}(t)}{Q^{-1}(0)} = -\ln(1-q) = 3 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/3} \rho \left(\frac{ADt}{KT}\right)^{2/3}$$

donde

ρ es la densidad de dislocaciones

D : el coeficiente de difusión

t : tiempo

T : temperatura

A : constante de interacción entre dislocación y átomos de soluto, del orden de $2,5 \times 10^{-20} \frac{\text{dinas}}{\text{cm}^2}$

Usando los valores de D_0 y ΔH obtenidos de los picos de Snoek se obtiene para la densidad de dislocaciones:

$\rho = 3,1 \times 10^8 / \text{cm}^2$ para una muestra deformada 5% y

$\rho = 5,2 \times 10^8 / \text{cm}^2$ para una deformación de 12%.

Estos valores son considerablemente más bajos que los obtenidos con mediciones de envejecimiento en Fe (13) (18) donde la densidad de dislocaciones es del orden de $10^{11} / \text{cm}^2$. Sin embargo estos valores coinciden con observaciones de microscopía electrónica (14) donde se han observado valores de $10^9 / \text{cm}^2$.

Además si uno considera la distancia que ha viajado un átomo durante el recocido a 340°C en $t = 30$ minutos, el tiempo alrededor del cual la ley $t^{2/3}$ deja de cumplirse, tenemos

$$x = \sqrt{Dt} = 8 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

y esta distancia corresponde a la separación promedio entre líneas de dislocación con una densidad $\rho = 2 \times 10^8 / \text{cm}^2$. En ese tiempo prácticamente todos los átomos de soluto podrían haber segregado

y por eso resulta sorprendente que el pico de Snoek se presente todavía con la altura ³mitad del valor inicial después de 5 horas a 340°C. Esto contrasta con lo que ocurre en Fe y puede deberse a que en Ta las dislocaciones no interaccionan fuertemente con los átomos de oxígeno o bien que el oxígeno de los precipitados ha vuelto a estar en solución para balancear el drenaje de oxígeno a las líneas de dislocación.

Esta observación hace que aparezca un poco incierta la interpretación del mecanismo del pico de deformación. En efecto para explicar los resultados debería suponerse que el pico es debido a átomos de O cercanos a la línea de dislocación pero que desaparece si agregamos más átomos de O. Aunque posible esto requiere un mecanismo más complicado.

Otra alternativa es que el pico no sea causado por la interacción de solutos con dislocaciones sino por la interacción de átomos de O con defectos puntuales introducidos durante la deformación; obviamente estos defectos puntuales serían vacancias que formarían pares estables O - vacancia. También la interacción de pares oxígeno - oxígeno con vacancias es posible. Como estos arreglos no tienen simetría esférica cambiarían su ordenamiento bajo una tensión aplicada (15) y contribuirían mediante un mecanismo tipo Snoek a la fricción interna como ocurre en el efecto Zener en soluciones sólidas (16). Si este proceso ocurriera no esperaríamos que la fricción interna aumente con la deformación; sea proporcional a la cantidad de oxígeno en solución sólida y disminuya

proporcionalmente a la segregación de oxígeno a las dislocaciones durante el recocido. Para comprobar esto se templaron varias probetas de Ta conteniendo oxígeno desde 1900°C y se midió la fricción interna. No se observó ningún máximo debido al templado lo que permitiría descartar el mecanismo de pares soluto-vacancia. Sin embargo es conocido el hecho que en metales b.c.c. es sumamente difícil producir defectos por templado.

IV.- CONCLUSIONES

En muestras deformadas de Ta conteniendo oxígeno se ha observado un máximo de fricción interna que se atribuye a la interacción de los solutos intersticiales con las dislocaciones. El modelo de Schoeck parecer ser el más apropiado para explicar este máximo por cuanto da cuenta en forma correcta de la dependencia con el contenido de impurezas, grado de deformación y del valor de energía de activación observado.

Una comparación de las características de este pico con otros observados en sistemas metal cúbico de cuerpo centrado - intersticial muestra muchas similitudes pero también algunas diferencias. De estas la más importante es el diferente comportamiento durante el envejecimiento. En nuestro caso, confirmado por los experimentos de Lamotte y Wert (17) el pico desaparece rápidamente con una energía de activación similar a la de difusión de O en Ta, en Fe-N, por otra parte, la energía de activación es muy parecida a la energía de autodifusión del Fe.

Esto indicaría que los mecanismos son totalmente diferentes.

APENDICE I

Consideremos una distribución de segmentos de dislocación aislados por atmósferas de átomos de impurezas.

Si C_d es la fracción atómica de los átomos de impureza cerca de las dislocaciones, dentro de una distancia $R=b$, el largo de un segmento de dislocación con un átomo de impureza en el medio

$$\Delta l = \frac{4\sqrt{3}b^3}{9\pi R^2 C_d} \quad (1)$$

Ya que las tensiones usadas en los experimentos de fricción interna son sumamente pequeñas, en general del orden de $10^{-4}G$, siendo G el módulo de corte, las dislocaciones no pueden liberarse de sus atmósferas de impurezas a menos que la temperatura sea suficientemente elevada para que los átomos de impureza los acompañen por difusión. La velocidad de difusión de las impurezas que será la velocidad de las dislocaciones, está dada por la ecuación de Einstein

$$v = \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{D}{kT} \bar{\sigma} b \Delta l \quad (2)$$

donde D es el coeficiente de difusión de los solutos, $\bar{\sigma}$ es la tensión actuante, k la constante de Boltzman, T la temperatura y Δl el segmento de dislocación con vector de Buerger $\mathbf{Sb}$. Además de la atmósfera de impurezas existen precipitados separados a una distancia l que sirven también como puntos de anclaje para las dislocaciones.

El movimiento de las dislocaciones bajo la acción de las

tensión aplicada puede describirse entonces por la ecuación

$$\alpha \frac{\partial x}{\partial t} - \beta \frac{\partial^2 x}{\partial y^2} = \sigma b \quad \alpha = \frac{9\pi R^2 C_d b T}{4\sqrt{3} D b^3} \quad (3)$$

$$\beta \approx \frac{Gb^2}{2}$$

donde el término $\beta \frac{\partial^2 x}{\partial y^2}$ toma en cuenta la reacción debida a la tensión de línea de la dislocación. En efecto, Schoeck aproxima la fuerza de reacción $\sigma_r b \approx \beta/r$ donde β es la tensión de línea y r el radio de curvatura de la línea de dislocación por la expresión $-\beta \frac{\partial^2 x}{\partial y^2}$ tomando en cuenta que la pendiente $\partial x / \partial y$ es pequeña en todo lugar.

Schoeck ha mostrado el movimiento de la dislocación se puede describir con suficiente exactitud mediante

$$\alpha \frac{\partial \bar{x}}{\partial t} + \frac{8\beta}{l} \bar{x} = \sigma b \quad (4)$$

donde $\bar{x}$ es el desplazamiento promedio de un arco de dislocación de longitud l , y donde se ha usado la aproximación

$$-\frac{\partial^2 x}{\partial y^2} \approx \frac{1}{r} \approx \frac{4x_m}{l} \quad (5)$$

Siendo $x_m = 2X$ la máxima flecha del arco

La solución estacionaria cuando $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$

$$\bar{x} = \frac{\sigma_0 b (8\beta/l^2 - i\omega\alpha)}{64\beta^2/l^4 + \omega^2\alpha^2} \quad (6)$$

Si $\mathcal{N}$ es la longitud total de dislocaciones por unidad de volumen y N el número de puntos de anclaje el largo promedio es $l_0 = \mathcal{N}/N$

En general existirá una distribución de longitud de arcos que estará dado una función $p(l)$ siendo $\int p(l) dl$ el número de arcos por

unidad de volumen con longitud en el intervalo l y $l+dl$ y cuya condición de normalización es $\int_0^{\infty} \bar{p}(l) dl = 1$,

La deformación ϵ_d debida al doblado de los arcos es

$$\epsilon_d = \gamma b \int_0^{\infty} \bar{p}(l) \bar{\alpha}(l) l dl \quad (7)$$

donde γ es un factor geométrico del orden de 0,1 que puede ser mayor si la anisotropía elástica es grande.

Cuando aplicamos la tensión $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$ tenemos una deformación elástica $\epsilon_e = \frac{\sigma}{G} \exp(i\omega t)$ en fase con σ pero debido al movimiento amortiguado de las dislocaciones tenemos una deformación ϵ_d desfasada respecto a σ . Esta parte de la deformación es la que da la pérdida de energía por ciclo o fricción interna dada por

$$Q^{-1} = \tan \varphi = \frac{G}{\sigma_0} \operatorname{Im}(\epsilon_d) \quad (8)$$

siendo φ el angulo de desfasaje entre σ y ϵ_d y $\operatorname{Im}(\epsilon_d)$ es la parte imaginaria de ϵ_d .

Introduciendo el parámetro $z = l/l_0$ y con ecuaciones (6) y (7) se obtiene finalmente

$$Q^{-1} = \frac{\gamma \Lambda l_0^2}{4} \int_0^{\infty} \frac{\omega \tau \bar{p}(z) z^5 dz}{1 + \omega^2 \tau^2 z^4} \quad (9)$$

con $\tau = \frac{9\pi R^2 k T C_d l_0^2}{16\sqrt{3} G b^5 D}$ y $\bar{p}(z) = \frac{l_0^2 p(z, l_0)}{\Lambda}$

es la función normalizada de los largos de los arcos.

Si todos los arcos tienen la misma longitud $l = l_0$, $\bar{p}(z) = \delta(1-z)$ y la integral (9) se reduce a la ecuación de un proceso con un tiempo de relajación unico con el valor máximo

Si los puntos de anclaje están distribuidos al azar se muestra que $\bar{\varphi}(z) = \exp(-z)$ y en este caso el valor máximo de la relajación es $\text{Im} = -2,2$ para $(\omega\tau)_m \simeq 0,07$.

De acuerdo a este modelo la altura del pico, el tiempo de relajación y por lo tanto la temperatura del pico, dependen de la microestructura es decir de la distribución de largos de arco y del contenido de soluto.

REFERENCIAS

- 1) R.J. Snoek, Physica, 8, 711 (1941).
- 2) T.S. Ke, Phys. Rev. 74, 914 (1948).
- 3) N. Koster, L. Bangert y R. Hahn, Arch. Eisenhüttenw. 25, 569 (1954).
- 4) K. Kamber, D. Keefer y C. Wert, Acta Met. 9, 403 (1961).
- 5) T. Mura, I. Tamura y J.O. Brittain, Hour. of Appl. Phys., 32, 92 (1961).
- 6) H. Ino y T. Sugeno, Acta Met. 15, 1197 (1967).
- 7) A. Cochardt, H. Wiedersich y G. Schoeck, Acta Met. 3, 533 (1955).
- 8) S. Harper, Phys. Rev. 83, 709 (1951).
- 9) D. Boone y C. Wert, Hour. Phys. Soc. Japan, 18, Suppl. 1, 141 (1963).
- 10) R. Powers y M. Doyle, Trans. AIME, 209, 1285 (1957).
- 11) G. Schoeck, Acta Met. 11, 617 (1963).
- 12) R. Powers y M. Doyle, Acta Met. 4, 233 (1956).
- 13) R. Chambers, a ser publicado.
- 14) A.S. Keh y S. Weissman, Deformation substructure in bcc metals, Trans. Electron Microscopy Conf. Berkeley 1961.
- 15) A.S. Nowick y D.P. Seraphim, Acta Met. 9, 40 (1961).
- 16) C. Zener, Phys. Rev. 71, 34 (1947).
- 17) E. Lamotte y C. Wert, Hour. Phys. Soc. Japan, 19, 1560 (1964).

REFERENCIAS A LAS FIGURAS

- Figura 1 - Fricción interna en probetas sin deformar (Pico de oxígeno).
- Figura 2 - Fricción interna para probetas tipo 2 con distintos porcentajes de deformación.
- Figura 3 - Dependencia de la altura de los máximos con el grado de deformación.
- Figura 4 - Fricción interna de muestras con distintos porcentajes de oxígeno deformadas 30%.
- Figura 5 - Determinación de la energía de activación para el pico de deformación.
- Figura 6 - Envejecimiento del pico de deformación a distintas temperaturas para una muestra tipo 2 deformada 12%.
- Figura 7 - Los datos de Fig. 6 en escala logarítmica.
- Figura 8 - Envejecimiento a 340°C del pico de deformación para muestras tipo 2 con diferentes porcentajes de deformación.
- Figura 9 - Fricción interna de una muestra tipo 2 deformada 12% después de un recocido a 340°C.
- Figura 10 - Barrera de energía para un intersticial en posición 1 que sigue a la dislocación de A a B.

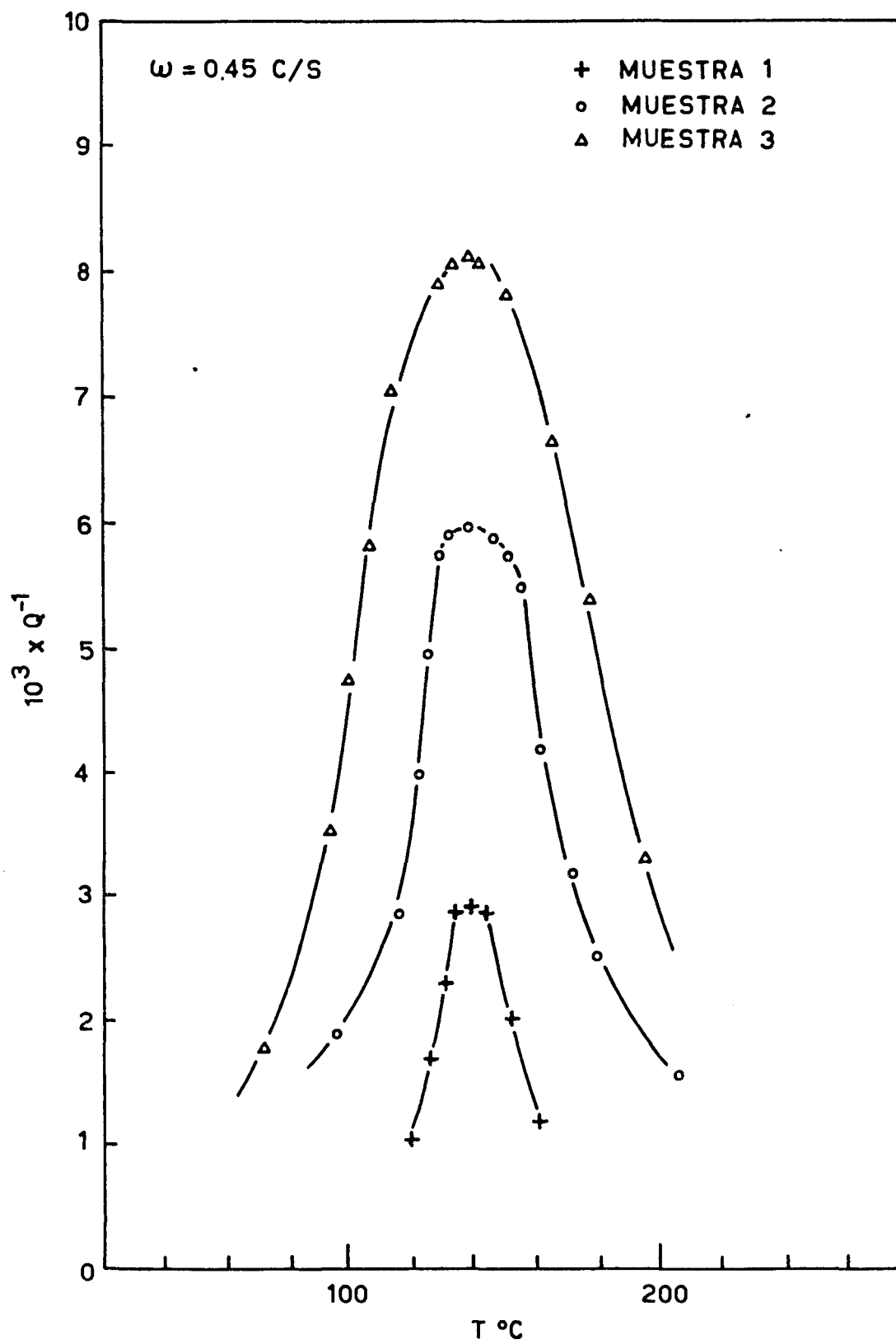


Fig. 1

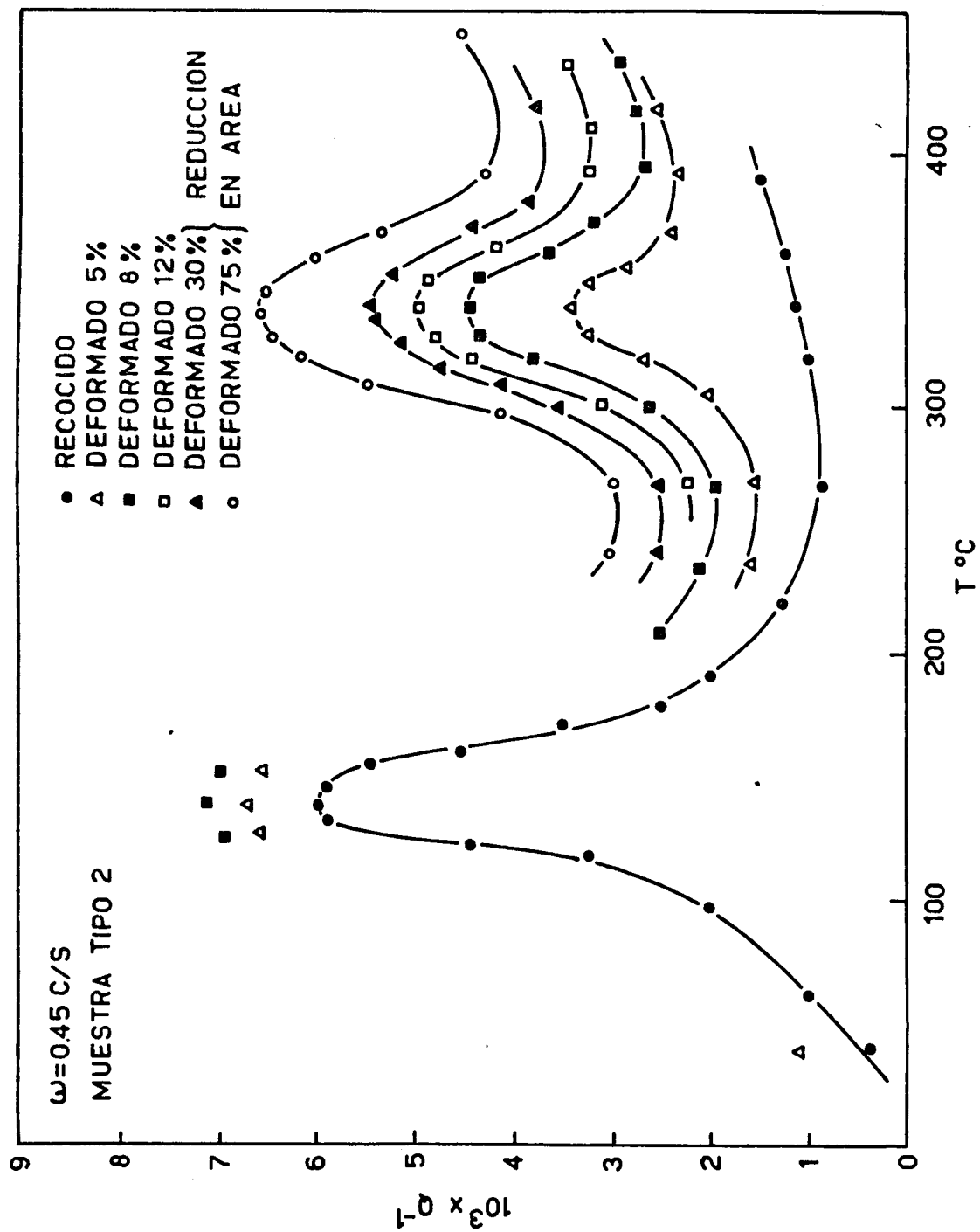


Fig 2

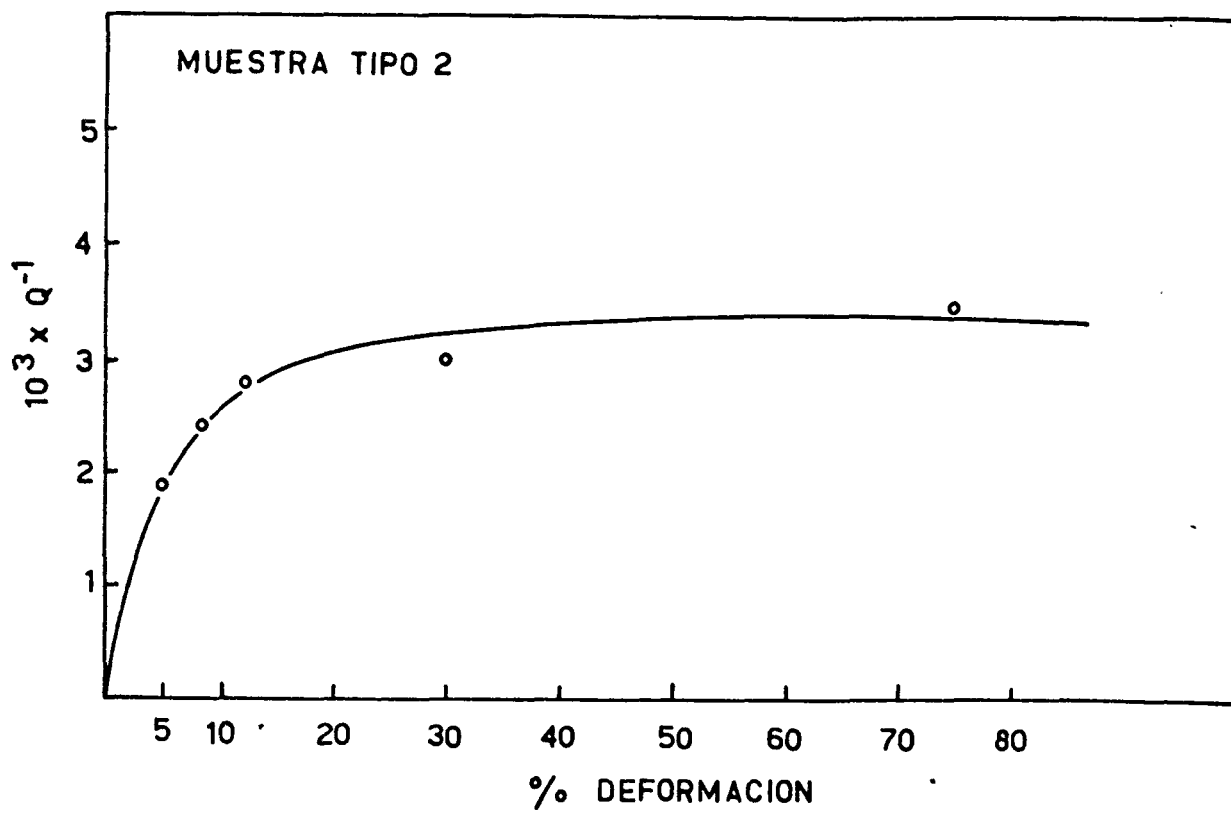


Fig 3

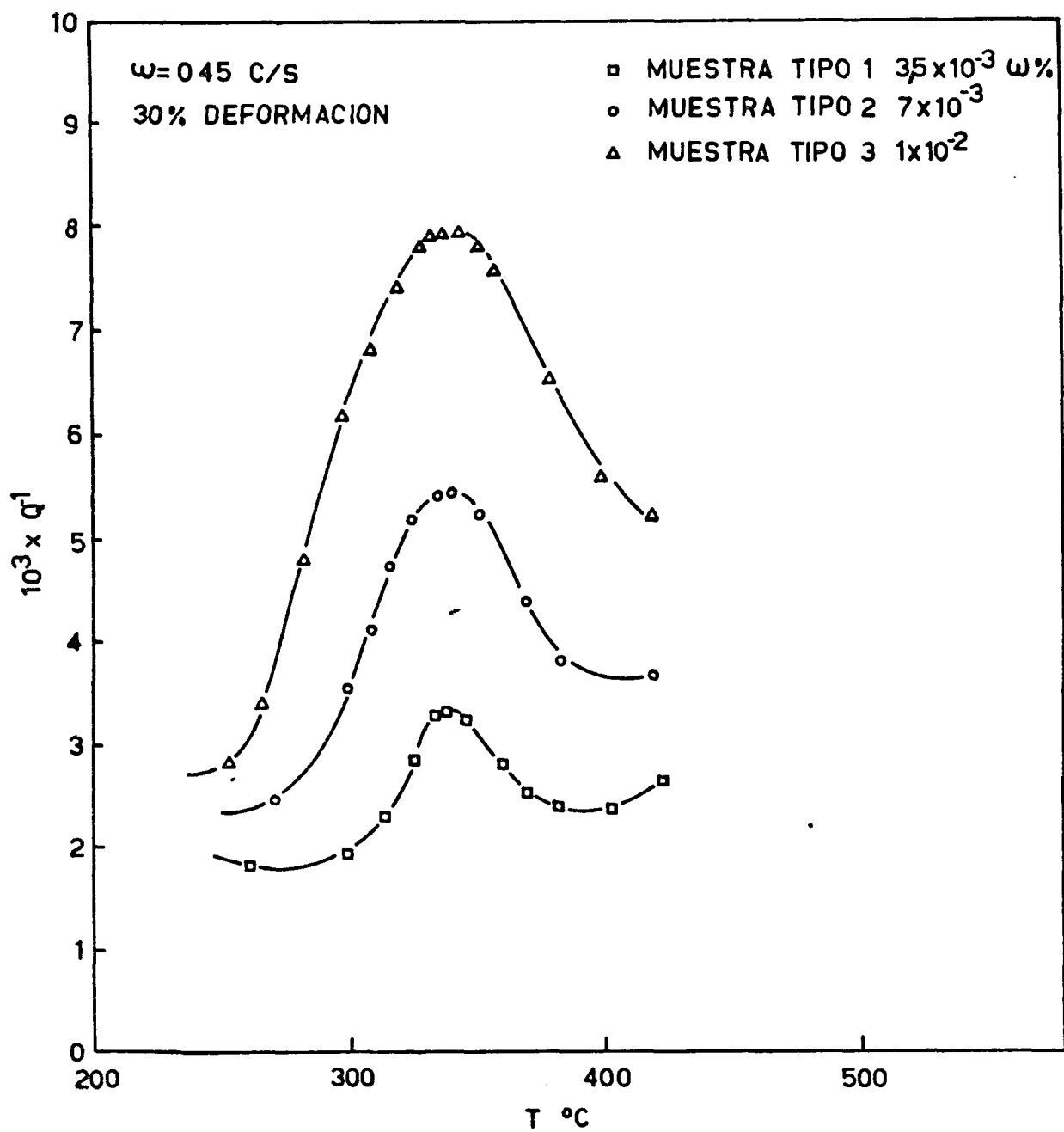


Fig 4

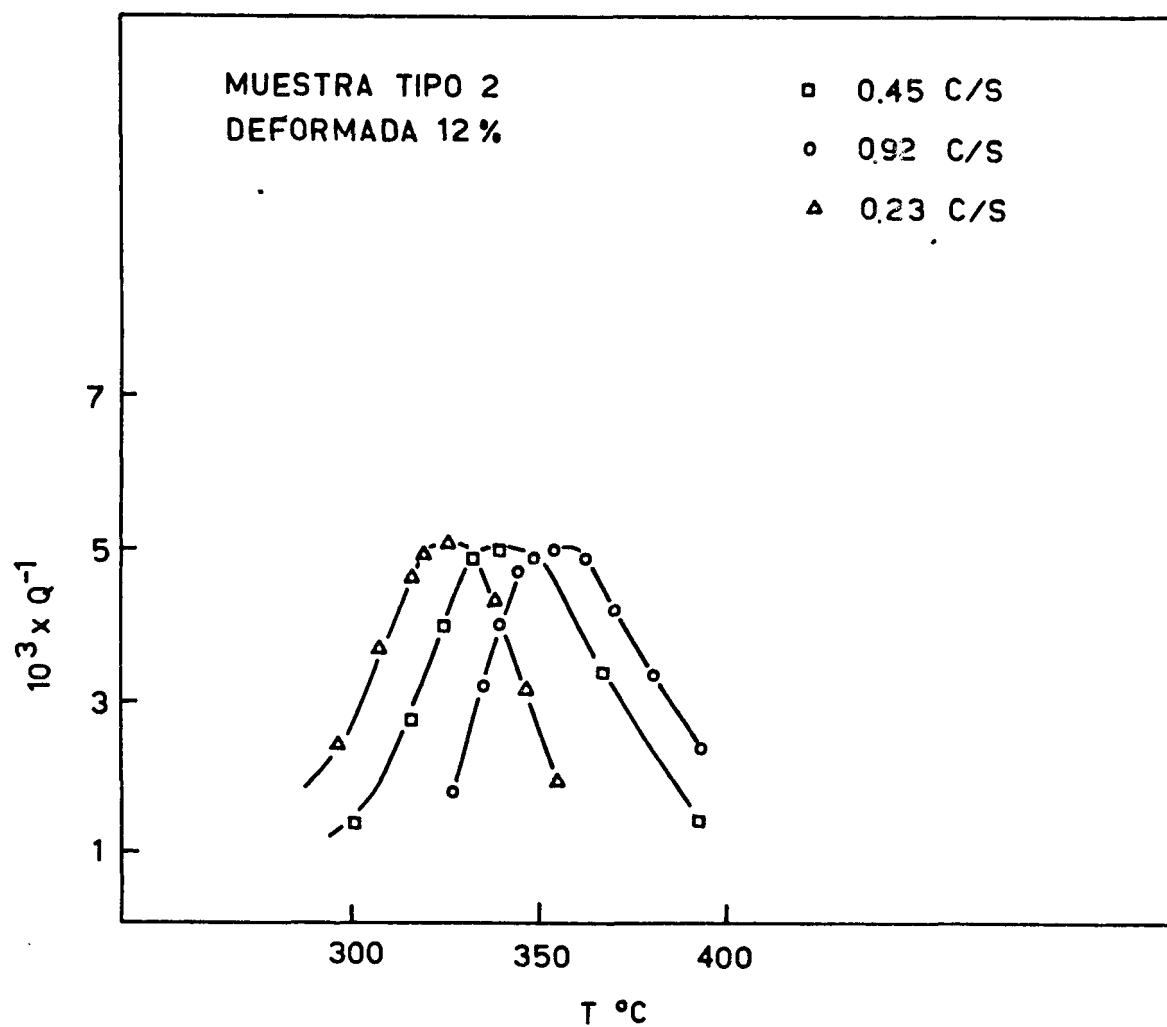


Fig. 5

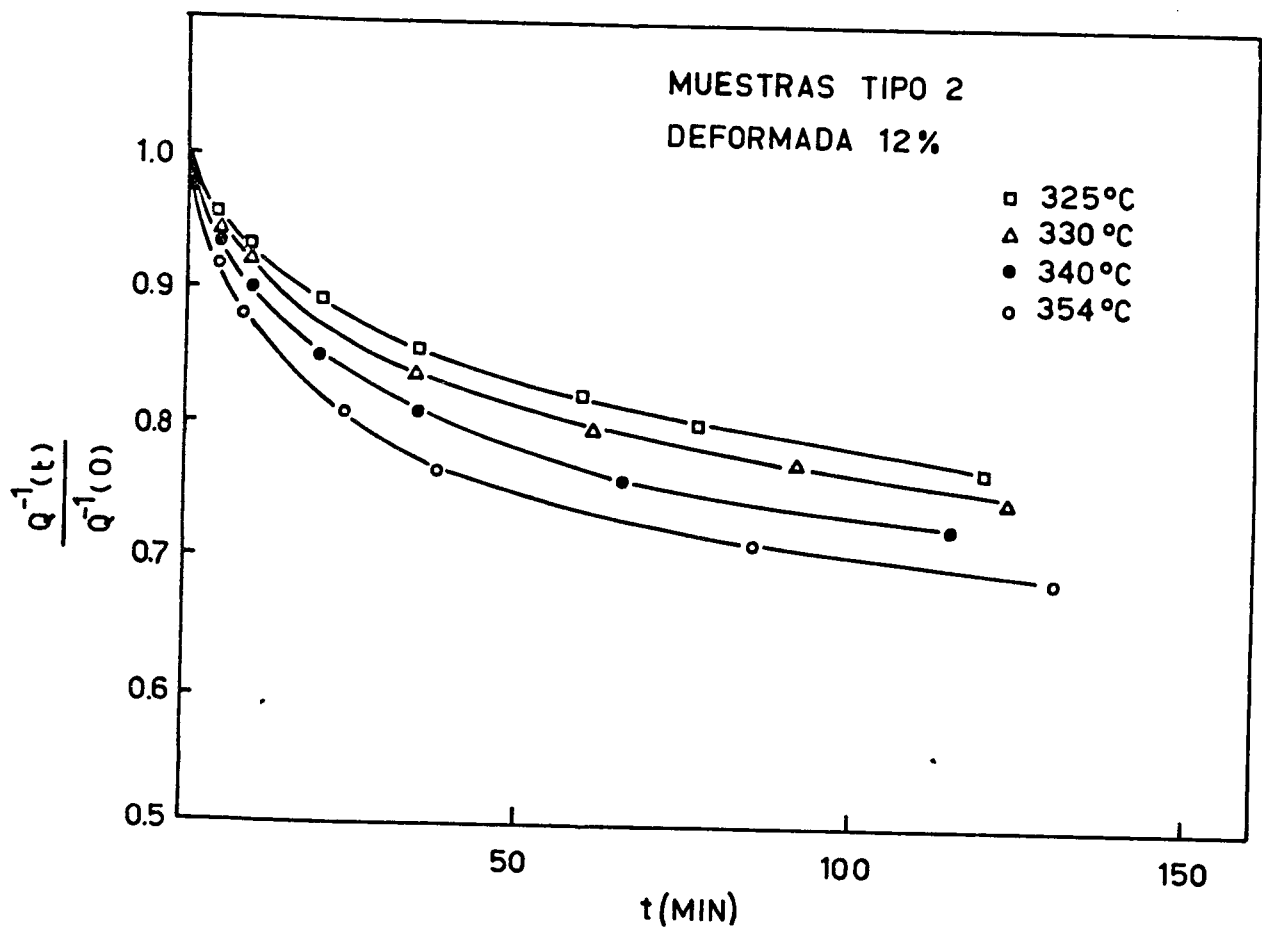


Fig 6

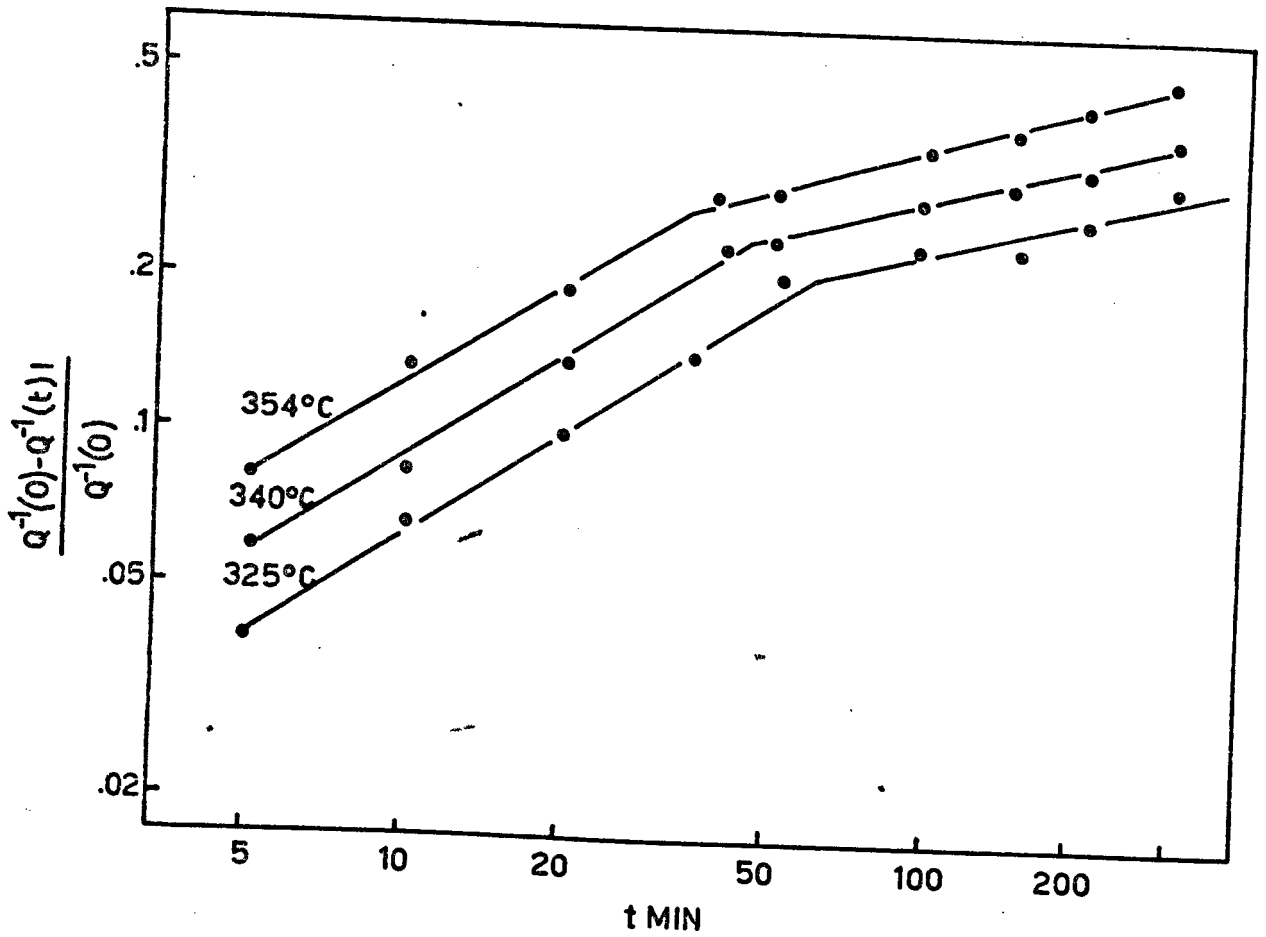


Fig 7

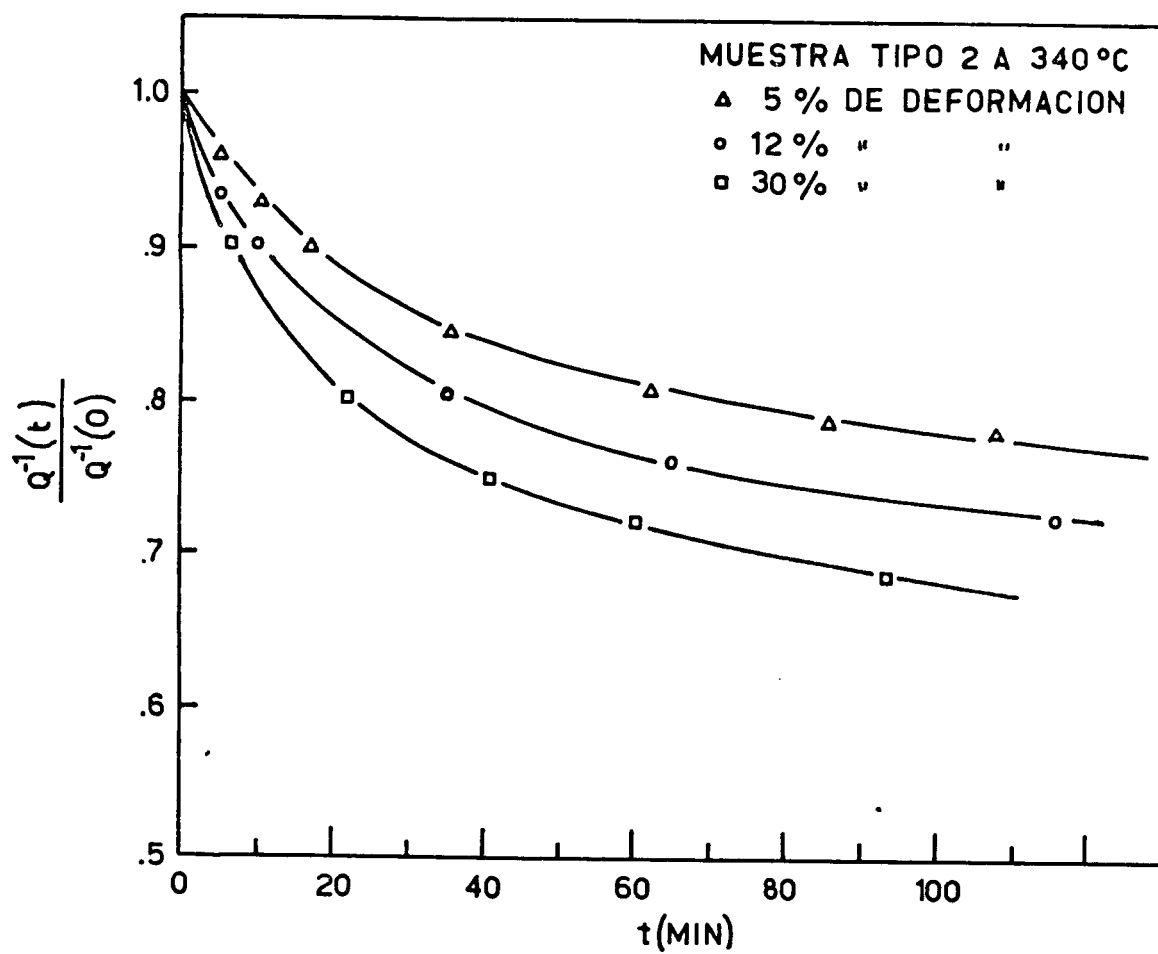


Fig 8

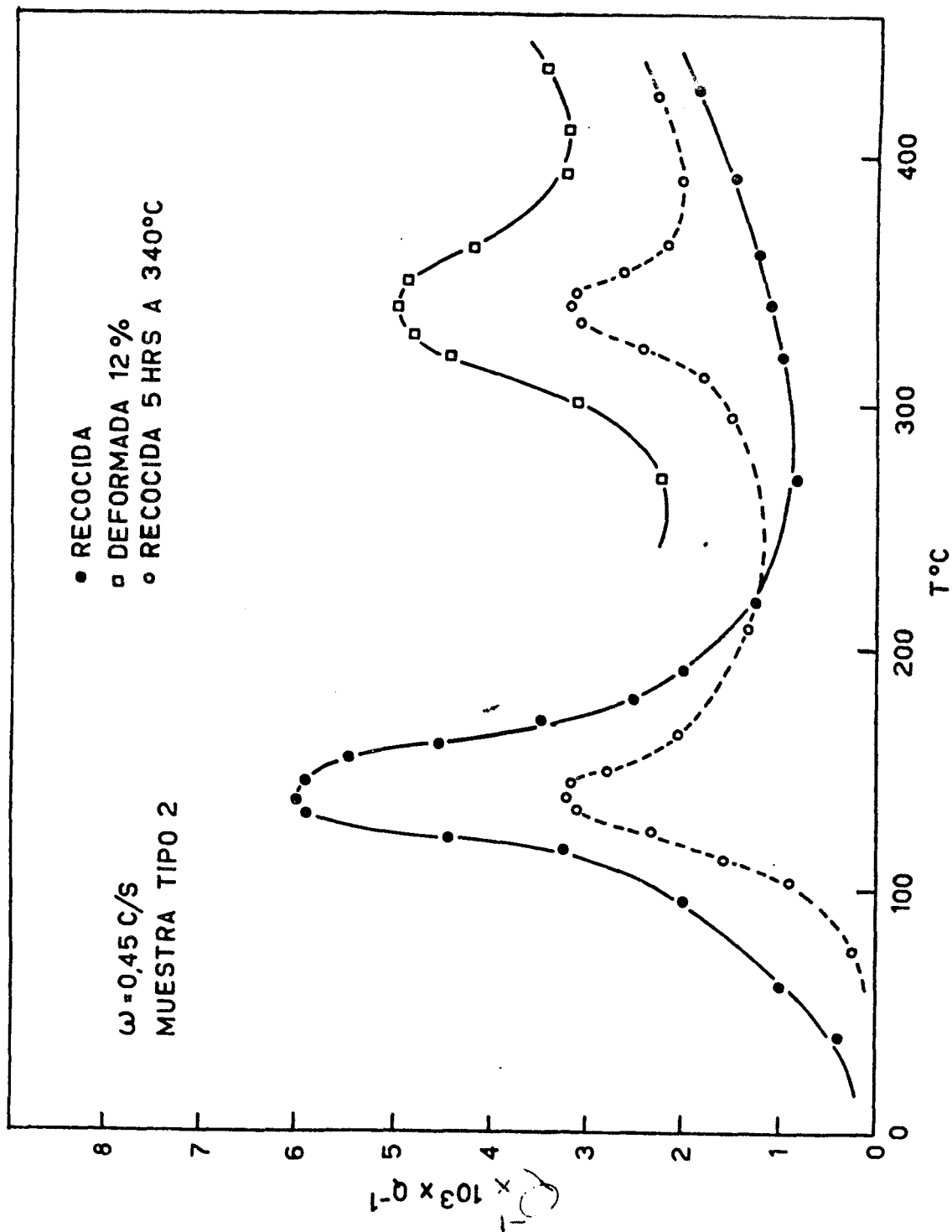


Fig. 9

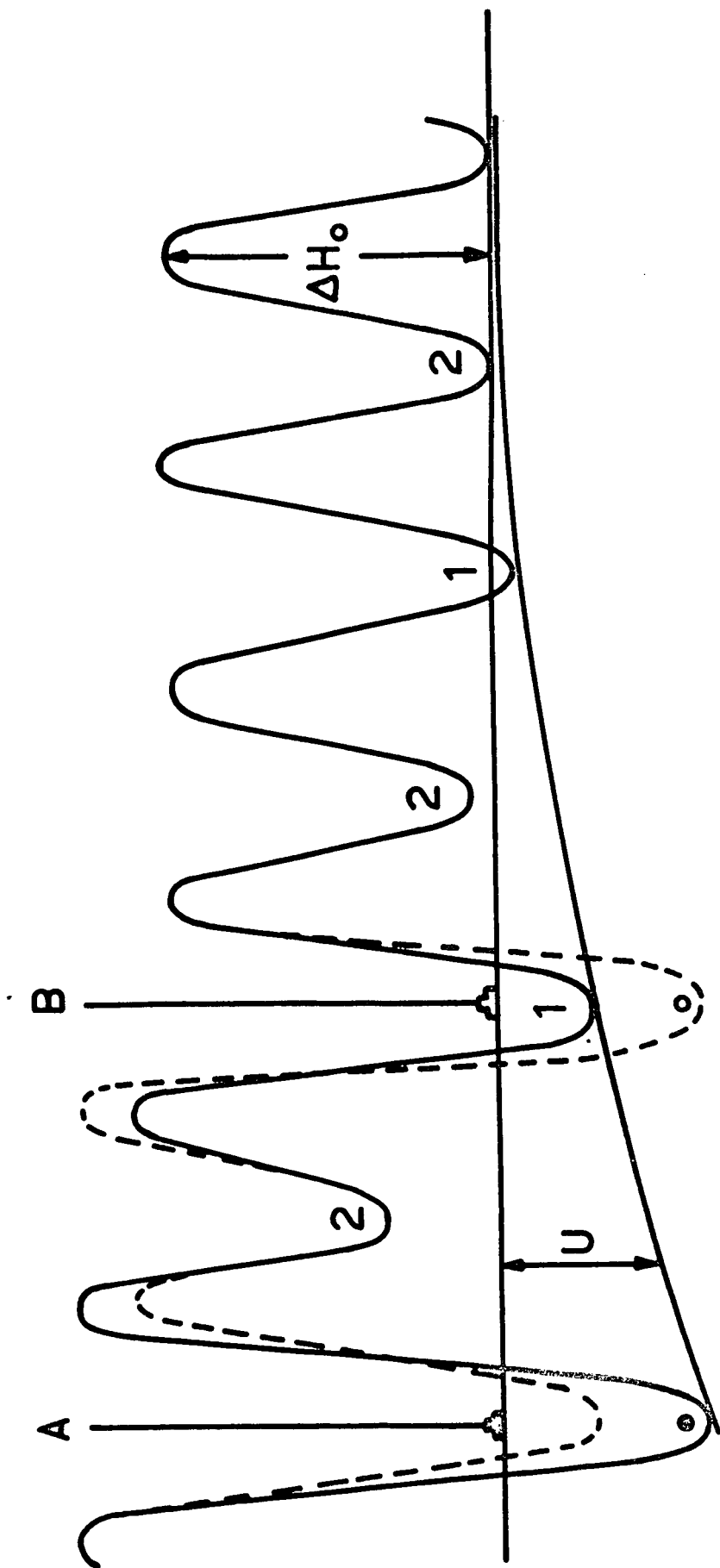


Fig. 10

CAPITULO III

SISTEMA Cu - Co

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Preparación de las muestras
Resultados

TRABAJOS ANTERIORES

Fricción interna debida a
precipitados

DISCUSION

CONCLUSIONES

REFERENCIAS

FIGURAS

REFERENCIAS PARA LAS FIGURAS

SISTEMA Cu - Co

El diagrama de fases de este sistema (1) se presenta en la Fig. 1. La solubilidad del Co en Cu es de 5,2% en peso a 1110 y disminuye a 0,54% en peso a 650°C. La fase de equilibrio precipitada a temperaturas por debajo de 700°C contiene aproximadamente 10% de Cu.

Se sabe que este sistema presenta el fenómeno de endurecimiento por envejecimiento (2)(3)(4).

El Co tiene estructura cúbica de cara centrada por arriba de 417°C. El efecto de la fase precipitada es el de estabilizar esta estructura disminuyendo la temperatura de transformación a 340°C.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Preparación de las muestras

La aleación Cu 3% en peso Co se hizo fundiendo en vacío en un horno Degussit con calefactor de Ta las cantidades necesarias de cobre de pureza 99,999 y cobalto espectroscopicamente puro procedente de Johnson Matthey and Co.

El tratamiento de homogenización consistió en un recocido de 24 horas a 1000°C en vacío de 10^{-4} mm de Hg. Posteriormente se procedió a fabricar alambres mediante el trafilado en frío hasta un diámetro de 1 mm. Trozos de aproximadamente 10 cm de

largo en grupos de tres fueron luego encapsulados en tubos de Vycor cerrados en alto vacío y se procedió a darles el tratamiento final de 4 hs a 970°C seguido de un templado a 0°C .

Luego las muestras fueron envejecidas por diferentes tiempos a 600°C y 650°C y montadas en el péndulo de torsión.

Resultados

La Fig. 2 presenta los resultados de fricción interna de muestras envejecidas a 650°C durante tiempos variables. Todas las mediciones fueron hechas durante el enfriamiento.

Tratamientos por 1 y 2 horas no producen efecto alguno. Sin embargo la muestra envejecida 48 hs ya presenta un pequeño máximo que aumenta y se hace más notable a 96 y 170 hs. Aumentando el tiempo a 650°C no producía ningún aumento adicional en la fricción interna. Este máximo aparece a aproximadamente $T^{-1} = 2,29 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1}$ para una frecuencia de 0,6 c/s.

Tomando en cuenta las observaciones de Phillips (7)(17) se decidió estudiar el comportamiento de muestras deformadas después del envejecimiento. Los resultados se presentan en la Fig. 4. Muestras con 1,8 y 24 hs de envejecimiento a 650°C fueron deformadas en tracción 8%. Se ve que después de 1 hora la deformación no influye y no se detecta máximo alguno. En la probeta con 8 hs a 650°C la deformación induce un máximo pequeño y un simultáneo aumento en el background. Después de 24 hs sobre un pronunciado aumento del background aparece un máximo de aproximadamente

$$Q_M^{-1} = 2,5 \times 10^{-3}.$$

En la Fig. 4 se presentan los resultados de una probeta sin envejecer con 30% de deformación introducido mediante trafilado. Se observa unicamente un aumento del fondo continuo. Esta medición se llevó a cabo a fin de determinar si el máximo observado era o no un pico debido a la deformación.

Los resultados de probetas envejecidas a 600°C se muestran en la Fig. 5. A esta temperatura el máximo es observable después de 84 hs y alcanza un valor de 10^{-3} después de 336 hs. Recocidos más prolongados no producen ningún aumento en el máximo de fricción interna.

El ancho de todos los picos observados es siempre mayor que el correspondiente a un proceso de relajación unico.

TRABAJOS ANTERIORES

El sistema Cu-Co como todos los sistemas que presentan el fenómeno de endurecimiento por precipitación ha recibido considerable atención (4)(2)(3).

Livingston (5) y Becker (6) han estudiado el fenómeno mediante mediciones simultáneas de magnetización de saturación, susceptibilidad magnética y dureza en probetas de Cu 2% Co envejecidas a 600°C. Sus resultados muestran que después de algunos minutos a 600°C la magnetización de saturación, es decir el volumen total de precipitados es practicamente constante. Asimismo la variación de la susceptibilidad indica que el radio promedio

de los precipitados aumenta linealmente con el logaritmo del tiempo de envejecimiento. Las propiedades mecánicas, dureza, tensión de fluencia y coeficiente de endurecimiento por trabajado aumentan y pasan por un máximo después que el Cobalto ha precipitado casi totalmente. Este máximo corresponde a un radio promedio de los precipitados de $70 \text{ \AA}$.

Phillips (7) ha realizado observaciones con microscopía electrónica del proceso de precipitación complementadas con mediciones de propiedades mecánicas lo que permite relacionar en forma directa la estructura de los precipitados con las propiedades.

De acuerdo a sus resultados el endurecimiento es debido a la formación de precipitados esféricos coherentes ricos en Co. Como el Co tiene un espaciado atómico 2% menor que el Cu las partículas serán coherentes mientras el área de la interfase sea pequeña y la diferencia de espaciado se acomoda completamente con deformaciones elásticas. Cuando la partícula crece, aumenta el área de la interfase y se alcanza un estado en el cual la energía de deformación puede reducirse con la introducción de dislocaciones en la interfase. Para dislocaciones con un vector de Burgers $\frac{a}{2} \parallel 110$ una sola dislocación puede acomodar el desarreglo en una dirección cuando el precipitado alcanza un diámetro de 50 b. Para acomodar todas las deformaciones elásticas en una esfera se necesitarían tres dislocaciones en la interfase ubicadas perpendicularmente.

Se considera que los precipitados pierden coherencia completa

cuando se forma la primera dislocación. Phillips (7) observó que en algunos casos las partículas crecen hasta alcanzar un diámetro de $500 \text{ \AA}$ antes de perder coherencia. Asimismo mostró que la deformación puede inducir la pérdida de coherencia a un diámetro menor en el rango $180 \text{ a } 250 \text{ \AA}$.

Brown y Woolhouse (8) han observado que la pérdida de coherencia puede también inducirse mediante la irradiación con neutrones ocurriendo a un diámetro de los precipitados en el rango $240\text{-}300 \text{ \AA}$. Resultados similares han sido obtenidos por Woolhouse (9) mediante irradiación con electrones.

FRICCIÓN INTERNA DEBIDA A PRECIPITADOS

Schoeck (10) ha estudiado el problema de la contribución de los precipitados a la fricción interna. Considerando a los precipitados como singularidades en un medio elástico continuo y usando los resultados de Eshelby (11) para la interacción de tensiones internas y externas ha demostrado que:

- a) los precipitados coherentes contribuyen a la fricción interna aumentando el fondo continuo;
- b) los precipitados semi coherentes o incoherentes pueden dar lugar a un pico de fricción interna si se produce relajación en la interfase matriz-precipitado. La altura de este pico es proporcional a la fracción volumétrica de precipitados.

El modelo de Schoeck ha explicado con suceso los resultados de fricción interna en Al-Ag, (12).

En este sistema los precipitados tienen estructura h.c.p. en una matriz cúbica de caras centradas y la interfase contiene un arreglo de dislocaciones parciales paralelas. Al aplicar una tensión las dislocaciones se mueven produciendo una deformación anelástica. Si este movimiento es controlado por difusión tendremos un pico de fricción interna (12) cuya magnitud puede calcularse conociendo la densidad y distribución de las dislocaciones en la interfase.

DISCUSION

Ante todo vamos a comparar los resultados de fricción interna con las observaciones de Phillips (7) sobre la pérdida de coherencia en muestras de Cu-Co de similar composición a la usada en nuestros experimentos y envejecidas a las mismas temperaturas.

Phillips muestra que en probetas sin deformar envejecidas durante 24 hs a 650°C solamente algunos precipitados han perdido coherencia y que después de un envejecimiento de una semana casi todas las partículas son incoherentes. Esto coincide con los resultados de la Fig. 2 donde después de tiempos mayores de 48 hs comienza a aparecer un máximo. Esta observación es indicativa de que la pérdida de coherencia es realmente relacionada con la aparición del máximo.

Una coincidencia similar aparece en las probetas envejecidas y deformadas. El envejecimiento a 650°C durante 24 hs no produce pérdida de coherencia en un número importante de precipitados pero

estos alcanzan un diámetro promedio de $250 \text{ \AA}$ (7) que es suficientemente grande como para que la deformación pueda inducir la pérdida de coherencia (13)(14)(17). En efecto, las fotos de transmisión de Phillips (7) muestran que después de 5% de deformación hay regiones donde todos los precipitados han perdido coherencia. Correspondientemente un pico bien desarrollado aparece en la Fig. 4 para una probeta con 8% de deformación. Un pico más pequeño aparece en una muestra envejecida 8 hs a 650°C y deformada 8%, en este caso aunque el envejecimiento produce precipitados de un diámetro del orden de $180 \text{ \AA}$ deben existir otros precipitados de un diámetro mayor que han perdido coherencia en la deformación. Mediciones directas (15) indican que el tamaño de los precipitados se extiende en un amplio espectro.

Además probetas envejecidas 1 h a 650°C y deformadas 8% no producen pico de fricción interna significando que este tratamiento produce precipitados que no son suficientemente grandes como para perder coherencia al ser deformados. Esta observación unida al hecho que muestras sin envejecer y deformadas 30% no presentan pico excluye la posibilidad que el máximo observado sea un pico de deformación, (16) causado por la interacción de dislocaciones con átomos de soluto.

Para estimar la magnitud del pico de fricción interna consideramos un modelo sencillo de la estructura de dislocaciones en la interfase. Los precipitados incoherentes resultan de forma ortohédrica por difusión después de tiempos de recocido largos y probablemente tienen una estructura de dislocaciones bastante

compleja despues de alcanzar un "diámetro" de $1000 \text{ \AA}$ (17). Los precipitados coherentes son esféricos y de radio R_p .

Un mecanismo posible para la pérdida de coherencia es el de nucleación de un lazo de dislocación en la interfase el cual transforma despues por deslizamiento cruzado en un lazo prismático (prismatic loop) (18)(19). De esta manera un anillo de dislocación es producido y va al cristal y otro de signo opuesto permanece en la interfase.

Ya que la dislocación en la interfase relaja la deformación por desacomodamiento (misfit strain) de la partícula el campo de tensiones de esta dislocación no es el de una dislocación libre y su energía de línea E_i es muy cercana a la energía del core de una dislocación ordinaria, digamos

$$E_i \simeq \frac{Gb^2}{5} \quad \text{por unidad de longitud}$$

Si ahora suponemos que esta dislocación en la interfase es de forma circular su nucleación será más favorable cuando el anillo de dislocación tiene un radio $r_c = R_p/\sqrt{2}$ (18)(19).

Al aplicar una tensión de corte, como ocurre en los experimentos de torsión este anillo circular tiene la tendencia a deformar en una elipse separandose de la interfase. Esto implicaría que adquiere las propiedades de una dislocación común aumentando su energía. Sin embargo si la partícula acomoda su forma por un proceso de difusión y forma dientes o protuberancias en su superficie la dislocación permanecerá en la interfase con baja energía de línea. La fuerza de restitución estará determinada

por el aumento en la longitud de línea $\Delta L = \pi x^2 / 2 r_0$ siendo $x \ll r_0$ el máximo desplazamiento del lazo.

Calcularemos ahora la fricción interna a partir de la deformación anelástica causada por el desplazamiento del lazo.

Para calcular x igualamos el aumento de energía del lazo

$U = E_i \Delta L$ con el trabajo ΔW realizado por la tensión aplicada σ lo que nos da

$$\Delta W = \pi b \sigma x r_0 / 8$$

obtenemos entonces

$$x = \frac{\sigma b r_0^2}{4 E_i} \quad (1)$$

Con un desarreglo lineal $\delta = \frac{\Delta a}{a}$ donde a es el parámetro de red, habrá un número entero $n \leq R_p \delta / b$ de anillos en cada una de las tres direcciones ortogonales que podran relajar la deformación del precipitado.

De estos tres conjuntos de n lazos en general sólo uno podrá moverse apreciablemente cuando aplicamos una tensión. Si tenemos N_p precipitados de radio R_p por unidad de volumen cada uno con n dislocaciones móviles entonces la deformación anelástica ϵ_{an} estará dada por

$$\epsilon_{an} = \pi r_0 x b n N_p \quad (2)$$

Reemplazando x , E_i y r_0 por sus valores obtenemos

$$\epsilon_{an} = 0,34 n V_p \frac{\sigma}{G} \quad (3)$$

donde $V_p = \frac{4}{3}\pi R_p^3 N_p$ es la fracción volumétrica de precipitados que han perdido coherencia.

El valor de ξ_{av} es el máximo de relajación de la muestra si la deformación debida al movimiento de las dislocaciones está en fase con la tensión aplicada σ . Si tenemos un proceso de relajación simple controlado por difusión el máximo de fricción interna viene dado por:

donde $\xi_{el} = \sigma/2G$ es la deformación elástica de la probeta y donde hemos supuesto que solamente un lazo por partícula puede relajar por un proceso de difusión lo cual es probablemente válido en nuestro caso.

$$Q_{max}^{-1} \frac{\xi_{av}}{\xi_{el}} = 0,34 V_p$$

Con una fracción volumétrica del orden del 3% la fricción interna máxima sería $Q_{MAX}^{-1} = 1 \times 10^{-2}$ lo cual es más grande pero de magnitud comparable con el valor de $2,5 \times 10^{-3}$ de Fig. 3. El acuerdo entre estos valores es todo lo bueno que puede esperarse de un modelo tan crudo.

El valor experimental menor podría deberse a las restricciones de las dislocaciones en ciertos planos cristalográficos y al hecho que no todos los precipitados han perdido coherencia. Además debemos tener en cuenta que solamente contribuirán al pico las dislocaciones de la interfase cuyo movimiento es controlado por difusión y que pueden existir otras que se mueven libremente y sólo contribuyen al fondo continuo.

En este modelo el valor de $U_m = 26 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ debe atribuirse a la energía de activación para difusión en la superficie del

precipitado. El valor para autodifusión de Co es $V_1 = 67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ (20) y para Co en Cu es $V_2 = 54 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ (21).

El origen de esta discrepancia no esta bien establecido. Podría deberse a una disminución de la energía de activación para difusión en las cercanías de las dislocaciones en la interfase. Un fenómeno similar se ha observado en Ag en la cual se encontró una relación de 0,44 entre los valores de la energía de autodifusión en las dislocaciones y en el material (22).

El valor observado de $\zeta_0 = 2 \times 10^{-13}$ seg coincide en el orden de magnitud con el valor esperado para procesos de relajación controlado por dislocaciones.

CONCLUSIONES

De lo expuesto podemos concluir que la fricción interna resulta una herramienta valiosa para estudiar la pérdida de coherencia en sistemas que presentan el fenómeno de envejecimiento por precipitación.

Las mediciones del presente trabajo indican en forma conclusiva que la pérdida de coherencia produce un pico de fricción interna.

El modelo usado para estimar el efecto observado podría ser objeto de refinamientos, sin embargo parece dudos que la dependencia de Q^{-1} con V_p pueda ser determinada con suficiente exactitud.

Respecto a las discrepancias encontradas en los valores de

la energía de activación sería de interés una nueva determinación de las energías de difusión en este sistema como ha sido ya sugerido por Peterson (23).

REFERENCIAS

- 1) M. Hansen y K. Anderko, Constitution of binary alloys, Mc Graw Hill, N.Y. 1958, pag. 469
- 2) M.G. Corsen, Rev. Met. 27, 83 (1930)
- 3) C.S. Smith, Mining Met. 11, 213 (1930)
- 4) R.B. Gordon y M.N. Cohen, Age hardening of Metals, pag. 161 ASM (1940)
- 5) J.D. Livingston, Trans. AIME 215, 566 (1959)
- 6) J.J. Becker, Trans. AIME 209, 59 (1957)
- 7) V.A. Phillips, Trans. AIME 230, 967 (1964)
- 8) L.M. Brown y G.R. Woolhouse, Phil. Mag. 17, 181 (1968)
- 9) G.R. Woolhouse, Nature, 220, 573 (1968)
- 10) G. Schoeck, Phys. Stat. Sol. 32, 651 (1969)
- 11) J.D. Eshelby, Proc. Royal Soc. A 241, 376 (1956)
- 12) G. Schoeck, E. Bisogni, Phys. Stat. Sol. 32, 31 (1969)
- 13) F.J. Humphreys, Acta Met. 16, 1069 (1968)
- 14) V.A. Phillips y J.D. Livingston, Phil. Mag. 7, 969 (1962)
- 15) K. Krop, J. Mizia y A. Korbel, Acta Met. 15, 463 (1967)
- 16) G. Schoeck, Acta Met. 11, 617 (1963)
- 17) V.A. Phillips, Acta Met. 14, 271 (1966)
- 18) D.A. Jones y J.W. Mitchell, Phil. Mag. 3, 1 (1958)
- 19) M.F. Ashby y L. Johnson, Phil. Mag. 20, 1009 (1969)
- 20) H.W. Mead y C.E. Birchenall, J. Metals N.Y. 7, 994 (1955)
- 21) C.A. Mackliet, Phys. Rev. 109, 1964 (1958)
- 22) D. Turnbull y R. Hoffman, Acta Met. 2, 419 (1954)
- 23) F. Peterson, Solid State Phys. 22 (1969) Academic Press.

REFERENCIAS PARA LAS FIGURAS

Fig. 1 : Diagrama de fases para el sistema Cu-Co

Fig. 2 : Espectro de fricción interna para muestras envejecidas a 650°C durante los tiempos indicados

Fig. 3 : El máximo de Fig. 2 para una muestra envejecida 170 hs a distintas frecuencias. De este corrimiento se obtiene un valor de $\bar{U}_m = 26 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \pm 3$

Fig. 4 : Fricción interna de muestras envejecidas a 650°C y deformadas.

Fig. 5 : Fricción interna de muestras envejecidas a 600°C durante los tiempos indicados.

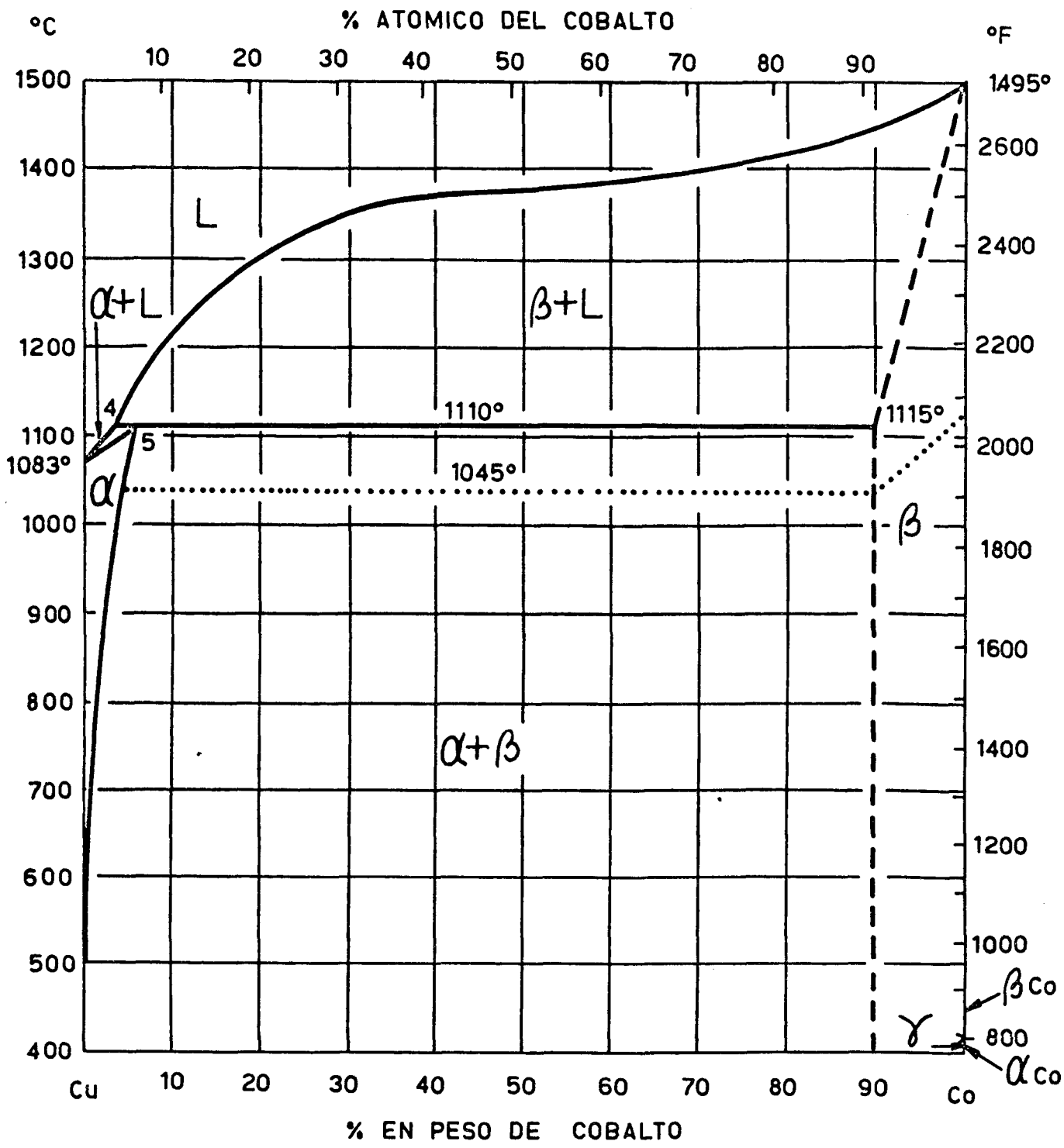


Fig. 1

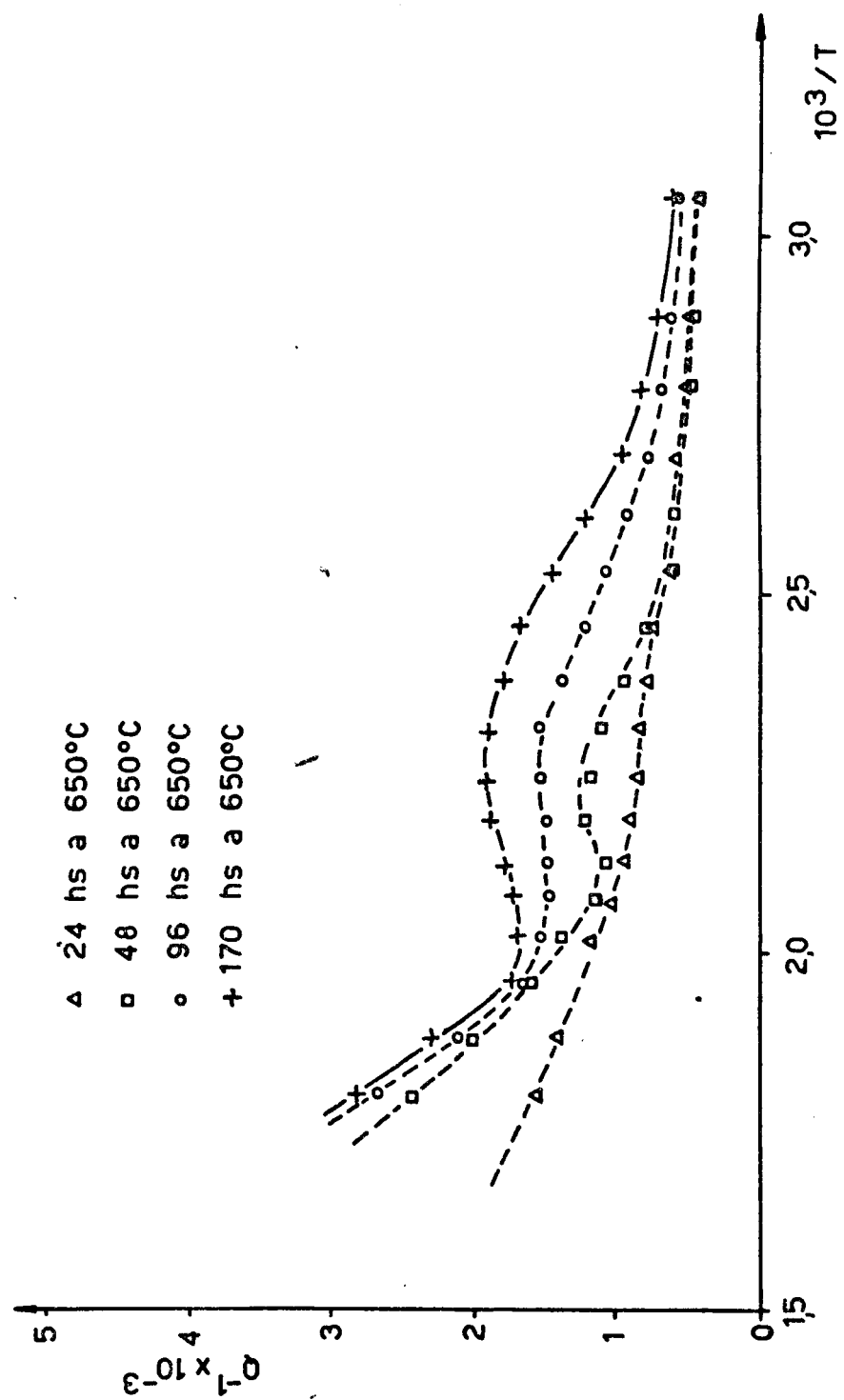


Fig. 2.

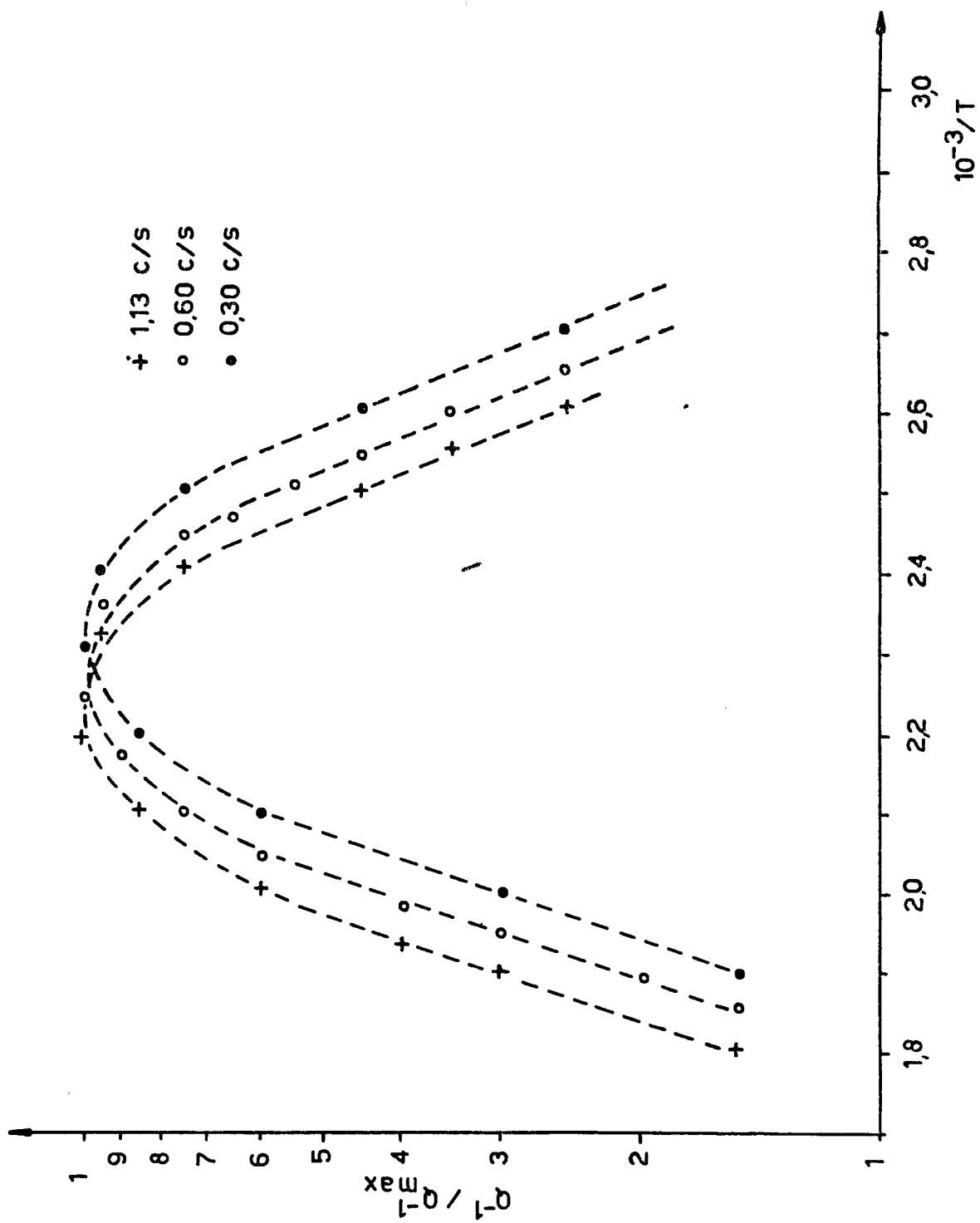


Fig. 3

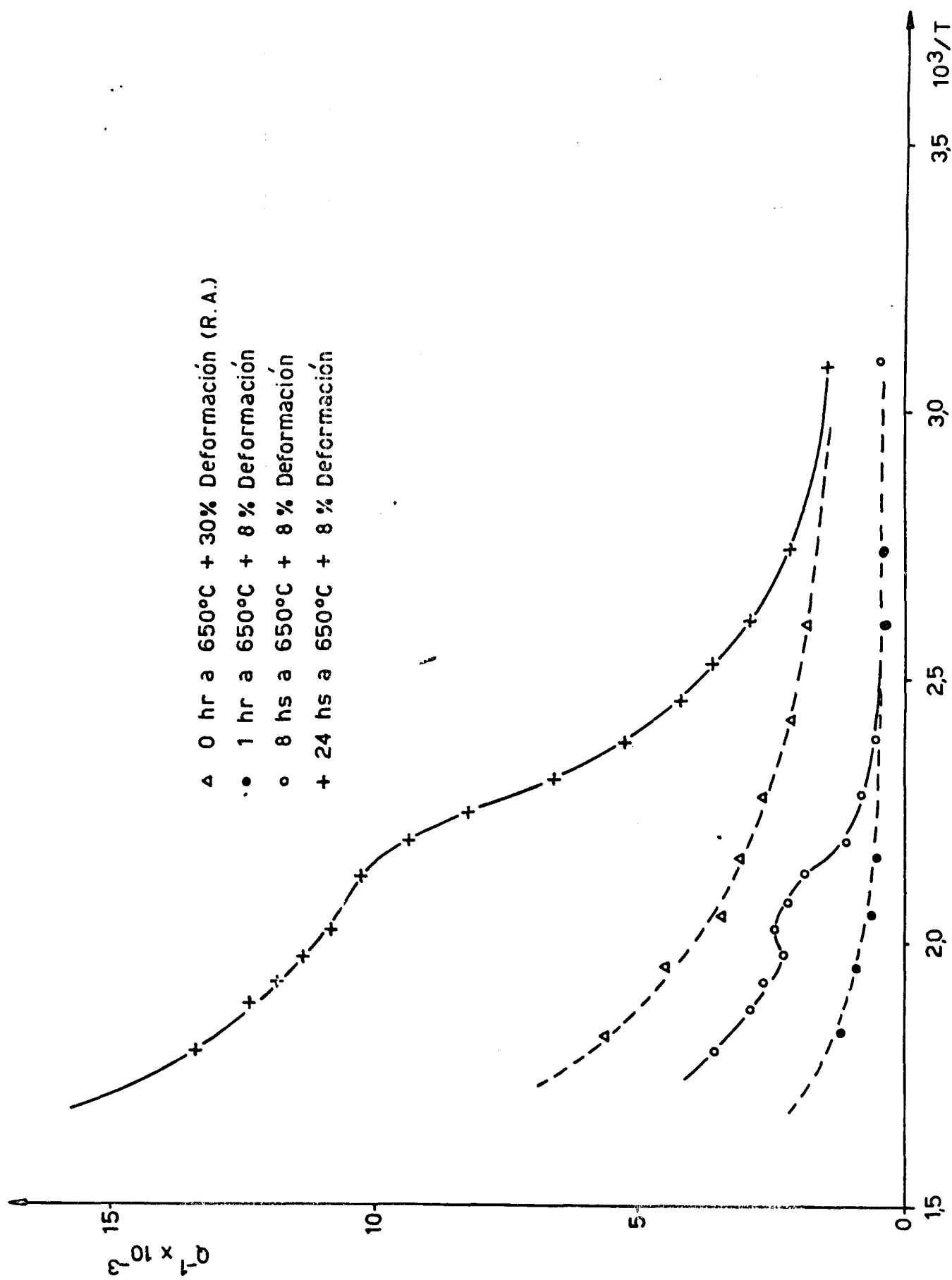
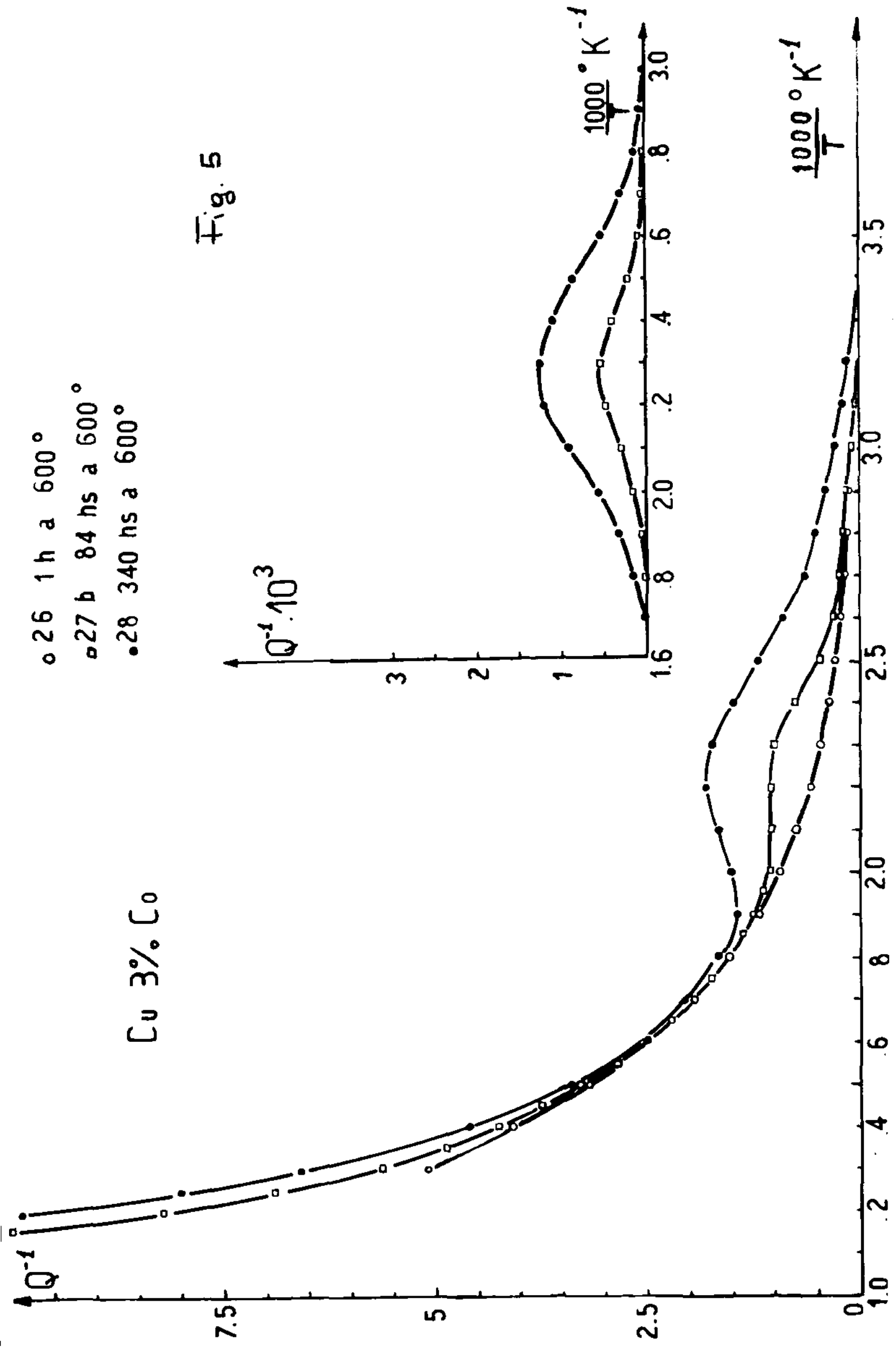


Fig. 4



CAPITULO IV

INTRODUCCION

EXPERIMENTAL

Preparación de las muestras.
Método de operación.
Secuencia de los tratamientos.
Resultados en Q^{-1} y M/M. Descripción de una medición típica.
Influencia del tiempo de envejecimiento a 200°C.
Estudio de la evolución de los efectos III y IV con las variables y . Influencia de la temperatura .
Estudio de la transformación que origina los fenómenos III y IV.

SINTESIS DE LOS RESULTADOS

OBSERVACIONES COMPLEMENTARIAS

Metalografía
Rayos X y microscopía electrónica.

SECUENCIA DE LA TRANSFORMACION

DESPUES DEL ENVEJECIMIENTO A 200°C

SOBRE EL ORIGEN DE LOS FENOMENOS

ANELASTICOS OBSERVADOS

CONCLUSIONES

REFERENCIAS

FIGURAS

REFERENCIAS PARA LAS FIGURAS

I.- INTRODUCCION

Los fenómenos anelásticos en aleaciones binarias han recibido considerable atención en los últimos años (1-6). Muy poco se conoce en cambio sobre fricción interna y efectos relacionados en soluciones sólidas sobresaturadas fundamentalmente en lo que hace a la influencia de la precipitación en dichos fenómenos y en particular en las aleaciones termoenvejecibles.

En Al-Ag Damask y Nowick (7) y Bisogni y Schoeck (8) han observado un pico a 150°C después de envejecer a 240°C. Este máximo es estable y un modelo para su explicación ha sido dado por Schoeck (9) basado en la relajación de tensiones en interfase de precipitados semicoherentes o incoherentes.

En Al-4% Cu, Ke (10) y Berry (11) observaron un pico alrededor de 185°C después de envejecer a 200°C cuya latencia disminuye con el tiempo y que atribuyen a un mecanismo de Zener (12). Después de calentar a 230°C aparece un nuevo pico a 120°C relacionado con la relajación de tensiones en la interfase de precipitado metaestable .

En Al-Zn el único estudio fué llevado a cabo por Nowick (13) para 39% en peso de Zn. Observó solamente un aumento del background con la temperatura que alcanza su máximo nivel al recocer a 150°C durante 50 horas. Se atribuye al relajamiento acoplado de tensiones provocado por la precipitación discontinua en los bordes de grano. Este trabajo da cuenta unicamente de resultados

de fricción interna entre temperatura ambiente y 100°C.

De acuerdo con el diagrama de fases aceptado (14-15) y Fig. 1, y a la secuencia de precipitación conocida (16) uno esperaría encontrar en este sistema efectos similares a los observados en Al-Cu y Al-Ag.

He considerado oportuno realizar un estudio más completo en este sistema tomando en cuenta que observaciones de microscopía electrónica (16-17) y rayos X (18) muestran que el precipitado intermedio α' es semicoherente y que el modelo de Schoeck (19) predice un máximo en la fricción interna en presencia de precipitados semicoherentes.

La aleación con 30% en peso de Zn fué elegida por cuanto está más cerca de las composiciones estudiadas con otras técnicas y comprobamos que el background es mucho menor que el de la aleación usada por Nowick (13).

En realidad los resultados que se reportan en este trabajo no dan una respuesta conclusiva sobre el objetivo original del trabajo, pero muestran la complejidad de la precipitación en este sistema y la necesidad de investigaciones más cuidadosas.

II.- EXPERIMENTAL

II.1. Preparación de las muestras

Las muestras fueron preparadas fundiendo en aire Al y Zn

de alta pureza 99,99 procedentes de Amer. Smelting & Refining Co. El lingote obtenido después de colado en molde de bronce fué homogeneizado a 450°C y laminado en frío hasta 0.8 mm de espesor. Dado que el trafilado de la aleación producía alambres con fisuras se usó como muestra placas de 0,8 x 4 mm de ancho y 70 mm de largo.

II.2. Método de operación

Una serie de mediciones preliminares nos permitió conocer cuales eran las variables más importantes en el estudio de los fenómenos anelásticos presentes en este sistema. Así por ejemplo enfriando después de envejecer a 200°C durante 18 horas muestra solo un aumento del fondo continuo, sin embargo, calentando nuevamente, a partir de 80°C la fricción interna aumenta rapidamente y el posterior enfriamiento desde 200°C ya muestra un fenómeno totalmente desarrollado.

Esta y otras observaciones que se mencionan más abajo nos permitieron inferir que el tiempo de envejecimiento a 200°C, la velocidad de enfriamiento, la temperatura hasta la que se enfría después del envejecimiento y el tiempo a esa temperatura son variables muy importantes.

Secuencia de los tratamientos

Por todo lo mencionado se decidió estudiar estos fenómenos mediante experiencias tipo esquematizadas en la Fig. 2. Antes

de colocarse en el péndulo las probetas fueron tratadas a 450°C un tiempo del orden de 10 horas y templadas en agua fría que resultó suficiente para solubilizarlas y obtener una estructura reproducible cualquiera haya sido el estado anterior. Este hecho permite realizar mediciones sobre la misma muestra disminuyendo la dispersión en los resultados por pequeñas diferencias en composición.

Como el tiempo a 20°C después del templeado parece tener influencia en la primera curva, se adoptó en todos los casos un tiempo de 2 horas a esa temperatura para asegurar que las zonas de G.P. formadas durante ese intervalo daban siempre la misma contribución.

La curva 1 corresponde al calentamiento inicial a una velocidad de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de envejecimiento. Se eligió 200°C para poder comparar con observaciones en la literatura de microscopía electrónica (16-17) y rayos X (18) del proceso de precipitación a esa temperatura.

Las muestras fueron envejecidas durante tiempos t entre 0,25 y 100 horas. El enfriamiento se realizó a dos velocidades v distintas: a $2^{\circ}/\text{minuto}$ hasta una temperatura Θ para muestras tratadas en el péndulo lo que permite medir la curva 2 de la Fig. 2, y para muestras envejecidas fuera del péndulo se templó directamente en agua. Se estudió la influencia del tiempo S a la temperatura Θ , por ejemplo del tiempo a 20°C en las muestras templadas.

Posteriormente se midió calentando (curva 3) hasta 200°C siempre a 2°C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 0,5 horas para luego enfriar midiendo la curva 4. Eventualmente se puede realizar otro ciclo bajo las mismas condiciones para encontrar curvas 5 y 6.

En lo que sigue distinguiremos el estado de las muestras mediante los cuatro parámetros mencionados t, v, s, θ ; por ejemplo en una probeta envejecida 18 horas a 200°C, templada a 20°C y medida después de 700 horas a 20°C, se denomina 18 hs, templada, 700 hs, 20°C.

III.- RESULTADOS EN Q^{-1} Y AM/M

III.1. Descripción de una medición típica. Probeta: 18, 2°C/min, 2 hs, 20°C

La Fig. 3 muestra los resultados obtenidos en fricción interna (Q^{-1}) y período P correspondiente a los tratamientos enumerados antes.

Curva 1: El valor de fricción interna a 20°C es del orden de 10×10^{-4} y aumenta hasta alcanzar valores del orden de $60-70 \times 10^{-4}$ a 200°C. El hecho que después de 120°C se observe precipitación discontinua, y la desaparición de las zonas de G.P. y probablemente el recocido de defectos introducidos durante el montaje hace que tomemos como curva de referencia a la curva

0 (cero), monótona creciente definida con los valores medidos entre temperatura ambiente y 200°C.

Las mismas razones hacen que la curva 1 de período no pueda tomarse como referencia. Definimos como curva 0 de período una recta con la pendiente y el nivel medidos en el rango de 100°C a 200°C.

Curva 2: Esta curva presenta el estado espúes del tratamiento a 200°C y para estudiar la influencia del envejecimiento se muestra la diferencia entre 2 y 0 (Fig. 4) que llamamos (2-0) para fricción interna y $\Delta M/M$ de acuerdo a (2). Es solo una coincidencia que los valores del período a 200°C son casi los mismos, para tiempos t mayores o menores de 18 horas se observan diferencias que pueden ser positivas o negativas con respecto al valor $P_{200^\circ\text{C}}$ de la curva 1.

Curva 3: En esta curva se observa un aumento pronunciado de fricción después de 80°C que está acompañado de una estabilización en el módulo elástico. Por tratarse de un estado totalmente metaestable resulta muy difícil realizar un estudio de estas variaciones, efectuándose en cambio el estudio de las diferencias entre los estados anterior y posterior correspondientes a las curvas 2 y 4.

Curva 4: Obtenida durante el enfriamiento, presenta los fenómenos completamente desarrollados. Repetición del ciclo muestra que la curva 6 es idéntica a la curva 4, observándose que la curva 5 medida en calentamiento tiene sistemáticamente valores

un poco inferiores a los de 4 y 6 medidas durante el enfriamiento.

Con el objeto de analizar los resultados presentamos la diferencia entre las curvas 4 y 2 que llamamos (4-2) en fricción interna y $\Delta M/M$ (Fig. 4). El hecho que tomamos la curva 2 como curva de referencia para estudiar los efectos que aparecen durante el segundo ciclado térmico implica que los efectos que aparecen en la curva 2 no desaparecen posteriormente. Esta hipótesis parece justificada porque no se observa una disminución del nivel de esta curva aún después de 200 horas a 200°C.

III.2. Influencia del tiempo de envejecimiento t a 200°C

III.2.1 Observaciones durante el primer enfriamiento (curva 2). Velocidad de enfriamiento 2°/min.

La Fig. 5 c muestra directamente el efecto del tiempo a 200°C en la fricción interna (curvas 2-0). Se observa un aumento de la fricción interna para tiempos mayores de 3 horas y este efecto parece estabilizarse después de un tiempo del orden de 40 horas. Con estos resultados es imposible decidir si las observaciones corresponden a un aumento del background o a un pico de fricción interna que tiene su máximo a una temperatura mayor de 200°C. Mediciones por arriba de 200°C destruirían el estado formado a 200°C.

La Fig. 5 a presenta los resultados correspondientes a M/M (2-0). Se observa un aparente aumento del módulo en todo el rango de temperatura después de 3 horas, pero no es clara la evolu-

ción de las curvas $\Delta M/M$ vs. temperatura con el tiempo a 200°C .

Por tal razón suponemos que el efecto observado es la superposición de dos efectos: -una variación del nivel general del módulo (para tiempo inferior a 1 hora es una disminución y para tiempos mayores un aumento que parece aumentar más rápidamente en las primeras 10 horas);

- una disminución en $\Delta M/M$ que crece al aumentar la temperatura y que aparece para $t \simeq 3$ horas y se estabiliza para $t \simeq 20$ horas.

De acuerdo a esta hipótesis la Fig. 5 b presenta la variación de $\Delta M/M$ para los distintos tiempos a 200°C .

De la evolución de $\Delta M/M$ con la temperatura mostrada en la Fig. 5 b asociamos esta disminución con el aumento observado en Q^{-1} (Fig. 5 c).

En conclusión consideramos que el tiempo a 200°C tiene por lo menos dos efectos:

a) Un efecto que llamaremos I que se traduce en un aumento del nivel del módulo, desde el comienzo y siguiendo una ley aproximadamente lineal en $\log t$ (Fig. 10) y que no da una contribución importante a la fricción interna.

b) Un segundo efecto que llamamos II que se manifiesta con una disminución de módulo "asociada" a un aumento de fricción interna que aparece después de 3 horas y que se estabiliza alrededor de 20 horas.

III.2.2 Observaciones durante el 2° enfriamiento (curva 4)

La Fig. 6 muestra las variaciones observadas (curvas 4-2) en fricción interna y $\Delta M/M$, después de enfriar a 2°/min hasta 20°C mantenidas 2 horas ó 20 horas a esta temperatura y calentadas hasta 200°C con las condiciones mencionada en la sección II.3.

Fricción interna (Fig. 6 b)

Después de 2 horas a 20°C no se observa ninguna variación para t inferiores a 4 horas a 200°C. Para tiempos mayores a 4 horas se observa un aumento espectacular con un máximo en el rango de temperatura entre 120 - 160°C. A primera vista el fenómeno parece crecer muy rápidamente entre 3 y 10 horas y luego disminuye en forma menos rápida.

Para tiempos de 20 horas a 20 °C el fenómeno está presente después de 3 horas y el máximo obtendio es mayor que en las muestras con 2 horas a 20°C para un mismo tiempo de envejecimiento.

Para tiempos del orden de 70 horas a 200°C el fenómeno se presenta menor pero con mayor apariencia de un pico de relajación.

De los resultados descriptos tendríamos dos fenómenos que aparecen simultáneamente, uno de ellos desaparece para $t > 40$ hs, el otro que permanece sin disminuir sensiblemente hasta 100 hs.

$\Delta M/M$ (fig. 6a)

El efecto que aparece en esta propiedad se observa en los mismos tiempos en que lo hacen los efectos en fricción interna.

La variación en $\Delta M/M$ en función de temperatura presenta una similitud con un efecto de relajación con un punto de inflexión en el rango 120 - 150°C. La variación de módulo se manifiesta siempre en un aumento en el valor a 20°C. La evolución con la temperatura se caracteriza por el hecho de que para $t \leq 18$ hs la variación se hace negativa y para $t > 18$ hs es siempre positiva. Para un tiempo de 70 hs obtenemos una curva muy similar a un efecto de relajación. Igualmente que en el caso de fricción interna, en base a los resultados citados precedentemente podríamos distinguir dos fenómenos que contribuyen al cambio de módulo observado: -i) un fenómeno cuyo efecto es disminuir el módulo y que

desaparece para tiempos del orden de 20 hs;

ii) y otro que aumenta el módulo y que está siempre presente.

Análisis de las curvas 4-2

Las dos propiedades observadas presentan dos fenómenos cuyas características son similares en lo que hace al rango de temperatura en que se manifiestan y al orden de magnitud de los tiempos en los cuales aparecen o desaparecen. Llamemos III al fenómeno presente después de 100 hs a 200°C y IV al que desaparece a 40 hs. Intentaremos una evaluación más cuantitativa de las correlaciones mencionadas basadas en observaciones e hipótesis de trabajo.

- a) se observa que después de tiempos superiores a 70 hs a 200°C solamente el fenómeno III está presente. Este fenómeno presenta las características de un proceso de

relajación con un máximo en el rango 125 - 130°C. La relación entre $\delta_{\max}$ y $\Delta M/M$ es aproximadamente constante e igual a 0.58 (0.59 para 70 hs, 0.57 para 100 hs y del orden de 0.60 para 18 hs), con $\delta = \pi Q^{-1}$ (3).

- b) a temperaturas bajas la componente negativa IV de $\Delta M/M$ tiende a cero al mismo tiempo que la componente que da la variación positiva de $(\Delta M/M)$ III, tiende hacia su valor máximo. Podemos entonces evaluar este valor máximo para los distintos tiempos como el valor extrapolado en el estado de equilibrio (Fig. 7). Estos valores están dados en la tabla de la Fig. 8.
- c) en función de las observaciones anteriores y para continuar con el análisis de los resultados es necesario introducir las siguientes hipótesis acerca del fenómeno III:
 - i) La relación $\delta_{\max}/\Delta M/M$ es constante e igual a 0.58 para todos los tiempos a 200°C; valor no muy lejano del correspondiente a un proceso de relajación (0.50 de acuerdo al modelo del sólido lineal standard).
 - ii) Los picos de fricción interna son homotéticos. Esto se comprueba por cuanto la temperatura del máximo no cambia en una cantidad apreciable después de tiempos en el rango de 18 a 100 horas y la homotecia se cumple perfectamente entre 18 y 70 hs en la zona entre 20 y 140°C.

Con estas hipótesis podemos trazar las curvas "teóricas" correspondientes al fenómeno III y por diferencia obtener la contri-

bución del fenómeno IV en Q^{-1} y $\Delta M/M$. La serie de curvas III (Fig. 8) se obtiene usando como curvas de referencia las de 70 hs donde, repetimos, se supuso que el fenómeno IV ha desaparecido, aplicando la relación de homotecia.

$$Q_t^{-1} = Q_{(70)}^{-1} \left(\frac{\Delta M}{M} \right)_{\text{máx}}(t) / \left(\frac{\Delta M}{M} \right)_{\text{máx}}(70) \quad (3)$$

y

$$\left(\frac{\Delta M}{M} \right)_t = \left(\frac{\Delta M}{M} \right)_{70} \cdot \left(\frac{\Delta M}{M} \right)_{\text{máx}}(t) / \left(\frac{\Delta M}{M} \right)_{\text{máx}}(70) .$$

Se ve que el fenómeno III aparece después de 3 o 4 hs a 200°C y crece hasta alcanzar un valor máximo alrededor de 10 hs para luego disminuir.

La serie de curvas IV (Fig. 9) obtenida restando las curvas II de las (4-2) no muestran una evolución clara en fricción interna y módulo así como tampoco una correlación precisa entre ambos. Sin embargo conviene señalar que por tratarse de curvas obtenidas por diferencias sucesivas la precisión de las mismas es pobre (del orden del 15%). A pesar de todo puede observarse que los aumentos mayores en Q^{-1} están acompañados de las mayores variaciones en $\Delta M/M$. Como en el caso del fenómeno I es difícil decidir si estamos en presencia de un pico o de un efecto de background. Se observa si que el efecto crece entre 3 y 5 hs y luego desaparece muy rápidamente.

En conclusión podemos decir que este fenómeno IV guarda

cierta analogía con el II y que es posible que se trate de dos manifestaciones con el mismo fenómeno físico original. En la Fig. 10 se presentan las variaciones con el tiempo de envejecimiento de los cuatro fenómenos analizados.

Hemos tratado de definir cada fenómeno por una característica; para el fenómeno I elegimos el aumento del módulo a 20°C, para el fenómeno III, el valor que llamamos $\Delta \left(\frac{\eta}{\eta} \right)_{\text{máx}}$ para los fenómenos II y IV la disminución de módulo a 200°C.

III.3 Estudio de la evolución de los efectos III y IV con las variables Δ y Θ

En el párrafo precedente se estudió la influencia del tiempo de envejecimiento a 200°C sobre el estado final de los fenómenos III y IV y se vió la necesidad de realizar un ciclo posterior al envejecimiento para desarrollar estos fenómenos.

A continuación se describen una serie de ensayos efectuados para definir en la forma lo más precisa posible, las condiciones bajo las cuales estos fenómenos tienen lugar. En este sentido resulta importante conocer cual es el rango de temperatura por debajo del cual es necesario enfriar la probeta para observar los fenómenos.

Influencia de la temperatura Θ .

La Fig. 11 presenta las curvas de fricción interna de tres muestras, (18 hs, 2°/min, 0, 150°C); (18 hs, 2°/min, 0, 110°C) y (18 hs, 2°/min, 0, 20°C). Se observa que al enfriar hasta 150°C las curvas 2,3 y 4 se confunden y no aparece fenómeno alguno. En

cambio al enfriar hasta 110°C la curva 3 ya presenta valores mayores a los del enfriamiento y en la curva 4 los fenómenos III y IV ya aparecen. Cuando enfriamos hasta 20°C, la curva 3 muestra el aumento grande después de 80°C y la 4 los fenómenos totalmente desarrollados. También se comprobó que enfriando por debajo de temperatura ambiente (-180°C) no produce aumento alguno en los fenómenos.

Una comparación de los efectos de estas temperaturas parece indicar que para obtener los fenómenos completos es necesario enfriar por debajo de una "temperatura característica" lo que sugiere la presencia de una transformación sin involucrar un cambio de fase.

III.3.2 Estudio de la transformación que origina los fenómenos III y IV.

Con el fin de poder precisar la naturaleza de esta transformación se realizó una serie de experiencias adicionales consistentes en observar la influencia del tiempo S a diferentes temperaturas θ después de 18 hs a 200°C.

Las muestras se envejecieron en el péndulo y fueron enfriadas a la temperatura de interés a una velocidad de 5°/min. De esta forma se estudió sucesivamente la cinética en fricción interna y $\frac{\Delta M}{M}$ a 130°C, 110°, 90°, 60° y 40°C, rango de temperatura que parece más interesante a la luz de lo dicho en III.3.1.

La Fig. 12 presenta los resultados; las curvas han sido normalizadas en porcentaje de evolución. Se observa que las curvas de cinética son de tipo S pudiendo definirse una pendiente media cuya intersección con la abscisa no define un "tiempo de incubación" τ para la cinéticas en θ^{-1} y τ^1 para las cinéticas en $\Delta M/M$. Se observa también que las curvas de fricción interna y módulo están desfasadas en tiempo y que la evolución de fricción interna es siempre anterior a la de $\frac{\Delta M}{M}$.

Otra observación importante es el hecho que τ tiene un valor mínimo para una temperatura del orden de 80°C.

Si se supone que el porcentaje de transformación es directamente proporcional a la evolución observada podemos definir una velocidad media de transformación Ψ , pendiente de la recta que determina y observamos que este parámetro, porcentaje de transformación por minuto, tiene un máximo también alrededor de esa misma temperatura. Asimismo se observa que la magnitud del fenómeno III parece depender de la temperatura de la cinética y pasa también por un valor máximo en el mismo rango de temperatura (ver Fig. 13).

Estos resultados sugieren la existencia de una curva de transformación con nariz alrededor de 80°C.

Otros experimentos confirman este tipo de curva. En muestras templadas en agua fría después del envejecimiento a 200°C durante un tiempo t , tratamiento generalmente usado para investigación con rayos X, se midieron las curvas 3, 4, 5 y 6 en Q^{-1} . Para $t = 5$ hs, 18 hs y 100 hs después de 2 hs a 20°C no aparece en la curva 3 el aumento pronunciado, característico de la aparición de los fenómenos III y IV (solamente se observa un ligero aumento a temperaturas superiores a 150°C) y en la curva 4 se observan los fenómenos III y IV muy poco desarrollados. Un nuevo ciclo, curvas 5 y 6, hace aparecer estos fenómenos completamente desarrollados y además la curva 6 es idéntica a la curva 4 de muestras enfriadas a 2°/min (ver Fig. 14).

Después de 700 hs a 20°C las curvas 3, 4, 5 y 6 no muestran mucha variación entre ellas y además se observa que la curva 3 ya presenta los fenómenos III y IV desarrollados pero con una magnitud menor a la correspondiente a las muestras enfriadas a 2°C (Fig. 15).

Si bien estos resultados confirman la existencia de una transformación no es posible abrir juicio sobre la naturaleza de la misma.

Sin embargo la presencia de esta transformación no es suficiente para explicar el comportamiento observado al enfriar directamente hasta tempera-

tura ambiente ya que en este caso no se observa ninguna evolución en Q^{-1} , que sin embargo está presente en el segundo calentamiento. Esto sugiere que durante el enfriamiento pasamos por un "estado intermedio" que no afecta Q^{-1} ni $\frac{\Delta M}{M}$ pero que es fundamental para que la transformación estudiada más arriba esté presente. Para probar esta hipótesis una muestra con 18 hs a 200°C fué enfriada a 5°/min hasta 20°C e inmediatamente calentada a 5°/min hasta 110°C y se estudió la cinética de la evolución a esta temperatura (Fig. 12). Se observó que el tiempo incubación es del orden de algunos segundos y que la velocidad promedio es del orden de 5%/min.

Si comparamos con la cinética de enfriamiento directo descripta antes, notamos: i) que el tiempo de incubación de 15 minutos para 110°C ha desaparecido; ii) que la velocidad media es casi un factor tres mayor en este caso y aproximadamente un factor dos mayor que la velocidad máxima observada a 90°C.

Algunas conclusiones importantes pueden extraerse ya de estas observaciones:

- a) la necesidad de la existencia de un estado intermedio antes de llegar a un estado de equilibrio responsable de los fenómenos III y IV;
- b) la mayor parte del tiempo de incubación observado en el enfriamiento directo debe estar vinculado a la nucleación de ese estado intermedio;
- c) la transición del estado primitivo al estado intermedio no es instantánea y necesita un tiempo para completarse;
- d) la curva de transformación del estado primitivo al intermedio presenta las características de una curva tipo C. Esto corresponde a la observación efectuada en las muestras templadas donde no se observan la aparición de los fenómenos III y IV durante el segundo calentamiento (inmediatamente después de templadas). La temperatura de la nariz debe estar a una temperatura menor de 90°C (de acuerdo a las observaciones de velocidad de transformación aparente), y mayor de 20°C (de acuerdo al comportamiento de las muestras templadas).

Asimismo los cambios del estado primitivo al intermedio y de éste al estado de equilibrio pueden ocurrir en forma simultánea en un rango de temperatura.

III.4 Síntesis de los resultados

El conjunto de las mediciones efectuadas en Q^{-1} y $\Delta M/M$ muestra que los fenómenos anelásticos que acompañan la precipitación en este sistema son extremadamente complejos. Si bien un análisis posterior irá acompañado de observaciones complementarias (con rayos X y microscopía óptica) es conveniente por razones de simplicidad sintetizar las observaciones generales más salientes.

Inmediatamente después de calentadas a 200°C las muestras están caracterizadas por un estado inicial S_0 ; este estado se mantiene hasta tiempos del orden de 3 hs durante el cual ya se produce un aumento de módulo (fenómeno I). Para tiempos mayores de 3 hs tenemos un estado S_1 (estado primitivo) que se caracteriza por un aumento del valor de Q^{-1} acompañado por una disminución de módulo, la presencia del estado S_1 condiciona la aparición de todos los demás fenómenos observados. Para velocidades de enfriamiento suficientemente lentas, del orden de 2°/min, pasamos a un estado intermedio S_2 para temperaturas del orden de 50°C. Este estado no introduce cambios significativos en las propiedades anelásticas pero es fundamental para la posterior observación de los fenómenos III y IV. Finalmente al calentar nuevamente pasamos a un estado S_3 , que parece ser de equilibrio, y se caracteriza por un aumento en el módulo y un pico en Q^{-1} , tipo relajación, alrededor de 120°C (fenómeno III) y además una eventual disminución de módulo acompañada por un aumento de fricción interna. (Fenómeno IV).

En la Fig. 16 se esquematiza el conjunto de los resultados después de los diferentes tratamientos realizados.

IV.- Observaciones complementarias y trabajos realizados por otros.

IV.1 Metalografía

Con el objeto de aclarar los fenómenos observados con fricción interna y módulo se decidió realizar observaciones metalográficas de las probetas en los distintos estados, antes y después de todos los tratamientos.

Las muestras fueron electropulidas en una mezcla de 10% de ácido perclórico y 90% de butilcellosolve.

La primera observación realizada de las probetas templadas desde 450°C muestra que el tamaño de grano era homogéneo en cada muestra pero diferían de probeta a probeta en un factor de 1 a 5 aproximadamente. Sin embargo se comprobó que esta diferencia no parece tener influencia en los efectos anelásticos observados.

En la Fig. 17a se presenta una metalografía típica de una probeta después del tratamiento de homogeneización a 450°C. El efecto del tratamiento posterior a 200°C se presenta en la Fig. 17b donde puede apreciarse precipitación homogénea en el grano y precipitados sobre los límites de grano. Se observó que estos efectos ocurren en los primeros minutos a 200°C y que no cambian posteriormente y que la precipitación discontinua en especial tiene lugar durante el calentamiento dentro del rango de temperatura 100-120°C.

Las Figuras 17c y 17d presentan la estructura observada después del envejecimiento a 200°C, estado que corresponde al fin de la curva 2 de fricción interna. Las Figuras 17e y 17f corresponden a observaciones sobre la misma muestra después de calentar nuevamente hasta 200°C y enfriar a 20°C. (Estado correspondiente al fin de la curva 4 de fricción interna).

Se constata que no hay ninguna diferencia en el tamaño de grano, proporción y distribución de la precipitación discontinua ni en la precipitación en los bordes de grano así como tampoco se observan diferencias apreciables en la precipitación en los granos.

En consecuencia estas observaciones permiten inferir que los efectos anelásticos están relacionados con fenómenos submicroscópicos por ejemplo con la estructura de los precipitados, distribución de tensiones alrededor de los precipitados, variación de la densidad y distribución de la red de dislocaciones.

IV.2 Observaciones con rayos X y microscopía electrónica.

En trabajos anteriores (16,18,19,20) se han reportado observaciones de la descomposición de Al-Zn a distintas temperaturas mediante técnicas de rayos X. Es bien conocido el hecho, que comprueba las observaciones de microscopía óptica, de que la precipitación tiene lugar en dos formas: una precipitación discontinua que comienza en bordes de grano y que está constituida por la fase β de estructura h.c.p. y una precipitación homogénea cuya cinética de evolución es zona de Guinier Preston esféricas $\rightarrow$ zonas de G.P. elipsoidales $\rightarrow$ fase romboédrica R $\rightarrow$ fase cúbica de cara centrada $\rightarrow$ fase de equilibrio β (h.c.p.).

En el caso de una aleación de 30% en peso de Zn los valores de tiempos de recocido a 175°C y 225°C para la aparición de las distintas fases se muestran en tabla I (tomados de Simerska y Synecec (19)):

T	Romb.	α^1	β
175°	4 hs	30 hs	-----
225°	1 h	7 hs	24 hs

De esto podemos interpolar que a 200°C los tiempos serán del orden de 3 hs para la fase Romboédrica, 20 hs para α^1 y mayor de 50 hs para β .

Este tiempo de aparición de la fase R corresponde al tiempo de la aparición del estado S_1 lo que parece indicar una posible identificación de S_1 con la fase R.

Para substanciar estos resultados en nuestro caso fueron tomados diagramas Debye Scherrer de alambres del mismo material de las muestras usadas en fricción interna que, después de 18 hs a 200°C confirman la existencia de la fase romboédrica y de β y están de acuerdo con las observaciones generales realizadas por otros autores. Un ciclado posterior hasta 200°C mostró un aumento de la intensidad de las líneas de Zn, y una aparente desaparición de las fases intermedias. No obstante creemos necesario efectuar un estudio más amplio con esta técnica para poder comparar con las características de los fenómenos anelásticos.

Con microscopía electrónica (17) se ha mostrado que después de una semana a 200°C los precipitados evolucionan y se halla principalmente β . En consecuencia el estado S_3 que consideremos de equilibrio parece identificable con la fase de equilibrio β .

Por lo expuesto el estado intermedio S_2 , después de la primera transformación, estaría muy probablemente relacionado con la fase α^1 .

V.- Secuencia de la transformación en el sistema Al-Zn 30 después del envejecimiento a 200°C.

Los resultados de fricción interna y la confrontación con observaciones efectuadas mediante otras técnicas permiten concluir sobre la necesidad de la existencia de una secuencia de transformación que implica el trazado de curvas TTT para este sistema.

Si bien la fricción interna es una poderosa herramienta para el estudio de aleaciones, existen restricciones de tipo técnico que no permiten obtener

una verdadera curva TTT, esencialmente, el problema de enfriamiento dentro del péndulo que impide velocidades de enfriamiento superiores a 5°/min dificultando la observación de la cinética.

Podemos en cambio obtener valores que permiten tener una idea de lo que serían las verdaderas curvas TTT.

En base a nuestros resultados de fricción interna se presenta en la Fig. 18, un esquema de la transformación $\alpha^1 \rightarrow \beta$ con la suposición que la fase romboédrica es el estado inicial después de tiempos de recocido a 200°C mayores de 3 hs.

De acuerdo a las variaciones de velocidad promedio observada después de diferentes tipos de tratamientos (III.3.2) inferimos una curva hipotética (a) para la transformación $R \rightarrow \alpha^1$ que para temperaturas superiores a 90°C estaría muy cerca de la primera aparición de β y por abajo de 90°C se encontraría más separada, las narices ubicadas 80°C para $\alpha^1 \rightarrow \beta$ y del orden de 60°C para $R \rightarrow \alpha^1$.

En la Fig. 18 la curva (b) corresponde a los tiempos de mutación observados y definidos en (III.3.2.) mientras que la curva (c) corresponde a un cambio de 50% en Q^{-1} , la curva (d) a un cambio de 95% en Q^{-1} y la (e) a un cambio de 90% en $\Delta M/M$. Esta diferencia observada en las variaciones de Q^{-1} y $\Delta M/M$ es explicable por un enriquecimiento progresivo de zinc en la fase β con el consecuente empobrecimiento de la matriz.

Los resultados mencionados en (III.2.2) sobre la influencia del tiempo a 20°C en muestras con tiempo de envejecimiento a 200°C menores de 5 hrs sugieren que en ese caso las narices se encuentran ubicadas a tiempos mayores.

Si bien la introducción de este tipo de curvas TTT puede aparecer arbitraria una comparación con los resultados de Anantharaman (15) muestra que es previsible una evolución $R \rightarrow \alpha^1 \rightarrow \beta$ a temperatura ambiente. Por otra par-

te Lorimer y Nicholson (22) han propuesto una teoría de nucleación de los precipitados en aleaciones de aluminio que muestra la existencia de una temperatura con una frecuencia de nucleación máxima que corresponde a las narices observadas.

VI.- Sobre el origen de los fenómenos anelásticos observados.

En la descripción de los resultados hemos distinguido cuatro fenómenos, (I,II,III,IV). A la luz de la secuencia de transformación considerada en el párrafo anterior y las características particulares de cada uno de los tipos de precipitados trataremos de atribuir una interpretación física a cada uno de los fenómenos.

VI.1 Fenómeno I: Este fenómeno aparece desde los primeros minutos del envejecimiento y se ha comprobado que se mantiene por lo menos hasta tiempos del orden de 100 hs a 200°C por lo tanto inferimos que no está relacionado con la presencia de ninguna fase en particular, y que se debe únicamente a un empobrecimiento en Zn de la matriz, lo que es sabido produce un efecto de este tipo (23). Esta interpretación es coincidente con la dada por Nowich (13) para explicar el aumento del módulo que nosotros atribuimos al fenómeno III.

VI.2 Fenómeno II: Este fenómeno se manifiesta por un aumento en fricción interna y una disminución en módulo que aparece en las primeras horas de envejecimiento a 200°C, y se estabiliza en tiempos del orden de 20 hs. Una posible explicación sería la pérdida de coherencia de las zonas de Guinier Preston para dar lugar a precipitados semicoherentes de fase R con la consiguiente creación de dislocaciones que justifican la disminución de módulo.

VI.3 Fenómeno III: Este es el fenómeno que ha sido estudiado con más detalle y que se manifiesta durante el segundo ciclo térmico en un pico de fricción interna con características muy parecidas a un efecto de relajación,

acompañada de un aumento de módulo. (La relación $\delta_{MAX}/\Delta M/M$ parece ser constante e igual a 0,58). Para su aparición es necesario envejecer a 200°C un tiempo $t > 3$ hs; hasta $t = 10$ hs el fenómeno crece con el tiempo a 200°C, y luego comienza a disminuir muy lentamente (Fig. 10). Anteriormente hemos caracterizado este fenómeno con el estado S_3 en consecuencia debemos vincularlo con la presencia de precipitados β . No obstante esto parece no ser suficiente para la observación del fenómeno por cuanto muestras con 100 hs a 200°C en las cuales β está presente, al enfriar no muestran este fenómeno.

Además el fenómeno parece disminuir con el tiempo a 200°C, para $t > 10$ hs, y se sabe que el porcentaje de β aumenta con t . Por otra parte se observó que la magnitud del fenómeno para un t fijo depende de la temperatura hasta la que se enfría al medir la curva 2. Si en la Fig. 13 extrapolamos a 200°C vemos que la magnitud del fenómeno que aparecería a esa temperatura sería muy pequeña. Concluimos entonces que una segunda condición estaría relacionada con el tamaño, forma y distribución de la fase β . El estado límite consistiría de precipitados muy grandes ($4000\text{\AA}$) y esféricos que no tendrían influencia en las propiedades anelásticas. Esto está sustentado por las observaciones de Richards y Garwood (16).

De acuerdo con (16) y en función de nuestras mediciones parecería que la forma y tamaño óptimos para la observación del máximo efecto serían placas de aproximadamente $1000\text{\AA}$ de diámetro. Además podemos considerar a los precipitados de la fase β como semicoherentes con el plano basal paralelo al plano (111) de la matriz y creciendo epitaxialmente sobre los precipitados α^1 coherentes con ese plano de la matriz (19).

En consecuencia el origen de este fenómeno puede buscarse en una interacción precipitado-matriz o precipitado-dislocaciones. La observación del aumento de módulo es indicativa de una menor contribución de dislocaciones por lo tanto consideramos que estamos en presencia de interacción precipitados, pequeños placas de fase β , y dislocaciones preexistentes dentro de la matriz, los precipitados disminuyendo la movilidad de las dislocaciones, existiendo un tamaño más efectivo para impedir su movimiento.

De esta forma durante el segundo calentamiento hay aparición de precipitados de fase β que anclan las dislocaciones preexistentes en la matriz, lo que explicaría la aparente estabilización del módulo en función de la temperatura y al mismo tiempo un aumento en la disipación de energía.

Cuando toda la fase β está formada, a baja temperatura (temperatura ambiente) los precipitados anclan totalmente a las dislocaciones y se observa un aumento de módulo sin aumento en la disipación de energía, a alta temperatura $\sim 200^{\circ}\text{C}$ debido a la activación térmica, los precipitados de β no pueden anclar a las dislocaciones y estamos en la misma situación que sin la presencia de los precipitados β . En el rango de temperaturas intermedias hay un pinning parcial de las dislocaciones que produce una pérdida de energía siguiendo un mecanismo clásico del tipo de relajación. El ancho del pico, mayor que el correspondiente a procesos con un único tiempo de relajación, puede atribuirse a un espectro en los largos de dislocación y una distribución en la repartición y tamaño de los precipitados.

Los efectos observados son cualitativamente comparables a los efectos observados durante el pinning y depinning de dislocaciones por defectos puntuales en metales cúbicos de cara centrada deformados (24). Para una eventual extensión de cualquiera de los modelos desarrollados para explicar mediante pinning de dislocaciones los fenómenos en metales deformados, a nuestro caso

particular de precipitados sería necesario realizar experimentos específicos en particular, dependencia del fenómeno con la frecuencia y amplitud de deformación.

Normalmente deberíamos tener una dependencia de la temperatura del pico y de la magnitud con la amplitud de deformación.

VI.4 Fenómeno IV: Las características de este fenómeno no son suficientemente claras como para permitir una interpretación precisa.

Se presenta después del primer ciclo como un aumento de la fricción interna acompañada de una disminución en el módulo. La influencia del tiempo de envejecimiento a 200°C se manifiesta en la siguiente forma, aparece después de 3 hs, pasando por un valor máximo alrededor de 5 hs y desaparece después de 30 hs. Esto puede ser consecuencia de una real desaparición del fenómeno o bien un corrimiento hacia temperaturas mayores.

Su origen puede buscarse en la intersección de dislocaciones creadas alrededor de los precipitados con los precipitados como se mencionó anteriormente para el fenómeno II.

En realidad la distinción entre los fenómenos II y IV podría ser arbitraria como consecuencia del análisis realizado (III.1) y el fenómeno IV no sería más que un desarrollo ulterior del fenómeno II. Esto significaría que esa interacción en particular no depende de la estructura de los precipitados.

VII.- Conclusiones

En la aleación Al-30%Zn después de un envejecimiento a 200°C se observan durante los ciclados térmicos ulteriores, efectos anelásticos que parecen estar relacionados con la descomposición de la solución sólida sobresaturada.

Para la interpretación de estos resultados debemos considerar que la secuencia de evolución de la precipitación α (solución sólida sobresaturada) α^1 R (romboédrica) $\rightarrow \alpha^1$ (cúbica de cara centrada) $\rightarrow \beta$ (hexagonal de apilamiento compacto, fase de equilibrio) puede ocurrir después de tiempos cortos a baja temperatura del orden de 100°C, después de un envejecimiento a temperaturas más altas (200°C). La morfología de los precipitados β siendo diferente de la obtenida durante el envejecimiento por tiempos grandes a 200°C.

Se constata la existencia de un rango de temperatura óptimo, 70°C a 100°C, para la ocurrencia de la fase de equilibrio.

La complejidad de los resultados muestra la necesidad de obtener curvas TTT reales para prever el comportamiento de este sistema después de cualquier tratamiento térmico y en particular después de envejecimiento en dos etapas.

Una interpretación cruda de los defectos anelásticos los relaciona con la interacción entre dislocaciones, preexistentes y creadas, con los diferentes tipos de precipitados. La estructura de los precipitados parece ser importante pero el estado de coherencia entre matriz y precipitado juega un rol fundamental. Aparentemente los precipitados de la fase de equilibrio β , cuando todavía son suficientemente pequeños para mantener coherencia con la matriz $\left[(001) \beta // (111) \alpha^1 \right]$, son los que dan mayor contribución a los efectos anelásticos observados por debajo de 200°C.

En particular son capaces de aumentar el módulo elástico por lo menos un 7%, que podría ser más con tratamiento apropiado por debajo de 100°C.

La falta de modelos para explicar los fenómenos anelásticos debidos a precipitación nos impide una discusión más cuantitativa de los resultados.

Las observaciones hechas y las conclusiones alcanzadas en esta composición son extensibles a otras composiciones, en 20 y 25% Zn ya lo hemos comprobado, y eventualmente a otros sistemas que presentan el fenómeno de endurecimiento por envejecimiento.

REFERENCIAS:

- 1) A.S. Nowick y D.P. Seraphin, Act. Met. Vol. 9, n° 1, p.p. 40-48 (1961).
- 2) C.Y. Li y A.S. Nowick, Act. Met. Vol. 9, n° 1, p.p. 49-58 (1961).
- 3) D.P. Seraphin y A.S. Nowick, Act. Met. Vol. 9, n° 2, p.p. 85-97 (1961).
- 4) B.S. Berry, Act. Met. Vol. 9, n° 2, p.p. 98-105 (1961).
- 5) W.G. Nilson, Can. J. Phys. Vol. 39, p. 119 (1961).
- 6) B.N. Dey, M.A. Quader, Can. J. Phys. Vol. 43, p. 1347 (1965).
- 7) A. Damask y A.S. Nowick, J. of App. Phys. Vol. 26, p. 1169 (1965).
- 8) E. Bisogni y G. Schoeck, Phys. Stat. Sol. Vol. 32, p. 31 (1969).
- 9) G. Schoeck, Phys. Stat. Sol. Vol. 32, p. 651 (1969).
- 10) T.S. Ka, Chinese J. of Phys. Vol. 7, p. 428 (1950).
- 11) B.S. Berry, Bull. Am. Phys. Soc. Vol. 1 (series II) p. 139 (1956).
- 12) C. Zener, Phys. Rev. Vol. 71, p. 34 (1967).
- 13) A.S. Nowick, J. of App. Phys. Vol. 26, p. 925 (1951).
- 14) M. Hansen y R. Anderk, Constitution of binary alloys, Mc Graw-Hill, New York (1958).
- 15) T.R. Anantharaman, Script. Met. Vol. 3, p. 899 (1969).
- 16) G.L. Richards y R.D. Garwood, Journ. Inst. of Met., Vol. 93, p. 393 (1964).
- 17) G.J.C. Carpenter y R.D. Garwood, Met. Scien. Jour. Vol. 1, p. 202 (1967).
- 18) R.D. Garwood, A.L. Davies y G.L. Richards, J. of Instr. of Met. Vol. 88, p. 375 (1959).
- 19) E. Simerska y V. Synec, Act. Met. Vol. 15, p. 223 (1967).
- 20) K. Krishna Rao y H. Herman, Jour. Inst. of Met. Vol. 94, p. 420 (1966).
- 21) R. Graf y M. Lenormand, Comp. Rend. Hebd. Seanc. Ac., Paris, 3494 (1964).
- 22) G.W. Lorimer y R.B. Nicholson, Conferencia Manchester 1968.
- 23) C. Zener, Act. Crys. Vol. 2, p. 163 (1949).
- 24) Koiwa y Hasiguti, Act. Met. Vol. 13, p. 1219 (1965).

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1 - Diagrama de equilibrio del sistema Al-Zn.
- Fig. 2 - Diagrama de tratamientos térmicos (ver el texto).
- Fig. 3 - Resultados en período y fricción interna de la probeta con 18 hs a 200°C enfriada a 2°/min, hasta 20°C y 2 hs a esta temperatura antes de medir curvas 5.
- Fig. 4 - Curvas (2-0) y (4-2) en Q^{-1} y $\Delta M/M$ correspondientes a los resultados de Fig. 3.
- Fig. 5 - 5a) Curvas (2-0) para distintos tiempos de envejecimiento en Q^{-1} y $\Delta M/M$;
5b) Curvas (2-0) para $\Delta M/M$ después de restarle el fenómeno I.
- Fig. 6 - Curvas (4-2) en $\Delta M/M$ (a) y Q^{-1} (b) para muestras con diferentes tiempos a 200°C y 2 hs ó a 20°C.
- Fig. 7 - Descomposición de las curvas (4-2) en dos componentes para una muestra, (5 hs, 2°/min, 2 hs, 20°C)
- Fig. 8 - Curvas extrapoladas para el fenómeno III en Q^{-1} y $\Delta M/M$, después de diferentes tiempos a 200°C.
- Fig. 9 - Fenómeno IV en Q^{-1} y $\Delta M/M$ obtenida al restar el fenómeno III de las curvas (4-2) después de distintos tiempos de envejecimiento a 200°C.

- Fig. 10 - Evolución de la variación del módulo para los cuatro fenómenos considerados, con el tiempo de envejecimiento a 200°C. $\Delta M/M$ para los fenómenos I y III corresponde el aumento de módulo extrapolado a 0°C y para los fenómenos II y IV a la disminución de módulo observado a 200°C.
- Fig. 11 - Influencia de la temperatura θ en la aparición de los fenómenos en las curvas 3 y 4 para Q^{-1} .
- Fig. 12 - Evolución en el tiempo a diferentes temperaturas θ después de 18 hs a 200°C para $\Delta M/M$ y Q^{-1} normalizadas. 110°C corresponde a la muestra enfriada a 5°/min hasta 20°C y luego calentada hasta 110°C.
- Fig. 13 - Variaciones obtenidas de la Fig. 12 de los "tiempos de incubación" τ y τ^1 para Q^{-1} y $\Delta M/M$ respectivamente, y de la velocidad de transformación promedio $\bar{\varphi}$ para Q^{-1} para diferentes temperaturas θ .
- $(\Delta M/M)_{\max}$ corresponde a la variación máxima en $\Delta M/M$ como definida en el texto (valor extrapolado a 0°C) después del tratamiento a distintas temperaturas θ .
- Fig. 14 - Resultados de una muestra medida inmediatamente después de templada. (2 hs a 20°C). Los resultados de muestras enfriadas lentamente se presentan para comparación.
- Fig. 15 - Resultados para muestra medida 700 hs después de templada. Comparar con Fig. 14.

Fig. 16 - Esquemas de resultados de acuerdo a los diferentes tratamientos realizados después de un envejecimiento de 18 hs a 200°C.

- a) - muestra templada en agua fría más 700 hs a 20°C
- b) - Idem más 2 hs a 20°C
- c) - muestra enfriada a 2°/min, 2 hs a 20°C, calentada a 2°/min hasta 200°C.
- d) - muestra enfriada a 5°/min, hasta 20°C, calentada a 5°/min hasta θ °C y mantenida a esa temperatura un tiempo S.
- e) - muestra enfriada a 5°/min hasta θ un tiempo S.
- f) - muestra enfriada hasta $\theta = 150^\circ\text{C}$ y $S = 1$ h

Fig. 17 - Microscopía óptica:

- 17a - muestra homogeneizada a 450°C y templada (x 840)
- 17b - misma muestra después del envejecimiento de 18 hs a 200°C (x 840)
- 17c y 17d - muestra envejecida 18 hs a 200°C: c (x 48), d (x 270)
- 17e y 17f - misma muestra después de un ciclado más 1/2 hora a 200°C estado correspondiente a la curva 4 a 20°C; e (x 48), f (x 270).

Fig. 18 - Pseudo Curva T.T.T. para el sistema Al-~~Zn~~ 30 después de un tratamiento de 18 hs a 200°C.

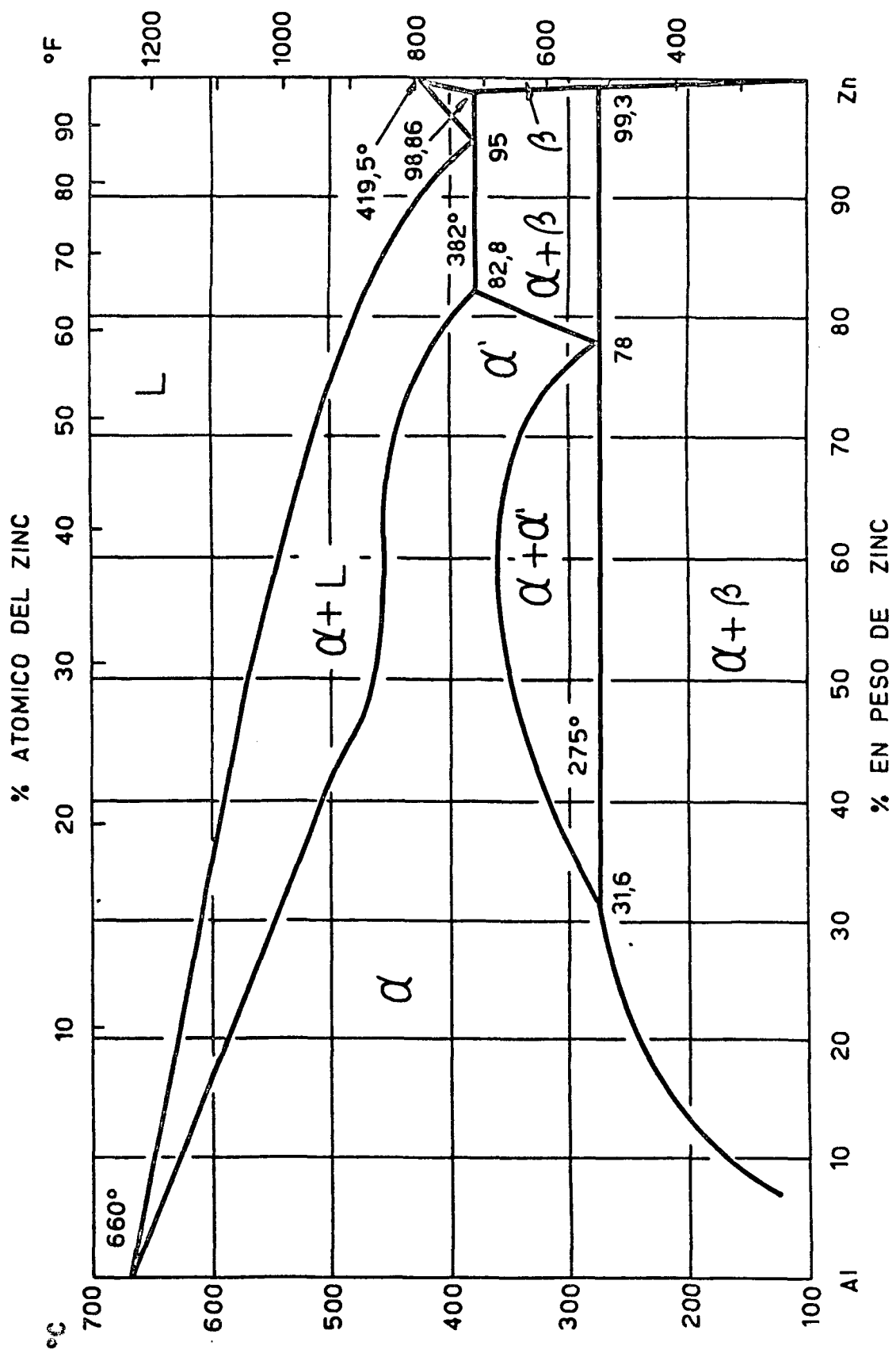


Fig. 1

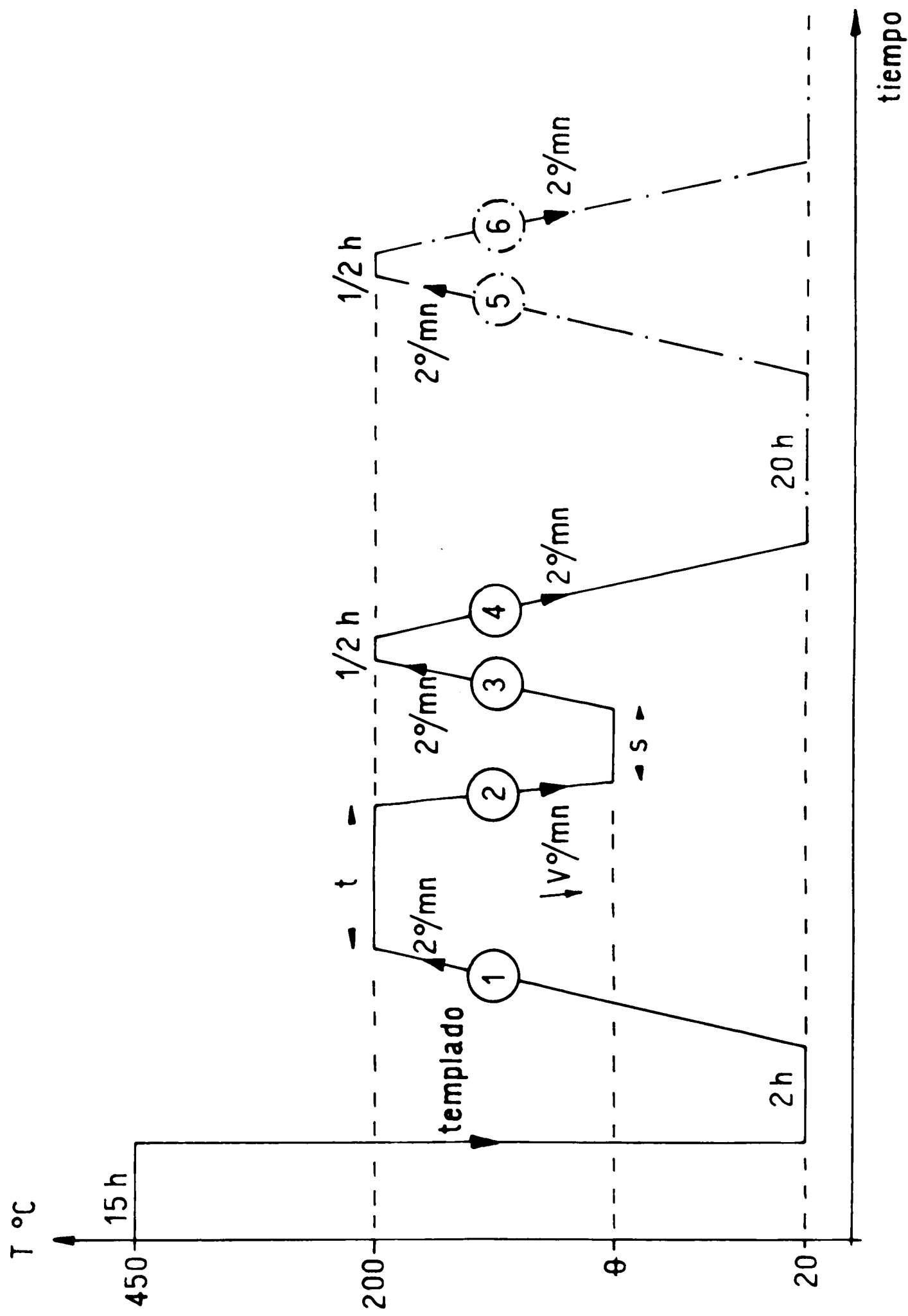


Fig. 2

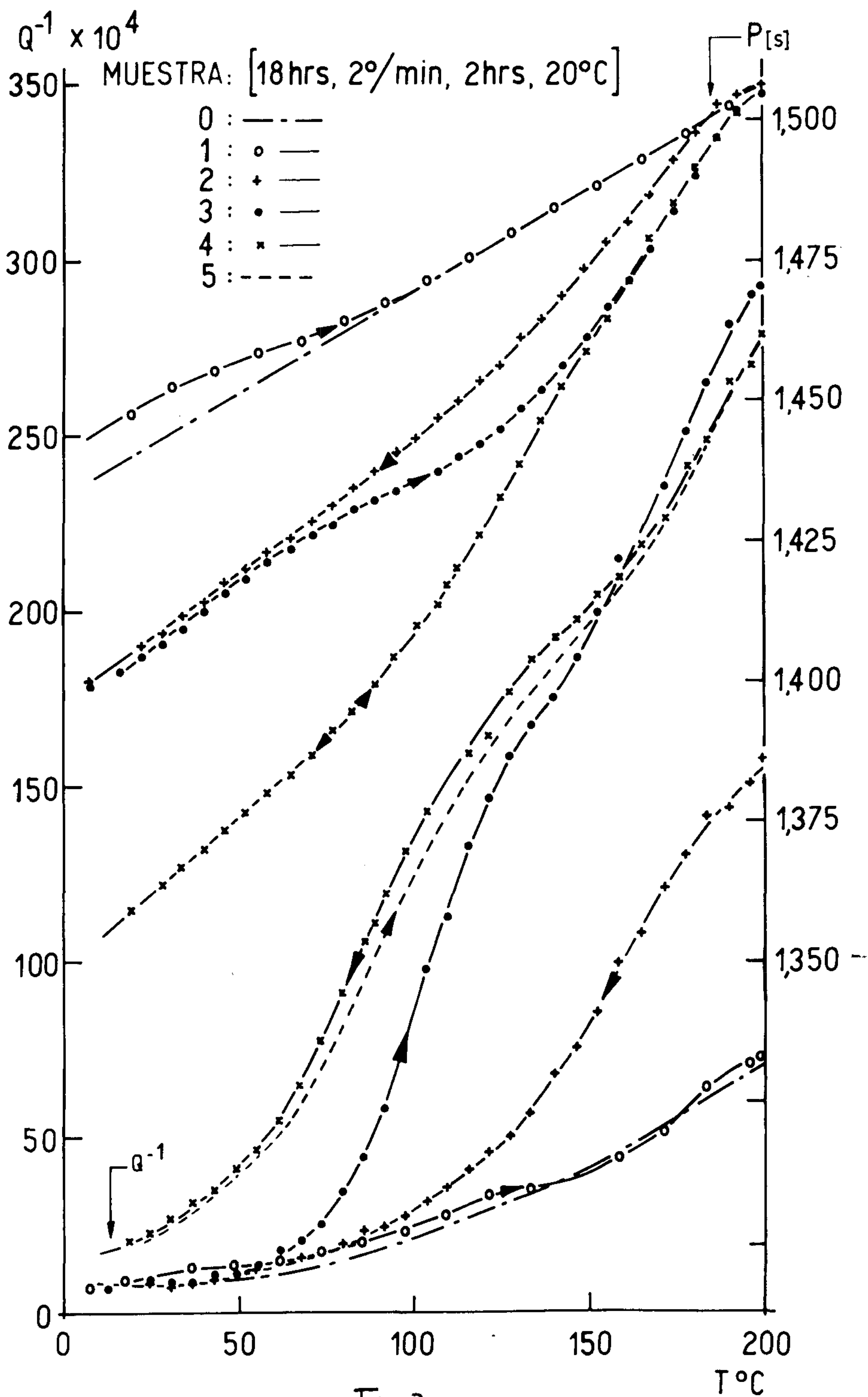


Fig. 3

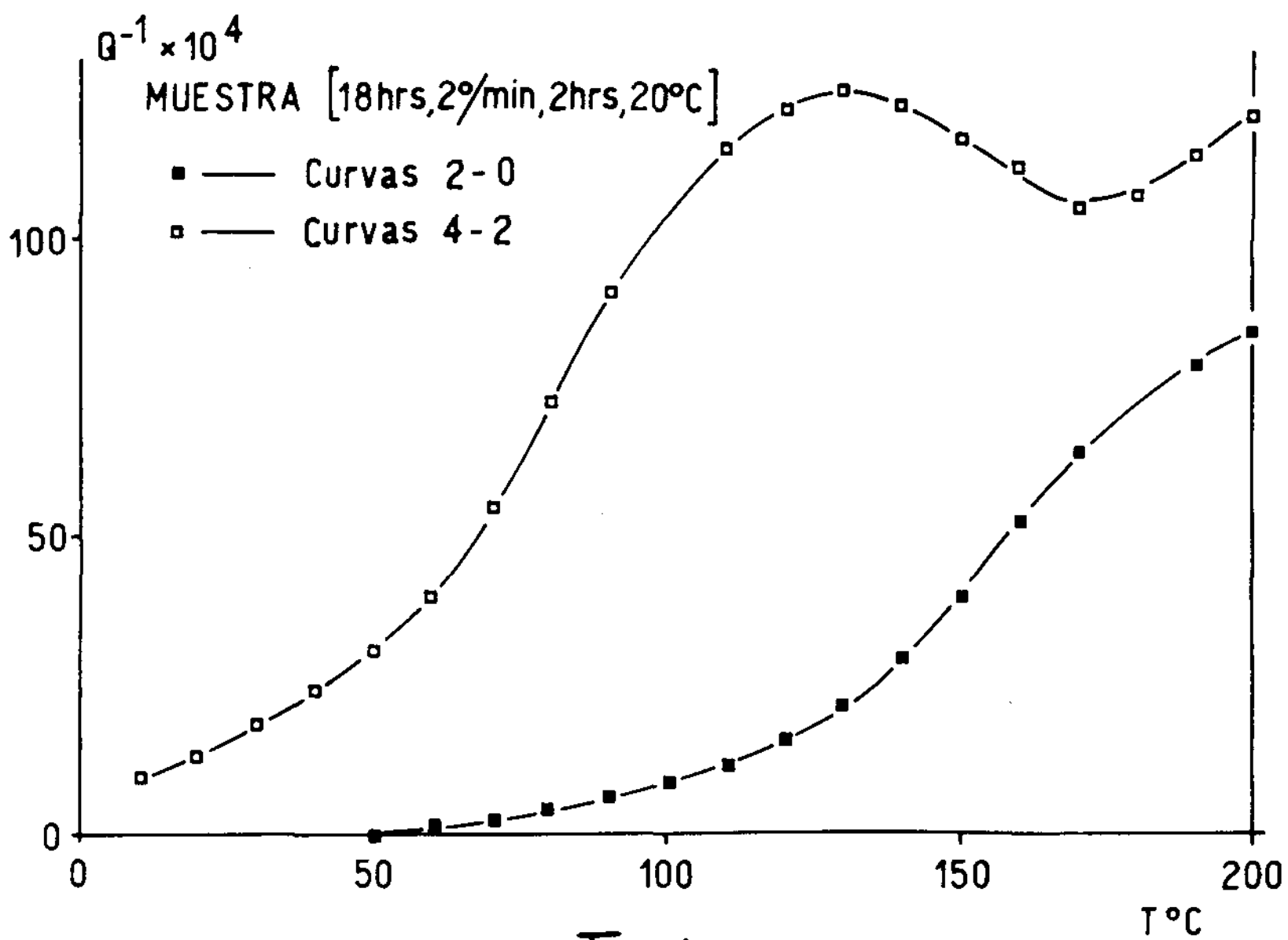
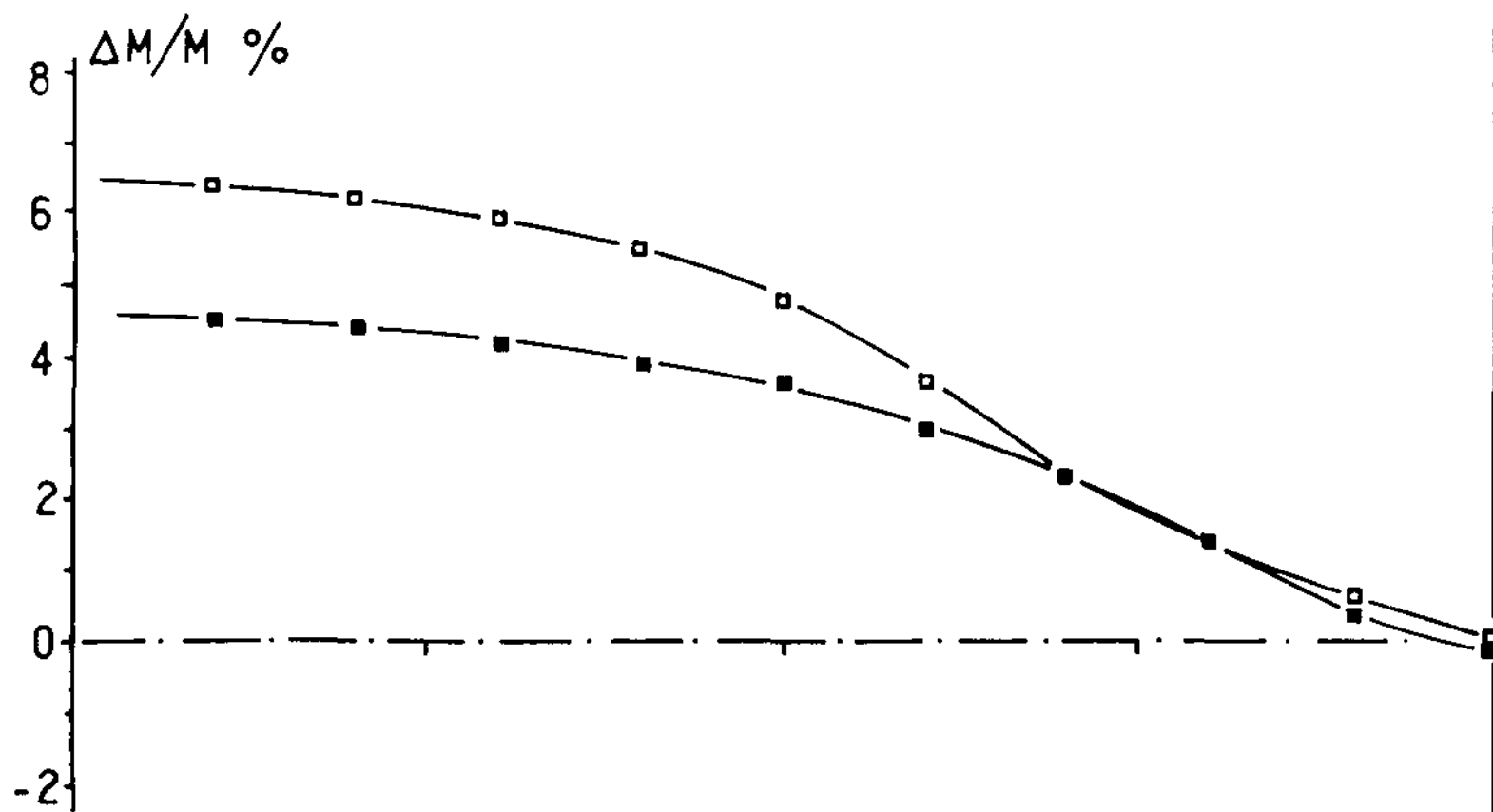


Fig. 4

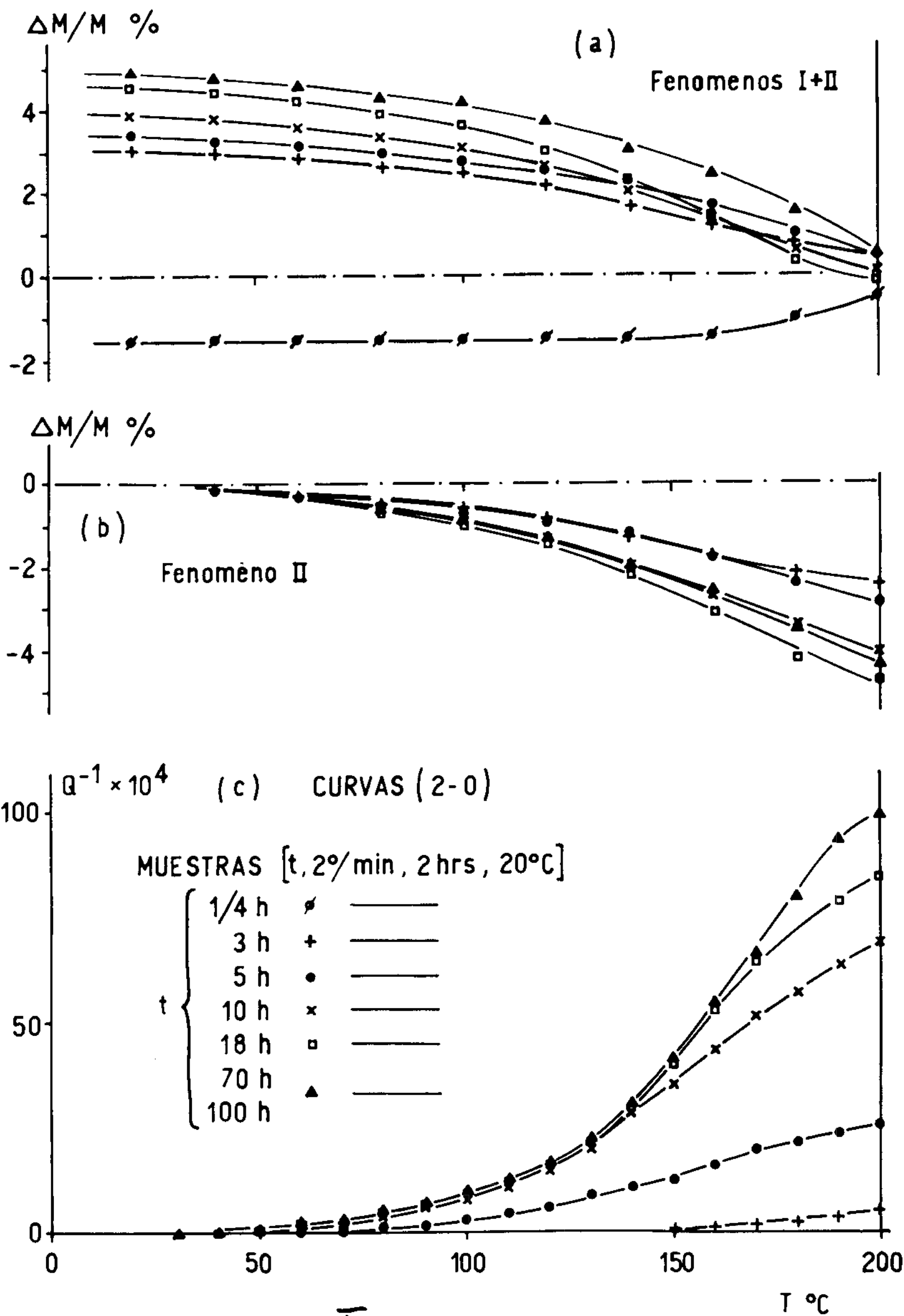


Fig. 5

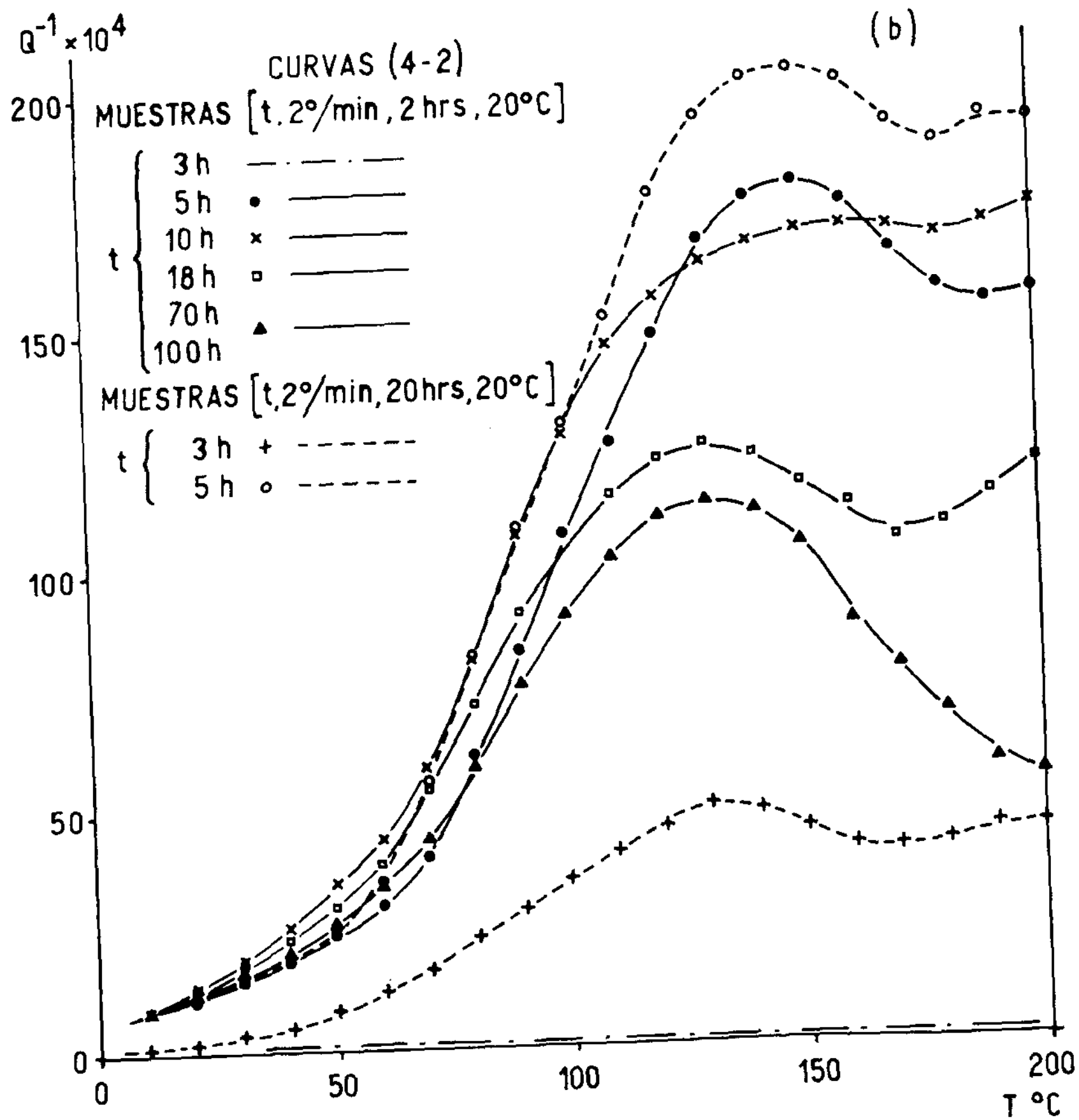
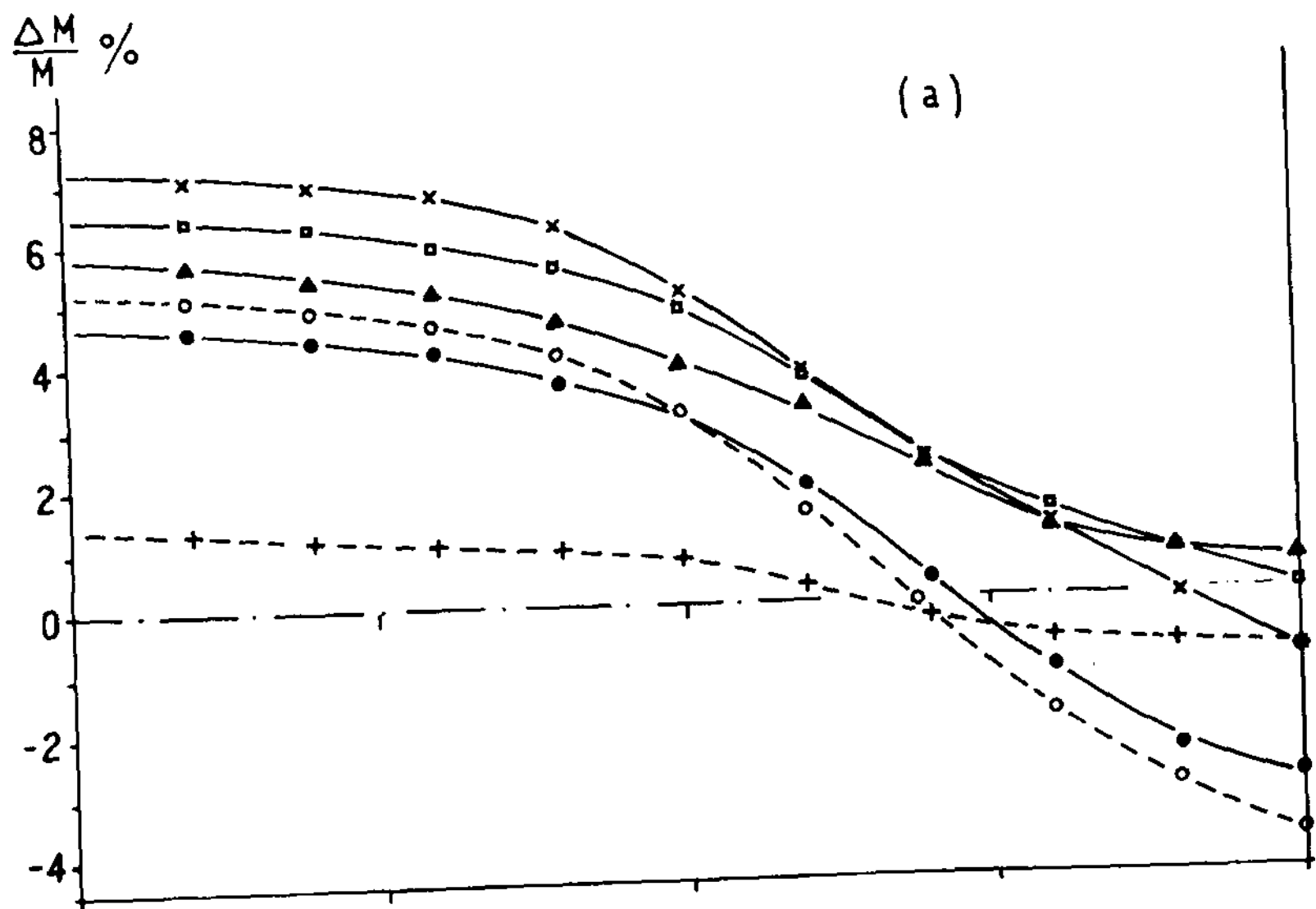


Fig. 6

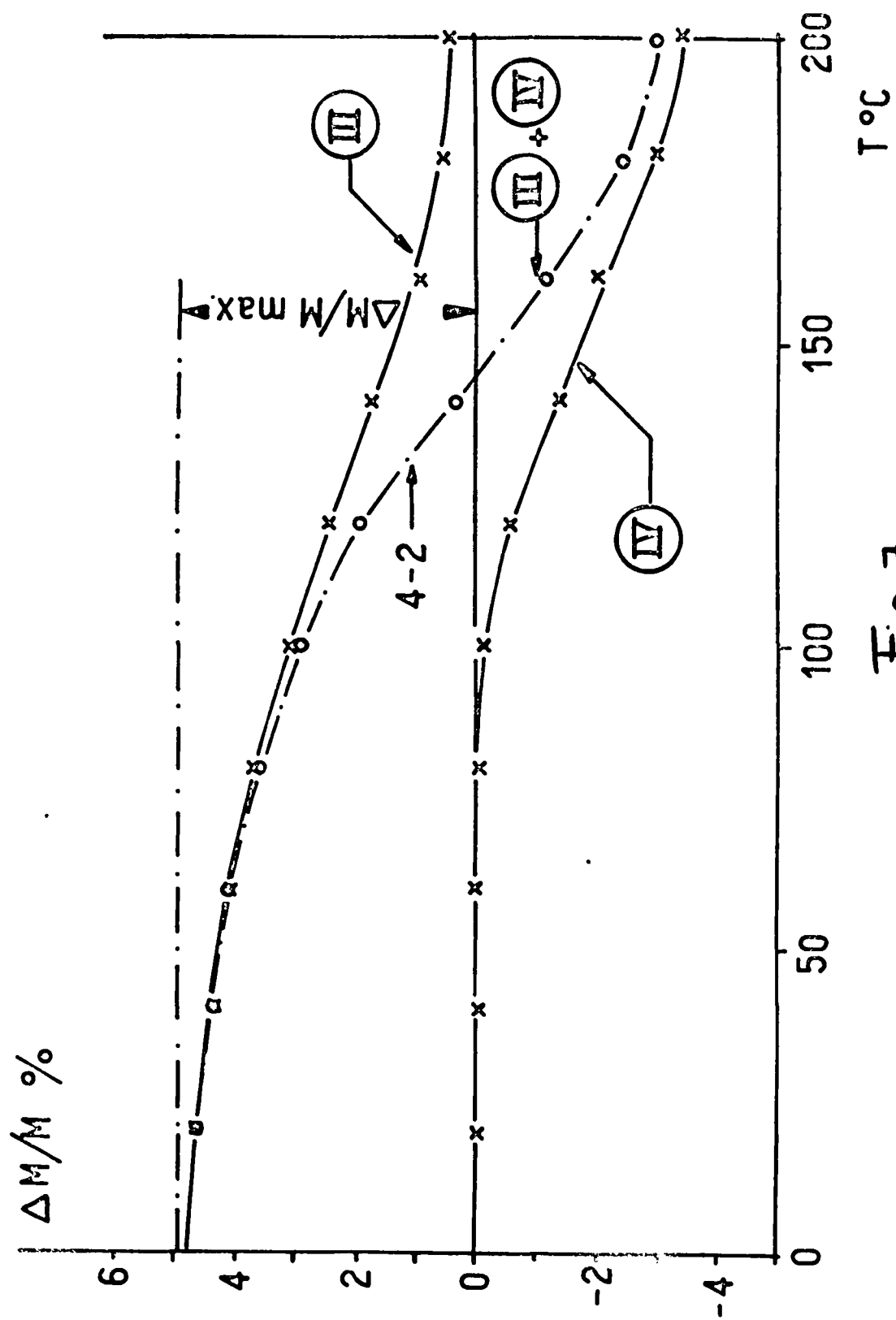


Fig. 7

$\frac{\Delta M}{M} \%$

(a)

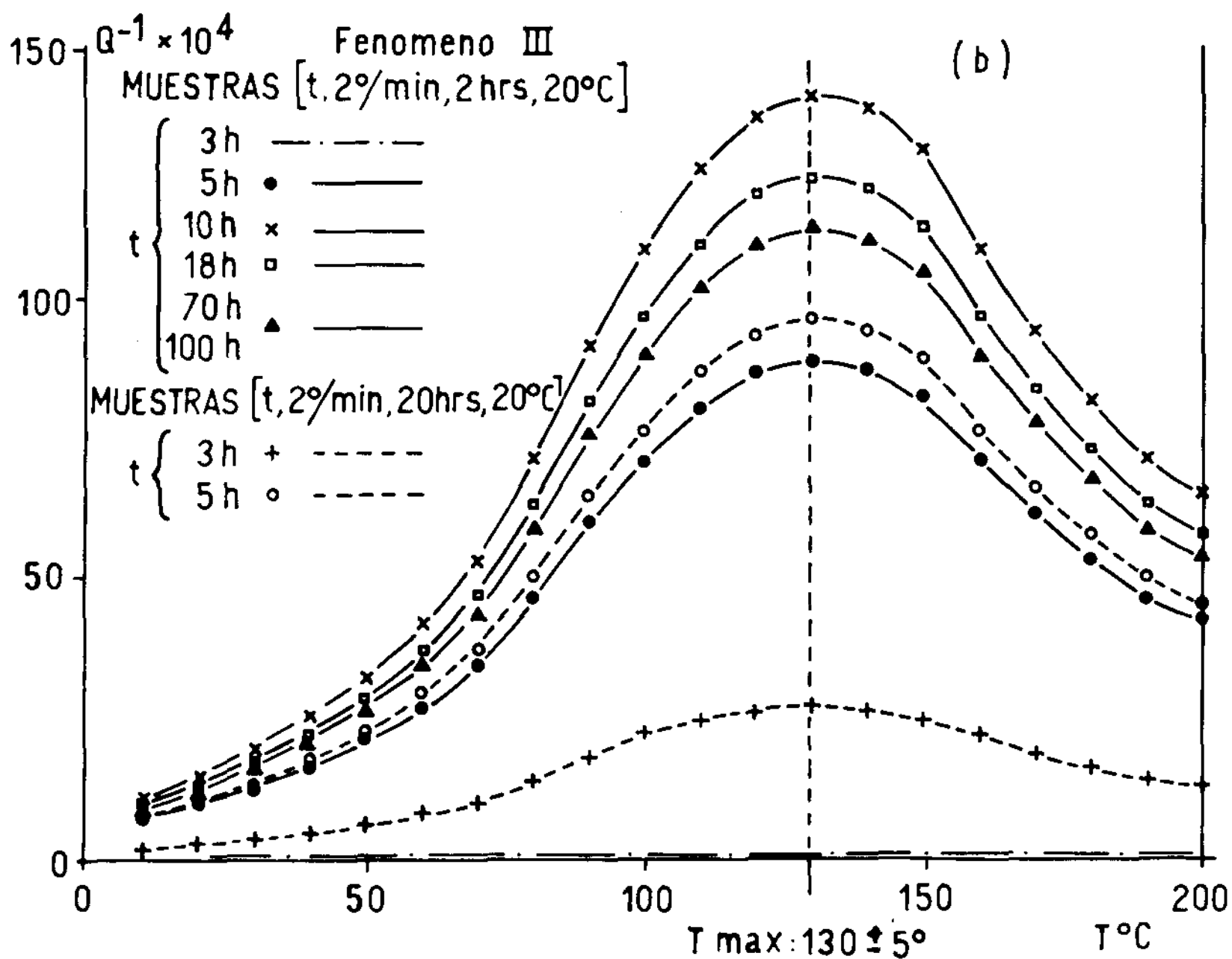
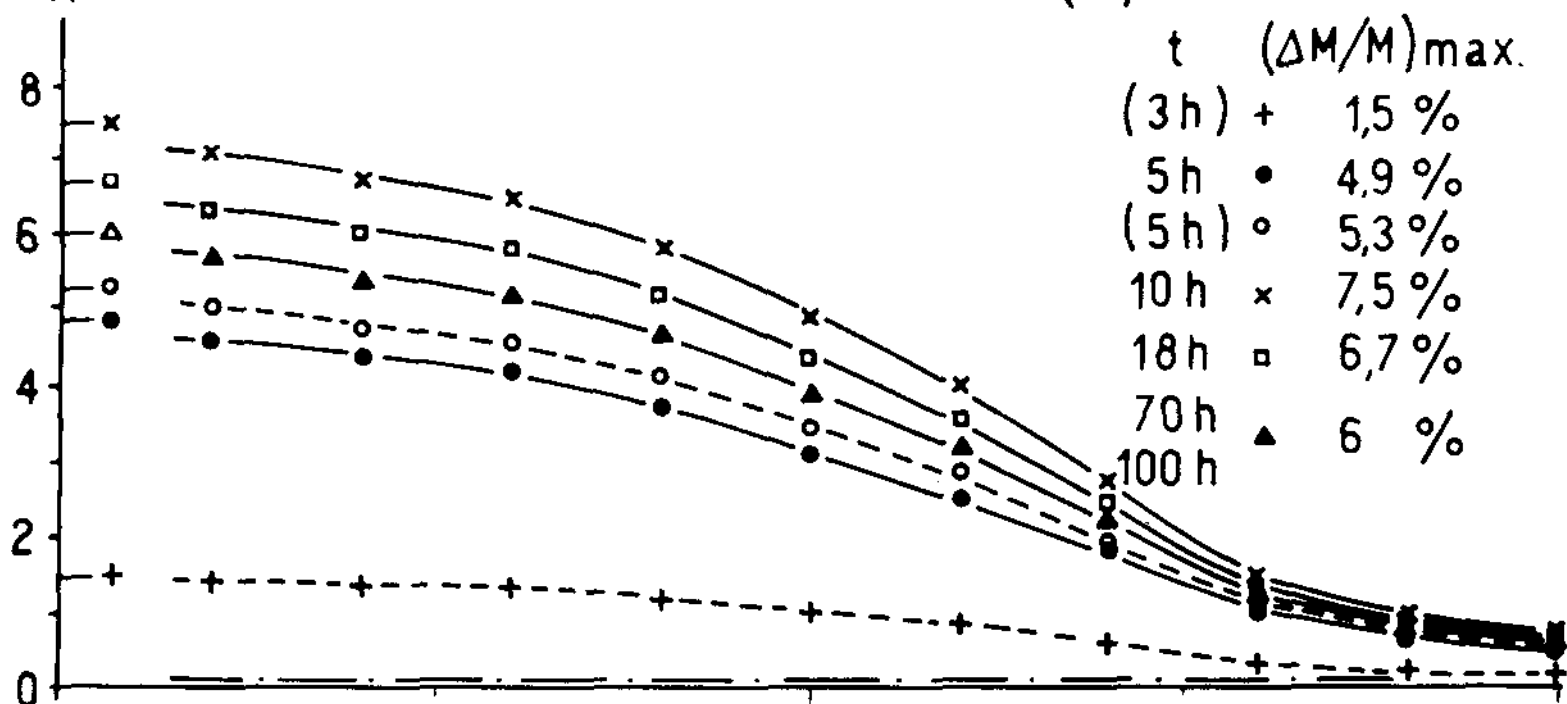


Fig. 8

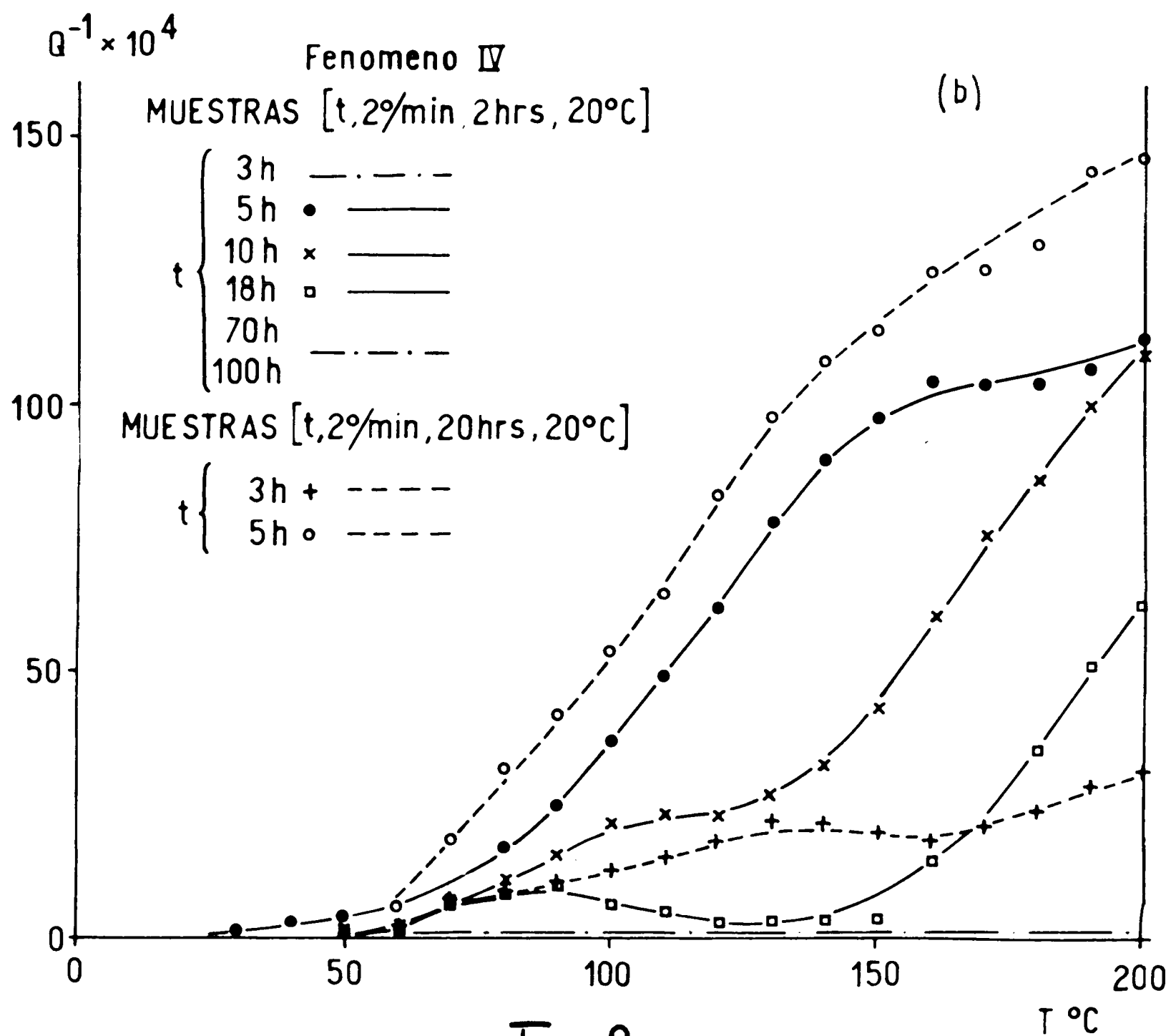
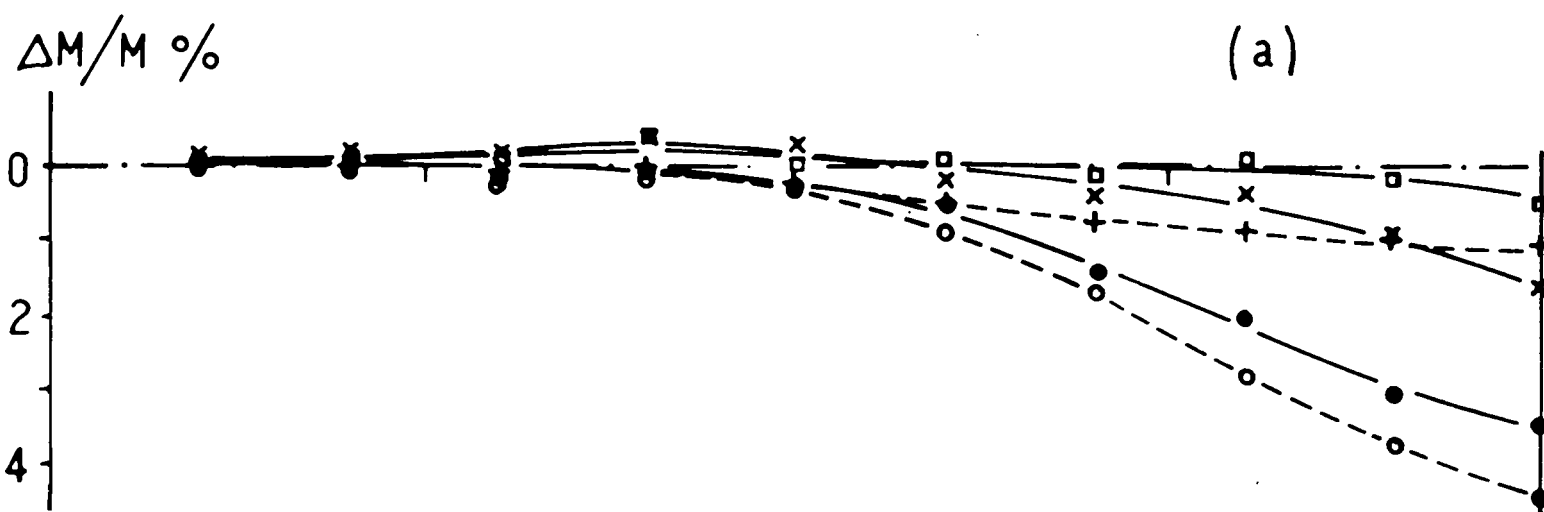


Fig. 9

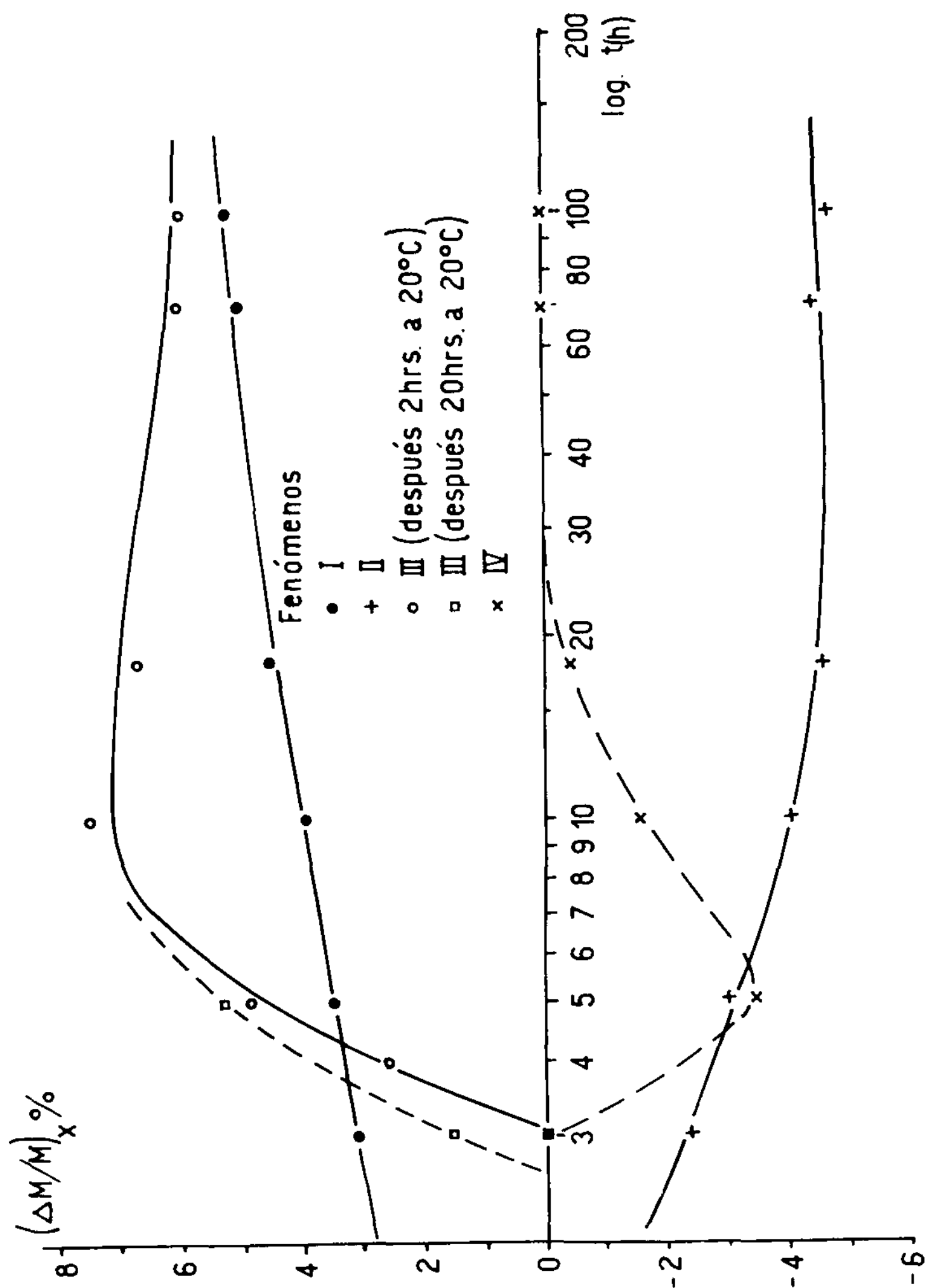


Fig. 10

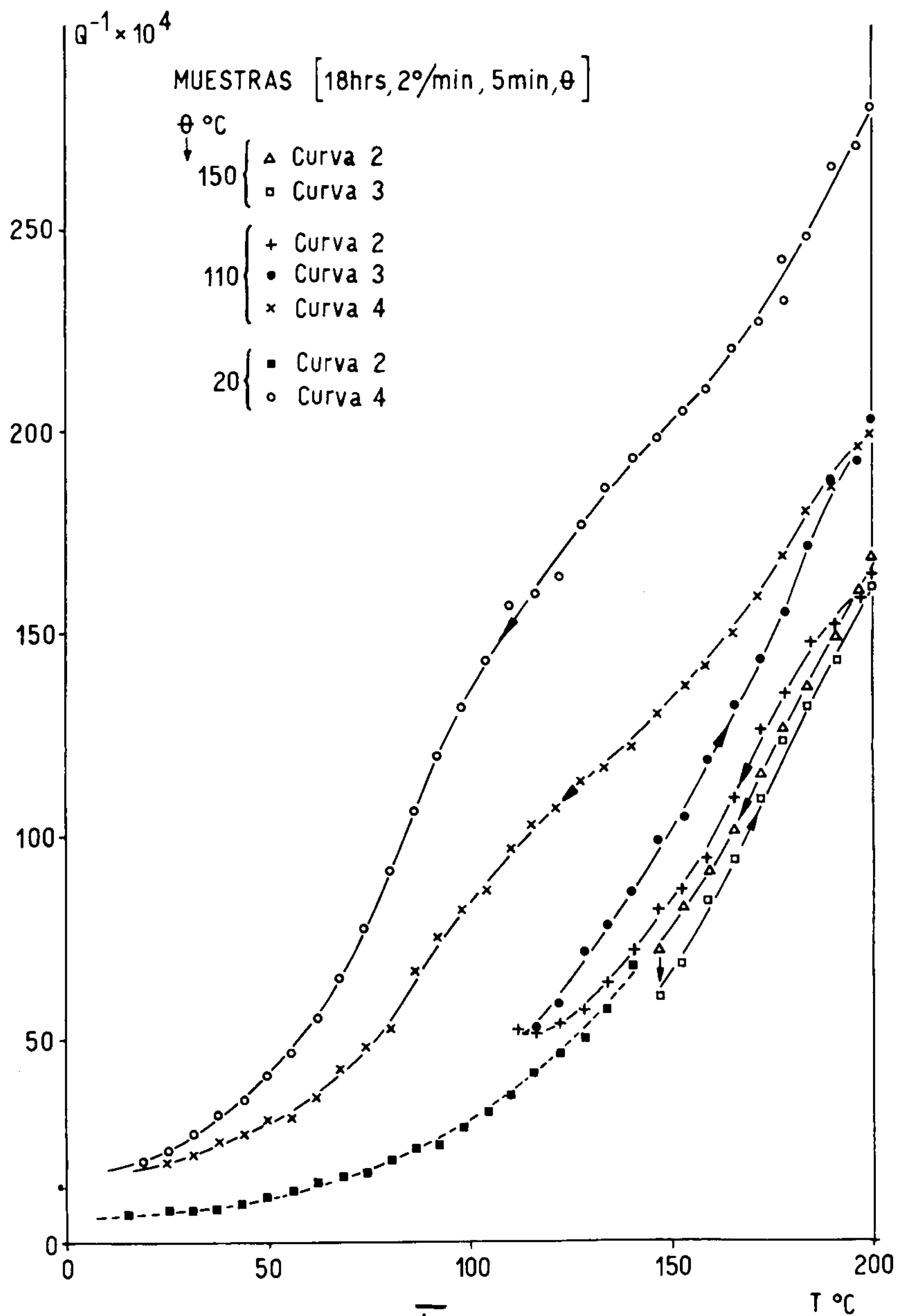


Fig. 11

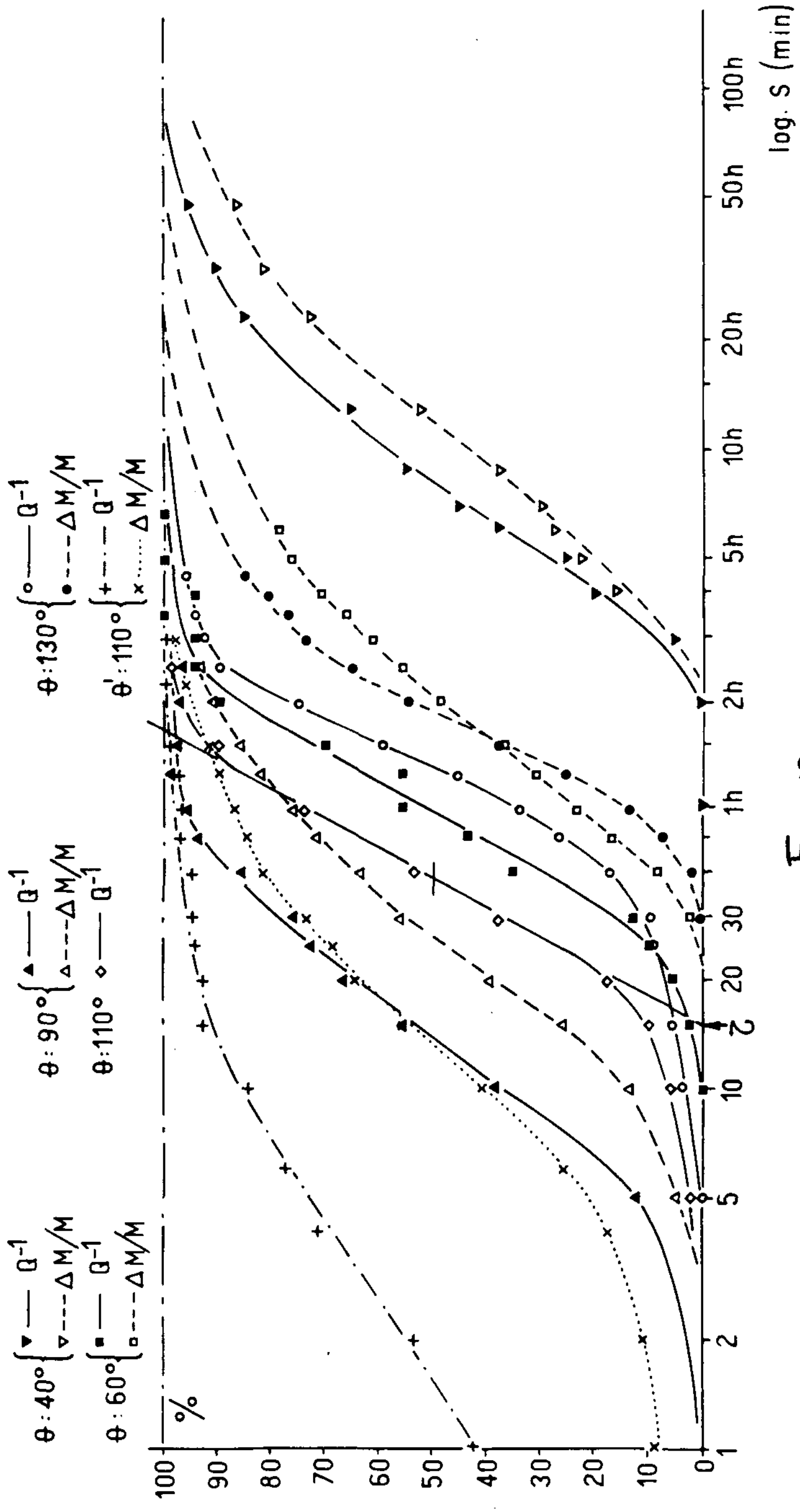
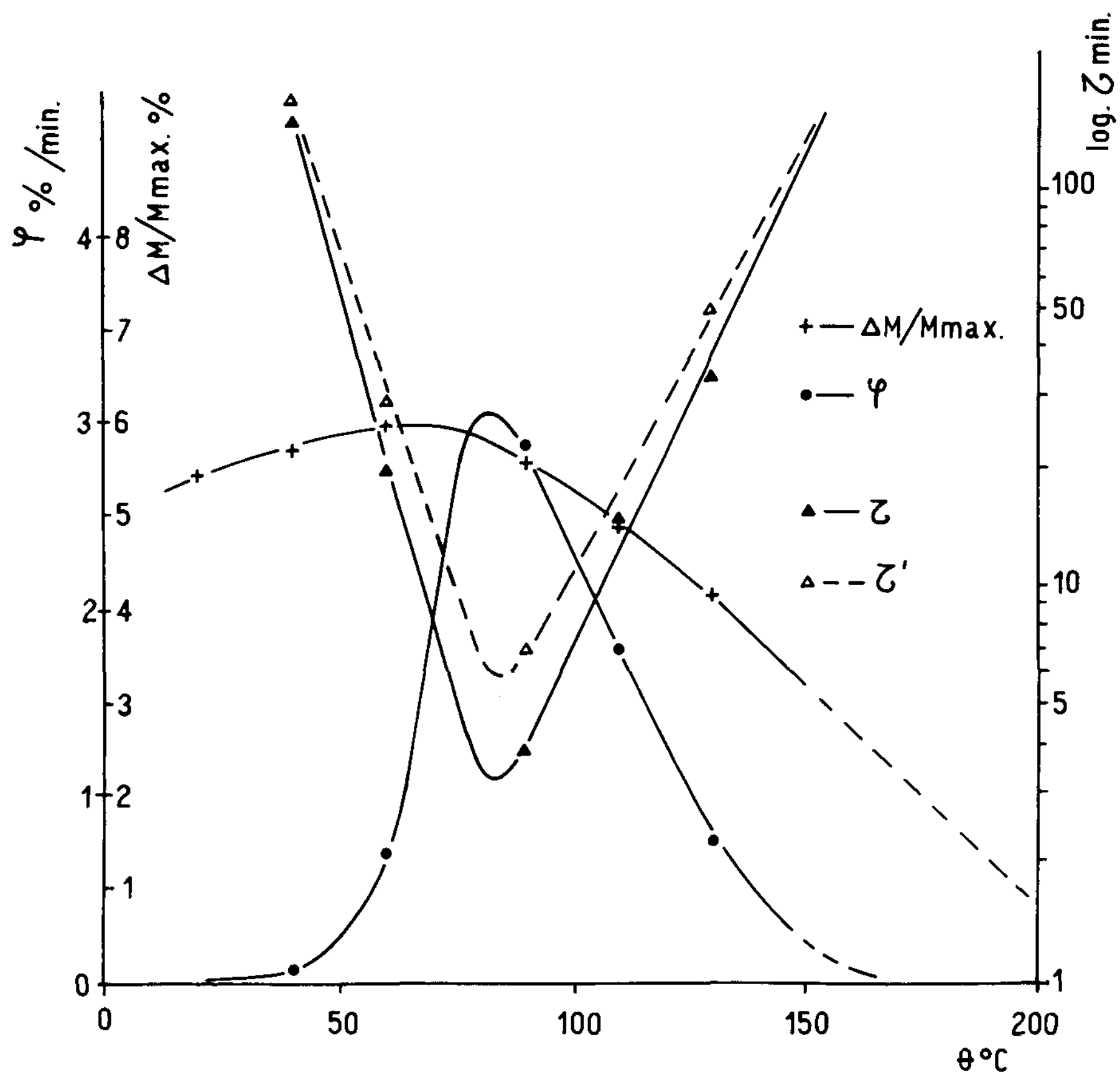


Fig. 12



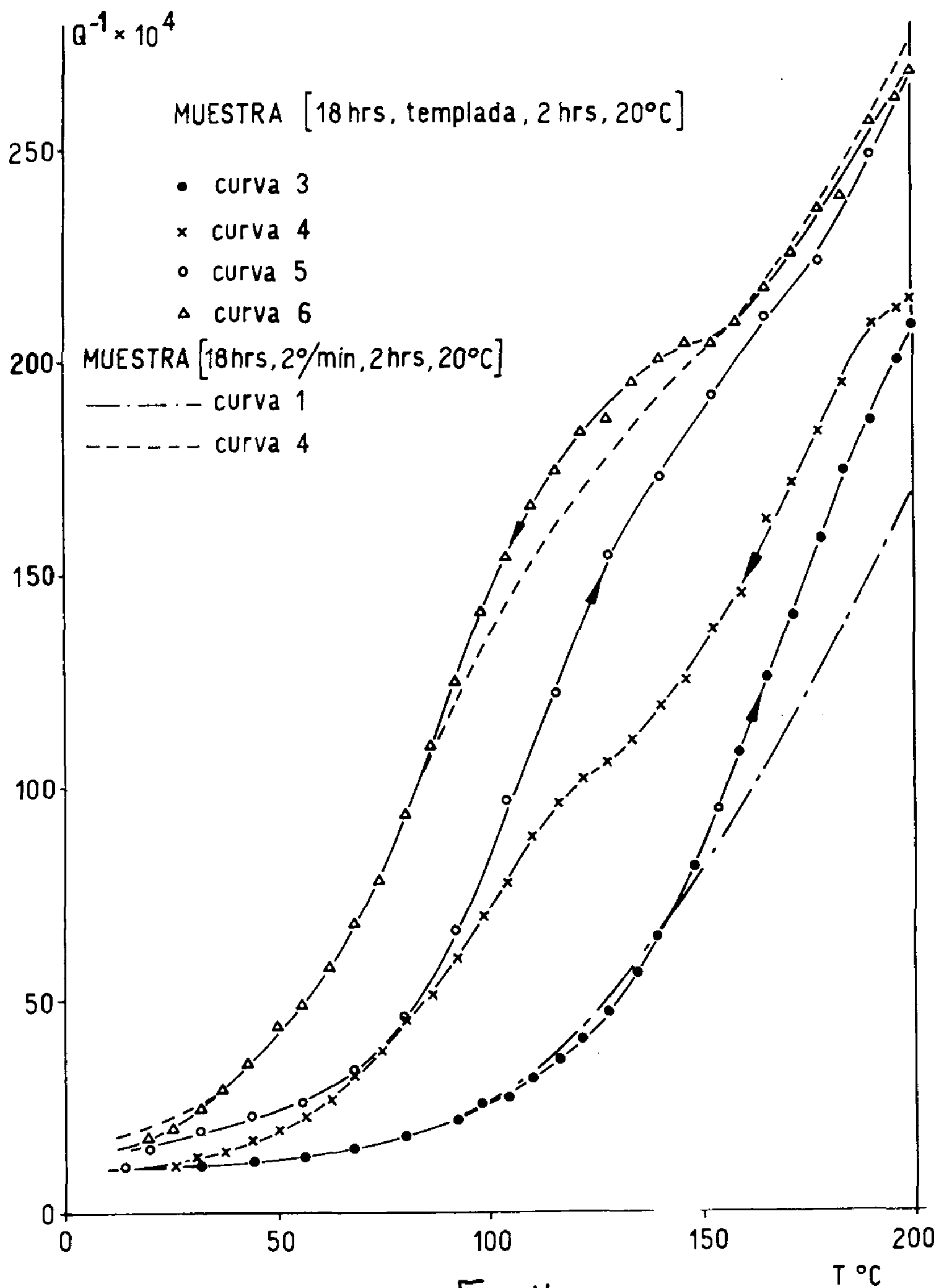


Fig. 14

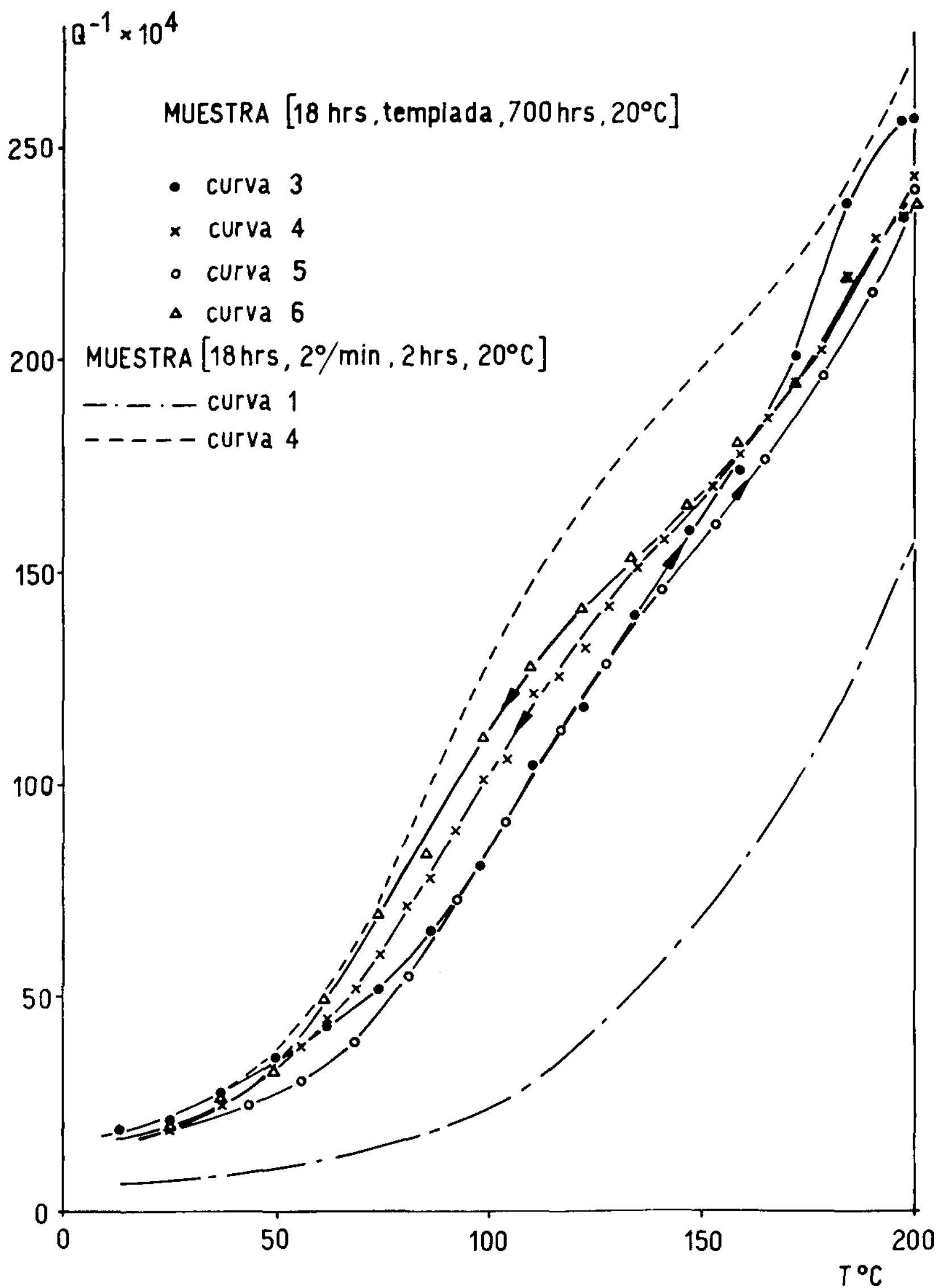


Fig. 15

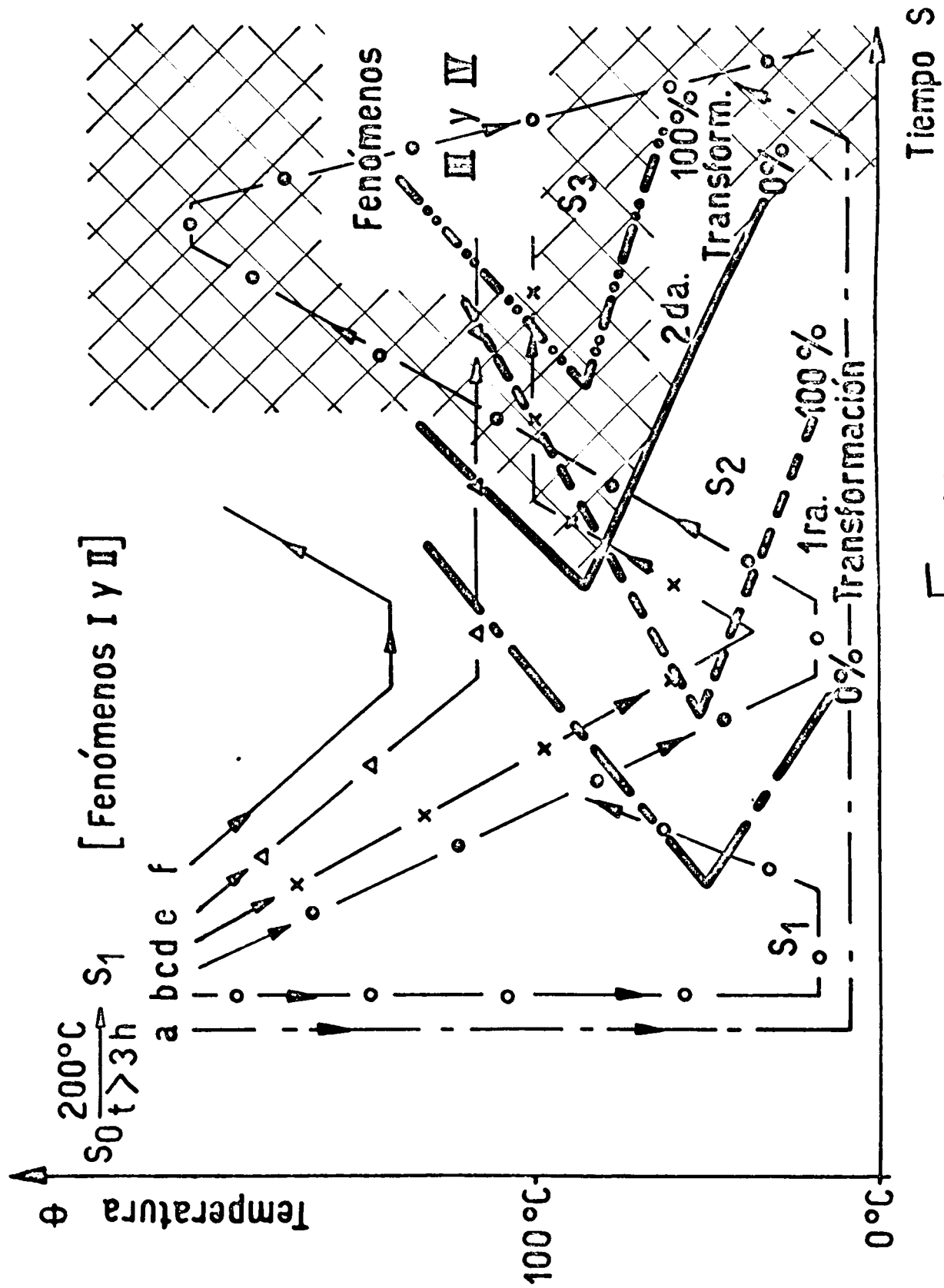
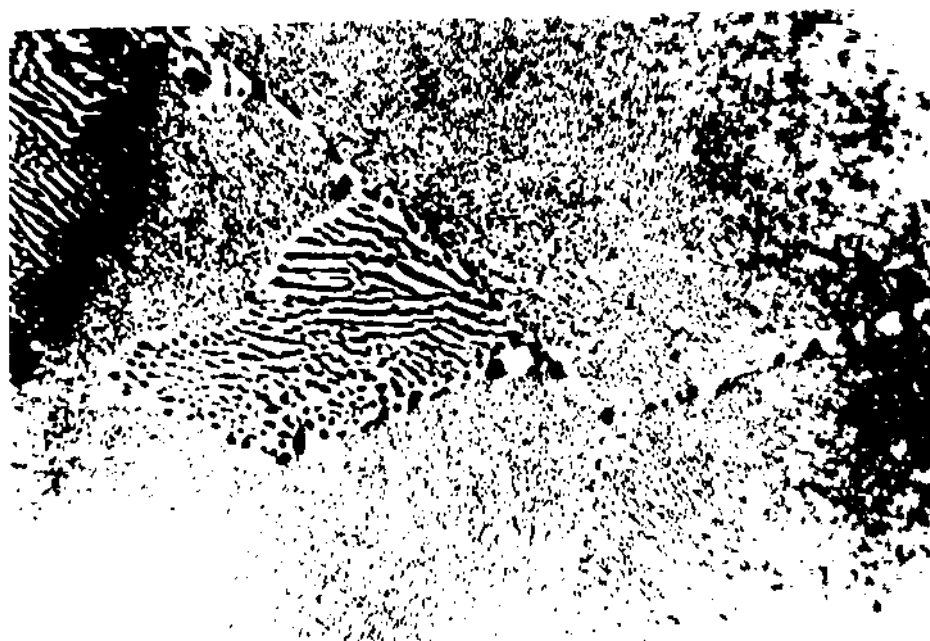


Fig. 16

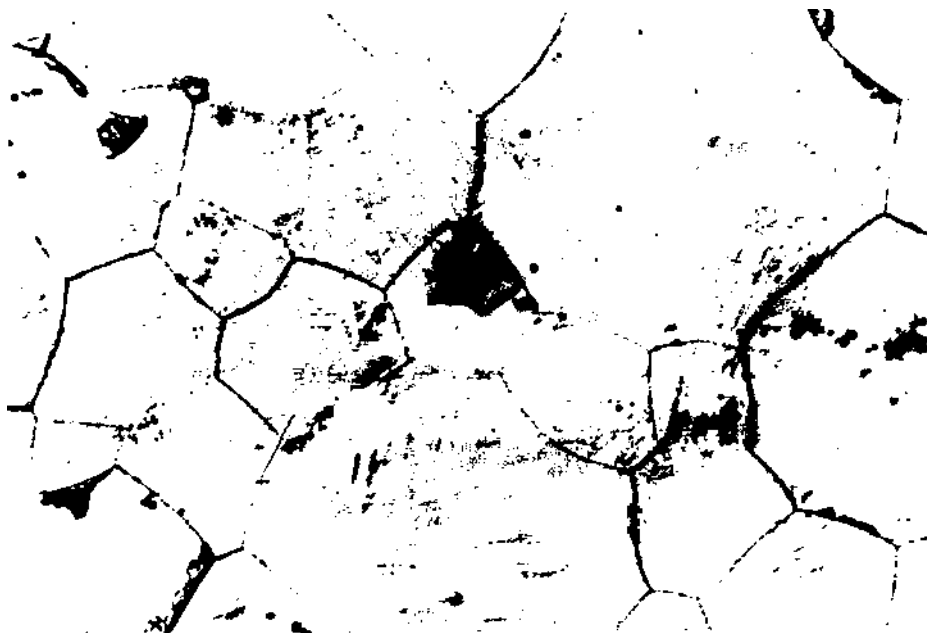


(a)



(b)

Fig. 17

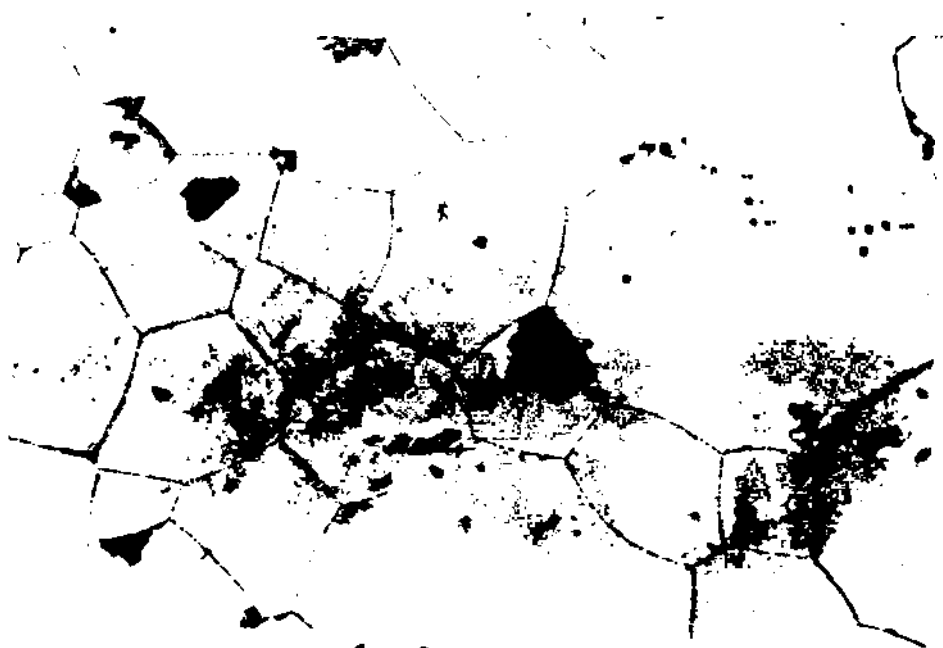


(c)



(d)

Fig. 17



(e)



(f)

Fig. 17

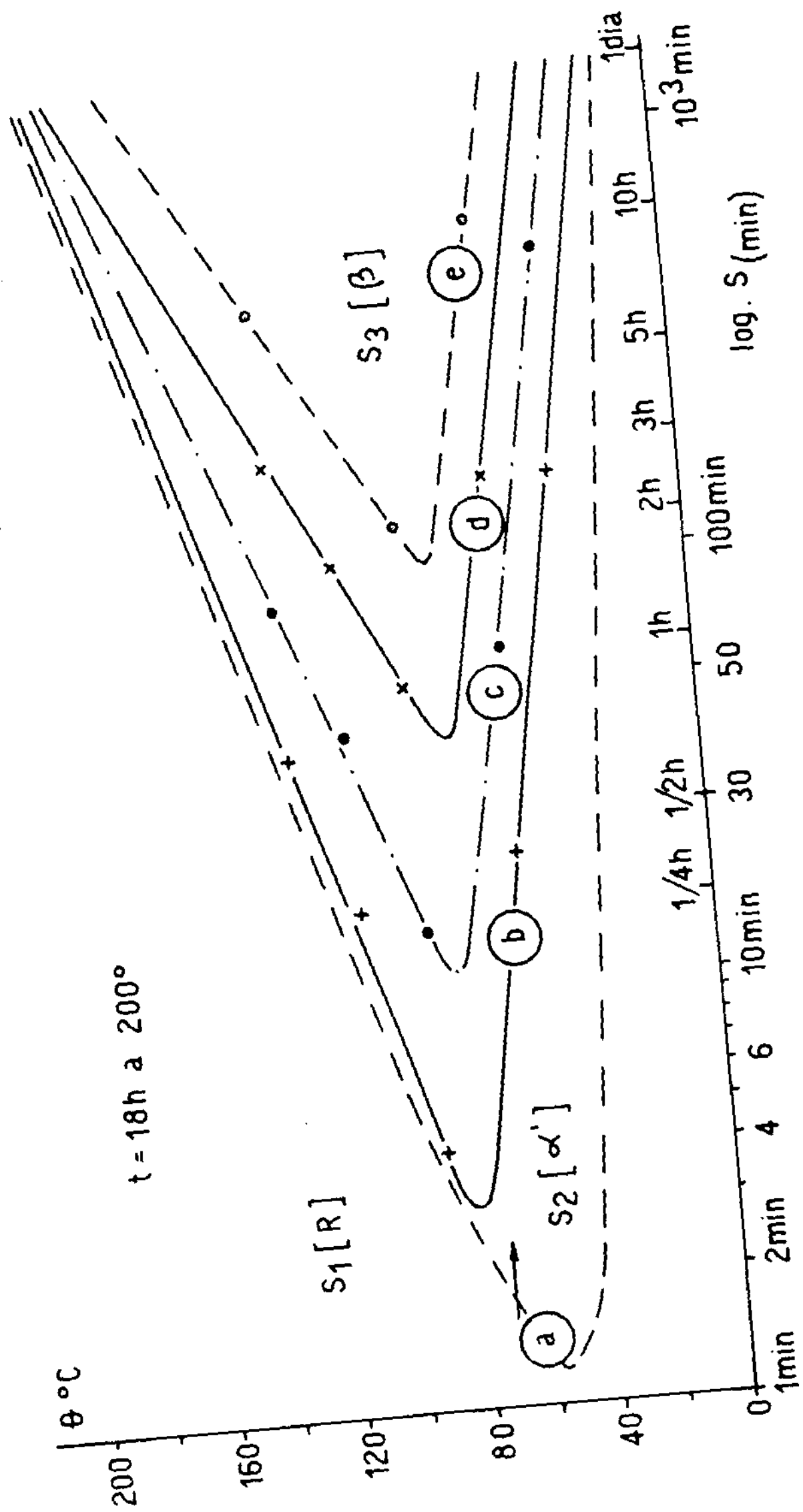


Fig. 18