



04.80.

FRICCION INTERNA EN MONOCRISTALES DE Cu-Zn-Al
Y Cu-Zn EN LA FASE β

Tesis presentada al Instituto Balseiro,
Universidad Nacional de Cuyo, para optar al título de
Doctor en Física


.....
Dr. Manfred F.H. Ahlers
Asesor Científico


.....
Lic. Ada Ghilarducci
Doctorando

San Carlos de Bariloche
1 9 8 0

A HORACIO

Y HORACIN

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi profundo agradecimiento

Al Dr. M. Ahlers por el asesoramiento e invaluable apoyo brindados durante el desarrollo de este trabajo.

A los Dres. G. Schoeck, E. Savino, R. Rapacioli, F. Povoło y E.A. Bisogni por sus valiosas opiniones sobre el tema.

Al Lic. F. Lovey y al Dr. M. Chandrasekaran por su participación generosa en la realización de las secciones III.8. y III.9., respectivamente.

Al Ing. J. Achterberg por su eficiente y continuada atención en el mejoramiento y la reparación de los sistemas de automatización de los péndulos.

Al Lic. N. Callwood por su inestimable ayuda en el manejo y programación del sistema de adquisición y computación de datos.

A todo el personal del Centro Atómico Bariloche que, a través de sus tareas específicas, colaboraron en la realización de este trabajo; en especial, a los integrantes de la División Ciencia de Materiales, y de las Secciones Electrónica, Electromecánica, Taller de Vidrios, Criogénicos, Centro de Cómputos, Secretaría y Biblioteca.

A mis Padres, a mi Hermana y a Rosita Salva por el continuo estímulo y la confianza incondicional que me regalaron desde siempre.

Al Centro Atómico Bariloche y a la Comisión Nacional de Energía Atómica por el apoyo financiero otorgado.

Finalmente, quisiera expresar mi más profundo reconocimiento a Horacio por su constante aliento cariñoso y por su apoyo técnico y moral, aspectos fundamentales sin los cuales no hubiera podido llevar a feliz término esta tarea.

I N D I C E

Página

RESUMEN	
ABSTRACT	
INTRODUCCION	
I. FUNDAMENTOS TEORICOS	1
I.1. FUNDAMENTOS TEORICOS SOBRE ANELASTICIDAD Y PARAMETROS ANELASTICOS	1
I.1.1. Fenómenos de anelasticidad	1
I.1.2. Modelos fenomenológicos de anelasticidad	2
I.1.3. Fricción interna y módulo anelástico	2
-Definiciones de fricción interna	3
I.1.4. Parámetros anelásticos	5
I.2. TEORIA DE RELAJACION ANELASTICA	7
I.2.1. Generalidades	7
I.2.2. Conceptos básicos	7
I.2.3. Dependencia con la orientación	9
TABLA I.1.	13
TABLA I.2.	13
FIGURAS CAPITULO I	
II. TECNICAS EXPERIMENTALES	14
II.1. MUESTRAS UTILIZADAS	14
a) Preparación de aleaciones	14
b) Obtención de monocristales	14
c) Orientación de monocristales	15
d) Maquinado de muestras	15
e) Pulido químico	16

II.2. EQUIPOS UTILIZADOS	16
II.2.1. Generalidades	16
II.2.2. Péndulo de 1c/s. Reforma	17
II.2.3. Péndulo de frecuencia media	19
II.2.4. Sistema electrónico de automatización (d)	20
II.2.4.1. Generalidades	
II.2.4.2. Automático del péndulo de 1c/s	21
II.2.4.3. Automático del péndulo de frecuencia media	22
II.2.5. Calibración de los automáticos de fricción interna	23
II.2.6. Sistema de adquisición de datos	23
II.2.7. Rayos X y microscopio electrónico	24
II.3. METODOS DE MEDICION	24
II.3.1. Generalidades	24
II.3.2. Método de medición semi automatizado	25
II.3.3. Método de medición automatizado	26
II.4. ERRORES	28
II.5. METODOS DE CALCULO	29
FIGURAS CAPITULO II	
III. RESULTADOS EXPERIMENTALES (1 ^a Parte)	30
III.1. GENERALIDADES	30
III.2. TRATAMIENTOS TERMICOS PREVIOS	30
III.3. ESPECTRO DE FRICCIÓN A BAJAS TEMPERATURAS	31
III.4. ESTUDIO DEL PICO DE -135°C	34
III.4.1. Dependencia de los tratamientos térmicos previos	34
III.4.2. Determinación de parámetros anelásticos	35

III.4.3.	Dependencia con la frecuencia de oscilación	35
III.4.4.	Dependencia con la amplitud de oscilación	36
III.4.5.	Dependencia en la deformación plástica previa	37
III.5.	ESTUDIO DEL PICO DE -50°C	37
III.5.1.	Dependencia de tratamientos térmicos	37
III.5.2.	Determinación de parámetros anelásticos	38
III.5.3.	Dependencia de la frecuencia de oscilación	39
III.6.	ESTUDIO DEL PICO DE -15°C	40
III.6.1.	Dependencia de tratamientos térmicos	40
III.6.2.	Determinación de parámetros anelásticos	41
III.6.3.	Dependencia de la frecuencia	41
III.7.	DEPENDENCIA CON ORIENTACION	42
III.7.1.	Estudio de la dependencia de δG^{-1} con orientación	42
III.7.2.	Estudio de la dependencia de Q_{\max}^{-1} con orientación	43
III.8.	OBSERVACIONES DE MICROSCOPIA ELECTRONICA	44
III.9.	OBSERVACIONES DE DIFRACCION POR RAYOS X	45
FIGURAS CAPITULO III		
IV.	RESULTADOS EXPERIMENTALES (2 ^a Parte)	47
IV.1.	GENERALIDADES	47
IV.2.	TRATAMIENTOS TERMICOS PREVIOS	47
IV.2.1.	Tratamiento térmico 1	47
IV.2.2.	Tratamiento térmico 2	47
IV.2.3.	Tratamiento térmico 3	47
IV.3.	ESPECTRO DE FRICCION INTERNA ENTRE TEMPERATURA AMBIENTE Y 300°C	48

	<i>Página</i>
IV.4. ESTUDIO DEL PICO DE 100°C	49
IV.4.1. Dependencia de tratamientos térmicos	50
IV.4.2. Determinación de los parámetros anelásticos	50
IV.4.3. Dependencia de la frecuencia	51
IV.5. ESTUDIO DEL PICO DE 200°C	52
IV.5.1. Determinación de parámetros anelásticos	52
IV.5.2. Dependencia de la frecuencia	52
IV.6. DEPENDENCIA CON ORIENTACION	53
IV.6.1. Estudio de la dependencia de δG^{-1} con orientación	54
IV.6.2. Estudio de la dependencia de Q_{\max}^{-1}	54

FIGURAS CAPITULO IV

V. CONCLUSIONES

<i>1^a Parte: EFECTOS A TEMPERATURA SUBCERO</i>	56
V.1. PICO A -135°C	56
V.2. PICOS DE -50°C y -15°C	58
V.3. CONSTANTES ELASTICAS	69
V.4. CONSIDERACIONES SOBRE LOS PICOS DE -50° Y -15°C	70
<i>2^a Parte: ESPECTRO DE FRICCION DE TEMPERATURA AMBIENTE A 300°C</i>	72
V.5. PICOS DE 100°C y 200°C	73
V.6. CONSTANTES ELASTICAS	79
V.7. ENERGIA DE FORMACION DE VACANCIAS	80
V.8. CONSIDERACIONES	81

APENDICE II.1 (referente al Capítulo II)

EXPRESION DEL MODULO DE TORSION G Y CALCULO DE LOS
MOMENTOS DE INERCIA Y DE LAS CONSTANTES β DE LOS
PENDULOS

APENDICE II.2 (referente al Capítulo II)

METODOS DE CALCULO PARA MEDICION AUTOMATIZADA

APENDICE V.1 (referente al Capítulo V)

CORRECCIONES A LOS MODULOS DE TORSION INVERSOS

R E S U M E N

Se obtiene nueva información sobre el comportamiento y la configuración de defectos puntuales en aleaciones tipo bcc ordenados, en β -CuZn (con orden B2) y en β -CuZnAl (B2 y DO₃), por medio de fricción interna y módulo anelástico a bajas y medianas frecuencias.

Luego de templados especiales, se encuentra una serie de picos de fricción interna a temperaturas subcero, que se re cocen a temperatura ambiente después de ciertos tiempos diferentes para cada pico. Ellos son: a) el pico de -135°C que es tipo Hasiguti debido a interacción de defectos puntuales con dislocaciones; b) el pico -50°C que se presenta con estructura de orden B2 retenido por templado; y c) el pico -15°C que proviene del orden DO₃. Estos últimos son picos de relajación anelástica que responden de la misma manera a la variación de orientación cristalina, por lo que se los interpreta en base a un defecto de simetría trigonal. La naturaleza del mismo se deduce a través de diversas razones, detalladas en V.2, que debe ser un par sustitucional-vacancia, ubicado como sigue: el Cu en la subred de Zn y la vacancia en la subred de Cu.

La movilidad del defecto para su reorientación bajo tensiones aplicadas se entiende que se efectúa por medio de dos saltos atómicos entre primeros vecinos (de Cu) que involucran saltar dos barreras de potencial diferentes debido a que las vacancias tienden a estar en la subred del Cu.

Las energías de activación medidas concuerdan con la interpretación; la del pico -135°C es 29 kJ/m, como la de otros metales; y la de los picos de -50° y -15°C es de 44kJ/m.

En contraste con otros autores se llega a la conclusión de que la migración de vacancias a temperaturas subcero no es libre, sino que está restringida a sitios de la red con una configuración atómica más favorable para el movimiento.

En el espectro de temperaturas arriba de ambiente se determinan dos picos: uno a 100°C que depende de un templado desde T_Q entre 200° y 600°C a 0°C y otro a 200°C que aparece ya sea templando, enfriando lentamente o envejeciendo a ambiente.

Son picos de relajación anelástica que por su dependencia con la orientación se halla que están relacionados a un defecto de simetría tetragonal. Fundamentándose en las características de los picos y de la red (sección V.3.), se determina la configuración del defecto como un par Cu-Cu en la subred del Zn. El mismo requiere tener una vacancia en un sitio cercano para reorientarse ante las tensiones aplicadas. Se indica un posible mecanismo de saltos atómicos en V.4.

De acuerdo con las características y a la interpretación del defecto citado, se estima que: a) el pico de 100°C está relacionados con los defectos puntuales (vacancias) retenidos fuera de equilibrio a través de un tiempo de relajación inverso proporcional a la concentración de vacancias C_v , y que la energía de activación del mismo es la de migración de vacancias $\Delta H_m^{(v)} = 53$ kJ/m; b) el pico de 200°C se desarrolla con una $C_v(T)$ en equilibrio y que la energía de activación es la de difusión $\Delta H_d^{(v)} = 104.8$ kJ/m.

En consecuencia, de las energías dadas en a) y b) se evalúa la de formación de vacancias en 51.8 kJ/m.

Además de las curvas de dependencia con orientación se efectúan cálculos de constantes elásticas S y S' , y de su anisotropía elástica, que están en buen acuerdo con los de otros autores.

A B S T R A C T

The behaviour and the configuration of point defects in ordered β CuZn (B2 order) and β CuZnAl (B2 or DO₃ order) are analyzed by measuring the internal friction and the anelastic modulus at low and medium frequencies.

After quenching, several internal friction peaks have been observed at subzero temperatures which anneal out at room temperature. They are: a) a peak at -135°C which is due to the interaction between dislocations and point defects (Hasiguti peaks); b) a peak at -50°C for B2 ordered CuZn and CuZnAl and at -15°C for DO₃ ordered CuZnAl. These are relaxation peaks which have the same dependence on crystal orientation and can be interpreted as being due to a nearest neighbour $\langle 111 \rangle$ vacancy-substitutional atom pair, with the vacancy on the Cu rich sublattice, and Cu on the Zn rich sublattice, (the arguments are exposed in V.2). The jump frequency of the pair during reorientation under an applied stress is determined by two nearest neighbour jumps of Cu atoms into vacant lattice sites with different activation energies since the more favorable vacancy is on the Cu rich sublattice.

The measured activation energies agree with this interpretation: that for -135°C is 29 kJ/m, of the same order of magnitude as those for other metals. For the peaks at -50°C and -15°C the activation energy is 44 kJ/m. It is concluded in contrast to others authors, that the vacancy migration is restricted at subzero temperatures to more favorable lattice regions.

Above room temperature two peaks are observed. One at 100°C only after quenching to 0°C from $T_Q = 200^{\circ}\text{C}$ to 600°C , and a second one at 200°C which exists not only after quenching, but also after slow cooling or aging treatments at room temperature. The peaks are anelastic relaxation peaks due to defects

with tetragonal symmetry as evidenced by their orientation dependence, and are interpreted as being due to next nearest Cu-Cu pairs on the Zn rich sublattice (see V.3.). In order to reorient they need vacancies nearby (a possible jump sequence is given in V.4), which for the 100°C peak are those quenched in from higher temperatures leading to a relaxation time proportional to their concentration. Their activation energy corresponds to that for vacancy migration $\Delta H_m^{(v)} = 53 \text{ kJ/m}$. For the 200°C peak the vacancy concentration is in equilibrium and the observed activation energy of $\Delta H_d^{(v)} = 104.8 \text{ kJ/m}$ is that for diffusion. The difference in the activation energies of the two peaks, 51.8 kJ/m then is the vacancy formation energy.

In addition, from the orientation dependence of the anelastic modulus, the elastic constants have been determined in good agreement with the values of other authors.

INTRODUCCION

En las aleaciones de CuZn en fase β , y en aleaciones ternarias como β CuZnAl por ejemplo, se forman estructuras ordenadas de largo alcance (B2 o DO₃) por debajo de cierta temperatura crítica^{1/}.

Es conocido^{2/} que si bien el ordenamiento B2 no se suprime durante el enfriamiento rápido, quedan retenidos defectos que desaparecen durante envejecimiento a suficientemente altas temperaturas, por difusión ^{3,4/}.

No se ha esclarecido aún la estructura de los defectos, ni los procesos de difusión en aleaciones bcc ordenadas, a pesar de su gran influencia en muchas otras propiedades tales como: resistividad eléctrica^{3,4/}, estabilidad de fases^{5/}, plasticidad^{6/} y daño por radiación^{7/}.

Especialmente destacable es la correlación entre la transformación martensítica en CuZnAl, el tratamiento térmico y el envejecimiento^{5/}, debido a que los defectos templados afectan la cinética de la transformación y la estabilidad de las fases formadas. Estos son factores decisivos en aplicaciones tecnológicas.

La fricción interna y el módulo anelástico^{8,9,10/} constituyen una técnica muy poderosa para estudiar el comportamiento de defectos (vacancias, pares desordenados en una matriz de largo alcance, dislocaciones, etc.) y su difusión.

Los antecedentes de fricción interna en CuZn se remontan a las mediciones de Köster^{11/} y Artman^{12/} sobre la transformación orden-desorden, y las de Clarebrough^{13/} sobre picos de relajación a 70°C después de templado y a 177°C en equilibrio, en mono y policristales. Lamentablemente, los resultados no son lo suficientemente detallados como para sacar conclusiones acerca del tipo de defecto.

Con este propósito, se realizan mediciones de fricción interna y módulo anelástico^{14/} en monocristales de β -CuZn y

principalmente β -CuZnAl por debajo de temperatura ambiente. Se esperaba obtener efectos anelásticos en este rango de temperaturas ya que Koczak et al.^{4/} habían postulado la existencia de un defecto puntual móvil por debajo de 0°C que causa el intercambio atómico responsable de la etapa de resistividad entre -50° y 0°C en β -Cu-48,4% Zn templado e irradiado con electrones.

Se encuentran picos a -50° y -15°C dependiendo del tipo de orden B2 o DO₃, respectivamente, y otro pico a -135°C debido a interacción de defectos puntuales con dislocaciones (tipo Hasiguti). Este estudio comprende la Parte I de este trabajo.

De acuerdo con las características de los 1^{ros.} picos, se muestra que defectos puntuales consistentes en pares vacancias-átomos sustitucionales logrados por templado, se vuelven móviles a temperaturas subcero. El movimiento de vacancias involucrado está restringido y se libera solamente a más altas temperaturas. Se establece la dependencia del máximo del pico y de la relación de la inversa del módulo con la orientación del cristal y se interpreta que la simetría del defecto citado es del tipo trigonal.

En la Parte II del trabajo se presentan picos de relajación anelástica a 100° y 200°C que, por su dependencia con la orientación, se les atribuye un defecto de simetría tetragonal. El pico de 100°C sólo aparece luego de templado a 0°C desde temperaturas comprendidas entre 200° y 500°C, con el máximo en 300°C.

I. FUNDAMENTOS TEORICOS

I.1. FUNDAMENTOS TEORICOS SOBRE ANELASTICIDAD Y PARAMETROS ANELASTICOS

I.1.1. Fenómenos de anelasticidad

A los efectos de introducir el concepto de "anelasticidad", es conveniente recordar el de "elasticidad"^{9/} que representa el comportamiento de un "sólido ideal elástico".

Este se caracteriza por una respuesta instantánea, la deformación elástica ϵ , cuando se lo somete a una tensión elástica σ , y se expresa analíticamente por la ley de Hooke:

$$\sigma = M \epsilon \quad (I.1)$$

donde M , módulo elástico, es una constante que depende del material y del tipo de tensión aplicada (torsión, flexión, extensión, etc.).

Sin embargo, aún dentro del intervalo de elasticidad, existen materiales que no verifican (I.1), en el sentido de que la respuesta a la tensión no es instantánea. Este fenómeno según el cual aparece una relación temporal entre σ y ϵ , se conoce como "anelasticidad" y es el que caracteriza al "sólido anelástico ideal". Ver figura (I.1.a).

Dado que éste conserva dos propiedades básicas del sólido elástico en equilibrio (unicidad y linealidad), es posible plantear una ley de Hooke generalizada que contempla la dependencia temporal:

$$a\sigma + b\dot{\sigma} = c\epsilon + d\dot{\epsilon} \quad (I.2)$$

cuyos coeficientes a , b , c y d quedan determinados por la técnica anelástica y el modelo de sólido elegidos.

I.1.2. Modelos fenomenológicos de anelasticidad

Se desarrollaron diversos modelos del "sólido anelástico ideal": de Maxwell, de Voigt-Kelvin, de Zener; que permiten describir el comportamiento real usando (I.2) adecuadamente.

El más conocido es el modelo de Zener de "sólido lineal standard" (SLS), según el cual el equivalente mecánico es un resorte de constante elástica μ_1 , en serie con un conjunto constituido por un resorte de constante μ_2 en paralelo con un amortiguador de coeficiente viscoso η_2 (figura I.1.b) En este caso (I.2) queda expresada de la siguiente manera:

$$J_R \sigma + J_U \tau_\sigma \dot{\sigma} = \epsilon + \tau_\epsilon \dot{\epsilon} \quad (I.3)$$

siendo J_R y J_U los módulos elásticos inversos o flexibilidades en el estado relajado y sin relajar, respectivamente, y τ_σ el tiempo de relajación o tensión constante (tiempo necesario para que el sistema llegue a un valor 1/e de su valor de equilibrio).

Otra forma de definir al SLS, es como al sólido descrito por una sola variable interna p , a través de la cual se produce el acoplamiento entre σ y ϵ según una ecuación general:

$$\epsilon(\sigma, p) = J_R \sigma + \chi p \quad (I.4)$$

donde $\chi.p$ representa la parte anelástica de la deformación. Ver figura (I.1.b)

I.1.3. Fricción interna y módulo anelástico

Dentro de las técnicas anelásticas, la fricción interna Q^{-1} y el módulo anelástico (G : módulo de torsión, E : módulo de Young, etc., según el tipo de tensión aplicada), constituyen las más habituales por su rapidez y eficacia en la determinación de parámetros anelásticos.

Ello se debe a que conforman un método dinámico de medición, es decir que se aplica al sólido una tensión variable $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$ y se obtiene una deformación desfasada un cierto ángulo ϕ :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \phi) \quad (I.5)$$

donde ω es la frecuencia angular del movimiento oscilatorio al que es sometido el cuerpo.

Definiciones de fricción interna ^{9-10/}

a) Es la propiedad de los sólidos que determina su capacidad de amortiguar su movimiento vibracional, aun en ausencia de fuerzas exteriores. De otro modo, es la propiedad de absorber energía cuando se somete a los sólidos a tensiones periódicas.

Se pone en evidencia según el tipo de fenómeno: i) por el decaimiento de las oscilaciones libres, ii) por la limitación de la amplitud de oscilación en la resonancia, iii) por un calentamiento del sólido, iv) por amortiguamiento de ondas elásticas en el mismo, etc. Entonces, la fricción interna Q^{-1} está relacionada a la capacidad específica de disipación de energía por ciclo: $\Delta E/E$, según una ecuación como sigue:

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta E}{E} \quad (I.6)$$

b) Es la tangente del ángulo de desfase definido en (I.5): $Q^{-1} = \operatorname{tg} \phi(\omega)$. Para visualizarlo se toman a σ y ε como funciones complejas y se las introduce en (I.3), dando como resultado las conocidas ecuaciones de Debye (deducidas originalmente para la constante dieléctrica). En nuestro caso, su equivalente es J complejo: $J^*(\omega) = J_1(\omega) - i J_2(\omega)$ y las ecuaciones son las siguientes:

$$\left. \begin{aligned} J_1(\omega) &= J_0 + \frac{\delta J}{4 + \omega^2 \tau_\sigma^2} \\ J_2(\omega) &= \frac{(\delta J) \omega \tau_\sigma}{4 + \omega^2 \tau_\sigma^2} \end{aligned} \right\} \quad (I.7)$$

Entonces, si se observa que (figura I.2)

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)} = \frac{J_2(\omega)}{J_1(\omega)} \quad (\text{I.8})$$

por la presentación en complejos y la ley de Hooke, se puede deducir la dependencia de Q^{-1} con ω :

$$Q^{-1} = \frac{\Delta_M}{\sqrt{1+\Delta_M}} \cdot \left(\frac{\omega \bar{\tau}}{1 + \omega^2 \bar{\tau}^2} \right) \quad (\text{I.9})$$

donde se ha reemplazado τ_0 por un tiempo de relajación promedio: $\bar{\tau} = \tau_0 / \sqrt{1+\Delta_M}$; ΔJ :

$$\delta J = J_R - J_U \quad (\text{I.10})$$

por la intensidad de relajamiento Δ_M :

$$\Delta_M = \frac{J_R - J_U}{J_U} \quad (\text{I.11})$$

La ecuación (I.9) es un pico de Debye centrado en $\omega \bar{\tau} = 1$ acompañado de la relajación de módulo correspondiente, tal como se muestra en la figura I.3.

Se hace notar que existen picos de Q^{-1} cuyos mecanismos involucran distribuciones de τ o de la energía de activación ΔH , que presentan un ancho mayor al de este pico. Se ha desarrollado una teoría^{8/} para este tipo de fenómenos.

c) Q^{-1} está relacionada también con el decremento logarítmico δ de las oscilaciones libres:

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi} = \frac{1}{m\pi} \ln \left(\frac{A_n}{A_{n+m}} \right) \quad (\text{I.12})$$

d) En el caso de oscilaciones forzadas se encuentra que Q^{-1} es proporcional al ancho medio de la curva de resonancia:

$$Q^{-1} = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_0} \quad (\text{I.13})$$

donde ω_0 es la frecuencia de resonancia y ω_2 y ω_1 son las frecuencias para las cuales el cuadrado de la amplitud decae a la mitad de su valor máximo.

Se utilizará una expresión del tipo

$$Q^{-1} = \frac{\omega_2' - \omega_1'}{\sqrt{3} \omega_0} \quad (\text{I.14})$$

ya que ω_2' y ω_1' son las frecuencias tales que la amplitud decae a la mitad de su máximo valor, lo cual es más fácil de medir.

I.1.3 Parámetros anelásticos

La mayoría de los efectos anelásticos estudiados son térmicamente activados pues verifican la ley de Arrhenius para el tiempo de relajación:

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta H/kT) \quad (\text{I.15})$$

donde τ_0 es el factor preexponencial; ΔH , la energía de activación del proceso y kT tiene su significado habitual.

En estos casos, en vez de medir Q^{-1} vs $\omega\bar{\tau}$ (lo cual es experimentalmente difícil), se hace variar la temperatura y se mantiene ω constante. De este modo se obtiene Q^{-1} vs T en todas las mediciones de fricción interna de relajación anelástica y se utiliza la ecuación (I.9) con la sustitución de $\bar{\tau}$ por (I.15).

Los parámetros anelásticos característicos de los fenómenos anelásticos ya se han ido presentando y sólo nos resta enumerarlos:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H \text{ y } \tau_0 \text{ (relacionados por (I.15))} \\ T_p \text{ y } \omega_p \text{ (relacionados por la condición} \\ \text{de máximo: } \omega_p \tau_0 e^{-\Delta H/kT_p} = 1) \\ Q_{\text{max}}^{-1} \text{ y } \Delta_M \text{ (relacionados por} \\ Q_{\text{max}}^{-1} = \frac{\Delta_M}{2\sqrt{+1}\Delta_M} \approx \frac{\Delta_M}{2} \text{ para picos de Debye)} \end{array} \right\} \quad (\text{I.16})$$

El más interesante de los parámetros anelásticos es ΔH , por su relación con los mecanismos inherentes a los picos de fricción y se determina siguiendo diversos métodos:

- a) Por el corrimiento en frecuencia: Si se realizan dos experiencias a frecuencias cercanas ω_1 y ω_2 , se obtienen dos picos similares pero con valores T_p diferentes T_{p1} y T_{p2} . Luego, utilizando (I.15) y la condición de máximo $\omega_1 \bar{\tau}_1 = \omega_2 \bar{\tau}_2 = 1$ se tiene:

$$\Delta H = \frac{R \ln(\omega_2/\omega_1)}{(T_{p1}^{-1} - T_{p2}^{-1})} \quad (\text{I.17})$$

Si se realizan más de dos experimentos, se puede estimar mejor ΔH a través de la pendiente $m = \Delta H/k$ del gráfico de $\ln Q_p^{-1}$ vs T_p^{-1} según:

$$\ln \omega_p \tau_0 + \frac{\Delta H}{k} (T_p^{-1}) = 0 \quad (\text{I.18})$$

- b) Por el ancho medio del pico: Si se trata de un verdadero pico de Debye, se puede calcular ΔH en función de las temperaturas T_1 y T_2 a las cuales el pico decae a su valor mitad:

$$\Delta H = \frac{2,635 R}{(T_{p1}^{-1} - T_{p2}^{-1})} \quad (\text{I.19})$$

- c) Por la pendiente: Se encuentra una expresión simplificada de (I.9) cuando se la estudia en forma de $\ln Q^{-1}$ vs T^{-1} y para los valores límites de $\omega \bar{\tau}$:

$$\left. \begin{aligned} \forall \omega \bar{\tau} \gg 1 \quad (\forall T \ll T_p) &\Rightarrow \ln Q^{-1} \propto \left(-\frac{\Delta H}{R}\right) T^{-1} \\ \forall \omega \bar{\tau} \ll 1 \quad (\forall T \gg T_p) &\Rightarrow \ln Q^{-1} \propto \left(\frac{\Delta H}{R}\right) T^{-1} \end{aligned} \right\} (\text{I.20})$$

I.2. TEORIA DE RELAJACION ANELASTICA

I.2.1. Generalidades

Dentro de las principales causas de fricción interna, se encuentran la relajación anelástica, la dependiente de amplitud o resonancia y la histéresis estática. Pero la más estudiada es la primera, ya que la teoría de Zener^{16/} despertó el interés e impulsó el desarrollo de numerosos trabajos.

La compilación de estos trabajos y el desarrollo actual de dicha teoría fueron realizados con mucha claridad en el libro de Nowick y Berry^{8/}, de modo que sólo se hará referencia a los conceptos básicos que llevan a fórmulas necesarias en los próximos capítulos.

I.2.2. Conceptos básicos

El "dipolo elástico", por analogía con el eléctrico, es el representante de la distorsión local elástica debida a un defecto puntual e interactúa con una tensión elástica aplicada.

Dado que el campo elástico de un cristal perfecto se expresa con un tensor ϵ_{ij}^o y el del cristal con defectos con ϵ_{ij}^d , del mismo modo se entiende que el dipolo elástico sea un tensor de 2º rango $\lambda_{ij}^{(p)}$, donde p indica una cierta orientación del defecto. Se lo define como sigue:

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial c_p} \quad (I.21)$$

donde c_p es la fracción molar de defectos con orientación p. Entonces, el cambio de deformación elástica debido a los defectos puntuales es:

$$\epsilon_{ij}^d - \epsilon_{ij}^o = \sum_{p=1}^{n_d} \lambda_{ij}^{(p)} c_p \quad (I.22)$$

donde se suma sobre todas las posibles orientaciones n_d del defecto.

Se llaman "valores principales" del tensor λ a los valores λ_1 , λ_2 y λ_3 de los elementos diagonales de su matriz expresada en el sistema de coordenadas de ejes principales (en los cuales está diagonalizada). Estos valores son independientes de p , y son los ejes del elipsoide de deformación (figura I.4) que caracteriza al defecto.

El mecanismo asociado a los picos de relajación anelástica se conoce como "ordenamiento inducido por tensiones", o sea, redistribución de dipolos elásticos en orientaciones privilegiadas por la aplicación de una tensión elástica.

La "relajación de flexibilidades" δJ se deduce a partir de (I.22) quedando:

$$\delta J = \frac{E^{an}}{\sigma} = \frac{c_0 v_0}{n_t k T} \left[\sum_p (\lambda^{(p)})^2 - \frac{1}{n_t} \left(\sum_p \lambda^{(p)} \right)^2 \right] \quad (I.23)$$

donde c_0 es la concentración molar total de defectos, la cual debe ser constante por principio de conservación:

$$c_0 = \sum_{p=1}^{n_t} c_p = \text{constante}; \quad \text{y } n_t \text{ es el número de valores principales independientes de } \lambda \text{ y es siempre } n_t \leq n_d.$$

pales independientes de λ y es siempre $n_t \leq n_d$.

La expresión (I.23) es válida para todo tipo de cristales, defectos y tensiones aplicadas, por lo que se simplifica notablemente para cristales cúbicos, tensiones de corte

$$\left[\left(\sum_{p=1}^{n_t} \lambda^{(p)} \right)^2 = 0 \right], \text{ y para defectos de simetría tetragonal, trigonal o } \langle 110 \rangle \text{ ortorrómbica:}$$

trigonal o $\langle 110 \rangle$ ortorrómbica:

$$\delta J = \beta \frac{c_0 v_0}{k T} (\delta \lambda)^2 \quad (I.24)$$

donde β es un factor numérico del orden de la unidad y $\delta \lambda$ es la diferencia apropiada de valores principales.

Entre las hipótesis para llegar a (I.23) se encuentran las siguientes: a) que una sola especie de defectos esté presente en el cristal y b) que los defectos estén tan diluidos como para que la probabilidad de hallar un defecto en una orientación dependa sólo de σ y no de las orientaciones de los otros.

El concepto de "temperatura crítica de ordenamiento auto-inducido" T_c , aparece si se considera que la hipótesis b) es falsa. Entonces, si se tiene en cuenta la interacción entre defectos a través de un coeficiente de interacción "b" y se repite el cálculo de δJ , se llega a una expresión similar pero con $(T-T_c)$ en lugar de T ; siendo T_c la temperatura crítica definida por:

$$T_c = \frac{c_0 b}{k n_t} \quad (\text{I.25})$$

que es la temperatura suficientemente baja a la cual los defectos alcanzan a alinearse sobre una sola orientación por sí mismos, debido a sus interacciones.

El concepto de T_c es análogo al de la temperatura de Curie del ferromagnetismo y la ley de dependencia de δJ con $1/(T-T_c)$ es equivalente a la ley de Curie-Weiss de la susceptibilidad magnética arriba de T_c .

I.2.3. Dependencia con la orientación

Primeramente se definen las tensiones, deformaciones y constantes elásticas simetrizadas y luego se las utiliza en el estudio de la dependencia de los módulos de torsión con la orientación.

La ley de Hooke (I.1) se expresa en forma tensorial para un cristal cualquiera:

$$\sigma_{ij} = (c_{ij}) \epsilon_{ij} \quad (\text{I.26})$$

6

$$\epsilon_{ij} = (s_{ij}) \sigma_{ij} \quad (\text{I.27})$$

donde el tensor de constantes elásticas recíprocas S_{ij} se simplifica para un cristal cúbico cuando los ejes de coordenadas coinciden con los del cristal cúbico:

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \quad (I.28)$$

Por medio de teoría de grupos se pueden obtener 6 combinaciones lineales independientes de las componentes usuales σ_{ij} y ϵ_{ij} , de tal manera que posean propiedades de simetría importantes asociadas al cristal. Estas combinaciones lineales de σ y ϵ se conocen como "coordenadas de simetría" o también "tensiones y deformaciones simetrizadas".

En la Tabla I se muestran las 6 tensiones simetrizadas con sus correspondientes constantes elásticas recíprocas y deformaciones simetrizadas. Se interpreta que cada ϵ se obtiene del producto de cada S por σ de la misma fila.

La forma en que se transforman bajo operaciones de simetría del cristal lleva una designación de simetría apropiada (A, B, etc.) y se toma en cuenta para clasificarlas en tipo I y II. Las σ , ϵ y S tipo I son aquéllas que tienen representación irreducible A, o sea son totalmente simétricas (son invariantes ante cualquiera de las operaciones de simetría del cristal). La propiedad interesante del tipo I es que un cristal sometido a una σ tipo I no es disminuido en simetría por la deformación ϵ .

Las otras σ , ϵ y S que tienen una representación diferente de A, son las tipo II y su propiedad principal es que bajan su simetría a causa de la deformación.

En la Tabla I.1 se tiene una representación E que significa transformación doblemente degenerada (o sea, que las cantidades simetrizadas ocurren por pares y que ante una operación de simetría, una de las cantidades se toma como combinación lineal de ambos miembros del par) y T es degeneración triple.

Las "reglas de selección" constituyen una importante información para determinar cuando es factible un fenómeno anelástico. En la Tabla I.2 se presentan los resultados que surgen al aplicar estas reglas a diversos tipos de defectos en cristales cúbicos. Es decir que se indica para cada constante elástica recíproca si es posible que dé relajación anelástica con cada tipo de defecto (o indica que no, y 1, 2 ó 3 indican que ocurre con ese número de tiempos de relajación).

Un teorema que conduce a las reglas de selección es el siguiente: cuando los defectos son de una sola especie y se conservan, las únicas constantes que dan origen a la anelasticidad, son las del tipo II; o sea que para las del tipo I siempre $\delta J \equiv 0$.

Consecuencia de este teorema es que para cristales cúbicos:

$$\delta(S_{11} + 2S_{12}) = 0 \quad (\text{I.29})$$

La dependencia del módulo de torsión inverso G^{-1} con la orientación, se expresa como sigue:

$$G^{-1} = S_{44} + 4 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) \Gamma \quad (\text{I.30})$$

donde Γ es el factor de orientación definido en función de los cosenos directores γ_i de la dirección del eje tensil respecto de los ejes normales del cristal:

$$\Gamma = \gamma_1^2 \gamma_2^2 + \gamma_2^2 \gamma_3^2 + \gamma_3^2 \gamma_1^2 \quad (\text{I.31})$$

Y la variación de G^{-1} es:

$$\delta G^{-1} = \delta S_{44} + 4 \delta \left(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) \Gamma \quad (\text{I.32})$$

Haciendo un cambio de variables:

$$\left. \begin{aligned} S &= S_{44} \\ S' &= 2(S_{11} - S_{12}) \\ S'' &= S_{11} + 2S_{12} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.33})$$

queda:

$$\delta G^{-1} = \delta S + 2(\delta S' - \delta S) \Gamma \quad (\text{I.34})$$

TABLA I.1

Tensiones y deformaciones simetrizadas para cristales cúbicos

Tipo de simetría	Representación irreducible	Deformaciones	Constantes elásticas recíprocas	Tensiones
Tipo I	A	$\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$	$S_{11} + 2S_{12}$	$\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$
Tipo II	E	$2\epsilon_1 - \epsilon_2 - \epsilon_3$ $\epsilon_2 - \epsilon_3$	$S_{11} - S_{12}$ $S_{11} - S_{12}$	$2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3$ $\sigma_2 - \sigma_3$
	T	ϵ_4 ϵ_5 ϵ_6	S_{44} S_{44} S_{444}	σ_4 σ_5 σ_6

TABLA I.2

Reglas de selección para anelasticidad
(aplicables a tensiones simetrizadas tipo II)

Cristal	Constante elástica recíproca	Simetría del Defecto						
		Tetragonal	Trigonal	Ortorrómico		Monoclínico		Triclinico
				<100>	<110>	<100>	<110>	
Cúbico	$(S_{11} - S_{12})$	1	0	2	1	2	1	2
	S_{44}	0	1	0	1	1	2	3

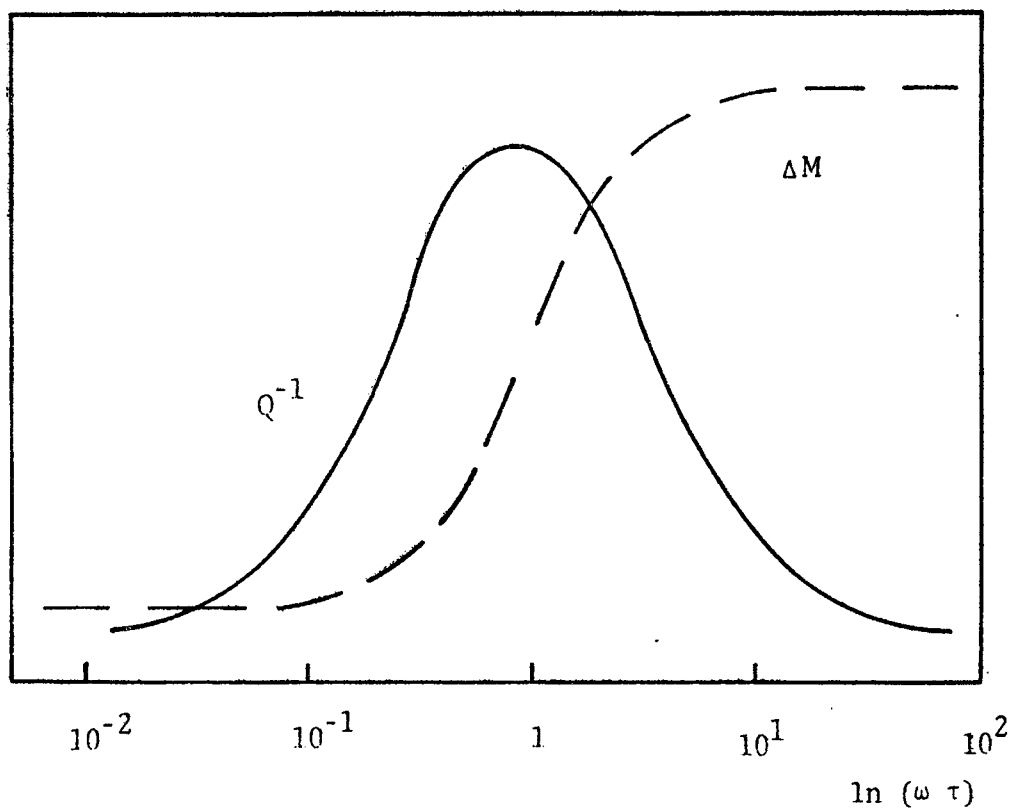


FIGURA (I.3): Picos de Debye.

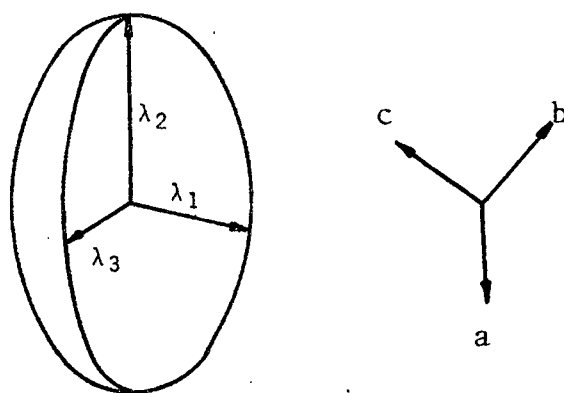
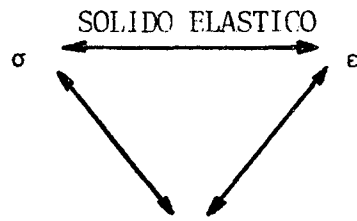


FIGURA (I.4): Dipolo elástico elipsoidal de deformaciones y ejes (a,b,c) del cristal.



SOLIDO ANELASTICO

FIGURA (I.1.a)

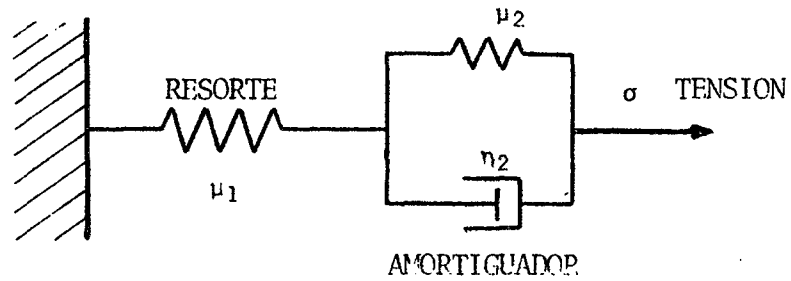
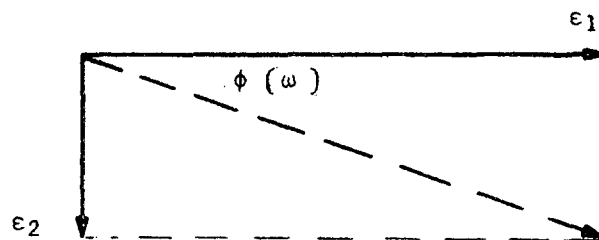


FIGURA (I.1.b): EQUIVALENTE MECANICO DEL SOLIDO LINEAL STANDARD.



$$\sigma = \sigma_0 \exp i\omega t$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \exp i(\omega t - \phi) = (\epsilon_1 - i\epsilon_2) \exp i\omega t$$

FIGURA (I.2): DEFINICION DE $Q^{-1} = \text{tg } \phi(\omega)$ EN REPRESENTACION COMPLEJA

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

II.1 MUESTRAS UTILIZADAS

Las muestras para fricción interna y módulo anelástico requieren un proceso de preparación en etapas que se menciona brevemente a continuación.

a) Preparación de aleaciones

Dada la extrema sensibilidad de las técnicas anelásticas, se debe cuidar especialmente la elaboración de las aleaciones evitando todo tipo de contaminación. Por ello se utilizan materiales de gran pureza, a saber: Cu = 99.9998%, Zn = 99.995%, Al = 99,995%.

Se encapsulan en vycor con atmósfera inerte (de Ar puro 4N) y se funden en hornos a 1100°C, logrando la homogeneización de la aleación mediante agitación mecánica. Finalmente, se templea en agua a temperatura ambiente.

Las aleaciones obtenidas son las siguientes:

- binaria: Cu - 45.83% p Zn
- ternarias: 1) Cu - 29.61% p Zn - 4.64% p Al con $M_S = - 300^\circ\text{C}$
- 2) Cu - 26.5 % p Zn - 5.18% p Al con $M_S = - 200^\circ\text{C}$
- 3) Cu - 23.68% p Zn - 6.08% p Al con $M_S = - 150^\circ\text{C}$
- 4) Cu - 21.37% p Zn - 6.64% p Al con $M_S = - 90^\circ\text{C}$

Dado que se calcula una pérdida de Zn por evaporación a 1100°C del orden de un 3% de la concentración de Zn en peso, se agrega un sobrepeso de esa magnitud al realizar las aleaciones.

b) Obtención de monocristales

Para el crecimiento de monocristales se dispone de un horno resistivo descrito en 17/, con el cual se sigue el método de Bridgman.

Para llegar a obtener una variedad completa de orientaciones, se recurre a modificar levemente los gradientes relativos del horno y se deben efectuar muchos intentos antes de conseguir la orientación deseada. Especialmente, son difíciles de

lograr los monocristales $\langle 001 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$, que son los más importantes en el estudio de fenómenos de relajación anelásticos, como se deduce de la definición del factor de orientación r y de la dependencia de δG^{-1} con r (Capítulo I).

c) Orientación de monocristales

En todos los casos se procede a la orientación cristalo-gráfica respecto del eje axial de los monocristales cilíndricos obtenidos en fase β , mediante la conocida técnica de Laue^{18/} (de difracción de rayos X).

Este procedimiento se lleva a cabo dos veces: antes y después del maquinado de las muestras. Y en algunos casos, se repite varias veces con las muestras de fricción interna que presentan $0 \leq r < 0,15$, ya que en valores pequeños de r el error relativo sería mayor y se trata de medir r con la misma precisión en todo su rango de valores.

A los efectos de visualizar el espectro de orientaciones conseguido, se indica con puntos la dirección de los ejes axiales de las muestras, en un triángulo estereográfico fundamental. (Figura II.1.)

d) Maquinado de muestras

Los monocristales se someten a electroerosión en una máquina Spark Cutter para reducir su radio (4 mm) al valor requerido para fricción interna o microscopía electrónica.

Estas últimas se preparan según se detalla en 17/, pág. 16. Las de fricción interna se trabajan de dos formas: unas de manera que queden cilíndricas lisas (1,6 mm de radio) y otras cilíndricas de menor diámetro (1,4 a 1,55 mm) con cabezas en los extremos de 1,6 mm de radio. El largo varía de 55 a 75 mm. Se les da esta forma para ser utilizadas todas con los mismos grips. Además, es de destacar que las mismas muestras pueden ser montadas en ambos péndulos, gracias al alto valor del momento de inercia I_1 del sistema de lc/s respecto del I_2 del otro sistema de frecuencia media.

e) Pulido químico

Se realiza un pulido químico de ácido nítrico y agua destilada en iguales proporciones, antes de utilizar las muestras para orientarlas o para efectuar las mediciones de fricción interna.

II.2. EQUIPOS UTILIZADOS

II.2.1. Generalidades

Los equipos que se utilizan para medir fricción interna y módulo de torsión simultáneamente, son dos péndulos de torsión invertidos que oscilan a frecuencias del orden de la unidad y de decenas de ciclos/seg.

Se los denominará "péndulo de 1 ciclo/seg" y "péndulo de frecuencia media", respectivamente.

Ambos péndulos se han automatizado y se les ha incorporado un sistema de adquisición de datos.

En general, se describe a estos péndulos mediante una división en diferentes partes:

- a) Sistema de suspensión
- b) Sistema de detección del movimiento oscilatorio
- c) Sistema de excitación y mantenimiento
- d) Sistema electrónico de automatización
- e) Sistema de inercia adicional
- f) Sistema de calentamiento y enfriamiento
- g) Sistema de vacío.

En los apartados siguientes se explicará cómo se han constituido los sistemas a) - e) para adecuarlos a cada péndulo.

Los restantes, f) y g) son similares en ambos casos (figuras II.2 y 5), y se mantienen tal como se describieron en 22/, trabajo en el cual se presentó la reforma de f) para el péndulo de 1c/seg. En éste, el dispositivo móvil se cambiaba por uno fijo constituido por un horno resistivo con calefactores y termocuplas blindadas, y se lo proveía de grips iguales a los de frecuencia media. La modificación de los grips inferiores trajo

como consecuencia la del grip superior contenido en la varilla de suspensión.

El objetivo de disponer de los mismos grips en ambos péndulos es principalmente el de utilizar las mismas muestras.

Además, los sistemas f) se hacen equivalentes con el propósito de facilitar su uso.

Un equipo accesorio a f) es el regulador de temperaturas que permite efectuar los tratamientos térmicos necesarios para las mediciones. Es un regulador EURO THERM programable: se pueden hacer calentamientos (o enfriamientos) desde una temperatura inicial T_i a una final T_f , a una velocidad $v_T = dT/dt$ constante, con posibilidades de variar T_i , T_f y v_T .

De las dos termocuplas Chromel-Alumel colocadas en el horno en proximidades de la muestra, una se utiliza como referencia para el regulador de temperaturas y la otra como "temperatura de medición 'T'", que es la variable en función de la cual se determinan la fricción interna y el módulo de torsión.

II.2.2. Péndulo de 1 ciclo/seg. Reforma

Este es el clásico péndulo de torsión de Ké^{19,20,21/} que se ha modificado esencialmente en sus partes a), b) y c) a los fines de lograr su automatización d).

Con el dispositivo existente^{23/} se presentaban dificultades, algunas de las cuales impedían llevar a cabo los experimentos en las condiciones requeridas por la sensibilidad de detección. Los inconvenientes a los que se hace referencia son: la estabilidad y el centrado del eje de suspensión de a) y de los capacitores de b), que era impreciso y crítico; es decir, que traía problemas durante el montaje y en mediciones a altas temperaturas (para las cuales el centrado varía por efectos térmicos sobre la muestra).

Y dentro de las condiciones requeridas, la más importante es la rapidez en el montaje, por usar muestras templadas que se envejecen en tiempos cortos (de 10 a 30 minutos).

Por estas razones, se realiza la reforma que afecta a los sistemas a), b) c) y d) del péndulo de 1 ciclo/seg.

Se puede resumir en dos los cambios fundamentales: un sistema autocentrado y nuevos sistemas de detección y de inercia.

Se llama "sistema autocentrado" a un conjunto que comprende a a), b) c) y e) (figuras II.3 y 4), cuyas funciones son: centrar automáticamente a los dos primeros y al tercero con un ajuste adicional de las bobinas. Se diseña mediante un dispositivo mecánico especial figura II.4.a., que contempla el aislamiento eléctrico de las placas de los capacitores de b). Por ello, está constituido por piezas de bronce y de nylon.

Tal como se observa en el esquema de la figura II.4.a. el sistema de autocentrado consta de las siguientes partes:

- i) Una base inferior y un soporte superior de bronce, con forma de discos, ensamblados por medio de ii) de modo de conformar el esqueleto del sistema;
- ii) Tres columnas cilíndricas de nylon;
- iii) Un aro de nylon ubicado cerca de la base para sostener la parte fija de los capacitores;
- iv) Un sistema de regulación del centrado en el soporte superior;
- v) Un sistema a): pieza cilíndrica de bronce con imán, alambre de suspensión y soportes para otras piezas;
- vi) Un sistema b): 18 capacitores en paralelo; (figura II.4.b.)
- vii) Un sistema c): un imán sobre el eje de suspensión y dentro de una bobina; y
- viii) Un sistema e): dos aros adicionales.

El soporte superior contiene el sistema de regulación del centrado y la fijación superior de los elementos de suspensión. Es decir, que consta de una pieza móvil de cuyo extremo inferior se sujeta el alambre de suspensión y cuya posición queda determinada por el equilibrio entre la fuerza restauradora del resorte y el peso del sistema completo de suspensión (incluida la muestra) y los sistemas b) y e).

El centrado de dicha pieza solidaria al eje de suspensión se realiza por medio de 3 tornillos a 120° c/u, colocados en un plano horizontal.

El punto del eje de suspensión puede variar sobre un círculo de 1 cm de diámetro, lo cual permite lograr con amplio margen un buen centrado.

Del alambre de suspensión hacia abajo, se ubica una pequeña pieza sobre la que se coloca un espejito para las calibraciones ópticas.

Luego sigue un cilindro de bronce en el cual se sostiene un imán del sistema c) y una pieza portadora de las 18 placas móviles de los capacitores del sistema b).

Esta última pieza puede moverse verticalmente sobre el cilindro que la sostiene, para poder enfrentar adecuadamente las placas de los condensadores.

Finalmente, se encuentra un aro macizo de bronce que se sostiene por medio de 3 pernos insertados sobre una pieza solidaria al eje de suspensión. Este aro, junto con otro igual, constituyen el sistema de inercia adicional e) que puede colocarse fácilmente por el exterior de las columnas del sistema autocentrado. Se puede utilizar completo o con 1 solo aro. En el primer caso, se llega a la frecuencia de oscilación más baja. También se cambia la frecuencia por medio del largo y el radio de las muestras.

II.2.3. Péndulo de frecuencia media

Es similar al de 1 ciclo/seg en cuanto a su diseño mecánico (figura II.5.), pero es diferente en los sistemas b), c), d) y e).

Se entiende que los tres primeros adopten otra forma debido a que la frecuencia de oscilación es mayor. En este caso la detección no puede hacerse por medio de capacitores como en el péndulo de 1 ciclo/seg., debido a que la rapidez del movimiento vibratorio hace que no pueda ser captado por elementos sensibles a la posición. De modo que b) debe ser un sistema

sensible a la velocidad del mismo tipo que c). La excitación c) se realiza por medio de dos bobinas colocadas en extremos opuestos como se ve en la figura II.6. dentro de las cuales se encuentran dos pequeños imanes solidarios al eje de suspensión. Por las bobinas se hace circular corriente alterna de modo que se origina un campo magnético homogéneo que atrae a los imanes en sentidos opuestos, y así se induce una cupla de torsión alterna en la dirección del eje vertical (de suspensión) que fuerza el movimiento con la frecuencia de oscilación propia del péndulo.

La detección b) se realiza por medio de otras bobinas, (figura II.6) colocadas en forma simétrica a las anteriores y sobre las cuales el movimiento de los imanes genera una tensión alterna cuya amplitud depende de la variación de velocidad angular del péndulo, además de factores geométricos.

En este caso, el centrado de los imanes respecto de las bobinas no es crítico, por lo que no trae problemas de montaje.

El centrado se regula por medio de los tornillos que sostienen a las bobinas, permitiéndoles movimientos horizontales independientes y verticales simultáneos (de a dos).

Además, en el plano horizontal las bobinas poseen movimiento en otra dirección, perpendicular a la anterior, por medio de una rosca cuyo eje está en esa dirección. Dado que este péndulo no tiene un sistema e), la manera de modificar la frecuencia de oscilación es a través de la variación de las dimensiones de las muestras (diámetro y largo). Por ello es indispensable el movimiento vertical de las bobinas.

II.2.4. Sistema electrónico de automatización (d)

II.2.4.1. Generalidades

El principio básico de los automáticos de fricción interna, para este tipo de péndulos, es mantener la amplitud de oscilación constante. Para ello se debe detectar dicha amplitud

y entregarle la energía requerida para mantenerla invariante. De acuerdo con esto, las partes esenciales de d) son: la detección del movimiento oscilatorio, la comparación del mismo respecto de una señal de referencia y la excitación y mantenimiento del movimiento.

II.2.4.2. Automático del péndulo de 1 ciclo/segundo

La detección se realiza a través de la variación de capacidad ΔC de los condensadores mencionados en II.2.2.

La reforma de 4 a 18 capacitores mejora la sensibilidad $S = \Delta C/C_0$ de la detección de un orden de magnitud y reduce notablemente las capacidades parásitas.

En la figura II.7. se presenta un esquema de las componentes del sistema agrupadas en bloques que cumplen una función determinada.

De 1 a 4 se establece la detección del movimiento oscilatorio como sigue: En 1 se obtiene $(C_0 + \Delta C)$, donde ΔC es proporcional al ángulo de deflexión instantáneo. En 2 se produce una variación de frecuencia Δf proporcional a ΔC . En 3 se transforma linealmente Δf en ΔV según una ecuación $\Delta V = K \Delta f$, la cual finalmente en 4 es amplificada. En este punto se toma una salida denominada "P.P.1" -punta de prueba 1-, que es la señal representativa del movimiento del péndulo.

De 4 sale una señal $\Delta V' \propto \Delta V$ que se bifurca en las siguientes direcciones: una hacia el comparador 7 y otra hacia el recortador 8. La primera es previamente rectificadora en 5 y filtrada en 6, quedando una señal continua V_1 antes de llegar a 7. Allí se compara con una señal de referencia continua V_x . Siendo V_x variable, con x de 0 a 10, se puede seleccionar externamente la amplitud de oscilación que se desee, dentro de un rango de deformaciones de medida $\epsilon_0 \approx 10^{-6}$ a 10^{-3} .

La señal resultante de la comparación es la tensión continua V_C , denominada "tensión de control V_C " o "reinyección analógica R_a ". Esta es la señal proporcional a la fricción interna, que se utiliza como salida del automático para medir

Q^{-1} que es:

$$Q' = \alpha R_s \quad (\text{II.1})$$

para una amplitud de oscilación constante.

En la etapa final se produce una señal de reinyección diente de sierra " R_s " que sirve para alimentar las bobinas del sistema c), y con ello se logra mantener la amplitud constante.

La señal R_s debe ser proporcional a V_c y a la vez, debe ser oscilatoria con la misma frecuencia de $\Delta V'$, pero desfasada 90° para estar en fase con la velocidad del movimiento. Para ello, en 9 se multiplica V_c por la señal de onda cuadrada proveniente del recortador 8, obteniéndose una señal " V_o " de amplitud pico a pico proporcional a V_c .

Se termina el proceso obteniendo una onda triangular R_s de amplitud proporcional a V_o , mediante la integración en 10 cuya fundamental está desfasada exactamente en 90° con respecto a ΔV .

II.2.4.3. Automático del péndulo de frecuencia media

El sistema de detección está constituido por dos bobinas de captación 1 (figura II.8), que generan una señal sinusoidal V_s con la frecuencia de oscilación propia del péndulo.

Esta señal es preamplificada en 2, dando por resultado otra señal sinusoidal $V'_s = K V_s$, que se bifurca hacia 3 y 4. La que entra al amplificador de ganancia ajustable 4, sale con un valor proporcional $V''_s = K_i V'_s$. El factor de proporcionalidad K_i se fija exteriormente. Para ello existe un control de amplitud de oscilación A_i que permite seleccionar entre 10 posiciones.

Para cada experimento se determina la amplitud A_i deseada y se deja fijo el valor de K_i y A_i durante la misma.

La señal V_S'' sinusoidal se transforma en continua \bar{V} a través de 5 y 6. Luego, en 8, ésta \bar{V} es referida a otra señal continua V_O proveniente de 7 (que representa un ajuste interno de amplitud).

Del punto del circuito donde se obtenía V_S' , se toma una rama para amplificarla en 3 y se la llama $V_S''' = k'V_S'$. Esta se multiplica por V_C en 9, dando origen a la señal de reinyección " R_S " que va a las bobinas de excitación 11.

De la misma R_S se toma la señal de fricción interna: en 10 se la convierte en una señal continua R_a que llamamos "reinyección analógica" relacionada directamente con Q^{-1} por (II.1).

II.2.5. Calibración de los automáticos de fricción interna

Se muestra en II.2.4. que los sistemas electrónicos (d) de ambos péndulos presentan dos salidas: R_a continua y R_S sinusoidal, que responden a los mismos objetivos: determinar Q^{-1} y f . Esta ventaja es aprovechada a los efectos de sistematizar la calibración del automático.

Esta se lleva a cabo durante la medición de un pico de fricción interna de altura conocida, por ejemplo, el pico de Snoek del Nb con impurezas de 0. Se van tomando valores simultáneos de R_a (mV) y de decremento logarítmico δ definido por (I.12) de manera de obtener un rango amplio de valores de Q^{-1} (una o dos décadas). Luego se grafican Q^{-1} vs R_a , verificándose que es una recta. Se calcula por cuadrados mínimos la constante de proporcionalidad α , que es diferente para cada amplitud de oscilación A_i . Por ello, deben efectuarse calibraciones para cada A_i en la que se desee medir.

II.2.6. Sistema de adquisición de datos

A continuación se detallan los equipos que conforman el sistema de adquisición de datos:

- a) calculadora HP 9815 A
- b) interfase HP-IB 98132 A

- c) multímetro digital HP 3490 A
- d) selector de canales HP 3495 A
- e) frecuencímetro HP 5308 A
- f) registrador puntual de entrada digital HP 9862 A.

Se conectan de la siguiente manera: b) y f) directamente a la calculadora a); y c), d) y e) a la interfase b). De este modo, todos los equipos de b a f) están bajo control remoto; es decir, se comandan por medio de la calculadora. En el apartado II.3.3. se verá en detalle el funcionamiento de este sistema.

II.2.7. Rayos X y microscopio electrónico

Estos equipos se han utilizado solamente para observaciones complementarias, por lo que no nos detendremos a describirlos ni a explicar las técnicas empleadas.

II.3. METODOS DE MEDICION

II.3.1. Generalidades

Las magnitudes físicas que se desean medir son las siguientes: fricción interna (Q^{-1}), módulo de torsión (G), frecuencia de oscilación (f) y temperatura (T).

Dado que G y f están relacionadas por una ecuación del tipo $G \propto f^2$, (ver Apéndice II.1), en realidad es suficiente con determinar f . Es decir, que durante una experiencia se miden Q^{-1} y f como funciones de T .

En este trabajo, en un principio, los experimentos se realizaban en forma semi automatizada y la computación de los datos se hacía separadamente. En II.3.2. se describe este método.

Luego se incluye un sistema de adquisición de datos que permite llegar a una automatización completa (II.3.3.).

Si bien los sistemas electrónicos de automatización son diferentes, (II.2.4.), presentan analogías en cuanto a que

poseen: i) una salida continua " R_a ", reinyección analógica proporcional a Q^{-1} para una amplitud constante; ii) una salida sinusoidal " R_s " de frecuencia f igual a la del movimiento oscilatorio de la muestra.

Por medio de " R_a " se mide Q^{-1} y con " R_s ", f . Según se vio en II.2.1., la temperatura de medición " T " se obtiene del par termoeléctrico Chromel-Alumel que entrega una señal continua. Se controla la calibración de las termocuplas mediante puntos de referencia tales como agua con hielo picado (0°C), y aire líquido ($\sim -190^\circ\text{C}$) y nitrógeno líquido (-196°C). Una vez verificada su calibración, se utilizan las tablas de manuales " Ω Instruments". En la figura II.10, se detalla la interpolación de las curvas T ($^\circ\text{C}$) vs T (mV) obtenidas de dichas tablas.

II.3.2. Método de medición semi automatizado

Las señales R_a (mV) y T (mV) son analógicas, de modo que se pueden introducir en un registrador $XY_1 Y_2$ común; pero la señal f del frecuencímetro es digital. Por lo tanto, se necesita transformarla en analógica y para ello se utiliza un convertidor digital-analógico que lleva 3 cifras de f a una señal continua F (mV). Para tener más precisión, se pueden elegir 3 cifras cualesquiera, sin ser necesariamente las primeras.

Dichas señales R_a (mV), F (mV) y T (mV) se registran en un registrador $XY_1 Y_2$ tomando como variable X a T (mV) y como funciones Y_1 , Y_2 a las R_a (mV) y F (mV) respectivamente.

Así se obtienen curvas de trazo continuo R_a , F vs T a partir de las cuales se deben conseguir las curvas necesarias Q^{-1} , f vs T . Para ello hay que realizar una tarea manual muy lenta que consiste en tomar puntos de esas curvas medidas y elaborarlos hasta llegar a los valores Q^{-1} , f (s) y T ($^\circ\text{C}$). Con un programa de computación IBM, se podía elaborar estos datos para tener finalmente curvas no continuas de Q^{-1} y G vs T ($^\circ\text{C}$). Como esta tarea de leer los valores punto por punto,

perforar las tarjetas y demás detalles de computación demoraba el trabajo, se llegó a la etapa siguiente de automatización.

II.3.3. Método de medición automatizado

Con el sistema de adquisición de datos (II.2.4.), se pueden llevar a cabo las mediciones de fricción interna y módulo de torsión en forma automática.

El procedimiento es el siguiente: se elabora un programa especial para comandar los equipos por medio de la calculadora HP 9815, tomar las lecturas de datos ordenadamente y elaborarlos in situ, para poder registrar directamente Q^{-1} , G vs $T(^{\circ}C)$ durante el experimento.

Las señales $T(mV)$, $R_a(mV)$, y R_s (sinusoidal o diente de sierra según el péndulo) de las que se dispone con los sistemas automatizados (d) se utilizan como sigue: las dos primeras se llevan al selector de canales, que a su vez se conecta al multímetro, y la última se coloca en el frecuencímetro.

Mediante el "programa de medición" (figura II.10), se ponen bajo control remoto a c), d), e) y f) de modo que no actúan sino cuando se lo ordena la calculadora. Sin entrar en detalles de computación, se explicará cómo actúa el control de adquisición de datos en el caso de mediciones de Q^{-1} y G en función de temperatura.

En primer lugar, se lee la temperatura $T(mV)$ poniendo bajo control al canal selector correspondiente y al multímetro; luego se la transforma a $T(^{\circ}C)$ mediante un programa de "interpolación de temperaturas" (figura II.10) que ajusta la tabla de valores $T(mV) \leftrightarrow T(^{\circ}C)$ del Chromel-Alumel, según el rango en que se encuentre por una recta o una función \sinh .

El valor $T(^{\circ}C)$ obtenido de esta manera, es un número racional cualquiera y si se tomasen indiscriminadamente las lecturas de temperaturas, se tendría tal cantidad de datos que se superaría la cantidad de almacenaje de las cintas magnéticas varias veces durante un solo experimento.

Esta razón y otra de menos peso, como la de obtener datos a valores enteros de $T(^{\circ}\text{C})$, llevan a una selección previa de los valores de $T(^{\circ}\text{C})$ para los cuales se tomarán lecturas de los demás datos. Se puede ver en la parte "selección de temperaturas enteras" del programa (figura II.10).

De este modo, toda vez que la temperatura es un número entero (o un múltiplo o submúltiplo: es un parámetro a elección), se toman lecturas de R_a (mV) y de F (c/s) y se elaboran para conseguir Q^{-1} y G según (II.1) y (II.2) (cuyas constantes α y β deben ser introducidas previamente. En ese momento se grafican los valores obtenidos de Q^{-1} y G en función de $T(^{\circ}\text{C})$ por medio del registrador puntual (f), y se graban los mismos en los ficheros enumerados del casete, en forma automáticamente ordenada.

Las etapas que se acaban de describir (a partir de la lectura de T (mV)), constituyen "subprogramas" del programa "o" de medición y se indican en la figura II.10 como sigue: "lectura de...", "cálculo de...", "gráfico de..." y "grabación de datos". Este ciclo se repite para cada valor de $T(^{\circ}\text{C})$ seleccionado, hasta que se termina el experimento.

Normalmente, se utiliza logaritmo natural " \ln " de Q^{-1} debido a que las variaciones en Q^{-1} pueden ser mayores que una década de " \ln ", y en escalas lineales serían difíciles abarcarlas. Además, para evitar que durante el experimento (en el cual es preferible no interrumpir el proceso de medición automático) se deje de graficar un valor de Q^{-1} o de G , que no esté dentro de las escalas elegidas, se lleva a cabo una programación especial denominada "control de datos" que detallamos a continuación: i) primeramente, compara el dato con el máximo de escalas Y_{max} y de acuerdo con ello se dirige a las dos opciones posibles: si el dato es menor que Y_{max} , sigue hacia el subprograma de "gráfico" y si no va al siguiente paso: ii) calcula un nuevo valor del dato que esté dentro del intervalo $\Delta Y = Y_{\text{max}} - Y_{\text{min}}$ dado por las escalas, mediante la resta de dicho ΔY reiterada tantas veces como sea necesario;

aunque en general es suficiente restar ΔY una sola vez porque las curvas no tienen variaciones bruscas y se estiman adecuadamente las escalas.

Este es en conclusión el método automatizado de medición que solamente requiere una etapa previa de poner en funcionamiento los equipos del sistema de adquisición de datos con el programa "o" provisto de las constantes α y β , y las escalas correspondientes.

II.4. ERRORES

El cálculo del módulo de torsión y de su error se analizan en el Apéndice II.1.

En fricción dependen del automático y de la calibración del mismo que se efectúa inicialmente con una muestra conocida y que se controla para cada muestra durante todas las mediciones.

De esta manera, en la calibración durante cada experimento se encuentra en promedio un error relativo ϵ_R menor que 0.02.

Respecto a la temperatura, ya se comentó cómo se verifica la calibración de las termocuplas de Crhomel-Alumel y cómo adopta la interpolación de tablas correspondientes. El método con que se realiza la conversión de $T(\text{mV})$ a $T(^{\circ}\text{C})$ se explicó en (II.3.3.) y se lo hace con un error $\epsilon_T < 0.5^{\circ}\text{C}$.

Las pequeñas diferencias de temperaturas entre la termocupla y la muestra se deben a que no están en contacto térmico directo. La termocupla está colocada por entre los alambres calefactores y apoyada sobre el horno de cobre respecto del cual está en equilibrio térmico, pero su punto caliente está situado a unos 4 a 6 mm de la muestra y por ello se encuentra un error en las mediciones de temperaturas.

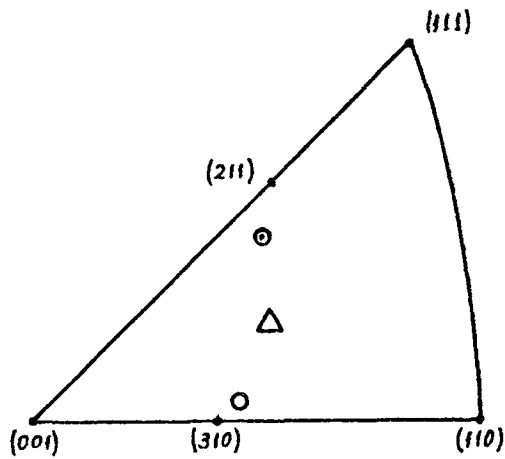
Al comparar los calentamientos y enfriamientos se detecta este error por el corrimiento de temperatura del pico de fricción.

Además, se efectúa un experimento especial para calcular con más precisión este error. Este experimento consiste en

lo siguiente: se toma una termocupla adicional previamente calibrada y se la coloca en contacto directo con la muestra, realizándose un calentamiento y enfriamiento en las mismas condiciones con las que se mide Q^{-1} , pero tomando las siguientes curvas: temperatura de la termocupla adicional (temperatura real de la muestra) vs temperatura de la termocupla de medición $T(\text{mV})$, y de éstas se determina la desviación de $T(\text{mV})$, δT en función de la temperatura. Esta δT es mayor a altas temperaturas y a temperaturas cercanas a aire líquido, siendo del orden de 5 a 10°C .

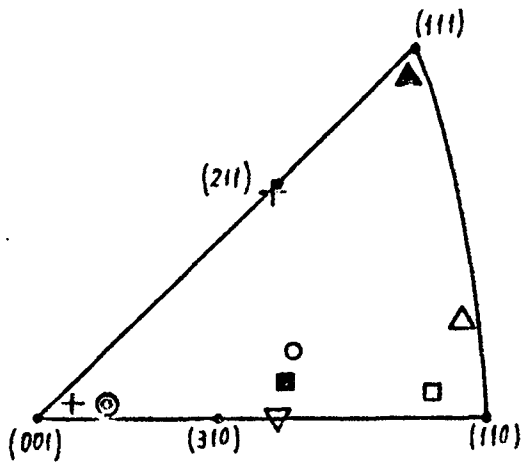
II.5. METODOS DE CALCULO

El cálculo de los parámetros anelásticos se lleva a cabo en forma automática si la medición ha sido efectuada con el método automatizado (II.3.3.) (Apéndice II.2.). En cambio, si se usó el método semiautomatizado (II.3.2.) se debe tomar lectura de los datos e introducirlos manualmente en los programas anteriores.



- ⊙ $\Gamma = 0.211$ $M_S = -200^\circ\text{C}$
- △ $\Gamma = 0.225$ $M_S = -150^\circ\text{C}$
- $\Gamma = 0.114$ $\beta\text{-CuZn}$

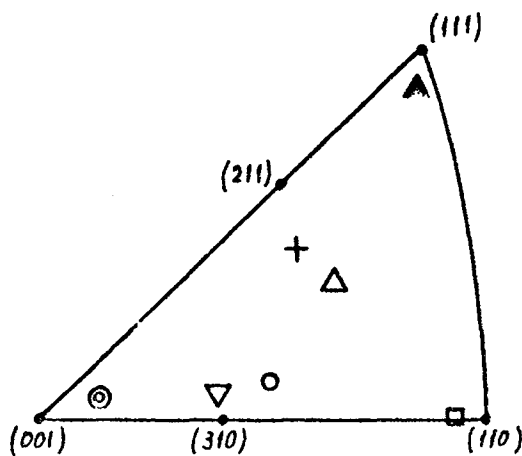
a)



- + $\Gamma = 0.008$
- ⊙ $\Gamma = 0.010$
- ▽ $\Gamma = 0.140$
- △ $\Gamma = 0.290$
- $\Gamma = 0.260$
- ▲ $\Gamma = 0.315$
- $\Gamma = 0.141$
- $\Gamma = 0.145$

$\beta\text{-CuZnAl}$ $M_S = -300^\circ\text{C}$

b)



- ▲ $\Gamma = 0.026$
- ⊙ $\Gamma = 0.114$
- ▽ $\Gamma = 0.140$
- $\Gamma = 0.213$
- △ $\Gamma = 0.242$
- $\Gamma = 0.262$
- + $\Gamma = 0.321$

$\beta\text{-CuZnAl}$ $M_S = -90^\circ\text{C}$

c)

FIGURA II.1: Espectro de orientaciones cristalográficas de los monocristales $\beta\text{-CuZn}$ y $\beta\text{-CuZnAl}$ de diferentes composiciones.

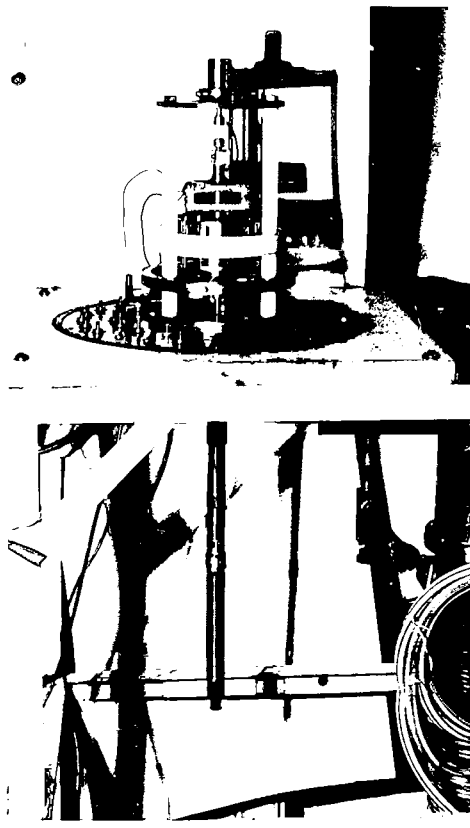
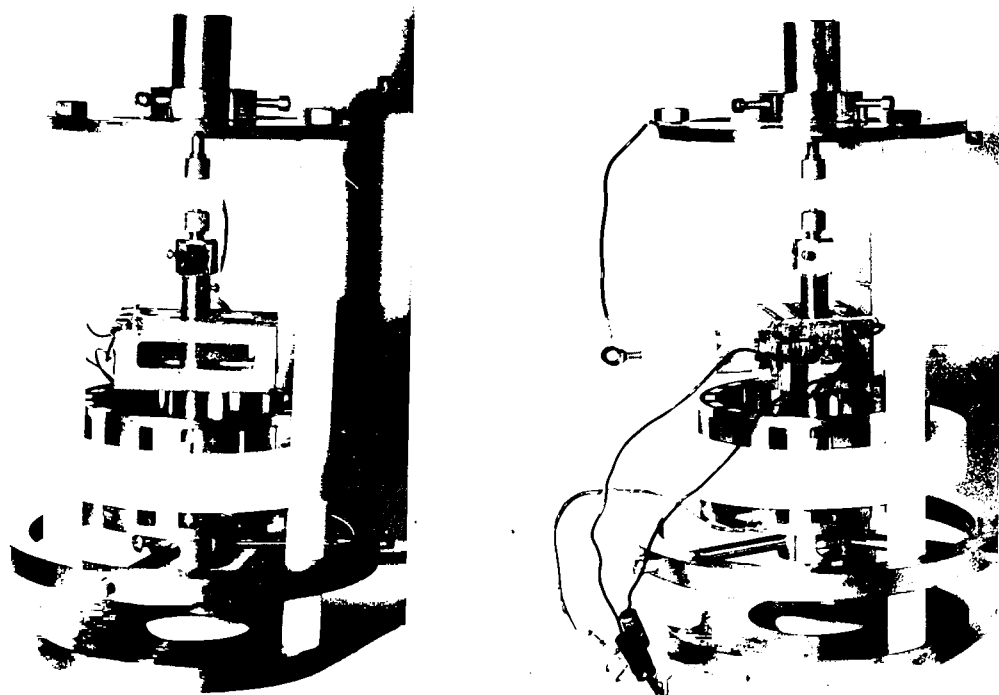


FIGURA II.2.: Foto péndulo 1c/s (vista frontal)



(Vista frontal)

(Vista lateral)

FIGURA II.3.: Sistema autocentrado del péndulo de 1c/s

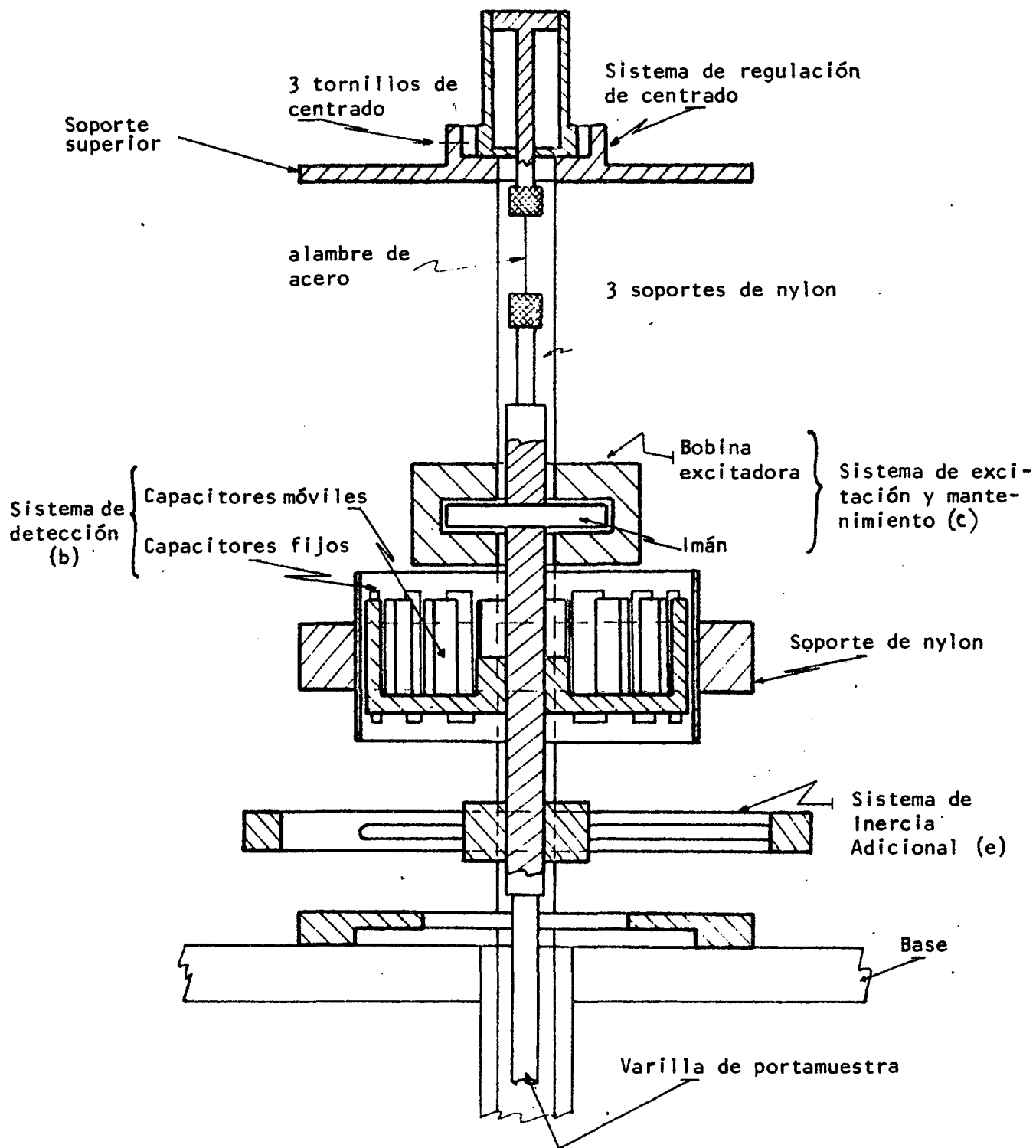
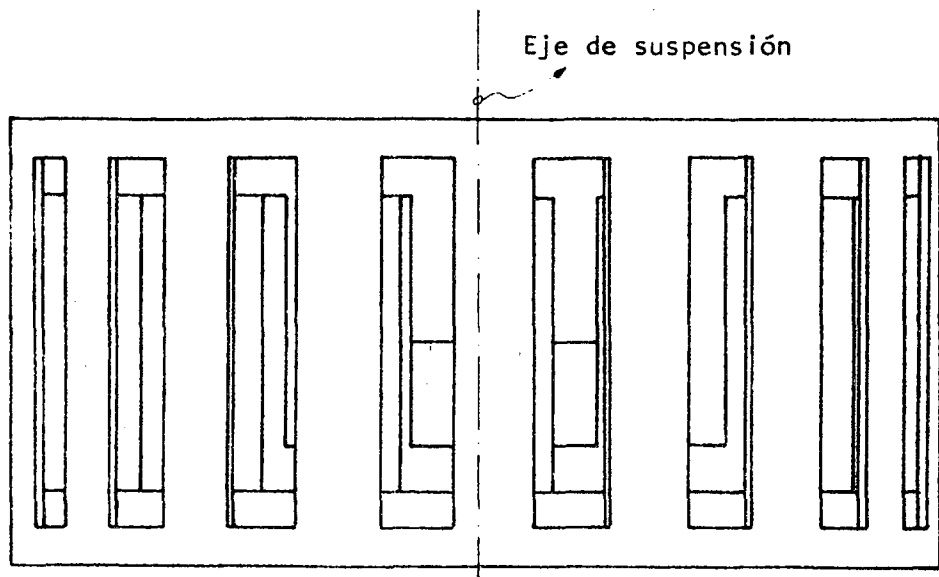
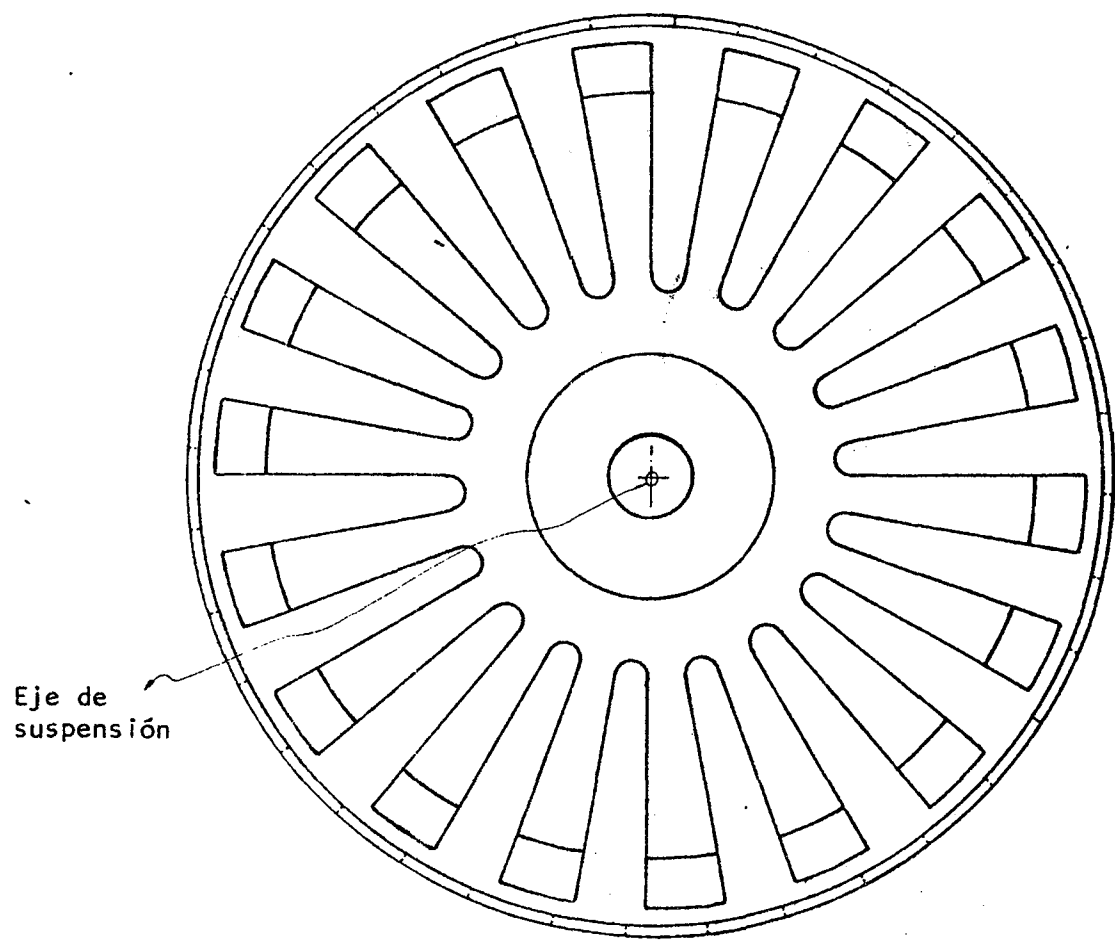


FIGURA 11.4.a.: Esquema del sistema de autocentrado del péndulo de 1 c/s



Capacitores fijos (18 placas)



Capacitores móviles (18 placas)

FIGURA 11.4.b.: Detalle del sistema nuevo de detección.

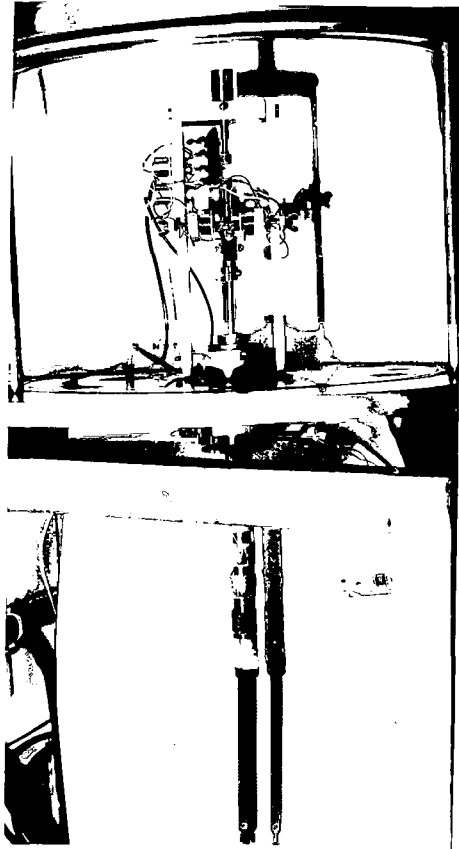


FIGURA II.5.: Foto del péndulo de frecuencia media (vista frontal)

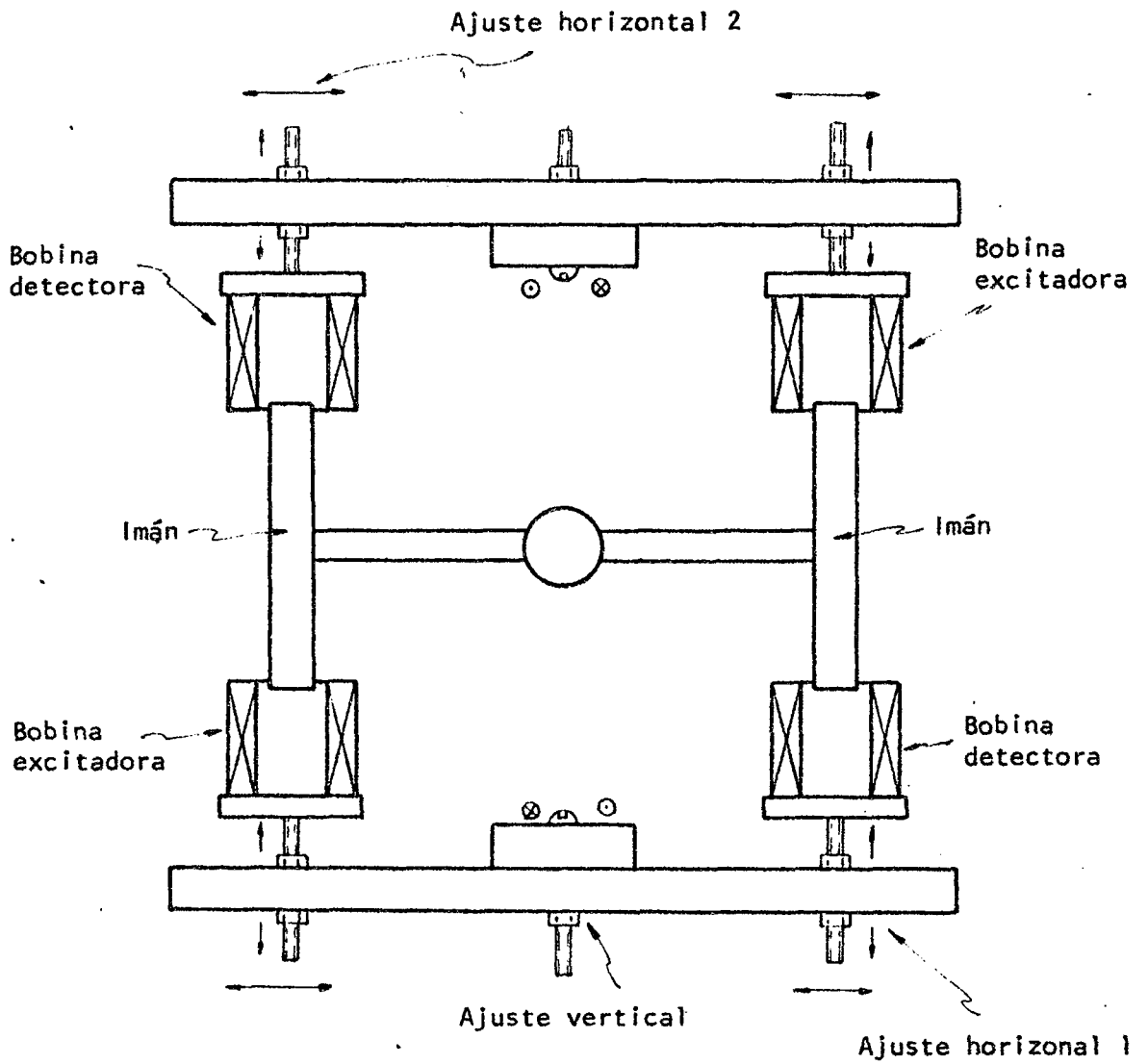


FIGURA 11.6.: Esquema de los sistemas de detección y excitación del péndulo de frecuencia media.

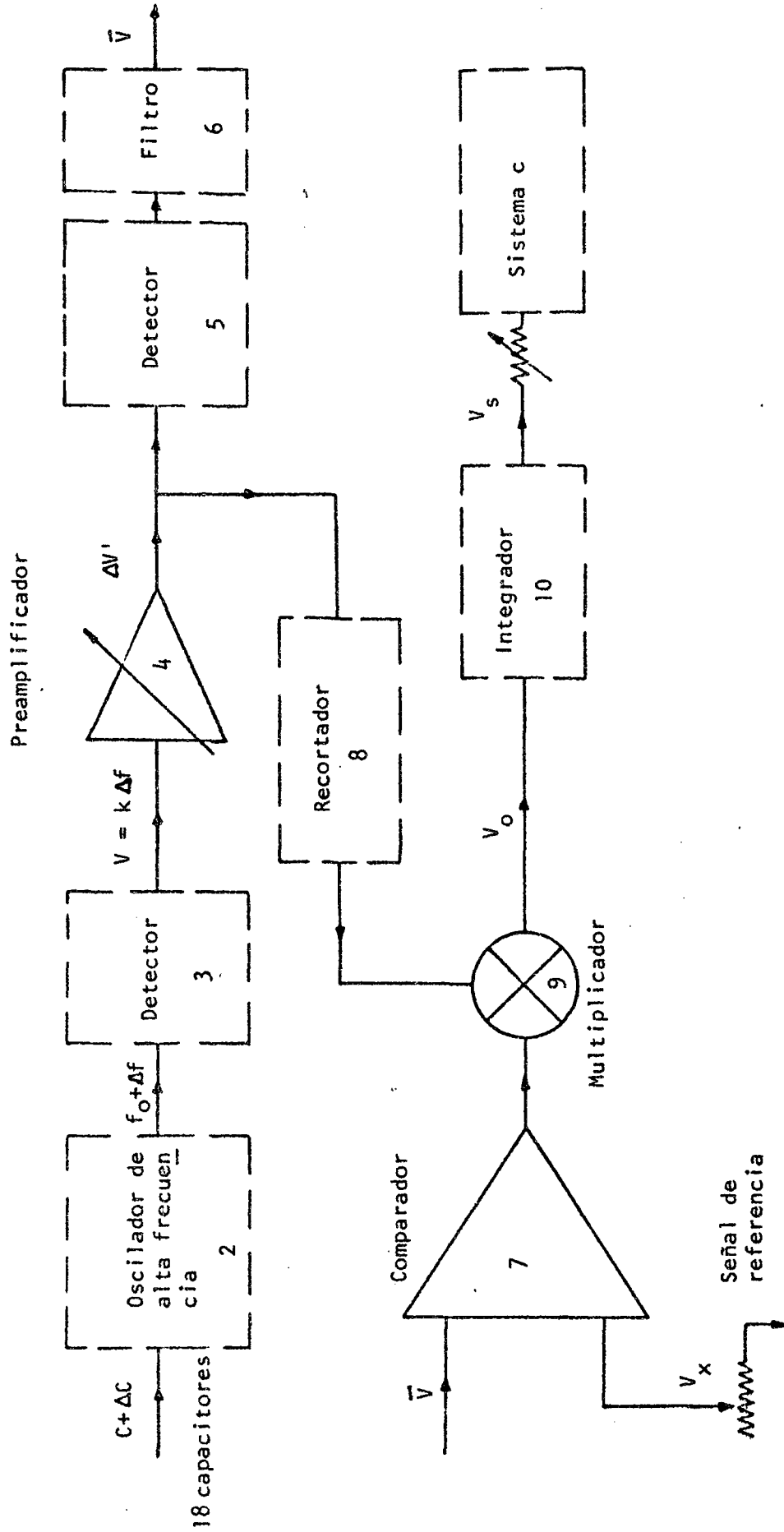


FIGURA 11.7.: Esquema del automático de 1 c/s.

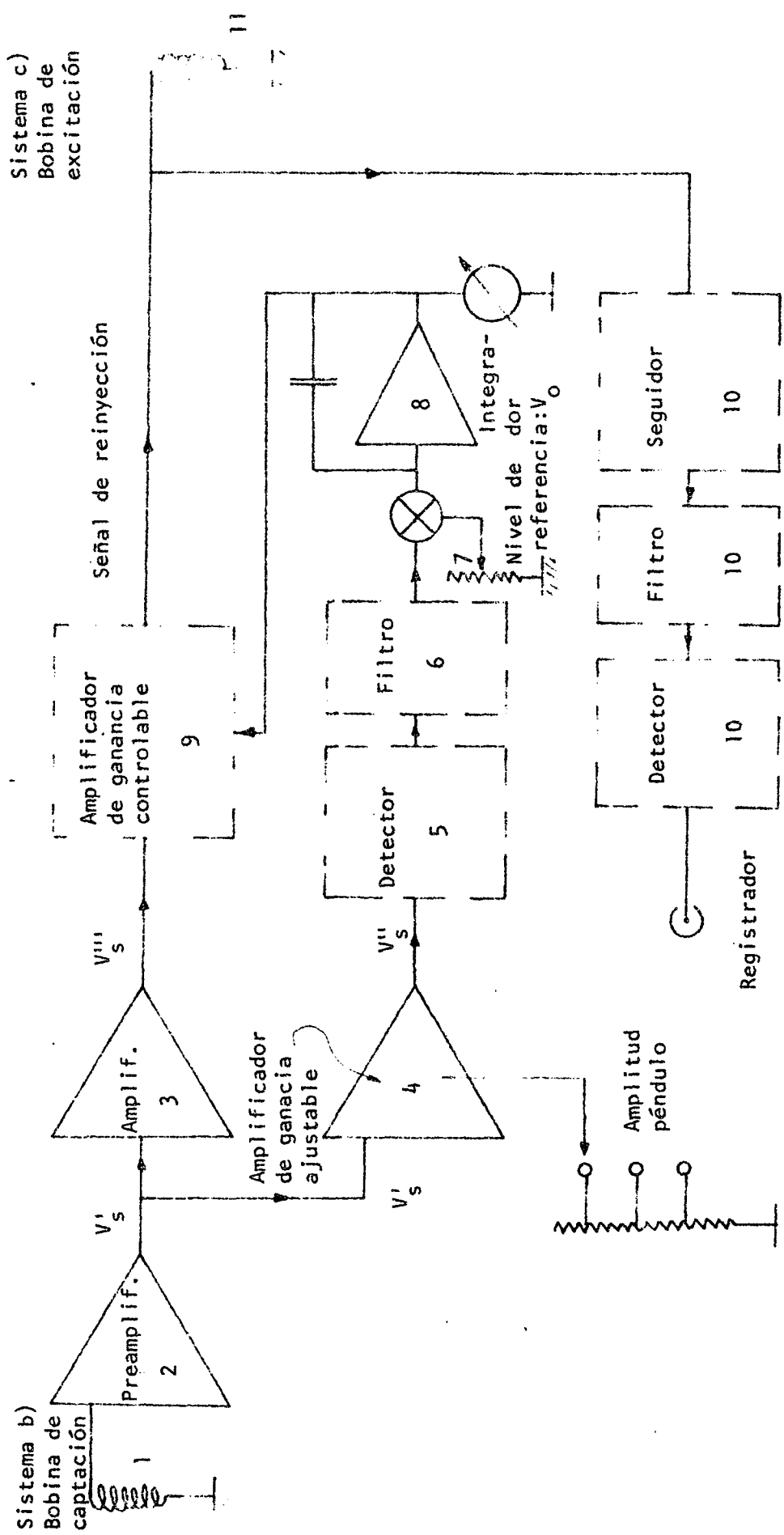


FIGURA 11.8.: Esquema del automático del péndulo de frecuencia media

FIGURA II.9.: Programa de Medición "0"

- 1) "Subrutina multímetro": Lee datos T(mV) por canal 14 y R_a (mV) por canal 12 del selector de canales.

22 E↑ $\alpha 5\alpha$ f' B α $\alpha 5\alpha$? u6b FØ R7 T1 M3 E α $\alpha 5H$ RETURN.

- 2) "Subrutina frecuencímetro": Lee F(c/s) en forma directa con la calculadora y su interfase Hp-IB.

16 E↑ $\alpha 5\alpha$? 5Øb I α $\alpha 5\alpha$? P5 α $\alpha 5H$ (1/x) RETURN.

- 3) "Función senh x": Se define como función auxiliar para el cálculo de T(°C).

LBLA : % E↑ e^x (xzy) (+z-) e^x - 2 % RCL I * RCL J + RETURN.

- 4) Comienzo del "Programa '0'" de medición de datos T(mV), R_a (mV) y F(c/s). En el LBLØØ se introduce un 5 en el registro Ø4. que se utiliza como contador de ficheros. En el LBL Ø1. se fijan 6 decimales, se pone al selector de canales bajo control y en el canal 12, mediante el cual se lee R_a (mV) (o G^{-1} según el valor de G) utilizando al multímetro a través de la subrutina SUBØØ. La frecuencia F(c/s) se lee directamente del frecuencímetro con la subrutina SUB 27.

LBL ØØ: 5 STO 4

LBL Ø1: FIX 6 9E↑ $\alpha 5\alpha$? u) b 12 E α .

GO SUB ØØ RCL G * STO Ø1: FRICCIÓN INTERNA

GO SUB 27. STO Ø2: FRECUENCIA (1/s)

- 5) Continúa la medición de datos con la obtención de T(mV) mediante el uso del selector en canal 14 y del multímetro.

LBL 02: 9E↑ d5α? u) b 14 Eα GO SUB 00 1000 * STO H: T(mV)

- 6) "Interpolación de temperaturas": se transforma T(mV) → T(°C) subdividiendo el rango de temperaturas de -200°C a 450°C en zonas con diferentes aproximaciones (lineales y sinh x)

IF - GO TO LBL 08.

6.137 xzy IF xzy GO TO LBL 09.

24.4515 * GO TO LBL 03. → T = [0, 150°C]

12.207 xzy IF xzy GO TO LBL 10.

LBL 09: 24.5914 * GO TO LBL 03. → T = [150°, 300°C]

951.3 STO I 24.84 STO J RCL H 42.64 GO SUBA GO TO LBL 03. → [T > 300°C]

LBL 10: (+z-) 3.553 xzy IF xzy GO TO LBL 11.

LBL 08: 126.4 STO I 0.0764 STO J RCL H 4.89 GO SUB A

GO TO LBL 03: → T = [0, -100°C]

LBL 11.: 57.98 STO I 22.49 (+z-) STO J RCL H 3.213

GO SUB A : → [T < -100°C]

- 7) "Selección de temperaturas enteras": con posibilidad de elegir el intervalo entre cada medición variando el número inicial (aquí = 2)

LBL 03: 2 % INT. RCL 0. xzy IF x=y GO TO LBL 02. STO 0.

- 8) "Grabación de datos" de los registros 0: T(°C), 1.:Q⁻¹, 2:F(c/s) en ficheros enumerados por R 04.

3E↑ 0. RCL 4. RC DATA 1 + STO 4.

9) "Gráfico $\ln Q^{-1}$ vs $T(^{\circ}C)$ " (incluido "control de datos").

RCL A RCL B RCL C RCL D $\Delta 1F = SCALE$

RCL D RCL 1. LN GO TO LBL 05.

10) ("Control de datos")

LBL 04: ($X \geq Y$) (-) RCL C (+) RCL D ($X \geq Y$)

LBL 05: IF $X \geq Y$ GO TO LBL 04.

RCL 0. $\Delta 1A = PLOT$ $\Delta 1B = PEN \uparrow$

11) "Gráfico de $F(c/s)$ vs $T(^{\circ}C)$ " (incluido "control de datos")

RCL A RCL B RCL E RCL F $\Delta 1F = SCALE$

RCL F RCL 2. GO TO LBL 07.

12) ("Control de datos")

LBL 06: $X \geq Y$ (-) RCL E (+) RCL F ($X \geq Y$)

LBL 07: IF $X \geq Y$ GO TO LBL 06.

RCL 0. $\Delta 1A = PLOT$ $\Delta 1B = PEN \uparrow$

13) "Repetición del ciclo de medición" y FIN

GO TO LBL 01.

END.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES (1^a Parte)

III.1. GENERALIDADES

Este capítulo comprende las siguientes secciones: III.2, el estudio del tratamiento térmico, III.3. el estudio del espectro de fricción interna y módulo de torsión a bajas temperaturas, en el rango desde aire líquido hasta 0°C, utilizando aleaciones β -Cu 45,83% p Zn y β -Cu-29,61% p Zn - 4,64% p Al con tratamientos térmicos especiales; III.4, pico de -135°C; III.5, pico de -50°C; III.6, pico de -15°C, que incluyen un análisis más profundo de los picos obtenidos y la determinación de parámetros anelásticos; y III.7, la dependencia con orientación de los picos -50°C y -15°C en cuanto a sus alturas máximas Q^{-1}_{max} . y a su relajación de la inversa del módulo de torsión δG^{-1} ; III.8, observaciones de microscopía electrónica, y III.9, observaciones de difracción por rayos X.

Los experimentos de las secciones III.3 a III.6 se llevan a cabo a los efectos de establecer la naturaleza de los picos de fricción encontrados como se verá al final de los mismos. Los de la sección III.7 se efectúan para llegar a una interpretación de la simetría del defecto responsable de los picos -50 y -15°C.

III.2. TRATAMIENTOS TERMICOS PREVIOS

En la primera parte del trabajo, se estudian los picos de -50°C y -15°C en función del siguiente tratamiento: (figura III.1) se recoce 3 minutos a 800°C, se enfría en aire hasta una temperatura de recocido T_R que varía entre 100° y 300°C según los experimentos y luego de 10 minutos a T_R se temple en alcohol etílico enfriado con aire líquido de modo que está a -100°C, aproximadamente.

Se monta la muestra en el grip superior sobre un portamuestras de bronce, dentro del baño frío, y se coloca en el péndulo previamente enfriado en pocos minutos para mantener a la muestra a temperaturas subcero (no superiores a -50°C). En la figura III.2, se presenta un esquema del termo de templado y montaje en frío.

III.3. ESPECTRO DE FRICCIÓN A BAJAS TEMPERATURAS

Se comienza con un análisis general del comportamiento anelástico en las aleaciones mencionadas a bajas temperaturas y previo tratamiento térmico tipo (III.2), en el que se temple desde T_Q entre 100° y 300°C .

Se encuentra que las condiciones óptimas de repetitividad de los efectos observados, picos a -50° y -15°C , son los siguientes:

- a) Templado desde T_Q en alcohol etílico enfriado a -100°C con aire líquido (es un templado más efectivo que en aire líquido directamente).
- b) Montaje rápido de la muestra (no más de 10 minutos), manteniéndose a una temperatura no mayor de -50°C .
- c) Enfriamiento rápido hasta aire líquido y sin poner en funcionamiento al péndulo (la velocidad de enfriamiento del equipo con aire líquido no es una constante y se estima que varía del orden de 100 a 200°C/h .)
- d) Primera medición de Q^{-1} y G durante el calentamiento en forma regulada a una velocidad constante que dentro de valores de 100 a 160°C/h no afectan los resultados.

Bajo estas circunstancias, se determina un espectro de fricción interna con dos efectos básicos: un pico a -135°C y otro a -50°C , de acuerdo a las características que veremos a continuación, y con templados desde $T_Q = 200^{\circ}$ ó 300°C

En la figura III. se muestra dicho espectro de fricción para $T_Q = 200^{\circ}\text{C}$ en $\beta\text{-CuZn}$ y $\beta\text{-CuZnAl}$ (de $M_S = -300^{\circ}\text{C}$), para una orientación equivalente dada por $\Gamma_{\text{CuZn}} = 0.141$ y $\Gamma_{\text{CuZnAl}} = 0.145$,

y para una deformación de medida del mismo valor $\epsilon_0 \approx 10^{-5}$ y una frecuencia $f = 51$ c/s.

En β -CuZn se realizan una serie de mediciones con T_Q entre 100° y 300°C y no se encuentran variaciones en la posición del pico de -50°C , por ello no se grafican en la figura III.3.

Según las observaciones de los picos -135° y -50°C en ambas aleaciones (figura III.3), se puede deducir que en β -CuZnAl los efectos anelásticos son similares y están más desarrollados, ofreciendo además, más posibilidades en el sentido de que presentan orden de largo alcance DO_3 aparte del B2.

Dentro de las aleaciones β -CuZnAl con $M_S = -300^\circ\text{C}$, -150°C , -90°C , se escoge a la primera debido a que mantiene su estructura β en todo el rango de temperaturas de 0°K hacia arriba, y también gracias a que su temperatura crítica de cambio de orden de B2 a DO_3 , $T_{\text{DO}_3} = 150^\circ\text{C}$ está ubicada en un rango de temperaturas ideal para retener sus estructuras a bajas temperaturas con una concentración de vacancias fuera de equilibrio.

Entonces, se encuentra más favorable continuar el estudio de efectos anelásticos en β -CuZnAl, con $M_S = -300^\circ\text{C}$, recordando que con $M_S = -300^\circ\text{C}$ se quiere decir que esta aleación no presenta la transformación martensítica espontánea en todo el rango de temperaturas positivas; o de otro modo, que la temperatura -300°C es la que se obtiene por extrapolación de las curvas de M_S en función de las composiciones relativas de Cu, Zn y Al.

En β -CuZn se realizan solamente estas mediciones preliminares y se abandona esta aleación debido a que existe una razón experimental de peso en su contra: el CuZn requiere ser encapsulado en atmósfera inerte para evitar pérdidas de Zn por evaporación a altas temperaturas. Y por este motivo, el templado desde T_Q a -100°C , no se puede hacer por contacto directo con el alcohol enfriado, lo que lo hace más dificultoso y por ende menos repetitivo.

En la figura III.2. se presentan los resultados de β -CuZnAl cuando la temperatura desde la cual se temple T_Q está por debajo de la temperatura crítica T_{DO_3} , o sea desde $T_Q = 100^\circ\text{C}$.

En este caso se obtiene por resultado un pico a -15°C asimétrico, que interpretamos es del tipo de -50°C corrido en temperatura por el cambio de orden.

Si se toma justamente $T_Q = T_{DO_3} = 150^\circ\text{C}$, se encuentran los dos picos en forma simultánea: uno a -50°C y el otro a -15°C .

En este último caso la altura relativa de los picos de -50° y -15°C depende de la velocidad y de la exactitud con que se haga el templeado desde $T_Q = 150^\circ\text{C}$; es decir, que si δT es el error con que se determina T_Q , se tiene un pico más desarrollado que el otro según sea $(T_Q - \delta T)$ o $(T_Q + \delta T)$. Se estima que al realizar el templeado el $\delta T \leq 10^\circ\text{C}$, pero esta variación en este caso origina un cambio notable en la estructura de orden.

Sin embargo, dado que estos picos de -50° y -15°C se pueden estudiar separadamente con templeados desde $T_Q = 200^\circ$ y 100°C respectivamente, se considera que es más conveniente hacerlo de este modo.

En conclusión, el espectro de fricción interna a bajas temperaturas consiste en picos a -135°C y -50°C , que se presentan sólo con tratamientos tipo (III.2) con $T_Q = 200^\circ\text{C}$, que no se ven afectados por el tiempo de recocido a T_Q dentro de valores de 5 minutos a 2 horas. Esto significa que no ocurren fenómenos de precipitación (que alterarían la altura y la posición de los picos), y que por lo tanto el material permanece en una sola fase.

La altura de los picos de -50° y -15°C se reduce notablemente cuando la muestra es calentada hasta 0°C . Esto ocurre de la siguiente manera: los picos observados (figuras III.3 y III.4) se hallan durante el primer calentamiento a 120°C/h , que llega hasta 0°C , luego se enfría midiendo desde 0°C hasta aproximadamente -100°C a la misma velocidad y se encuentra que el pico -15°C desaparece totalmente y el de -50°C decae a menos del 10% de su valor inicial. Mientras que el pico de -135°C no

se altera, salvo después de largos tiempos de envejecimiento a temperatura ambiente (entre 15 y 20 hs.), para los cuales disminuye hasta desaparecer completamente.

La altura de los picos Q^{-1}_{max} está relacionada con la intensidad de relajamiento como un fenómeno de relajación única, según (I.16), como se observa en los espectros de la figura III.1. En estos se prefiere graficar f^2 en vez del módulo de torsión G debido a que así es más usual en las mediciones de fricción interna (acompañada de frecuencia, o de f^2 en vez de presentarla con G).

En el estudio de Q^{-1} en la función de la orientación cristalina se registrarán G y G^{-1} como se verá más adelante, para visualizar el cambio de la inversa de módulo δG^{-1} , que es la cantidad que más interesa en ese caso, (ver III.8).

III.4. ESTUDIO DEL PICO DE -135°C

Se llevan a cabo una serie de experimentos por medio de los cuales se determinarán las características esenciales del pico de -135°C y que se desarrollan como sigue:

III.4.1. Dependencia de los tratamientos térmicos previos

Es un tema que ya se comenzó a tratar en III.2 puesto que se estableció la no aparición de los picos del espectro si no se realizan los tratamientos de templados.

Este pico en particular, no depende de los valores de T_Q dentro de los utilizados, entre 100° y 300°C , ni tampoco del tiempo a T_Q que puede ser desde 5 minutos a 15 horas.

En el caso que se mantenga un tiempo de 15 hs. a T_Q se observa el pico de -135°C , pero se modifica el espectro en el rango hasta 0°C .

III.4.2. Determinación de parámetros anelásticos

De los parámetros definidos en (I.16) se pueden calcular la temperatura del pico T_p , la frecuencia angular ω_p , la altura del pico Q_{\max}^{-1} y su intensidad de relajamiento Δ_M , a través de las curvas de $\ln(Q^{-1} - Q_B^{-1})$, f^2 vs $T^{-1}(K^{-1})$, que a su vez se obtienen de las curvas en calentamiento dadas en $\ln Q^{-1}$, f^2 vs $T(^{\circ}C)$. Según el método detallado en Apéndice III.1, se obtiene para el caso de la figura III.3.:

$$\text{Pico de } \left. \begin{array}{l} T_p = -135^{\circ}C \\ \omega_p = 320.3 \text{ c/s} \\ Q_{\max}^{-1} = 71 \times 10^{-3} \\ \Delta_M = 1.45 \times 10^{-2} \\ \Delta H_a = (29 \pm 1) \text{ kJ/m} \\ \Delta H_{p1} = (30.5 \pm 1.5) \text{ kJ/m} \\ \Delta H_{p2} = (30.5 \pm 1.5) \text{ kJ/m} \end{array} \right\} \quad (\text{III.1})$$

Estos valores de ΔH_a , ΔH_{p1} y ΔH_{p2} son en realidad resultados que deben tomarse como aparentes hasta tanto no se verifique si el pico es de relajación única. Se calcula la energía de actividad por el ancho medio ΔH_a en base a la ecuación (I.19) y las energías de activación por las pendientes de los costados de los picos ΔH_{p1} y ΔH_{p2} según la ecuación (I.20).

En todas las mediciones efectuadas, estos valores de energía de activación son iguales, dentro del error experimental.

III.4.3. Dependencia con la frecuencia de oscilación

Si bien la dependencia con la frecuencia es parte de los experimentos, que sirven para determinar la energía de activación por corrimiento ΔH_c , un parámetro anelástico más, se la presenta

separadamente porque su importancia radica en ser el experimento clave para demostrar que el pico de fricción interna es térmicamente activado.

El pico de -135°C se estudia con el péndulo de frecuencias medias que permite variar la frecuencia de oscilación f desde 30 a 90 c/s aproximadamente, por medio de utilizar diversas muestras dimensionadas adecuadamente, como ya se mencionó en II.1.

Si bien las muestras monocristales empleadas para medir, poseen diferentes orientaciones cristalinas, es notable que el pico siempre está presente (por ejemplo, para las direcciones cuyos Γ valen 0,008; 0,145 y 0,315).

Se hacen las mediciones del pico de -135°C para distintas frecuencias f y se las presenta en la figura III.5, de la siguiente manera: se grafica el logaritmo de la frecuencia angular ω del pico (relacionada con f según su definición $\omega = 2\pi f$), en función de la inversa de la temperatura del pico $T_p^{-1}(\text{K}^{-1})$: es decir $\ln \omega_p$ vs T_p^{-1} .

Con este gráfico, se demuestra que el pico de -135°C es térmicamente activado ya que verifica la ley (I.18), basada en que vale (I.16): es decir que $\ln \omega_p$ vs T_p^{-1} es una recta cuya pendiente $\Delta H_c/k$ permite determinar $\Delta H_c = 28.1 \text{ kJ/m}$. Y el tiempo pre-exponencial de la ecuación (I.16) se calcula de la ordenada al origen de esta recta: $\tau_0 = 1,3 \times 10^{-14} \text{ seg.}$

$$\begin{cases} \Delta H_c = 28,1 \text{ kJ/m} \\ \tau_0 = 1,3 \times 10^{-14} \text{ seg.} \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

III.4.4. Dependencia con la amplitud de oscilación

A los efectos de estudiar la dependencia de la altura del pico con la amplitud de oscilación, se entiende a partir de los resultados de (III.3) que el tratamiento térmico más adecuado es el explicado allí hasta la etapa (d), en la cual el calentamiento se debe hacer hasta completar el desarrollo del pico, aproximadamente hasta -100°C .

Se procede a iniciar las mediciones con la menor amplitud de oscilación que denominamos A_1 , durante el primer calentamiento y enfriamiento; luego se continúa con la amplitud $A_2 > A_1$ en el segundo calentamiento y enfriamiento y así sucesivamente.

Se observa en la figura (III.6.b.) que Q_{\max}^{-1} no aumenta con la deformación de medida ϵ_0 dentro del rango de 5.5×10^{-6} a $8 \cdot 10^{-4}$.

III.4.5. Dependencia en la deformación plástica previa

El procedimiento para estudiar el efecto de la deformación plástica sobre los picos de -135°C y -50°C se realiza de la siguiente manera: se comienza con el tratamiento de 3 minutos a 800°C para homogeneización, se deja enfriar lentamente hasta temperatura ambiente y entonces se deforma plásticamente por torsión a temperatura ambiente, con un ángulo de 1° por milímetro de largo. Luego se calienta rápidamente hasta $T_Q = 200^\circ\text{C}$ (introduciendo la muestra en el horno a T_Q), se deja permanecer allí unos 10 minutos y finalmente se temple en alcohol a -100°C .

Desde ese momento, se siguen los pasos descritos en (III.3) y se comienza a medir durante el primer calentamiento.

De este modo, se obtiene un aumento en la altura del pico de -135°C , aproximadamente en un 60%, mientras que el segundo pico de -50°C no sufre ninguna modificación, tal como se muestra en la figura III.6. El monocristal utilizado es el mismo con el que se obtuvo el espectro mostrado en la figura III.3, es decir con $\Gamma = 0.145$.

III.5. ESTUDIO DEL PICO DE -50°C

En este caso se realizan los siguientes experimentos:

III.5.1. Dependencia de tratamientos térmicos

En cuanto a los tratamientos térmicos previos ya está aclarado que la aparición del pico está supeditada al tratamiento

tipo (III.2) con $T_Q = 200^\circ\text{C}$ y a las condiciones de repetitividad indicadas en (III.3). A estas condiciones falta agregar que la temperatura hasta la cual se enfría al principio es aproximadamente -100°C (denominaremos a esta condición con c') y desde allí se comienza el calentamiento (d) detallado en (III.3). De esta manera se estudia el pico -50°C separadamente del de -135°C .

Especialmente en $\beta\text{-CuZnAl}$ (de $M_S = -300^\circ\text{C}$) se analiza la dependencia del pico respecto de los tratamientos térmicos de medición, en la búsqueda de un aumento o una disminución del pico, que dé más información sobre el mismo.

Los experimentos que se llevan a cabo consisten en medir durante el calentamiento según (c') y la condición (d) de (III.3), agregándole las siguientes etapas que enumeramos a continuación de las de (III.3):

- e) enfriamiento regulado a velocidad constante 120°C/h . hasta -100°C aproximadamente;
- f) nuevo calentamiento regulado hasta 0°C ;
- g) nuevo enfriamiento igual que e).

Las mediciones efectuadas de esta manera se muestran en la figura III.7.a. y dan por resultado que el pico -50°C se recoce a temperaturas del orden de 0°C , ya que en el enfriamiento ha disminuido a un 10% de su altura original y durante f) y g) ha desaparecido totalmente.

En cambio si las etapas d) a g) se modifican de forma tal que no se llegue a calentar hasta 0°C , sino que se caliente justo hasta que relaje el pico (aproximadamente a -25°C), se consigue retener el pico de -50°C , tal como se muestra en la figura III.7.b.

III.5.2. Determinación de parámetros analíticos

Análogamente a lo hecho con el pico de -135°C , se pueden calcular los siguientes parámetros para el pico -50°C en $\beta\text{-CuZnAl}$ y $\beta\text{-CuZn}$ (figura III.3) según el método de cálculo

dado en Apéndice III.1.

$$\beta\text{-CuZnAl} \left\{ \begin{array}{l} T_p = -50^\circ\text{C} \\ \omega_p = 320.3 \text{ c/s} \\ Q_{\text{max}}^{-1} = 6.4 \times 10^{-3} \\ \Delta M = 1.3 \times 10^{-2} \\ \Delta H_a = (43.0 \pm 1.5) \text{ kJ/mole} \\ \Delta H_{p1} = (43.3 \pm 2.5) \text{ kJ/mole} \\ \Delta H_{p2} = (43.5 \pm 2.4) \text{ kJ/mole} \end{array} \right. \quad (\text{III.3}).$$

$$\beta\text{-CuZn} \left\{ \begin{array}{l} T_p = -50^\circ\text{C} \\ \omega_p = 320.3 \text{ c/s} \\ Q_{\text{max}}^{-1} = 3 \times 10^{-3} \\ \Delta M = 5.8 \times 10^{-3} \\ \Delta H_a = (41.8 \pm 1.5) \text{ kJ/mole} \\ \Delta H_{p1} = (40.0 \pm 2.5) \text{ kJ/mole} \\ \Delta H_{p2} = (43.4 \pm 1.5) \text{ kJ/mole} \end{array} \right. \quad (\text{III.4})$$

Comparando los valores de los parámetros de $\beta\text{-CuZnAl}$ hallados para los monocristales de distintas orientaciones y frecuencias, se observa que los 4 primeros cambian pues son funciones de Γ y f , pero los valores de ΔH_a , ΔH_{p1} y ΔH_{p2} se hallan todos dentro del error experimental.

III.5.3. Dependencia de la frecuencia de oscilación

El pico a 50°C se estudia en distintas muestras dimensionadas adecuadamente para obtener diversas frecuencias de

oscilación f , en el péndulo de frecuencias medias, que permite determinar la naturaleza térmicamente activada del mismo.

En efecto, se muestra en la figura III.8. la dependencia lineal del logaritmo natural de la frecuencia angular del pico ω_p respecto de la inversa de la temperatura del pico T_p^{-1} , tal como se espera en procesos térmicamente activados por su ecuación de Arrhenius (I.15).

De la pendiente de la recta que representa $\ln \omega_p$ vs T_p^{-1} , se calcula ΔH_c , y de la ordenada al origen el τ_0 :

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_c &= (42.0 \pm 1.5) \text{ kJ/m} \\ \tau_0 &= 3 \cdot 10^{-13} \text{ seg} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.5})$$

Se observa que el punto del β -CuZn entra dentro del error con que se determina la recta para el β -CuZnAl.

III.6. ESTUDIO DEL PICO DE -15°C

En este caso, se realizan experimentos similares a las del pico -50°C como se detalla a continuación:

III.6.1. Dependencia de tratamientos térmicos

Ya se explicó en (III.3) que sin el tratamiento previo (III.2), no se encuentra ninguno de los efectos subcero. En particular, este pico -15°C corresponde a un tratamiento de templado con $T_Q = 100^\circ\text{C}$ y con las condiciones a), b), c') y d) de repetitividad. Este pico se encuentra presente solamente en la aleación ternaria β -CuZnAl con $M_s = -300^\circ\text{C}$. Es oportuno destacar que en β -CuZn sigue apareciendo el pico -50°C con este mismo tratamiento térmico desde $T_Q = 100^\circ\text{C}$. Si se efectúan mediciones en etapas coincidentes con las descritas en (III.5) o modificadas de modo tal que los enfriamientos lleguen hasta -50°C , en ambos casos el pico -15°C se obtiene una sola vez y durante el primer calentamiento. Luego ya no se observa más, y este resultado está de acuerdo con la forma asimétrica del pico -15°C , que indica un proceso de recocido del pico durante su medición.

El lado de mayor pendiente en el gráfico $\ln(Q^{-1} - Q_B^{-1})$ vs $T^{-1}(K^{-1})$ es el de mayor temperatura T , en concordancia con la total desaparición del pico durante las etapas e), f) y g) de los tratamientos de medición que se describieron anteriormente.

III.6.2. Determinación de parámetros anelásticos

Se dan valores típicos de los parámetros para la misma aleación β -CuZnAl en la orientación de $\Gamma = 0.145$ para compararlos con los otros picos, en condiciones similares. Siempre se sigue el método de cálculo desarrollado en el Apéndice III.1.

$$\beta\text{-CuZnAl} \left\{ \begin{array}{l} T_p = -15^\circ\text{C} \\ \omega_p = 320.3 \text{ c/s} \\ Q_{\text{máx}}^{-1} = 5.9 \times 10^{-3} \\ \Delta M = 1.25 \times 10^{-2} \\ \Delta H_{p1} = (44.0 \pm 1.5) \text{ kJ/mole} \\ \Delta H_{p2} = (56.5 \pm 1.5) \text{ kJ/mole} \end{array} \right. \quad (\text{III.6})$$

En esta situación en que el pico es asimétrico debido al recocido de los defectos que intervienen en su mecanismo durante la medición, no resulta significativo el valor de ΔH_a calculado como se hace habitualmente. Se supone más interesante determinar que si el ancho del pico hubiera sido mayor, sería igual a dos veces el ancho medio de la mitad del lado de menor pendiente; entonces $\Delta H_a = (43.5 \pm 1.5) \text{ kJ/mole}$.

III.6.3. Dependencia de la frecuencia

Se estudia la dependencia de la T_p con la f para el pico -15°C en el péndulo de frecuencias medias, utilizando diferentes muestras y según la figura III.8. se encuentra que se verifica (I.18) para procesos de relación térmicamente activados.

Los parámetros que se determinan son:

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_c &= (44.5 \pm 2.5) \text{ kJ/m} \\ \tau_0 &= 3,4 \times 10^{-12} \text{ seg} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.7})$$

III.7. DEPENDENCIA CON ORIENTACION

Se realizan las mediciones separadas de los picos -50°C y -15°C para cada monocristal de Γ diferente, según los tratamientos térmicos III.2 con $T_Q = 200^\circ\text{C}$ y 100°C , respectivamente, en las condiciones especificadas en (III.5.1.) y (III.6.1) para cada uno.

Del pico de fricción interna se toma como parámetro la altura máxima " Q_{max}^{-1} ", a la que se le restó el fondo Q_{β}^{-1} , y de la curva tipo escalón del módulo de torsión inversa G^{-1} se toma la variación δG^{-1} entre los valores relajados y sin relajar. Estos datos extraídos de cada experimento Q_{max}^{-1} y δG^{-1} , se grafican en función del factor de anisotropía Γ , definido por I.3.1., en la figura III.9. Se observa que ambas magnitudes decrecen con Γ creciente, pero que responden a una ley diferente tal como se analizará a continuación.

III.7.1. Estudio de la dependencia de δG^{-1} con orientación

El comportamiento de δG^{-1} es lineal con Γ , tal como es de esperar para cristales cúbicos; ver (I.34). El ajuste de los puntos δG^{-1} provenientes de ambos picos es razonablemente bueno. El máximo se presenta en $\Gamma = 0$, mientras que en $\Gamma = 1/3$ el efecto es menor. En el caso en que $\Gamma = 0$, la ecuación (I.34) queda reducida a:

$$\delta G^{-1}(\Gamma=0) = \delta S \quad (\text{III.8})$$

que determina la variación de la constante elástica recíproca δS (δS_{44}), en este caso igual a:

$$\delta S = 1,52 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{dyn} \quad (\text{III.9})$$

La pendiente (m) de la recta determinada por δG^{-1} vs Γ se obtiene según (I.34) igual a:

$$m = - 2 \delta S \quad (\text{III.10})$$

En el caso en que $\Gamma = 1/3$ se tiene $\delta G_{\Gamma=1/3}^{-1} = \delta S + 2/3(\delta S' - \delta S) \neq 0$ lo que permite hallar $\delta G_{\langle III \rangle}^{-1}$ como sigue:

$$\delta G_{\langle III \rangle}^{-1} = \frac{\delta S}{3} \quad (\text{III.11})$$

III.7.2. Estudio de la dependencia de Q_{\max}^{-1} con orientación

En cuanto a los resultados de Q_{\max}^{-1} vs Γ que se observan en la figura III.9, se hace notar que el comportamiento de la altura de los picos, o de su intensidad de relajamiento para módulo inverso $\Delta_{G^{-1}} = \delta G^{-1}/G^{-1}$ es no lineal. Esto se debe a que las ecuaciones que representan su dependencia con la orientación son del tipo siguiente:

$$\Delta_{G^{-1}} (\cong 2 Q_{\max}^{-1}) = \frac{\delta S - 2 \delta S \Gamma}{S + 2(S'-S)\Gamma} \quad (\text{III.12})$$

como se deduce del cociente entre las ecuaciones (I.32) y (I.30). De modo que la curva de Q_{\max}^{-1} vs Γ se puede describir como sigue: el máximo lo alcanza en $\Gamma = 0$, decrece lentamente para valores pequeños de Γ y decrece para Γ crecientes intermedios llegando al mínimo rápidamente para $\Gamma = 1/3$.

Además, se encuentra una dispersión mayor entre los puntos de δG^{-1} y Q_{\max}^{-1} (este último especialmente) provenientes de picos a -15°C que los puntos de picos a -50°C . Este comportamiento se explica obviamente por el recocido de los picos a -15°C en la parte de mayor temperatura (ver en III.6), que introduce un error adicional en la determinación de sus respectivos parámetros.

A pesar de ello, el análisis de los puntos δG^{-1} y Q_{\max}^{-1} de ambos picos en función de Γ , con sus errores experimentales,

permite unificar la dependencia con orientación y tratar a los picos -50° y -15°C como efectos anelásticos originados por el mismo defecto.

III.8. OBSERVACIONES DE MICROSCOPIA ELECTRONICA

Se realizan observaciones en las mismas muestras monocristalinas de $\beta\text{-CuZnAl}$ utilizadas para las mediciones de fricción interna. La orientación elegida fue una cercana a $\langle 310 \rangle$, es decir con $\Gamma = 0.14$.

Los tratamientos térmicos previos son los mismos que para las mediciones de Q^{-1} (III.2) tomando la precaución de efectuar los recocidos con las muestras previamente tratadas en jet (pulido preliminar rápido) para evitar pérdidas de tiempo entre el templado y la observación de las muestras en el microscopio electrónico.

De esta manera, lo único que falta hacer para terminar con la preparación de las muestras luego del templado a -100°C es el electropulido final.

Como éste es normalmente lento, se trata de efectuarlo en tiempos más cortos (de alrededor de 10 minutos), lo que se consigue mediante el uso de una solución electrolítica compuesta por un 10% de ácido nítrico en alcohol metílico.

Además, con el objeto de mantener las mismas condiciones en cuanto a los tratamientos térmicos previos respecto de las mediciones de fricción interna, se hace el pulido final a temperaturas no mayores que -50°C sumergiendo al recipiente que contiene la solución electrolítica en un frasco lleno de alcohol enfriado a -100°C . Mientras se hace el pulido se controla la temperatura de la solución.

Las observaciones efectuadas en el microscopio electrónico Philips EM 300 consisten en la obtención de los diagramas de difracción a temperaturas de aproximadamente -50°C para ambos

tratamientos térmicos (III.2) con $T_0 = 100^\circ$ y 200°C . A los efectos de simplificar la explicación de los ordenamientos presentes en la estructura β , se utilizarán los términos B2 y DO_3 con el siguiente sentido: B2 significará el orden de largo alcance en primeros vecinos, mientras que DO_3 caracterizará el ordenamiento de segundos vecinos.

Si se comparan los diagramas hallados para $T_0 = 100^\circ\text{C}$ y 200°C , se encuentra una diferencia en los del orden DO_3 . Si se temple desde 100°C , los puntos son intensos y bien definidos, como es de esperar para un orden DO_3 de equilibrio, o sea con el máximo desarrollo que permite la estequiometría de esta aleación.

Pero si se temple desde 200°C no se ven los puntos de DO_3 a menos que se tome una foto sobre-expuesta en la que aparecen algunos puntos débiles y difusos, indicando un bajo grado de orden.

Luego de un recocido de un día a temperatura ambiente se vuelven a los puntos intensos de DO_3 .

Esta comparación cualitativa se puede notar observando las reflexiones correspondientes en la figura (III.10.a.) y (III.10.b), y la recuperación (el restablecimiento) del orden DO_3 a ambiente se muestra en la figura (III.10.c).

III.9. OBSERVACIONES DE DIFRACCION POR RAYOS X

Se estudian los picos de difracción B2 y DO_3 que se presentan en las mismas aleaciones preparadas para fricción interna, con tratamientos térmicos iguales pero realizando las observaciones a temperatura ambiente.

Las muestras son paralelepípedos chatos orientados con la superficie plana en (111) a fin de dar las reflexiones de los planos paralelos a (111) de la fase β . De esta manera, se puede distinguir entre los ordenamientos B2 y DO_3

por los picos de orden respectivos que aparecen en distintos ángulos para cada caso.

Las observaciones de los picos se efectúan en primer lugar en condiciones de equilibrio (enfriando lentamente desde 800°C) y se los obtiene en su desarrollo normal. Este resultado se tomará como referencia para los demás casos, aunque sin llegar a un análisis cuantitativo de la intensidad de los picos (ver figura III.11.a.).

En el caso de templar desde 200°C, siguiendo el tratamiento térmico detallado en (III.2), se encuentra solamente el pico B2 con mayor intensidad y no se detecta el pico DO₃ dentro del error experimental, como se puede observar en la figura III.11.b.

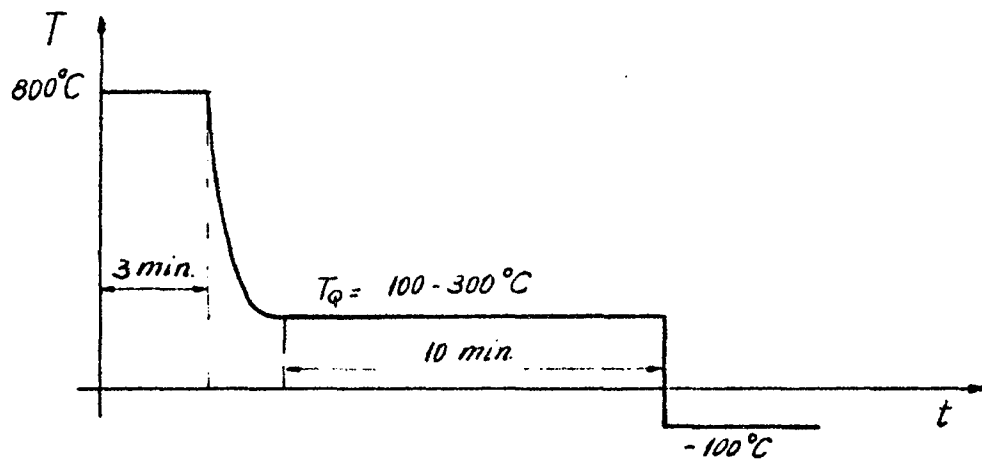


FIGURA III.1.: Tratamiento térmico previo

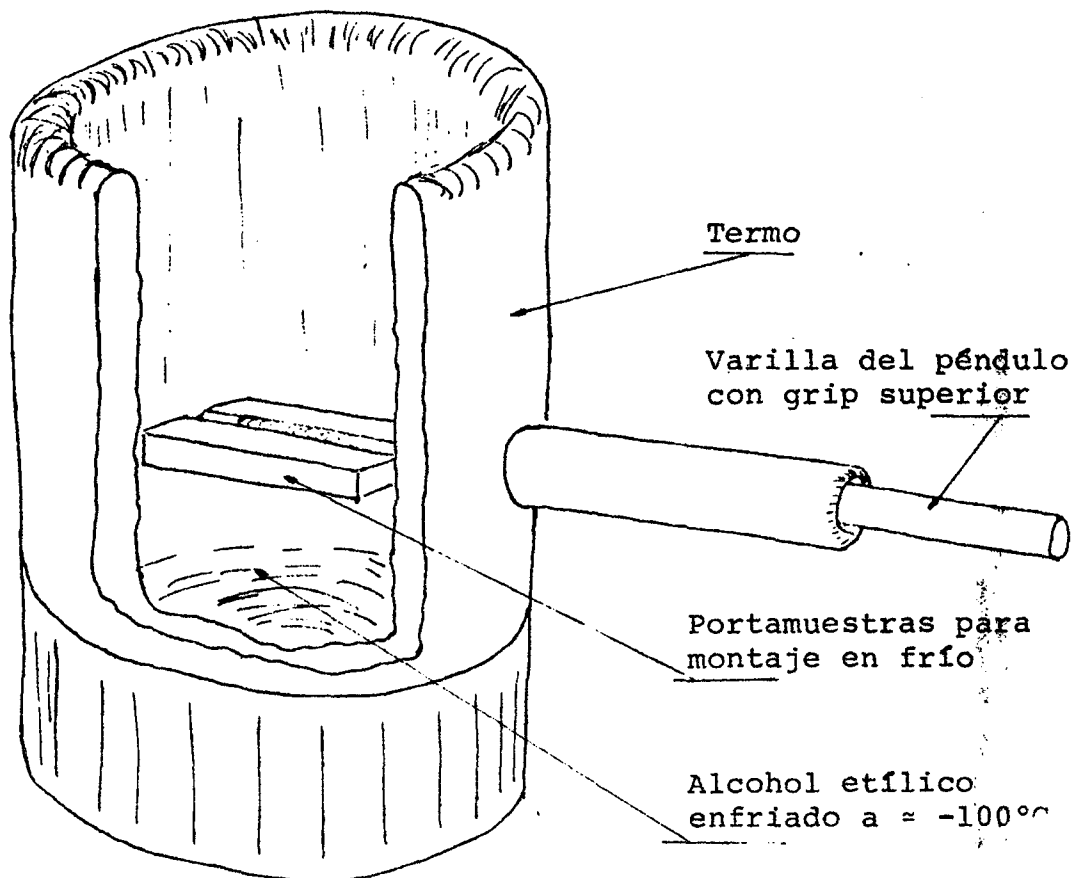


FIGURA III.2.: Esquema del termo de templado y montaje de muestras en frío.

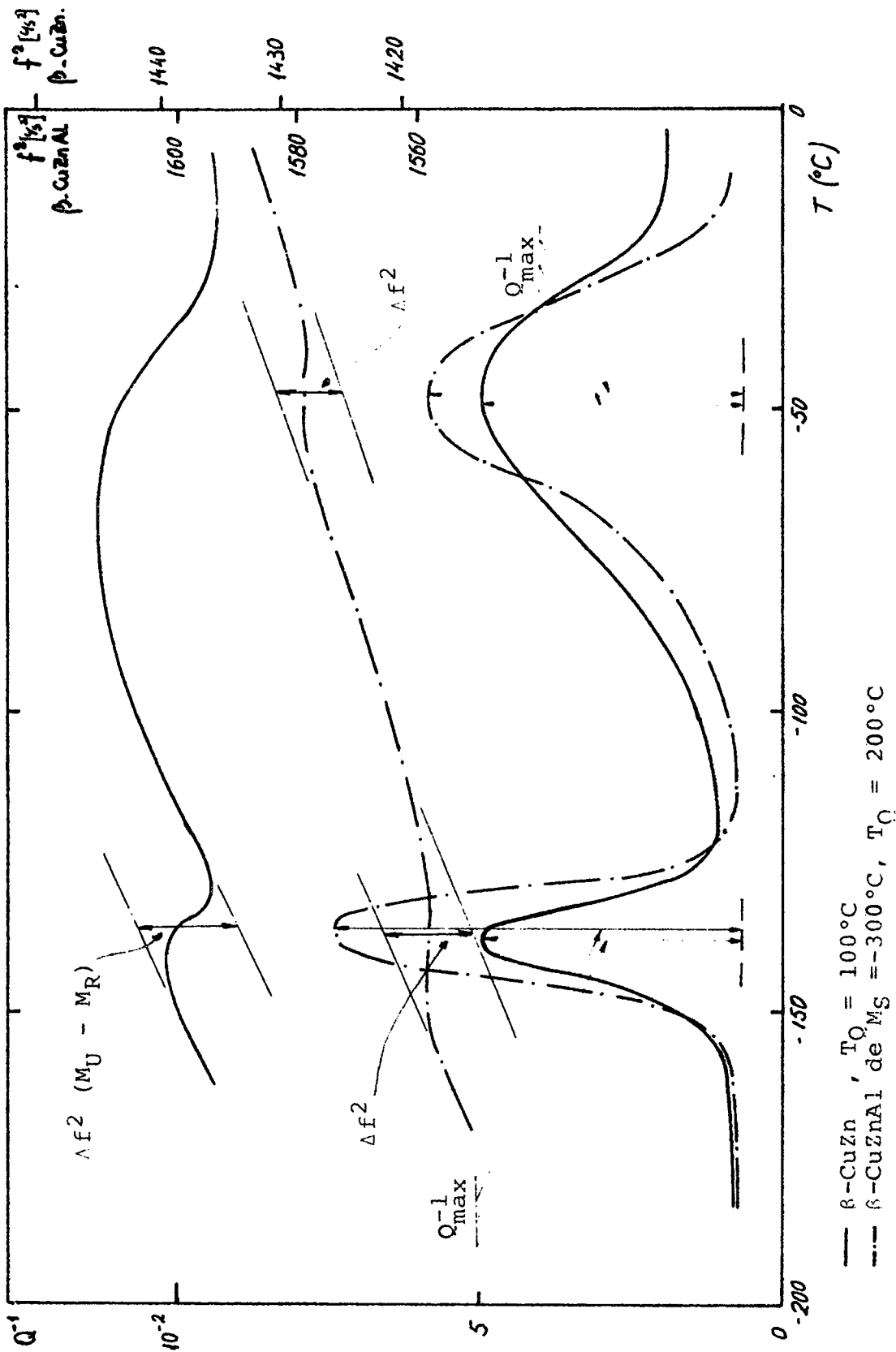
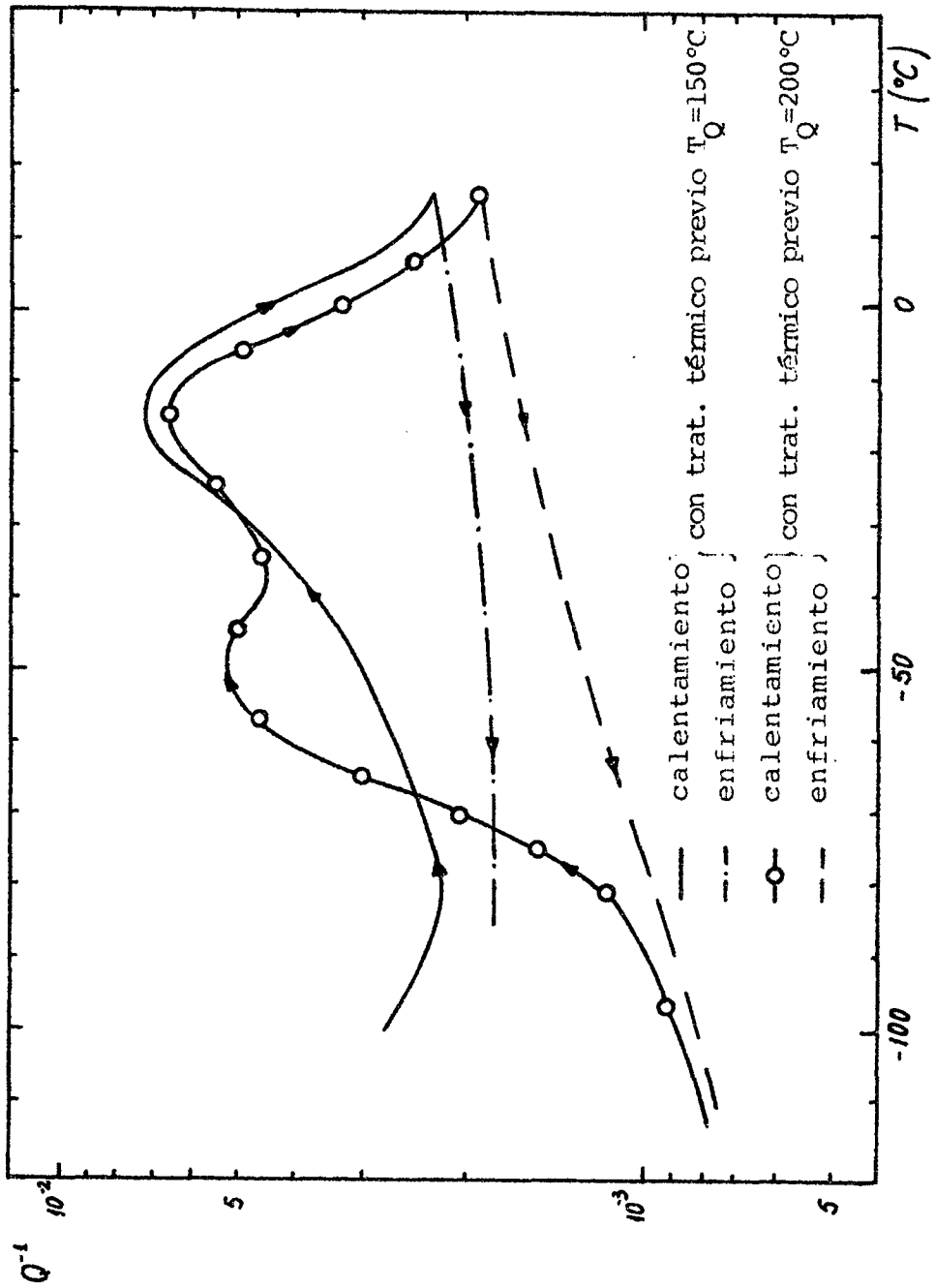


FIGURA III.3.: Espectro de fricción interna a bajas temperaturas

FIGURA III.4.: Influencia de la T_Q del tratamiento térmico previo sobre el pico de -50°C



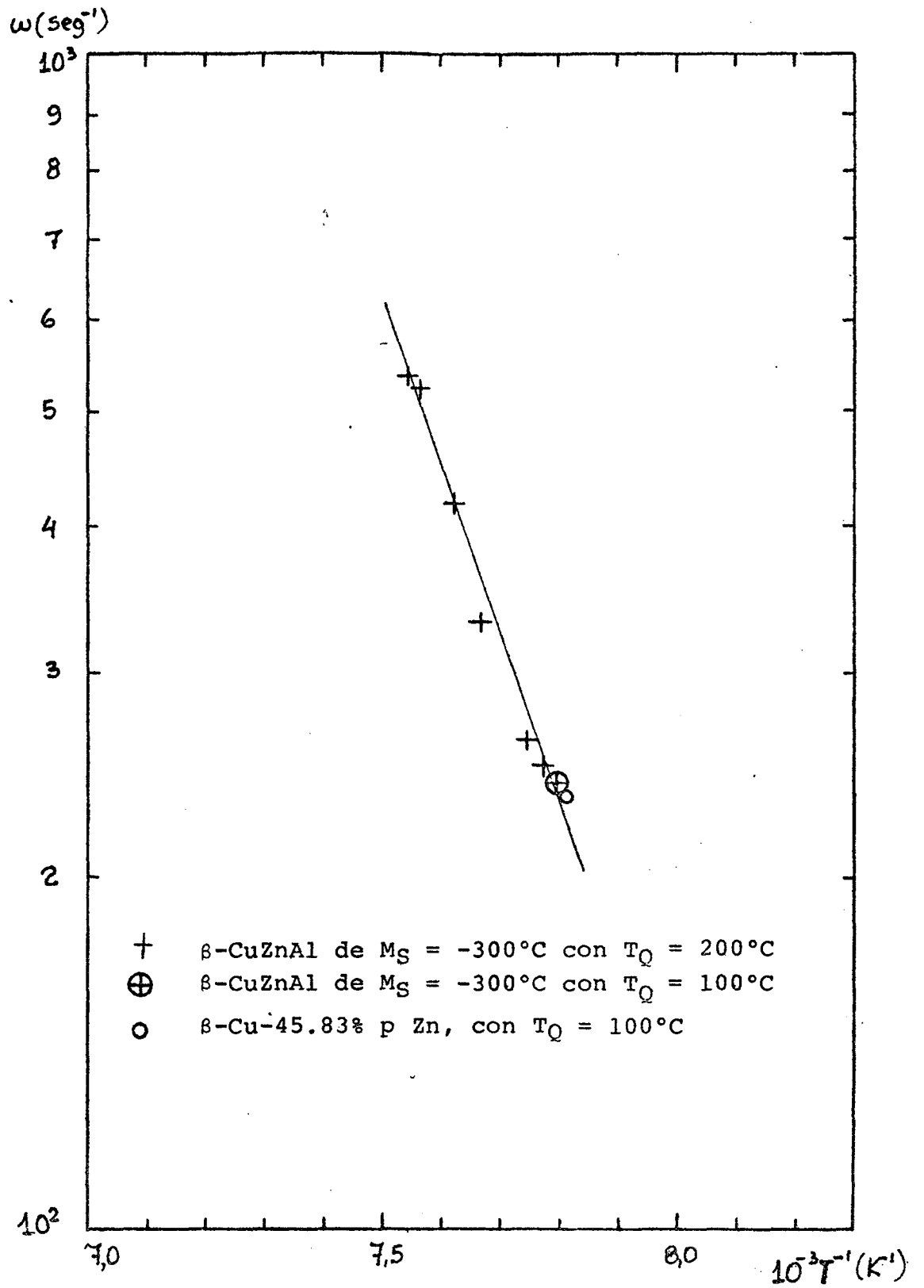


FIGURA III.5.: Dependencia de la frecuencia del pico de -135°C

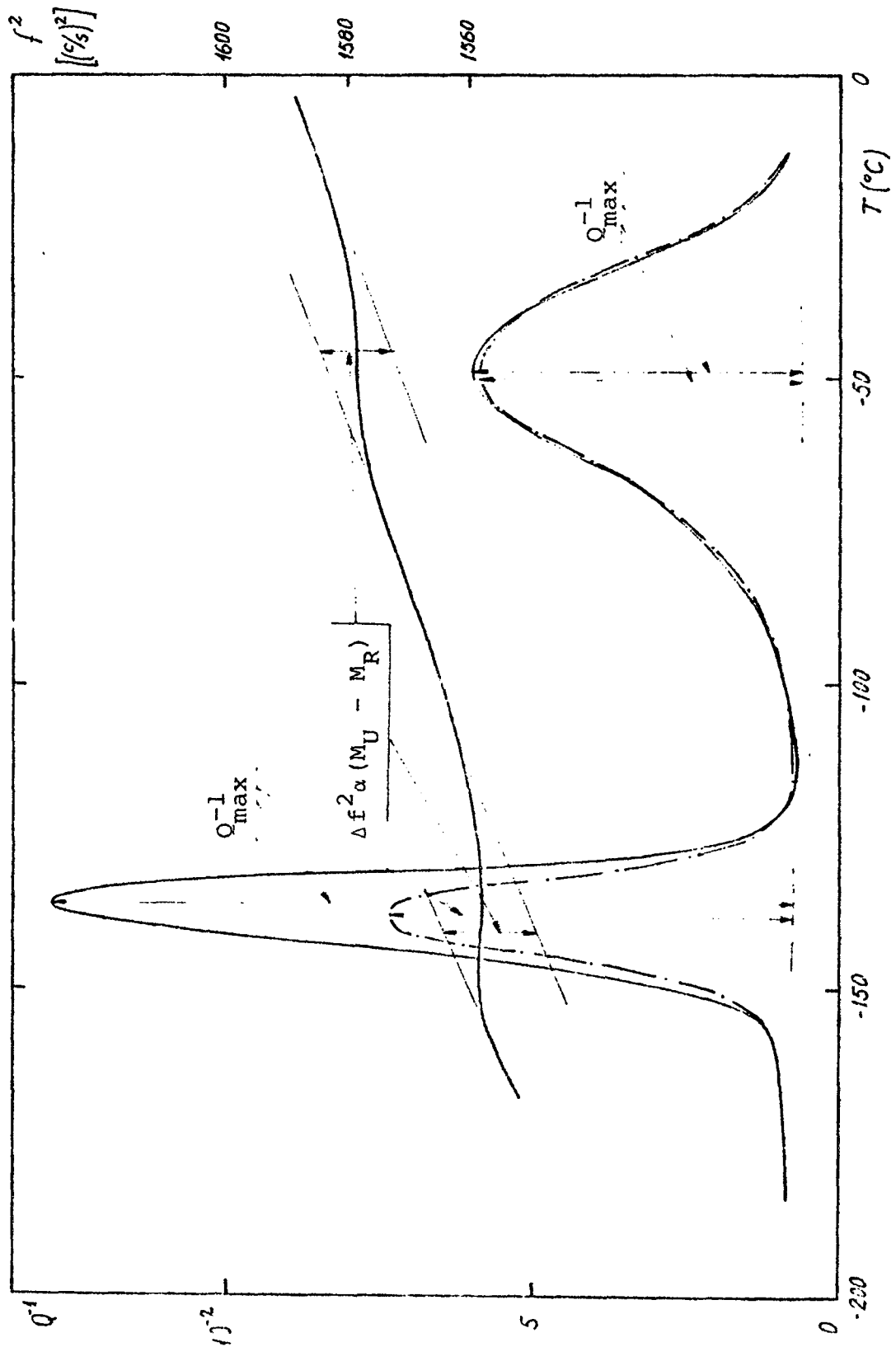


FIGURA III.6.a.: Dependencia con deformación plástica por torsión.

8-CuZnAl de $M_S = -300^\circ\text{C}$, con $T_Q = 200^\circ\text{C}$, sin deformar
 8 CuZnAl de $M_S = -300^\circ\text{C}$, con $T_Q = 200^\circ\text{C}$, después de deformación por torsión

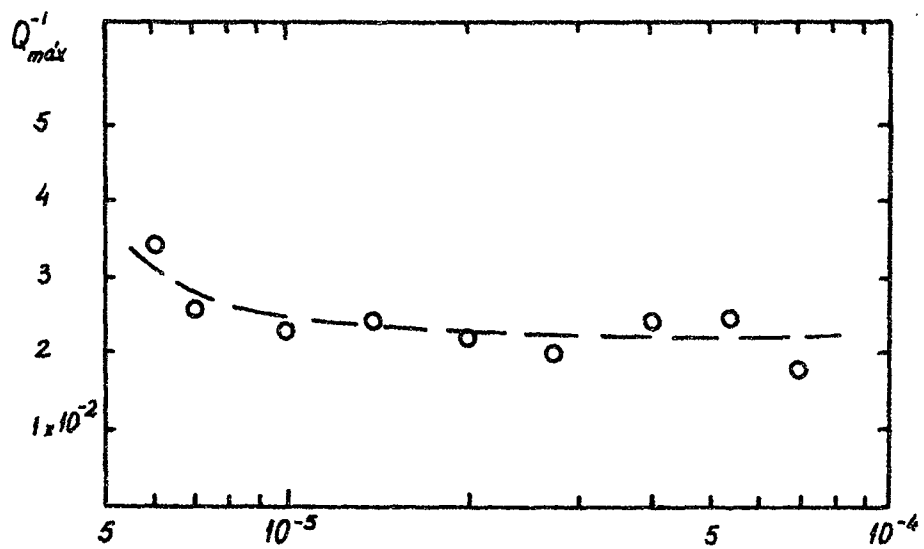
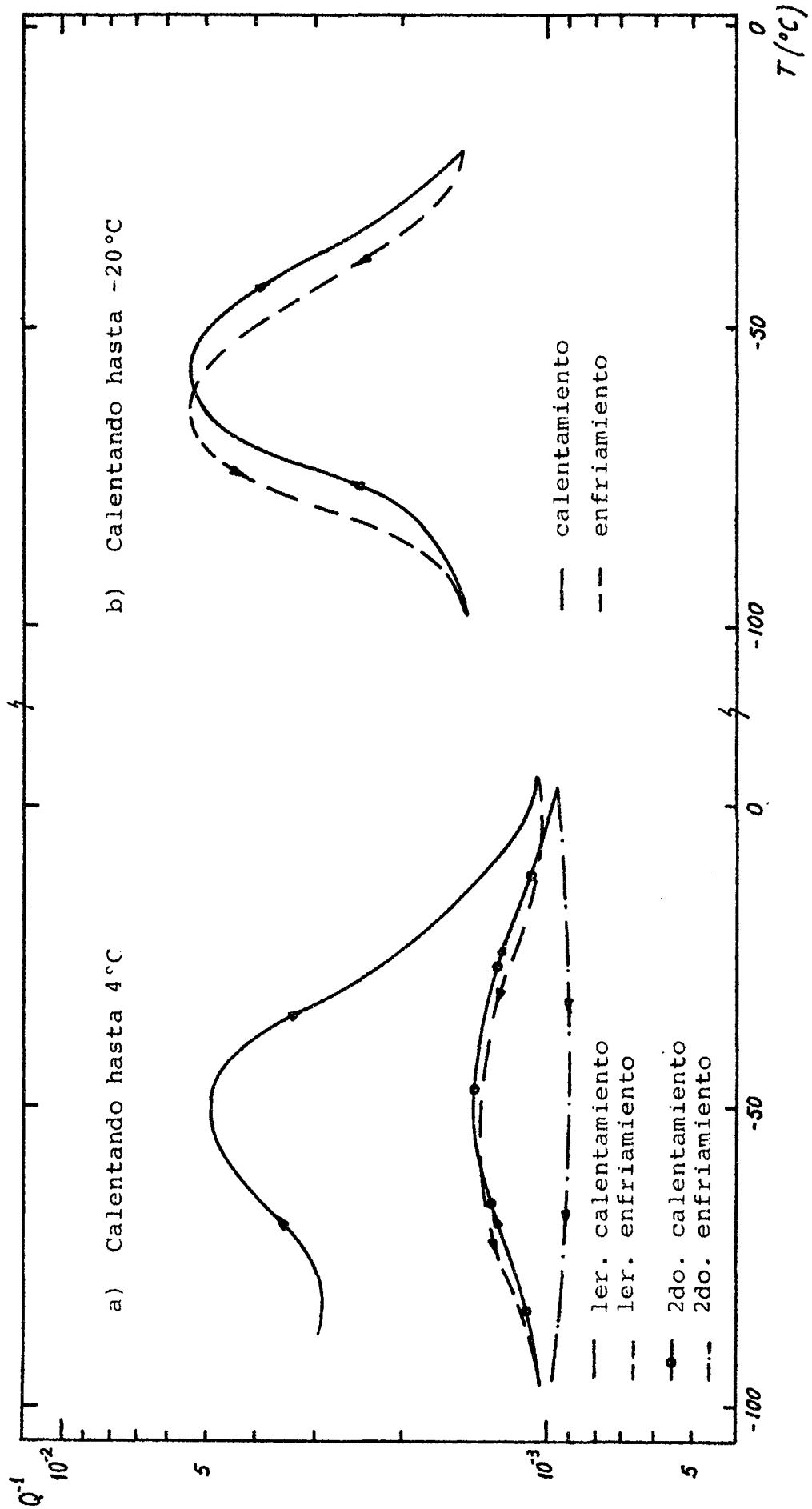


FIGURA III.6.b.: Dependencia del pico -135°C con la deformaci3n de medida.

FIGURA III.7.: Estudio de la dependencia del pico -50°C con los tratamientos térmicos de medición



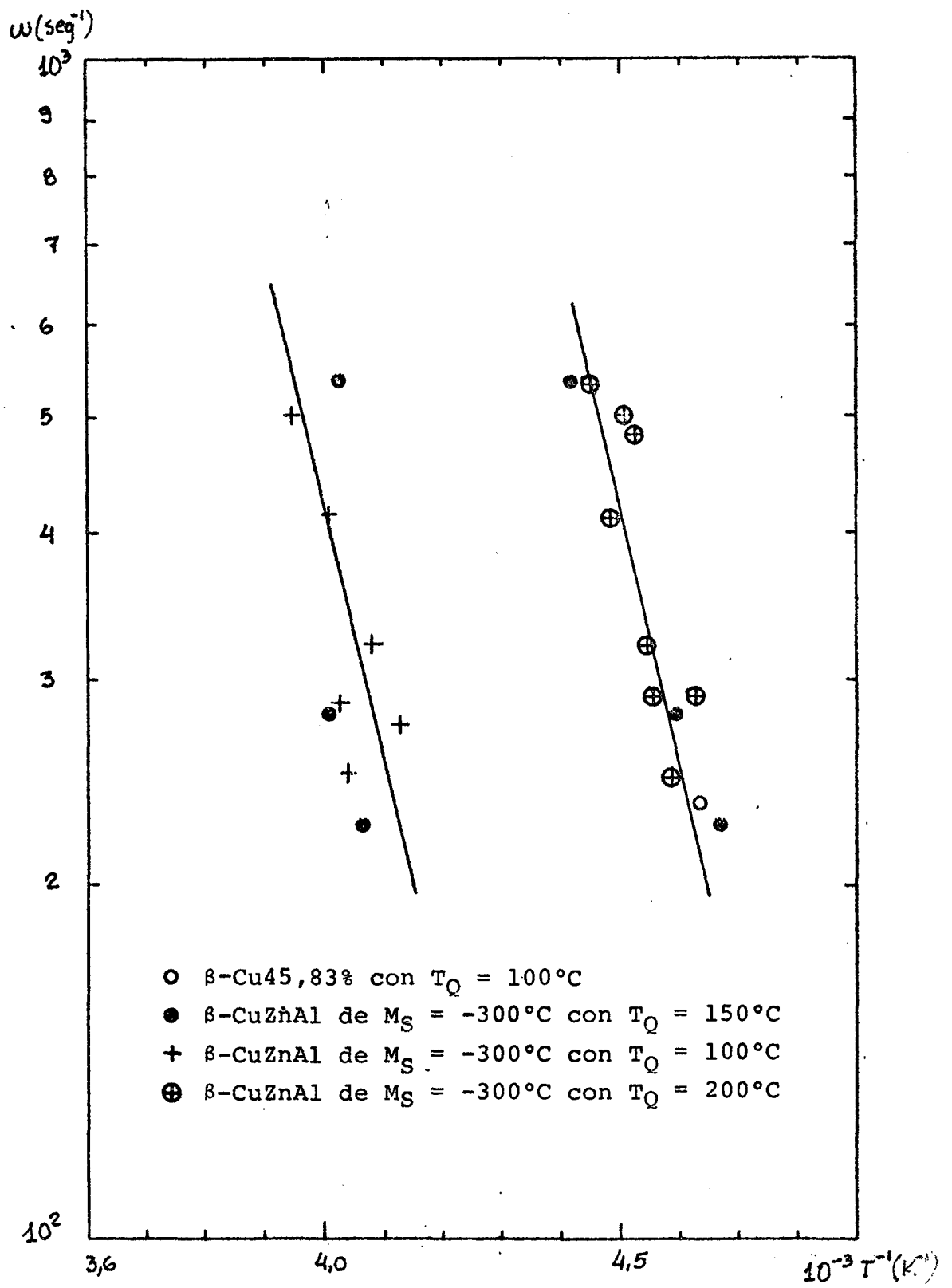


FIGURA III.8.: Dependencia con frecuencia de los picos de -50° y $-15^\circ C$

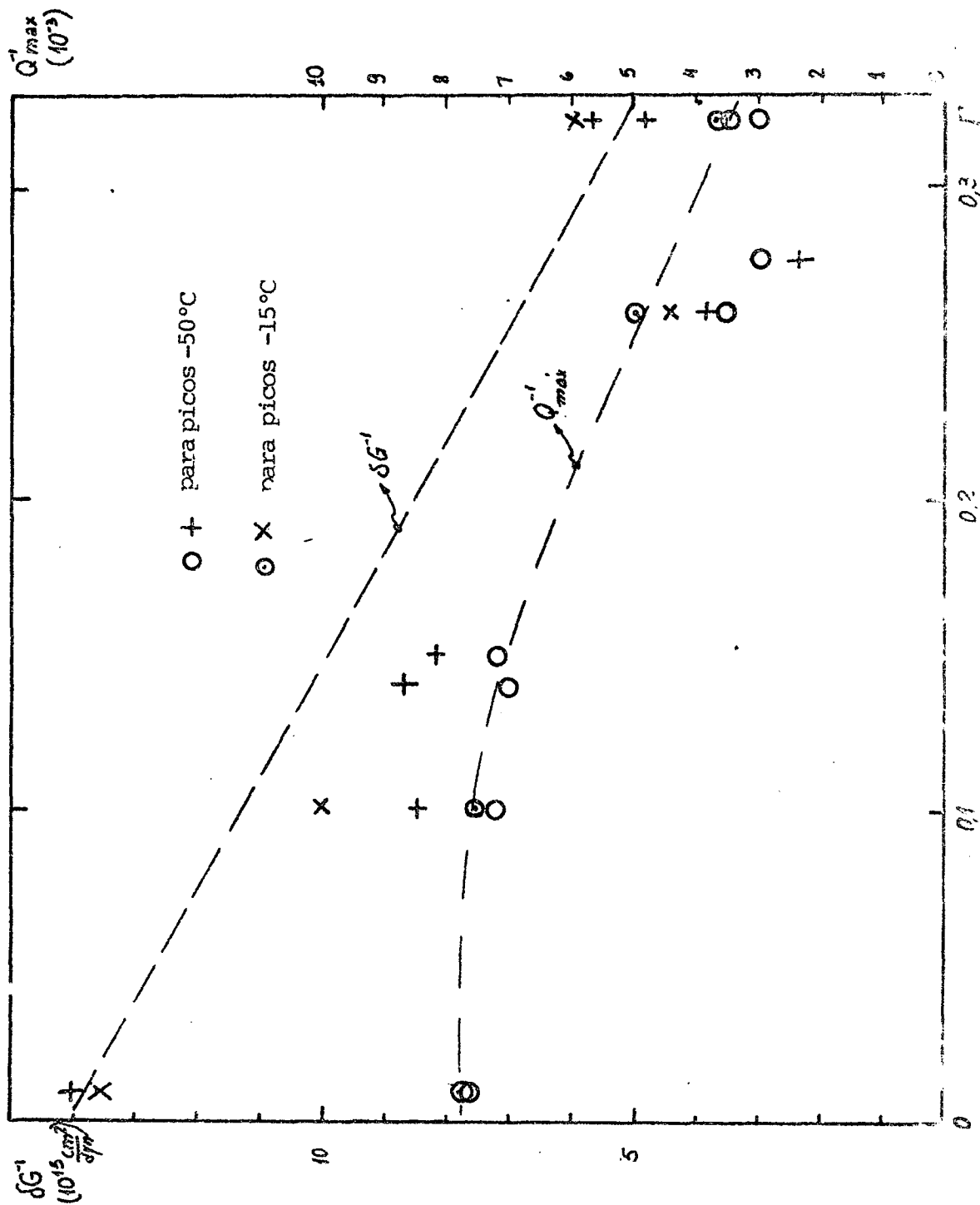
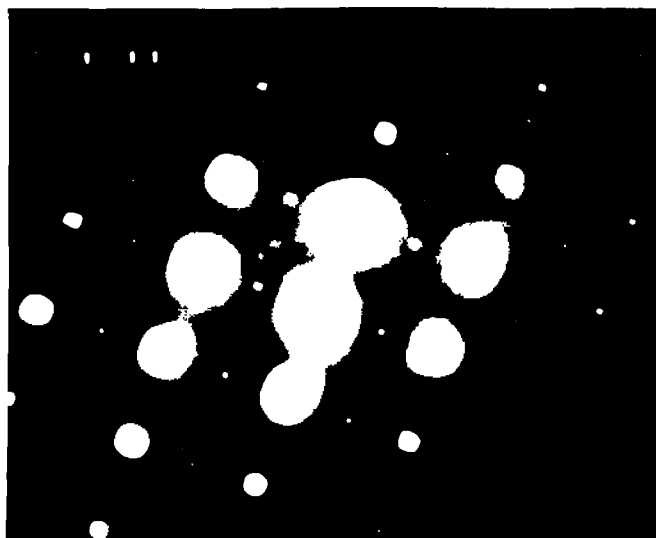


FIGURA III.9.: Dependencia con la orientación de los picos de -50°C y 15°C.

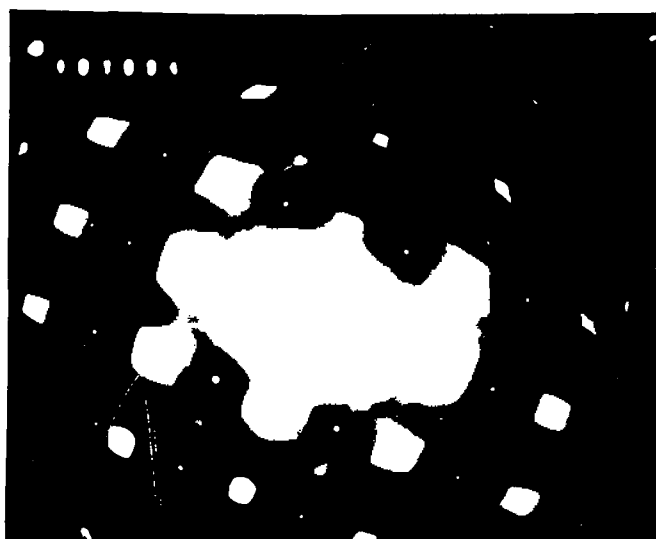
FIGURA III.10.: Observaciones de microscopia electrónica



b) Diagrama de difracción $[110]_{\beta}$ de muestra templada desde $T_Q = 100^{\circ}\text{C}$



b) Idem desde $T_Q = 200^{\circ}\text{C}$.



c) La misma muestra de b) envejecida a temperatura ambiente.

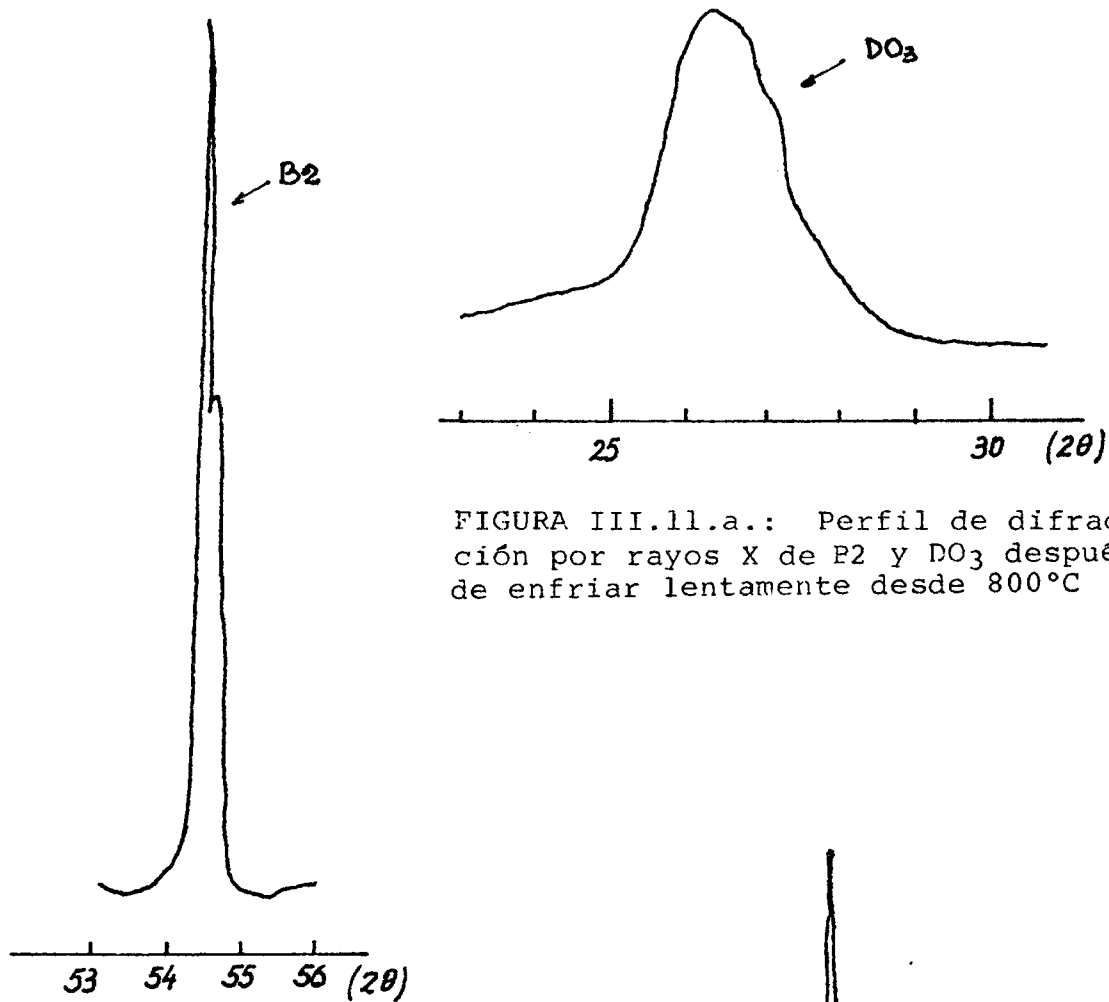


FIGURA III.11.a.: Perfil de difracción por rayos X de P2 y DO₃ después de enfriar lentamente desde 800°C

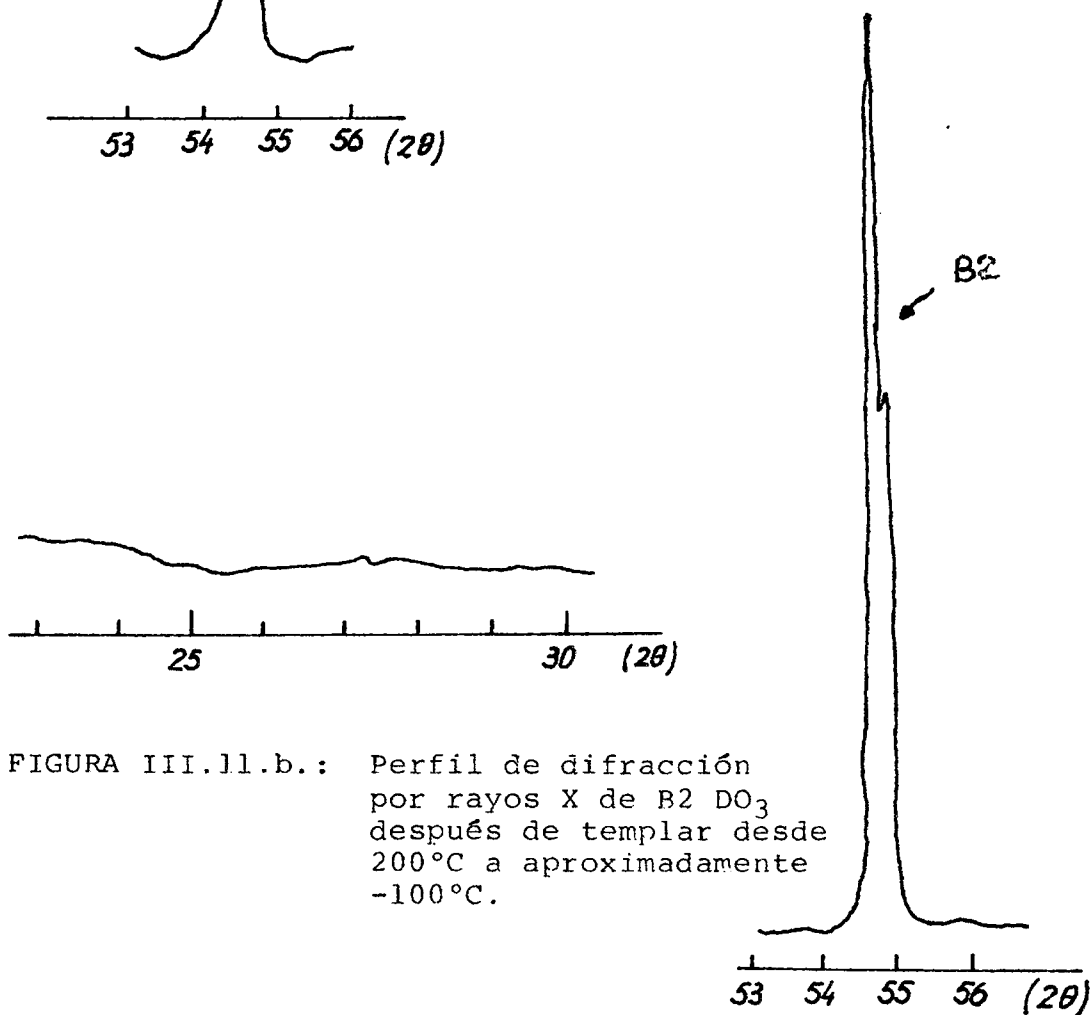


FIGURA III.11.b.: Perfil de difracción por rayos X de B2 DO₃ después de templar desde 200°C a aproximadamente -100°C.

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES (2^a Parte)

IV.1. GENERALIDADES

Este capítulo comprende las siguientes secciones: IV.2) tratamientos térmicos; IV.3) espectro de fricción interna y módulo de torsión en el rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 300°C aproximadamente, en aleaciones de β -CuZnAl con $M_S = -300^\circ\text{C}$, -200°C , -150°C y -90°C , con diversos tratamientos térmicos; IV.4) el estudio del pico a 100°C y IV.5) del pico a 200°C que abarcan un análisis más profundo en las aleaciones de $M_S = -300^\circ\text{C}$ y -90°C ; y por último IV.6) la dependencia con orientación de ambos picos.

Este último estudio se efectúa en forma simultánea para los dos picos debido a que las características del pico a 200°C no se ven afectadas por la presencia previa del pico a 100°C.

IV.2. TRATAMIENTOS TERMICOS PREVIOS

Para llevar a cabo el estudio preliminar del espectro de fricción interna, se efectúan los tratamientos térmicos siguientes (figura IV.1).

IV.2.1. Tratamiento térmico 1: recocido a 800°C durante 3 minutos y enfriamiento lento al aire hasta temperatura ambiente.

IV.2.2. Tratamiento térmico 2: recocido a 800°C durante 3 minutos y templado en agua con hielo a 0°C;

IV.2.3. Tratamiento térmico 3: recocido a 800°C durante 3 minutos, enfriamiento lento hasta una temperatura T_Q (que asume valores entre 200°C y 700°C), recocido a dicha T_Q durante 10 minutos y templado a 0°C.

IV.3. ESPECTRO DE FRICCIÓN INTERNA ENTRE TEMPERATURA AMBIENTE Y 300°C

En primer lugar se efectúan mediciones de fricción interna y módulo de torsión en policristales de β -CuZnAl con $M_S = -90^\circ$ y -300°C siguiendo los tres tipos de tratamientos térmicos indicados anteriormente, en los péndulos de 1 c/s y frecuencia media. El resultado se presenta en la figura IV.2. y se resume en la aparición de un pico a 200°C (ó 260°C según la frecuencia) para los tratamientos 1 y 2 (en los que no se incluye un recocido a T_Q), y de dos picos a 100° y 200°C para el tratamiento 3 con T_Q entre 300° y 400°C , donde el primer pico desaparece durante el enfriamiento.

Se continúa el estudio del espectro en este rango de temperaturas con monocristales de β -CuZnAl de orientaciones de Γ intermedio con $M_S = -300, -200, -150$ y -90°C en el péndulo de frecuencia media y con los tratamientos térmicos 1, 2 ó 3.

En la figura IV.3. se muestra el pico a 260°C que está presente en todos los casos y el pico a 100°C que se observa solamente con templados desde T_Q de aproximadamente 400°C . Análogamente al comportamiento de los policristales, el pico a 100°C se recoce durante el enfriamiento.

Los efectos anelásticos en los picos desarrollados en monocristales (de Γ medio) y policristales son cualitativamente los mismos. Las únicas diferencias entre ambas radican en el fondo a altas temperaturas y en los valores relativos de alturas de picos y relajación de módulos, las cuales se explicarán más adelante.

De este análisis preliminar de las aleaciones β -CuZnAl con diferentes composiciones se deduce que la influencia de la composición sobre los picos es solamente la de variar Q_{\max}^{-1} y Δ_M tal como se determina en la figura IV.4., en la cual se representan dichos parámetros en función de $(2C_A - 1)^2$, donde C_A es la composición del cobre.

La ley de la dependencia de Q_{max}^{-1} y Δ_M con la composición del Cu se expresa como sigue:

$$Q_{max}^{-1} \text{ (ó } \Delta_M) \propto (2C_{Cu}-1)^2 \quad (IV.1)$$

Para completar el estudio inicial de los picos hallados, se efectúan mediciones en el péndulo de baja frecuencia en las aleaciones β -CuZnAl con $M_S = -300^\circ$ y -90° monocristalinas, con orientaciones de Γ grande y con el tratamiento 3 con $T_Q = 400^\circ$ C (figura IV.5).

El resultado es nuevamente el mismo en cuanto a que se encuentran los picos de 100° y 200° C en las mismas condiciones que en policristales.

IV. 4. ESTUDIO DEL PICO DE 100° C

Comprende el estudio de la influencia de los tratamientos térmicos previos y de medición, la determinación de parámetros anelásticos característicos y la dependencia con la frecuencia de oscilación. Estos dos últimos se llevarán a cabo particularmente para monocristales de β -CuZnAl de $M_S = -90^\circ$ C, debido a que en esta aleación el pico de 100° C puede determinarse íntegramente en la fase β con el orden de largo alcance DO_3 .

En cambio, en la aleación con $M_S = -300^\circ$ C se presenta justamente a 150° C la transición de orden DO_3 a B2, interfiriendo de alguna manera en el desarrollo del pico de 100° C ya que aparece superpuesto a otro pico.

La separación de estos dos picos puede resultar dificultosa según cuáles sean las frecuencias y la orientación. Por lo tanto, los valores de parámetros que se considerarán más precisos a los fines de la interpretación del pico serán los determinados para β -CuZnAl de $M_S = -90^\circ$ C.

IV.4.1. Dependencia de tratamientos térmicos

En el estudio preliminar de los picos se estableció que el tratamiento térmico 3 es el único que permite obtener el pico de 100°C . Sin embargo, el desarrollo del pico depende fuertemente de la temperatura de templado T_Q .

A partir de las alturas de los picos de la figura IV.2. para los diferentes T_Q , se grafica en la figura IV.6. la dependencia de Q_{max}^{-1} con T_Q .

La curva de puntos se traza sólo a fines de visualizar el comportamiento general y para poder elegir una T_Q adecuada. Según se muestra en la figura IV. 6, existe un intervalo de temperaturas T_Q entre 300° y 400°C , para el cual el efecto alcanza su máximo. Por ello, se decide hacer los tratamientos tipo 3 con $T_Q = 390^{\circ}\text{C}$ para los estudios detallados en las secciones siguientes.

Respecto de los tratamientos térmicos de medición, ya se observó en el estudio del espectro que el pico de 100°C se presenta durante el calentamiento hasta 300°C , pero que se recoce y desaparece en el primer enfriamiento.

Se hace un tratamiento adicional por el cual se mide su calentamiento hasta la relajación del módulo (aproximadamente 160°C) y se enfría de inmediato. En este caso tampoco se encuentra el pico durante el enfriamiento. En la figura IV.7. se muestra este comportamiento para un monocristal de $\Gamma = 0.251$ de $\beta\text{-CuZnAl}$ con $M_S = -90^{\circ}$ y con tratamiento 3 con $T_Q = 390^{\circ}\text{C}$.

IV.4.2. Determinación de parámetros anelásticos

Para los picos de 100°C en monocristales de $\beta\text{-CuZnAl}$ con $M_S = -90^{\circ}$, se pueden determinar los siguientes parámetros:

$$\begin{array}{l}
 \beta\text{-CuZnAl} \\
 M_S = -90^\circ\text{C}
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 T_p = 100^\circ\text{C} \\
 \omega_p = 22 \text{ c/s} \\
 Q_{\max}^{-1} = 4 \times 10^{-3} \\
 \Delta M = 8,5 \times 10^{-3} \\
 \Delta H_a = 52.8 \text{ kJ/m} \\
 \Delta H_{p1} = 54.0 \text{ kJ/m} \\
 \Delta H_{p2} = 58.2 \text{ kJ/m}
 \end{array}
 \right.
 \quad \text{IV.2}$$

En general se observa cierta asimetría del pico del lado de altas temperaturas que se debe al recocido de defectos durante la medición, hecho que está de acuerdo con lo observado en a) con tratamientos térmicos. Se encuentra una relación tipo (I.16) para la relación entre Q_{\max}^{-1} y ΔM y el ancho medio es del tipo de picos de Debye (I.7).

IV.4.3. Dependencia de la frecuencia

Se muestra en la figura IV.8. la variación de ω_p con T_p^{-1} para monocristales de $\beta\text{-CuZnAl}$ de $M_S = -300^\circ\text{C}$ y de $M_S = -90^\circ\text{C}$.

En el primer caso se observan dos picos superpuestos que se han analizado separadamente. Las energía de activación y los tiempos de relajación pre-exponenciales que se obtienen de la figura IV.8., son los siguientes:

$$\begin{array}{l}
 \beta\text{-CuZnAl} \\
 M_S = -90^\circ\text{C}
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 \Delta H_C = 53 \text{ kJ/m} \\
 \tau_0 = 3.4 \times 10^{-9} \text{ seg}
 \end{array}
 \right.
 \quad \text{(IV.3)}$$

$$M_S = -300^\circ\text{C}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 \text{pico } 100^\circ\text{C} \\
 \text{pico } 130^\circ\text{C}
 \end{array}
 \right\}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 \Delta H_C = 53 \text{ kJ/m} \\
 \tau_0 = 1,95 \times 10^{-9} \text{ seg} \\
 \Delta H_C = 91,6 \text{ kJ/m} \\
 \tau_0 = 7,7 \times 10^{-9} \text{ seg}
 \end{array}
 \right.
 \quad \text{(IV.4)}$$

Además se grafican los puntos para policristales y se los relaciona con los del pico a 70°C de Clarebrough^{13/} para policristales de β -Cu-45.15% at Zn.

IV.5. ESTUDIO DEL PICO DE 200°C

En esta sección se presentará solamente la caracterización de un pico de 200°C y la dependencia de la frecuencia. La dependencia con los tratamientos térmicos previos y de medición ya se trató anteriormente, encontrándose que no cambia con los tratamientos 1, 2 y 3, y que la medición en calentamiento es igual que en enfriamiento, salvo una pequeña diferencia en la temperatura del pico T_p .

IV.5.1. Determinación de parámetros anelásticos

Para los picos de 200°C se dan los parámetros característicos en el caso de un monocristal de orientación cercana a $\langle 111 \rangle$, de $r = 0.315$, con $M_S = 300^\circ\text{C}$.

$$\left. \begin{array}{l} \beta\text{-CuZnAl} \\ M_S = -300^\circ\text{C} \end{array} \right\} \begin{array}{l} T_p = 207^\circ\text{C} \\ \omega_p = 12.5 \text{ c/s} \\ Q_{\text{max}}^{-1} = 1,3 \times 10^{-2} \\ \Delta M = 2.5 \times 10^{-2} \\ \Delta H_a = 102. \text{ kJ/m} \\ \Delta H_{p1} = 106.5 \text{ kJ/m} \\ \Delta H_{p2} = 108. \text{ kJ/m} \end{array} \quad (\text{IV.5})$$

IV.5.2. Dependencia de la frecuencia

Se presentan los valores de frecuencia angular ω_p vs temperatura T_p^{-4} de los picos observados en la figura IV.9,

notándose que para los monocristales β -CuZnAl de $M_S = -300^\circ$ y -90°C se obtienen rectas paralelas de igual pendiente pero de diferente ordenada al origen. Del mismo modo, policristales de $M_S = -90^\circ\text{C}$ están sobre una recta paralela a la de sus monocristales, más separada aún que la de monocristales de $M_S = -300^\circ\text{C}$.

Por este motivo, se determina un solo valor de energía de activación (que sale de la pendiente de dichas rectas) y de tres valores del factor pre-exponencial τ_0 :

$$\beta\text{-CuZnAl} \left\{ \begin{array}{l} \Delta H_C = 104,8 \text{ kJ/m} \quad (\text{IV.6}) \\ \tau_0 = 5,06 \times 10^{-13} \text{ seg} \quad (\text{para } M_S = -300^\circ\text{C monocristal}) \\ \tau_0 = 7,4 \times 10^{-13} \text{ seg} \quad (\text{para } M_S = -90^\circ\text{C} \quad " \quad) \\ \tau_0 = 2,55 \times 10^{-13} \text{ seg} \quad (\text{para } M_S = -90^\circ\text{C policristal}) \end{array} \right.$$

Además, a los efectos de comparar estos valores con los del pico de 177°C de Clarebrough^{13/}, se grafican los puntos (ω_p, T_p^{-1}) extraídos de sus resultados para el β -Cu-45.15% at Zn policristalino a bajas frecuencias. Se observa que los mismos se sitúan dentro de la recta de policristales casi sin dispersión.

IV.6. DEPENDENCIA CON ORIENTACION

Las mediciones de los picos de 100° y 200°C se realizan simultáneamente durante el primer calentamiento después de un tratamiento térmico 3 con $T_Q = 390^\circ\text{C}$, en el péndulo de 1c/s , utilizando diversos monocristales β -CuZnAl de $M_S = -90^\circ\text{C}$ (figura II.1).

En la figura IV.5.d. ya se mostraron cómo se obtienen los picos citados para un caso de Γ medio.

Se encuentra que tanto la altura de los picos como la relajación de módulo de torsión inverso crecen con Γ , con distinta ley, como se verá a continuación.

Estos resultados pueden resumirse en un gráfico de Q_{\max}^{-1} , δG^{-1} vs Γ para el pico de 100°C , (figura IV.10.) y para el de 200°C (figura IV.11.).

IV.6.1. Estudio de la dependencia de δG^{-1} con orientación

El comportamiento de δG^{-1} con Γ es lineal siguiendo la ecuación (I.34), con ordenada al origen nula (por extrapolación):

$$\delta G^{-1}(\Gamma=0) = \delta S = 0 \quad (\text{IV.7})$$

de modo que queda simplificada a:

$$\delta G^{-1} = 2 \delta S' \Gamma \quad (\text{IV.8})$$

Se presentan pendientes distintas: m_1 y m_2 para cada pico de 100° y 200°C , cuyos valores son (de las figuras IV.10 y IV.11):

$$\left. \begin{aligned} m_1 &= 1.85 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn} && \text{para el pico de } 100^\circ\text{C} \\ m_2 &= 3.76 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn} && \text{para el pico de } 200^\circ\text{C} \end{aligned} \right\} (\text{IV.9})$$

De donde es de destacar que ambos picos responden a variaciones de constantes elásticas recíprocas diferentes.

IV.6.2. Estudio de la dependencia de Q_{\max}^{-1} con orientación

En las figuras IV.10 y IV.11 se observa que la función de Q_{\max}^{-1} vs Γ es una curva de comportamiento asintótico a 0 para $\Gamma = 0$, que crece rápidamente con Γ pequeños, crece más

lentamente con Γ intermedios y tiende a un valor máximo con leves variaciones para $\Gamma \rightarrow 1/3$. Es análoga a la curva descrita en III.7.2. pero en relación a Γ inverso.

En este caso Q_{\max}^{-1} está relacionado con el $\delta G^{-1}/G^{-1}$ dado por la ecuación (III.12), según una de las ecuaciones de parámetros anelásticos (I.16).

En consecuencia, sobre la dependencia de los picos de 100° y 200°C se concluye que es del mismo tipo, el cual se interpretará en el capítulo siguiente.

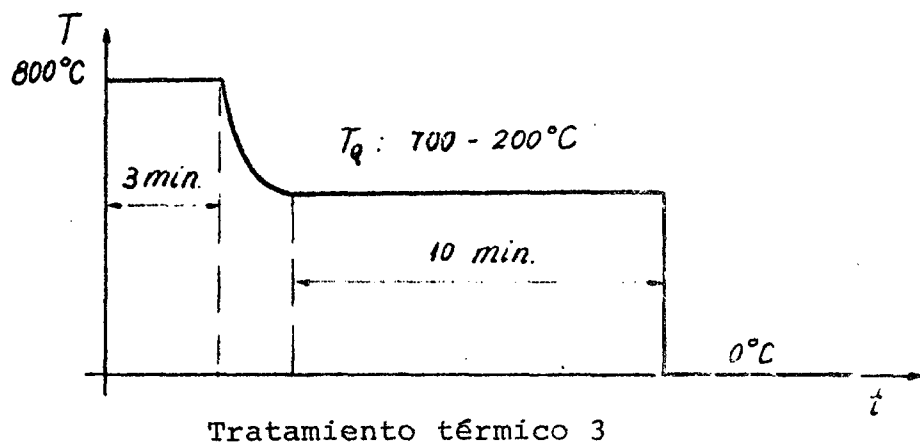
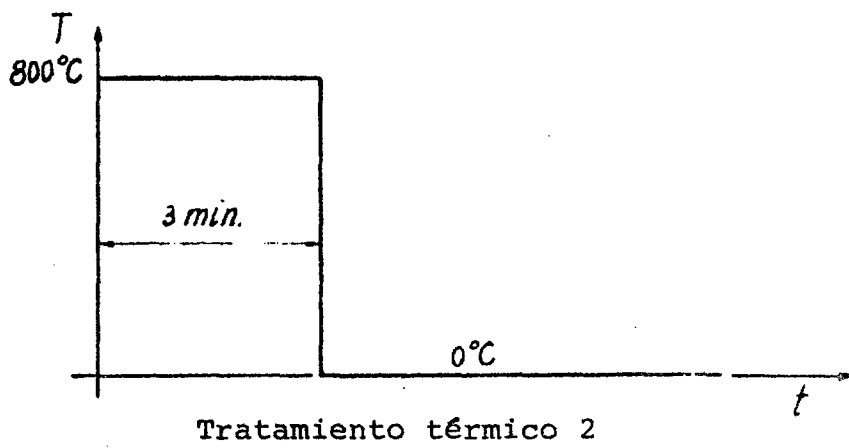
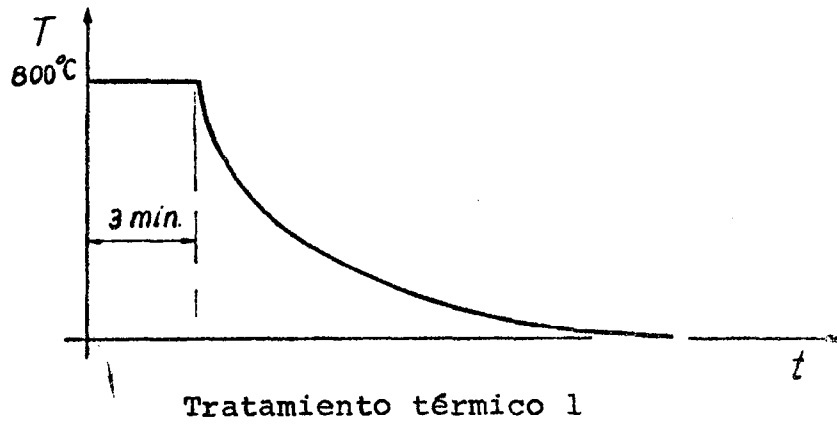
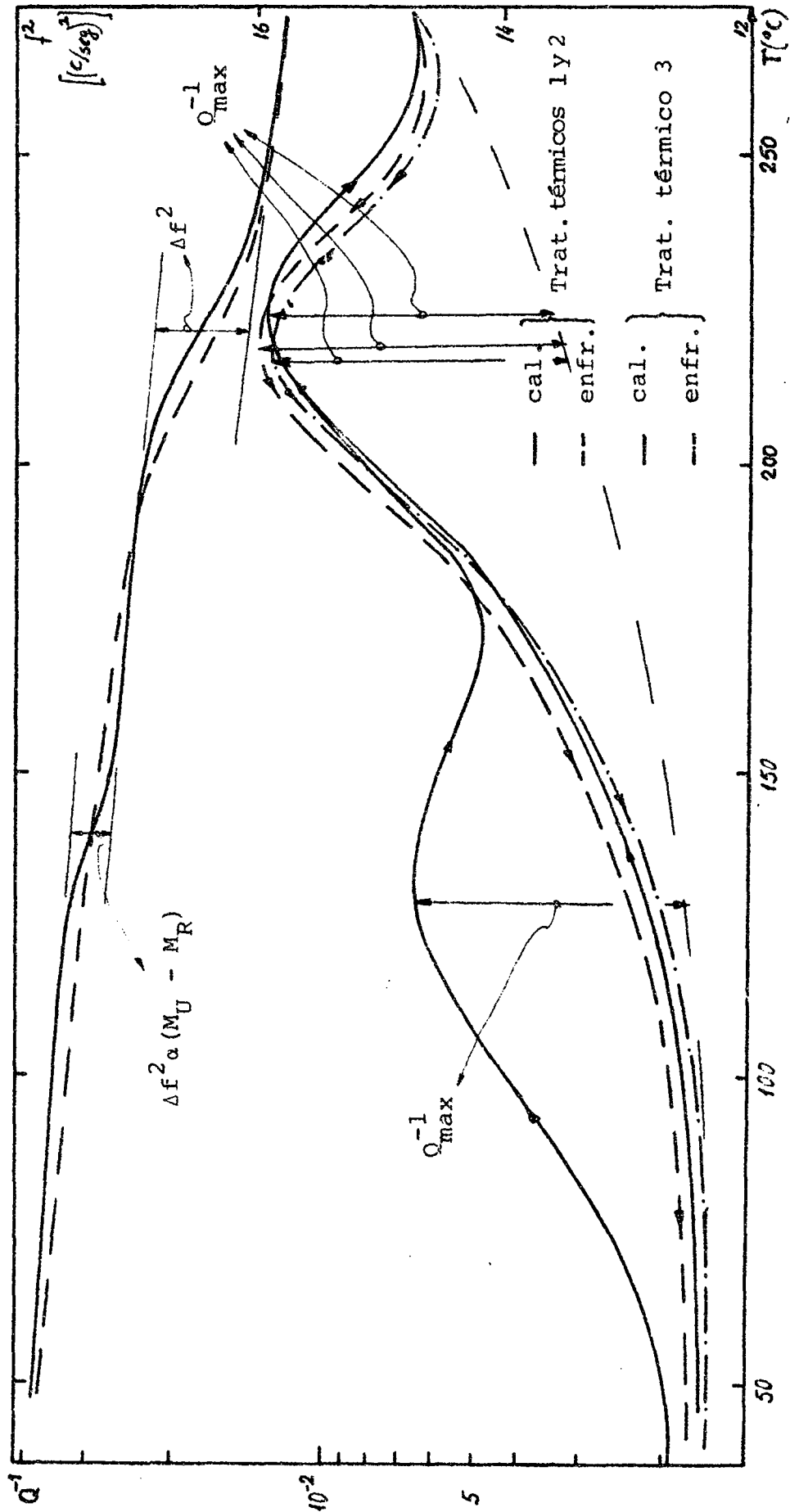


FIGURA IV.1.: Tratamientos térmicos previos

FIGURA IV.2.a.: Espectro de fricción y módulo para policristales β -CuZnAl de $M_S = -90^\circ\text{C}$, con distintos tratamientos térmicos y en baja frecuencia



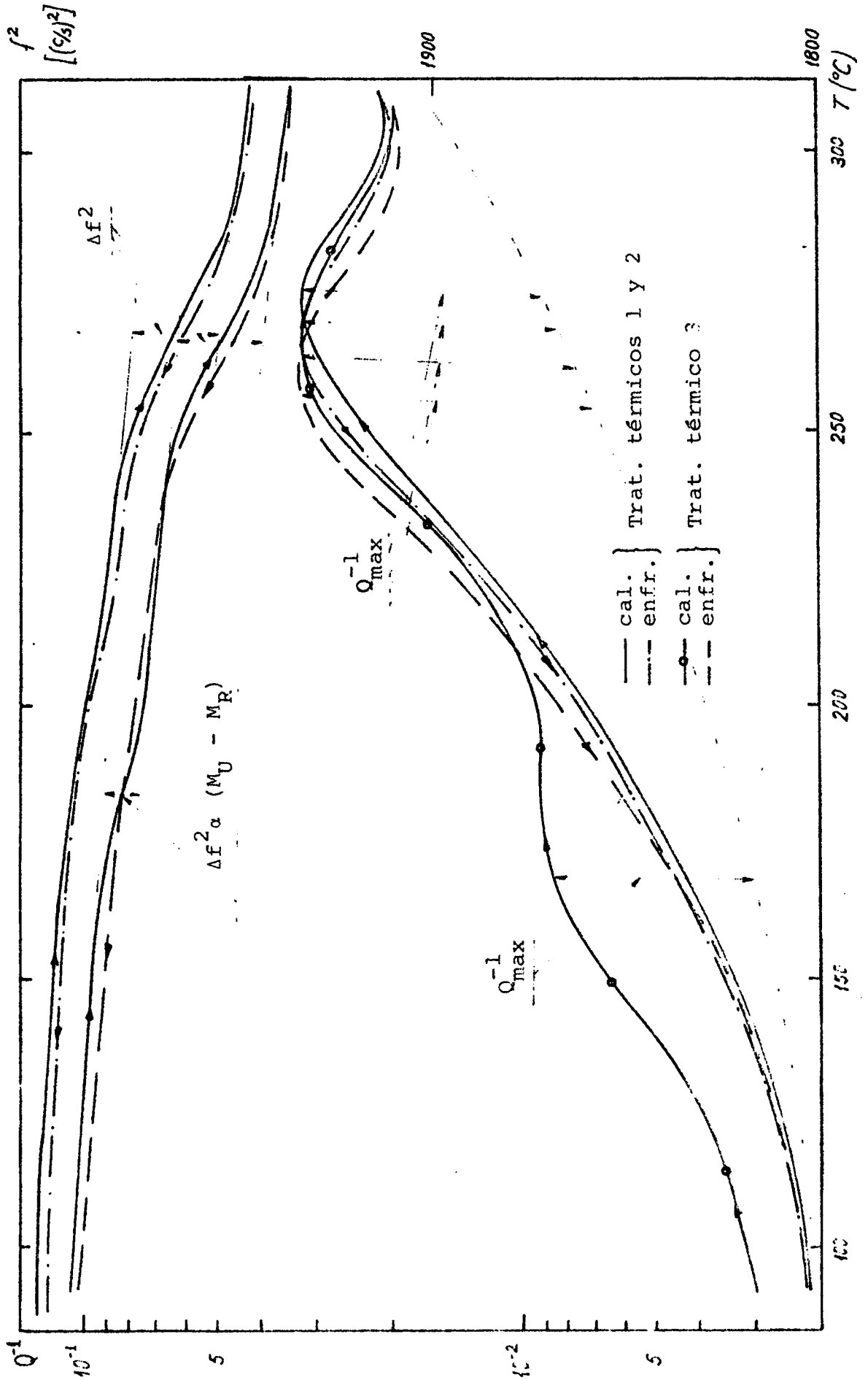


FIGURA IV.2.b. Espectro de fricción y módulo para policristales β -CuZnAl de $M_s = -90^\circ\text{C}$, con distintos tratamientos térmicos en frecuencia media.

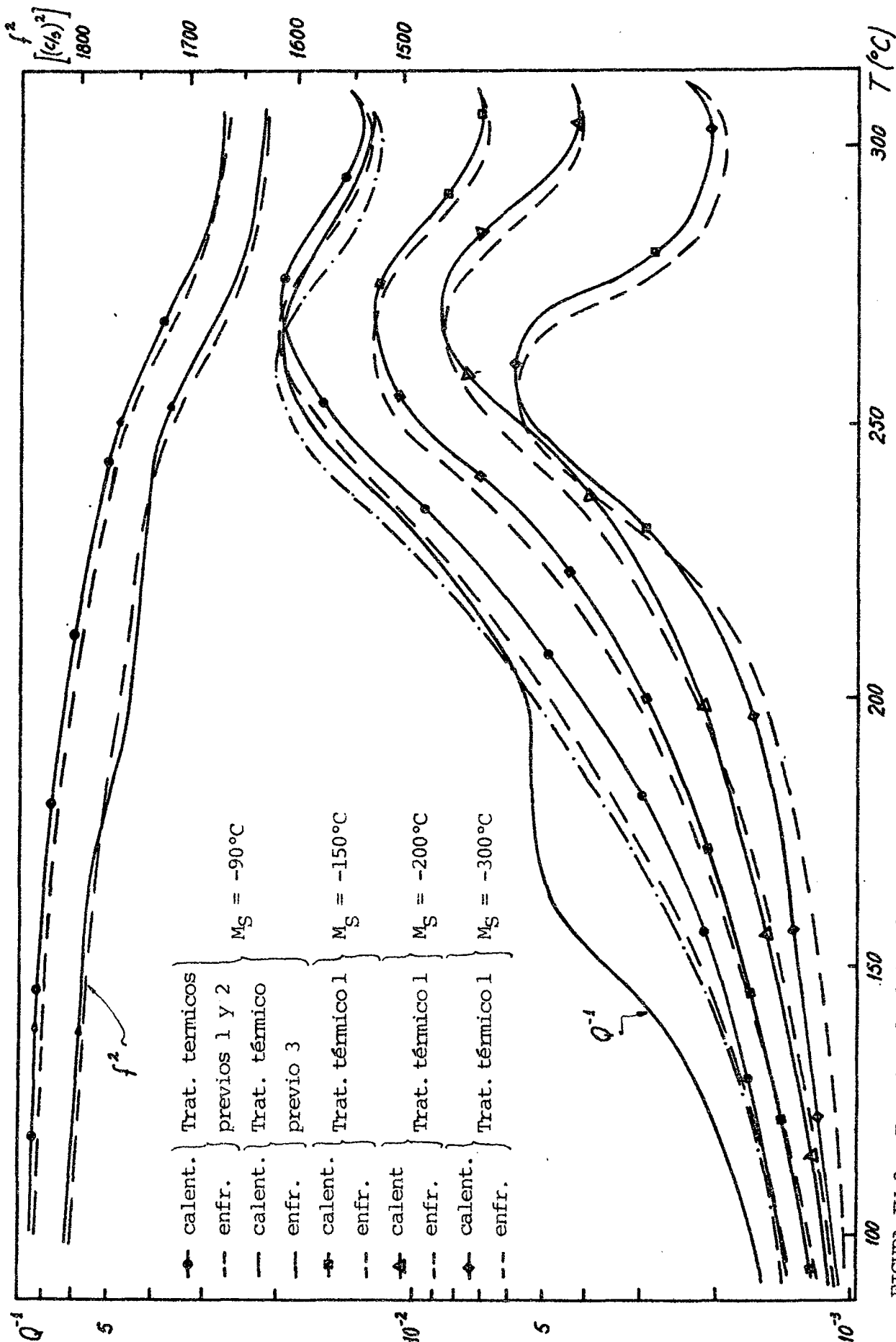
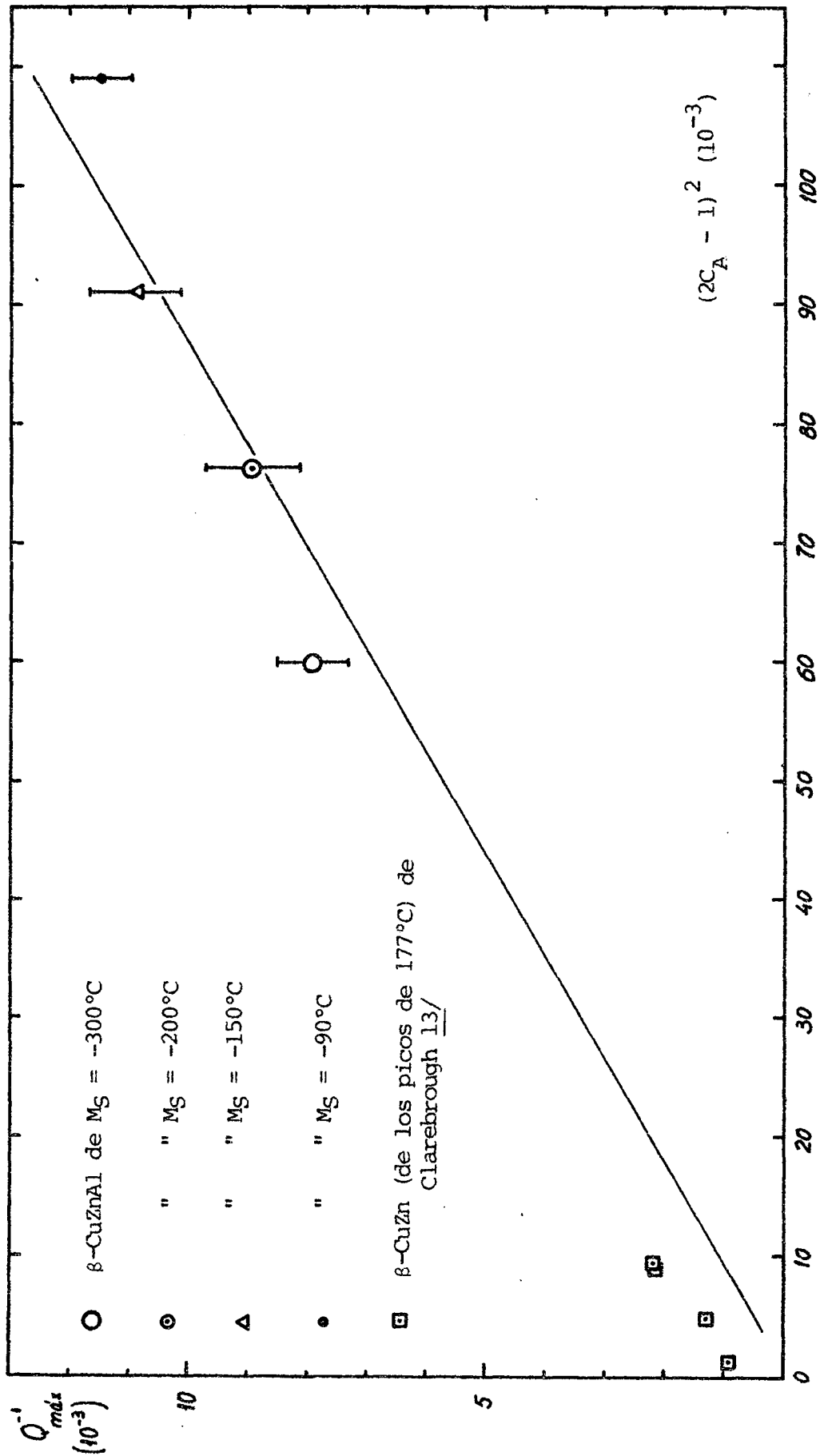


FIGURA IV.3.: Espectro de fricción y módulo en frecuencia media para monocristales en β -CuZnAl de distintos M_S con Γ intermedio de valores cercanos y con distintos tratamientos térmicos previos.

Nota: El comportamiento del módulo se muestra sólo en el monocristal de $M_S = -90^\circ\text{C}$ por razones de espacio, pero en los demás casos el resultado es análogo al del tratamiento 1.

FIGURA IV.4.: Dependencia del máximo de los picos de 200°C con la variable $(2C_{Cu} - 1)^2$, donde C_{Cu} es la composición atómica del Cu.



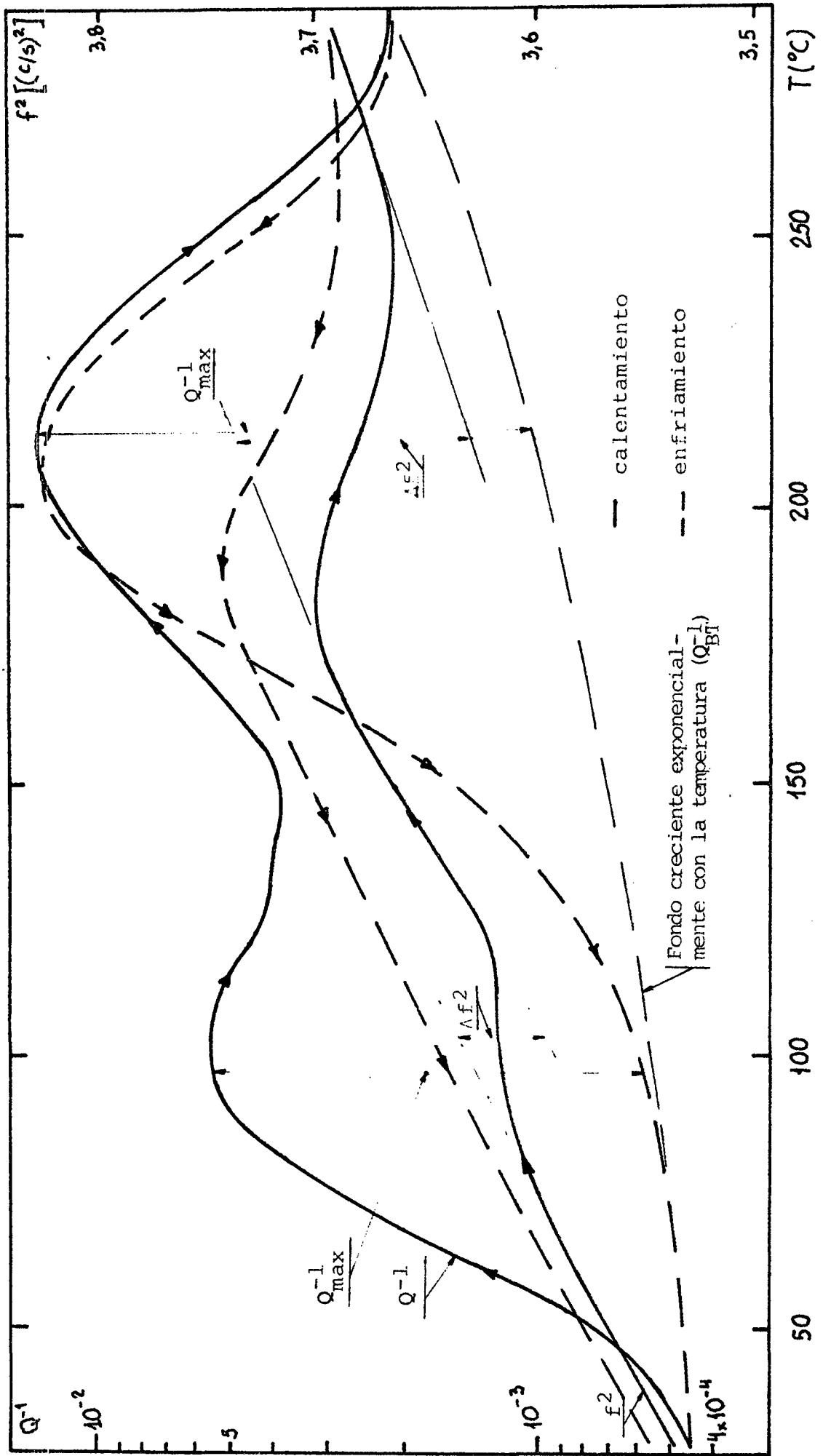
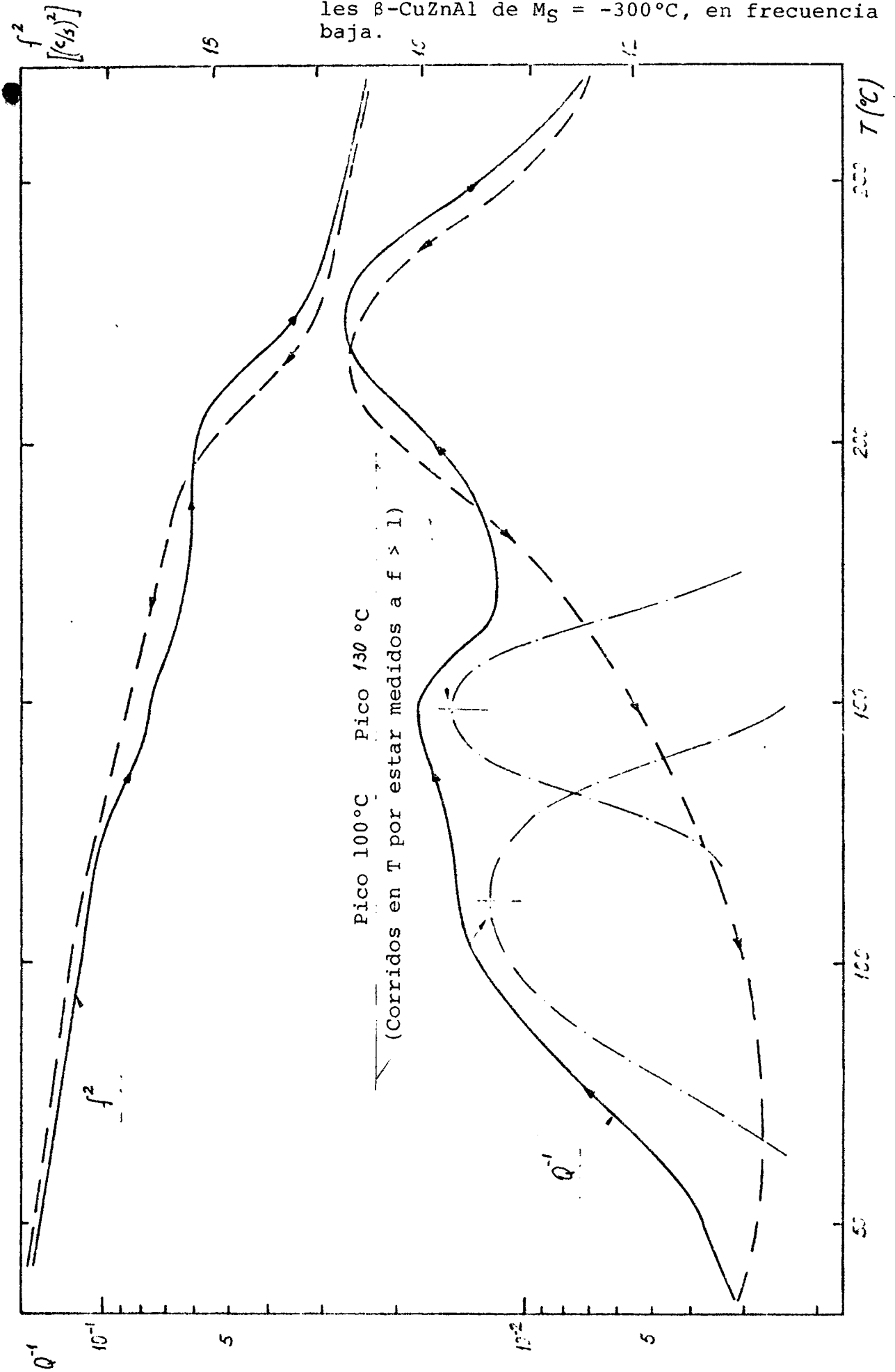


FIGURA IV.5.a.: Espectro de fricción para monocristales β -Cu₃Al de $M_S = -90^\circ\text{C}$, con $T_0 = 390^\circ\text{C}$ con $\Gamma = 0.242$ en frecuencia baja.

FIGURA IV.5.b.: Espectro de fricción y módulo de monocristales β -CuZnAl de $M_S = -300^\circ\text{C}$, en frecuencia baja.



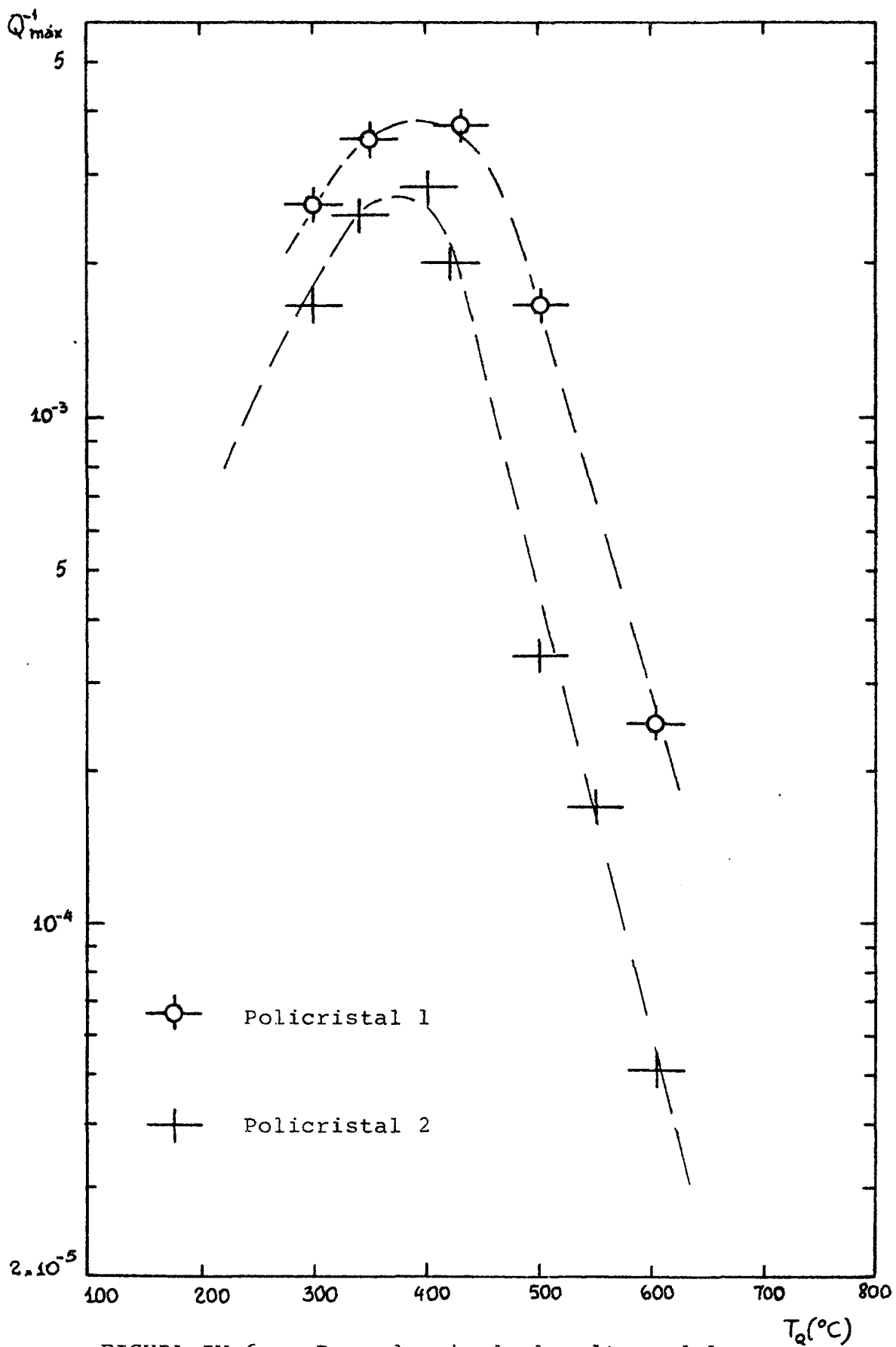


FIGURA IV.6.: Dependencia de la altura del pico de 100°C con T_0 en policristales de $M_S = -90^{\circ}\text{C}$.

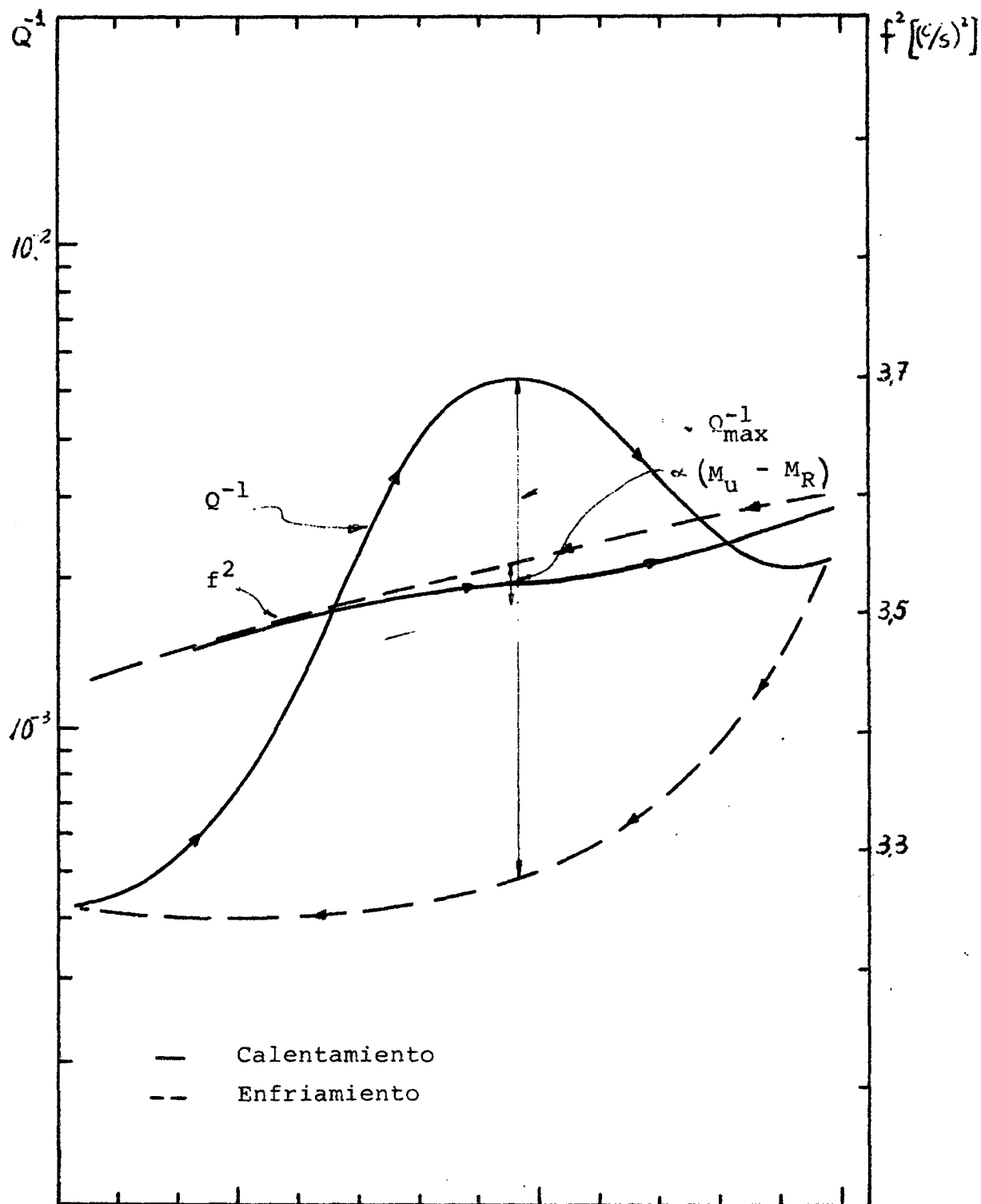


FIGURA IV.7.: Medición separada del pico de 100°C en baja frecuencia, monocristal β -CuZnAl de $M_S = -90^\circ\text{C}$ con $r = 0.242$

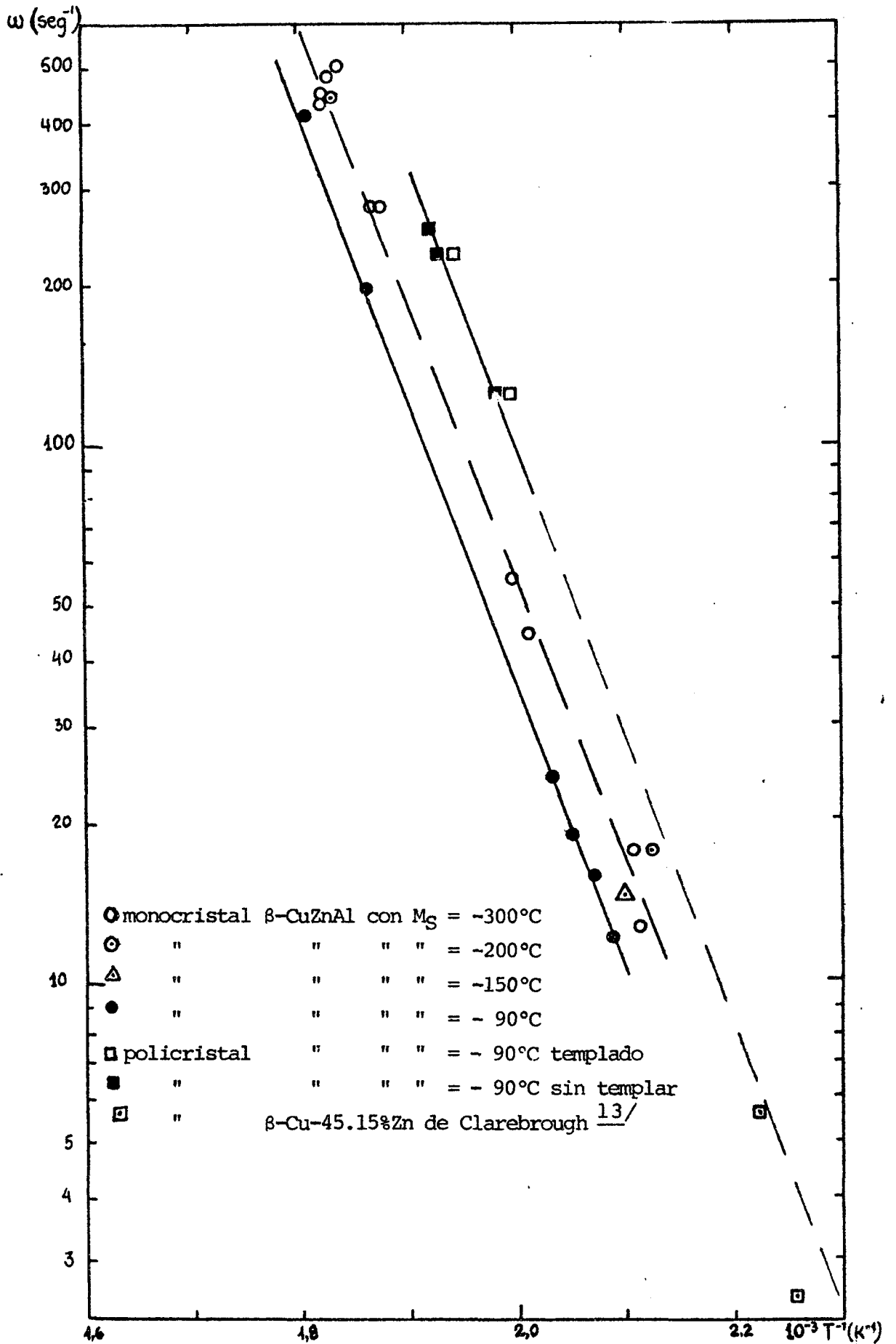


FIGURA IV.9.: Dependencia con frecuencia del pico de $200^\circ C$.

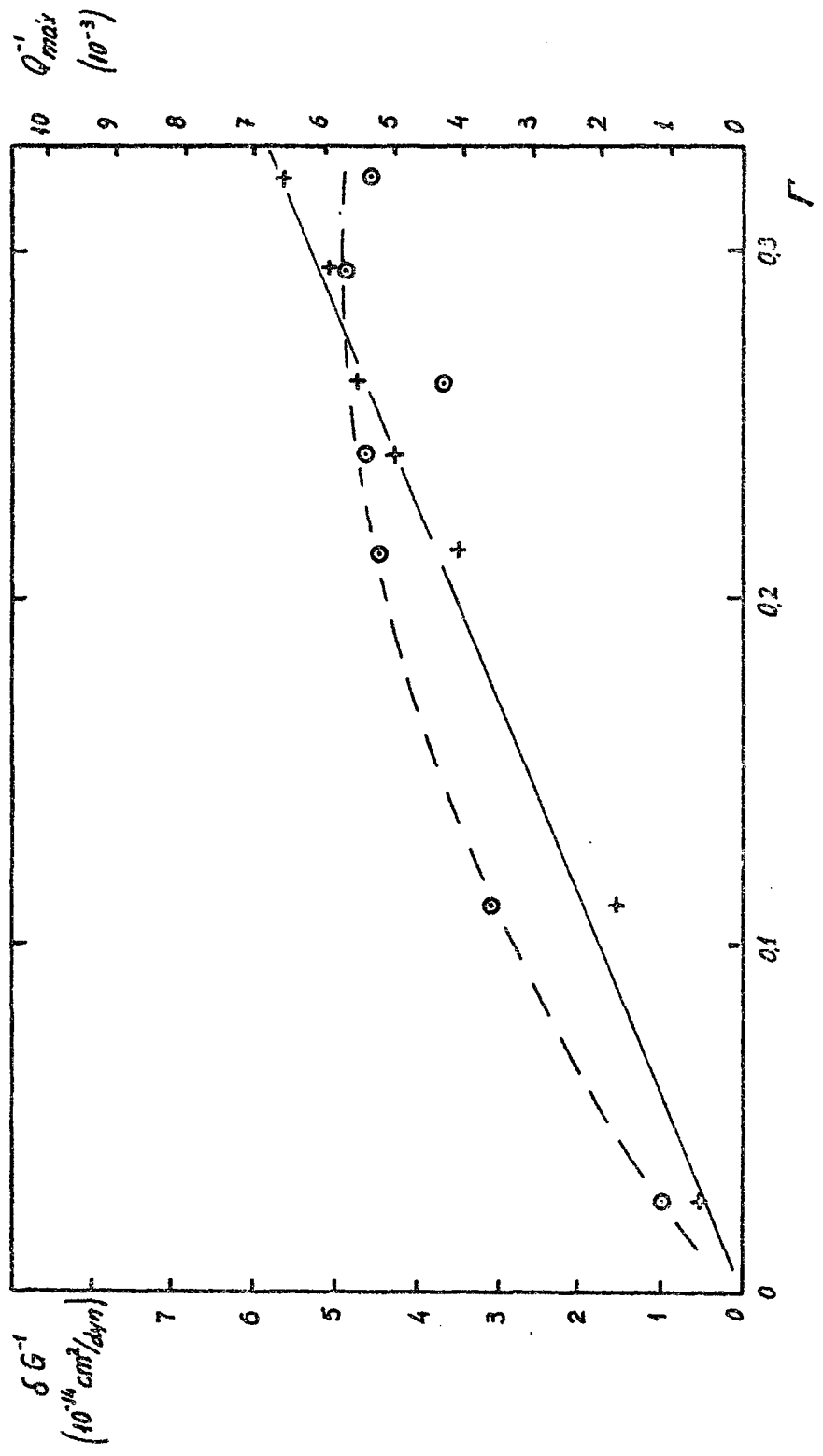
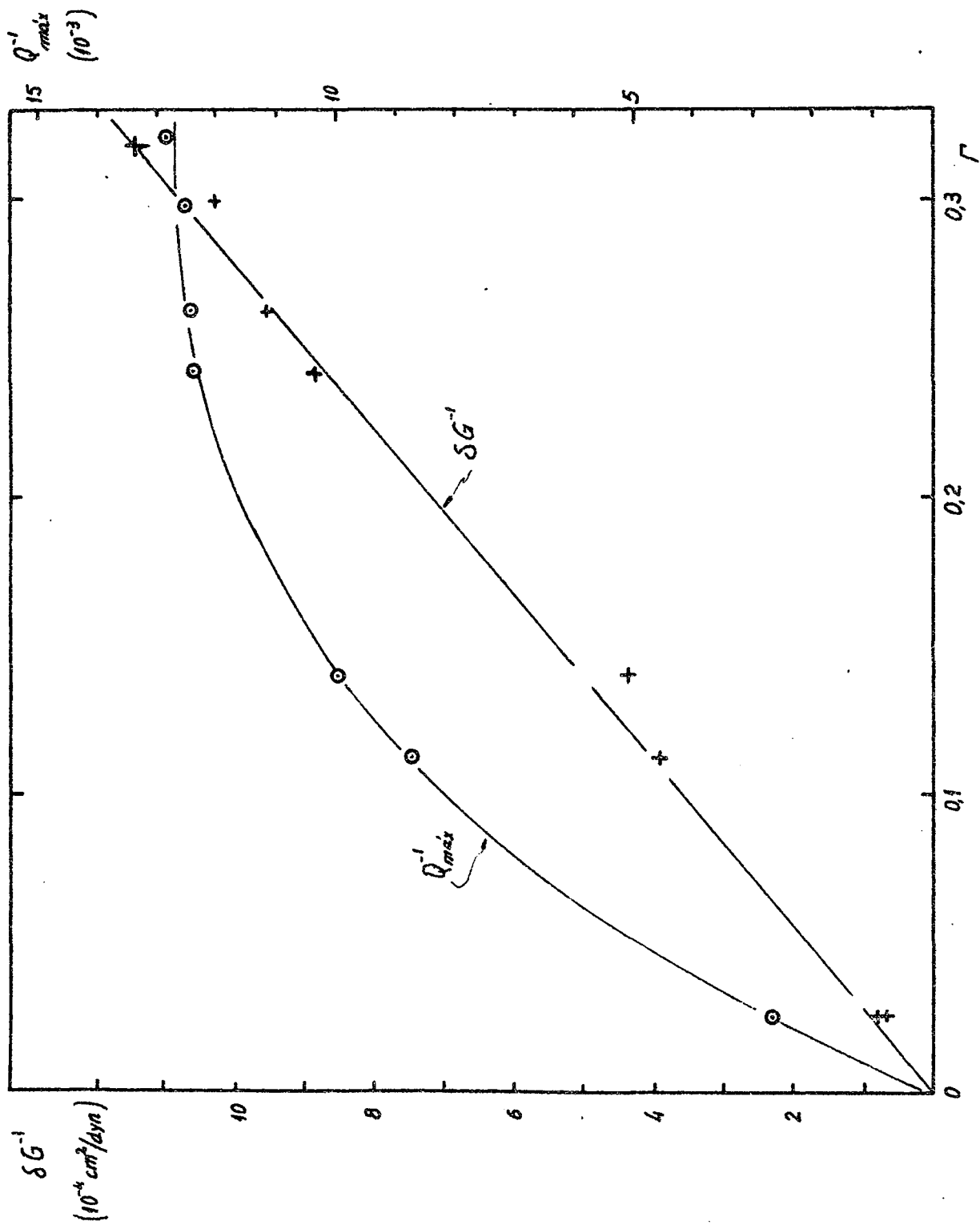


FIGURA IV.10.: Dependencia con la orientación del pico de 100°C

FIGURA IV.11: Dependencia con orientación del pico de 200°C



V. CONCLUSIONES

1^a Parte: EFECTOS A TEMPERATURAS SUBCERO

De acuerdo a los resultados presentados en el Capítulo III se interpreta a los picos y sus variaciones de módulo de torsión como efectos anelásticos térmicamente activados debidos a mecanismos que involucran defectos puntuales retenidos por templado.

Aparte de estas características en común, los picos obtenidos presentan otras diferencias que llevan a asignarles dos procesos esencialmente distintos, por lo que se subdivide el análisis en las siguientes secciones: 1) Pico a -135°C y 2) Picos a -50° y -15°C .

V.I. PICO A -135°C

Los factores que no afectan a este pico son:

- a) La composición (aparecen en $\beta\text{-CuZn}$, y en $\beta\text{-CuZnAl}$ de $M_S = -300^{\circ}\text{C}$)
- b) La estructura de orden de largo alcance ($B2$ ó DO_3)
- c) La orientación del monocristal (aparece igual en tres orientaciones distintas)
- d) El tiempo de recocido a T_Q (dentro del orden de 10 a 15hs.)
- e) El calentamiento a ambiente y enfriamiento inmediato
- f) La deformación de medida.

Los factores de los cuales depende son:

- a') Templado desde T_Q a $\cong -100^{\circ}\text{C}$
- b') Recocido de 15 a 20 hs. a ambiente (desaparece)
- c') Aumento del Q_{max}^{-1} con deformación plástica por torsión.

En consecuencia, se lo identifica como un pico Hasiguti^{24/} debido a interacción de defectos puntuales con dislocaciones, con valores de parámetros anelásticos similares a los de otros metales 24/ y 26/.

Existen varios modelos para explicar los picos de Hasiguti y se los clasifica^{25/} en dos grandes grupos según sean defectos móviles o inmóviles los que intervengan. Dentro de ellos, se establecen subgrupos de acuerdo al número de defectos puntuales participantes: 1 defecto, n defectos o una nube de defectos. Además, se considera en cada caso, la posibilidad de realizarse a través de un desanclaje de dislocaciones mecánico, térmico o termomecánico.

Dentro de los 20 modelos planteados para estos picos, resulta complicado escoger uno en particular, aunque parece adecuado al pico de -135°C el modelo de Hasiguti^{26/,27/} desarrollado para un defecto puntual inmóvil con desanclaje térmico de dislocaciones.

La naturaleza del defecto puntual queda determinada en principio entre defectos sustitucionales y vacancias individuales porque con T_Q entre 100° y 200°C estos son los defectos cuya concentración fuera de equilibrio es mayor (dado que la energía de formación de divacancias o de intersticiales es mucho mayor, dando por resultado concentraciones de órdenes de magnitud menores, tal como se muestra en otros trabajos 4/ 28/).

La hipótesis de que el defecto puntual sea móvil se debe principalmente a que es muy lento su recocido aún a temperaturas del orden de ambiente, como lo indican los factores e) y b').

V.2 PICOS DE -50°C y -15°C .

Se los analiza conjuntamente por considerarlos producto de un mismo tipo de mecanismo de relajación anelástica por defectos puntuales, tal como se desprende del comportamiento de los mismos, que se presenta a continuación:

Se comienza por los factores de los cuales dependen:

a) De la temperatura de templado T_Q del siguiente modo: con $T_Q = 200^{\circ}\text{C}$ aparece el pico de -50°C , y con $T_Q = 100^{\circ}\text{C}$, el de -15°C , mientras que con $T_Q = 150^{\circ}\text{C} \cong T_{B2 \rightarrow DO_3}$, se observan ambos pero con diferentes alturas.

Es decir: que dependen de la estructura de orden de largo alcance, como se muestra además con microscopía electrónica y difracción de rayos X en (III.8 y 9), que para $T_Q = 200^{\circ}\text{C}$ se tiene una estructura B2 retenida por templado, y que para $T_Q = 100^{\circ}\text{C}$ se presenta DO_3 .

b) De la temperatura a la cual se temple: debe ser $\cong -100^{\circ}\text{C}$, ya que si es $\cong 0^{\circ}\text{C}$ los picos no se observan.

c) De los tratamientos térmicos de medición: el pico de -15°C se recoce durante el primer calentamiento; el de -50°C , si se llega a temperatura ambiente (o sea que dependa hasta qué temperatura se mida en el primer calentamiento, por ejemplo si se llega a -20°C y desde allí se enfría el pico está presente, si se llega a 0°C y se vuelve, sólo queda un 10% del mismo).

d) De la orientación del cristal, a través de una relación lineal de δG^{-1} con f dada por (I.34), como corresponde a un defecto trigonal (con $\delta s \neq 0$, y $\delta s' = 0$).

e) De la composición, en cuanto a la altura del pico -50°C que fue medido en $\beta\text{-CuZn}$ y $\beta\text{-CuZnAl}$, dando menor en $\beta\text{-CuZn}$.

Los factores que no los afectan son:

a') La deformación plástica por torsión; la deformación de medida.

b') La composición, en cuanto a la posición del pico de -50°C que está presente a la misma temperatura T_p en $\beta\text{-CuZn}$ y en $\beta\text{-CuZnAl}$.

c') El tiempo de recocido a T_Q , siempre que esté dentro del orden de algunas horas (con 15 horas a T_Q se dan otros efectos).

Si se descarta toda relación con dislocaciones, por (b'), y si se tiene en cuenta su fuerte dependencia con los templados, (a) y (b), y con los tratamientos térmicos para su medición, (c); resulta lógico interpretar a los picos de -50°C y -15°C como picos de relajación anelástica por defectos puntuales.

Además, estos defectos se pierden a temperaturas arriba de 0°C , probablemente por el mismo mecanismo de migración de vacancias que es responsable de la etapa de resistividad hallada por Koczak et al 4/ en $\beta\text{-CuZn}$, y por Rapacioli 17/ en $\beta\text{-CuZnAl}$ de $M_s = -245^{\circ}\text{C}$, con energía de activación de 59.7 kJ/m.

En acuerdo con la teoría de relajación anelástica introducida brevemente en (I.2), un proceso de este tipo se explica por medio de la reorientación de los dipolos elásticos frente a la aplicación de una tensión anelástica.

Dado que estos dipolos λ representan la interacción del campo elástico distorsionado por los defectos, con la tensión aplicada, simbolizan al fenómeno anelástico y sus valores principales constituyen los ejes del elipsoide de deformaciones anelásticas.

A continuación se hallarán los cuatro aspectos fundamentales del defecto: i) su simetría, ii) su configuración, iii) su cinética, y iv) el factor de forma: $|\delta\lambda| = |\lambda_1 - \lambda_2|$, del elipsoide de deformaciones.

i) Simetría del defecto:

Se determina a partir de la dependencia de δG^{-1} y Q^{-1} con Γ , que se muestra en la figura A.V.1 del Apéndice V.1, ^{max} en el cual se hacen correcciones a los módulos inversos de torsión G^{-1} , que se aplican a la figura III.9.

En particular, interesa la relación lineal entre δG^{-1} y Γ a los efectos de determinar la variación de las constantes elásticas recíprocas, que para este defecto son:

$$\left. \begin{array}{l} \delta S \neq 0 \\ \delta S' = 0 \end{array} \right\} \quad (\text{V.1})$$

Luego si se habla en término de que las constantes elásticas dan origen a la anelasticidad, se observa en la Tabla I.2 del capítulo I que para cristales cúbicos el caso (V.1), en el que S es la única que contribuye, es aquél en el cual el defecto presenta simetría trigonal. Es decir, es un defecto para el que el cristal mantiene un eje $[111]$ como eje de simetría ante 3 rotaciones.

Los ejes trigonales son cuatro: $[111]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$ y les corresponde un número igual de posibilidades de orientación p del tensor $\lambda_{ij}^{(p)}$. Pero los valores independientes del λ son sólo dos: λ_1 es el valor principal sobre el eje trigonal y λ_2 es el valor de los otros dos ejes que forman el elipsoide de deformación de revolución.

Dado que la Tabla I.2. fue deducida^{8/} para cristales cúbicos, este resultado es también válido para las estructuras B2 y DO_3 por ser también cúbicas. Antes de continuar con el análisis del defecto, se hará una breve descripción de dichas estructuras. Por conveniencia, se utilizará una definición del orden DO_3 en relación al B2; es decir, mediante el uso de las mismas subredes cúbicas simples I y II ubicadas de tal manera que una subred queda dentro de la otra, en forma equivalente a una red cúbica de cuerpo centrado (bcc), como se muestra en la figura.

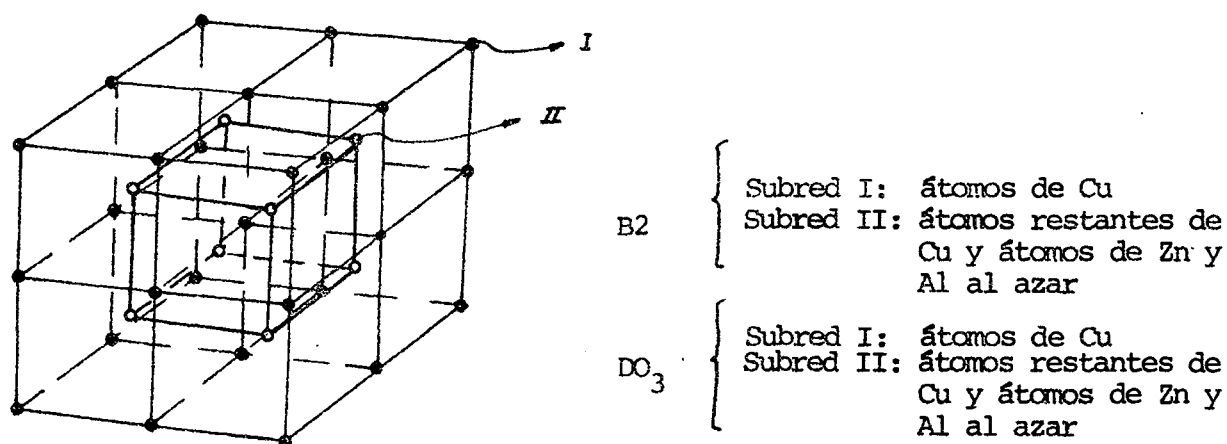


Figura V.1.: Estructuras B2 y DO_3 .

Entonces B2 es el orden por el cual todos los sitios de la subred I están ocupados por átomos de Cu, mientras que los sitios de la subred II pueden ser llenados libremente por átomos de Zn, Al y de Cu (en exceso).

En cambio, DO_3 en este caso (en que no se tiene la composición estequiométrica $0,75Cu; 0,125Zn; 0,125Al$, ni se está cerca de $0^\circ K$), se puede considerar como aquel orden por el cual la subred I está completamente ocupada por átomos de Cu y la subred II sea llenada no al azar por los átomos de Cu restantes (los de Zn y Al), sino de tal manera que cada átomo tenga por vecino preferentemente a uno de otra especie.

(Si hubiera DO_3 perfecto las posiciones de II quedarían unívocamente determinadas en una super-red de 8 cubos (de la subred I) que se repetiría formando el cristal).

En base a esta descripción, se puede simplificar el análisis de los defectos en estas estructuras B2 y DO_3 , pues se las considerará en principio como una bcc especial, ordenada. En ellas un defecto de las características (V.1) es de simetría trigonal y la disposiciones de sus ejes trigonales sería el siguiente:

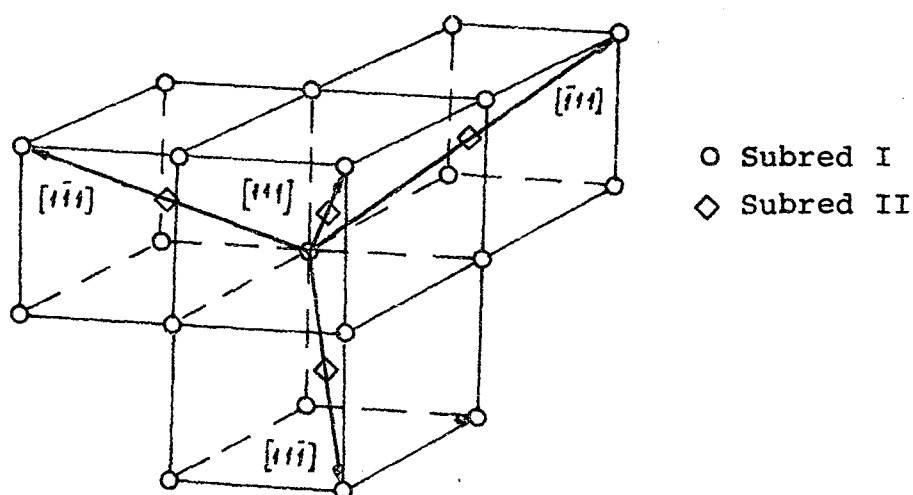


Figura V.2.: Ejes trigonales

De la figura V.1. surge otra posibilidad debido a la dispersión de los puntos experimentales (aunque justificada por los problemas de templado), que haría factible hacer pasar una recta con menos pendiente (en valor absoluto) que diera por resultado un $\delta S' \neq 0$, además de $\delta S \neq 0$, y como consecuencia se debería tener en cuenta una simetría ortorrómbica para el defecto.

Pero esto es poco probable por las estructuras B2 y DO_3 , las cuales para tener un defecto $\langle 110 \rangle$ ortorrómbico deberían retener intersticiales por templado, lo que no está de acuerdo con las observaciones de otros autores ^{1-4/}.

En la Figura V.3. se muestran los ejes $\{110\}$ ortorrómbicos.

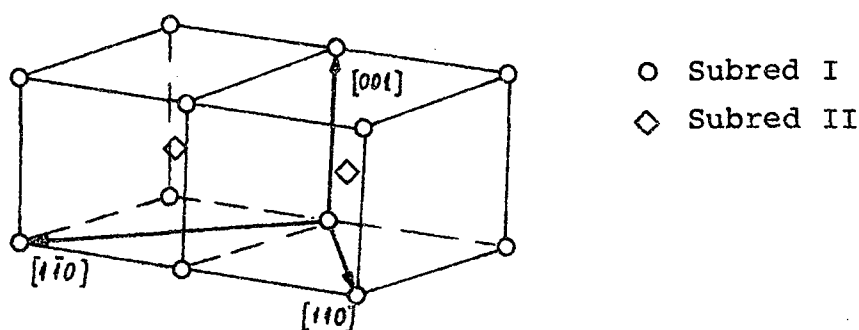


Figura V.3.: Ejes $\langle 110 \rangle$ ortorrómbicos.

Se podrían pensar configuraciones más complicadas que resulten con esta simetría, pero se considera que llevarían más de 2 saltos primeros vecinos y darían tiempos de relajación mayores a los observados.

ii) Configuración del defecto

La misma puede ser cualquiera, en principio que posea simetría trigonal y se reoriente en pocos saltos atómicos (por el valor de ζ_0 medido) en primeros vecinos ^{31/}.

Sin embargo, existen más condiciones dadas por los factores a) b) y c) y el ζ_0 hallado para estos picos. Con referencia a las primeras se supone comúnmente que el templado introduce una concentración de vacancias fuera de equilibrio y desorden sustitucional de corto alcance. Por lo cual, las posibilidades para los defectos son:

- 1) divacancias o agrupamientos de vacancias
- 2) configuraciones de sustitucionales solos
- 3) configuraciones de sustitucionales y vacancias.

De éstas, 1) no es probable porque T_Q es relativamente baja y la energía de formación de divacancias o de agrupamientos es alta, dando por resultado una concentración despreciable frente a la de vacancias separadas.

Siguiendo con 2), se ve que no es factible porque un defecto de este tipo a temperaturas subcero no puede reorientarse si no es a través de saltos a vacancias cercanas al mismo. Esto implica una frecuencia de reorientación ν (que cumpla la ley de Arrhenius $\nu = \nu_0 e^{4H/kT}$), con factor preexponencial ν_0 proporcional a la concentración de vacancias C_V y a la frecuencia de Debye ν_D (que es un límite superior para ν_0):

$$\nu_0 \propto C_V \cdot \nu_D \quad (V.2)$$

Si se toma C_V de los cálculos de la sección V.6., para $T_Q = 200^\circ\text{C}$ daría:

$$C_V \cong 2.0 \times 10^{-6} \quad (V.2')$$

Siendo $\nu_0 \cong 2. \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$: un valor varios órdenes de magnitud diferente del tiempo de relajación inversa ζ_0^{-1} medido que es $\zeta_0^{-1}(\text{pico } -50^\circ\text{C}) \cong 3.10^{12} \text{ seg}^{-1}$, y $\zeta_0^{-1}(\text{pico } -15^\circ\text{C}) \cong 3.10^{11} \text{ seg}^{-1}$.

Con este argumento, se descarta la posibilidad 2), aunque se encuentra otro más: si C_V influye sobre ζ_0 , al cambiar T_Q de 100° a 200°C debería variar ζ_0 y consecuentemente la posición

del pico. Esto no ocurre pues se observa en la Fig. III.8. que los puntos caen sobre una línea aunque se modifique T_O de 100° a 150°C para el pico de -50°C , y de 150° a 200°C para el pico de -50°C . Por lo tanto, ésta es otra prueba de que 2) no es adecuada.

De lo antedicho resulta que 3) es la configuración más favorable para el defecto que produzca estos picos de relación.

Se comienza por la alternativa más simple que es un sustitucional y una vacancia: 1S - 1V, ubicados de tal manera que produzcan un defecto trigonal.

Se trata ahora de determinar la especie de átomo que actúa como S, y su posición y la de la vacancia; es decir, que analizaremos las siguientes posibilidades:

- 1) 1V: en la subred I ó en la subred II?
- 2) 1S: Zn en subred I ó II?
- 3) 1S: Al en subred I ó II?
- 4) 1S: Cu en subred I ó II?

La primera alternativa planteada en 1) es de inmediata resolución, en base al trabajo de Cheng et al.^{33/} que calculan para aleaciones ordenadas tipo B2, las probabilidades de tener una vacancia en la subred I o en la II. Las llaman p_V^I y p_V^{II} respectivamente, en función de la variable (T_O/T) , donde T_O es la temperatura crítica T_{B2} de cambio de orden. De este cálculo se desprende que a las temperaturas de los picos -50 y -15°C , la diferencia entre p_V^I y p_V^{II} es tan grande (45 órdenes de magnitud) que se debe considerar directamente que la V estará en la subred I.

Consecuentemente, en base a la definición dada para C_V (número de vacancias en una subred); la probabilidad de tener una vacancia en I es:

$$\left. \begin{array}{l} p_V^I + p_V^{II} = 2C_V \\ p_V^{II} \ll p_V^I \quad (\text{por Cheng }^{33/}) \end{array} \right\} \Rightarrow p_V^I \approx 2C_V \quad (\text{V.3})$$

Esta aproximación se hace aquí para su mejor comprensión, pero se la usará en el cálculo de la probabilidad del par $1S - 1V$ más adelante.

En consecuencia 1) queda especificada por $1V$ en subred I.

En 2), se plantea como sustitucional al Zn en las dos subredes; sin embargo, a partir del resultado 1) y de que el defecto es trigonal, no tiene sentido plantear el Zn en I. Existe además otra razón de mayor peso que es el orden B2, cuando la concentración atómica del Cu: $C_{Cu} > 0,5$, entonces la probabilidad de que el Zn ocupe un sitio I es $p_{Zn}^I \approx 0$, y el desorden sustitucional es en la subred II.

Si el S fuera un Zn en la subred II, como se muestra en la figura V.4., no constituiría un defecto de simetría trigonal con una V de la subred I, porque en el cubo de subred II que queda indicado en el interior de los 8 cubos, se puede considerar (por el orden) que 6 de sus 8 vértices están ocupados por Zn o Al, y entonces el par V-Zn tiene simetría cúbica prácticamente si se toman al Zn y al Al como equivalentes.

Otro modo de verlo es que el conjunto V-átomos de Zn constituirían un defecto complejo de difícil reorientación.

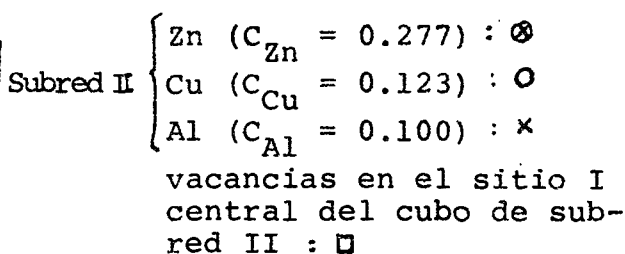
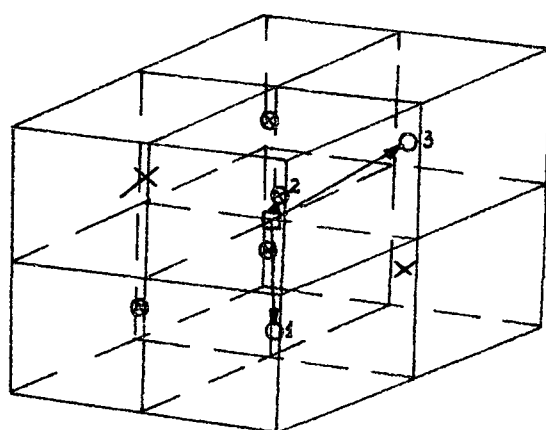


Figura V.4.: posibilidad $V^I - Zn^{II}$.

Para fundamentar este argumento se dan las probabilidades de ocupación de los sitios en el caso del β -CuZnAl con $C_{Cu} > 0.5$:

$$\left. \begin{aligned} p_{Cu}^I &\approx 1 ; & p_{Cu}^{II} &= 2C_{Cu} - 1 = 0.264 \\ p_{Zn}^{II} &= 2C_{Zn} = 0.554 \\ p_{Al}^{II} &= 2C_{Al} = 0.200 \end{aligned} \right\} \quad \text{V.4.}$$

La posibilidad 3) queda descartada porque el pico -50°C aparece también en β -CuZn y de ser el defecto del pico -15°C daría valores de δS , Q_{\max}^{-1} y $|\delta\lambda|$ diferentes; pero se ve que esto no ocurre ya que se tienen las mismas curvas de dependencia con orientación.

La 4) resulta la única probable como se deduce del análisis previo, pero sólo cabe considerar el Cu en II ya que en I no produciría defecto trigonal con una V en su misma red; tendría simetría cúbica en la red I.

Luego la alternativa 4) con Cu en II ofrece un defecto trigonal con la V en I, como se muestra en la figura V.5. en la que se encuentran dos pares Cu-V indicados con 1 - V y 3 - V en las direcciones $[1\bar{1}1]$ y $[11\bar{1}]$ respectivamente, que son ejes trigonales. Además, a favor de esta configuración Cu-V, está su fácil reorientación, como se verá en iii), y el valor razonable de concentración de pares Cu - V que se llamará C_0 y se calculará en iv).

Otras alternativas de configuraciones sustitucionales - vacancias se descartan por las siguientes razones:

- 1) un defecto 1S - 2 ó más V presenta una concentración despreciable frente a uno que contenga 1V, dado que sería proporcional a la $(C_V)^2$, o a una potencia mayor;
- 2) un defecto 1V - 2 ó más S sería posible bajo el punto de vista de su concentración, ya que siguiendo con la elección del Cu como sustitucional (cuya justificación vale en estos casos también) daría C_0 unas 5 veces menor para 1V - 2Cu, que para 1V - 1Cu.

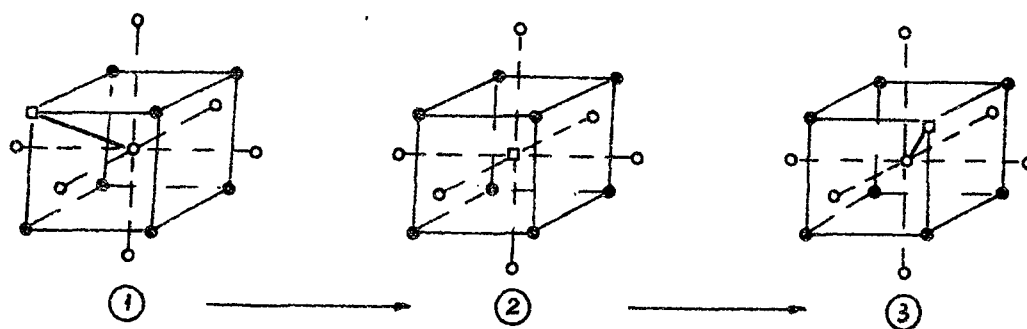
De modo que habría que considerar si algunas configuraciones $1V - 2Cu$ no estarán contribuyendo al mecanismo de relajación. Pero, para ello debería tener una cinética que dé por resultados un Δt del orden del medido, y esto no parece razonable porque el ordenamiento impide una serie de saltos atómicos como se verá en iii).

iii) Cinética del defecto

En principio existen dos posibilidades de saltos atómicos para la relajación del defecto: una es por saltos en 1^{ros} vecinos y la otra por saltos en 2^{dos} vecinos. Esta última fue eliminada en $-CuZn$ por Peterson y Rothman^{31/} como consecuencia del estudio de difusión de Zn en $-CuZn$.

En cuanto a la primera, ya ha sido calculada por Chang^{34/} en bcc desordenada para un defecto trigonal: el número de saltos en 1^{ros} vecinos es 8.

Pero en la estructura ordenada que se estudia, no todos los 8 2^{dos} vecinos de la bcc desordenada pueden saltar al sitio vacante de la subred I sino sólo uno, puesto que los demás están ordenados (es decir, se ubican de manera de no estar juntos dos átomos de la misma especie dentro de lo posible). De esto se induce a priori que será un número menor de saltos en 1^{ros} vecinos. En la figura siguiente se muestra cómo se haría el movimiento en bcc ordenado de $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ a $[111]$.



○ Subred II
● Subred I

Figura V.5.

Pero, además se vió anteriormente que la probabilidad de encontrar una V en II es casi nula, lo cual significa que la posición intermedia 2 es tan poco energéticamente favorable, que el salto de 2 a 3 será mucho más rápido que el de 1 a 2, de modo que para el ζ_0 sólo contará el tiempo del 1° salto, y esto hace menor aún el tiempo de reordenamiento de esta aleación. En forma aproximada, en acuerdo con estas evaluaciones cualitativas, sería $\zeta_0 =$ a un solo salto en primeros vecinos.

iv) Determinación del factor de forma $|\delta\lambda|$ del elipsoide de deformaciones

Siendo los únicos valores principales del tensor λ , los λ_1 y λ_2 , a partir de la relación (I.24) entre δJ y $|\delta\lambda|^2$ para este defecto. Pero no es suficiente información como para determinar λ_1 y λ_2 , ni el signo de $(\delta\lambda)$, pues la condición de que el volumen del elipsoide no cambie $\lambda_1 \lambda_2^2 = 1$ no es suficiente, y la variación de los parámetros de red con la concentración de defectos no se conocen en estas aleaciones ordenadas.

La expresión general (I.24) queda expresada en este caso como sigue:

$$\left. \begin{aligned} \delta G^{-1} \langle 0001 \rangle &= 3 \delta E^{-1} \langle 1111 \rangle \\ \delta E^{-1} \langle 1111 \rangle &= \frac{4}{27} \frac{C_0 v_0}{kT} |\delta\lambda|^2 \end{aligned} \right) \quad \delta G^{-1} = \frac{4}{9} \frac{C_0 v_0}{kT} |\delta\lambda|^2 \quad (V.6)$$

- donde δG^{-1} es el valor máximo en función del factor Γ menos el mínimo: $\delta G^{-1} = 10.25 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{dyn}$;
- v_0 es el volumen del efecto que ocupa 2 volúmenes atómicos, o sea que es: $v_0 = (a)^3$, con a el parámetro de red bcc, $v_0 = 25.31 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$;
- $k = 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg}/^\circ\text{K}$: es la constante de Boltzman;
- $T = T_p = 223 \text{ K}$ es la temperatura del pico;
- C_0 : es la concentración del defecto Cu-V, que se calcula

V.4. CONSIDERACIONES SOBRE LOS PICOS DE -50° y -15° C

Siendo estos picos una nueva información sobre los efectos anelásticos a temperaturas subcero que permite discutir sobre el comportamiento y la configuración de defectos puntuales en ese rango, se cree oportuno mencionar las observaciones de otros autores con otras técnicas (aunque a priori no se puede suponer se trate de los mismos defectos, ya que para ello haría falta más experimentos de coordinación).

Con la única técnica que se encuentran experimentos en este rango de temperaturas es con resistividad eléctrica, en un trabajo de Koczak et al.^{4/}, que halla una etapa de resistividad después de templado, a 220K, con una energía de 0,45 eV (43,3 kJ/m) y con una particularidad de que la altura de la etapa de aumento con la velocidad de templado.

Koczak et al postularon la existencia de un defecto puntual móvil por debajo de 0° C que causa el intercambio atómico responsable de dicha etapa de resistividad entre -50° C y 0° C.

Sin embargo, en base a los resultados de fricción interna que se tienen, se encuentra que no es válida la suposición de Koczak de que las vacancias son completamente móviles de debajo de 0° C y que luego son atrapadas por los contornos de dominios de orden y son emitidas recién a mayores temperaturas.

Dado que estos monocristales usados para fricción interna tienen dominios de orden B2 grandes en base a experimentos de otros autores^{5/}, y dado que las vacancias no pueden ser atrapadas por "clusters" puesto que se dieron argumentos para descartarlos, queda demostrado en consecuencia que no está bien fundamentada la hipótesis de Koczak y que el movimiento de vacancias no es libre, sino que está restringido a zonas que le son favorables dentro de la red y no llevan a la recuperación total del desorden templado que se logra arriba de 0° C con 20 kJ/m de energía.

Los picos de -50° y -15°C parecen estar ligados a este comportamiento de las vacancias ya sea por la configuración deducida del defecto que los ocasiona, ya sea por su dependencia con los tratamientos térmicos y por su energía de activación del orden de 43 kJ/m.

Finalmente, falta dar una explicación a la aparición del pico a -50°C para B2 retenido y a -15°C para DO_3 , que sería inmediata a partir del análisis realizado del mecanismo de relajación del mismo defecto Cu-V trigonal. Si la reorientación del par se debe realizar en una estructura más ordenada que otra, es lógico suponer que la barrera de energía libre que deban saltar los átomos de Cu sea mayor.

De la figura III.8 se determina que dentro de la dispersión de los puntos experimentales se puede trazar una recta para el pico de -15°C con una energía de activación un 13% superior, y de esta manera tendrían ambos picos el mismo valor de ΔH . Es más factible este argumento, que el de tratar de explicar el corrimiento en temperatura por los distintos ζ_0 medidos inicialmente con la estimación de iguales ΔH , pues para ello las diferencias en los ζ_0 deberían ser algunos órdenes de magnitud diferentes.

2ª Parte: ESPECTRO DE FRICCIÓN DE TEMPERATURA AMBIENTE A 300°C

En este rango de temperaturas se encuentran dos picos a 100°C y 200°C que presentan las siguientes características en común:

- a) Aparecen tanto en mono como en policristales;
- b) Dependien del mismo modo con la orientación (una recta creciente para δG^1 vs Γ , que pasa por el origen, pero con pendientes distintas);
- c) Se obtienen en distintas aleaciones, pero las alturas dependen de la composición, ($Q_{\max}^{-1} \propto (2C_{\text{Cu}} - 1)^2$);
- d) La deformación de medida no los afecta, aunque el estudio más completo fue hecho para el pico 200°C en el rango de 5×10^{-6} a 8×10^{-4} .

y características no comunes:

- a) El pico de 100°C aparece únicamente después de templados desde cierta T_Q entre 200° y 600°C;
 - b) La altura del pico de 100°C depende de T_Q , con un máximo entre 300° y 400°C;
 - c) El pico de 100°C se desarrolla únicamente durante el primer calentamiento;
 - d) La altura del pico de 100°C disminuye con el tiempo de envejecimiento a ambiente.
-
- a') El pico de 200°C aparece siempre: templando, enfriando lentamente o envejeciendo a ambiente;
 - b') Las alturas del pico 200°C no varían más que un 5%, prácticamente dentro del error, con los tratamientos previos indicados;
 - c') No solo que no le afecta el envejecimiento a ambiente, sino que tampoco se modifica si se mide luego de un tratamiento de los que permiten obtener los picos de temperaturas subcero.

V.5. PICOS DE 100° y 200°C

Los factores enumerados que los diferencian se analizan en V.7., pues no significan un cambio fundamental en cuanto a la interpretación del defecto que producen los picos por un mecanismo de relajación anelástica.

Las características del defecto se estudian a continuación:

i) Simetría del defecto:

Se observa en las figuras V.8 y 9 (que fueron corregidas a partir de las figuras IV.9 y 10 como se indica en el Apéndice V.1.) que δG^{-1} es lineal con Γ , pasando por el origen, lo cual significa:

$$\left. \begin{array}{l} \delta S = 0 \\ \delta S' \neq 0 \end{array} \right\} \quad (\text{V.10.})$$

Según estas variaciones de constantes (V.10) se puede determinar que el defecto posee simetría tetragonal (Tabla I.2.). Los ejes de esta simetría son los $[100]$, $[010]$, y $[001]$ como se indica en la figura siguiente.

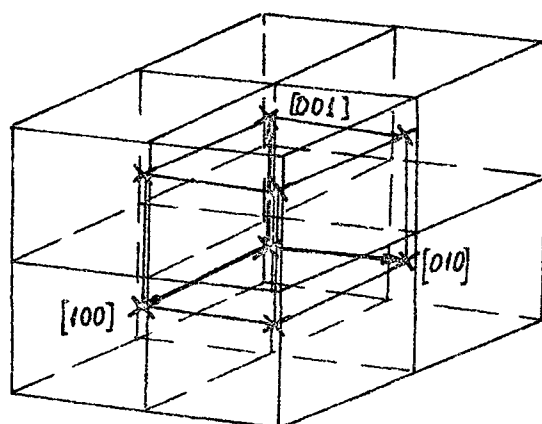


Figura V.6.
Ejes tetragonales

De modo que por la simetría el defecto deberá estar centrado en el medio de una distancia a (bcc) y con la dirección en alguna de las indicadas. Pero dado que se tiene un cristal ordenado B2

(o DO_3 según las aleaciones medidas), la subred I estará completamente ocupada por átomos de Cu, de modo que de entrada se puede descartar ejes en I.

ii) Configuración del defecto

Todas las posibles configuraciones de un defecto trigonal en estas aleaciones son en principio combinaciones de sustitucionales, ya que las vacancias quedan eliminadas por varias razones:

- El pico de 100°C presenta un factor pre-exponencial de frecuencia de salto proporcional a la concentración de vacancias templadas (ver V.7.) indicando que la V es necesaria para la reorientación, pero no que constituya al defecto.
- Además, a estas temperaturas de los picos de 100 y 200°C , las vacancias se mueven libremente, y para estar asociadas a un defecto más complejo deberían encontrar una posición más estable que un sitio de la subred I, lo cual es improbable por argumentos dados en V.2.ii) sobre las probabilidades de ocupación de sitios I y II por vacancias.

Se observa en la Figura V.4 que si se debe poner 1V en un sitio I, con cualquier átomo de Cu en I tendría simetría cúbica y con todo átomo de II formaría una configuración de otra simetría (especialmente trigonal).

Podrían ser 2V ubicadas en sitios I inmediatos (1^{os} vecinos para la subred I), pero la concentración sería baja y no respondería a la ley IV.1.

Sustitucionales en la subred I: es altamente improbable que una estructura ordenada B2 (o DO_3), con una composición de $\text{Cu} > 0,5$, como en este caso, tuviera un sustitucional de Zn o Al en la subred I. Además, la dependencia con la concentración de Cu indica que se deben buscar defectos con Cu. Estos en la subred I tienen simetría cúbica, de modo que no tiene sentido discutir sobre esta subred; (otra razón más es que $\text{CuI} - \text{ZnII}$ o $\text{CuI} - \text{AlII}$ presentarían simetría trigonal).

Sustitucionales en la subred II: Se deben analizar las tres posibilidades más simples de defectos sustitucionales en II y las configuraciones más complicadas se descartarán por iii). Entonces, los pares SS que se pueden formar en la subred II son:

- 1) pares de Al
- 2) pares de Zn
- 3) pares de Cu.

Los primeros se eliminan por la aparición de los picos en $\beta\text{-CuZn}^{13/}$, con características similares.

Los segundos no constituyen un defecto tetragonal por la estructura de orden: a) cuando es B2, el Zn está distribuido libremente en los 8 sitios II de cada super-red; y por su alta concentración un átomo de Zn forma con alta probabilidad parte de más de un par Zn-Zn y así constituirían una configuración más complicada; b) cuando es DO₃, el Zn está ubicado en sitios II en forma tal de tener preferentemente átomos de Al o Cu como vecinos, de modo que es menos probable la formación de varios pares Zn-Zn en direcciones [001]; y podría darse el caso favorable de un solo par; pero al estar rodeado dentro del cubo por otros 4 átomos de Zn y 2 de Al (equivalentes al Zn para estas consideraciones), este par pierde su simetría tetragonal, para asumir la cúbica.

Además, la razón de mayor peso, y quizás la única que valdría mencionar, es la dependencia de la altura del pico de 177°C en $\beta\text{-CuZn}^{13/}$, y de 200°C en $\beta\text{-CuZnAl}$, con la variable $(2C_{\text{Cu}-1})^2$ que se muestra en la Figura IV.1. Q_{max}^{-1} crece con esta variable y ésta es la mejor prueba de que los defectos están constituidos por dos átomos de Cu en una dirección tetragonal. Esta variable $(2C_{\text{Cu}-1})^2$ está relacionada con la concentración de defectos Cu-Cu tetragonales C_0 :

$$C_0 = 6 p_{\text{Cu}}^{\text{II}} \cdot p_{\text{Cu}}^{\text{II}} \propto (2C_{\text{Cu}-1})^2 \quad (\text{V.11})$$

Los datos de β -CuZn tomados de 13/ son levemente superiores a los que se esperaría por prolongación de los datos de β -CuZnAl debido a que se comparan datos de monocristales y policristales y además se tendrían más pares a 200°C por desorden térmico, aunque a temperatura ambiente sean menores.

iii) Cinética del defecto

En la base de un defecto Cu-Cu en la subred II con simetría tetragonal, y con la hipótesis de que este defecto cuenta con una V cercana para su reorientación, las posibilidades de saltos son limitadas.

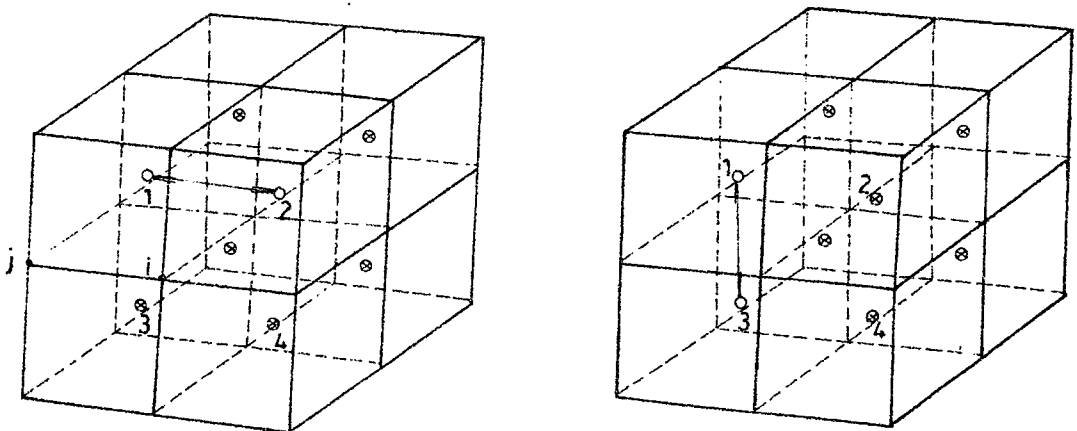
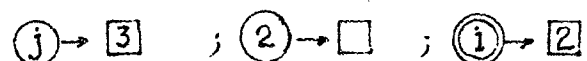


Figura V.7.

Se supone que el movimiento que interesa al tiempo de relajación propio del defecto va a comenzar cuando una V se encuentre en $\bar{1}$, o en un sitio análogo de la subred I.

Si se produce un salto de 1 ó 2 a $\bar{1}$, y el sitio vacante dejado por ese Cu es ocupado por otro de la subred I, el defecto queda invariante y sólo se tiene el movimiento de la vacancia de $\bar{1}$ a un sitio 2° vecino de la subred II.

Entonces, se debe comenzar por un salto de Zn (o Al) a una V i, que simbolizamos: $\textcircled{3} \rightarrow \bar{1}$ indicando con doble círculo un átomo de Zn o Al, seguido de una serie de saltos como por ejemplo, los siguientes:



con lo cual queda formado el par 1 - 3 de Cu-Cu en otra dirección tetragonal.

En consecuencia quedan planteados 4 saltos en 1^{os} vecinos, pero dado que el salto de Zn a la subred I tiene barreras de potenciales mucho mayores que los otros, en realidad el tiempo que interesa es el necesario para vencer las barreras mayores, que son las de saltos hacia sitios I.

De modo que se contaría sólo el tiempo de 2 saltos 1^{os} vecinos, aunque un estudio más detallado se requiere para asegurar este cálculo estimativo.

iv) Determinación del factor de forma $|\delta\lambda|$ del elipsoide de deformación

En este caso, sigue siendo válida la expresión (V.6) porque para este defecto

$$\begin{aligned}\delta G^{-1} \langle 111 \rangle &= 2 \delta E^{-1} \langle 001 \rangle \\ \delta E^{-1} \langle 001 \rangle &= \frac{2}{9} \frac{C_0 v_0}{kT} |\delta\lambda|^2\end{aligned}$$

entonces tanto para el pico 100° como para el de 200°C se usará:

$$\delta G^{-1} \langle 111 \rangle = \frac{4}{9} \frac{C_0 v_0}{kT} |\delta\lambda|^2$$

donde:

$$\begin{cases} \delta G^{-1} \langle 111 \rangle = 6.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{dyn.} & \text{pico de } 100^\circ\text{C} \\ \delta G^{-1} \langle 111 \rangle = 12.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{dyn.} & \text{pico de } 200^\circ\text{C} \end{cases}$$

- C_0 es la concentración de defectos del tipo tetragonal Cu-Cu cuyo valor se calcula como el producto de las probabilidades de tener un átomo de Cu en la subred II, por el número de coordinación $Z = 6$ en este caso en que son 2^{dos} vecinos:

$$C_0 = 6p_{\text{Cu}}^{\text{II}} \cdot p_{\text{Cu}}^{\text{II}} = 0,363$$

- v_0 es como en (V.2.iv): $v_0 = 25.31 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

- T_p es 373K y 473K para el pico de 100° y 200°C respectivamente.

Reemplazando estos valores, se obtiene:

$$\left. \begin{aligned} \text{Pico } 100^\circ\text{C:} & \quad |\delta\lambda_1| \cong 0.028 \\ \text{Pico } 200^\circ\text{C:} & \quad |\delta\lambda_2| \cong 0.045 \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.12})$$

El valor del $|\delta\lambda|_{100^\circ\text{C}}$ es menor en un 40%, porque C_o efectivo es menor para el pico de 100°C , como se demuestra a continuación. Tal como se vió en iii), los pares Cu-Cu formados se mueven sólo si tienen una V cerca, sin lo cual no pueden reorientarse y por ende no contribuyen al pico. En el caso del pico de 100°C lo que puede ocurrir es justamente que no se disponga del suficiente número de vacancias y/o que el tiempo que tardan en moverse sea mayor que la frecuencia de oscilación del péndulo.

Si la difusión de vacancias a través de la red durante la medición del pico está regida por la ley de Fick: $dC_v/dt = D_v (d^2 C_v/dx^2)$, donde D_v es el coeficiente de difusión para vacancias, y (x,t) distancia y tiempo; una solución de la misma sería: $x^2 = 2D_v t$, donde la distancia x que debe recorrer una vacancia es $x = a/\sqrt[3]{C_v}$: una distancia promedio entre vacancias. Entonces, queda: $a^2 C_v^{-2/3} = 2D_v t$ y siendo $D_v = \gamma a^2 \nu$ el coeficiente D_v , con $\gamma = 1$, a el parámetro de red, y ν la frecuencia de salto, queda:

$$t^{-1} \approx 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \ll \text{frecuencia de oscilación de los péndulos.}$$

Además, los valores (V.12) son muy razonables pues están dentro del límite superior dado por la $|\delta\lambda|$ de la distorsión que sufre la matriz β al transformar a martensita ortorrómbica.

ABC BCA CAB es el apilamiento de una celda fcc sobre un plano $\{111\}_{\text{fcc}}$ que se forma a partir del plano $\{110\}_{\text{bcc}}$ ^{17/}.

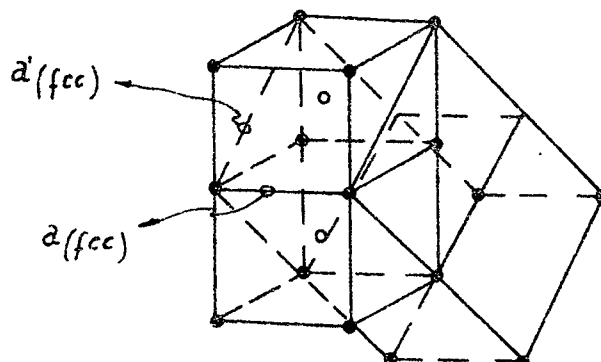


Figura V.8.

Despreciando el cambio de volumen durante la transformación, se tiene : ^{17/}

$$\lambda_1 = \frac{a(\text{fcc})}{a(\text{bcc})} = 1,26$$

$$\lambda_2 = \frac{a'(\text{fcc})}{a(\text{bcc})} = 0,84$$

$|\delta\lambda| \cong 0,42$ que es una cota superior a los dipolos anelásticos que estén en la misma dirección y que permite concluir que

$$\lambda_1 > \lambda_2.$$

V.6. CONSTANTES ELASTICAS

De las curvas de las Figs. IV.8 y 9 corregidas según se indica en el Apéndice V.1. se toma el cociente entre δG^{-1} y Δ_M para obtener G^{-1} en función de Γ , que es una recta que cumple la expresión (I.30). Por lo tanto se puede calcular los valores de S y S' para los dos picos que son diferentes por las razones dadas en iv) y porque las constantes varían con temperatura. Pero ésta influye menos que la concentración efectiva C_0 de defectos, como se deduce de los valores siguientes:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Pico de } 100^\circ\text{C} \left\{ \begin{array}{l} S = 1,26 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn} \rightarrow C = 7,94 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \\ S' = 7,63 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn} \rightarrow C' = 1,31 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \end{array} \right. \\ \text{Pico de } 200^\circ\text{C} \left\{ \begin{array}{l} S = 1,28 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn} \rightarrow C = 7,81 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \\ S' = 7,17 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn} \rightarrow C' = 1,39 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \end{array} \right. \end{array} \right\} \text{(V.13)}$$

que están en buen acuerdo con los valores de Nagasawa et al.^{29/} o de Guenin^{30/}, con más diferencia en S' y C' .

De los valores de S y S' dados en (V.13) se pueden calcular las anisotropías elásticas de los picos de 100° y 200°C , ya que estas se definen como el cociente entre S' y S , y se denominan A_e . En ambos casos se tienen valores razonables en relación a los obtenidos por los autores citados anteriormente:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Pico de } 100^\circ\text{C} : A_e = 6,1 \\ \text{Pico de } 200^\circ\text{C} : A_e = 5,6 \end{array} \right\} \text{(V.14)}$$

V.7. ENERGIA DE FORMACION DE VACANCIAS

A los picos de 100° y 200°C se les asocia el mismo tipo de defecto de simetría tetragonal Cu-Cu, por las razones dadas en V.5, pero sus frecuencias de salto pre-exponenciales y sus energías de activación son diferentes.

Esto se entiende a partir de las características (a - d) y (a' - d') dadas inicialmente en V.5.. Estas llevan a interpretar al pico de 100°C en función de un mecanismo de relajación del defecto que requiere una vacancia cercana, pero a la temperatura de 100°C no se la puede disponer pues la concentración de vacancias es demasiado pequeña. Por ello, necesita una concentración en exceso de vacancias C_v y se las provee por templado (por definición habitual C_v : número de vacancias/ número total de átomos).

En consecuencia la frecuencia de salto del pico de 100°C está relacionada con $2ZC_v$ y su energía de activación se toma como la de migración de vacancias:

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{(\text{pico } 100^\circ\text{C})} &\cong \Delta H_m^v = 53 \text{ kJ/m} \\ \nu_{(100^\circ\text{C})} &\cong 2Z\nu_0 C_v e^{-\Delta H/kT} \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.15})$$

Mientras que el pico de 200°C no depende de una concentración extra de vacancias porque éstas se van formando durante su medición, es decir, es una $C_v(T)$, y por lo tanto el proceso involucrado es el de difusión de vacancias, tomándose su energía de activación como la de difusión de vacancias y su frecuencia de salto como sigue:

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{(\text{pico } 200^\circ\text{C})} &\cong \Delta H_d^v = 104.8 \text{ kJ/m} \\ \nu_{(200^\circ\text{C})} &\cong 2Z\nu_0 e^{-\Delta H/kT} \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.16})$$

Es interesante destacar que la coincidencia de estos picos de 100° y 200°C relacionados a migración y difusión de vacancias respectivamente, es una oportunidad inigualable para hallar la energía de formación de vacancias $E_f^{(v)}$:

Energía de formación de vacancias:

Ha sido propuesto por diversos autores que la difusión comprende la migración y la formación de vacancias^{8/} es decir:

$$\Delta H_{\text{difusión}}^v = \Delta H_m^v + \Delta H_f^v \quad \left. \right\} \text{(V.17.)}$$

De los valores dados en (V.15 y 16) para ΔH_m^v y ΔH_d^v y teniendo en cuenta que además la entalpía de formación es igual a la energía de formación pues se trabaja a presiones P menores o iguales que atmosférica y a volúmenes de formación del orden de los volúmenes atómicos, por lo que $PV \approx 10^{-5}$ eV (y entonces: $\Delta H = E + PV \approx E$ en forma general para todas las entalpías a que se hizo referencia) se tiene que:

$$E_f^v \approx \Delta H_f^v = \Delta H_d^v - \Delta H_m^v \approx 51.8 \text{ kJ/m} \quad \left. \right\} \text{(V.18.)}$$

V.8. CONSIDERACIONES

Los picos de 100° y 200°C aportan una nueva interpretación a sus análogos del β -CuZn presentados por Clarebrough^{13/}, debido a que se midió su dependencia con orientación y con la composición de donde se puede deducir con más confianza el tipo de defecto que los produce por relajación anelástica.

Los valores obtenidos para el pico de 200°C pueden compararse con los de Seraphim y Nowick^{28/}, que toman datos de Artman^{12/} para β -CuZn, y tienen un valor $\delta E^{-1}_{\langle 001 \rangle} = 6.3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{dyn}$, que está en buen acuerdo con el de $\delta G^{-1}_{\langle 111 \rangle} (200^\circ\text{C})$ del pico en β -CuZnAl: $\delta G^{-1}_{\langle 111 \rangle} \cong 12.6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{dyn}$.

APENDICE II.1

EXPRESION DEL MODULO DE TORSION G Y CALCULO DE LOS MOMENTOS DE INERCIA Y DE LAS CONSTANTES DE β LOS PENDULOS

1. Expresión del módulo de torsión G

El módulo de torsión G de un sólido relaciona la tensión de corte con la deformación de corte, tal como lo indica la ley de Hooke (I.1)

En el caso de los péndulos de torsión de lc/s y frecuencia media, el sistema oscilante (incluida la muestra), tiene forma cilíndrica de manera que el G resultante puede calcularse a partir de la constante de torsión K que aparece en la ecuación del torque τ aplicado, es decir: $\tau = -K\theta = -(G\pi R^4/2L)\theta$ donde θ es el ángulo de torsión y R, L son el radio y largo del cilindro. Esta fórmula ha sido extraída del libro "Mechanics, Heat and Sounds" de F. Sears, pág. 248.

Además, dicha constante K está vinculada a la frecuencia angular ω del movimiento oscilatorio del péndulo, a través del momento de inercia I, según: $K = I\omega^2$ (relación que surge al plantear la ecuación de movimiento $-K\theta = I d^2\theta/dt^2$).

Entonces, igualando las dos expresiones dadas por K, se obtiene el módulo de torsión G en función de ω :

$$G = (2IL/\pi R^4)\omega^2.$$

Dado que la frecuencia de oscilación f es la que se mide habitualmente, se usa para evaluar G la expresión en función de f:

$$G = \left(\frac{8\pi I L}{R^4} \right) f^2 \quad (\text{II.2})$$

donde se ha reemplazado ω por $f = \omega/2\pi$. A la constante de proporcionalidad entre G y f^2 se la llama $\beta = 2IL/\pi R^4 (2\pi)^2$.

2. Cálculo de los momentos de inercia I

Para los péndulos de torsión interesa determinar el momento de inercia I del sistema oscilante respecto del eje del movimiento (eje de suspensión). El cálculo se efectúa por el método de superposición de los momentos I_i de cada componente del sistema.

Estas componentes presentan formas diversas según el péndulo, pero todas en general tienen simetría cilíndrica (tubos cilíndricos, anillos, aros, discos, etc.)

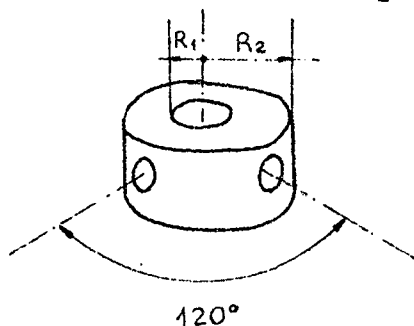
Las fórmulas de I para piezas de este tipo han sido calculadas en el libro "Physics for Students of Science and Engineering" de R. Resnick y D. Halliday (fórmulas de la Tabla 12-1, pág. 315 de la X reimpresión en español).

3. Péndulo de 1 c/s

Si bien todas las piezas que componen el sistema oscilante contribuyen a I , las que lo hacen en forma relevante son las del "sistema de inercia adicional" (SIA).

Por ello se considera importante realizar el cálculo por separado del momento de inercia I_{SIA} de dicho sistema; además se utiliza el péndulo sin él, o con una parte o con todo él. Consta de las siguientes partes:

- a) Soporte de las piezas b) y c) con 3 agujeros ubicados a 120° cada uno donde se incrustan los tubos para sostener la pieza b). Se calcula en base a la fórmula b del libro de Resnick & Halliday, pág. 315.



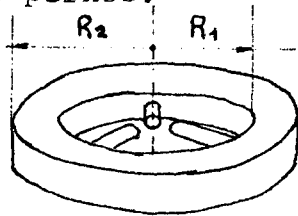
$$M = (230,0 \pm ,1) \text{ gr}$$

$$R_1 = (0,75 \pm ,01) \text{ cm}$$

$$R_2 = (2,20 \pm ,01) \text{ cm}$$

$$I_{(a)} = (0,62 \pm 0,01) \cdot 10^3 \text{ gr cm}^2$$

- b) Anillo macizo con 3 tubos cilíndricos de autosostén de la pieza. Su momento de inercia se calcula con la misma ecuación de a) y se desprecia la contribución con 3 pernos.



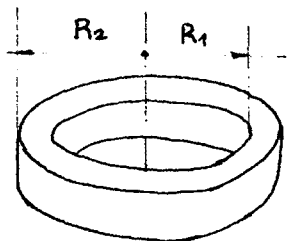
$$M = (1010, \pm 2) \text{ gr}$$

$$R_1 = (8,38 \pm ,01) \text{ cm}$$

$$R_2 = (9,78 \pm ,01) \text{ cm}$$

$$I_{(b)} = (83,77 \pm 0,20) \cdot 10^3 \text{ gr cm}^2$$

- c) Anillo macizo liso con las mismas dimensiones que b), pero con distinta masa: se hace el cálculo igual que para el anillo anterior.



$$M = (880, \pm 2) \text{ gr}$$

$$I_{(c)} = (72,98 \pm 0,17) \cdot 10^3 \text{ gr cm}^2$$

Concluyendo, se puede colocar a) en forma permanente e incluirlo en el I_1 propio del péndulo, pero en estas mediciones se lo usó recién cuando estuvieron listos b) y c), de modo que se lo considera parte del SIA. Se llama $I_{\text{SIA}(p)}$ al momento de inercia del sistema parcial compuesto por a) y b) y $I_{\text{SIA}(t)}$ al total integrado por a), b) y c).

De acuerdo con los cálculos previos, se determinan sus valores como sigue:

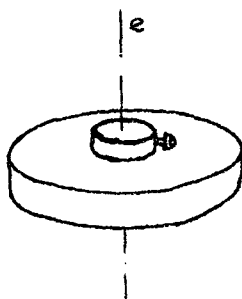
$$(A.1) \quad \left\{ \begin{array}{l} I_{\text{SIA}(p)} = (84,4 \pm 0,2) \cdot 10^3 \text{ gr cm}^2 \\ I_{\text{SIA}(t)} = (157,4 \pm 0,2) \cdot 10^3 \text{ gr cm}^2 \end{array} \right.$$

Lamentablemente, una parte de las mediciones se hicieron antes que se dispusiera del SIA nuevo, de modo que se debe estimar además el I'_{SIA} anterior que constaba de varias partes;

a) disco macizo solidario al eje de suspensión por medio de un tornillo, b) anillos de pequeña altura, fraccionados por el medio para hacer posible su colocación a posteriori del montaje de la muestra.

Se muestran las piezas y sus dimensiones a continuación:

a)



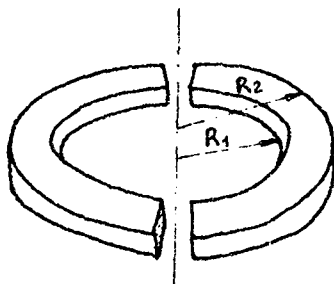
$$M = (420,0 \pm 0,2) \text{ gr}$$

$$R = (5,87 \pm ,01) \text{ cm.}$$

$$I_{(a)} = (7,236 \pm ,01) \text{ gr cm}^2.$$

Se utiliza la fórmula c) del libro de Resnick-Halliday (pag. 315) para un disco macizo con eje e: $I_{(a)} = MR^2/2 = 7235.95 \pm 2.50) \text{ gr cm}^2$ (haciendo la aproximación de que el disco superior donde se ubica el tornillo para fijación de esta pieza, contribuye con su masa al $I_{(a)}$ como si tuviera un radio igual que la misma).

b)



$$R_1 = (3.75 \pm ,01) \text{ cm}$$

$$R_2 = (5.75 \pm ,01) \text{ cm}$$

Son 3 anillos de este tipo cuyas masas difieren levemente, por lo que se enumeran en 6 mitades:

$$\begin{array}{l}
1) \quad M_1 = 235,51 \text{ gr} \\
2) \quad M_2 = 231,49 \text{ gr} \\
3) \quad M_3 = 227,82 \text{ gr}
\end{array}
\left\{
\begin{array}{l}
M_1' (\cong M_1/2) = (118,282 \pm ,002) \text{ gr.} \\
M_1'' (\cong M_1/2) = (117,226 \pm ,002) \text{ gr.} \\
M_2' (\cong M_2/2) = (116,775 \pm ,002) \text{ gr.} \\
M_2'' (\cong M_2/2) = (114,711 \pm ,002) \text{ gr.} \\
M_3' (\cong M_3/2) = (113,677 \pm ,002) \text{ gr.} \\
M_3'' (\cong M_3/2) = (114,147 \pm ,002) \text{ gr.}
\end{array}
\right.$$

Según los anillos que se utilicen se tienen 3 valores de $I_{(b)}$ bastante próximos:

$$I_{(b)} = \left\{
\begin{array}{l}
1) \quad (5,543 \pm ,055) \cdot 10^3 \text{ gr. cm}^2. \\
2) \quad (5,454 \pm ,055) \cdot 10^3 \text{ gr. cm}^2. \\
3) \quad (5,367 \pm ,055) \cdot 10^3 \text{ gr. cm}^2.
\end{array}
\right.$$

Análogamente al otro sistema, se puede agregar la pieza (a), o la (a)+1(b), o también (a) + 2(b), o finalmente (a) + 3(b) determinando los siguientes valores del momento de inercia:

$$\left\{
\begin{array}{l}
I'_{SIA} (p_1) = (12,78 \pm ,13) \cdot 10^3 \text{ gr. cm}^2. \\
I'_{SIA} (p_2) = (12,69 \pm ,13) \cdot 10^3 \text{ gr. cm}^2. \\
I'_{SIA} (p_3) = (12,60 \pm ,13) \cdot 10^3 \text{ gr. cm}^2. \\
I'_{SIA} (t) = (38,07 \pm ,40) \cdot 10^3 \text{ gr. cm}^2.
\end{array}
\right.$$

Ahora se hallará el momento I_1 : momento de inercia propio del sistema oscilante del péndulo de 1c/s. Este consta de las siguientes partes:

a) El eje de suspensión es un cilindro que contiene 1 imán fijo centrado, con dimensiones:

$$M = (205,0 \pm ,1) \text{ gr.}$$

$$R = (0,75 \pm ,01) \text{ cm.}$$

$$I_{(\text{eje})} = (57,7 \pm 1,5) \text{ gr cm}^2$$

El momento del imán se calcula según fórmula d) del libro citado de Resnick-Halliday: $I \approx 3 \text{ gr.cm}^2$

$$\therefore I_{(a)} = (61,0 \pm 2,1) \text{ gr.cm}^2.$$

b) Pieza de las placas móviles de los 18 capacitores que tiene forma de corona: se calcula aproximando la corona como un disco macizo más un anillo con huecos.

$$M = (620,0 \pm 1) \text{ gr.} ; R_1 = (5,20 \pm 0,01) \text{ cm} ; R_2 = (5,70 \pm 0,01) \text{ cm}.$$

$$I_{(b)} = (14,20 \pm 0,05) \cdot 10^3 \text{ gr.cm}^2.$$

c) Varilla hueca en cuyo extremo inferior se inserta el grip superior donde se sujeta la muestra, que se considera como una sola varilla pues la contribución del grip es aproximadamente la misma que su porción equivalente de varilla.

$$M = (80,0 \pm 0,1) \text{ gr} ; R_1 = (0,32 \pm 0,01) \text{ cm} ; R_2 = (0,49 \pm 0,01) \text{ cm}.$$

$$I_{(c)} = (13,7 \pm 0,5) \text{ gr.cm}^2.$$

El momento de inercia de la muestra es despreciable frente al momento propio del péndulo I_1 . Entonces, tomando a I_1 como la suma de los momentos I_a , I_b e I_c hallados, se tiene el siguiente resultado:

$$(A.2) \quad I_1 = (14,27 \pm 0,05) \cdot 10^3 \text{ gr.cm}^2.$$

El momento total I contiene a I_1 y a los momentos de inercia adicionales SIA(p) o (t): $I = I_{\text{SIA}} + I_1$
(p ó t)

$$(A.3) \quad \left\{ \begin{array}{l} I_2(p) = (98,66 \pm ,50) \cdot 10^3 \text{ gr.cm}^2 \\ I_2(t) = (256,0 \pm 1,0) \cdot 10^3 \text{ gr.cm}^2 \end{array} \right.$$

El momento total I con el sistema anterior asume diferentes valores de acuerdo a cuantos anillos se le incorporan:

$$(A.4) \quad \left\{ \begin{array}{l} I'_2(p_1) = (24,8 \pm ,2) \cdot 10^3 \text{ gr.cm}^2 \\ I'_2(p_2) = (24,7 \pm ,2) \cdot 10^3 \text{ gr.cm}^2 \\ I'_2(p_3) = (24,6 \pm ,2) \cdot 10^3 \text{ gr.cm}^2 \\ I'_2(t) = (50,1 \pm ,2) \cdot 10^3 \text{ gr.cm}^2 \end{array} \right.$$

En conclusión, al referirse a estos momentos de inercia del péndulo de lc/s, se mencionará el sistema anterior de inercia, de valores (A.4), o el sistema nuevo SIA que tiene las posibilidades (A.2) y (A.3).

4. Péndulo de frecuencias medias:

En este caso no se tiene SIA, de modo que se estimará el momento de inercia I_2 propio del péndulo de frecuencias medias. Este es más sencillo, pues solamente consta de dos partes:

a) Varilla hueca con grip incluido de:

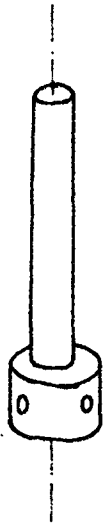
$$M = (151,2 \pm ,1) \text{ gr}$$

$$R_1 = (0,405 \pm ,010) \text{ cm}$$

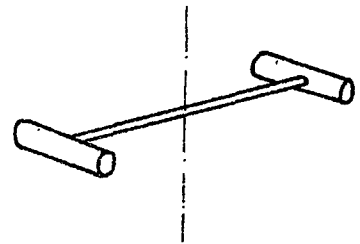
$$R_2 = (0,48 \pm ,01) \text{ cm}$$

$$I_{(2)} = (29,6 \pm ,3) \text{ gr.cm}^2.$$

- b) Sistema de suspensión con soporte para imanes que se separa en dos cilindros:



y un conjunto de:
una varilla de largo l
y dos imanes cilíndricos de largo d y radio r



$$I_{(b)} = (1600, \pm 10) \text{ gr. cm}^2$$

Se utilizan las fórmulas d) y e) del libro de Resnick-Halliday (pág. 315) para los imanes y la varilla respectivamente.

En consecuencia el momento de inercia propio es

$I_2 = I_{(a)} + I_{(b)} = (1900 \pm 10) \text{ gr cm}^2$ donde no se incluye la contribución de la muestra ($I_m = (0.12 \pm 0.01) \text{ gr cm}^2$) por estar dentro del error de I_2 .

5. Constantes β del módulo de torsión

Según se vió anteriormente por la ecuación (II.1), la constante β es función de dos parámetros: el momento I del péndulo y la relación (L/R^4) de la muestra. Dado que esta última no varía más que en un 10% de una muestra a otra, se puede decir que β depende principalmente del péndulo (a través de su momento I).

En cada medición se estima el valor correspondiente de acuerdo a la muestra y al péndulo donde se mide.

Se dan dos valores típicos de β para el péndulo de lc/s (con la máxima inercia $I(t)$): $\beta_1 = 6,4 \times 10^{10} \text{ gr/cm}$; para el de frecuencia media: $\beta_2 = 4,77 \cdot 10^8 \text{ gr/cm}$.

Se considera innecesario dar la tabla de valores de β , por ser sólo un detalle del cálculo.

APENDICE II.2

METODOS DE CALCULO PARA MEDICION AUTOMATIZADA

Los programas 1, 2, 3 y 4 permiten la computación de los datos grabados durante la medición con el programa "O", a los fines de determinar todos los parámetros anelásticos dados en (I.16).

El programa 1 realiza el "cálculo y gráfico de $\ln(Q^{-1} - Q_B^{-1}), f^2$ (δ G) vs $T^{-1}(K^{-1})$ ", además de dar lugar a una "repetición gráfico vs $T(^{\circ}C)$ ", una "corrección de datos accidentales" y "búsqueda de puntos P_1 y P_2 "

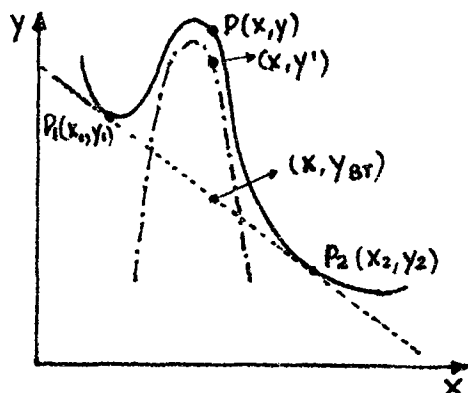
Empieza por la "repetición de $\ln Q^{-1}, f^2$ (o G) vs $T(^{\circ}C)$ " para dar la posibilidad de cambiar α, β , o las escalas. (en general se mide con $\alpha \equiv \beta \equiv 1$, para introducir las aquí con la calibración controlada de α para cada experimento).

Luego sigue el subprograma de "cálculo y gráfico de $\ln(Q^{-1} - Q_B^{-1}), \ln \Delta_M$ vs $T^{-1}(K^{-1})$ " que consta de las secciones siguientes: "llamada del dato grabado en "O"; "cálculo y gráfico de $\ln(Q^{-1} - Q_B^{-1})$ vs $T^{-1}(K^{-1})$ ", donde Q_B^{-1} es la temperatura del fondo constante (background); "control de datos" como en II.3.3.; "cálculo y gráfico de $\ln \Delta_M$ (o de G^{-1} para las mediciones en función de orientación) vs $T^{-1}(K^{-1})$ " con su "control de datos", y "grabación de datos elaborados" en la pista negativa del casete, para no perder los datos de medición que fueron guardados en la positiva.

Como subprograma auxiliar se halla el que ubica a los puntos P_1 y P_2 sobre el gráfico anterior a los fines de "corregirlos" por interpolación si hubo un error accidental (vibraciones al echar aire líquido al termo, valores de decaimiento libre durante las calibraciones, etc.) y de "elegir los puntos" entre los cuales se trazará la recta RT correspondiente al background dependiente de la temperatura.

El programa 2 efectúa el "cálculo de sustracción de la recta RT y búsqueda de Q_{\max}^{-1} y de T_p ". La razón de restar a Q^{-1} el fondo dependiente de temperatura Q_{BT}^{-1} , es la de obtener el pico de fricción separado de los procesos de altas temperaturas. Estos han sido tratados en el capítulo 15 del libro de Berry y Nowick ^{3/}, por lo que sólo se hará referencia al hecho que Q_{BT}^{-1} sigue una ley $\exp(-\Delta H^*/kT)$, donde ΔH^* es la energía de activación del proceso de altas temperaturas (a $0,5 T_{\text{fusión}}$) cuyo mecanismo está relacionado con la movilidad de dislocaciones. Dado que Q_{BT}^{-1} varía exponencialmente con T^{-1} (K^{-1}), se tiene una recta en $\ln Q_{BT}^{-1}$ vs T^{-1} .

Si llamamos con x a la variable T^{-1} y con y a la Q^{-1} , el cálculo de $y' = (Q^{-1} - Q_{BT}^{-1})$ se realiza como sigue:



$$y' = y - y_{gr} = y - \frac{y_2(x-x_1) + y_1(x_2-x)}{(x_2-x_1)}$$

Los puntos $P_1(x_1, y_1)$ y $P_2(x_2, y_2)$ se introducen como dato al programa 2, pues ya se han determinado en el anterior. La resta se hace punto a punto entre P_1 y P_2 , tomando \ln al final, y al mismo tiempo se halla el Q_{\max}^{-1} , con su correspondiente T_p^{-1} . Estos parámetros los imprime " Q_{\max}^{-1} y T_p ($^{\circ}C$)".

El cálculo de los otros parámetros anelásticos correlativos Δ_M y f_p se obtienen directamente de las curvas y el "cálculo de las energías de activación ΔH " por los métodos del ancho medio y de las pendientes se lleva a cabo en el siguiente programa 3, que se ejecuta automáticamente a continuación del programa 2.

Para encontrar ΔH_a como lo indica (I.19) se interpola entre los T^{-1} hasta hallar los que correspondan a $(Q_{\max}^{-1}/2)$, y se imprime en (eV) y en (cal/mol). Para las energías por pendientes ΔH_{p1} y ΔH_{p2} se debe realizar un subprograma de selección del rango de temperaturas para el cual es válida la aproximación de la fórmula (I.20) y en esas zonas se aplica la subrutina de cuadrados mínimos para trazar las rectas de los costados de los picos.

Se imprimen los valores de ΔH_{p1} y ΔH_{p2} con sus errores en las mismas dimensiones que ΔH_a , y finalmente en el programa 4 se hace el "gráfico de las rectas de los costados de los picos, de la horizontal de $(Q_{\max}^{-1}/2)$ y de la vertical de T_p^{-1} ".

De esta manera se obtienen los parámetros anelásticos (I.16) con sus errores de cálculo en forma inmediata luego de la medición y con programas de fácil utilización.

APENDICE V.1

CORRECCIONES A LOS MODULOS DE TORSION INVERSOS

Algunos monocristales de orientaciones distintas de las $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, y $\langle 111 \rangle$, presentan un efecto de acoplamiento flexión-torsión de sus movimientos oscilatorios, al ser utilizados en un péndulo de torsión.

Por este motivo, el módulo de torsión G medido con ellos, que llamaremos G_{med} , deberá ser corregido según la fórmula desarrollada por Hearmon (1946) para una muestra cilíndrica de radio mucho menor que el largo, (ver Apéndice D de 8/); por la cual el valor corregido de G es G_c :

$$G_c = G_{med} (1 - X) \quad (A.V.1)$$

donde X es el factor de corrección.

Para una dirección arbitraria del eje axial de la muestra, cuyos cosenos directores son γ_i , iguales a los definidos para en el capítulo I, este factor X se calcula como sigue:

$$X = \frac{(S' - S)^2}{2E^{-1}G^{-1}} \left[(\gamma_1^6 + \gamma_2^6 + \gamma_3^6) - (\gamma_1^4 + \gamma_2^4 + \gamma_3^4)^2 \right] \quad (A.V.2)$$

donde S y S' son las constantes elásticas recíprocas ya definidas por (I.33), G^{-1} el módulo de torsión inverso definido por (I.30), y E^{-1} el módulo de Young inverso cuya dependencia con orientación está dada por:

$$E^{-1} = (S + S'')/3 - (S' - S) \Gamma$$

Dado que todas las mediciones se realizan en péndulos de torsión, se les debe aplicar estas correcciones a los G^{-1} medidos para orientaciones arbitrarias.

Los valores de S, S' y S'' se obtienen de los trabajos de Guenin et al 29/, y de Nagasawa et al 30/.

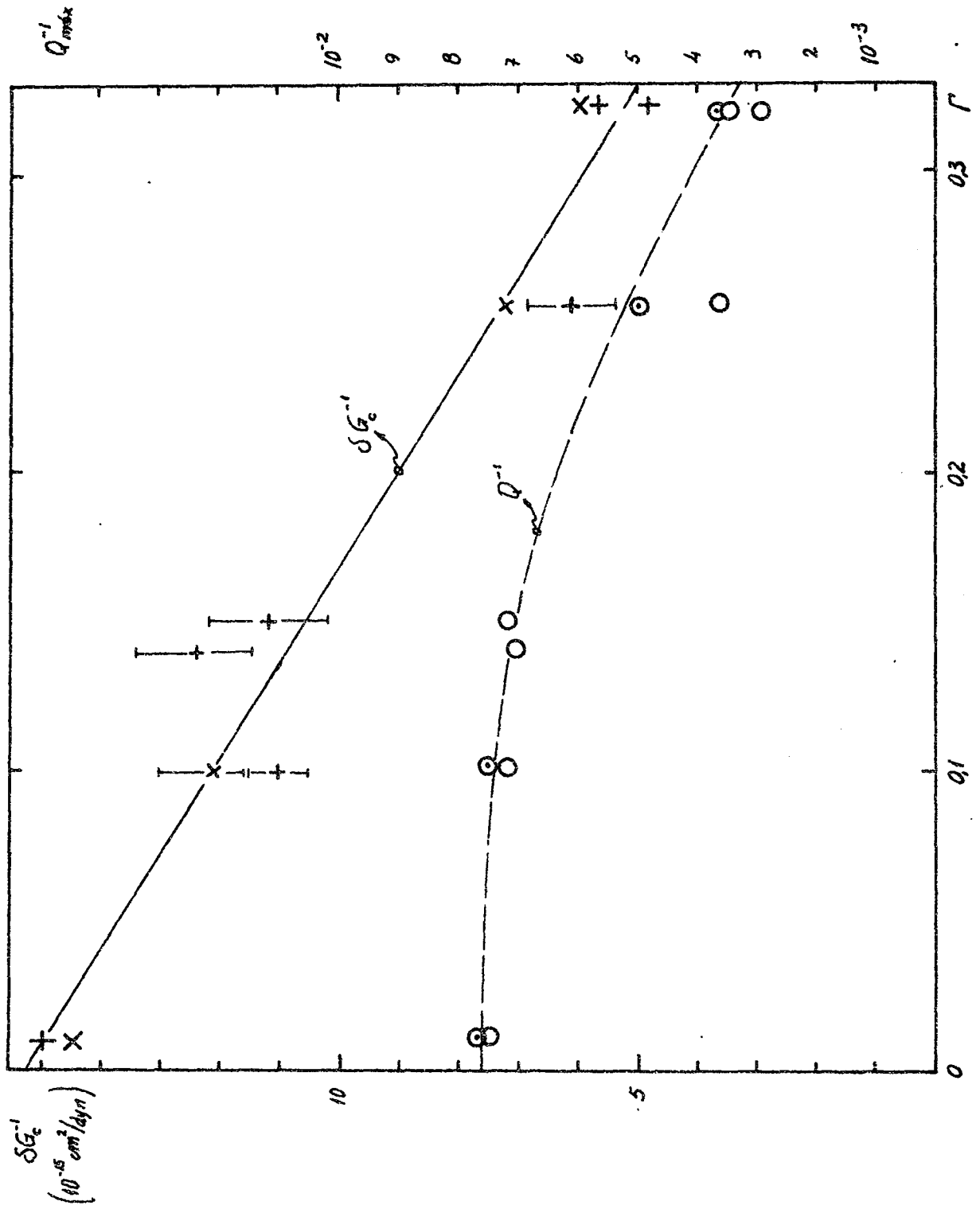


FIGURA A.V.1.a: 'Dependencia de los picos de -50° y -15°C ' (Con correcciones en G-1 según Apéndice V.1.).

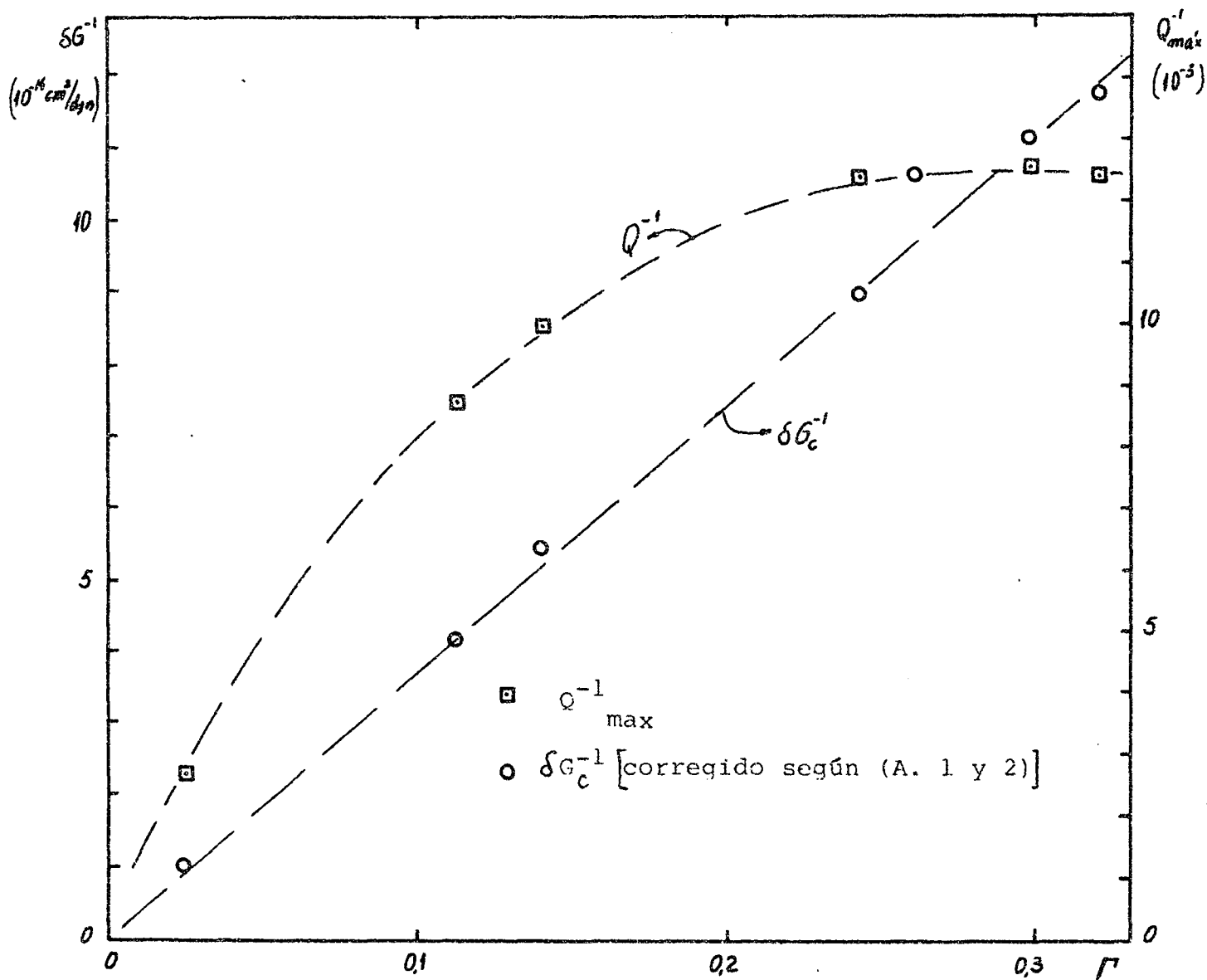


FIGURA A.V.2a: Dependencia con orientación del pico de 200°C
 (Con correcciones del Apéndice V.1).

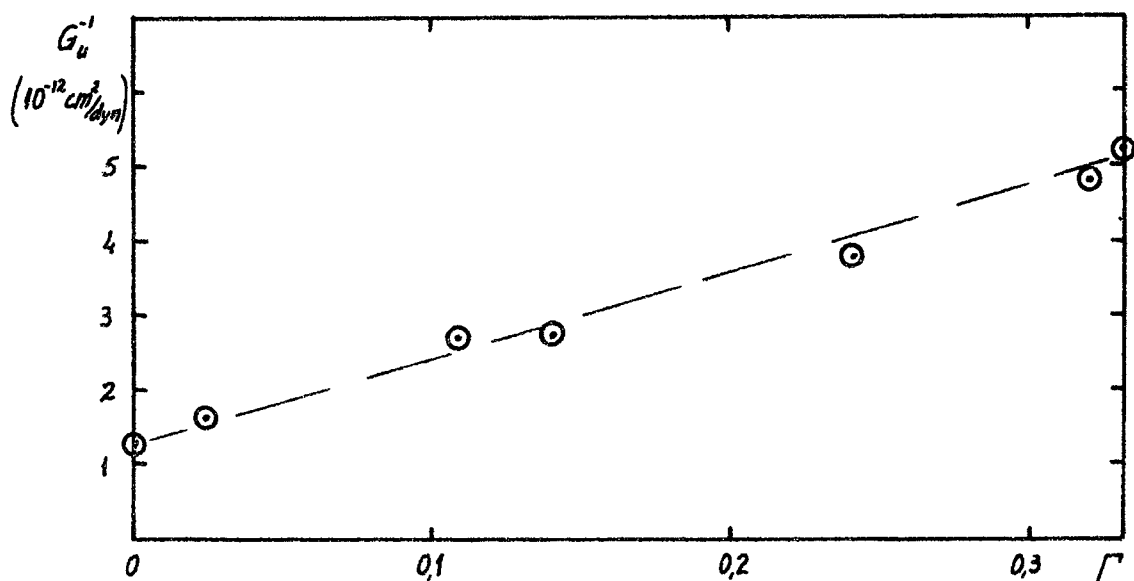


FIGURA A.V.3.b.: Dependencia del módulo de torsión inverso con la orientación para el pico 200°C

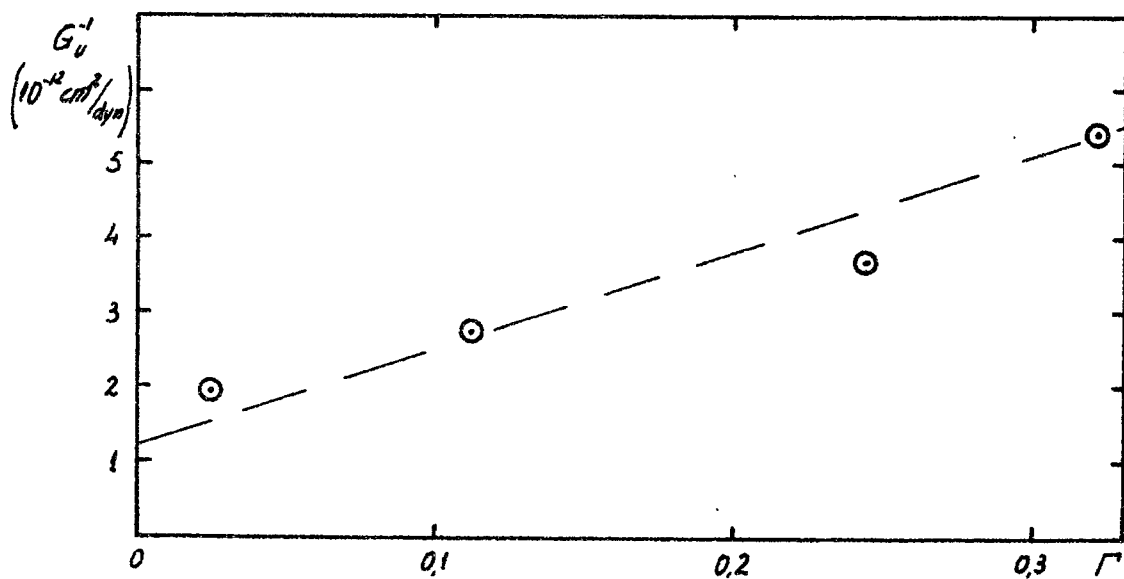


FIGURA A.V.2.b.: Dependencia del módulo de torsión inverso con la orientación para el pico 100°C

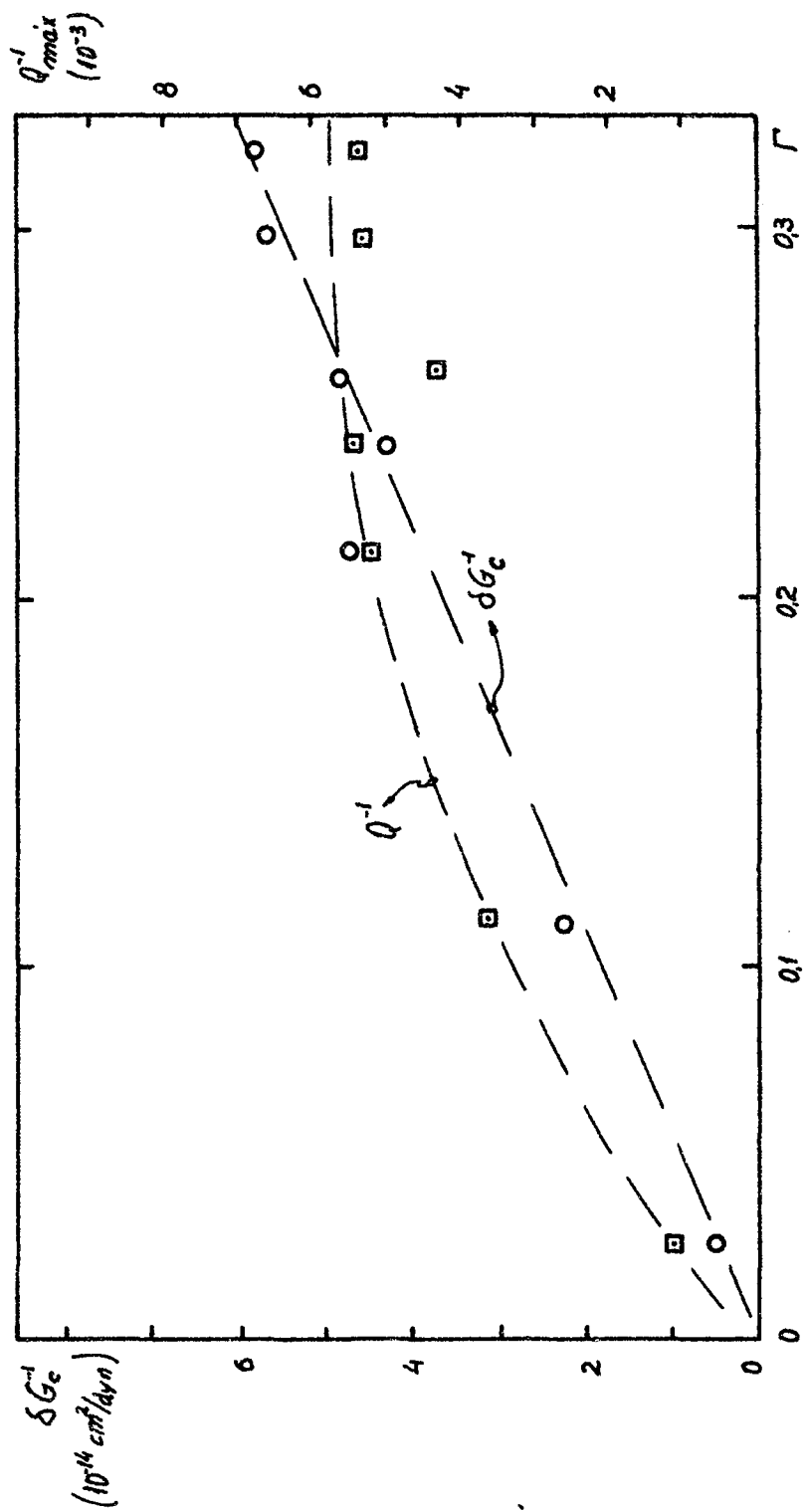


FIGURA A.V.3 Dependencia con orientación del pico de 100°C
(Con correcciones del Apéndice V.1)

REFERENCIAS

- 1/ L. Guttman, Solid State Physics 3 (1956)
- 2/ D. Chapman, B.E. Warren, J. Appl. Phys. 21 (1950) 696
- 3/ I.S. Clark, N. Brown, J. Phys. Chem. 19 (1961) 291
- 4/ M.J. Koczak, H. Herman, A.C. Damask, Acta Met. 19 (1971) 303
- 5/ R. Rapacioli, M. Ahlers, Acta Met. 27 (1979) 777
- 6/ S. Hanada, H. Yamamoto, O. Izumi, Acta Met. 27 (1979) 1219
- 7/ J.E.M. Schulson, J. Nucl. Mat. 83 (1979) 239
- 8/ A.S. Nowick, B.S. Berry, Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press (1972)
- 9/ C. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals, University Press Chicago (1948)
- 10/ E.A. Bisogni, Anelasticidad en Metales, Programa Multinacional de Metalurgia-OEA (1973)
- 11/ W. Köster, Z. Metallkde. 32 (1940) 145
- 12/ R.A. Artman, J. Appl. Phys. 23 (1952) 475
- 13/ L.M. Clarebrough, Acta Met. 5 (1957) 413
- 14/ A. Ghilarducci, M. Ahlers, Scripta Met., a publicarse
- 15/ A.S. Nowick, W.R. Heller, Advances in Phys. 12 (1963) 251
- 16/ C. Zener, Phys. Rev. 71 (1947) 34
- 17/ R. Rapacioli, Tesis Universidad Nacional de Cuyo (1979)
- 18/ T.S. Kê, Phys. Rev. 71 (1947) 533
- 19/ C.Y. Ang, C. Wert, J. Appl. Phys. 25 (1954) 1061
- 20/ M.Mondino, Tesis Universidad Nacional de Cuyo (1972)
- 21/ A. Ghilarducci, Trabajo Especial Instituto Balseiro (1975)

- 22/ E. Orticelli, Trabajo Especial Instituto Balseiro (1976)
- 23/ R. Gugelmeier, Trabajo Especial Instituto Balseiro (1977)
- 24/ M. Koiwa, R.R. Hasiguti, Acta Met. 11, (1963) 1215
- 25/ Thèse N° 180, O. Mercier, EPFPL (1964) 71
- 26/ R.R. Hasiguti, J. Phys. Soc. Jap. 18 (Suppl.) (1963) 114
- 27/ R.R. Hasiguti, Phys. Stat. Sol. 9 (1965) 157
- 28/ D.P. Seraphim, A.S. Nowick, Acta Met. 9 (1961) 85
- 29/ A. Nagasawa, N. Nakamishi, Y. Matsuo, K. Enami, Intern. Conference Martensitic Transf. (ICOMAT-79) Boston U.S.A.
- 30/ G. Guenin, M. Morin, P.F. Gobin, Scripta Met. 11 (1977) 1071.
- 31/ N. Peterson, G. Rothman, Phys. Rev. 154, N°3 (1967) 154
- 32/ A. Kuper et al., Phys. Rev. 104 N°6 (1956), 1536
- 33/ C.Y. Cheng, P.P. Wynblatt, J.E. Dorn, Acta Met. 15 (1967), 1045.
- 34/ . R. Chang, J. Phys. Chem. Solids, 25, (1965), 1081.