

## Tesis de Posgrado

# Fricción interna en aleaciones Zr-H a bajas temperaturas

Povolo, Francisco

1967

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

#### Cita tipo APA:

Povolo, Francisco. (1967). Fricción interna en aleaciones Zr-H a bajas temperaturas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1296\\_Povolo.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1296_Povolo.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Povolo, Francisco. "Fricción interna en aleaciones Zr-H a bajas temperaturas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1967.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1296\\_Povolo.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1296_Povolo.pdf)

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

FRICCIÓN INTERNA EN ALEACIONES Zr-H  
A BAJAS TEMPERATURAS

por


Francisco Povele

TESIS

Para optar al Título de Doctor en Física

1296 1  
q. 2

Enero 1967



## INDICE

<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>1. <u>Introducción</u></b>	<b>1</b>
<b>2. <u>Teoría</u></b>	<b>17</b>
<b>Aplicación de la Teoría de Grupos</b>	
<b>al estudio del relajamiento mecánico</b>	<b>25</b>
<b>3. <u>Parte experimental</u></b>	<b>51</b>
<b>a- Material utilizado</b>	<b>51</b>
<b>b- Tratamiento de las muestras</b>	<b>51</b>
<b>c- Equipos utilizados</b>	<b>51</b>
<b>1- Aparato para recocido y engasado</b>	<b>51</b>
<b>2- Equipo para templado</b>	<b>54</b>
<b>3- Medición de la cantidad de H</b>	<b>55</b>
<b>4- Péndulo para fricción interna</b>	<b>58</b>
<b>5- Registro de las oscilaciones</b>	<b>62</b>
<b>d- Cálculo de la deformación máxima dada</b>	
<b>a las prebetas</b>	<b>66</b>
<b>4- <u>Diagrama de fases y trabajos previos sobre</u></b>	
<b><u>fricción interna en Zr-H</u></b>	<b>67</b>
<b>a- Diagrama de fases Zr-H</b>	<b>67</b>
<b>b- Trabajos previos sobre fricción interna</b>	
<b>en aleaciones Zr-H</b>	<b>73</b>
<b>5- <u>Resultados</u></b>	<b>78</b>
<b>a- Fricción interna</b>	<b>78</b>
<b>b- Observación metalográfica de los</b>	
<b>alambres</b>	<b>95</b>
<b>6. <u>Discusión y conclusiones</u></b>	<b>101</b>
<b>1- Discusión</b>	<b>101</b>
<b>2- Conclusiones</b>	<b>117</b>

## RESUMEN

Mediante un péndulo de torsión se estudia la fricción interna en alambres policristalinos de Zr cargados con Hidrógeno, hasta una concentración de 56 % atómico. Aparecen tres picos, designados como  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_3$ , en el rango de temperaturas entre Nitrógeno Líquido y 120 °C, que son producidos por la introducción de Hidrógeno en el metal.

Los mecanismos que se proponen para explicar la aparición de los picos difieren fundamentalmente de los que dan otros autores y además se encuentra que la altura de éstos varía en el tiempo si la concentración de Hidrógeno en los alambres se mantiene constante. Se hace también un estudio metalográfico de los alambres para determinar la distribución de las diferentes fases que aparecen con la introducción de Hidrógeno.

En un capítulo se han resumido los conocimientos actuales sobre el diagrama de fases Zr-H y se ponen de relieve las discrepancias existentes.

Finalmente, se dedica parte de un capítulo a mostrar la aplicación de la teoría de grupos al estudio del relajamiento mecánico y se desarrolla en detalle el formalismo mediante ejemplos.

Las referencias se dan al final de cada capítulo.

## 1- INTRODUCCION

La ley de Hooke establece una proporcionalidad entre las tensiones aplicadas a un cuerpo y las deformaciones que se producen, es decir

$$\sigma = M \epsilon \quad \text{ó} \quad \epsilon = J \sigma \quad (1)$$

donde  $M$  representa el módulo de elasticidad y  $J$  la constante elástica. Por ejemplo, para una barra en tracción o compresión  $M = E$ , donde  $E$  es el módulo de Young. Para la misma barra en torsión  $M = G$ , donde  $G$  será el módulo de torsión.

En los cuerpos anisótropos la ley de Hooke está representada por una ecuación tensorial, que establece la proporcionalidad entre el tensor de las tensiones y el de las deformaciones y por lo tanto en lugar de una constante elástica o un módulo de elasticidad, tendremos varias, según las diferentes direcciones, que estarán representadas por el tensor correspondiente.

A los efectos de simplificar el tratamiento, retendremos una relación escalar que para los cuerpos anisótropos valdrá para tensiones y deformaciones en una dada dirección.

Se denomina cuerpo elástico perfecto al que satisface a la ley de Hooke, es decir que en el diagrama tensión-deformación obtenemos una recta, cuya pendiente nos dará el módulo de elasticidad o su recíproca la constante elástica, fig.1.

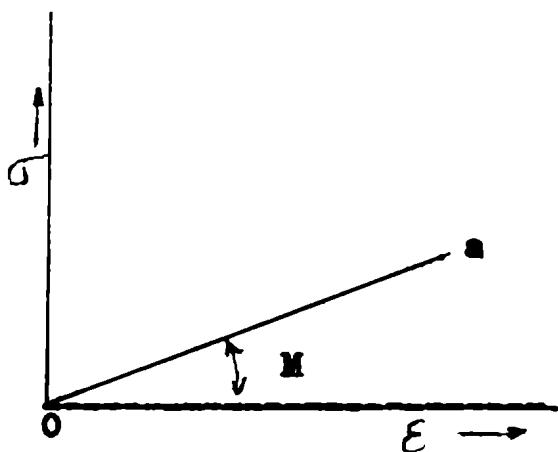


Fig. 1

Diagrama tensión-deformación para un cuerpo elástico perfecto.

Los límites entre los cuales se mantiene la proporcionalidad se llama rango elástico y el extremo superior,  $a$  (fig.1), se llama límite elástico.

En los cuerpos reales se encuentran desviaciones a la ley de Hooke y la manifestación más común es la Fricción Interna, es decir, la transformación de la energía mecánica de un cuerpo vibrante en calor, aún cuando se encuentre completamente aislado y que se manifiesta por un amortiguamiento. En un material perfectamente elástico no tendríamos amortiguamiento, pues las tensiones y deformaciones estarían siempre en fase.

El hecho de que se observe fricción interna, aún para tensiones muy pequeñas, implica que en los sólidos reales no existe el rango elástico y la ley de Hooke debe ser modificada. Para ello tenemos tres posibilidades:

- a- Si bien hay proporcionalidad entre tensiones y deformaciones, el equilibrio no se establece inmediatamente, sino que hay un proceso de relajamiento en el material, es decir que al cambiar la tensión exterior, el sistema necesita un tiempo finito para alcanzar la nueva configuración de equilibrio.
- b- La relación tensión-deformación es una función no lineal.
- c- La deformación no es una función unívoca de la tensión, sino que depende de la historia previa y una vez quitada ésta, la deformación no se recupera. En este caso tenemos histéresis mecánica.

La posibilidad b- no ofrece importancia práctica debido a su complejidad y por lo tanto no la consideraremos.

El caso a- es el que más se ha estudiado y del cual se ha obtenido mayor información, especialmente en los materiales que presentan anelasticidad. Este término fue introducido por primera vez por C. Zener<sup>(1)</sup>, para describir un tipo de fricción interna observada en muchos metales. Para que un sólido presente anelasticidad debe satisfacer dos requisitos:

- I- Las ecuaciones tensión-deformación deben ser lineales, o sea que, por ejemplo, duplicando la tensión aplicada debe duplicarse la deformación que produce.
  - II- Si aplicamos una tensión estática al material y luego la quitamos, no queda deformación remanente si se espera un tiempo suficiente.
- Estas restricciones implican que la tensión y la deformación cumplen una ecuación:

$$A\sigma + B\dot{\sigma} + C\varepsilon + D\dot{\varepsilon} \quad (2)$$

o sea, es lineal en tensión, deformación y sus derivadas y no contiene

términos cruzados. Las derivadas se toman respecto al tiempo.

El sólido que satisface a una ecuación del tipo de la (2), se llama Sólido lineal standard <sup>(1)</sup>.

Como tenemos sólo tres constantes independientes, podemos escribir <sup>(2)</sup>

$$J_R \sigma + \tau_\sigma J_u \dot{\sigma} = \epsilon + \tau_\sigma \dot{\epsilon} \quad (3)$$

donde,  $J_R = A/C$ ;  $J_u = B/C$ ;  $\tau_\sigma = D/C$

Para obtener el significado físico de las constantes que aparecen en esta ecuación, veamos las soluciones que se obtienen para algunos casos particulares:

Supongamos que aplicamos en el instante  $t = 0$  una tensión constante  $\sigma = \sigma_0$ . Tenemos entonces las condiciones iniciales:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 ; \dot{\sigma} = 0 && \text{para } t > 0 \\ \epsilon &= J_u \sigma_0 && \text{para } t = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

donde  $J_u$  es la constante elástica no-relajada (unrelaxed), que da la respuesta instantánea del cuerpo al aplicar una tensión.

En este caso, la ecuación diferencial (3) queda:

$$J_R \sigma_0 = \epsilon + \tau_\sigma \dot{\epsilon}$$

que integrada, da:

$$\epsilon(t) = J_u \sigma_0 + \sigma_0 (J_R - J_u) (1 - e^{-t/\tau_\sigma}) \quad (5)$$

La constante elástica en cada instante está dada por:

$$J(t) = \epsilon(t) / \sigma_0 \quad \text{es decir}$$

$$J(t) = J_u + (J_R - J_u) (1 - e^{-t/\tau_\sigma})$$

De las ecuaciones anteriores se obtiene inmediatamente el significado de  $J_R$  y  $\tau_\sigma$ .  $J_R$  es el valor de la constante elástica para  $t \rightarrow \infty$ , es de-

cir cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio. Se llama constante elástica relajada:  $\tau_\sigma$  es el tiempo necesario para que la deformación adicional alcance 1/e de su valor final. Se llama tiempo de relajamiento a tensión constante.

La cantidad

$$\delta J = J_R - J_u$$

se llama relajamiento de la constante elástica y es una medida de la magnitud del efecto.

En la fig. 2 se representa gráficamente el resultado de la ec. (5), donde  $\epsilon_0 = J_u \sigma_0$  es la deformación elástica instantánea y  $\epsilon_a = \sigma_0 (J_R - J_u)$  la deformación anelástica adicional.

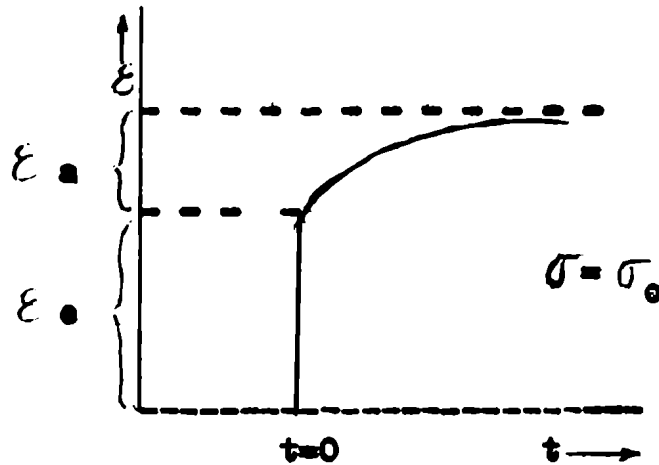


Fig. 2

#### Relajamiento de la deformación

Supongamos que realizamos ahora una experiencia a deformación constante. Las condiciones iniciales son:

$$\epsilon = \epsilon_0 ; \dot{\epsilon} = 0 \quad \text{para } t > 0$$

$$\epsilon_0 = M_u \sigma \quad \text{para } t = 0$$

donde  $M_u = 1/J_u$  será ahora el módulo no-relajado. La ec. diferencial (3) se reduce a:

$$J_R \sigma + \tau_\sigma J_u \dot{\sigma} = \epsilon_0$$

que resuelta da:

$$\sigma(t) = \epsilon_0 M_R + \epsilon_0 (M_u - M_R) e^{-t/\tau_\epsilon} \quad (6)$$

$$M(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} = M_R + (M_u - M_R) e^{-t/\tau_\epsilon}$$



donde  $\tau_E = \tau_\sigma J_u / J_R$ , se llama tiempo de relajamiento a deformación constante y  $M_R = 1/J_R$  es el módulo relajado. En la fig. 3 se representa gráficamente el resultado obtenido.

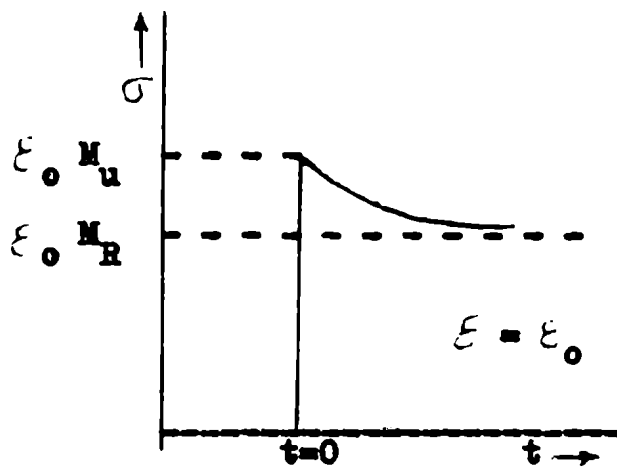


Fig. 3

Relajamiento de la tensión.

Otro proceso de importancia práctica, además de la anelasticidad, le ofrece la resonancia. En éste caso la deformación no-elástica adicional no se obtiene exponencialmente, sino que oscila hasta su valor final. En la fig. 4, se representa el comportamiento de un material que presenta resonancia, para el caso de una tensión aplicada súbitamente.<sup>(3)</sup>

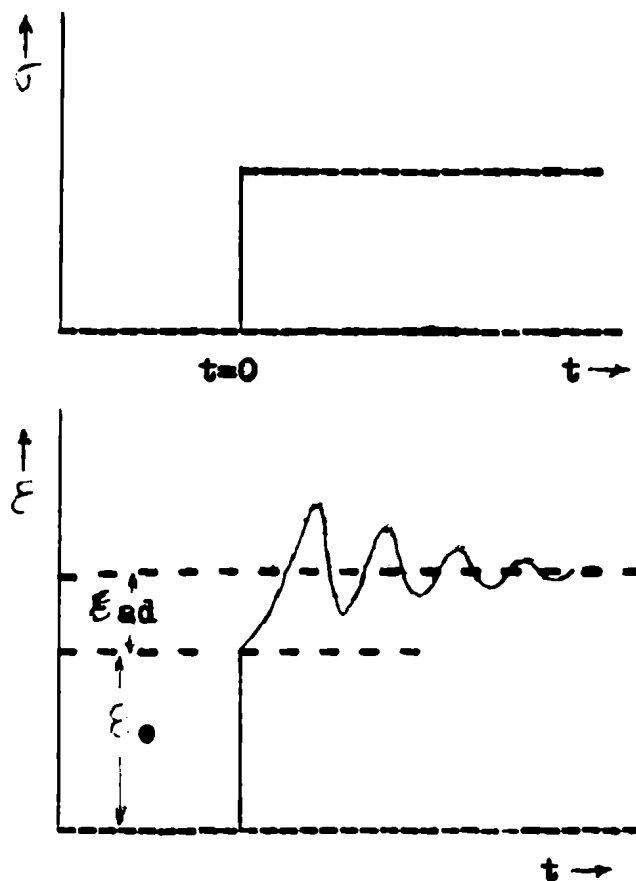


Fig. 4

Comportamiento de un sólido que muestra resonancia.

$\epsilon_{ad}$  representa la deformación no-elástica adicional.

En estos casos la deformación adicional, cumple una ecuación diferencial del tipo:

$$A \ddot{\epsilon}_{ad} + B \dot{\epsilon}_{ad} + C \epsilon_{ad} = D \sigma \quad (7)$$

El significado físico de las constantes A, B, C y D dependerá del proceso actuante y debe buscarse en el modelo atómico supuesto para  $\epsilon_{ad}^{(3)}$ . En la fig. 5 hemos resumido el comportamiento de la deformación, para los distintos casos, en un ensayo estático. <sup>(3),(4)</sup>

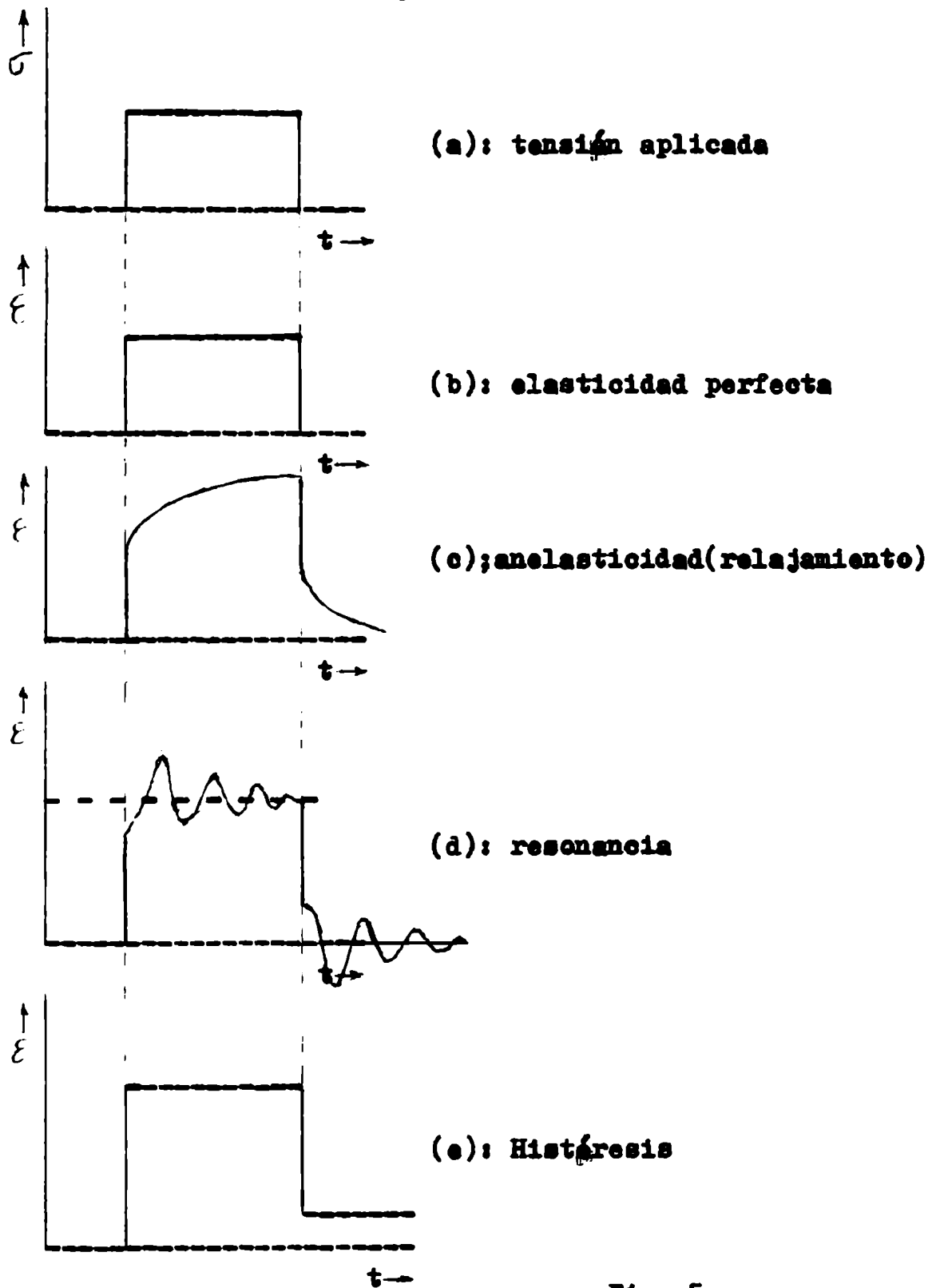


Fig. 5

En un diagrama tensión-deformación y para el mismo tipo de tensión que se supuso en la fig. 5, se obtienen los resultados que se muestran en la fig. 6

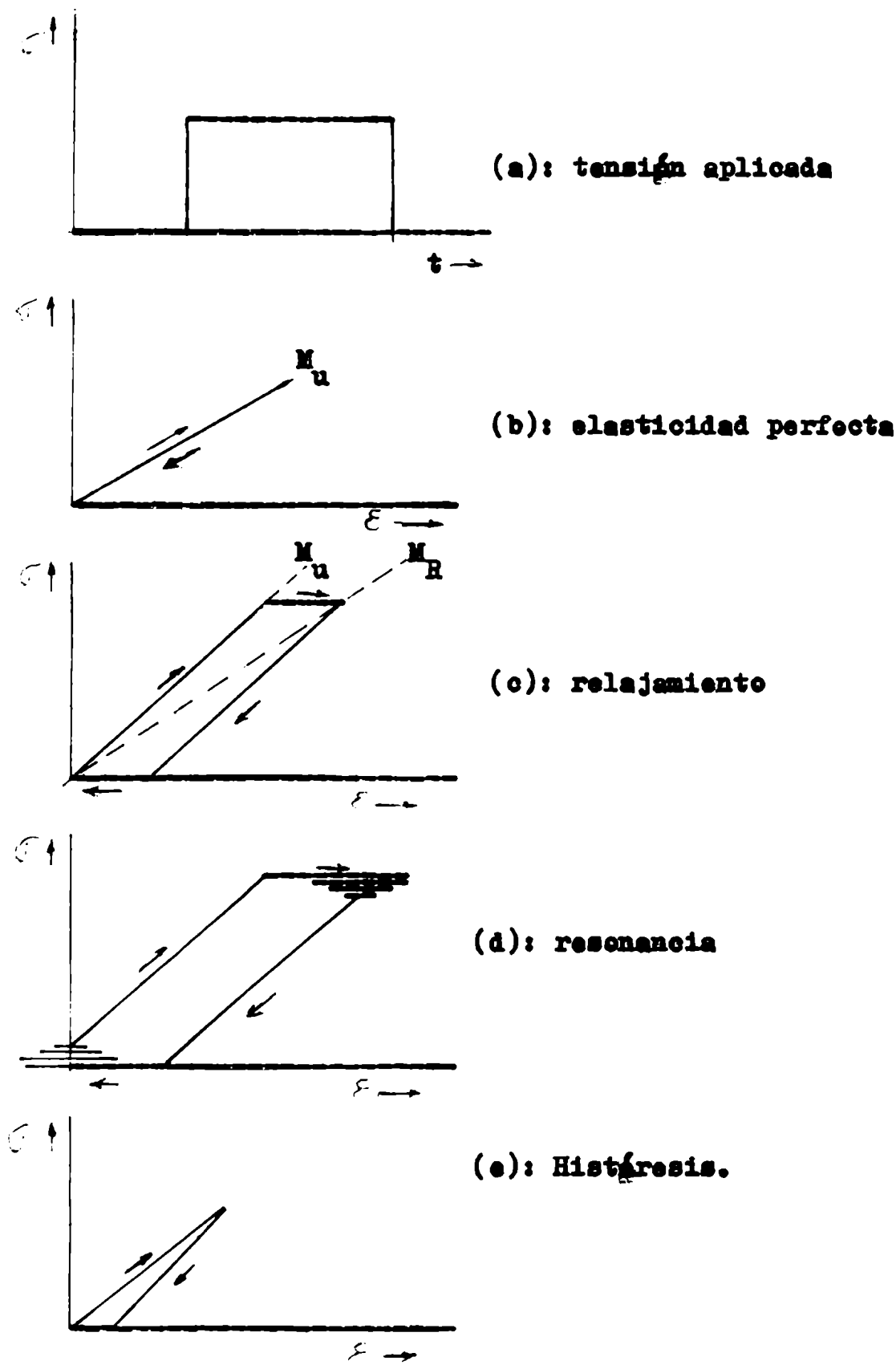


Fig. 6

Comportamiento dinámico

Más importantes, desde el punto de vista de la realización práctica y de la información que brindan, son las experiencias del tipo dinámico.

Ante todo, veamos cualitativamente cual es la respuesta de un material que muestra relajamiento, si está solicitada por tensiones periódicas. En la fig. 7, hemos representado el comportamiento de la deformación, cuando la tensión varía según una onda rectangular<sup>(3)</sup>.

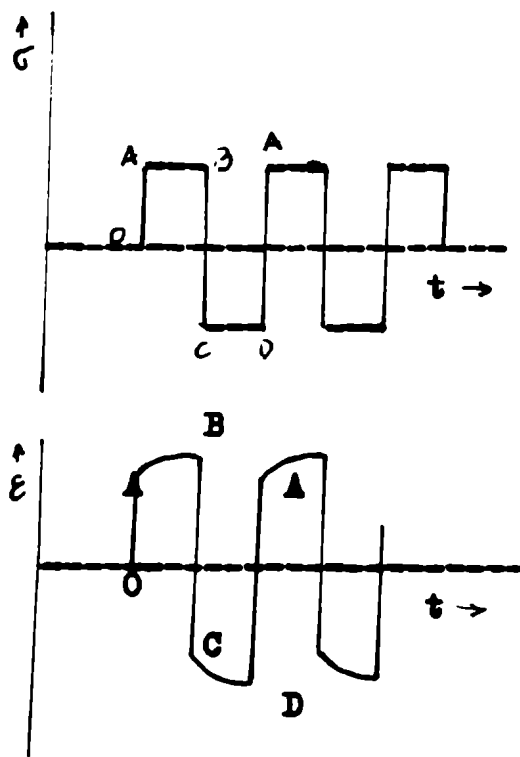


Fig. 7

Forma de la deformación en un material que muestra relajamiento, para una tensión periódica en forma de onda rectangular.

Si llevamos la representación a un diagrama tensión-deformación, en un período habremos encerrado un área, como muestra la fig. 8.

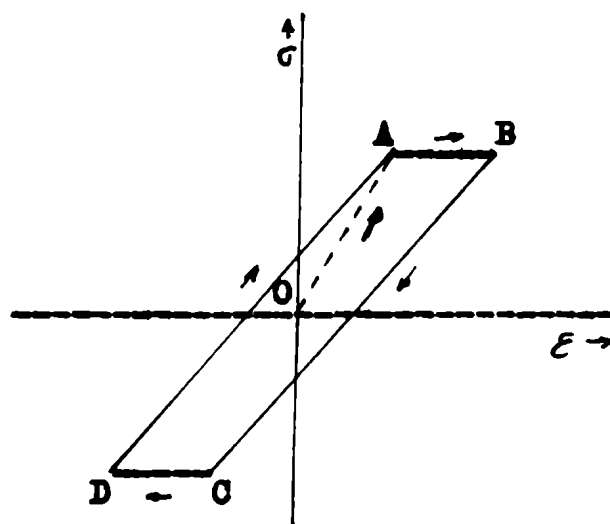


Fig. 8

Area encerrada al recorrer un ciclo, para una tensión en forma de onda rectangular.

Experimentalmente es más fácil producir una tensión periódica que varíe sinusoidalmente. El comportamiento de la deformación se puede obtener descomponiendo la sinusoide en pequeños rectángulos, que en el límite tenderán a la curva real.

En un período, en el diagrama tensión-deformación, tendremos una curva cerrada, como muestra la fig. 9.

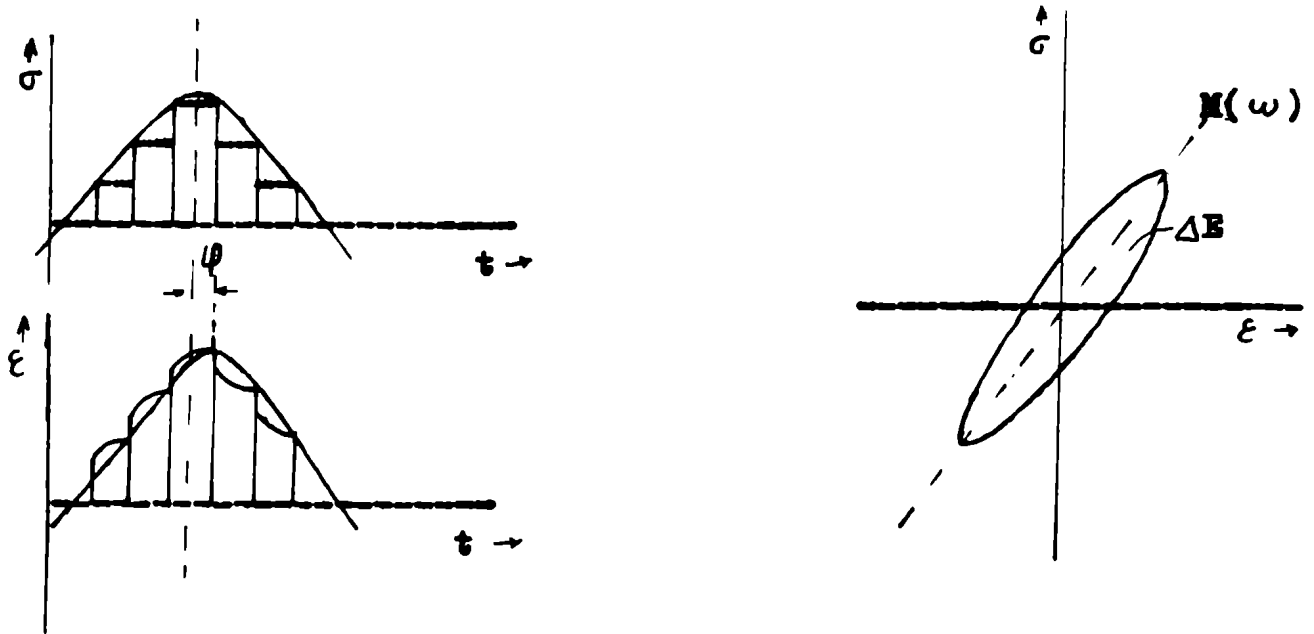


Fig. 9

Desfasaje entre tensión y deformación y pérdida de energía para un material que muestra relajamiento.

De la fig. 9, se deduce que:

- 1ª - La curva de deformación está desfasada con respecto a la de tensión.
- 2ª - En el diagrama tensión-deformación, en un período se encierra un área.

Aparecen dos magnitudes para describir correctamente al material: el área encerrada por la curva y la pendiente media de ésta.

La primer cantidad representa una energía por unidad de volumen y es precisamente la parte de energía elástica, que en un período, se ha transformado en otra clase de energía, sobre todo calor.

La pendiente media de la curva tiene el significado de un módulo de elasticidad dinámico.<sup>(5)</sup>

Veamos los valores límites de estas cantidades: Si la tensión aplicada tiene frecuencia muy alta, la componente no-elástica no tiene tiempo de establecerse y en cada instante mediremos sólo la componente elástica. Luego, tensión y deformación estarán en fase y no habrá pérdida de energía. En el diagrama tensión-deformación obtenemos una recta de pendiente  $M_0$ .

Para frecuencias muy bajas, la deformación adicional se establece completamente en cada instante, pues puede seguir las variaciones de la tensión. Nuevamente tensión y deformación están en fase y no hay pér-

dida de energía. En este caso, en el diagrama tensión-deformación obtenemos una recta de pendiente  $M_R$ .

Para frecuencias entre estos valores extremos, el módulo dinámico varía entre  $M_u$  y  $M_R$  y el amor tiguamiento pasa por un máximo.

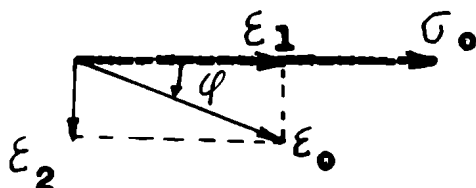
Haremos un estudio cuantitativo. Para ello, supongamos una tensión del tipo: (2), (5)

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (8)$$

Hemos visto, que debido a los efectos de relajamiento, las variaciones de la deformación no estarán en fase con las de la tensión y podemos escribir:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot e^{i(\omega t - \varphi)} = (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) \cdot e^{i\omega t} \quad (9)$$

donde  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  son las componentes en fase y desfasada en  $90^\circ$ , respectivamente.



$\text{tg } \varphi = \varepsilon_2 / \varepsilon_1$ , puede tomarse como medida de la magnitud de la disipación, pues si  $\varphi = 0$ , ésta desaparece. La fricción interna está definida precisamente por esta cantidad y se la indica con  $Q^{-1}$ , en analogía con la terminología utilizada en la electrónica ( $Q$ : factor de mérito de un circuito resonante). Luego:

$$\text{tg } \varphi = \varepsilon_2 / \varepsilon_1 = Q^{-1} \quad (10)$$

En realidad, la definición más general de fricción interna, está dada por la relación: (5)

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta E}{E} \quad (11)$$

donde  $\Delta E$  es la energía disipada en un ciclo y  $E$  la energía máxima almacenada en el mismo intervalo.

Veremos que para el caso de respuestas sinusoidales, las ecuaciones (10) y (11) son equivalentes. En efecto, como  $\overline{\sigma \dot{\varepsilon}}$  representa la potencia disipada por unidad de volumen (6), tendremos:

$$\Delta E = \int_V \overline{\sigma \dot{\epsilon}} \, dV$$

donde  $V$  es el volumen de la muestra y la barra indica el valor medio de las cantidades que incluye.

Si  $\sigma = \sigma_0 \cos \omega t$  y  $\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t - \varphi)$ , sustituyendo en la integral queda:

$$\Delta E = \pi \sin \varphi \int_V \sigma_0 \epsilon_0 \, dV$$

Para  $\operatorname{tg} \varphi = \varphi$ , es decir efectos pequeños, la energía vibratoria por unidad de volumen vale  $\frac{1}{2} \sigma_0 \epsilon_0$ . Luego:

$$E = \frac{1}{2} \int_V \sigma_0 \epsilon_0 \, dV \quad \text{y finalmente}$$

$$\frac{\Delta E}{E} \approx 2\pi \sin \varphi \approx 2\pi \operatorname{tg} \varphi = 2\pi Q^{-1}$$

De la relación anterior resulta,

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta E}{E} = \operatorname{tg} \varphi$$

Sólido anelástico. Hemos visto que la ecuación diferencial que satisface un material que presenta anelasticidad, es de la forma (ec. (3)):

$$J_R \sigma + \tau_\sigma J_u \dot{\sigma} = \epsilon + \tau_\sigma \dot{\epsilon}$$

Si sustituimos en esta ecuación las soluciones periódicas (8) y (9), se demuestra<sup>(2)</sup> que se obtiene para la fricción interna:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\Delta_j}{(1 + \Delta_j)^{1/2}} \frac{\omega \tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2} \quad (12)$$

donde  $\Delta_j = \frac{\delta J}{J_u}$  con  $\delta J = J_R - J_u$ , es la magnitud del relajamiento y se llama fuerza de relajamiento. Además:

$$\tau_r = \tau_\sigma (J_u / J_R)^{1/2} = \tau_\sigma (1 + \Delta_j)^{-1/2}$$

En general  $\Delta_j \ll 1$  y por lo tanto  $\tau_r \approx \tau_\sigma = \tau$  y la expresión (12) queda:

$$\operatorname{tg} \varphi = Q^{-1} = \Delta_J \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (13)$$

En función de los módulos de elasticidad:

$$Q^{-1} = \Delta_M \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (14)$$

donde

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

Para la variación de las constantes elásticas y de los módulos, se obtiene (2), (5)

$$(15) \quad J(\omega) = J_u + \frac{\delta J}{1 + \omega^2 \tau^2} = J_u \left( 1 + \frac{\Delta_J}{1 + \omega^2 \tau^2} \right)$$

$$(16) \quad M(\omega) = M_u \left( 1 - \Delta_M \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right)$$

En las relaciones anteriores,  $M(\omega)$  representa el cociente entre la tensión y la deformación en fase con ésta, en cada instante y  $M(\omega) = \frac{1}{J(\omega)}$

Las funciones descritas por las ecuaciones (14) y (16), están representadas en la fig. 10.

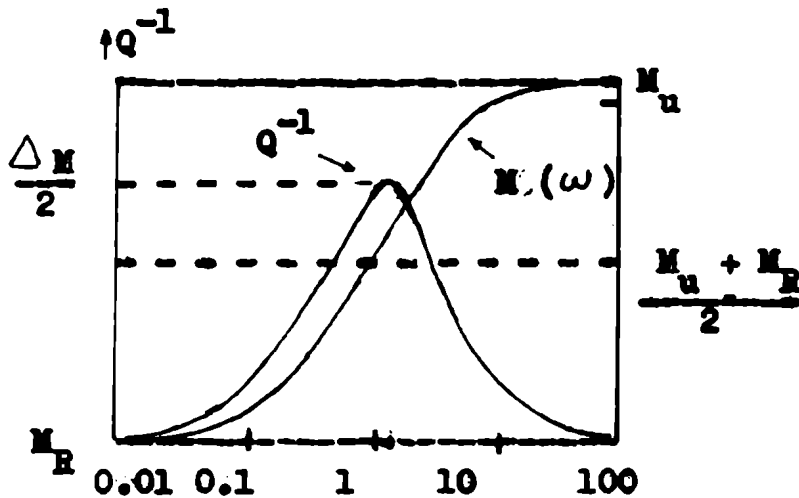


Fig. 10

Dependencia con la frecuencia, del módulo y la fricción interna, para un material anelástico:

$M(\omega)$  para bajas frecuencias tiende a  $M_R$  y para altas frecuencias al valor  $M_u$ . Para  $\omega \tau = 1$  el módulo vale  $(M_u + M_R)/2$ .

El amortiguamiento se anula para frecuencias muy bajas o muy altas y



y tiene un máximo para  $\omega\tau = 1$  de valer  $\Delta_p/2$ , fig. 10.

Además, de las relaciones anteriores, resulta que la fricción interna y el módulo no dependen de la amplitud de la tensión aplicada. Esto es consecuencia de la linealidad de la ecuación (3). Por otra parte, dependen del producto  $\omega\tau$  y por lo tanto obtenemos el mismo tipo de curva variando  $\omega$  ó  $\tau$ .

Frecuentemente  $\tau$  es una función de la temperatura y las curvas de la fig. 10 se pueden obtener variando la temperatura y manteniendo la frecuencia constante, lo que experimentalmente es más fácil.

El tratamiento para los casos de histéresis y resonancia se puede hacer de modo análogo, teniendo en cuenta que las ecuaciones diferenciales que se utilizan son diferentes. Por ejemplo, para el caso de resonancia debemos utilizar la ec. (7) y los resultados que se obtienen no son los mismos que para la anelasticidad.

Como nuestro interés no está centrado en estos casos, no los consideraremos y el tratamiento puede verse en la bibliografía (2), (7), (8).

En la fig. 11 hemos resumido la dependencia del módulo y fricción interna, con la amplitud y frecuencia de la tensión aplicada, para los tres procesos (3).

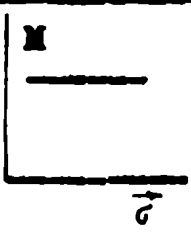
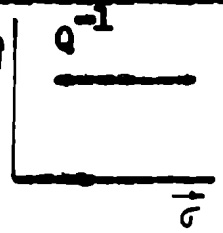
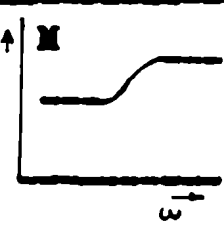
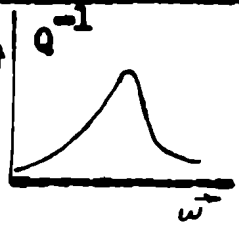
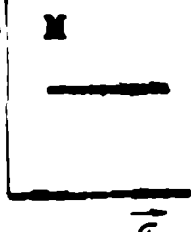
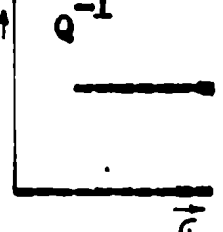
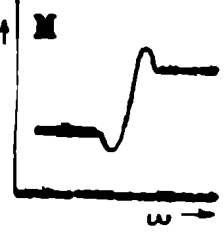
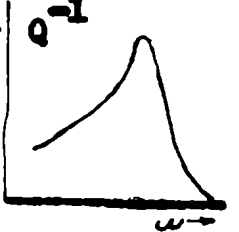
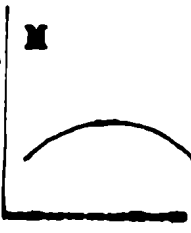
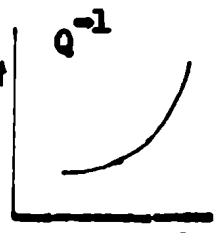
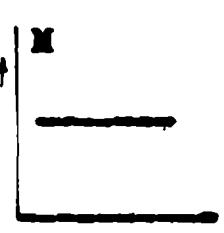
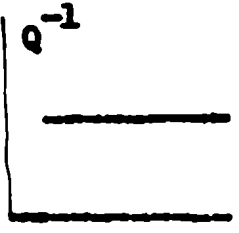
Proceso	Dependencia con la tensión del:		Dependencia con la frecuencia del:	
	Módulo	Fricc. Int.	Módulo	Fricc. Int.
Relajamiento				
Resonancia				
Histéresis				

Fig. 11

Dependencia del módulo y la fricción interna con  $\sigma$  y  $\omega$

## Métodos de medición (5), (9), (1)

a- Estático: En este método se registra directamente la forma de las componentes de la deformación, es decir se obtiene la curva  $\epsilon = f(t)$  para una tensión dada. La realización experimental es muy complicada y se puede efectuar sólo bajo condiciones muy particulares.

b- Dinámicos: Las experiencias de este tipo son más fáciles que las estáticas.

Uno de los métodos es propagar ondas acústicas en el material y medir la frecuencia, velocidad y absorción de las ondas. En este caso se tiene:

$$\frac{\Delta E}{E} \leftarrow 2\alpha\lambda = 2\alpha \frac{2\pi v}{\omega} \quad (17)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $\lambda$  la longitud de onda. El módulo está dado por  $v = K\sqrt{M}$ , donde  $v$  es la velocidad de propagación del sonido en el material.

Otro método consiste en excitar las vibraciones propias del material. Para ello se utilizan placas o varillas que se excitan en sus frecuencias propias y se estudia al sistema en resonancia. En estos casos se tiene:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta v}{\sqrt{3} v} \quad (18)$$

donde  $v$  es la frecuencia de resonancia y  $\Delta v$  es la variación en frecuencia necesaria para llevar la amplitud a la mitad, hacia ambos lados del máximo.

Un método muy utilizado y que aplicaremos en nuestro estudio, consiste en medir el amortiguamiento de las oscilaciones libres de un péndulo de torsión, en el cual la probeta constituye la suspensión del mismo.

La muestra tiene forma de alambre, uno de cuyos extremos está fijo y en el otro se acopla un sistema inercial grande, que permite deformar a la muestra por torsión. Como las variaciones de frecuencia que se pueden obtener en el péndulo son muy pequeñas, se agrega al sistema un mecanismo que pueda variar la temperatura del alambre y se estudia el amortiguamiento en función de la temperatura (ver: Resultados).

Para oscilaciones libres se cumple:

$$E \propto A^2$$

donde  $E$  es la energía y  $A$  la amplitud de la oscilación. Luego:

$$\Delta E \propto 2 A \Delta A \quad \text{y} \quad \frac{\Delta E}{E} = \frac{2 A \Delta A}{A^2} = 2 \frac{\Delta A}{A}$$

pero  $\frac{\Delta A}{A}$  es el decremento logarítmico de las oscilaciones libres, es decir:

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi} \quad (19)$$

Esto nos dice que podemos obtener la fricción interna, midiendo el decremento logarítmico de las oscilaciones libres. De la dependencia de éste con la temperatura, podemos trazar la curva de fricción interna. Las ecuaciones (17), (18) y (19) valen para el caso en que la pérdida de energía sea pequeña.

El módulo, para el caso de oscilaciones libres, se puede obtener de la relación:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi G r^4}{2 L_0 I}} \quad (20)$$

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

Teniendo en cuenta la ecuación (20), podemos escribir:

$$G \propto \nu^2 \quad (21)$$

es decir, el cuadrado de la frecuencia de oscilación es proporcional al módulo de elasticidad. Midiendo la frecuencia en función de la temperatura, podemos obtener la curva de variación del módulo.

### Referencias

- 1) C. ZENER, "Elasticity and Anelasticity of Metals". Chicago (University Press), 1948.
- 2) A.S. NOWICK, "Physical Acoustics", vol. III-A,1 (1966). Academic Press (N. York, London)
- 3) F. SCHILLER, Z. Metallkunde, 53, 59 (1962).
- 4) J. D. FÁST, Metaux-Corrosion-Ind., 36, 435 (1961)
- 5) A.S. NOWICK, "Progress in Metal Physics", vol. IV, 1 (1953). Pergamon Press (London).
- 6) J.F. NYE, "Physical Properties of Crystals" (1957). Oxford Univ. Press (London, N. York)

- 7) K.M. ENTWISTLE, Metall. Reviews, 7 ,175 (1962)
- 8) K. LÜCKE, Z. Metallkde.,53 , 57 (1962)
- 9) K.M. ENTWISTLE, " The Physical Examination of Metals", cap. I (1960),  
Edward Arnold (London).

Hasta ahora hemos tratado las desviaciones al comportamiento elástico perfecto, sólo formalmente y sin considerar el mecanismo íntimo que las produce.

Para hacer estimaciones de las magnitudes que entran en juego, debemos recurrir a modelos atómicos. Por ejemplo, en el caso de resonancia e histéresis mecánica, la razón de su ocurrencia debe buscarse en el movimiento de las dislocaciones en la red (Ref. (8), Cap. I).

Trataremos detalladamente un tipo de fricción interna muy importante, que es producida por el reordenamiento de defectos puntuales en las redes metálicas, inducida por una tensión.

En condiciones de equilibrio, los defectos reticulares ocuparán los sitios permisibles con la misma probabilidad. Si aplicamos una tensión al cristal, podremos favorecer ciertos sitios respecto a otros y obtener una nueva redistribución de los defectos.

En estos procesos, podemos razonablemente suponer que (Ref. (2), Cap. I):

a- La deformación total,  $\epsilon$ , depende linealmente no sólo de la tensión, sino también del valor instantáneo de una variable interna,  $p$ , asociada con el grado de ordenamiento de los defectos:

$$\epsilon = J_u \sigma + K p = \epsilon_e + \epsilon_{ad} \quad (1)$$

b- Para cada valor de  $\sigma$ , la variable interna,  $p$ , tiene un valor de equilibrio,  $\bar{p}$ , proporcional a  $\sigma$ :

$$\bar{p} = \alpha \sigma \quad (2)$$

c-  $p$  tiende a su valor de equilibrio con una velocidad que es proporcional a la desviación desde el estado de equilibrio:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{\tau_\sigma} (\bar{p} - p) \quad (3)$$

donde  $\tau_\sigma$  tiene dimensión de tiempo y estará asociado al tiempo medio de salto, de los átomos, desde un sitio a otro.

Si combinamos las ecuaciones anteriores, eliminando  $p$  y  $\bar{p}$ , obtenemos la ecuación diferencial:

$$(K + J_u) \sigma + \tau_\sigma J_u \frac{d\sigma}{dt} = \epsilon + \tau_\sigma \frac{d\epsilon}{dt}$$

que es de la misma forma que la ecuación diferencial (3), del Cap. I,

con  $J_R = K + J_u$ .

Vemos que, con las hipótesis anteriores, se cumplen los requisitos para que un sólido se comporte anelásticamente y por lo tanto valen aquí las relaciones que hemos deducido para un material de este tipo ( Ver: Cap. I.).

El reordenamiento de defectos inducido por una tensión, es el que ha contribuido mayormente al conocimiento de las propiedades de los defectos en metales y aleaciones. El caso más famoso y mejor conocido, es el reordenamiento de átomos de C en la fase cúbica de cuerpo centrado del Hierro ( Fase  $\alpha$  ). El pico de fricción interna que se obtiene se llama Pico Snoeck<sup>(1)</sup>, en honor a su descubridor.

Desarrollaremos con cierto detalle el formalismo que se utiliza para explicar a este pico, pues un tratamiento análogo se aplica a otros procesos similares.

En la red cúbica de cuerpo centrado, los átomos de metal ocupan los vértices del cubo y el centro<sup>(2)</sup>. Hay dos tipos de sitios intersticiales, es decir, lugares vacíos entre los cuales se puede ubicar un átomo extraño: los tetraédricos y los octaédricos. Toman su nombre del hecho de que los átomos de metal, que limitan a los agujeros, forman los vértices de un tetraédro y un octaédro, respectivamente.

La red y los sitios intersticiales están representados esquemáticamente en la fig. 1.

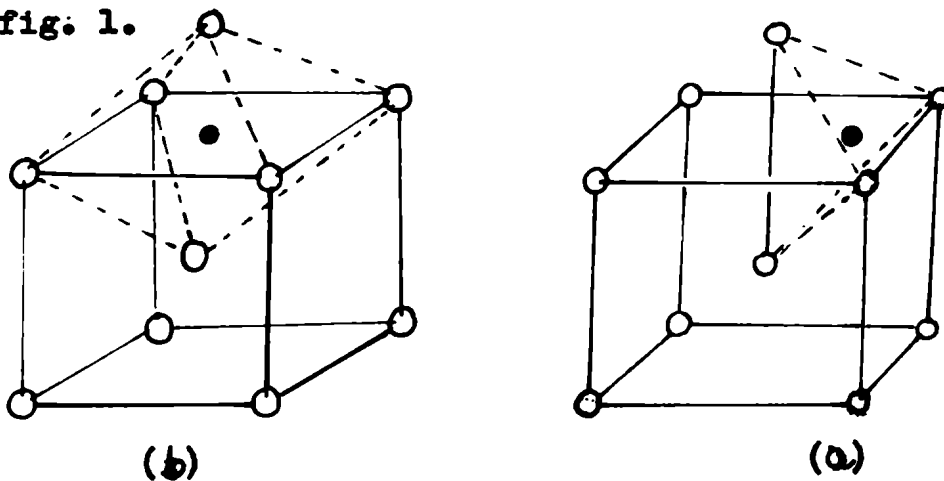


Fig. 1

Red cúbica centrada en el cuerpo, con la ubicación de los sitios intersticiales: (a) tetraédricos, (b) octaédricos.

Si bien los intersticios tetraédricos tienen mayor tamaño que los octaédricos, se sabe que el C en el Hierro ocupa éstos últimos y por lo tanto, nos limitaremos a ellos.

Los posibles intersticios octaédricos ocupables por los átomos de C, en la red no deformada, están en los centros de las caras del cubo y en la mitad de las aristas. Sin embargo, éstos sitios son cristaleográficamente

te equivalentes, pues pueden ser transformados uno en otro cambiando el origen de la celda. Luego, sólo consideraremos a los que están colocados en el centro de las aristas y los resultados que se obtengan, valdrán para los sitios equivalentes de los centros de las caras.

Un átomo de C colocado en uno de estos sitios, producirá una deformación tetragonal de la red, pues la mayor distorsión está en la dirección de los átomos de solvente más próximos, que son los de los vértices del cubo. Si tomamos un sistema de coordenadas, como indica la fig. 2, podemos clasificar a los sitios intersticiales en tres tipos: x, y y z, según qué dirección tenga la distorsión máxima.

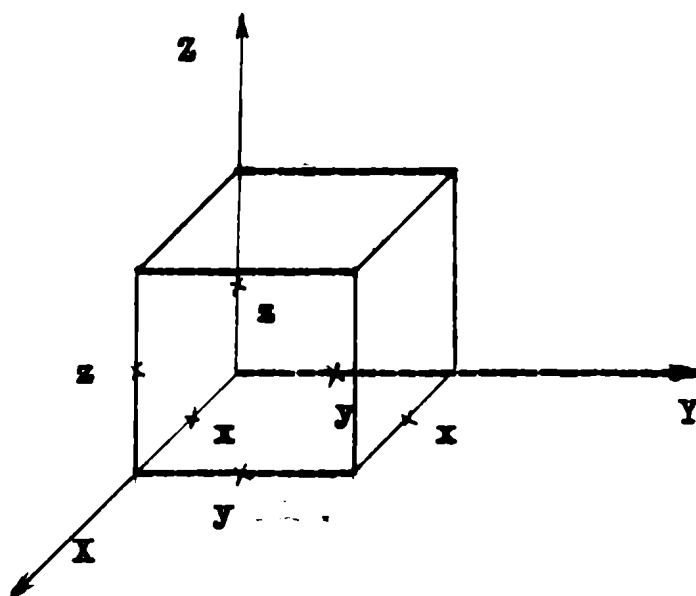
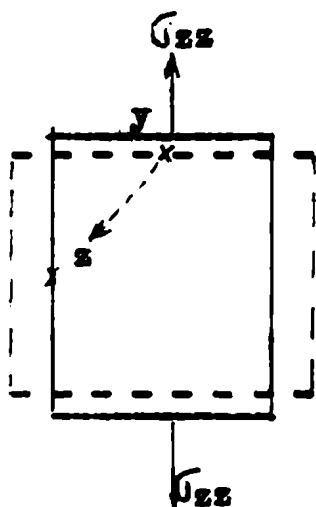


Fig. 2

Si aplicamos una tensión, por ejemplo, en la dirección del eje Z, los intersticiales tenderán a alinearse en esa dirección. Luego, la aplicación de una tensión  $\sigma_{zz}$  favorecerá los saltos del tipo  $x \rightarrow z$  e  $y \rightarrow z$ . Cada salto contribuirá con una deformación adicional en la dirección Z, producida por la rotación en  $90^\circ$  del campo de deformaciones del átomo que salta.



Naturalmente, si aplicamos una compresión en la misma dirección, produciríamos el efecto inverso, es decir, desfavoreceríamos los sitios z.

Al aplicar la tensión  $\sigma_{zz}$ , además de la deformación elástica instantánea, observaremos macroscópicamente una deformación adicional que se establecerá después de cierto tiempo. Esta deformación adicional, será proporcional al número de átomos transportados a los sitios z desde los sitios x e y, es decir, proporcional a  $p = n_z - \frac{n}{3}$ .  $n_z$  representa la población de los sitios z y  $\frac{n}{3}$  lo mismo, pero en ausencia de tensiones.  $n$  es el número de átomos de C por unidad de volumen.

D. Polder<sup>(3)</sup> ha demostrado que, bajo una tensión  $\sigma_{zz}$ , la energía libre es mínima si:

$$\bar{p} = \bar{n}_z - \frac{n}{3} = \frac{2}{9} \left( \frac{n \lambda}{k T} \right) \sigma_{zz}$$

donde  $\bar{n}_z$  es el valor de equilibrio de  $n_z$  a la temperatura T y  $\lambda = \left( \frac{\partial E}{\partial n_z} \right)$  es la deformación, en la dirección z, producida por la llegada de un átomo a un sitio del tipo z.

$\lambda$  puede deducirse (Ref. (2), Cap. I), para el caso del C en Hierro- $\alpha$ , a partir de la tetragonalidad de la Martensita, que se obtiene templando aleaciones Fe-C desde la zona Austenítica (fase cúbica centrada en las caras). Se supone que el C, en la Martensita, se ubica sólo en una clase de sitio intersticial (x, y ó z) y de allí la tetragonalidad de esta fase. Estudiando la variación de la tetragonalidad de la Martensita con la concentración de C, se obtiene  $\lambda$ .

La deformación adicional, en el equilibrio, está dada por:

$$\bar{\epsilon}_a = \left( \frac{\partial E}{\partial n_z} \right) \bar{p} = \frac{2}{9} \frac{n \lambda^2}{k T} = K \sigma$$

Inmediatamente después de haber aplicado la tensión,  $\epsilon_a$  será menor que este valor, pues la redistribución, controlada por la difusión, de los átomos, será incompleta.

La obtención del equilibrio sigue una velocidad de reacción de primer orden, pues la probabilidad de que el sitio z hacia el cual se mueve un átomo de C esté desocupado, es proporcional a la diferencia entre el número de átomos en posición z, para el equilibrio y el mismo número en el instante considerado. Luego:

$$\frac{dn_z}{dt} = \frac{1}{\tau} (\bar{n}_z - n_z)$$

Como  $\bar{\epsilon}_a = \left( \bar{n}_z - \frac{n}{3} \right)$  y  $\epsilon_a = \lambda \left( n_z - \frac{n}{3} \right)$ , nos queda:



$$\frac{d\varepsilon_a}{dt} = -\frac{1}{\tau} (\bar{\varepsilon}_a - \varepsilon_a)$$

Resumiendo, tenemos:

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_a = J_u \sigma + \lambda p$$

$$\frac{dn_z}{dt} = \frac{dp}{dt} = \frac{1}{\tau} (\bar{p} - p)$$

$$\bar{p} = \alpha \sigma$$

donde

$$\lambda = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial n_z} \right); \quad p = n_z - \frac{n}{3}; \quad \alpha = \frac{2}{9} \frac{n \lambda}{k T}$$

Estas relaciones son equivalentes a las ec. (1), (2) y (3), que nos conducían a la ecuación diferencial para un sólido anelástico.

Si la tensión,  $\sigma_{zz}$ , se hace periódica, la fricción interna tendrá una expresión del tipo de la ec. (13) ó (14), del Cap. I. En efecto:

$$Q^{-1} = \Delta_E \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4)$$

$$\text{con} \quad \Delta_E = \frac{2}{9} \frac{E \lambda^2}{k T} n \quad (5)$$

donde E representa el módulo de Young en la dirección Z (Ref. (5), Cap. I).

Si deformamos al metal de otra manera, por ejemplo con una tensión de corte, naturalmente en la expresión anterior el módulo de Young deberá reemplazarse por el de rigidez y cambiará el valor de  $\lambda$ , en la expresión (5). Además, por la geometría de la red, se ve fácilmente que si aplicamos una tensión en la dirección  $\langle 111 \rangle$  (diagonal del cubo), todos los sitios intersticiales varían de la misma manera. En este caso no hay redistribución preferencial y en consecuencia la fricción interna es nula. Este ha sido verificado experimentalmente por L. J. Dijkstra<sup>(4)</sup>.

De las ecuaciones (4) y (5) se concluye que la altura del pico es proporcional a la cantidad, n, de átomos de O en solución sólida. Para poder utilizar esta propiedad con fines analíticos, debemos obtener la constante de proporcionalidad entre altura del pico y concentración, en ca-

da case, pues dependerá del tipo de tensión aplicada y de si la muestra es mono ó policristalina:

Una aplicación más interesante del pico Snoeck, es su utilización en el estudio de fenómenos de precipitación. En efecto, como la altura del pico depende de los átomos de C que se encuentran en solución sólida, si aparecen precipitados de una segunda fase, éstos no contribuirán al proceso. Además, de la variación de la altura del pico en el tiempo, se pueden obtener datos acerca de la forma de los precipitados ( Ref. (5),(7) del Cap. I ).

Otra aplicación importante del pico Snoeck, se refiere a la medición del coeficiente de difusión de los intersticiales a bajas temperaturas. Si  $f$  indica la frecuencia con la cual un átomo salta desde un sitio a otro equivalente y con  $d$  la distancia que recorre en cada salto, obtenemos<sup>(5)</sup>

$$D = \frac{f d^2}{6}$$

D: coeficiente de difusión.

Este vale, si los saltos son al azar en dirección y si los saltos sucesivos no están relacionados.

Si introducimos  $\tau = \frac{1}{f}$ , que es el tiempo medio de permanencia de un átomo en un dado sitio, nos queda:

$$D = \frac{d^2}{6\tau} \quad (6)$$

Podemos suponer que en el caso de relajamiento producido por movimiento de átomos,  $\tau$  sea proporcional al tiempo de relajamiento,  $\tau_r$ ,

$$\tau = \alpha \tau_r$$

luego, la ec. (6) queda:

$$D = \frac{d^2}{6\alpha\tau_r}$$

donde:  $\tau_r = \tau_{r0} e^{-Q_r/RT}$  y por lo tanto:

$$D = \frac{d^2}{6\alpha\tau_{r0}} e^{Q_r/RT} \quad (7)$$

En general, el coeficiente de difusión macroscópica varía con la temperatura según una ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (8)$$

Comparando las ec. (7) y (8), vemos que:

$$Q_r = Q$$

$$D_0 = \frac{d^2}{6\alpha\tau_{re}} \quad (9)$$

El factor,  $\alpha$ , de proporcionalidad entre el tiempo medio de permanencia y el tiempo de relajamiento, depende de la geometría de la red y del tipo de defecto.

Para el caso del pico Snoeck, se obtiene:

$$\tau = \frac{3}{2} \tau_r$$

La ecuación (9) nos dice que midiendo el tiempo de relajamiento y la energía de activación, a partir de los datos de fricción interna, se puede determinar el coeficiente de difusión.

Para que tengamos relajamiento los átomos deben saltar una distancia del orden del parámetro reticular ( algunos Å ). En el caso de las mediciones macroscópicas del coeficiente de difusión, como se mide la penetración de la sustancia en función del tiempo, ésta debe ser apreciable ( varios micrones ) para que pueda ser observada. Esto nos pone una limitación a bajas temperaturas, en donde el coeficiente de difusión es muy bajo y por lo tanto, para obtener una penetración apreciable, deberíamos esperar durante un tiempo prohibitivo. Esta limitación no existe en el caso del relajamiento mecánico, pues las distancias a recorrer son mucho más cortas.

Luego, de los picos de fricción interna podemos determinar el tiempo de relajamiento, de la condición  $\omega\tau_r = 1$ . Variando la frecuencia se puede medir el tiempo de relajamiento a diferentes temperaturas y mediante las ecuaciones que hemos deducido, el coeficiente de difusión en función de la temperatura.

Además del pico Snoeck debido al C en Fe, se han encontrado picos similares, en el mismo metal producidos por otros intersticiales ó en otros metales con la misma estructura cristalina ( ref. (2) y (7), Cap. I ).

El tratamiento es idéntico al que hemos dado para el C en Fe.

Aparecen también, picos atribuibles a otros tipos de defectos (vacancias sustitucionales, etc.), ya sea en pares o aislados, para metales de estructuras diferentes. La recopilación de los resultados puede verse en la literatura<sup>(6)</sup> (ref. (1), (2), (4), (5) y (7), del Cap. I)

La interpretación de éstos datos no es tan simple como en el caso del pico Sneeck, pues aparecen varias dificultades:

1ª.- El ancho de los picos medidos, por lo general, es mayor que el correspondiente a un proceso de relajamiento descrito por la ecuación (4). En efecto, si se cumple:

$$Q^{-1} = \Delta_M \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

haciendo la sustitución  $\omega \tau = x$ , podemos escribir:

$$Q^{-1} = \delta(x) = \Delta_M \frac{x}{1 + x^2} \quad \text{y como}$$

$x = e^{\ln x} = e^z$ , donde  $z = \ln x$ , obtenemos:

$$Q^{-1} = \delta(z) = \Delta_M \frac{e^z}{1 + e^{2z}}$$

Se ve fácilmente que  $\delta(z) = \delta(-z)$  y la ecuación (4) da un pico simétrico en  $\ln \omega \tau$ , como hemos representado en la fig. 7, del Cap. I.

El ancho del pico, a altura mitad, está dado por la condición:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta_M}{4} = \Delta_M \frac{e^z}{1 + e^{2z}}$$

Resolviendo la ecuación, se obtiene:

$$\delta \log(\omega \tau) = 1.144 \quad (10)$$

Luego, si  $\Delta_M$  no depende de  $\omega$  ni de  $\tau$  ( caso del pico Sneeck), el ancho del pico tiene un valor definido.

Los picos de fricción interna cuyo ancho corresponde al valor dado por la ec. (10), se llaman singulares. Luego, un pico singular está definido por un proceso con un único tiempo de relajamiento, es decir, con un único tiempo de acomodación desde un sitio a otro, para los defectos. El ancho de los picos experimentales, nos puede dar una idea sobre el tipo de proceso atómico que actúa. Si el pico medido no es singular, significa que actúa más de un proceso y el pico es la superposición de varios

picos, o bien se puede suponer que  $\tau$  no es constante en todo el cristal, debido a tensiones internas o fluctuaciones estadísticas locales en la composición. A. S. Nowick y B. S. Berry<sup>(7)</sup>, han tratado este último caso en detalle, suponiendo que los tiempos de relajamiento se distribuyen según una ley Gaussiana en  $\ln \tau$ .

2 º - Hemos visto cómo se calcula la fuerza de relajamiento  $\Delta E$ , para el pico Snoeck, a partir del módulo de elasticidad apropiado y del parámetro  $\lambda$ . Esto se puede hacer para el caso del C en hierro, pero no en todos los metales, pues no se tiene la posibilidad de obtener una estructura como la Martensita, con la ubicación de los átomos intersticiales, según cierta dirección.

A.S. Nowick y W.R. Heller<sup>(8)</sup>, mediante el formalismo del dipolo elástico, tratan de resolver el problema del cálculo de la fuerza de relajamiento, para varios tipos de defectos y diferentes estructuras cristalinas. Como la introducción de un defecto puntual en un cristal, produce distorsiones elásticas locales, hay una interacción entre el defecto y una tensión exterior aplicada al cristal. Esta interacción es análoga a la de un dipolo eléctrico con un campo eléctrico exterior y de allí la denominación de dipolo elástico.

3 º - Otra dificultad aparece, cuando se quiere saber, para una dada configuración cristal-defecto, bajo que tensiones se puede inducir una redistribución de los defectos, favoreciendo ciertos sitios respecto a otros. Esto es evidente en nuestro desarrollo del pico Snoeck, suponiendo una tensión uniaxial. El problema se complica cuando <sup>se</sup> utilizan tensiones de otro tipo, u otras estructuras cristalinas y ya no es fácil la visualización. Este problema se ha tratado de resolver mediante varios enfoques. Además del formalismo del dipolo elástico<sup>(8),(9)</sup>, se ha usado el método cristalográfico<sup>(10) a (14)</sup> y la teoría de grupos<sup>(15) a (22)</sup>.

En lo que sigue, usaremos la teoría de grupos para estudiar la posibilidad de tener relajamiento mecánico, en una dada estructura cristalina, en presencia de defectos puntuales, aislados o en pares.

#### Aplicación de la Teoría de Grupos al estudio del relajamiento mecánico.

Usaremos el método de los nodos de relajamiento, desarrollado por J.B. Watchman<sup>(15)</sup> para el estudio de pares de defectos y con la extensión hecha por S. Bhagavantam y P.V. Pantalu<sup>(16)</sup> al caso de defectos libres o aislados.

Se llama defecto atrapado al que se mueve ocupando los sitios adyacentes a otro, que se supone fijo. Defecto libre, es el que se puede mover a través de todo el cristal ocupando posiciones equivalentes.

Para ambos tipos de defectos, el tratamiento es análogo. En el primer caso, el conjunto de sitios a los cuales puede ir el defecto móvil del par, determina un grupo de simetría puntual ( el defecto fije está en el centro de simetría) y en el segundo, como nos restringiremos a tensiones homogéneas, todas las celdas se deforman de la misma manera, permaneciendo equivalentes. Por lo tanto, podemos limitarnos al estudio de lo que ocurre en la celda elemental y tendremos un grupo de simetría espacial.

a- Pares de defectos : A los efectos de facilitar la comprensión del método y sin perder generalidad, utilizaremos un modelo bidimensional. La extensión a tres dimensiones es inmediata.

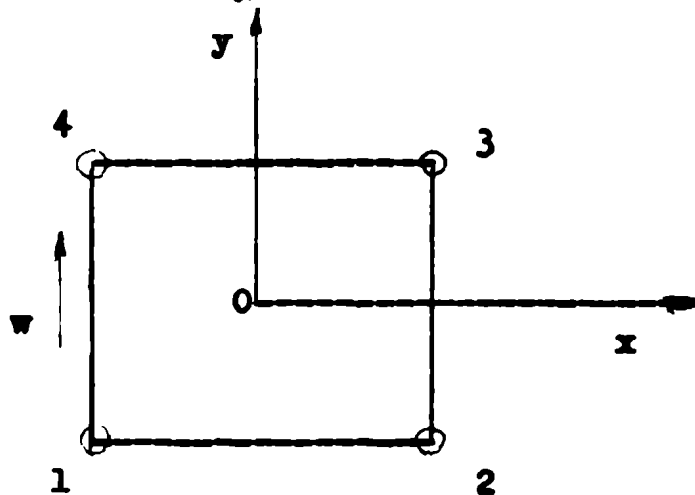


fig. 3

Tomemos la configuración que hemos representado en la fig. 3. El defecto supuesto fije, ocupa el centro del cuadrado y el defecto libre del par puede moverse, ocupando el conjunto de posiciones equivalentes que hemos enumerado de 1 a 4.

En el equilibrio y en ausencia de fuerzas externas, todos los sitios accesibles al defecto tendrán la misma probabilidad de ocupación. Cuando apliquemos fuerzas externas, ciertas posiciones se favorecerán respecto a otras y el sistema se moverá hacia una nueva configuración. Al quitar las fuerzas, la distribución desviada decaerá, hasta alcanzar nuevamente la posición de equilibrio inicial.

Definiendo frecuencias apropiadas, para saltos desde un sitio a otro, podemos construir un sistema de ecuaciones diferenciales lineales de primer orden, para la variación de población de los diferentes sitios en función del tiempo. (15), (23)

En nuestro modelo, hemos tomado una única frecuencia  $w$ , según el lado del cuadrado como muestra la fig. 3. Tenemos:

$$\frac{dn_1}{dt} = n_4 w + n_2 w - n_1 w - n_1 w$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_3 w + n_1 w - n_2 w - n_2 w$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_4 w + n_2 w - n_3 w - n_3 w \quad (11)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = n_3 w + n_1 w - n_4 w - n_4 w$$

donde  $n_i$  representa la población de los sitios  $i$ -ésimos (suponemos que este par de defectos está en un cristal en el cual hay muchos más y por lo tanto, el motivo se repite en todo el cristal). Los miembros de la derecha de la ecuación (11), dan el balance entre la cantidad de átomos (por unidad de tiempo) que llega y la que sale de cada sitio.

Se cumple:

$\sum_i n_i = n$ , donde  $n$  representa el número total de defectos móviles en el par.

Introduciendo,

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \end{pmatrix}; \quad \tilde{C} = \begin{pmatrix} 2w & -w & 0 & -w \\ -w & 2w & -w & 0 \\ 0 & -w & 2w & -w \\ -w & 0 & -w & 2w \end{pmatrix}$$

la ec. (11) puede escribirse:

$$\frac{d\vec{n}}{dt} + \tilde{C} \vec{n} = 0 \quad \text{e bien}$$

$$\left( \tilde{I} \frac{d}{dt} + \tilde{C} \right) \vec{n} = 0 \quad (12)$$

donde  $\tilde{I}$  representa la matriz identidad.

El significado de la matriz  $\tilde{C}$  es inmediato. El elemento  $C_{ij}$  ( $i \neq j$ ) da la probabilidad, por unidad de tiempo, para un salto desde el sitio  $j$  al  $i$ , con signo menos.  $C_{ii}$ , la probabilidad para todos los saltes desde el sitio  $i$ .

Supongamos una solución de la ec. (12), del tipo:

$$\vec{n} = \vec{n}_0 e^{-\lambda t} \quad (13)$$

Sustituyendo en la ec. diferencial (12):

$$- \tilde{I} \vec{n}_0 e^{-\lambda t} + \tilde{C} \vec{n}_0 e^{-\lambda t} = 0 \quad \text{luego}$$

$$(\tilde{C} - \lambda \tilde{I}) \vec{n}_0 = 0$$

Esta ecuación tiene solución si  $|C - \lambda I| = 0$ , que nos da una ecuación de autovalores.

Luego, para que la ec. (13) sea solución de (12), debe cumplirse que  $\lambda$  sea un autovalor de  $C$  y  $\vec{n}_0$  un autovector.

La solución general será una superposición de soluciones del tipo (13), es decir:

$$\vec{n} = \sum_i \vec{n}_0^i e^{-\lambda_i t} \quad (14)$$

donde  $\lambda_i$  serán todos los autovalores de  $C$  y  $\vec{n}_0^i$  los correspondientes autovectores.

La ec. (14) es una suma de funciones de decaimiento. Los  $\lambda_i$  están ligados a los tiempos de relajamiento, pues si hacemos,

$$e^{-\lambda_i t} = e^{-t/\tau_i}$$

donde  $\tau_i = 1/\lambda_i$ ,  $\tau_i$  representa el tiempo que tarda la distribución en alcanzar 1/e de su valor final.  $\lambda_i$  se conoce como frecuencia de relajamiento.

Cada sumando de la solución representa una distribución tal que, desde todos los sitios, decae con la misma frecuencia de relajamiento (o tiempo de relajamiento). Esta configuración se denomina modo de relajamiento.

En definitiva, los autovalores de la matriz  $C$  nos dan las frecuencias de relajamiento y los autovectores los modos de relajamiento. Naturalmente, los  $\vec{n}_0^i$  están determinados por las condiciones iniciales del problema.

Un autovalor es siempre nulo y corresponde al modo de equilibrio, es decir, cuando todos los sitios tienen la población de equilibrio.

Los resultados anteriores nos muestran que cualquier distribución de los defectos, distinta de la del equilibrio, se puede expresar como una combinación lineal de los modos de relajamiento.

Luego, para la resolución de nuestro problema, deberemos determinar los modos y las frecuencias de relajamiento. Esto se puede hacer resolviendo directamente la ecuación de autovalores. Sin embargo, más interesante e informativa es la aplicación de la teoría de grupos, explotando la simetría del sistema.

Los sitios accesibles al defecto nos dan un grupo de simetría puntual. Si enumeramos esos sitios en una determinada secuencia, las operaciones de simetría del grupo puntual intercambiarán sitios equivalentes, modificando la secuencia original. Luego, a cada operación de simetría



le podemos asignar una permutación ó una matriz permutación y el conjunto así formado será una representación del grupo ( llamada representación inmediata<sup>(15)</sup> ) que, de acuerdo a la teoría de grupos, puede ser descompuesta en representaciones irreducibles<sup>(24),(25)</sup>, esto es,

$$\Gamma = \sum_{\lambda} n^{\lambda} \Gamma^{\lambda} \quad (15)$$

donde  $\Gamma^{\lambda}$  es la  $\lambda$ -ésima representación irreducible y  $n^{\lambda}$  nos da el número de veces que  $\Gamma^{\lambda}$  aparece en la descomposición de la representación inmediata  $\Gamma$ . Este número está dado por la ecuación:

$$n^{\lambda} = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi_j^{\lambda} \chi_j \quad (16)$$

donde  $g$  es el orden del grupo;  $g_j$  es el número de elementos en la  $j$ -ésima clase;  $\chi_j^{\lambda}$  es el carácter de la  $j$ -ésima clase en la representación irreducible  $\lambda$  y  $\chi_j$  lo mismo, pero en la representación inmediata. La matriz  $C$  es invariante frente al grupo de matrices permutación de la representación inmediata,<sup>(15)</sup> es decir:

$$C = P C P^{-1}$$

donde  $P$  es cualquier matriz del grupo. Esta propiedad, hace que sea posible hallar una matriz ortogonal que reduzca  $C$  a bloques diagonales.<sup>(24)</sup> Cada uno de éstos bloques corresponde a un modo de relajamiento caracterizado por cierta especie de simetría: la dimensión de cada bloque es igual al producto de la dimensión de la representación irreducible por el número,  $n^{\lambda}$ , de veces que ésta está presente en la descomposición de la representación original. Si  $n^{\lambda} = 1$ , el bloque es diagonal y los vectores base de la representación irreducible son autovectores de la matriz  $C$ <sup>(15)</sup>. Si  $n^{\lambda} > 1$ , el bloque debe ser diagonalizado y los autovectores asociados a ésta representación irreducible, son una combinación lineal de los vectores base construidos a partir de las mismas funciones adaptadas a la simetría.<sup>(20),(21),(22)</sup>

Aplicaremos todo lo dicho a la resolución de nuestro modelo de 4 posiciones:

El grupo puntual es  $C_{4v} = 4mm$ <sup>(26)</sup> y la tabla de caracteres del grupo es:<sup>(28)</sup>

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_v$	$2C_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 ; z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$B_1$	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$yz, zx ; x, y$

Las matrices permutación, que representan a las operaciones de simetría, suponemos que actúan sobre un vector columna:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{pmatrix}$$

y le que hacen es transformarlo en otro, en el que la secuencia está cambiada.

Por ejemplo, el eje de 4<sup>a</sup> orden, que es perpendicular al plano del papel<sup>(26)</sup>, fig. 3, intercambia:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ en } 4 \\ 2 \text{ " } 1 \\ 3 \text{ " } 2 \\ 4 \text{ " } 3 \end{array} \quad \text{o bien} \quad \begin{array}{l} 1 \text{ en } 2 \\ 2 \text{ " } 3 \\ 3 \text{ " } 4 \\ 4 \text{ " } 1 \end{array} , \text{ según el sentido de rotación del eje.}$$

Luego, las matrices permutación que representan a éste eje, son:

$$P(C_4) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad P(C_4^{-1}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} ,$$

pues,

$$P(C_4) \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad P(C_4^{-1}) \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 3 \\ 4 \\ 1 \end{pmatrix}$$

De la misma manera, se pueden construir las matrices para las otras operaciones de simetría del grupo.

En realidad sólo nos interesa el carácter de las matrices y como éste es el mismo para todas las matrices que representen operaciones de simetría de una misma clase, deberemos determinarlo únicamente para una operación de simetría de cada clase.

Las únicas matrices permutación que dan carácter diferente de cero, son aquellas cuyos elementos diagonales no son todos nulos. Por la forma de las matrices permutación, éste implica que las operaciones de simetría correspondientes deben dejar algún sitio sin cambiar. Luego, el carácter de cualquier matriz permutación, será directamente el número de sitios que deja invariantes la operación de simetría que ella representa. Teniendo en cuenta lo que hemos dicho, podemos construir la tabla de caracteres para la representación inmediata:

	E	$2C_4$	$C_2$	$2C_v$	$2C_d$
$\Gamma(P)$	4	0	0	0	$\neq 0$

Aplicando la fórmula (16) podemos encontrar la estructura de la representación ( ec. (15) ), o sea, descomponerla en representaciones irreducibles.

Haciendo los cálculos, obtenemos:

$$n^{A_1} = \frac{1}{8} ( 4 + 2 \cdot 2 ) = 1$$

$$n^{A_2} = \frac{1}{8} ( 4 - 2 \cdot 2 ) = 0$$

$$n^{B_1} = \frac{1}{8} ( 4 - 2 \cdot 2 ) = 0$$

$$n^{B_2} = \frac{1}{8} ( 4 + 2 \cdot 2 ) = 1$$

$$n^E = \frac{1}{8} ( 4 \cdot 2 ) = 1$$

luego,

$$\Gamma = A_1 + B_2 + E$$

Vemos que cada representación irreducible aparece una sola vez en la descomposición y por lo tanto los vectores base de éstas, son autovectores de la matriz  $C$  ( pág. 29 ).

Los vectores base pueden ser encontrados utilizando las funciones adaptadas a la simetría, es decir a partir de las funciones que hemos colocado en la última columna de la tabla de caracteres ( pág. 30 ) y que

se transforman de acuerdo a la especie de simetría ( rep. irreducible) correspondiente (24), (25), (27).

Tomemos un sistema de coordenadas, como se indica en la fig. 4 y asignemos coordenadas a cada sitio, en una unidad arbitraria:

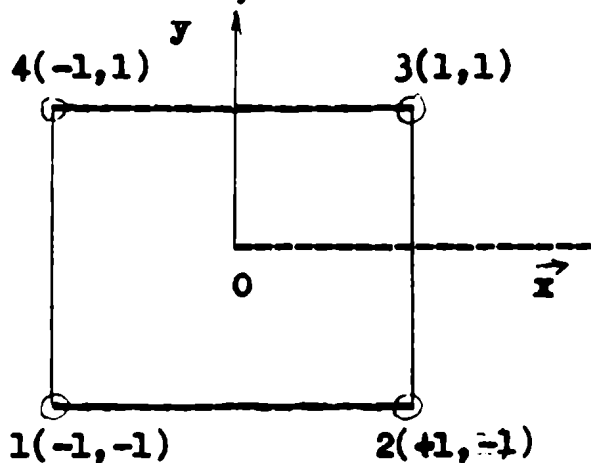


Fig. 4

$x^2 + y^2$  ó  $z^2$ , se transforman de acuerdo a  $A_1$ ; luego:

$$\begin{array}{l}
 A_1: \\
 1; \quad x^2 + y^2 = 2 \quad , \quad z^2 = 1 \\
 2; \quad x^2 + y^2 = 2 \quad , \quad z^2 = 1 \\
 3; \quad x^2 + y^2 = 2 \quad , \quad z^2 = 1 \\
 4; \quad x^2 + y^2 = 2 \quad , \quad z^2 = 1
 \end{array}$$

y el vector base (normalizado), para la representación irreducible  $A_1$

és:

$$\vec{w}^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{4}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$xy$ , se transforma de acuerdo a  $B_2$ ; luego:

$$\begin{array}{l}
 B_2: \\
 1; \quad xy = 1 \\
 2; \quad xy = -1 \\
 3; \quad xy = 1 \\
 4; \quad xy = -1
 \end{array}$$

y el vector base, para  $B_2$  és:

$$\vec{w}^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{4}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

La representación E es bidimensional y por lo tanto tendremos dos vectores base. En efecto, x y se transforman de acuerdo a E (no consideramos z e yz, pues el problema es bidimensional) y por lo tanto:

$$E : \begin{array}{l} 1 ; \quad x = -1 \quad , \quad y = -1 \\ 2 ; \quad x = 1 \quad , \quad y = -1 \\ 3 ; \quad x = 1 \quad , \quad y = 1 \\ 4 ; \quad x = -1 \quad , \quad y = 1 \end{array}$$

luego,

$$\vec{w}_1 = \frac{1}{\sqrt{4}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \vec{w}_2 = \frac{1}{\sqrt{4}} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Como cada vector base es autovector de la matriz C, podemos encontrar los autovalores a partir de la relación:

$$C \vec{u} = \lambda \vec{u}$$

donde  $\vec{u}$  es un autovector y  $\lambda$  el autovalor correspondiente.

Teniendo en cuenta la expresión de C (pág. 27) y los autovectores, queda:

$$C \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \lambda_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad y \quad \lambda_1 = 0$$

$$C \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \lambda_2 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad y \quad \lambda_2 = 4w$$

La representación E nos da dos autovectores para el mismo autovalor:

$$C \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \lambda_E \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad C \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \lambda_E \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad y \quad \lambda_E = 2w$$

Esta solución corresponde a un modo de relajamiento debilmente degenerado.

En la fig. 5 hemos representado los resultados obtenidos. Los números

que aparecen en cada sitio, indican la probabilidad de ocupación relativa, del mismo.

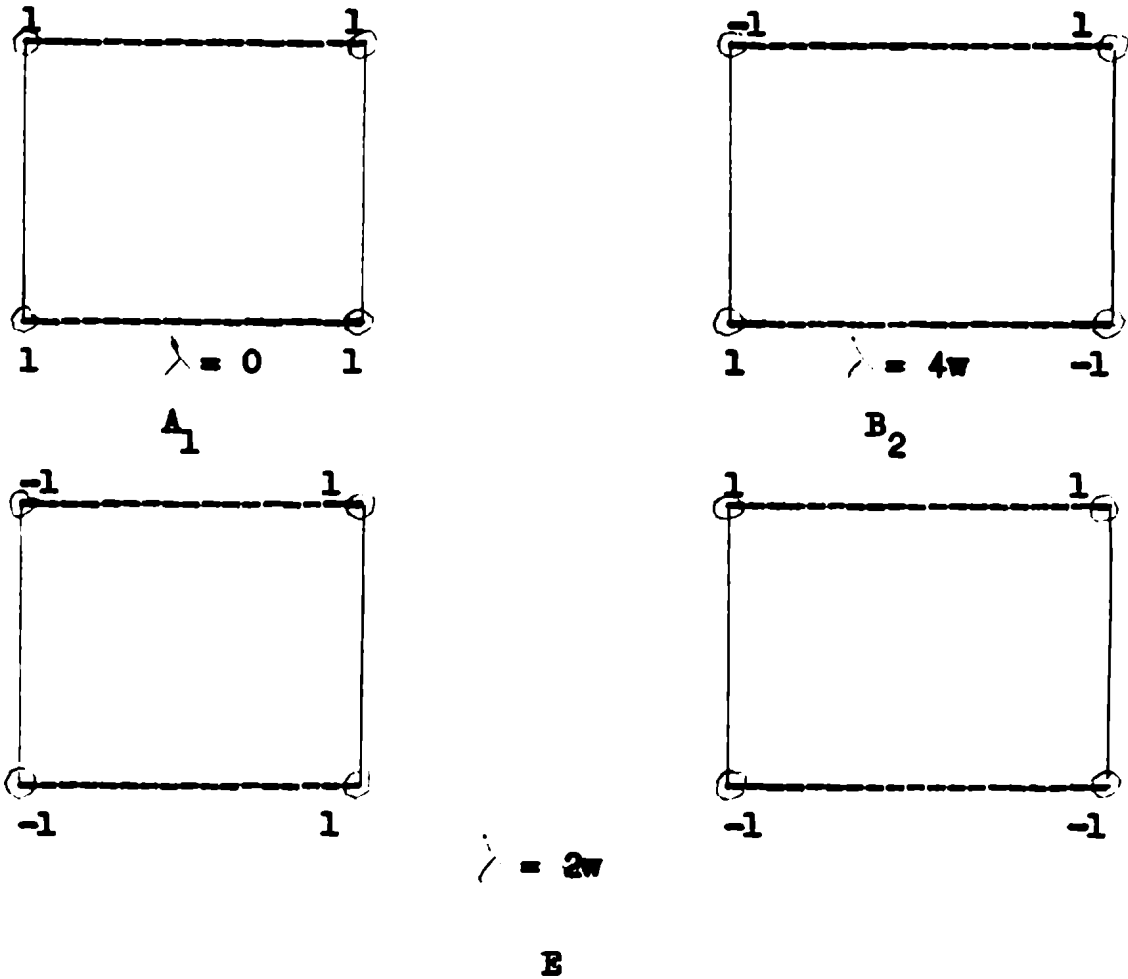


Fig. 5

Modos de relajamiento, para el modelo de 4 posiciones

En el modo de simetría  $A_1$ , todos los sitios están ocupados con la misma probabilidad y la frecuencia de relajamiento es nula; éste modo corresponde al equilibrio.

El modo de simetría  $B_2$ , corresponde a una distribución de los defectos diferente de la de equilibrio y los sitios 2 y 4 están subocupados en la misma cantidad que están sobreocupados 1 y 3. El razonamiento para los dos modos de simetría E, es análogo.

Si en algún sitio, hubiera aparecido el número 0 (para un modo distinto del de equilibrio), indicaría que éste no está favorecido ni desfavorecido, es decir, tiene la población de equilibrio. Además, en todo modo diferente del de equilibrio, la suma de los números de cada sitio se anula. Este es debido a que el número total de átomos es constante. Todo lo antedicho se puede visualizar fácilmente, si resolvemos la ec. diferencial (11) utilizando los métodos tradicionales, para la resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales lineales de primer orden, pues hubieramos obtenido la solución: (23)

$$n_1 = n_0^1 + n_0^2 e^{-4wt} - n_0^3 e^{-2wt} - n_0^4 e^{-2wt}$$

$$n_2 = n_0^1 - n_0^2 e^{-4wt} + n_0^3 e^{-2wt} - n_0^4 e^{-2wt}$$

$$n_3 = n_0^1 + n_0^2 e^{-4wt} + n_0^3 e^{-2wt} + n_0^4 e^{-2wt}$$

$$n_4 = n_0^1 - n_0^2 e^{-4wt} - n_0^3 e^{-2wt} + n_0^4 e^{-2wt}$$

Los valores de las constantes  $n_0^1$ ,  $n_0^2$ ,  $n_0^3$  y  $n_0^4$  sólo se pueden determinar dando las condiciones iniciales del problema.

Las ecuaciones anteriores, pueden pensarse en la forma:

$$\begin{array}{rcccccccc} n_1 & & 1 & & 1 & & -1 & & -1 \\ n_2 & = & n_0^1 & 1 & + & n_0^2 & -1 & e^{-4wt} & + & n_0^3 & 1 & e^{-2wt} & + & n_0^4 & -1 & e^{-2wt} \\ n_3 & & 1 & & 1 & & 1 & & 1 & & 1 & & 1 & & 1 \\ n_4 & & 1 & & -1 & & -1 & & -1 & & & & & & 1 \end{array}$$

con lo cual, vemos inmediatamente el significado de los números que aparecen en cada sitio, en la fig. 5.

$n_0^1$  representa la población de los sitios, en el modo de equilibrio. Si dividimos las ecuaciones anteriores, por este número, podemos expresar los resultados en función de la población relativa al equilibrio y probabilidad de ocupación relativa.

La teoría de grupos, además de permitirnos resolver elegantemente el problema de hallar las frecuencias y los modos de relajamiento, en una dada configuración de defectes, nos brinda una información adicional, a saber, las reglas de selección.

El significado físico de los modos de relajamiento e de las especies de simetría que pueden aparecer más que , nos dan todas las inequivalencias que pueden establecerse entre los sitios, compatibles con la simetría. Queremos saber si alguna de estas inequivalencias puede ser producida por la aplicación de una tensión, es decir, qué modo de los que aparecen en la solución general, puede ser mecánicamente activo. Para ello utilizaremos un criterio muy similar al que se usa para determinar la actividad Raman, de un modo normal de vibración, de una molécula<sup>(27)</sup>.

En efecto, el tensor de las tensiones se transformará por las opera -

ciones de simetría del grupo y cada operación de simetría estará representada por una matriz de sexto orden<sup>(16), (27)</sup>. Este conjunto de matrices da una representación del grupo, que puede ser reducida.

Podremos tener inequivalencias (o redistribuciones preferenciales), producidas por tensiones, si hay especies de simetría que aparecen simultáneamente en la descomposición de la "representación inmediata" y en la del tensor de tensiones. Esto nos dice que hay alguna componente del tensor (o combinación lineal de ellas), que se transforma de la misma manera que la inequivalencia introducida, frente a las operaciones de simetría del grupo, o lo que es lo mismo, ésta tensión pudo haberla producido.

E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius y P.C. Cross<sup>(27)</sup>, han tabulado, para cada uno de los grupos puntuales, a que especie de simetría pertenecen las componentes del tensor de polarizabilidad. Estos resultados valen para el tensor de tensiones, pues ambos son simétricos y de segundo rango. Como las componentes de un tensor simétrico de segundo rango se transforman como el producto de las coordenadas<sup>(27)</sup>, podemos reemplazar, en la tabla de caracteres de la página 30,  $x^2 + y^2$  por  $\sigma_{xx} + \sigma_{yy}$ ,  $z^2$  por  $\sigma_{zz}$ , etc. y la estructura de la representación del tensor de tensiones queda:

$$T = 2 A_1 + B_1 + E + B_2$$

Para la representación inmediata tenemos:

$$T = A_1 + B_2 + E$$

Comparando las dos ecuaciones, vemos que los 4 modos pueden ser excitados mecánicamente. Sin embargo,  $A_1$  corresponde al modo de equilibrio y no nos interesa; en la especie de simetría  $B_2$  aparece la componente  $\sigma_{xy}$  del tensor de tensiones y en la E las componentes  $\sigma_{yz}$ ,  $\sigma_{xz}$ , pero como el problema es bidimensional tampoco nos interesan. Luego, el único modo mecánicamente activo, en nuestro modelo de 4 posiciones, es el  $B_2$  y bajo una tensión de corte  $\sigma_{xy}$ . Esto nos indica que podríamos tener fricción interna en nuestro cristal hipotético, bajo una tensión  $\sigma_{xy}$  y la frecuencia de relajamiento valdría  $4w$  y el tiempo de relajamiento  $1/4w$ , donde  $w$  es la frecuencia de salto de los átomos desde un sitio a otro, en la dirección del lado del cubrudo. Naturalmente, el pico que mediríamos sería singular, pues desde todos los sitios tenemos la misma frecuencia de recomedación. Luego, la excitación de un sólo modo nos da un pico singular.



Hasta ahora, hemos supuesto que el defecte móvil del par puede ocupar sitios de un sólo tipo. En ése caso, cada representación irreducible aparece una sólo vez en la descomposición de  $\mathcal{T}$  y los vectores base, de las especies de simetría que aparecen, son autovectores de la matriz  $\tilde{C}$ . Este no vale cuando el defecte puede ocupar sitios de diferentes tipos, por ejemplo un sitio intersticial octaédrico y uno tetraédrico, en una estructura exagonal compacta<sup>(18)</sup>.

Trataremos éstos casos, con nuestro modelo de la fig. 4 y el agregado de otro tipo de sitios, en el centro de los lados del cuadrado, fig.6.

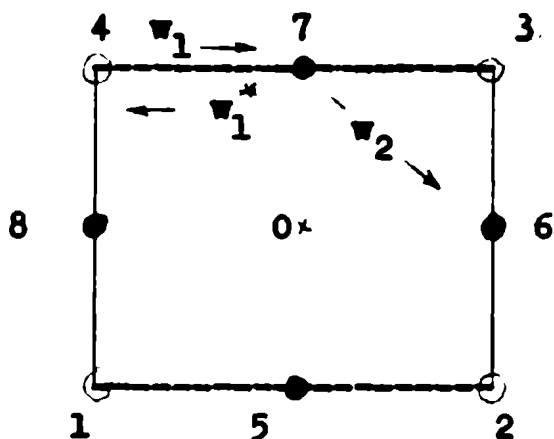


fig. 6

Naturalmente, los sitios 1,2,3 y 4 no son equivalentes a los 5,6,7 y 8, pues los últimos están más cerca del defecte central. Hemos tomado tres frecuencias de salto, como se muestra en la fig. 6:  $w_1$ , para saltos desde sitios ubicados en los vértices del cuadrado a los más próximos de los centros de los lados;  $w_2$ , para saltos entre sitios de los centros de los lados y  $w_1^*$ , inversa de la frecuencia  $w_1$ .

Como antes, debemos encontrar la estructura de la representación inmediata. Las operaciones de simetría son las mismas, pues el grupo puntual no ha cambiado. Luego, aplicando el formalismo que hemos dado, se obtiene:

	E	$2C_4$	$C_2$	$2C_v$	$2C_d$
$\mathcal{T}$	8	0	0	2	2

para la tabla de caracteres de la representación inmediata. Descomponiendo en representaciones irreducibles, queda:

$$\mathcal{T} = 2A_1 + B_1 + B_2 + 2E$$

Como las rep. irreducibles  $A_1$  y E aparecen más de una vez, en la descomposición de  $\mathcal{T}$ , los vectores base de éstas especies de simetría no

son autovectores de la matriz  $C$  y por lo tanto, debemos encontrar un método para obtenerlos.

Las operaciones de simetría del grupo puntual nunca transforman sitios de un tipo en el otro, pues éstos no son equivalentes. Los vectores de simetría obtenidos para los dos tipos de sitios, constituyen separadamente base para la rep. irreducible de la cual se toman las coordenadas de simetría. Una combinación lineal de los dos vectores base es el autovector de  $C$ , correspondiente a esa especie de simetría (pág. 29)

Si asignamos coordenadas a cada sitio, como se indica en la fig. 7, podemos construir los vectores de simetría, que normalizados se transforman en vectores base. Hemos tomado, por conveniencia, diferentes unidades para las coordenadas de los dos tipos de sitios:

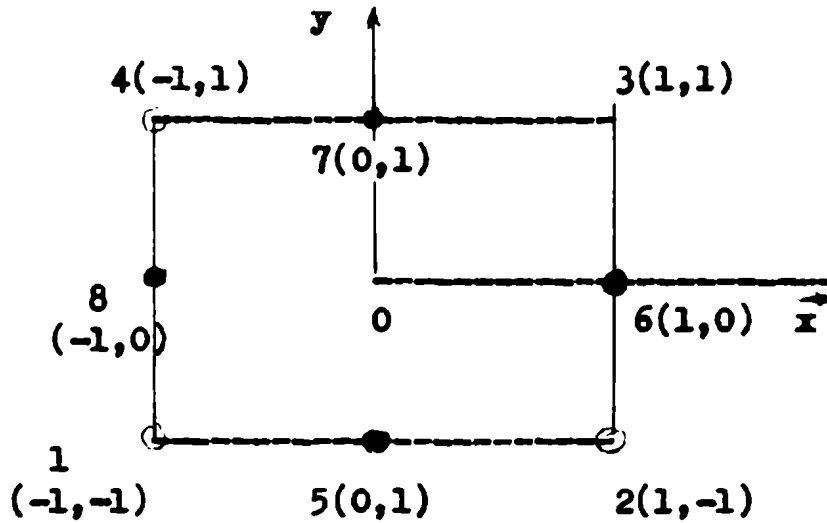


Fig. 7

Podemos construir la tabla:

Tabla 1

Sitio	(x,y)	$A_1$		$B_1$		$B_2$	$E$		
		$x^2 + y^2$	$x^2 - y^2$	$xy$	$x$	$y$			
1	(-1,-1)	1	0	0	1	-1	0	-1	0
2	(1,-1)	1	0	0	-1	1	0	-1	0
3	(1,1)	1	0	0	1	1	0	1	0
4	(-1,1)	1	0	0	-1	-1	0	1	0
5	(0,-1)	0	1	-1	0	0	0	0	-1
6	(1,0)	0	1	1	0	0	1	0	0
7	(0,1)	0	1	-1	0	0	0	0	1
8	(-1,0)	0	1	1	0	0	-1	0	0
		$\frac{1}{\sqrt{4}}$	$\frac{1}{\sqrt{4}}$	$\frac{1}{\sqrt{4}}$	$\frac{1}{\sqrt{4}}$	$\frac{1}{\sqrt{4}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{4}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$

En la última fila de la tabla, hemos puesto el factor de normalización por el que debe multiplicarse el vector de la columna correspondiente. Si con éstos vectores base, tomados como columnas, construimos una matriz,  $\tilde{S}$ , ésta transformará a  $\tilde{C}$  en bloques diagonales (pág. 29) y cada bloque corresponde a una dada especie de simetría. Tenemos:

$$\tilde{S}^{-1} \tilde{C} \tilde{S} = \tilde{C}_{diag.}$$

Como  $\tilde{S}$  es una matriz ortogonal (por la propiedad de ortogonalidad de los vectores base),  $\tilde{S}^{-1} = \tilde{S}^t$ , donde  $\tilde{S}^t$  es la matriz transpuesta de  $\tilde{S}$ , podemos escribir:

$$\tilde{S}^t \tilde{C} \tilde{S} = \tilde{C}_{diag.} \quad (17)$$

Con las frecuencias definidas en la fig. 6, la matriz  $\tilde{C}$  queda:

$$\tilde{C} = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 & 0 & -w_1^* & 0 & 0 & -w_1^* \\ 0 & A & 0 & 0 & -w_1^* & -w_1^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A & 0 & 0 & -w_1^* & -w_1^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A & 0 & 0 & -w_1^* & -w_1^* \\ -w_1 & -w_1 & 0 & 0 & B & -w_2 & 0 & -w_2 \\ 0 & -w_1 & -w_1 & 0 & -w_2 & B & -w_2 & 0 \\ 0 & 0 & -w_1 & -w_1 & 0 & -w_2 & B & -w_2 \\ -w_1 & 0 & 0 & -w_1 & -w_2 & 0 & -w_2 & B \end{pmatrix}$$

donde  $A = 2w_1$  ;  $B = 2w_1^* + 2w_2$

Teniendo en cuenta la tabla 1, las matrices  $\tilde{S}$  y  $\tilde{S}^t$  tienen la expresión:

$$\tilde{S} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{S}^t = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1/2 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 \\ -1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1/\sqrt{2} \\ -1 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

$$\begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & \sqrt{2} & 2 & \sqrt{2} \end{matrix}$$

donde los números que aparecen debajo de cada columna de  $\tilde{S}$ , corresponden a los factores por los que hay que multiplicar la columna correspondiente; para  $\tilde{S}^t$  lo mismo, pero para las filas.

Aplicando la ec. (17), obtenemos:

$$C_{diag.} = \begin{pmatrix} \boxed{2w_1} & \boxed{-2w_1^*} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \boxed{-2w_1} & \boxed{2w_1^*} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{2w_1^* + 4w_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \boxed{2w_1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \boxed{2w_1} & \boxed{2w_1^* / \sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \boxed{2w_1 / \sqrt{2}} & \boxed{2w_1^* + 2w_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \boxed{2w_1} & \boxed{2w_1^* / \sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \boxed{2w_1 / \sqrt{2}} & \boxed{2w_1^* + 2w_2} & 0 \end{pmatrix}$$

Cada bloque corresponde a una representación irreducible. Por el orden en que hemos puesto los vectores base en la matriz  $\tilde{S}$ , el primer bloque corresponde a la representación  $A_1$ , el segundo a la  $B_1$ , el tercero a la  $B_2$  y el cuarto a  $E$ . Notemos que cada bloque tiene dimensión igual al producto de la dimensión de la rep. irreducible por un número de veces,  $n$ , que ésta entra en la descomposición de  $T$ . Como  $B_1$  y  $B_2$  son representaciones unidimensionales y entran una sola vez en la descomposición, el bloque se reduce a un número, sobre la diagonal de  $C$ .

La representación  $E$  es bidimensional y da modos doblemente degenerados; el bloque correspondiente, como vemos, se puede descomponer en dos bloques iguales.

Para hallar los autovalores de  $C$ , debemos diagonalizar cada bloque por separado:

$$A_1 : \begin{vmatrix} 2w_1 - \lambda & -2w_1^* \\ -2w_1 & 2w_1 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

que nos da:  $\lambda(\lambda - 2(w_1 + w_1^*)) = 0$ , resolviendo queda:

$$\lambda_1 = 0 \quad ; \quad \lambda_2 = 2(w_1 + w_1^*)$$

$$B_2 : \quad \lambda^{B_2} = 2\omega_1 \quad ; \quad B_1 : \quad \lambda^{B_1} = 2(\omega_1^* + 2\omega_2)$$

Hemos considerado sólo los modos que pueden ser excitados mecánicamente.

Tenemos dos modos de especie  $A_1$  : uno con frecuencia de relajamiento nula, que corresponde al equilibrio y el otro con frecuencia  $2(\omega_1 + \omega_1^*)$ , que puede ser excitado por una tensión  $\sigma_{xx} + \sigma_{yy}$ .

Aparece un modo de especie  $B_2$ , excitable por una tensión  $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$  y con una frecuencia de relajamiento  $2(\omega_1^* + 2\omega_2)$ .

Debemos encontrar la expresión de los modos de relajamiento, es decir, los autovectores de la matriz  $C$ .

Se cumple:

$$\vec{u}^{A_1} = a \vec{w}_1^{A_1} + b \vec{w}_2^{A_1} \quad \text{donde } \vec{w}_1^{A_1} \text{ y } \vec{w}_2^{A_1} \text{ son}$$

los vectores base de la rep. irreducible  $A_1$  y  $\vec{u}^{A_1}$  es el autovector de  $C$ .

Reemplazando valores:

$$\vec{u}^{A_1} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Luego, el modo de relajamiento está formado por dos partes, una para cada tipo de sitio. Si dividimos la ecuación anterior por  $a$ , obtenemos:

$$\frac{1}{a} \vec{u}^{A_1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{b}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Si  $\vec{u}^{A_1}$  es autovector de  $C$ , también lo es  $\vec{u}^{A_1}/a$ . Haciendo  $b/a = R$ , podemos escribir:

$$\vec{u}^{\lambda_1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ R \\ R \\ R \\ R \end{pmatrix}$$

R, representa una probabilidad de ocupación relativa de un tipo de sitio respecto al otro, en un determinado modo. Se denomina relación de ocupación.

Imponiendo la condición de que  $\vec{u}^{\lambda_1}$  sea autovector de la matriz C, podemos expresar a R en función de las frecuencias de salto. En efecto:

$$C \vec{u}^{\lambda_1} = \lambda_1 \vec{u}^{\lambda_1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ R \\ R \\ R \\ R \end{pmatrix}$$

luego:

$$C = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ R \\ R \\ R \\ R \end{pmatrix} = \lambda_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ R \\ R \\ R \\ R \end{pmatrix}$$

Para  $\lambda_1 = 0$ , nos queda:

$$2w_1 - 2R w_1^* = 0 \quad , \quad \text{luego} \quad R = \frac{w_1}{w_1^*} \quad , \quad \text{que nos dá la}$$

relación de ocupación, en el equilibrio. Si  $w_1 = w_1^*$ , tenemos  $R = 1$  y los dos tipos de sitios tienen la misma probabilidad de ocupación.

Para  $\lambda_1 = 2(w_1 + w_1^*)$  obtenemos:

$$2w_1 - 2R w_1^* = 2(w_1 + w_1^*) R \quad y \quad R = \frac{w_1}{2w_1^* + w_1}$$

En la fig. 8 se resumen los resultados obtenidos para los modos mecánicamente activos.

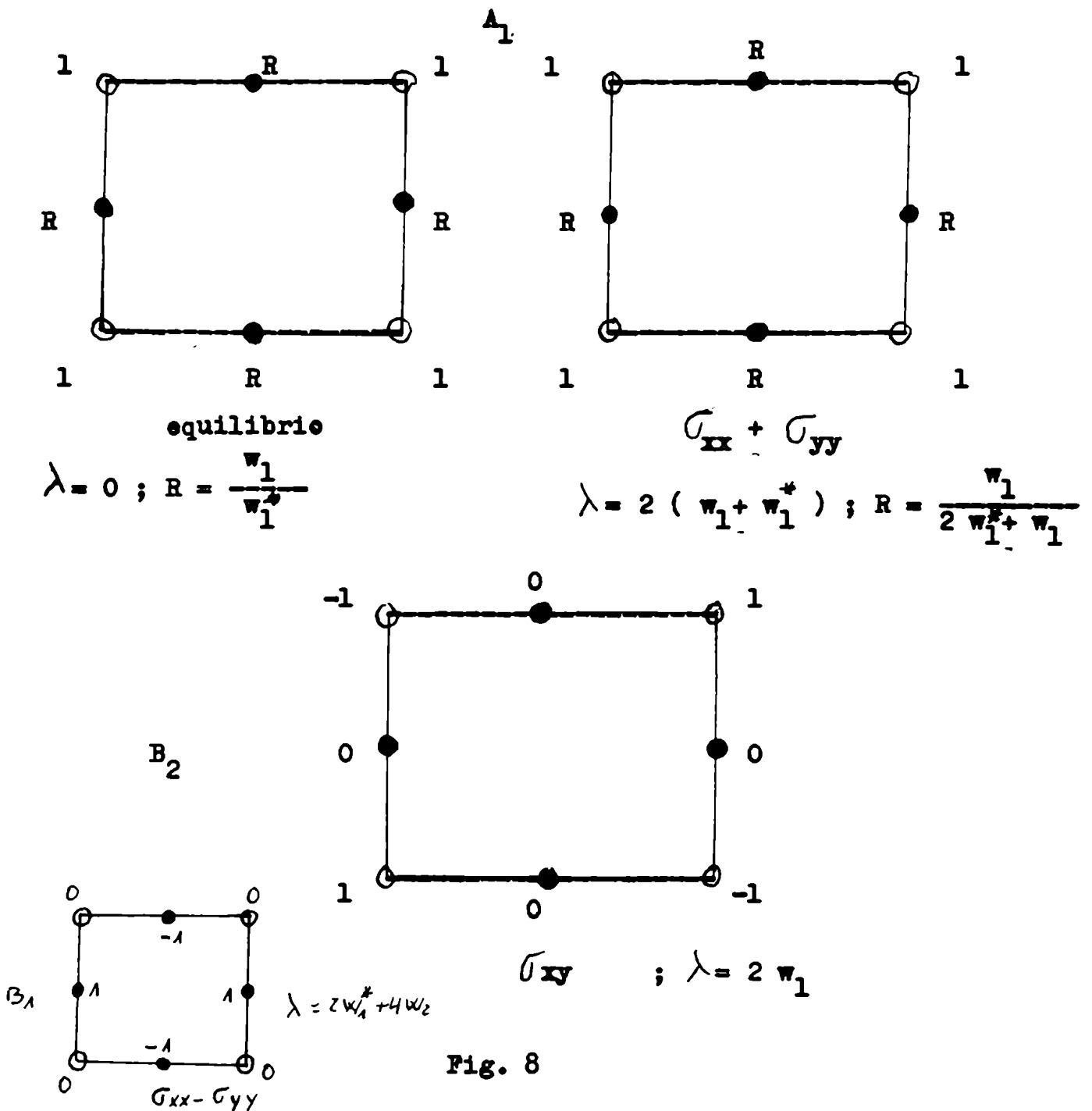


Fig. 8

El tratamiento anterior puede generalizarse fácilmente al caso de más de dos tipos de sitios. Además, puede introducirse otras frecuencias de salto desde un sitio a otro, según direcciones diferentes. Por ejemplo, no hemos considerado la posibilidad de intercambio entre el defecto colocado en el centro del cuadrado y supuesto fijo, con el defecto móvil. Aún cuando admitamos este proceso, la frecuencia correspondiente no aparecería en los modos de relajamiento mecánicos, pues las tensiones son centro-simétricas y no pueden alterar la población del centro de simetría.

El número y tipo de frecuencias de salto que deban introducirse, dependerá del problema particular y de la estructura cristalina del material, pues los saltos según ciertas direcciones pueden ser más "fáciles" que en otras<sup>(18)</sup>.

b- Defectos libres

El formalismo utilizado hasta ahora es válido para defectos libres, excepto que aparece un grupo de simetría espacial. Habíamos dicho que si el cristal se deforma homogéneamente, se conserva la equivalencia entre las celdas y podemos limitarnos al estudio de lo que ocurre en una de ellas. Luego, consideraremos como equivalentes a la identidad todas las translaciones reticulares en el grupo espacial.

Si el grupo cociente (del grupo espacial), respecto al subgrupo invariante de las translaciones reticulares, es isomorfo con el grupo puntual correspondiente.<sup>(228)</sup> Este grupo se llama también grupo factor (en el grupo espacial) del de las translaciones reticulares. Si consideramos a las translaciones reticulares como la identidad, el grupo factor (o cociente) está limitado a las operaciones de simetría que operan dentro de la celda.

Como dos grupos isomorfos tienen la misma tabla de caracteres<sup>(24),(25)</sup>, podemos usar directamente la del grupo puntual y aplicar el tratamiento dado para pares de defectos a cada conjunto de posiciones equivalentes en la celda.

Supongamos un cristal bidimensional hipotético, con la celda que se indica en la fig. 9

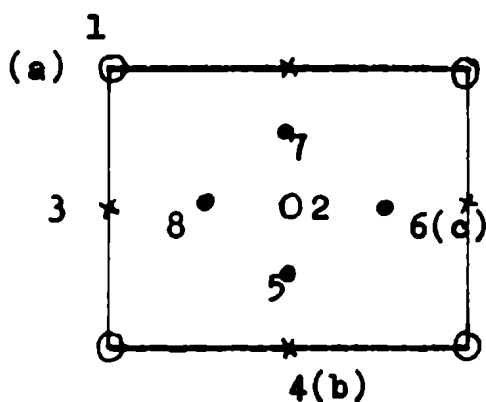


Fig. 9

Tenemos dos átomos por celda, (a), en las posiciones que hemos designado 1 y 2. Supongamos además que tenemos dos tipos de posiciones intersticiales, (b) y (c); hay dos sitios del tipo (b), 3 y 4 y cuatro del tipo (c), 5, 6, 7 y 8, por celda. En realidad las posiciones de los átomos 1 y 2 son indistinguibles pues podemos transferir una en otra cambiando el origen de la celda; en lo sucesivo no las consideraremos pues no pueden dar lugar a ningún tipo de relajamiento.

Debemos encontrar la estructura de la representación inmediata, a los efectos de obtener los modos y las frecuencias de relajamiento. Para ello, es necesario saber como se transforma cada una de las posiciones equivalentes, en el cristal, al aplicar las operaciones de simetría del grupo factor (por lo menos una de cada clase).



Sólo los sitios que quedan sin mover (en éste caso significa que desde un sitio del tipo 1, fig. 9, pasamos a otro del tipo 1, etc.) contribuirán al carácter.

El primer paso es identificar en la celda unitaria, las operaciones de simetría que corresponden a cada clase del grupo factor. Esto se facilita ubicando los elementos de simetría del grupo puntual<sup>(25)</sup> y teniendo en cuenta que las operaciones de simetría del grupo factor son las mismas o combinaciones de ellas con las traslaciones ( ejes rototraslaterios, planos con deslizamiento, etc.). La combinación de una rotación con una traslación siempre da una rotación ó rototraslación alrededor de un eje paralelo; una reflexión en un plano combinada con una traslación dará un plano con deslizamiento, paralelo al original; una inversión y una traslación resulta en otra inversión y una roterreflexión combinada con una traslación da otra roterreflexión paralela al eje original<sup>(28)</sup>. Luego, los elementos de simetría del grupo factor siempre son paralelos (o coincidentes) al elemento correspondiente del grupo puntual. Si en el grupo factor están incluidas todas las operaciones de simetría del grupo puntual ( no siempre sucede), directamente aplicamos éstas a la celda.

La celda de la fig. 9 corresponde al grupo espacial  $p4m$  y el grupo puntual correspondiente es  $4mm = C_{4v}$ ; el grupo espacial, con la ubicación de los elementos de simetría, está dado en la fig. 10 ( ref: (29), pág. 66).

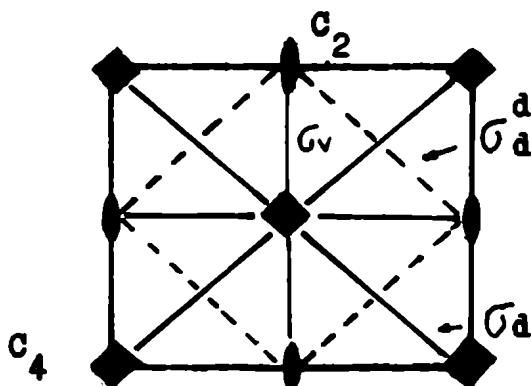


Fig. 10

Grupo espacial  $p4m$ .  $\sigma_d^d$  indica un plano con deslizamiento.

Las posiciones equivalentes ocupadas por los sitios de la fig. 9 son:<sup>(29)</sup>

Sitio	Posición equivalente
(b) 3	11
4	20
5	
6	
(c) 7	4d
8	

El centro del grupo espacial coincide con el de la celad; además en la fig. 10 hemos marcado las operaciones de simetría que son paralelas ( e coincidentes) a las del grupo puntual.

Aplicando las operaciones de simetría a cada conjunto de posiciones equivalentes ( tomando una operación de simetría per clase) obtenemos:

Operación de simetría	Permutación de los sitios
E	(3) (4) (5) (6) (7) (8)
C <sub>2</sub>	(3) (4) (5 7) (6 8)
C <sub>4</sub>	(3 4) (5 6 7 8)
σ <sub>v</sub>	(3) (4) (5 7) (6) (8)
σ <sub>d</sub>	(3 4) (5 8) (6 7)

Los símbolos entre paréntesis indican permutaciones de los elementos correspondientes<sup>(30)</sup>; cuando hay un sólo número significa que el sitio correspondiente queda invariante frente a la operación de simetría. Teniendo en cuenta la tabla anterior podemos escribir, para los caracteres de la representación inmediata:

	E	2C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	2σ <sub>v</sub>	2σ <sub>d</sub>
T <sub>(b)</sub>	2	0	2	2	0
T <sub>(c)</sub>	4	0	0	2	0

Usando la tabla de caracteres de la pág. 29 y descomponiendo en representaciones irreducibles, queda:

$$T_{(b)} = A_1 + B_1 \quad ; \quad T_{(c)} = A_1 + B_1 + E$$

y para ambos tipos de sitios, (b) y (c), aparece un modo mecánicamente activo de especie B<sub>1</sub>. No tenemos en cuenta la especie E a los efectos de las reglas de selección mecánicas pues el problema es bidimensional.

Si introducimos frecuencias de salte entre los sitios y tenemos un sistema de coordenadas, fig. 11, podemos calcular los modos y frecuencias de relajamiento.

La matriz C tiene la expresión:

$$\tilde{C} = \begin{pmatrix} A & -w_2 & 0 & 0 & 0 & -w_1^* \\ -w_2 & A & -w_1^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -w_1 & B & -w_3 & 0 & -w_3 \\ -w_1 & 0 & -w_3 & B & -w_3 & 0 \\ 0 & -w_1 & 0 & -w_3 & B & -w_3 \\ -w_1 & 0 & -w_3 & 0 & -w_3 & B \end{pmatrix}$$

donde  $A = w_1 + w_2$  y  $B = w_1^* + 2w_3$

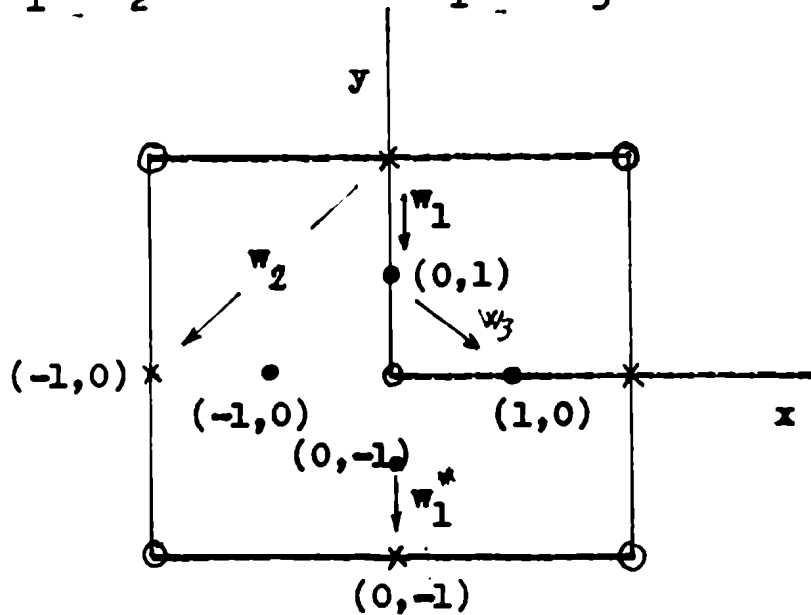


Fig. 11

Los modos y las frecuencias de relajamiento están representados en la fig. 12; hemos tomado sólo los mecánicamente activos, aparte del de equilibrio.

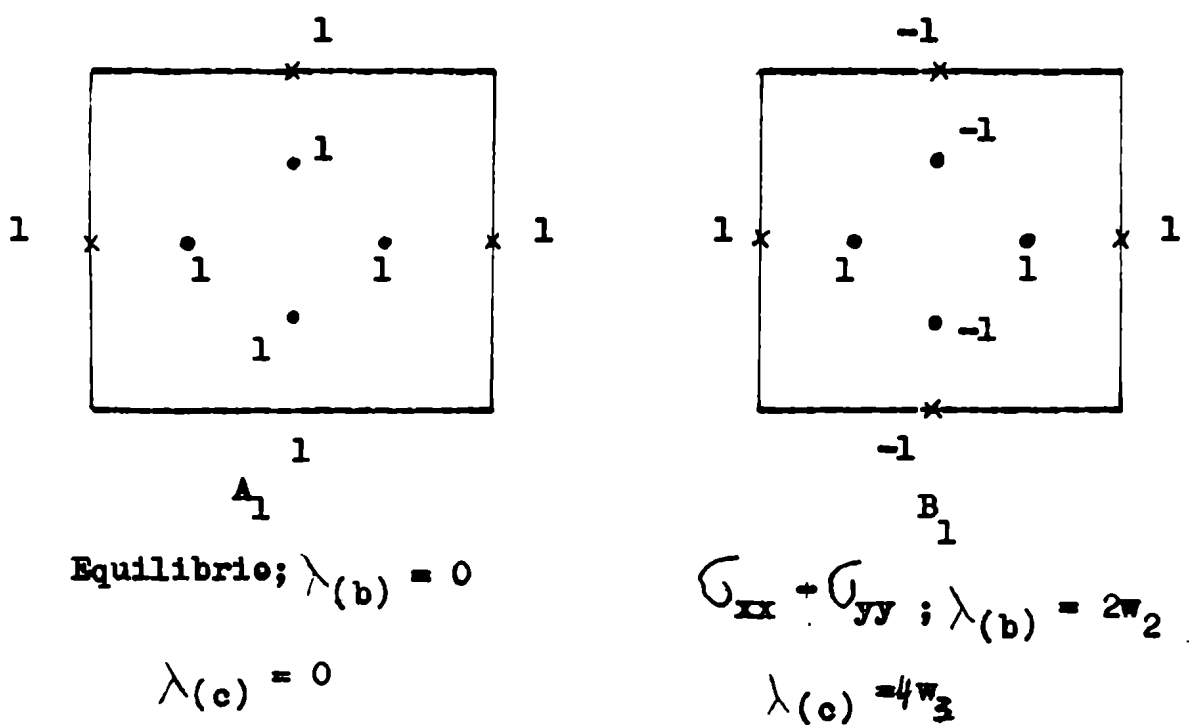


Fig. 12

Admitamos la posibilidad de una "reacción" entre los defectos, es decir, que un intersticial pueda pasar desde los sitios del tipo (b) a los (c) y reciprocamente. En ese caso, la tabla de caracteres para la representación inmediata queda:

	E	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{(b+c)}$	6	0	2	4	0

y descomponiendo en representaciones irreducibles:

$$\Gamma_{(b+c)} = 2 A_1 + 2 B_1 + E = \Gamma_{(b)} + \Gamma_{(c)}$$

Tenemos dos modos mecánicos de simetría  $B_1$  y uno de simetría  $A_1$ ; éstos modos están representados en la fig. 13, juntamente con el de equilibrio. El método usado para obtenerlos es el que se ha aplicado para pares de defectos en el caso en que teníamos más de un tipo de sitios.

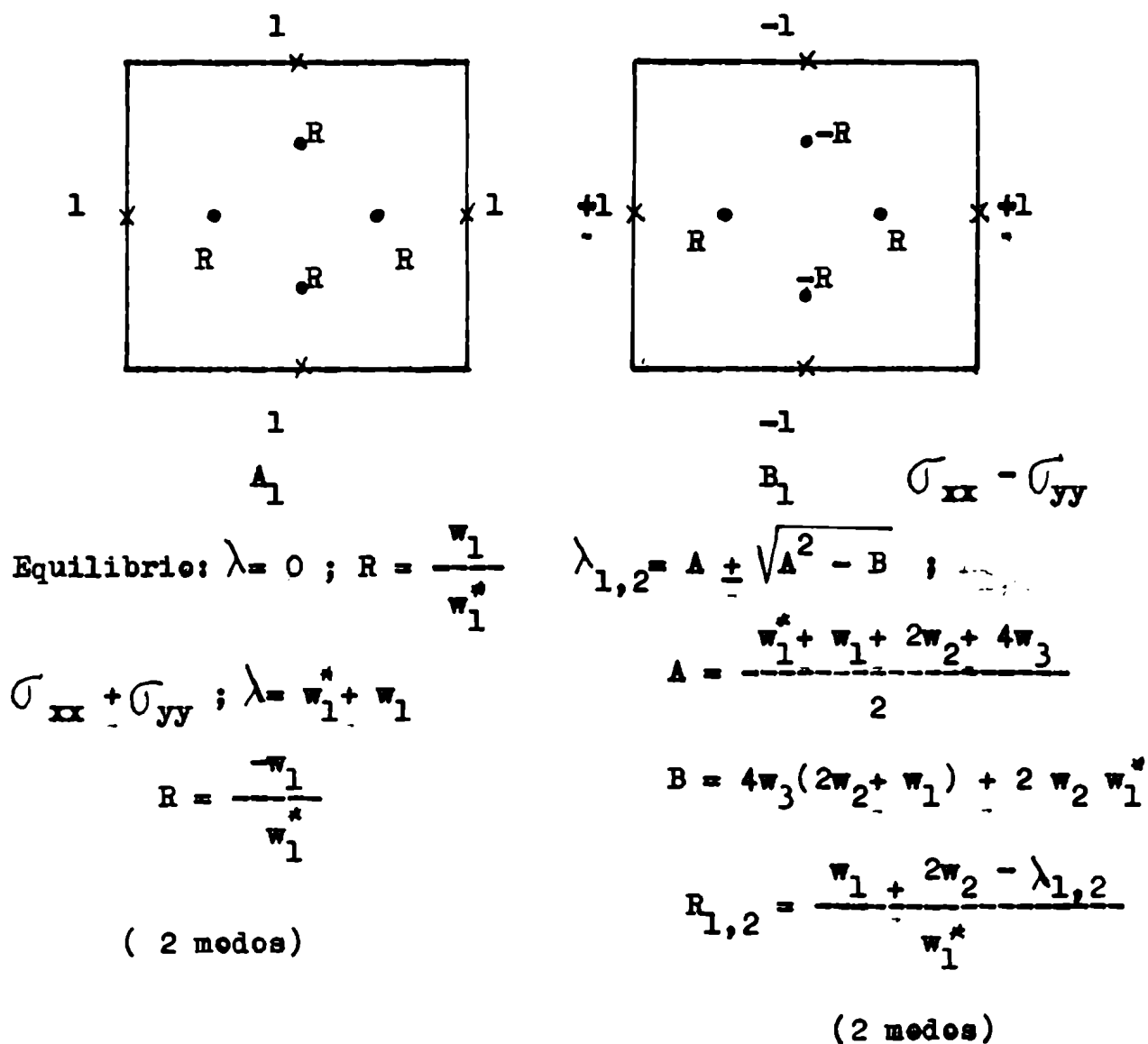


Fig. 13

La ecuación diferencial (12), que nos dá la variación de población de los sitios en el tiempo, es válida en el caso de que no haya términos de excitación; en efecto, si suponemos aplicada una tensión periódica al sistema, aparece en el segundo miembro de la ecuación un término nulo que está ligado a las variaciones periódicas de las barreras de potencial ( y por lo tanto de las frecuencias) para saltos desde un sitio a otro<sup>(15)</sup>. La formulación en términos de modos y frecuencias de relajamiento sigue siendo válida, si las tensiones aplicadas se mantienen dentro de ciertos límites de modo que se puedan tomar sólo los términos lineales en las variaciones de las frecuencias de salto. Si por razones de simetría podemos tener un pico de fricción interna, en una dada configuración de defectos, no implica necesariamente que deba observarse; esto depende de la magnitud del pico, que está asociada a la deformación adicional producida por el defecto al ubicarse en el sitio reticular correspondiente.

#### Referencias

- 1) J.L. SNOECK, *Physica*, 8 , 711 (1941)
- 2) L.V. AZAROFF, "Introduction to Solids" (1960). McGraw-Hill (N. York)
- 3) D. POLDER, *Philips Research Rep.* , 1 , 5 (1945)
- 4) L.J. DIJKSTRA, *Philips Research Rep.*, 2 , 357 (1947)
- 5) C. WERT, " Physical Acoustics", vol. III- A, 44 (1966). Academic Press ( N. York, London)
- 6) B.S. BERRY, *Acta Met.*, 10, 271 (1962)
- 7) A.S. NOWICK y B.S. BERRY, *IBM J. Res. Develop.* , 5 , 297, 312 (1961)
- 8) A.S. NOWICK y W.R. HELLER, *Advances in Physics*, 12, 251, (1963)
- 9) B.S. BERRY, *IBM Res. Rep.* RC-1350 (1965)
- 10) J.B. WATCHMAN, H.S. PEISER y E. P. LEVINE, *J. Res. Nat. Bur. St.*, 67 A, 281 (1963)
- 11) H.S. PEISER, J.B. WATCHMAN y R.W. DICKSON, *idem*, 67 A, 395 (1963)
- 12) J.B. WATCHMAN y H.S. PEISER, *idem*, 69 A, 193 (1965)
- 13) H.S. PEISER y J.B. WATCHMAN, *idem*, 69 A, 309 (1965)
- 14) H.S. PEISER, J.B. WATCHMAN, P.A. MUNLEY y L.C. McLEARLY, *idem*, 69 A 461 (1965)
- 15) J.B. WATCHMAN, *Phys. Rev.*, 131, 517 (1963)
- 16) S. BHAGAVANTAM y P.V. PANTALU, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 58, 183 (1963)
- 17) A.S. NOWICK y W.R. HELLER, *Advances in Physics*, 14 , 101 (1965)

- 18) F. POVOLO y E.A. BISOGNI, *Acta Met.*, 14, 711 (1966)
- 19) F. POVOLO y E.A. BISOGNI, "Anelastic behaviour of isolated point defects in crystals of h.c.p. structure". A ser publicado en *Acta Met.*, (1966)
- 20) A.D. FRANKLIN, *J. Res. Nat. Bur. St.* , 67 A, 291 (1963)
- 21) A.D. FRANKLIN, A. SHORB y J.B. WATCHMAN, *idem*, 68 A , 425 (1964)
- 22) R. CHANG, *J. Phys. Chem. Solids*, 25, 1081 (1964)
- 23) J.D. HOFFMAN y H.G. PFEIFFER, *J. Chem. Phys.*, 22, 133 (1954)
- 24) J. LOMONT, "Applications of finite groups", (1959). Academic Press ( N. York)
- 25) H. EYRING, J. WALTER y G.E. KIMBALL, "Quantum Chemistry" (1944) J. Wiley & Sons (N. York)
- 26) G.F KOSTER, *Solid State Physics*, Vol. 5 (1957). Academic Press (N. York)
- 27) E.B. WILSON Jr., J.C. DECIUS y P.C. CROSS, "Molecular Vibrations" (1955). McGraw-Hill (N. York)
- 28) M.J. BUERGER, "Elementary Crystallography" (1963). J. Wiley & Sons (N. York)
- 29) INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY, *Intern. Tables for X-ray Cryst.* Vol. 1 (1952). Kynoch Press ( Birmingham)
- 30) S. BHAGAVANTAM y T. VENKATARAYUDU, "Theory of groups and its applications to physical problems" (1962). Andhra University (Waltair)

### 3- PARTE EXPERIMENTAL

#### a- Material utilizado

Para las probetas de fricción interna se utilizó Zirconio Zone-refined, de pureza 99.99 %, en forma de alambre policristalino de 1mm. de diámetro. Este material fué previsto por la empresa Atomegic Chemetals Co., de los Estados Unidos de Norteamérica y el análisis típico dado por los fabricantes es:

Impureza	p.p.m. ( Partes por millón)
Al	< 20
Ca	- - -
Cu	- - -
Cr	- - -
Fe	< 10
Pb	- - -
Si	< 5
Ti	- - -
Mg	- - -
V	- - -
Hf	- - -
C	< 20
O	50
H	< 5
N	10
Otros elementos	< 10

#### b- Tratamiento de las muestras ( Probetas)

Todas las muestras fueron pulidas mecánicamente con papel abrasivo de grano fino y luego lavadas con Eter, para lograr una superficie perfectamente limpia. A continuación se colocaron en el equipo para recocido y engasado donde fueron calentadas aproximadamente una hora y media a 750 °C y en alto vacío ( $10^{-6}$  mm. de Mercurio), para quitar las tensiones introducidas durante la fabricación del alambre. Seguidamente, se le dió, a cada una, el tratamiento que se indica en cada caso.

#### c- Equipos utilizados

##### 1- Aparato para recocido y engasado

Consiste esencialmente en un equipo de alto vacío convencional, que está representado esquemáticamente en la figura 1 y en detalle en la figura 2. Está formado por una bomba

mecánica, una difusora, una trampa fría (T) para los gases condensables y una cámara en la que se colocan las muestras. Esta cámara está constituida por un tubo de cuarzo (C) y las prebetas (Zr) se colocan dentro de una vaina de Tantalio (Ta), abierta por un extremo, a los efectos de evitar contaminación con el cuarzo.

Exteriormente al tubo de cuarzo hay un horno (H), que puede desplazarse horizontalmente sobre una guía de modo que sea posible enfriar o calentar las muestras rápidamente.

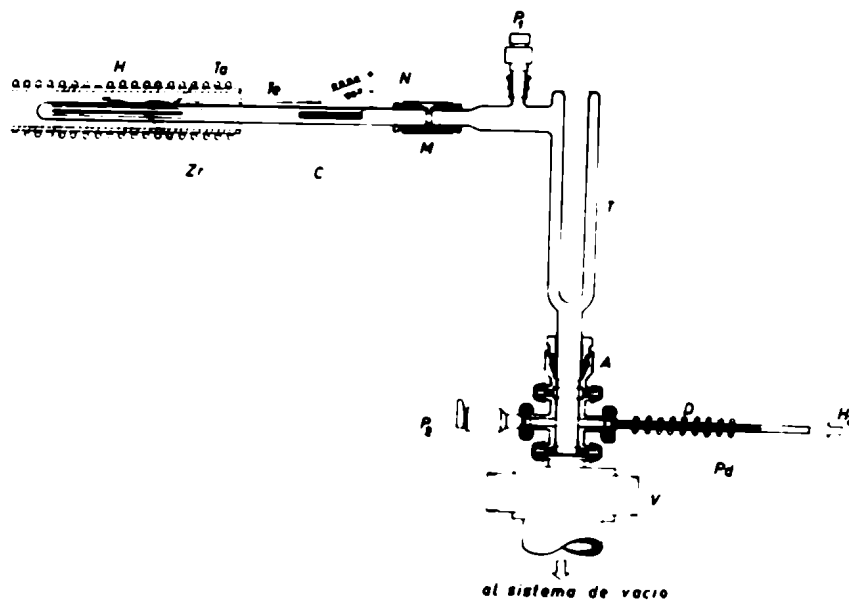


Fig. 1

Equipo para recocido y engasado. A y M son conexiones móviles.  $P_1$  es un medidor de alto vacío y  $P_2$  un medidor de presión. Te: termocupla.

El núcleo de hierro (N) nos permite hacer un degasado en caliente de la cámara de cuarzo, previo al calentamiento de la prebeta. En efecto, si inicialmente colocamos la vaina de Tantalio hacia el extremo del tubo de cuarzo que está conectado al sistema de vacío, podemos introducir el otro extremo en el horno y calentarlo en vacío, manteniendo la muestra a temperatura ambiente. Hecho éste, retiramos el horno y moviendo el núcleo (N), con un imán desde el exterior, empujamos la vaina de Tantalio hacia el otro extremo del tubo de cuarzo. En estas condiciones el equipo está listo para iniciar el tratamiento de las prebetas.

Finalizado el recocido de las muestras se extrae el horno y una vez enfriadas se deja entrar Hidrógeno puro al sistema. Este Hidrógeno ultrapuro se obtiene por pasaje de Hidrógeno comercial a través de



un tubo de Paladio (Pd), colocado dentro de un tubo de acero inoxidable (D), bobinado por fuera. El Paladio, en ciertos rangos de temperatura, tiene la propiedad de ser permeable sólo para el Hidrógeno y no para otros gases. La temperatura de trabajo, en nuestro caso, es de aproximadamente 250 °C.

Se hacen varios "lavados" de todo el equipo, con Hidrógeno, se fija la presión deseada ( cerrando la válvula (V)) y se desplaza nuevamente el horno para que la muestra se caliente. La cantidad de Hidrógeno absorbido por la probeta es función de la temperatura, de la presión y del tiempo ( si no se alcanza la saturación).

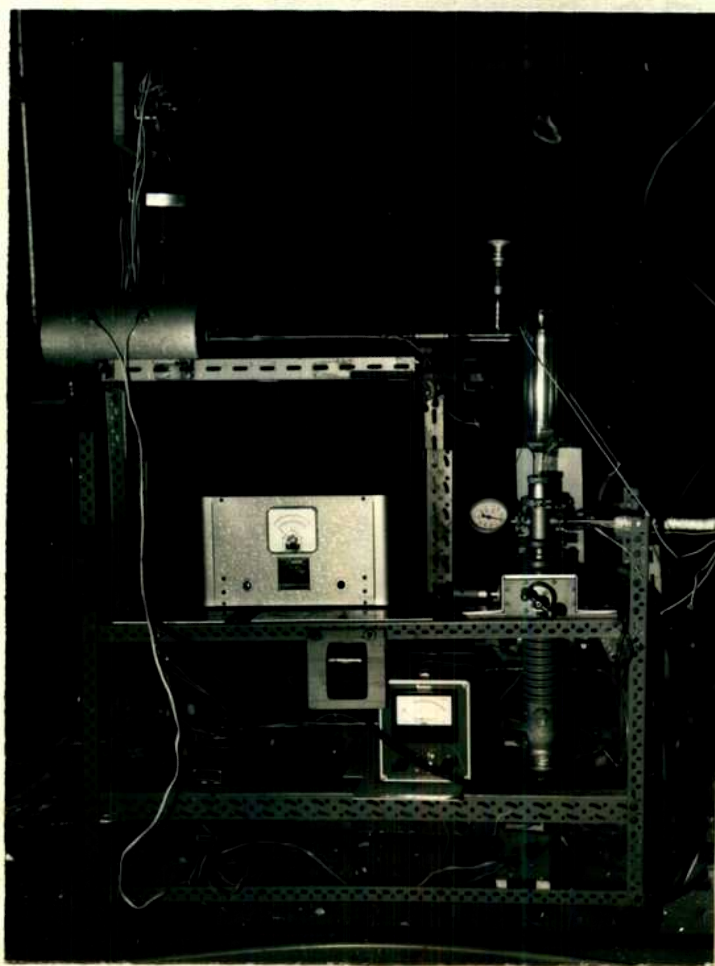


Fig. 2

Detalle del equipo para recocido y engasado

La temperatura de engasado para casi todas las muestras es de 750 °C, la presión de Hidrógeno variable entre 0.1 a más de 70 Torr. ( 1 torr equivale a un mm. de Mercurio) y el tiempo de 1 a 2 hs., de acuerdo a la concentración deseada. Finalizado éste tiempo, se extrae el horno y una vez enfriada, la probeta se coloca en una vaina de Pyrex. Para ello se desconecta la junta móvil (M) y quitando el tubo de cuarzo se acopla la vaina al sistema de vacío. Mediante esta operación se puede encapsular al alambre, ya sea en vacío o en atmosfera de Hidró-

geno, para el tratamiento de recocido posterior y templado ó recuperación y templado.

## 2- Equipo para templado

Es un horno dispuesto verticalmente, en cuyo extremo superior se fija, mediante un alambre delgado, la cápsula sellada con la probeta en su interior, Figs. 3 y 4. A continuación del extremo inferior del horno se coloca un recipiente conteniendo el líquido en el cual se quiere templar ( alcohol enfriado con hielo seco, agua, hielo y agua, etc. ). A los efectos de aumentar la velocidad de templado, las cápsulas de Pyrex tienen un pequeño codo, sobre el que apoya un peso. Cortando el alambre que sostiene a la cápsula, ésta cae y el peso al golpear contra el fondo del recipiente rompe el codo, con lo cual el alambre se enfría inmediatamente.

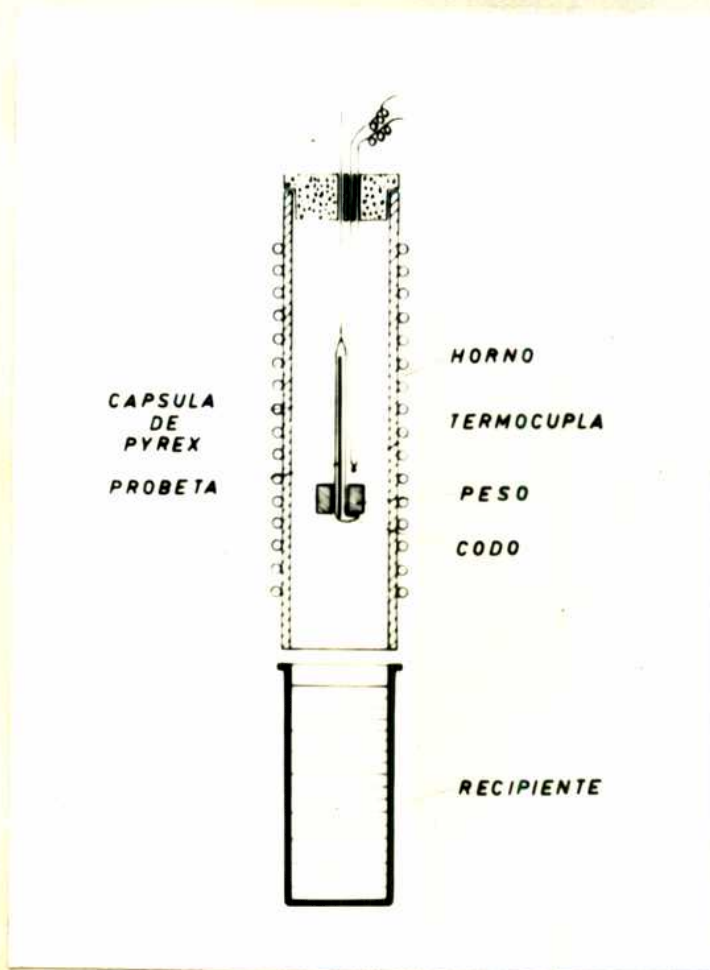


Fig. 3

Esquema del equipo para templado.

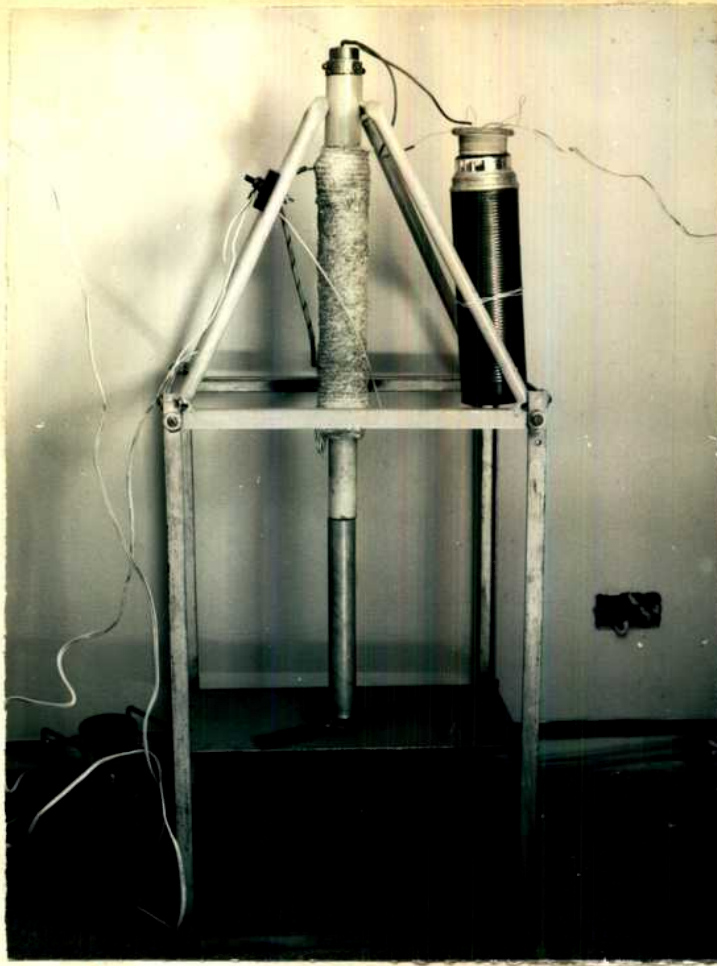


Fig. 4

Detalles del equipo para templado

### 3- Medición de la cantidad de Hidrógeno

Para determinar la cantidad de Hidrógeno absorbido por la probeta se usó un equipo comercial "Leco", que se muestra en la fig. 5.

El método está basado en la extracción del gas a temperatura, sin fundir el material. La muestra se calienta en una cámara (C), fig. 6, previamente evacuada, hasta una temperatura suficientemente alta como para que libere el Hidrógeno absorbido. Para el caso del Zr la temperatura se ha fijado en 1200 °C y el Hidrógeno se libera en unos minutos. El Hidrógeno desprendido es bombeado, mediante la difusora (D), hasta un volumen conocido (V), en el cual se mide la presión. Conociendo presión, volumen y temperatura, suponiendo que el Hidrógeno se comporta como un gas ideal, se puede calcular su masa y con ello la concentración en la muestra.

El proceso de medición consiste en leer la presión inicial  $P_1$ , en el sistema evacuado. Luego se calienta la muestra hasta que libere el gas y se mide la nueva presión  $P_2$ ;  $P_2 - P_1$  dará la presión del gas. Usualmente el sistema es estanco, de modo que  $P_1$  es mucho menor que

$P_2$  y  $P_2$  representa directamente la presión de gas.

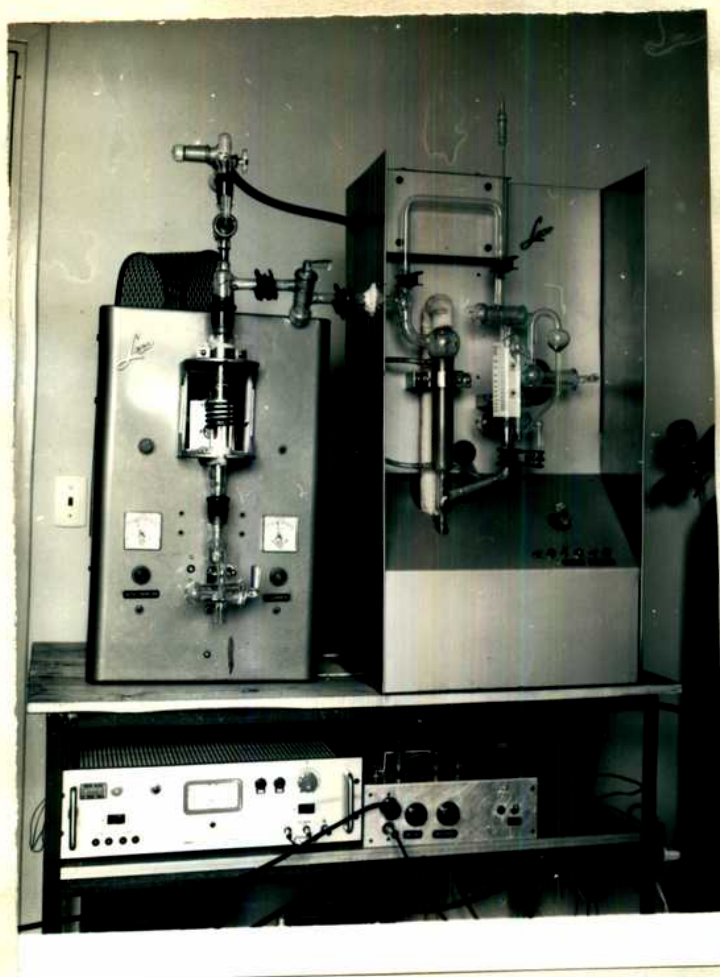


Fig. 5

#### Equipo para determinación de Hidrógeno

A veces pueden liberarse otros gases, además del Hidrógeno. En ese caso, para obtener solamente la presión debida al Hidrógeno, una vez determinada  $P_2$ , se calienta el tubo de Paladio, hasta que el Hidrógeno sea eliminado del sistema. Midiendo la nueva presión,  $P_3$ , se calcula  $P = P_2 - P_3$  que es la presión de Hidrógeno. El volumen auxiliar se utiliza cuando la cantidad de gas liberado es muy grande y la presión no se puede leer en la escala del MacLeod. La concentración de Hidrógeno en la muestra, está dada por:

$$w (\% \text{ de Hidrógeno, en peso}) = \frac{P V M}{R T 760 M_p} \cdot 100$$

donde:

P: presión de Hidrógeno en Torr. ( mm. de Hg.)

V; volumen de Hidrógeno, en litros ( 1.14 ó 0.235 con y sin volumen de expansión respectivamente)

M: masa molecular del Hidrógeno ( 2.016 gr.)

T: temperatura absoluta

R: constante de los gases (  $0.082 \frac{\text{litros atmósferas}}{^\circ\text{K mol}}$  )

$M_p$ : masa de la probeta, en gramos.

Sustituyendo valores obtenemos:

$$w = \frac{P}{M_p T} 0.76 \quad (\text{sin volumen auxiliar})$$

$$w = \frac{P}{M_p T} 3.68 \quad (\text{con volumen auxiliar})$$

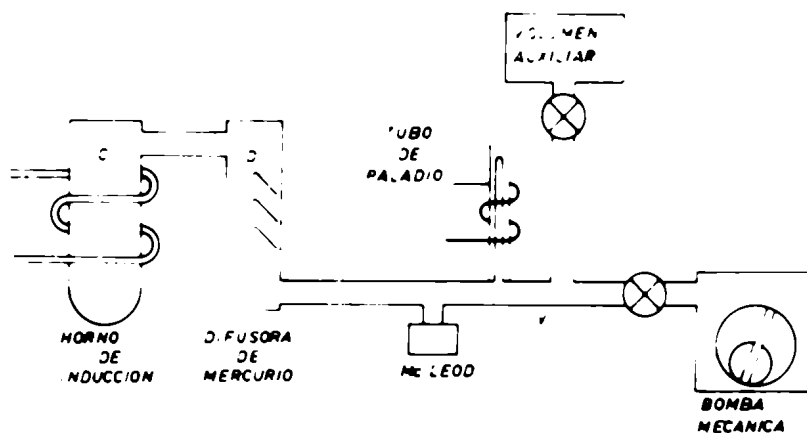


Fig. 6

Esquema de funcionamiento del equipo para determinación de Hidrógeno.

Otras unidades usuales de concentración de gas en un metal son: por ciento atómico y partes por millón ( p.p.m. ) en peso. Por definición:

$$A ( \% \text{ atómico } ) = \frac{n_g}{n_g + n_M} \cdot 100$$

$$x ( \text{ p.p.m. } ) = \frac{x \text{ miligramos de gas}}{100 \text{ gramos de aleación}}$$

donde  $n_g$  y  $n_M$  representen, respectivamente, el número de átomos de

gas y de metal en la aleación.

La equivalencia entre las tres unidades está dada por, en el caso de Hidrógeno en Zr,

$$\Delta = \frac{100}{1 + \frac{1}{91.22} \left( \frac{100}{w} - 1 \right)}$$

$$w = \frac{100}{1 + \frac{91.22 \left( \frac{100}{\Delta} - 1 \right)}{1}}$$

$$x = w 10^4$$

donde 91.22 gr. es el peso atómico del Zr.

#### 4- Péndulo para fricción interna

Es un péndulo de torsión tradicional, fijo en sus dos extremos y colocado dentro de una cámara hermética, que está acoplada a un sistema de vacío, Fig. 7.

El alambre a medir ( $\mu$ ) está fijado mediante dos mordazas, que a su vez están soldadas a dos varillas huecas ( $V_a$ ), de acero inoxidable. La varilla superior, en el extremo opuesto a la mordaza, está soldada a la tapa ( $T$ ). Esta varilla sostiene además a las tres termocuplas ( $T_1$ ), ( $T_2$ ) y ( $T_3$ ) colocadas próximas al alambre, sin tocarlo. Las termocuplas están colocadas a tres alturas diferentes y los tres planos, que pasando por el alambre, las contienen, forman ángulos diedros de 120°. Esta disposición de las termocuplas permite asegurar homogeneidad de temperatura en el alambre.

El extremo opuesto a la mordaza, en la varilla inferior, contiene al sistema inercial auxiliar, formado por dos brazos sobre los que pueden desplazarse los pesos ( $P$ ). Esta varilla, finalmente, mediante un alambre delgado ( $A_1$ ) y una lámina elástica ( $L$ ), se puede fijar al extremo inferior del péndulo, con un tornillo ( $T_0$ ).

Las variaciones de temperatura en la muestra, se consiguen llenando la cámara ( $C$ ) con Nitrógeno líquido y el horno ( $H$ ). En general, todas las mediciones se efectúan enfriando previamente al sistema con

Nitrógeno líquido y luego calentando con el horno. Para lograr mejor transferencia térmica, antes de enfriar, el sistema se evacúa y posteriormente se introduce Hidrógeno, mediante la válvula (V), hasta una presión de aproximadamente 1 Torr.

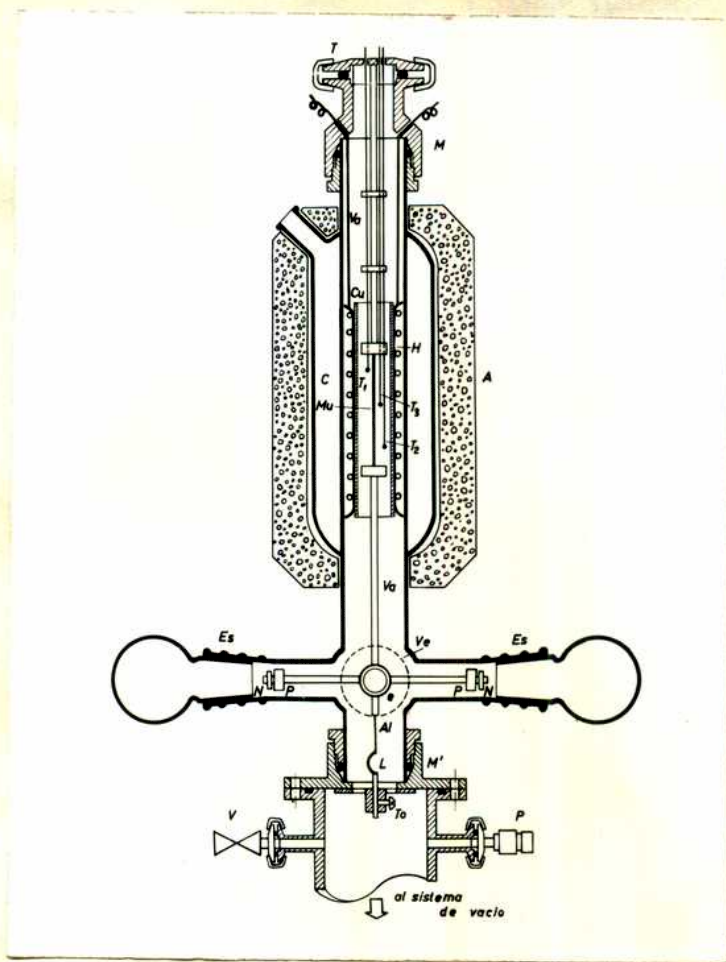


Fig. 7

Esquema del péndulo para fricción interna. A: material aislante. Es: junta esmerilada. M, M': conexiones móviles. P: medidor de presión.

Todo esto y además el hecho de que el horno tenga cuatro terminales de salida y un homogeneizador de Cobre (Cu) en su interior, hace que la diferencia de temperatura entre las tres termocuplas, en cada medición, sea de 2 °C como máximo.

Las oscilaciones del péndulo se excitan mediante dos electroimanes que actúan sobre los núcleos de hierro (N), colocados en los brazos del péndulo. La amplitud de las oscilaciones libres se lee, utilizando el método de Poggendorf, es decir iluminando con una lámpara munida de retículo y a través de la ventana (Ve), al espejo cóncavo (e). La imagen reflejada se proyecta sobre una escala graduada en milímetros y colocada a aproximadamente 4 m. de distancia de la ventana.

En la fig. 8 se muestra el péndulo en detalle. Se observa el termo desde el cual se extrae el Nitrógeno líquido para enfriar el péndulo, la lámpara de proyección y dos espejos auxiliares que se usan para desviar la imagen reflejada hasta la regla graduada.

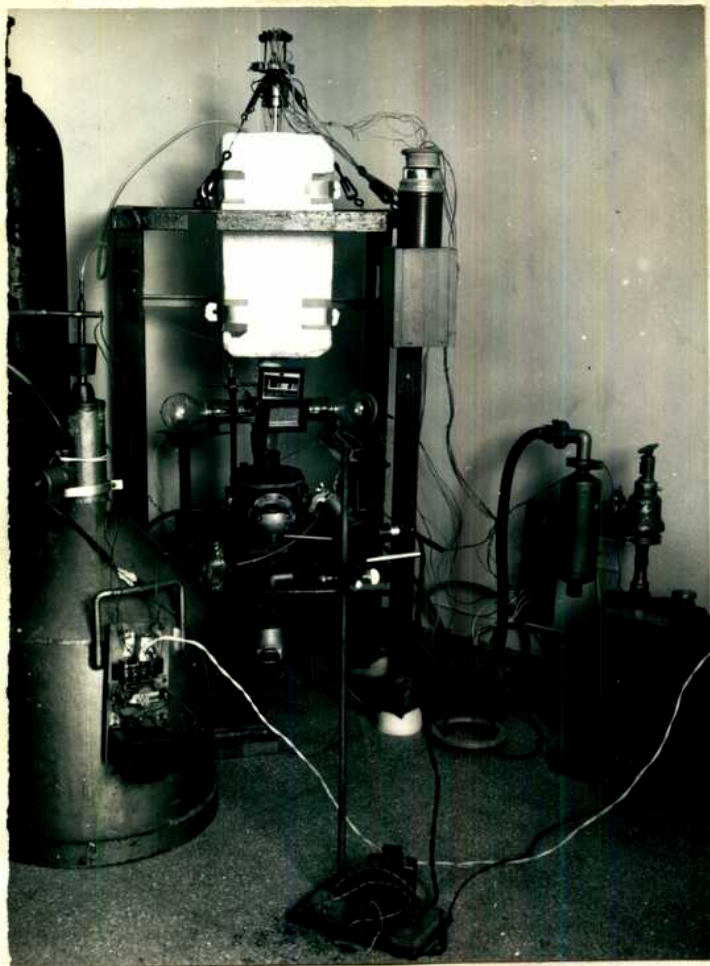


Fig. 8

Vista general del péndulo

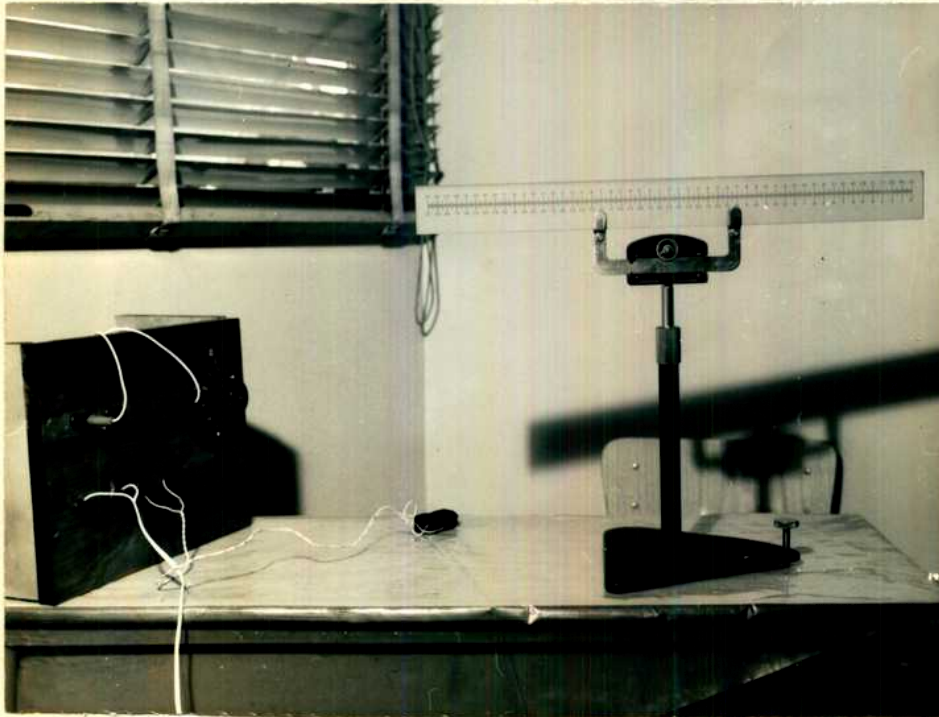
La fig. 9 muestra los detalles del sistema inercial y la ubicación de los electroimanes.

El operador controla el péndulo desde la mesa en la que está colocada la regla graduada, pues los cables de alimentación del horno, los de salida de las termocuplas y la micro-llave con la que se excita a los electroimanes están sobre dicha mesa, fig. 10.





**Fig. 9**  
**Detalle del sistema inercial**



**Fig. 10**  
**Mesa de operaciones**

## 5- Registro de las oscilaciones

Visualmente se pueden leer amplitudes para períodos de oscilación entre 0.5 y 2 seg., aproximadamente. El límite inferior está determinado por la velocidad de desplazamiento del retículo sobre la escala, ya que si ésta es muy grande no se puede leer. El límite superior depende del hecho que las mediciones del amortiguamiento se hacen en régimen dinámico de temperatura y por lo tanto, si el período es largo, la temperatura puede variar demasiado durante el tiempo que transcurre entre la primera y la última oscilación ( ver: Resultados).

Para determinaciones precisas de la energía de activación, a partir del desplazamiento de los picos al variar la frecuencia ( ver: Resultados ), conviene que los cambios de frecuencia sea muy grandes.

Hemos visto, que por razones prácticas la única posibilidad es disminuir el período ( aumentar la frecuencia) y utilizar un método de registro para las amplitudes. Variando apropiadamente el momento de inercia del péndulo, se pueden lograr frecuencias entre 0.5 y 5 ciclos por segundo.

Para frecuencias grandes, es necesario disminuir mucho el momento de inercia, con lo cual la masa inercial del péndulo es muy pequeña y al excitar los electroimanes, además de producir oscilaciones de torsión, comienzan a introducirse vibraciones de flexión en el alambre, que pueden llegar hasta la resonancia con la torsión.

Para minimizar este efecto se ha fijado al péndulo en sus dos extremos, uno de ellos mediante la lámina de acero (L), fig.7, ya que la frecuencia de vibración lateral del alambre, depende de la tensión en el mismo. Aumentando la tensión apropiadamente, se puede evitar la resonancia.

Con estas precauciones y con el método de registro que describiremos, se ha podido variar la frecuencia en un orden de magnitud.

El método consiste en iluminar el espejo (e), fig. 7, con una lámpara y hacer incidir el haz reflejado sobre un vidrio esmerilado, que forma una de las caras de una caja rectangular. En la cara opuesta de la caja se coloca un fotoresistor, fig. 11.

Mediante un colimador colocado en la lámpara, se consigue que la imagen reflejada sea un rectángulo, que en la posición de equilibrio del péndulo, se ubica sobre el vidrio esmerilado como indica la fig. 12.

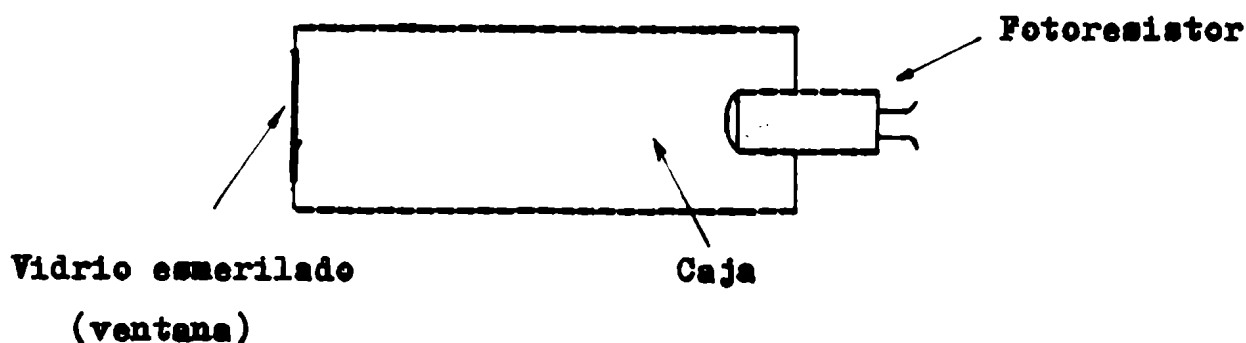


Fig. 11

Ubicación del fotoresistor

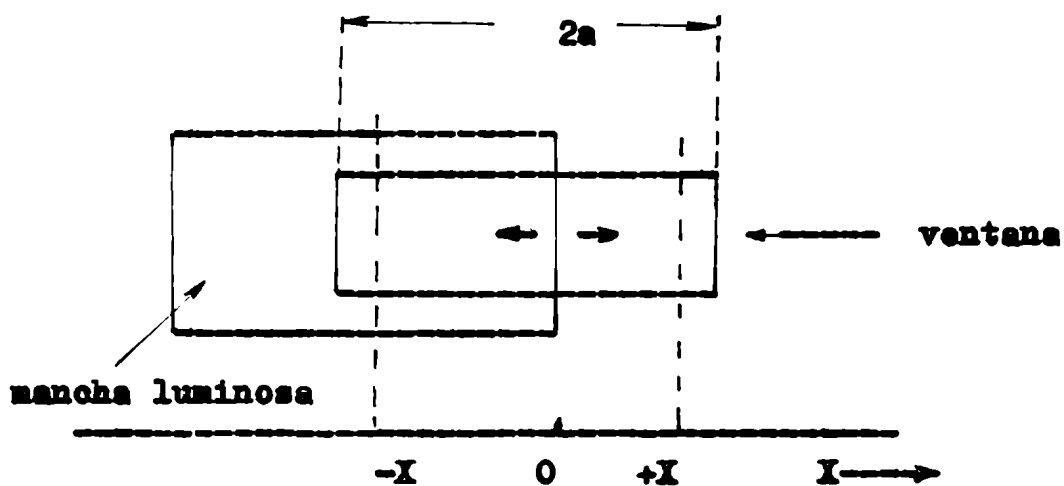


Fig. 12

Desplazamiento de la mancha luminosa sobre la ventana del Fotoresistor. La mancha luminosa se des-  
plaza manteniéndose siempre dentro de la ventana,  $|X| < a$

Al oscilar el péndulo, la mancha luminosa se desplaza con movimiento amortiguado entre las posiciones  $-X$  y  $+X$ . Si el Fotoresistor forma parte de un circuito como el que se indica en la fig. 13 y su resistencia variara linealmente con el desplazamiento de la mancha luminosa, obtendríamos sobre el registrador una sinusoida amortiguada.

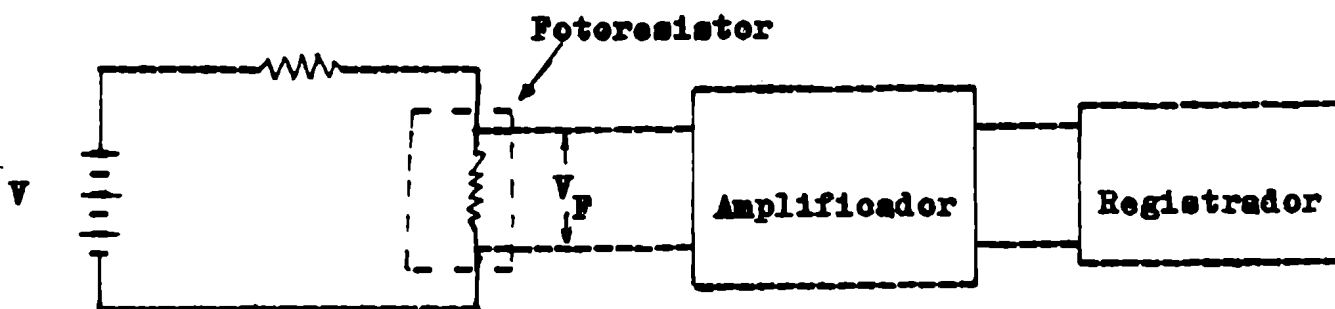


Fig. 13

Circuito registrador de las oscilaciones

Sin embargo, la resistencia del Fotoresistor no disminuye linealmente con la iluminación, sino que se cumple:

$$\log. R_F = \log R_0 - n \log E \quad \text{o bien}$$

$$R_F = \frac{R_0}{E^n}$$

donde:

$R_F$ : resistencia del Fotoresistor en presencia de la luz.

$R_0$ : idem, en oscuridad completa.

$E$ : iluminación ( lux).

Para nuestra geometría, la iluminación del fotoresistor es proporcional al desplazamiento ( $X$ ), de la mancha luminosa sobre la ventana . Sin embargo, por la forma del circuito y por la respuesta no lineal del Fotoresistor a la iluminación,  $V_F$  no es lineal con el desplazamiento, sino que tiene la forma que se indica en la fig. 14.

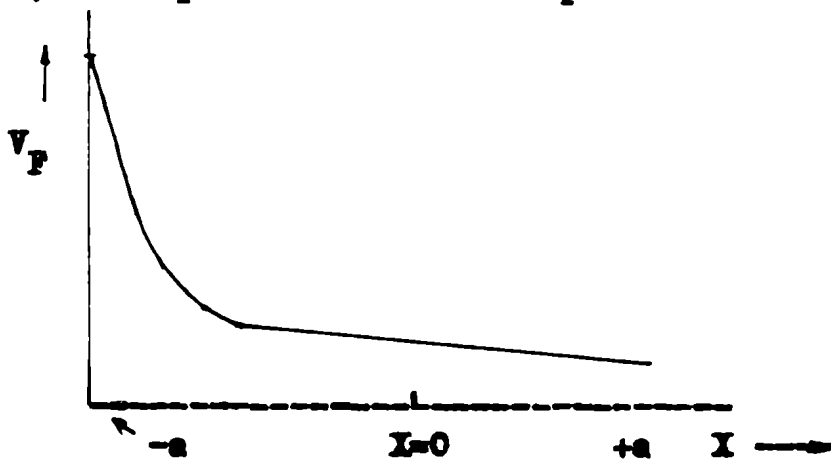


Fig. 14

Esto nos muestra que para amplitudes próximas a  $X=0$ , tenemos una respuesta lineal con el desplazamiento de la mancha.

Para las mediciones de fricción interna se ha determinado experimentalmente esta zona lineal y todos los registros se tomaron dentro de este límite.

Se usó un registrador "BRUSH" del tipo galvanométrico, capaz de registrar hasta frecuencias del orden de 70 ciclos per seg. A partir de los registros se calculó el amortiguamiento y conociendo la velocidad de desplazamiento del papel, la frecuencia de oscilación del péndulo.

La fig. 15 muestra la ubicación del Fotoresistor con respecto al péndulo y la fig. 16 la forma del registro.



Fig. 15  
Ubicación del Fotorresistor con respecto al péndulo.



Fig. 16  
Forma del registro

d- Cálculo de la deformación máxima dada a las probetas

La regla graduada sobre la que se leen las amplitudes de las oscilaciones libres, está colocada a aproximadamente 4 m. de distancia del péndulo. En todas las mediciones del decremento logarítmico hechas por lectura directa, se tomó una amplitud inicial de 35 mm. sobre la regla. Debido a que se utiliza el método de Peggendorf, esto corresponde a un ángulo de torsión máximo:

$$\alpha = \frac{35}{2.4000} = 4.4 \cdot 10^{-3}$$

La deformación máxima, en la superficie del alambre, como se muestra en la fig. 17, vale aproximadamente:

$$\epsilon_{\text{máx.}} = \frac{\alpha r}{L}$$

donde r es el radio y L la longitud del alambre.

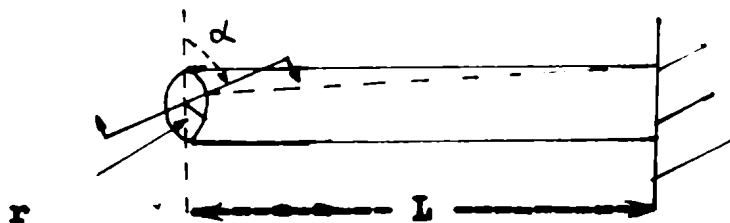


Fig. 17

En nuestro caso  $L = 100$  mm. y  $r = 0.5$  mm., luego:

$$\epsilon_{\text{máx.}} = 2.2 \cdot 10^{-5}$$

Para las mediciones hechas con el registrador, las deformaciones son mucho menores, del orden de  $10^{-6}$ .

**4- DIAGRAMA DE FASES Y TRABAJOS PREVIOS SOBRE  
FRICCIÓN INTERNA EN ~~Zr-H~~**

**a- Diagrama de fases Zirconio-Hidrógeno**

Al introducir Hidrógeno en el Zr, al principio los átomos de gas se colocan en los intersticios de la red del metal, formando una solución sólida. A partir de cierta concentración ( que dependerá de la temperatura), si continuamos agregando Hidrógeno, comienzan a formarse nuevas fases, con estructuras diferentes a la del metal original. Estas nuevas fases son los denominados Hidruros.

Para interpretar los resultados de fricción interna es muy importante conocer el número y tipo de fases que se hallan presentes, pues cada una de ellas puede contribuir de manera diferente al amortiguamiento. Para ello, describiremos los resultados obtenidos para el diagrama Zr-H y las discrepancias que aún existen.

G. Hagg<sup>(1)</sup> fué el primero en determinar, mediante rayos X, las fases existentes a temperatura ambiente y para diferentes concentraciones de Hidrógeno. Los resultados que obtuvo están dados en la tabla 1.

Tabla 1

Composición % atómico	Designación	Estructura de la fase	Parámetros ( Å )
0- 4.8	$\alpha$	ortorrómbica compacta	a= 3.25 c= 5.17
20	$\beta$	cúbica cent- rada en las caras	a= 4.66
33	$\gamma$	ortorrómbica compacta	a= 3.55 c= 5.45
50	$\delta$	cúbica cent- rada en las caras (tipo fluorita)	a= 4.78
67	$\epsilon$	tetragonal centrada en las caras	a= 4.96 c= 4.44

Las investigaciones posteriores no han podido confirmar la existencia de las fases designadas como  $\beta$  y  $\gamma$  por Hägg. Se supone que eran fases transitorias de no-equilibrio  $\beta$  producidas por otras impurezas y no por el Hidrógeno (7).

Las mediciones fueron hechas por varios autores y utilizando métodos diferentes. En las referencias (2) a (8) se resumen los trabajos realizados hasta el momento.

Fundamentalmente, en las investigaciones del diagrama de fases, se han utilizado cuatro métodos:

- a- Termodinámico
- b- Rayos X
- c- Dilatometría
- d- Metalografía

a- Método termodinámico: Las muestras de Zr se colocan en una cámara que se puede llenar con Hidrógeno a la presión deseada. Además, un sistema de calefacción permite variar la temperatura.

De acuerdo a la Regla de las Fases, a temperatura constante, la composición depende de la presión en una región monofásica, pero es independiente de ésta en una región bifásica. Luego, estudiando el comportamiento de las curvas de presión de equilibrio en función de la concentración, para varias temperaturas, se puede delimitar la zona de existencia de cada fase.

b- Método de rayos X: En este caso, con diferentes concentraciones de Hidrógeno, se toman diagramas de rayos X a distintas temperaturas. De los diagramas se obtienen las estructuras de las fases presentes y su proporción en la aleación.

c- Método dilatométrico: Se mide la variación del coeficiente de dilatación con la temperatura, para diferentes concentraciones de Hidrógeno en la aleación. Cuando se produce un cambio de fase hay una discontinuidad en las curvas. Esto nos permite determinar los límites de cada fase.

c- Método metalográfico: Para cada concentración se temple desde diferentes temperaturas y se observa la estructura de la aleación mediante el microscopio. En algunos casos se pueden hacer estimaciones cuantitativas de la proporción de cada fase.

Naturalmente, cada método ofrece ventajas y desventajas respecto a otro. Por ejemplo, el método termodinámico no da la estructura de las fases, que sin embargo se obtiene mediante rayos X y además no es utilizable a bajas temperaturas, pues la reacción gas-metal es muy lenta. Mediante rayos X no se puede estimar con precisión el límite a



partir del cual comienza a aparecer una nueva fase, pues ésta no es observable hasta que no esté en una cantidad considerable en la aleación.

Metalográficamente no es fácil hacer estimaciones cuantitativas, pero podemos obtener información sobre la distribución de las diferentes fases en la muestra, lo que no es posible con los otros métodos. Finalmente, el método dilatométrico tiene sobre el termodinámico, la ventaja de que es utilizable a bajas temperaturas.

Pese a todas las investigaciones realizadas por varios autores y con diferentes métodos, hay algunas discrepancias sobre el diagrama de equilibrio.

R.L.Beck<sup>(7)</sup>, basandose en resultados propios y de otros autores, da el diagrama de fases, para el sistema Zr-H, que se representa en la figura 1.

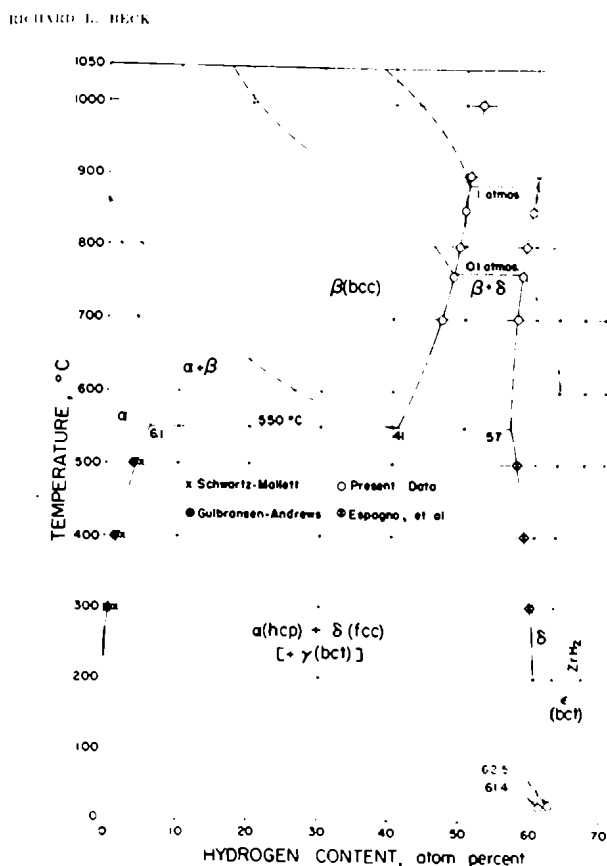


Fig. 1

Diagrama de fases Zr-H según Beck<sup>(7)</sup>.

Tenemos en total cinco fases. Las fases  $\alpha$  (hexagonal compacta) y  $\beta$  (cúbica centrada en el cuerpo) en realidad no son fases nuevas, producidas por la combinación con el Hidrógeno, sino las dos modificaciones alotrópicas del Zr puro<sup>(9)</sup>. Este significa que  $\alpha$  y  $\beta$  son soluciones intersticiales de Hidrógeno en Zr.

Las otras fases representan los hidruros. El hidruro  $\delta$  tiene estructura cúbica centrada en las caras y todos los autores concuerdan en su existencia. La fase  $\gamma$  es tetragonal centrada en las caras. Esta fase puede describirse también, como tetragonal centrada en el cuerpo. En efecto, la última puede ser transformada en la primera, simplemente multiplicando el parámetro  $a$  por  $2^{\frac{1}{2}}$ .

Como tres fases sólidas ( $\alpha$ ,  $\delta$  y  $\gamma$ ), fig. 1, no pueden coexistir en equilibrio, una de las fases  $\delta$  ó  $\gamma$  debe ser metaestable. Los resultados obtenidos mediante rayos X<sup>(10)</sup>,<sup>(7)</sup>,<sup>(12)</sup>, metalografía<sup>(10)</sup> y dilatometría<sup>(11)</sup> parecerían confirmar que la fase  $\gamma$  es la metaestable. D.A.Vaughan y J.R.Bridge<sup>(12)</sup> hallaron, mediante estudios de difracción a altas temperaturas, que  $\gamma$  puede ser eliminada en 48 hs. envejeciendo a 500 °C. En base a esto concluyeron que la fase era un producto metaestable de la reacción eutécticoide.

Sin embargo, E.A.Gulbransen y K.F.Andrew<sup>(13)</sup> hallaron ésta fase en muestras que prepararon, cargando con Hidrógeno, muy por debajo de la temperatura eutécticoide. Además, E.W.Eiler y otros (citados en <sup>(7)</sup>), hallaron la fase  $\gamma$  en muestras calentadas 48 hs. a 540 °C y luego enfriadas.

Como D.A.Vaughan y J.R.Bridge fueron los únicos investigadores que realizaron sus estudios de difracción a la temperatura de envejecimiento, es de suponer que la fase  $\gamma$  se disocia a ésta temperatura y luego reaparece al enfriar.

R.L. Beck, basándose en lo anterior y en sus propias determinaciones, supone que la fase  $\gamma$  es un producto metaestable de la descomposición de la fase  $\delta$ , que se forma con preferencia al precipitado de equilibrio,  $\alpha$ . Además le asigna la composición estequiométrica ZrH.

Otras discrepancias entre los autores se encuentran respecto a los rangos de homogeneidad de las fases  $\delta$  y  $\epsilon$  y los límites de separación entre las fases  $\delta/\delta + \epsilon/\epsilon$  y  $\beta + \delta/\delta/\epsilon$ . Se supone<sup>(7)</sup>,<sup>(14)</sup> que la transformación  $\delta \rightarrow \epsilon$  es martensítica y por lo tanto el rango de existencia de la zona  $\delta + \epsilon$  debe ser prácticamente nulo.

La fase  $\epsilon$  es tetragonal centrada en el cuerpo (o bien centrada en las caras) y es el único hidruro del cual se ha hecho un estudio de la estructura y ubicación de los átomos de Hidrógeno, mediante difracción de neutrones<sup>(15)</sup>,<sup>(16)</sup>.

J. Metz<sup>(8)</sup> propone el diagrama de fases que se muestra en la figura 2. La variante fundamental que introduce, respecto a los otros autores, es la transformación del hidruro  $\epsilon$  (tetragonal) en  $\delta$  (cúbico) que

se produce a 240°C. Esto implica que el hidruro en equilibrio con las fases  $\alpha$  y  $\beta$  no es cúbico, sino tetragonal, por arriba de esa temperatura. Fundamenta sus conclusiones en observaciones dilatométricas y de rayos X. Estas últimas fueron hechas en muestras con un contenido alto de Hidrógeno, específicamente, entre 59 y 65 % atómico.

Además, utilizando curvas de presión vs. concentración, fija el punto eutéctico para una cantidad de Hidrógeno del orden de 30 % at., que está por debajo de lo que han obtenido otros autores.

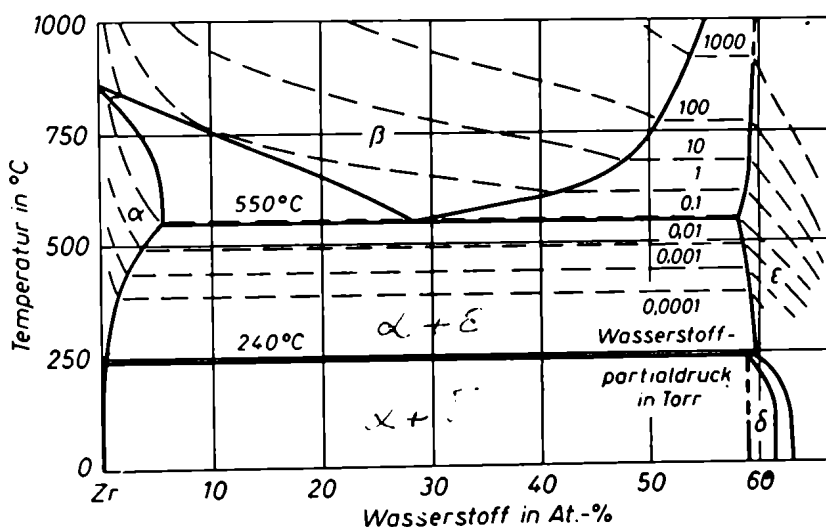


Fig. 2

Diagrama de fases Zr-H según J. Motz<sup>(8)</sup>

J.E. Bailey<sup>(17)</sup>, mediante microscopía electrónica, observó que los precipitados que aparecen en láminas delgadas de Zr, conteniendo Hidrógeno, ya sea enfriadas lentamente o templadas, tienen estructura tetragonal. No tuvo evidencias de una fase cúbica. Luego, concluye que la fase hidruro, en Zr con pequeñas cantidades de Hidrógeno (10 % at.), es una fase tetragonal y no la fase cúbica que debe esperarse de acuerdo a los diagramas de fases corrientes.

K.H. Jack (citado en<sup>(18)</sup>) he señalado la presencia de una fase tetragonal, que aparece en el dominio bifásico  $\alpha + \delta$ , en muestras con 33 % at. de Hidrógeno llevadas a 300 °C y enfriadas rápidamente a temperatura ambiente, Un recocido a 300 °C parece hacer desaparecer esta fase.

Finalmente, C.M. Schwartz y M.W. Mallet<sup>(19)</sup> detectaron la presencia de una fase tetragonal para muestras con pequeño contenido de Hidrógeno.

En la tabla 2, se comparan los parámetros reticulares medidos por diferentes autores y para los tres hidruros. Se indica, además, concentración y temperatura a las cuales se tomaron los diagramas de rayos X. Las fases se designan como en las referencias originales.

Tabla 2

Parámetros reticulares de los hidruros observados en el sistema Zr-H

Estructura	Concentración % at.	Temp. °C	Parámetros $\frac{c}{a}$ Å	Ref.
δ cúbica cen- trada en el cuerpo (tipo fluorita)	60.4	amb.	a= 4.781	(10)
	61.4	"	a= 4.7783	(7)
	62.5	"	a= 4.7808	(7)
	50	"	a= 4.78	(1)
	59.5	"	a= 4.782	(8)
	61.4	"	a= 4.785	(8)
	58-60.6	"	a= 4.778	(20)
γ	58-60.6	amb.	a=4.61; $\frac{c}{a} = 1.07$	(20)
	45	600	$\frac{c}{a} = 1.04$	(12)
	55	600	" "	(12)
	15-60.4	amb.	a=4.61; c=4.96 $\frac{c}{a} = 1.076$	(10)
	10	amb.	a=4.617; c=4.888 $\frac{c}{a} = 1.06$	(17)
	- - -	amb.	a=4.593; c=4.9686 $\frac{c}{a} = 1.08$	(7)
tetr. cent. en las caras				
ε	59.5-65	400	$4.764 \leq a \leq 4.938$ $4.719 \geq c \geq 4.494$ $0.991 \geq \frac{c}{a} \geq 0.91$	(8)
γ	65	400	$\frac{c}{a} = 0.91$	(12)
γ	65	600	$\frac{c}{a} = 0.93$	(12)

ε	62.4-66.7	amb.	$4.88 \leq a \leq 5.05$ $0.935 \geq \frac{c}{a} \geq 0.858$	(20)
ε	64	amb.	$a=4.97$ ; $c=4.458$ $\frac{c}{a} = 0.89$	(10)
ε	62.5	amb.	$a=4.885$ ; $c=4.582$ $\frac{c}{a} = 0.936$	(7)
ε	65.8	amb.	$a=4.960$ ; $c=4.452$ $\frac{c}{a} = 0.896$	(7)
tetr. cent. en las caras				

#### B- Trabajos previos sobre fricción interna en aleaciones Zr-H

K. Bungard y H. Preisendanz<sup>(21)</sup>, estudiaron el comportamiento de la fricción interna en aleaciones Zr-H, con contenido creciente de gas. Midieron en el rango de temperaturas entre -150 y 800 °C, en alambres policristalinos y hasta una concentración máxima de 54 % at.

En la zona de bajas temperaturas, que es la que nos interesa, encuentran dos picos: uno a -45 °C y otro a 5 °C, para una frecuencia de 1 c/seg. La altura de ambos picos, Fig.3, crece con el contenido de Hidrógeno, pero no estudian la dependencia de los máximos con la concentración. De los resultados concluyen que el pico de -45 °C, con una energía de activación de 11.6 Kcal./mol, corresponde a un proceso con un único tiempo de relajamiento, es decir, es un pico singular.

Como la energía de activación que miden concuerda bastante bien con la obtenida para la difusión de Hidrógeno en Zr<sup>(13)</sup>, medida por métodos macroscópicos, atribuyen este pico a la difusión del Hidrógeno, inducida por la tensión, en la fase α del Zr.

Para el pico de 5 °C, obtienen una energía de activación de 17 Kcal/mol, y tiene un ancho mayor que el que corresponde a procesos con un único tiempo de relajamiento. Como el pico de -45 °C es el primero en aparecer cuando se introduce Hidrógeno y luego el de 5 °C, atribuyen este último al movimiento de pares de átomos de Hidrógeno en la estructura exagonal del Zr. ó a una interacción entre hidruros y dis-

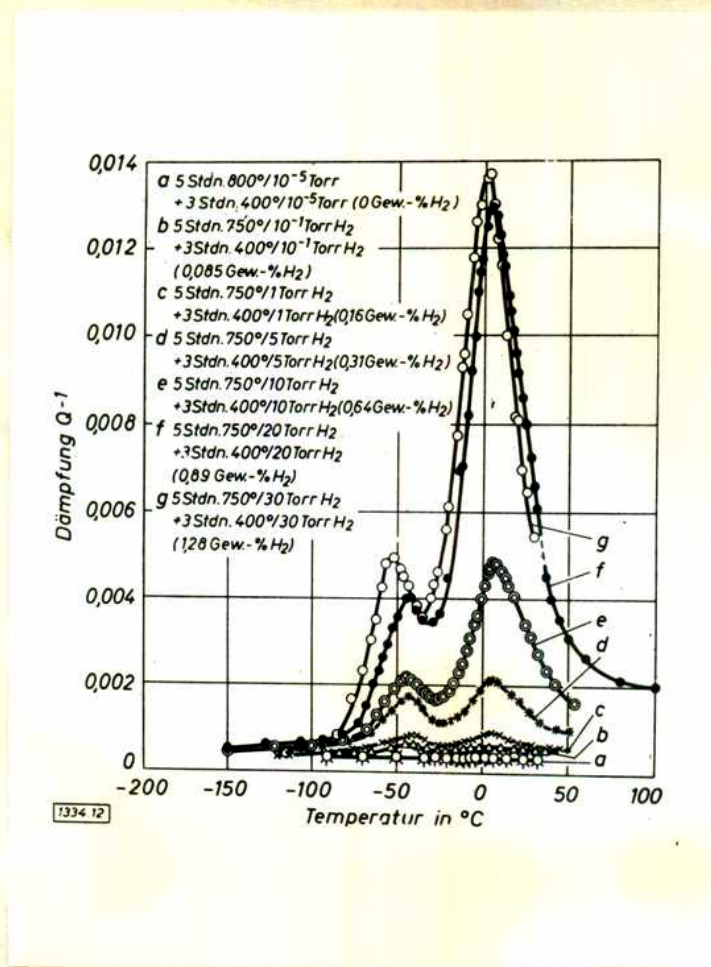


Fig. 3

Fricción interna en función de la temperatura, para diferentes concentraciones de H, según la ref. (21)

Para las variaciones del módulo de elasticidad, obtienen las curvas que se indican en la fig. 4.

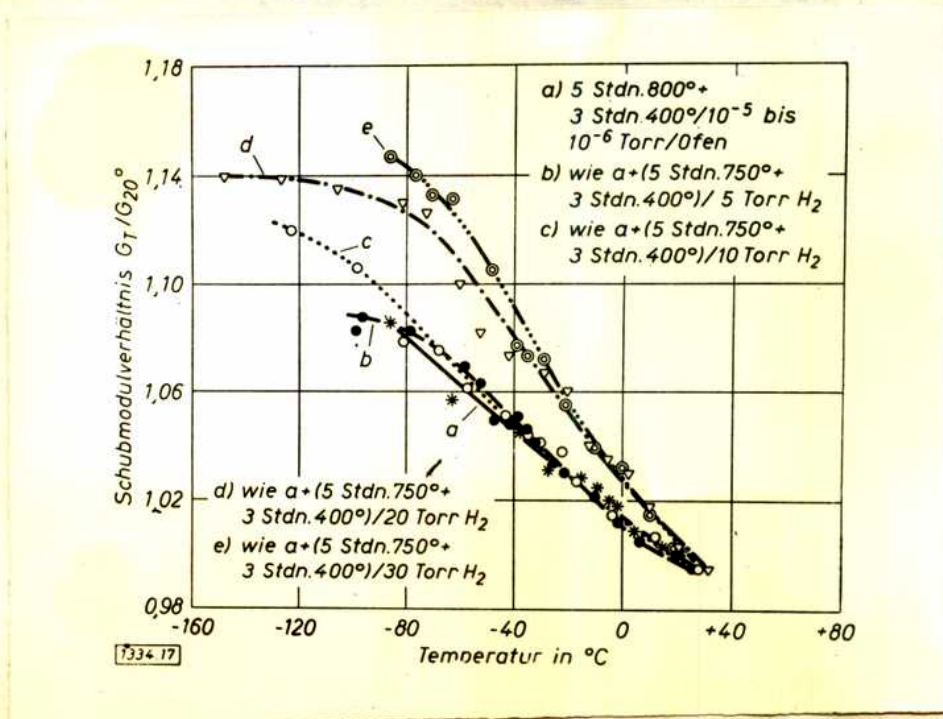


Fig. 4

Variación del módulo de elasticidad, con la temperatura y la concentración de Hidrógeno, según la ref. (21).

Hay que destacar, que en las mediciones usan un ángulo de torsión de  $6.7 \cdot 10^{-6}$  y con esta deformación no encuentran dependencia con la amplitud.

R. Chang<sup>(14)</sup> utiliza las mediciones del relajamiento mecánico para verificar la transformación del hidruro cúbico a tetragonal ( $\delta \rightarrow \epsilon$ ), para concentraciones de Hidrógeno por arriba de la zona de homogeneidad de la fase  $\delta$ . Para una concentración de 61.5 % at., que según el diagrama de fases que utiliza, corresponde a una aleación homogénea de fase  $\delta$  no encuentra picos en la fricción interna. En el caso de una aleación con 65.8 % at. de Hidrógeno ( fase  $\epsilon$  tetragonal ), encuentra un pico a aproximadamente 100 °C para una frecuencia de 1106 c/seg. , como se muestra en la fig. 5. La energía de activación para el proceso de relajamiento es de 20 kcal./mol.

Como la fase tetragonal aparece maclada, atribuye éste pico al movimiento de las interfases de macla, inducido por la tensión.

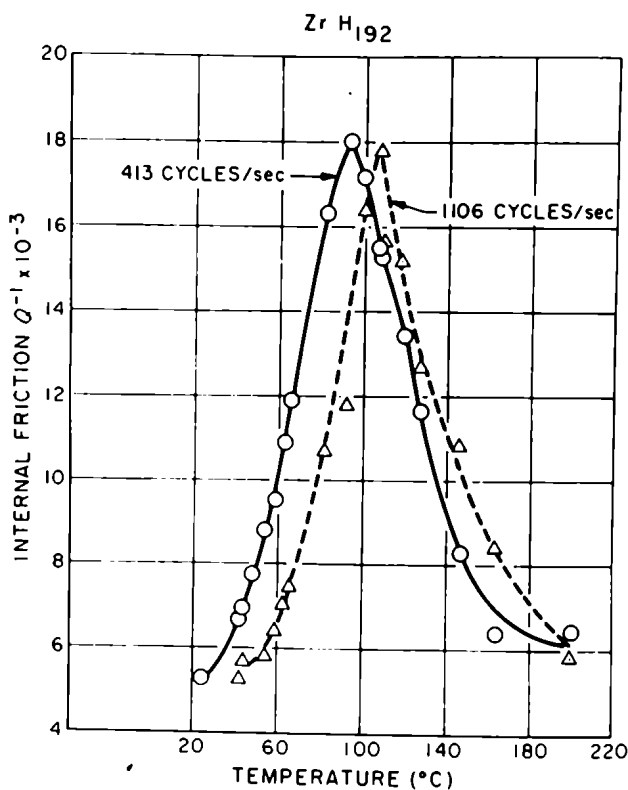


Fig. 5

Fricción interna en una aleación con 65.8 % at., según la ref. (14).

Finalmente, R.R. Hasiguti, etc.,<sup>(22)</sup> miden fricción interna en muestras de Zircaloy-2 ( una aleación con aproximadamente 98 % de Zr ) cargadas con Hidrógeno hasta 2.7 % at.

En las muestras recocidas observan picos a 160 °K, 250-260 °K y 290 °K. Cuando se temple desde 400 °C la altura del pico de 260 °K aumenta. Además la altura de éste pico, medida inmediatamente después de templado, crece con el contenido de Hidrógeno. En la fig. 6 se representan los resultados dados por éstos autores.

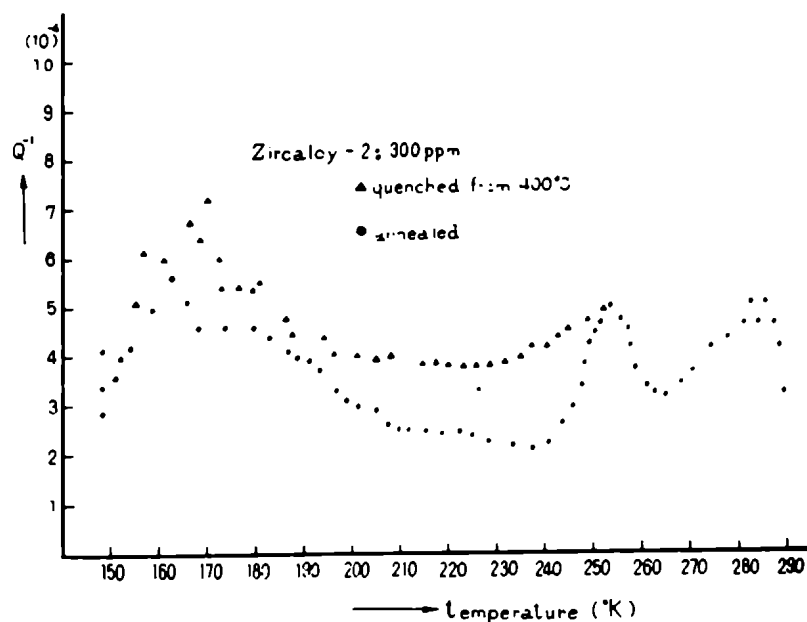


Fig. 6

Fricción interna en Zircaloy-2 con 2.7 % at. de Hidrógeno, de acuerdo a la ref. (22).

El ancho del máximo de 260 °K es el que corresponde a un proceso singular y la energía de activación que miden concuerda con la que dan K. Bungardt y H. Preisendanz<sup>(21)</sup>, para el Zr puro. Suponen que el máximo de 260 °K es debido a la difusión, inducida por la tensión, del Hidrógeno entre sitios octaédricos y tetraédricos en la fase cúbica.

#### Referencias

- 1) G. HÄGG, Z. Physik. Chem., 11B, 1931, 443
- 2) B. LUSTMAN y F. KERZE, "The Metallurgy of Zirconium", McGraw-Hill Book Co., N. York, 1955.
- 3) G. LIBOWITZ, J. Nuc. Mat., 2, 1960, 1
- 4) W. B. PEARSON, "A Handbook of Lattice spacings and structures of Metals and Alloys", The MacMillan (N. York). (1958)
- 5) J. P. LANGERON, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Vol. IX, (Masson et Cie., Paris, 1960)
- 6) P. COTTERILL, Progress in Materials Science, 9, 1961, 286



- 7) R. L. BECK, *Trans. Am. Soc. Metals*, 55, 1962, 542.
- 8) J. MOTZ, *Z. Metallkde.*, 53, 1962, 770.
- 9) G.L. MILLER, "Zirconium", Academic Press Inc. (N. York ), 1957
- 10) D. WHITWAM, *Mem. Sci. Rev. Metall.*, 57, 1960, 1
- 11) L. ESPAGNO, P. AZOU y P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 247, 1958,1199
- 12) J. VAUGHAN y R. BRIDGE, *Trans. A.I.M.E.*, 206, 1956, 258.
- 13) E. A. GULBRANSEN y K. F. ANDREW, *J. Electrochem. Soc.*, 101,1954,  
474.
- 14) R. CHANG, *J. Nuc. Mat.*, 2, 1960, 335.
- 15) H. L. YAKEL, Jr., *Acta Cryst.*, 11, 1958,46.
- 16) R. E. RUNDLE, C. G. SCHULL y E. O. WOLLAN, *Acta Cryst.*, 5, 1952,  
22.
- 17) J. E. BAILEY, *Acta Met.*, 11, 1963, 267.
- 18) R. K. EDWARDS, P. LEVESQUE y D. CUBICCIOTTI, *J. Americ. Chem.  
Soc.*, 77, 1955, 1307.
- 19) C. M. SCHWARTZ y M. W. MALLETT, *Trans. ASM*, 46, 1954, 640
- 20) L. ESPAGNO, P. AZOU y P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 249,1959,1105
- 21) K. BUNGARDT y H. PREISENDANZ, *Z. Metallkde.*, 51, 1960, 280
- 22) R.R. HASIGUTI, N. IGATA, R. TONOMAE, Y. NAKAMURA, N. SASAO y K.  
DAMOTO, *Symposium on non destructive testing in Nuclear Mate-  
rials, Vol. II ( I.A.E.A., Viena, 1965).*

## 5- RESULTADOS

### a- Fricción interna:

En el cap. 1 (pág. 14) hemos visto que para el caso de oscilaciones libres, la fricción interna se obtiene de la relación:

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi} = \frac{1}{n\pi} \ln \frac{A_0}{A_n}$$

donde  $A_0$  es la amplitud de la primer oscilación y  $A_n$  de la  $n$ -ésima; además, como las ecuaciones que describen la variación del módulo y del amortiguamiento dependen del producto  $\omega\tau$ , hemos dicho que se puede estudiar el proceso variando la temperatura y manteniendo la frecuencia constante (con lo cual varía  $\tau$ ).

Mediante el péndulo de torsión, descrito en el cap. 3 (pág. 58), se ha medido el amortiguamiento en función de la temperatura, a frecuencia constante, en alambres policristalinos de Zr conteniendo H. En la fig. 1 se muestran algunos de los resultados obtenidos en una probeta con diferentes cantidades de H.

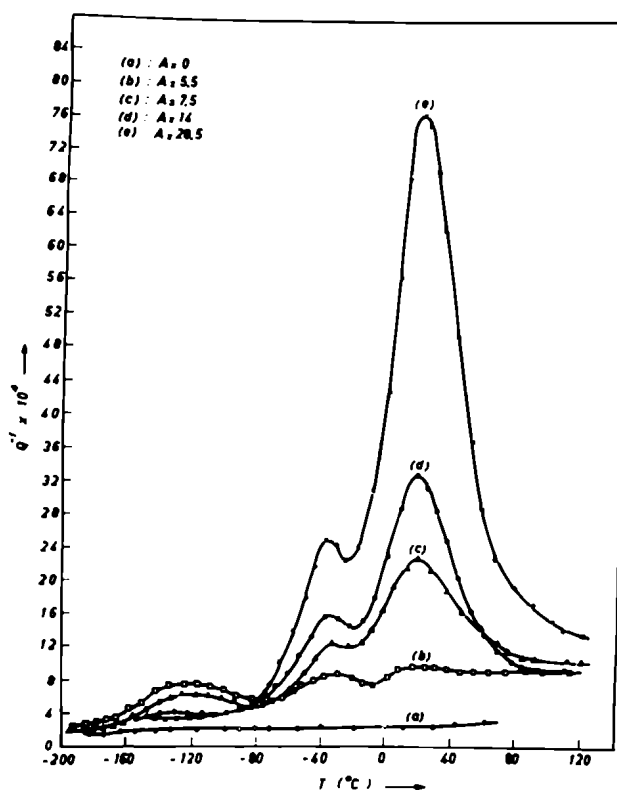


Fig. 1

Variación de la fricción interna con la temperatura, en una muestra de Zr con diferentes cantidades de H. A: concentración de H en % atómico.

La curva (a) se midió después de someter al alambre a un recocido de 2 hs. a 800 °C y en alto vacío ( $10^{-6}$  Torr.), a los efectos de eliminar las tensiones introducidas durante su fabricación; no se observa máximos en la fricción interna. Las curvas siguientes corresponden a la misma muestra conteniendo H. El cargado se hizo manteniendo al alambre  $1\frac{1}{2}$  hs. a 750 °C en atmósfera de H; una vez enfriado (quitando el horno) se encapsuló para someterlo a un recocido de 14 hs. a 400 °C y un templado en alcohol enfriado con hielo seco (ver: cap. 3). Las mediciones del amortiguamiento se hicieron inmediatamente después del templado; se utilizó una frecuencia de aproximadamente 1.6 c/seg. para todas las curvas.

Como vemos, la introducción de H en el Zr hace que aparezcan 3 picos de fricción interna, que en adelante designaremos  $P_1$ ,  $P_2$ , y  $P_3$ , fig. 2, en el range de temperaturas entre -195 y 120 °C; en efecto, quitando el H de la muestra mediante un calentamiento de 2hs. a 800 °C, en alto vacío, desaparecen los tres picos y obtenemos nuevamente la curva (a), fig. 1.

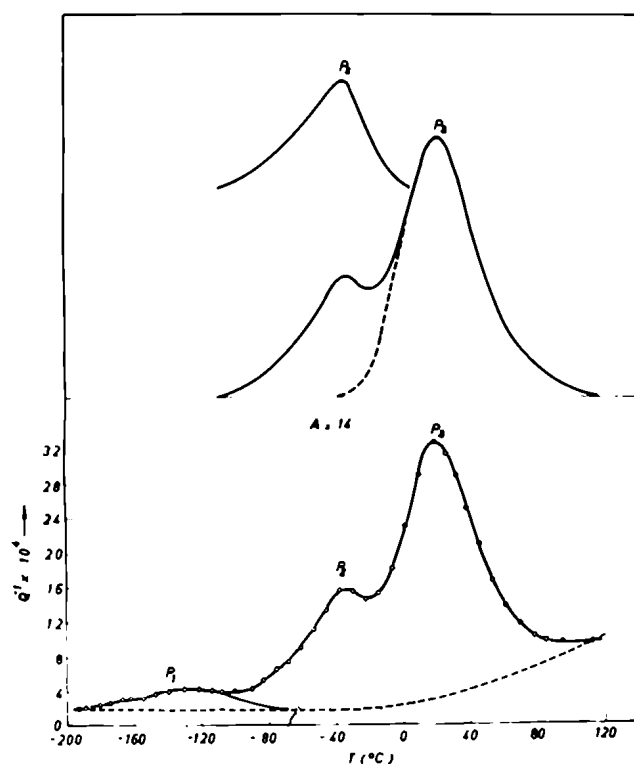


Fig. 2

Criterio adoptado para obtener los picos, a partir de la curva medida.

Para obtener los picos  $\acute{e}$ s necesario restar el fondo a las curvas medidas y separar cada pico de los otros. Lamentablemente el fondo no  $\acute{e}$ s constante para todas las curvas, pues var $\acute{a}$  con el contenido de H, fundamentalmente por los picos que aparecen a mayores temperaturas ( Ref. (21), cap. 4). Luego, debe adoptarse alg $\acute{u}$ n criterio de separaci $\acute{o}$ n que s $\acute{o}$ lo puede justificarse a posteriori. En la fig. 2 se indica la forma supuesta para el fondo y c $\acute{o}$ mo se ha separado cada pico. La fig. 3 representa la altura de cada pico en funci $\acute{o}$ n de la concentraci $\acute{o}$ n de H en % at., para la probeta de la fig. 1 y en el rango de concentraciones en el cual se ha podido medir.

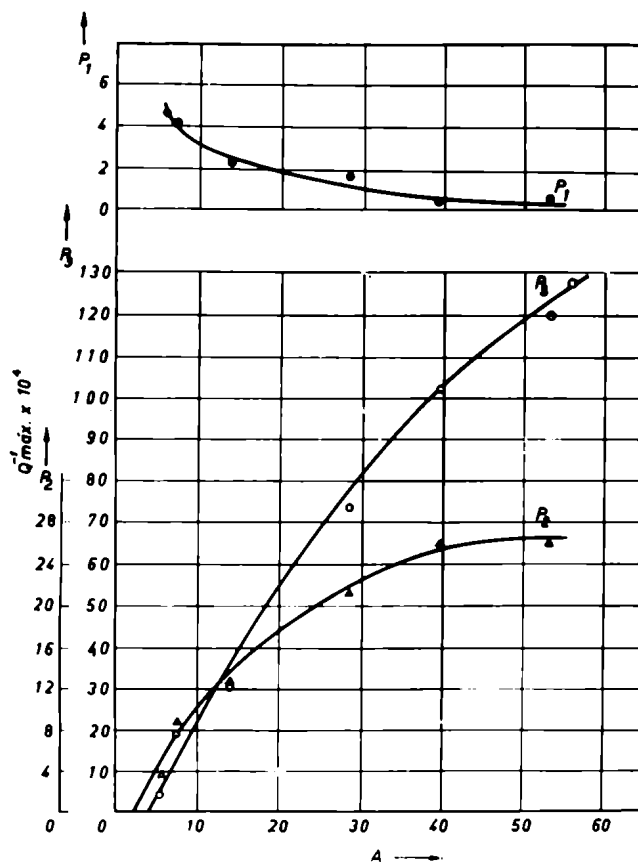


Fig. 3

Altura de los picos en funci $\acute{o}$ n de la concentraci $\acute{o}$ n de H en % at., para la probeta de la fig. 1

No fu $\acute{e}$ s posible obtener datos para concentraciones mayores, pues la introducci $\acute{o}$ n de H en el Zr lo fragiliza y a partir de cierta cantidad, los alambres se hacen muy quebradizos y no  $\acute{e}$ s posible colocarlos en el p $\acute{e}$ ndulo.

De las figs. 1 y 3 concluimos que el pico P<sub>1</sub> decrece con el contenido de H, tendiendo a un valor nulo para altas concentraciones; los picos P<sub>2</sub> y P<sub>3</sub>, en cambio, aumentan con la concentraci $\acute{o}$ n, siendo di-

ferente al crecimiento, pues el pice  $P_2$  se satura antes que el  $P_3$ . Ninguno de los picos depende linealmente de la cantidad de H en la aleación.

Dependencia con la amplitud : Se ha hecho un estudio de la dependencia de la fricción interna con la amplitud de la deformación en la muestra. Para ello se determina a varias temperaturas, cubriendo el range de medición, el decremento logarítmico variando la amplitud inicial y final; tenemos:

$$A_n = A_0 e^{-n\delta}, \quad \ln A_n = \ln A_0 - n\delta$$

luego, representando  $\log A_n$  en función de  $n$ , para una dada temperatura, si la fricción interna no depende de la amplitud, debemos obtener una recta independientemente de la amplitud inicial y final. Este vale, naturalmente, si las amplitudes se mantienen dentro de los límites de validez de las ecuaciones que describen el proceso.

No se encontró, en todo el range de temperaturas, ninguna dependencia con la amplitud, para oscilaciones sobre la regla entre 100 y 5 mm., que corresponden a deformaciones de la prebeta ( ver: cap. 3, pág.66) entre  $6 \cdot 10^{-5}$  y  $3 \cdot 10^{-6}$  respectivamente.

Determinación de las energías de activación para los picos: Hemos visto que la fricción interna, para un sólido que muestra relajamiento, responde a la ecuación ( cap. 1, pág.12):

$$Q^{-1} = \Delta_M \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

cuando el proceso está controlado por el movimiento de átomos, como el tiempo de relajamiento,  $\tau$ , está ligado a la frecuencia de salto de los átomos, podemos escribir:

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT} \quad (2)$$

donde R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta y Q la energía de activación para el proceso;  $\tau_0$  es el tiempo de relajamiento en el cero absoluto.

Sustituyendo la ec. (2) en (1), nos queda:

$$Q^{-1} = \Delta_M \frac{\omega \tau_0 e^{Q/RT}}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{2Q/RT}} \quad (3)$$

que es la ecuación de un pico de Deybe simétrico en  $1/T$ , si  $\Delta_H$  no depende de la temperatura ( $\omega\tau = \omega\tau_0 e^{Q/RT} = k e^z$ , con  $z = Q/RT$  es semejante al cambio de variable que hemos hecho en la pág. 24 del cap. 2 y que nos conducía a un pico simétrico en  $z$ ).

La condición de máximo queda:

$$\omega\tau = \omega\tau_0 e^{Q/RT} = 1 \quad (4)$$

que nos dice que la temperatura a la cual aparece el máximo depende de la frecuencia. Esta propiedad puede ser utilizada para medir la energía de activación del proceso, midiendo la fricción interna en función de la temperatura para dos o más frecuencias diferentes. En efecto, la ec. (4) puede escribirse:

$$\ln \omega_p + \ln \tau_0 + Q/RT_p = 0 \quad (5)$$

donde  $T_p$  es la temperatura a la cual aparece el máximo y  $\omega_p$  la frecuencia a esa temperatura ( como veremos después  $\omega$  varía un poco debido a las variaciones del módulo ).

La relación (5) muestra que si representamos el logaritmo de la frecuencia en función de la recíproca de la temperatura absoluta, ambas variables medidas para el máximo, se obtiene una recta de pendiente  $Q/R$  y ordenada al origen  $\tau_0$ .

Variando el momento de inercia del péndulo se midió la fricción interna en una probeta, para 4 frecuencias diferentes; en la fig. 4 se ha representado  $\log \omega_p = \log \omega_p / 2\pi$  en función de  $1/T_p$ , para los tres pices y los valores calculados se dan en la tabla 1.

Tabla 1

Pico	Q(Kcal./mol)	$T_p$ (°K)	$\tau_0$ (seg.)	Ancho( $10^3$ ) $^{\circ}K^{-1}$	
				Teórico	Medido
$P_1$	$4.6 \pm 0.5$	144	$1.7 \cdot 10^{-8 \pm 0.7}$	$1.1 \pm 0.1$	2.6
$P_2$	$12 \pm 0.8$	230	$6 \cdot 10^{-13 \pm 0.8}$	$0.44 \pm 0.04$	0.55-0.60
$P_3$	$16.6 \pm 0.6$	291	$5 \cdot 10^{-14 \pm 0.5}$	$0.32 \pm 0.02$	0.50

$T_p$ : es la temperatura a la cual aparece el pico para una frecuencia de 1 c/seg.

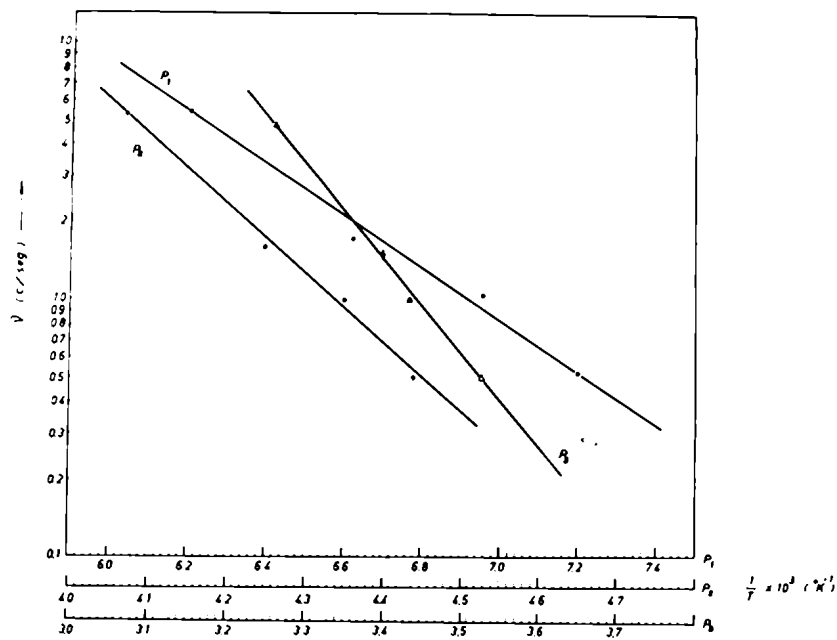


Fig. 4

Desplazamiento de la posición de los picos en función de la frecuencia.

Características de los picos: La ec. (3) es válida para el caso en que se tenga un proceso con un único tiempo de relajamiento y el ancho del pico, a altura mitad, está dado por la condición:

$$\frac{\Delta_M}{4} = \Delta_M \frac{\omega \tau_0 e^{Q/RT}}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{2Q/RT}}$$

pues el máximo vale  $\Delta_M/2$ . Resolviendo esta ecuación de 2º grado encontramos las dos temperaturas para las cuales la altura del pico se reduce a la mitad de su valor máximo; se obtiene:

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \frac{5.21}{Q} 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1} \quad (6)$$

Usando esta ecuación, con las energías de activación medidas, podemos calcular el ancho teórico de cada pico y compararlo con el que se mide experimentalmente, sobre las curvas de fricción interna. Si el ancho experimental coincide con el calculado mediante la ec. (6), sabemos que el proceso que dá lugar al pico corresponde a saltos atómicos de un solo tipo. En las columnas 5 y 6 de la tabla 1 hemos comparado los dos anchos, para cada pico; ningún pico es singular.

En lo que respecta a la forma de los picos, se puede asegurar que  $P_3$  es simétrico en  $1/T$ ; los otros dos resultan ligeramente asimétricos, pero puede deberse al error que se comete en la separación, ya que  $P_3$  es el que mejor está definido por sobresalir mucho del fondo. Como hemos mostrado en la fig. 2, se ha preferido la representación en  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) en cambio de  $1/T$  ( $^{\circ}\text{K}^{-1}$ ), aún cuando los picos son simétricos, eventualmente, representando la fricción interna en función de la última variable; la razón es que el pico  $P_1$  y el fondo están mejor definidos. En efecto, para bajas temperaturas  $1/T$  varía mucho con un pequeño cambio en  $T$ , lo que hace que el pico de menor temperatura,  $P_1$ , resulte muy ensanchado y los picos  $P_2$  y  $P_3$  muy comprimidos. De todos modos los resultados que se obtienen en las dos representaciones son prácticamente los mismos.

En definitiva, podemos decir que los tres picos resultan simétricos si los representamos en función de  $1/T$ .

Variación del módulo: En el cap. 1, ec. (21), hemos visto que el módulo de elasticidad es proporcional al cuadrado de la frecuencia de oscilación del péndulo. Luego, el cociente entre los cuadrados de las frecuencias medidas a dos temperaturas diferentes, en una misma probeta, nos da la relación entre los módulos de elasticidad a esas temperaturas.

Que la frecuencia (o el módulo de elasticidad) varíe con la temperatura, sale de la ec. (16) del cap. 1; tengamos:

$$M(\omega) = M_u \left( 1 - \Delta_M \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right)$$

introduciendo  $\tau = \tau_0 e^{Q/RT}$  queda:

$$M(T) = M_u \left( 1 - \Delta_M \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{2Q/RT}} \right) \quad (7)$$

Esta expresión tiende a  $M_u$  para  $T \rightarrow 0$  y a  $M_u \left( 1 - \Delta_M \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \right)$  para  $T \rightarrow \infty$ .

No podemos determinar la variación absoluta del módulo con la temperatura, sino la relativa a una temperatura de referencia tomando el cociente entre los cuadrados de las frecuencias respectivas. En general se toma como temperatura de referencia a la ambiente ( $20^{\circ}\text{C}$ ), pero como en nuestro caso aparece un pico de fricción interna en esa zona que produce una variación brusca del módulo (ver fig. 10, cap. 1),



se ha preferido referir los resultados a aproximadamente  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pues en esa zona no aparecen máximos.

En la fig. 5 se ha representado la expresión  $\frac{G_T}{G_{-190}} = \frac{\sqrt{T}^2}{\sqrt{-190}^2}$  en

función de la temperatura y 3 concentraciones de H diferentes, en la misma probeta de la fig. 1

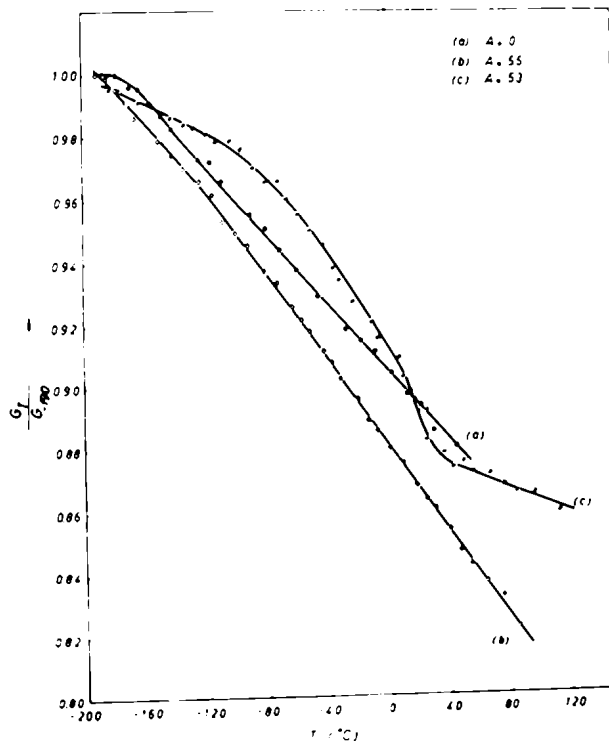


fig. 5

Variación del módulo de elasticidad con la temperatura para diferentes concentraciones de H.

En el caso de la muestra recocida y sin H, curva (a), el módulo decrece linealmente con la temperatura; en la curva (b), con una pequeña cantidad de H, se nota un cambio de pendiente a aproximadamente  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para una concentración muy alta, curva (c), al principio el módulo decrece linealmente y entre  $-100$  y  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  cambia de pendiente; continua decreciendo linealmente hasta aproximadamente  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y luego cae bruscamente; finalmente a partir de  $30$  a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  continúa decreciendo linealmente prácticamente con la pendiente inicial de bajas temperaturas.

No se detecta el cambio de pendiente que debiera producirse en la zo-

na del pico  $P_1$ , especialmente en la curva (b); esto se debe a que la frecuencia no fué medida con suficiente precisión, ya que el pico  $P_1$  és muy pequeño y en consecuencia lo és también la fuerza de relajamiento,  $\Delta_M$ , que aparece en la ec. (7) y dá la magnitud del cambio de módulo. En efecto, las mediciones de frecuencia se hicieron simultáneamente con las del amortiguamiento, tomando el tiempo de duración de 150 oscilaciones con precisión de 2/10 de segundo; esto implica que la frecuencia está determinada con una precisión del orden de  $1/10^3$ , que en general no és suficiente para observar cambios de módulo para fuerzas de relajamiento del orden de  $10^4$ . Para asegurar más cifras debería usarse un registro automático de frecuencias, pues con la lectura directa mediante un cronómetro el número de oscilaciones a tomar és prohibitive.

Envejecimiento de la fricción interna: La altura de los picos varía en el tiempo, si para una concentración dada mantenemos la muestra a temperatura constante.

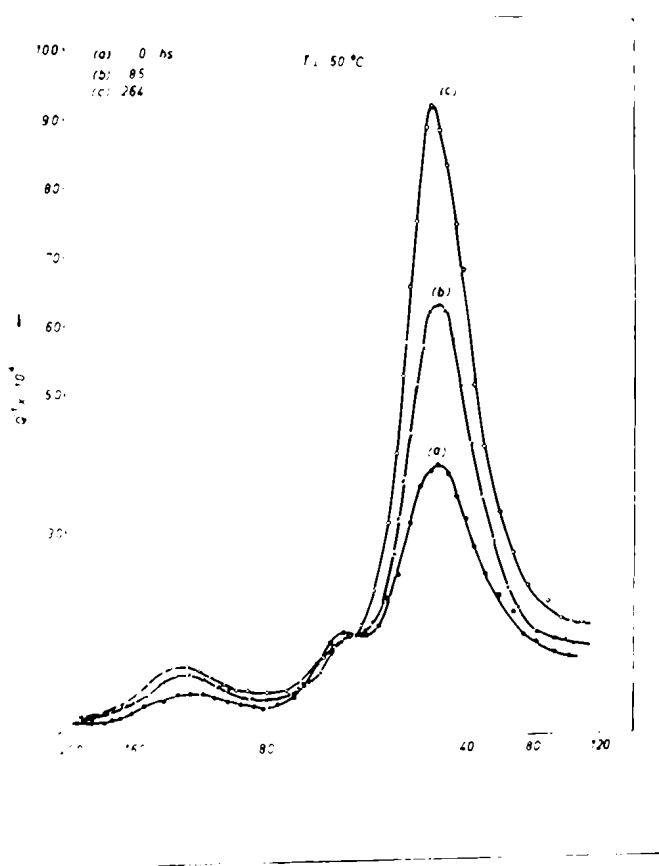


Fig. 6

Variación de los picos en función del tiempo para una muestra mantenida a 50 °C.  $A=18.5$

La fig. 6 muestra los resultados que se obtienen para una muestra cargada a 750 °C, recocida 14 hs. a 400 °C y templada, con una concentra-

ción de H de 18.5 % at.; la curva (a) se midió inmediatamente después del templado y las siguientes después del tiempo que se indica en la misma figura. Entre una medición y otra la muestra se mantuvo en un baño termostaticado a 50 °C. La variación porcentual, referida al estado inmediatamente después del templado (curva (a), fig. 6), de la altura de los tres picos en función del tiempo se da en la fig. 7.

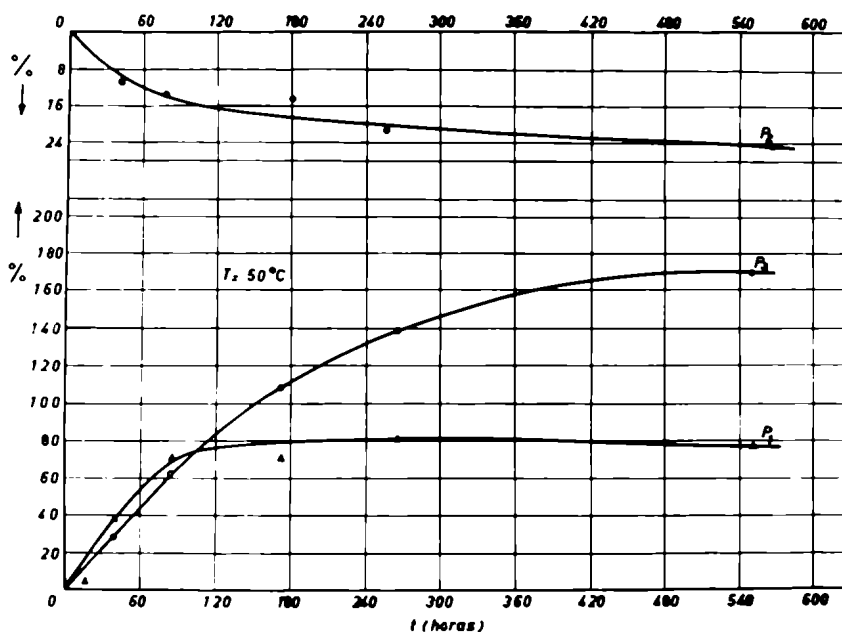


Fig. 7

Variación porcentual de la altura de los tres picos para el envejecimiento a 50 °C. A=18.5

Se observa que los picos P<sub>1</sub> y P<sub>3</sub> crecen notablemente en el tiempo y P<sub>2</sub> decrece un poco.

Si a la muestra envejecida la calentamos nuevamente 14 hs. a 400 °C y templamos, los tres picos retoman su altura inicial, es decir, la fricción interna recupera. Este resultado se muestra en la fig. 8; la curva (a) se obtiene después de 550 hs. a 50 °C y la (c) después de un tratamiento de 14 hs. a 400 °C y templado. Para comparación, se ha representado en la misma figura la curva (b) que es la (a) de la fig. 6 y corresponde al estado inicial, antes del envejecimiento. Como vemos, la recuperación es total.

Una vez recuperada, la fricción interna envejece nuevamente si mantenemos la muestra a temperatura constante, como muestra la fig. 9 para la misma prebeta, pero mantenida a 100 °C. El pice P<sub>1</sub> alcanza un valor final de crecimiento mayor que para 50 °C, aún cuando la pendiente inicial de aumento sea la misma; P<sub>3</sub> se comporta de la misma

manera que para 50 °C y  $P_2$  no cambia de altura, dentro del error experimental. Durante el envejecimiento y después del tratamiento de recuperación, se hicieron controles de composición de la aleación y no se detectaron variaciones importantes.

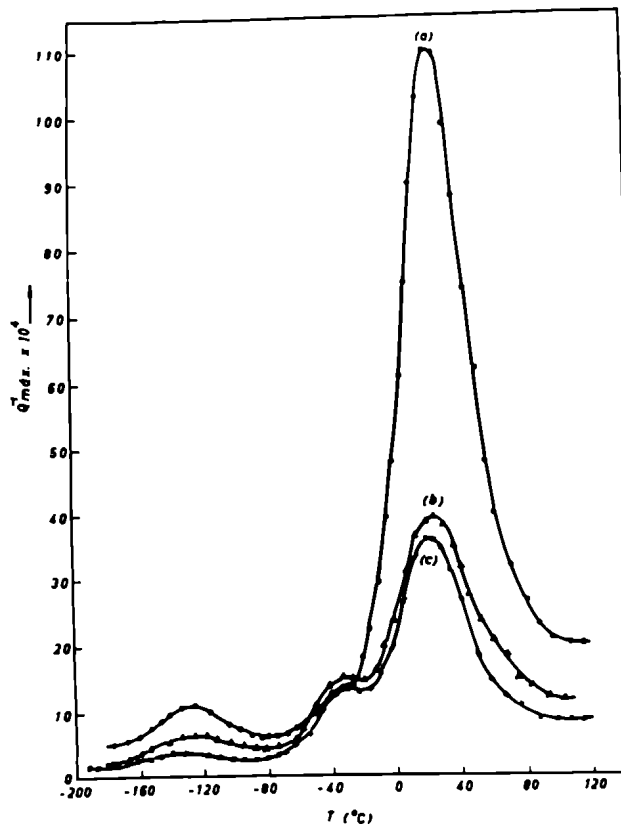


Fig. 8

Recuperación de la fricción interna por calentamiento a 400 °C. (a): 550 hs. a 50 °C; (c): 15 hs. a 400 °C y templado; (b): curva inicial (a) de la fig. 6.  $A=18.5$

A los efectos de tratar de medir una energía de activación para el proceso de envejecimiento (si es térmicamente activado), se tomó una temperatura mayor, pues se puede suponer que el cambio en la velocidad de envejecimiento para 50 y 100 °C puede no ser detectable. La fig. 10 muestra el efecto de un envejecimiento a 200 °C: la curva (a) se obtiene después de 236 hs. a 100 °C, para una probeta con un contenido de H de 21 % at. y la (b) 60 hs. después de haber cambiado la temperatura a 200 °C. Como se ve la fricción interna ha recuperado en parte. Si a continuación cambiamos la temperatura a 300 °C, como muestra la curva (c), la fricción interna recupera aún más. Si llevamos la muestra 15 hs. a 400 °C y templamos, la curva que medimos no difiere fundamentalmente de la obtenida después del tratamiento de 19 hs. a 300 °C.

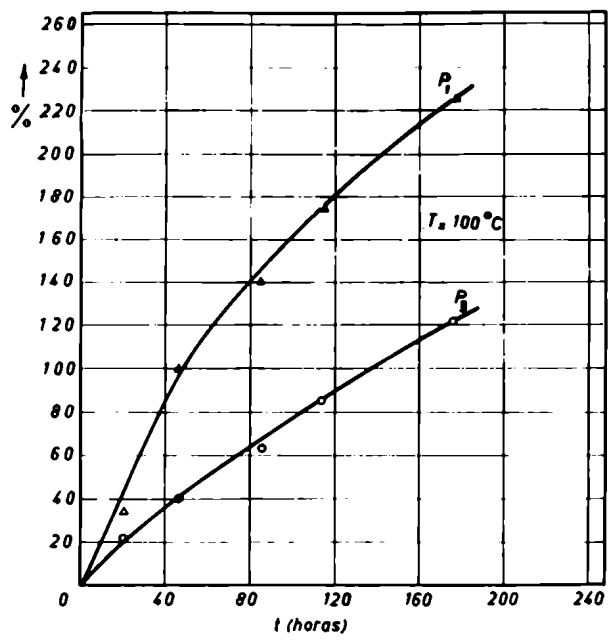


Fig. 9

Efecto del envejecimiento a 100 °C.  $A=18.5$

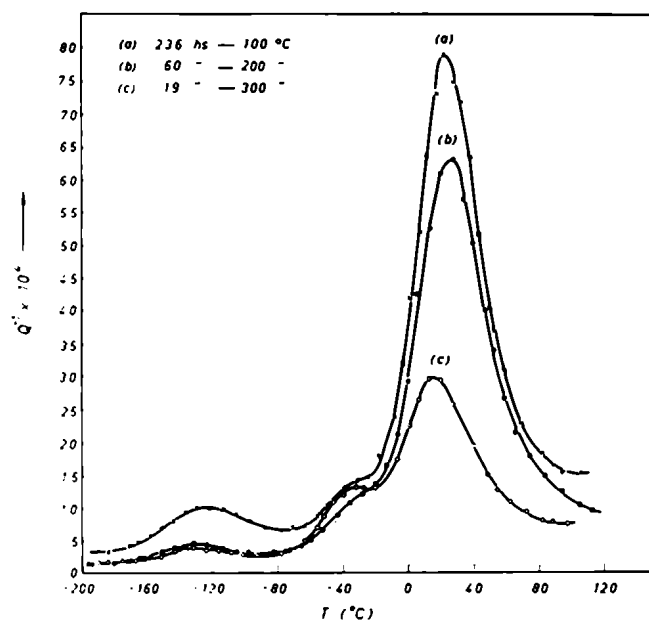


Fig. 10

Recuperación de la fricción interna por el tratamiento a 200 y 300 °C.  $A=21$

En la fig. 11 se compara el recuperado a 300 °C con el de 400 °C; la curva (a) corresponde a la medición hecha inmediatamente después del cargado con H a 750 °C y templado desde 400 °C, es decir, antes del envejecimiento de 236 hs. a 100 °C; la curva (b) ( (c) de la fig. 10) se obtiene después de 19 hs. a 300 °C y la (c) luego de 15 hs. a 400 °C y templado. Luego, podemos concluir que el tratamiento a 300 °C ha recuperado completamente la fricción interna y por lo tanto un calentamiento posterior a 400 °C y templado, no altera sensiblemente los resultados.

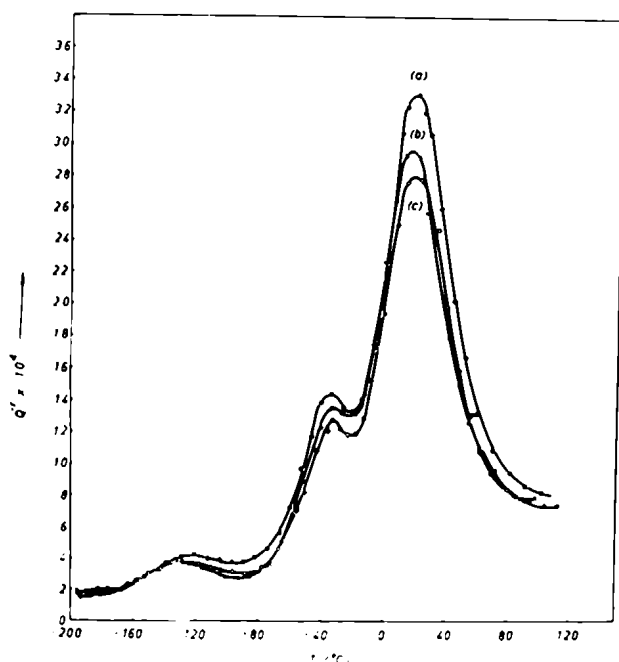


Fig. 11

Efecto del recuperado a 300 y 400 °C. (a): curva inicial, inmediatamente después de cargar con H. (b): recuperada 19 hs. a 300 °C y (c) 15 hs. a 400 °C y templada. A= 21

Finalmente, si una vez recuperada a 400 °C, mantenemos la muestra a 200 °C durante 80 hs. se observan variaciones muy pequeñas en las alturas de los picos, como muestra la fig. 12.

De lo que hemos descripto y de ensayos de envejecimiento sobre otras muestras, se puede concluir en general:

a) Entre temperatura ambiente y aproximadamente 200 °C la fricción

interna envejece; cerca de ésta temperatura los picos varían muy poco y si el envejecimiento se hizo a menores temperaturas la fricción interna comienza a recuperar. Para temperaturas inferiores a 200 °C los picos  $P_1$  y  $P_3$  aumentan notablemente en el tiempo y  $P_2$  disminuye un poco e se mantiene constante.

b) Por arriba de 200 °C la fricción interna no varía en el tiempo y si se hizo un envejecimiento previo a temperaturas menores, recupera completamente.

c) No se puede establecer una correlación definida para la variación de la velocidad de envejecimiento con la temperatura y por lo tanto no se puede establecer una energía de activación para el proceso de envejecimiento.

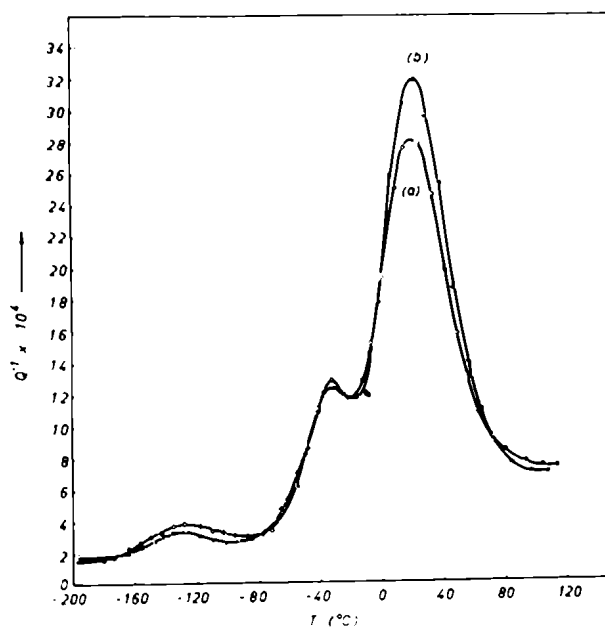


Fig. 12

Efecto del envejecimiento a 200 °C. (a): recuperada, 15 hs. a 400 °C y templada. (b): envejecida 80 hs. a 200 °C.  $A= 21$ .

Efecto del templado desde temperaturas diferentes: Si a concentración constante, templamos desde distintas temperaturas y medimos inmediatamente después del templado, se observa que el pico  $P_1$  crece linealmente con la temperatura desde la cual se temple, como muestra la fig.

13; los picos  $P_2$  y  $P_3$  no varían, dentro del error experimental. Todos los templados se hicieron desde temperaturas inferiores a la eutectoide ( 540 °C, aproximadamente).

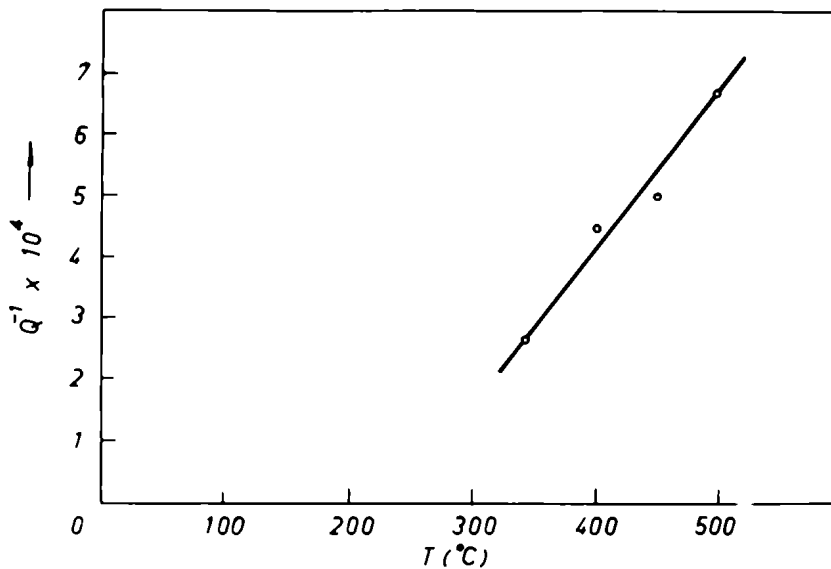
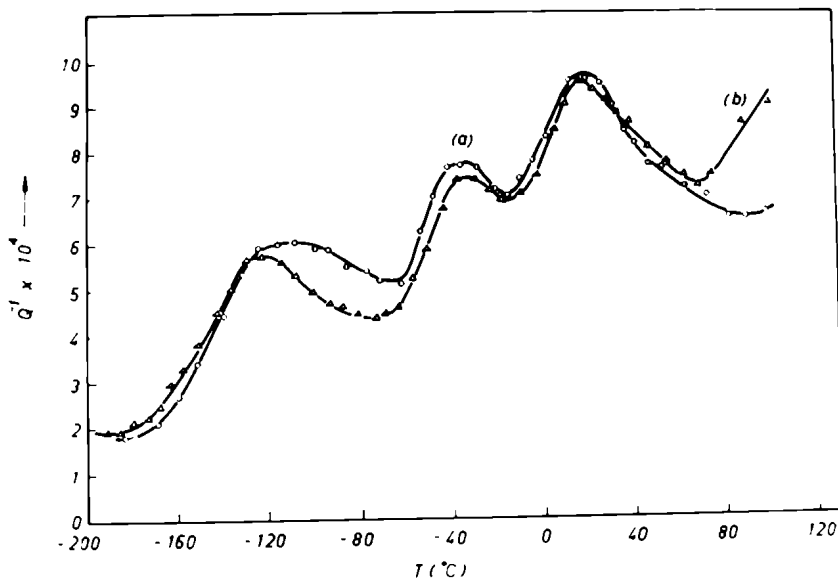


Fig. 13

Variación de la altura del pico  $P_1$  con la temperatura desde la cual se temple.  $A= 18.5$

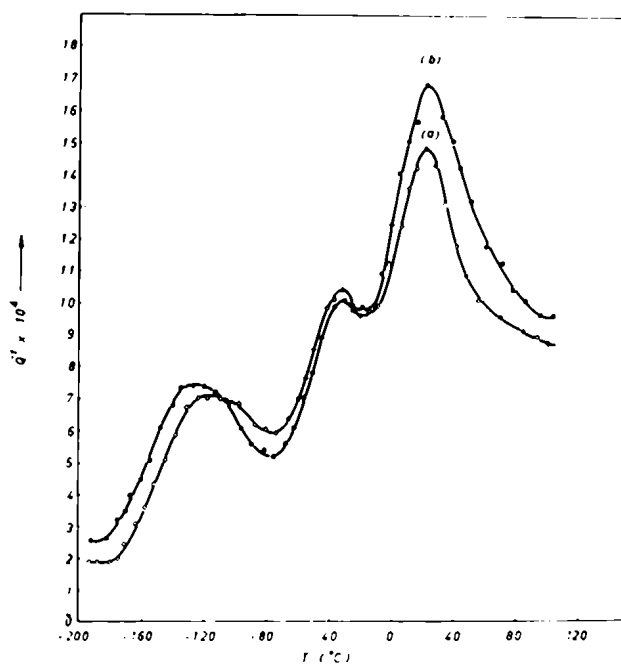
En otro ensayo y a los efectos de determinar la influencia de la transformación eutectoide sobre las curvas de fricción interna, se hicieron mediciones inmediatamente después del cargado a 750 °C y enfriado a temperatura ambiente y luego del tratamiento de 14 hs. a 400 °C y templado; las figuras 14 y 15 muestran los resultados que se obtienen en una probeta con dos concentraciones de H; se observa que no hay influencia notable del tratamiento a 400 °C ( curvas (b) de las figs. 14 y 15) sobre el cargado a 750 °C ( curvas (a) de las mismas figuras). Finalmente, se hizo un cargado con H por debajo de la temperatura eutectoide en una muestra recocida previamente en alto vacío a 700 °C. Las curvas que se obtienen después de un cargado, con dos concentraciones de H, de 4 hs. a 400 °C y enfriado en aire, se muestran en la fig.16; se observan los tres picos de fricción interna, lo que prueba que la transformación eutectoide no tiene influencia sobre la aparición de los picos.





**Fig.14**

Influencia del recocido a 400 °C sobre el cargado a 750 °C. (a): cargada  $1\frac{1}{2}$  hs. a 750 °C y enfriada en aire; (b): 14 hs. a 400 °C y templada.  $\Lambda = 5.6$



**Fig. 15**

Influencia del recocido a 400 °C sobre el cargado a 750 °C. (a) cargada  $1\frac{1}{2}$  hs. a 750 °C y enfriada en aire; (b): 14 hs. a 400 °C y templada.  $\Lambda = 15.4$

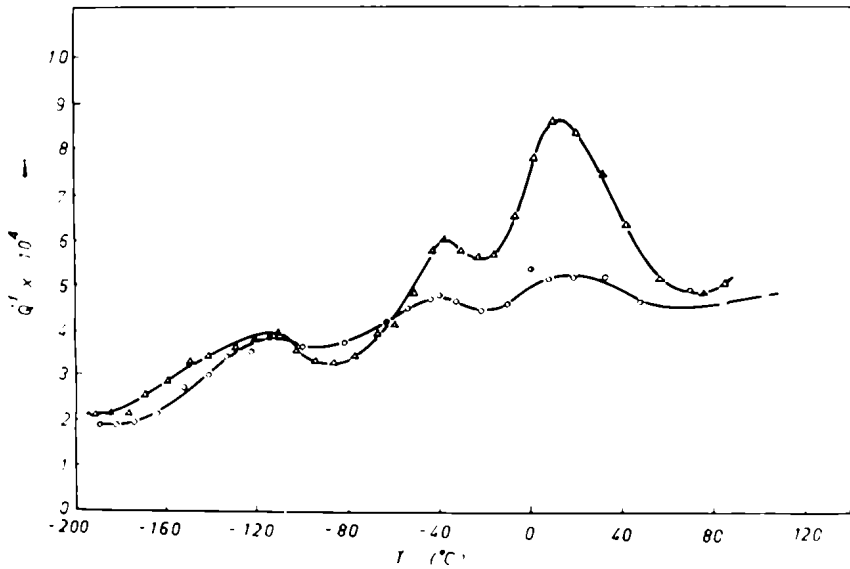


Fig. 16

Influencia del cargado a 400 °C ( 4 heras) sobre la fricción interna; las curvas corresponden a una concentración de: 223 y 7 % atómico, respectivamente.

Influencia de la deformación: Si a una muestra cargada con H la deformamos a temperatura ambiente, se observa que el pico  $P_3$  crece; la fig. 17 muestra éste efecto: la curva (a) se midió después del cargado a 750 °C y recocido posterior a 400 °C con templado y la (b) después de deformar el alambre 1 % en tracción, a temperatura ambiente. Observamos que el pico  $P_3$  crece notablemente y los otros dos no varían. Por el contrario, si deformamos un alambre libre de H se observa un pico en la zona donde aparece el pico  $P_1$  y no se observan picos en la zona donde aparecen los otros dos. Este resultado está dado por la curva (c) de la fig. 17, para una prebeta deformada 10 % en tracción y a temperatura ambiente; el pico resulta ligeramente desplazado hacia menores temperaturas con respecto a  $P_1$ . Las tres curvas se midieron a una frecuencia de 1.3 c/seg.

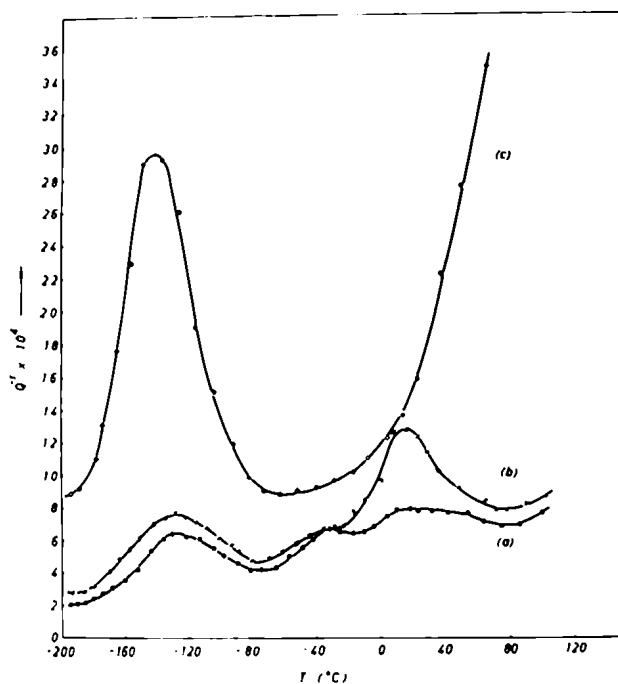


Fig. 17

Influencia de la deformación a temperatura ambiente:

(a): cargada con H; (b): deformada 1 %.  $A=3.7$

(c): sin H y deformada 10 %

b- Observación metalográfica de los alambres: Se hizo un estudio metalográfico de los alambres utilizados en las mediciones de fricción interna, para determinar la influencia que tiene la distribución de las fases sobre ésta última. Los trozos de alambre fueron pegados en frío, mediante un cemento adhesivo, a pastillas de material plástico, para facilitar el pulido mecánico de la superficie y el ataque posterior.

Una vez obtenida una superficie plana y especular, las muestras fueron pulidas electrolíticamente con un reactivo a base de ácido perclórico y metanol. Seguidamente se hizo un ataque químico de la superficie mediante una solución al 5 % de ácido fluorhídrico en ácido nítrico concentrado; en estas condiciones las muestras están listas para la observación metalográfica.

El ataque no es el mismo para las distintas fases y una discontinuidad en una de ellas (borde de grano, interfase, etc.) y por lo tanto es posible diferenciarlas en el microscopio y obtener datos sobre la estructura fina de cada una.<sup>(1)</sup>

La fig. 18 muestra el aspecto de la superficie, para una muestra con un contenido de H de 1.7 % at., con un aumento de 200x y luz polarizada obtenida interponiendo un polarizador en la trayectoria del haz incidente y un analizador en la del reflejado por la probeta. Se notan las diferencias de tonalidades de los granos de la matriz, debido a la anisotropía óptica de la estructura exagonal (fase  $\alpha$ ). Aparecen además los precipitados de hidruro en forma de agujas, en el interior de cada grano. Esta probeta fué observada a continuación del cargado a 750 °C y templado desde 400 °C.



Fig. 18

Precipitados en forma de agujas para una muestra templada desde 400 °C y una concentración de 1.7 % at. Luz polarizada, x200.

Si aumentamos la concentración de H aparecen hidruros masivos en la matriz y su tamaño aumenta con el contenido de H, figs. 19 y 20; éstas fotografías se tomaron con luz natural (sin polarizar) y la matriz aparece como un fondo blanco en el cual sobresalen los hidruros. La forma y distribución de los hidruros depende de la concentración de H y de cómo se efectue la transformación eutectoide ( ref. (10), cap. 4).

En la fig. 20 se notan en el interior de los hidruros unos "bastones" orientados que corresponden al hidruro  $\gamma$  tetragonal, supuesto metaestable (refs. (7) y (10), cap. 4). Si observamos los bastones con mayor aumento, se notan numerosas líneas en su interior, fig. 21, que corresponden a un maclado (en inglés: twinning), es decir cambios de orientación, en la fase. La diferencia de tonalidades entre los bas-

tones, con luz polarizada, se debe a la anisotropía de  $\gamma$ . El fondo uniforme corresponde al hidruro cúbico  $\delta$ .

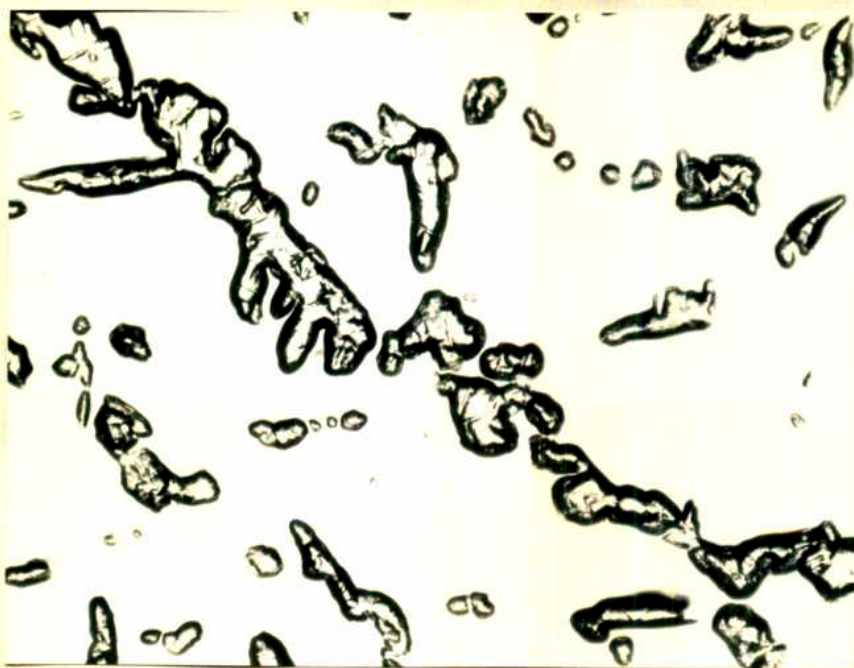


Fig. 19

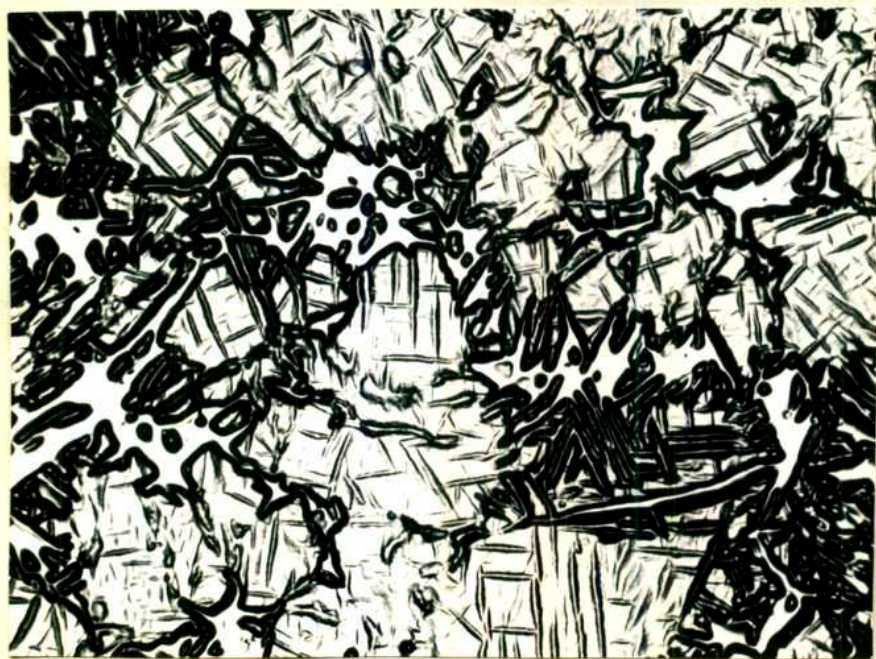


Fig. 20

Forma y distribución de los hidruros al aumentar la concentración de H: A = 20 (fig. 19) y A = 44 (fig. 20) Luz natural, x200. Notese los bastones dentro del hidruro, especialmente en la fig. 20

Efecto del envejecimiento : La fig. 21 corresponde a la misma muestra de la fig. 20, pero las observaciones se hicieron después de 6 meses del cargado con H; durante éste tiempo la muestra se mantuvo a temperatura ambiente. La fig. 22 muestra otra zona de la misma probeta.

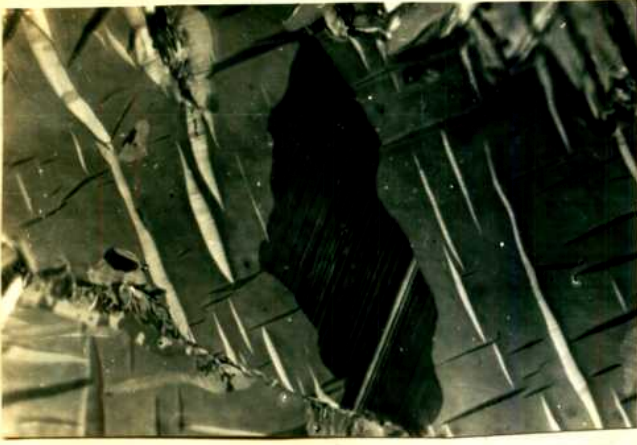


Fig. 21



Fig. 22

Estructura del hidruro  $\gamma$  en una muestra envejecida a temperatura ambiente. A = 44. Luz polarizada, x840.

Si a la muestra de las figs. 21 y 22 la llevamos 14 hs. a 400 °C y templamos (tratamiento de recuperación), se nota que los bastones han disminuido de tamaño y son más numerosos; no se observan maclas en el interior, figs. 23 y 24. En las mismas figuras se ven trazas de la fase  $\alpha$ .



Fig. 23

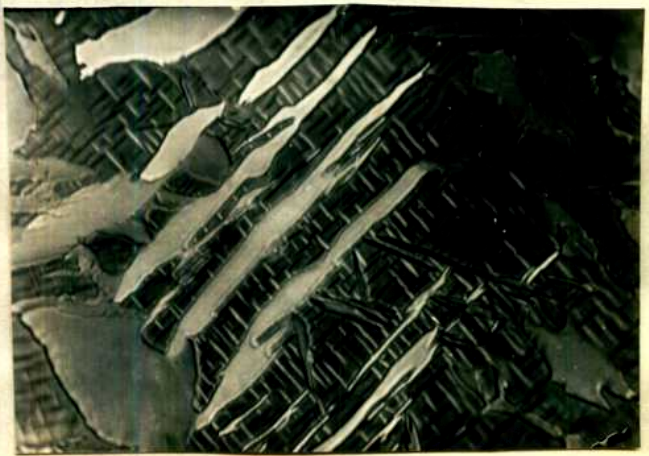


Fig. 24

Estructura del hidruro  $\gamma$  en la misma muestra de las figs. 21 y 22 pero recuperada a 400 °C. Se observa que los bastones han disminuido de tamaño y no aparecen maclados. A = 44. Luz polarizada, x840.

Finalmente, si hacemos un nuevo envejecimiento a temperatura ambiente (2 meses), los bastones crecen y aparecen maclados, como muestra la fig. 25.



Fig. 25

Estructura del hidruro  $\gamma$  en la muestra de las figs. 23 y 24, con un nuevo envejecimiento a temperatura ambiente: se observan maclas en los bastones. A= 44 Luz polarizada, x840.

De lo que hemos visto, como de otras observaciones realizadas en varias muestras con concentraciones diferentes, se puede concluir que el envejecimiento hace que los bastones de hidruro tetragonal aumenten de tamaño y aparezcan muy maclados. Un recocida a 400 °C y templado hace que disminuyan de tamaño y aumenten en número; no se observan maclas en general y eventualmente pueden aparecer en algunos.

Efecto de la deformación : Si a una muestra recién templada desde 400 °C y por lo tanto con bastones sin maclas ( figs. 23 y 24), la deformamos a temperatura ambiente, la fase se macla. Este resultado se muestra en la fig. 26 para una muestra deformada alrededor de 1 % entracción y a temperatura ambiente; la flecha indica la zona en la que aparecen los bastones maclados. En la observación efectuada inmediatamente después del templado no se observaron maclas.

Efecto del cargado a 400 °C: En todas las muestras utilizadas hasta ahora, el cargado con H se hizo calentando el alambre 1 ½ hs. a 750 °C, después de encapsulado fué sometido a un recocido de 14 hs. a 400 °C y templado. A los efectos de determinar la influencia de la transformación eutéctica sobre la formación de la fase  $\gamma$ , se hizo una observación metalográfica de una muestra cargada 4 hs. a 400 °C, recocida 14 hs. a la misma temperatura y templada; como muestra la fig. 27, se notan los bastones de fase  $\gamma$  dentro del hidruro cúbico, como para el caso del cargado a 750 °C. Podemos concluir que la trans-

formación eutécticoide no tiene influencia sobre la aparición de  $\gamma$  .



Fig. 26

Enclado de la fase  $\gamma$  por deformación a temperatura ambiente. A = 20 .Luz polarizada, x840.



Fig. 27

Aparición de la fase  $\gamma$  por cargado a 400 °C. A=7  
Luz polarizada, x840.

#### REFERENCIAS

- 1) G. WIGN, "Metalografía microscópica", Apuntes para el 2° Curso Panamericano de Metalurgia Nuclear, CNEA ( Dto. Metalurgia), (1965).



## 6-DISCUSSION Y CONCLUSIONES

### I- Discusión

Antes de hacer hipótesis sobre los mecanismos que puedan dar lugar a los tres picos de fricción interna, debemos discriminar en qué fase ó interfase se produce cada uno de ellos. En efecto, si nos remitimos al diagrama de fases Zr-H, cap. 4, vemos que en el rango de concentraciones y temperaturas utilizadas aparecen 3 fases: exágonal ( $\alpha$ ), cúbica centrada en las caras ( $\delta$ ) y tetragonal centrada en las caras ( $\gamma$ ). Debido a que el cargado de las muestras se hace a 750 °C, podría suponerse que al enfriar se retuviera una proporción de fase  $\beta$  (cúbica centrada en el cuerpo). Sin embargo, esto no es posible debido a que la transformación eutectéide es muy rápida (ref. 10, cap. 4) y además hemos visto que si hacemos un cargado de las muestras por debajo de la transformación eutectéide, aparecen los tres picos de fricción interna, si bien en ésta zona no tenemos posibilidad de formar la fase  $\beta$ .

Hemos visto (fig. 3, cap. 5), que los picos  $P_2$  y  $P_3$  aumentan y  $P_1$  disminuye con la concentración total de H en la aleación; el pico  $P_1$ , además, tiende a anularse para altas concentraciones. De acuerdo al diagrama de fases, a medida que aumentamos la concentración de H crece la proporción de hidruro en la aleación (figs. 18, 19 y 20, cap. 5), respecto a la matriz  $\alpha$ ; esto implica que el pico  $P_1$  no puede ser producido por un proceso que ocurra en el interior de los hidruros, sino en la fase  $\alpha$  ó en la interfase hidruro-matriz.

En lo que respecta a los picos  $P_2$  y  $P_3$ , como aumentan con la cantidad de H en la aleación y por lo tanto con la proporción de hidruros, es razonable asociarlos a éstos. Tenemos dos hidruros: uno cúbico y el otro tetragonal; además el último de los nombrados está siempre asociado al primero, es decir, se encuentra siempre en el interior del cúbico y por lo tanto debemos decidir cuál de ellos (o ambos) contribuye a  $P_2$  y  $P_3$ .

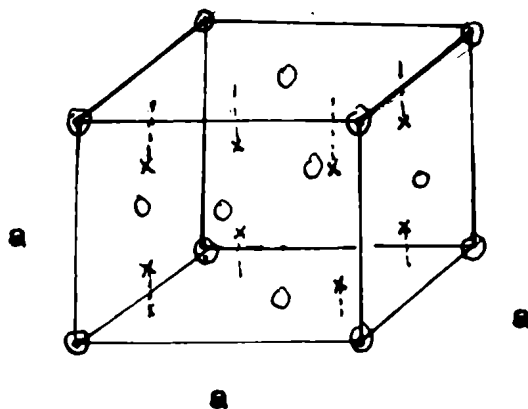
En definitiva, a partir del diagrama de fases y de nuestra observación sobre la variación de la altura de los picos con la concentración, podemos concluir:

- a)  $P_1$  está asociado a la fase exágonal o bien a la interfase hidruro-matriz.
- b)  $P_2$  y  $P_3$  están asociados a los hidruros.

Discutiremos los picos por separado, tratando de encontrar el proceso que da lugar a cada uno de ellos:

Pico  $P_3$ : No puede estar asociado a la fase  $\delta$  debido a la observación de R. Chang (ref. (14), cap. 4), que una aleación homogénea en fase  $\delta$  no da lugar a picos de fricción interna. Además, como éste hidruro tiene estructura cúbica centrada en las caras del tipo fluorita, aplicando la Teoría de Grupos veremos que no puede dar lugar a modos mecánicamente activos.

Los átomos de metal ocupan los vértices y los centros de las caras del cubo y los de H están ubicados en los intersticios tetraédricos (ref. (2), cap. 2); luego, hay 4 átomos de metal por celda y 8 posiciones intersticiales para el H, que no están todas ocupadas pues la composición del hidruro no es la estequiométrica ( $ZrH_2$  ó 66.6 % at.), como se puede ver en el diagrama de fases (fig. 1, cap. 4). Naturalmente, si todos los sitios estuvieran ocupados no tendríamos posibilidad de tener redistribución preferencial y por lo tanto no habría fricción interna. La celda de éste hidruro y los sitios intersticiales están indicados esquemáticamente en la fig. 1.



x : sitios intersticiales tetraédricos  
o : átomos de metal.

Fig. 1  
Estructura del hidruro cúbico  $\delta$ .

Las coordenadas de las posiciones ocupadas por el metal y el H son:

$$(0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) + \begin{cases} (0,0,0) & \text{para el metal} \\ (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) & \text{para el H} \end{cases}$$

El grupo espacial de ésta estructura es ( ref. (4), cap. 4)  $O_h^5 = F 4/m \bar{3} 2/m$  y el grupo puntual correspondiente  $O_h = m \bar{3} m$ .

Aplicaremos ahora el formalismo de la teoría de grupos que hemos desarrollado en el cap. 2, especialmente el referente a defectos libres. De acuerdo a las Tablas Internacionales de Cristalografía( ref. (29), cap. 2) los átomos de metal ocupan las posiciones equivalentes 4 a con simetría  $m \bar{3} m$  y los átomos de H las 8 c con simetría  $\bar{4} 3 m$ . El diagrama del grupo espacial, con la ubicación de los elementos de simetría, puede verse en la ref. (28) del cap. 2.

En realidad tenemos sólo una posición para el metal y dos para el H. distinguibles, por celda; en efecto, las otras se obtienen de éstas trasladando el origen del sistema de coordenadas. Como un defecto colocado en las posiciones de los átomos de metal ( vacancia, sustitucional) no puede dar lugar a fricción interna por haber una sola posición por celda, consideraremos solamente las posiciones intersticiales. Si enumeramos las dos posiciones distinguibles arbitrariamente, las otras posiciones quedan clasificadas como se indica en la fig. 2

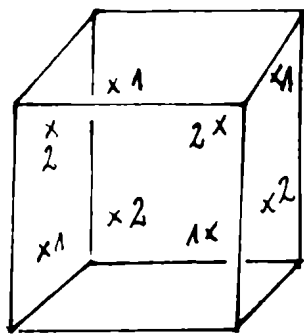


Fig. 2

Como el grupo factor incluye todas las operaciones de simetría del grupo puntual, habrá una operación de simetría de éste último en cada clase del grupo factor; luego, podemos tomar directamente las operaciones de simetría del grupo puntual. El efecto de las operaciones de simetría sobre las posiciones intersticiales de la fig. 2 se dan en la tabla 1.

Tabla 1

Operación de simetría	Permutación
E	(1) (2)
$C_3$	(1) (2)
$C_2$	(1) (2)

$C_4$	(1 2)
$C_2'$	(1 2)
$i$	(1 2)
$S_6$	(1 2)
$\sigma_h$	(1 2)
$S_4$	(1) (2)
$\sigma_d$	(1) (2)

Luego para los caracteres de la representación inmediata, en el grupo factor queda:

$O_h^5$	E	$8C_3^t$	$3C_2^t$	$6C_4^t$	$6C_2^t$	1	$8S_6$	$3\sigma_h^d$	$6S_4$	$6\sigma_d^d$
$T^1$	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0

t : indica un eje de rototraslación.

Teniendo en cuenta la tabla de caracteres de  $O_h$  ( ref. (27), cap.2) y hallando sólo las representaciones irreducibles que pueden ser mecánicamente activas(  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $T_{2g}$  ) obtenemos:

$$n^{A_{1g}} = 1 ; n^{E_g} = 0 \text{ y } n^{T_{2g}} = 0$$

$$T^1 \text{ meo.} = A_{1g}$$

Como aparece sólo la representación  $A_{1g}$  y una sólo vez, en la descomposición de  $T^1$  (tomando sólo los modos mecánicamente activos), ésta debe corresponder al modo de equilibrio. Luego, no puede haber fricción interna producida por la reacomodación de los átomos de H en el hidruro cúbico.

El resultado obtenido nos deja dos posibilidades para el pico  $P_3$ : que sea producido por algún proceso que ocurra en el hidruro tetragonal  $\gamma$  ó bien en la interfase  $\delta - \gamma$ . La última posibilidad queda descartada si tenemos en cuenta que el pico  $P_3$  crece en el tiempo durante el envejecimiento (cap. 5) y metalográficamente se observa que los bastones de hidruro aumentan de tamaño y se hacen menos numerosos ( figs.21 y 22, cap. 5), lo que implica que la interfase disminuye con el tiempo; luego, si el pico fuera debido a un proceso que ocurra en ésta última debería decrecer en el tiempo.

En conclusión, el pico  $P_3$  debe producirse por un mecanismo que actúe en el interior de la fase  $\gamma$ .

Comparemos nuestros resultados para el pico  $P_3$  ( tabla 1, cap. 5) con los obtenidos por R. Chang ( ref. (14) y fig. 5, cap. 4) para el pico de fricción interna en la fase tetragonal  $\epsilon$  ( 65.8 % at. de H):

<u>Pico <math>P_3</math></u>	<u>Pico en la fase <math>\epsilon</math></u>
$Q = 16.6 \pm 0.6$ (Kcal./mol)	$Q = 20$ Kcal./mol
$T_p = 291$ °K ( 1 c/seg.)	$T_p = 365$ °K ( 413 c/seg.)
Ancho medido = $0.50 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Ancho medido = $0.45 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$
Altura máxima = $13 \cdot 10^3$ (56 % at.)	Altura = $13 \cdot 10^3$

Además, si con la condición de máximo  $\omega \tau_0 e^{Q/RT} = 1$  calculamos la temperatura a la cual debería aparecer el pico  $P_3$  para una frecuencia de 413 c/seg., obtenemos el valor  $T_p = 344$  °K tomando como energía de activación la medida para éste pico. Como vemos los datos son comparables, teniendo en cuenta que los valores que hemos dado para el pico en fase  $\epsilon$  no fueron dados por R. Chang, sino que han sido obtenidos de la fig.5 del cap. 4 y por lo tanto están afectados de error.

De las observaciones metalográficas sabemos que la fase  $\gamma$  aparece maclada y que el maclado aumenta con el tiempo ( cap. 5) y con la deformación; además de las mediciones de fricción interna sabemos que  $P_3$  aumenta con el envejecimiento y con la deformación. De estos resultados y de la similitud entre el pico  $P_3$  y el medido en la fase  $\epsilon$ , que R. Chang explica por el movimiento de las interfases de maclas que aparecen en ésta fase, podemos razonablemente suponer que nuestro pico,  $P_3$ , sea debido al movimiento de las maclas que aparecen en la fase  $\gamma$ .

No podemos hacer estimaciones cuantitativas de la altura del pico, pues no se ha desarrollado una teoría sobre los picos de fricción interna producidos por el movimiento de las interfases de maclas, debido a la complejidad del problema. De acuerdo a C. Zener ( ref. 1, cap. 1), el relajamiento se produce debido al hecho que una tensión de corte a través de la interfase tiende a inducir movimientos de la misma. En efecto, supongamos una macla del tipo que se indica en la fig. 3; un movimiento del miembro de la derecha de la macla en la dirección de la tensión

aplicada está acompañado por el movimiento de la interfase desde AA' a BB'. La interfase de macla tiende a ajustar sus posiciones de tal modo que minimice la tensión de corte actuando a través de ella. Esta continua reacomodación de la interfase, para minimizar la tensión de corte, da lugar a efectos anelásticos.

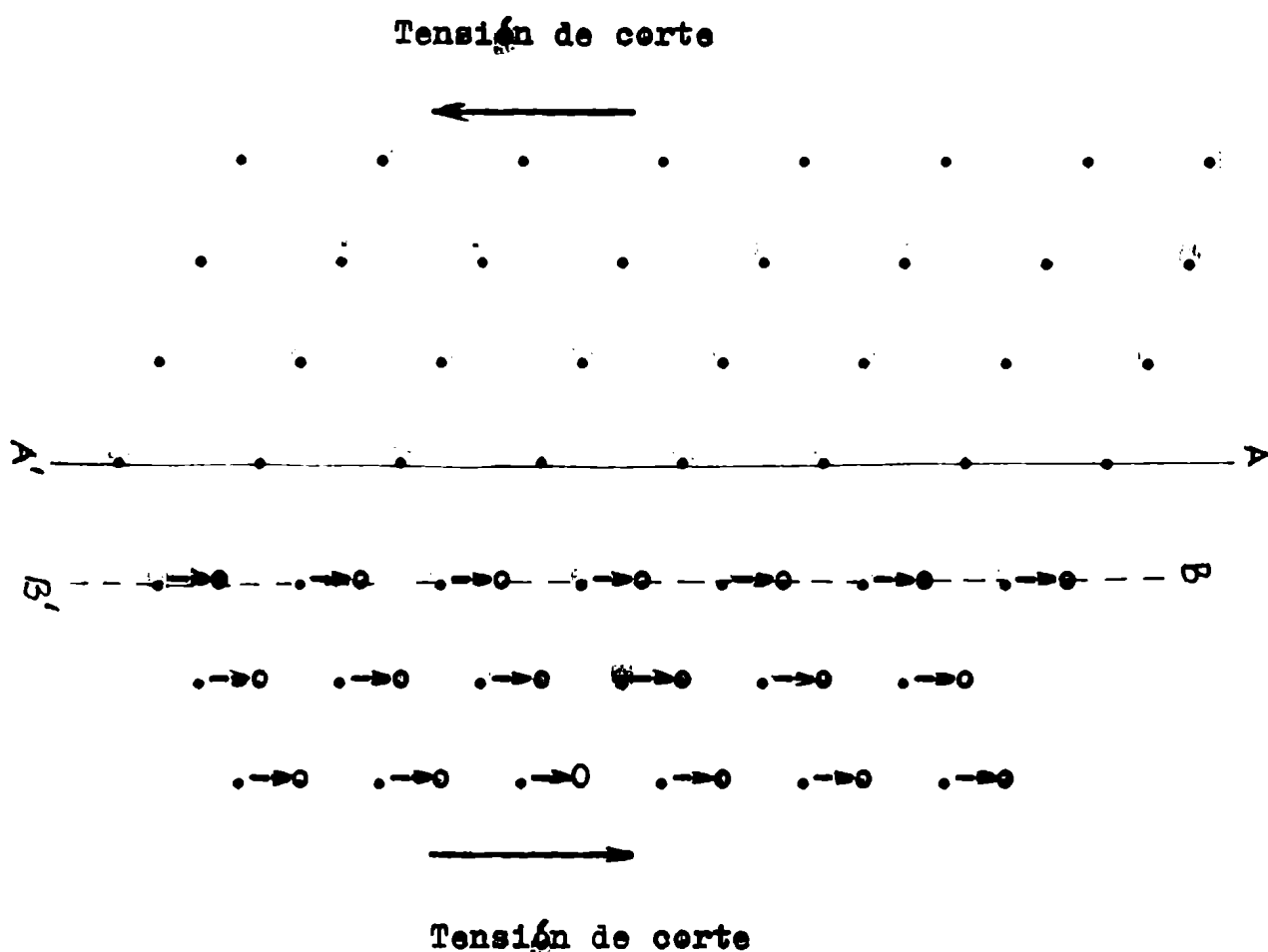


Fig. 3

Movimiento de la interfase de macla por aplicación de una tensión de corte, según C. Zener.

R. Chang, siguiendo estas ideas atribuye el pico en la fase  $\xi$  a la reubicación de los átomos de H desde los sitios tetraédricos distorsionados, en la interfase de macla, a los sitios octaédricos vecinos y viceversa; el movimiento de la interfase está impédido por la reubicación de los átomos de H y está controlado por la velocidad de difusión de éstos.

Si bien la fase tetragonal  $\gamma$  tiene relación axial  $c/a > 1$  en contraposición a la fase  $\xi$  en la cual  $c/a < 1$ , las dos estructuras son iguales y se puede suponer que el mecanismo actuante en  $\xi$  es válido (naturalmente con resultados un poco diferentes) para  $\gamma$  y allí la similitud entre los dos picos.

K. Bungardt y H. Preisendanz (ref. (21), cap. 4) han hecho mediciones de fricción interna en alambres de Zr cargados con H; obtienen los picos que hemos designado como  $P_2$  y  $P_3$  y no observan el pice  $P_1$  (fig. 3, cap. 4). Para  $P_3$  obtienen una energía de activación de 17 Kcal./mol y un ancho de  $0.53 \cdot 10^{-3}$ , valores que concuerdan con los obtenidos en el cap. 5. No encuentran el efecto de envejecimiento ni estudian la variación de la altura del pice en función de la concentración. Finalmente, atribuyen éste pice a la difusión de pares de átomos de H (sin fundamentarlo).

Como vemos la interpretación de éstos autores es completamente falsa, como se deduce inmediatamente del diagrama de fases; en efecto, aún suponiendo que los pares de H puedan dar lugar a fricción interna, hemos visto que la cantidad de fase exagonal en la aleación decrece con el contenido total de H y además la cantidad de H disuelto en ésta fase ( en solución sólida) no aumenta con la concentración sino hasta cierto valor (muy pequeño), a partir del cual si seguimos agregando H comienza a precipitar una nueva fase ( el hidruro) y la concentración de la fase exagonal se mantiene constante. Todo esto vale si el aumento de la concentración de H en la aleación se hace a temperatura constante, pues la solubilidad en la fase  $\alpha$  depende un poco de la temperatura, como muestra el diagrama de fases; para obviar éste inconveniente en nuestras experiencias hemos templado la muestra desde 400 °C para todas las concentraciones.

Finalmente, los autores citados no observan la caída del módulo de elasticidad que debe obtenerse en la zona de temperaturas en que aparecen los picos, como muestra la fig.4 del cap. 4 y que se observa en nuestras experiencias (fig. 5, cap.5). Esto puede deberse a que no miden la frecuencia con suficiente precisión y por lo tanto observan una disminución lineal del módulo con la temperatura.

La caída del módulo (fig. 5, cap. 5) con la forma típica para un proceso de relajamiento, la forma del pice y el factor de frecuencia ( del orden de  $10^{13}$  seg.<sup>-1</sup>) parecería confirmar que el pice  $P_3$  está asociado a un proceso de relajamiento controlado por la difusión de átomos y por lo tanto la idea de que el movimiento de las interfases de macla esté regulado por el H.

Pico  $P_2$ : éste pice tiene un ancho que no difiere mucho del que le correspondería si fuera producido por un proceso con un único tiempo de

relajamiento ( tabla 1, cap. 5). Hemos visto que el hidruro cúbico no dá lugar a picos de fricción interna; además, como  $P_2$  crece con la concentración total de H en la aleación, se puede razonablemente suponer que sea producido por algún proceso que ocurre dentro del hidruro tetragonal y asociado con el movimiento de átomos individuales debido a que su ancho no és muy distinto que para un pico singular. En efecto, la estructura de este hidruro se supone tetragonal centrada en las caras, donde los átomos de H ocupan los intersticios tetraédricos (ref.7, cap.4) , con una composición del 50 % at. de H, es decir que la fórmula del hidruro és ZrH.

Apliquemos el formalismo de la teoría de grupos que hemos desarrollado en el capítulo 2 para estudiar la posibilidad de tener fricción interna en ésta estructura.

El grupo espacial és (ref. 4, cap.4)  $D_{4h}^{17} = I 4/m m m$  y la ubicación de los elementos de simetría y posiciones equivalentes están dados en la ref. (29) del cap. 2. El grupo puntual correspondiente és

$$D_{4h} = 4/m m m.$$

Los átomos de H ocupan las posiciones equivalentes 8 f con simetría  $2/m$ , es decir:

$$(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) + \begin{cases} (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) ; (\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}) \\ (\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}) ; (\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \end{cases}$$

Por las mismas razones que para el caso del hidruro cúbico, podemos considerar sólo 4 posiciones diferentes por celda, para el H, pues las otras se pueden reducir a éstas mediante una translación del sistema de coordenadas. La celda está representada en la fig. 4 donde hemos numerado las 4 posiciones diferentes.

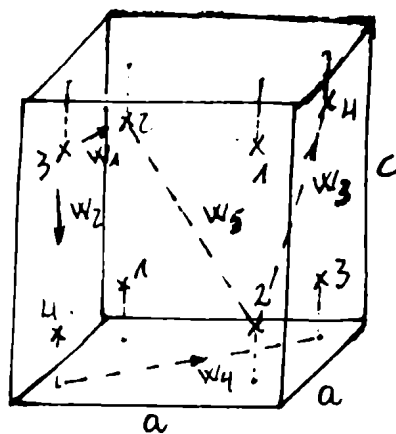


Fig. 4

Celda para el hidruro tetragonal  $\gamma$  .



Como en el caso del hidruro cúbico, las operaciones de simetría del grupo puntual están incluidas en el grupo factor; aplicando las operaciones de simetría del grupo puntual sobre las 4 posiciones obtenemos los resultados que se indican en la tabla 2.

Tabla 2

Operación de simetría	Permutación
E	(1) (2) (3) (4)
$C_4$	(1324)
$C_2$	(12) (34)
$C_2'$	(14) (23)
$C_2''$	(12) (3) (4)
i	(1) (2) (3) (4)
$S_4$	(1423)
$\sigma_v$	(13) (24)
$\sigma_d$	(1) (2) (34)
$\sigma_h$	(12) (34)

Luego, para los caracteres de la representación inmediata queda:

$D_{4h}^{17}$	E	$2C_4^t$	$C_2^t$	$2C_2'^t$	$2C_2''^t$	i	$2S_4$	$\sigma_h^d$	$2\sigma_v^d$	$2\sigma_d^d$
$T^1$	4	0	0	0	2	4	0	0	0	2

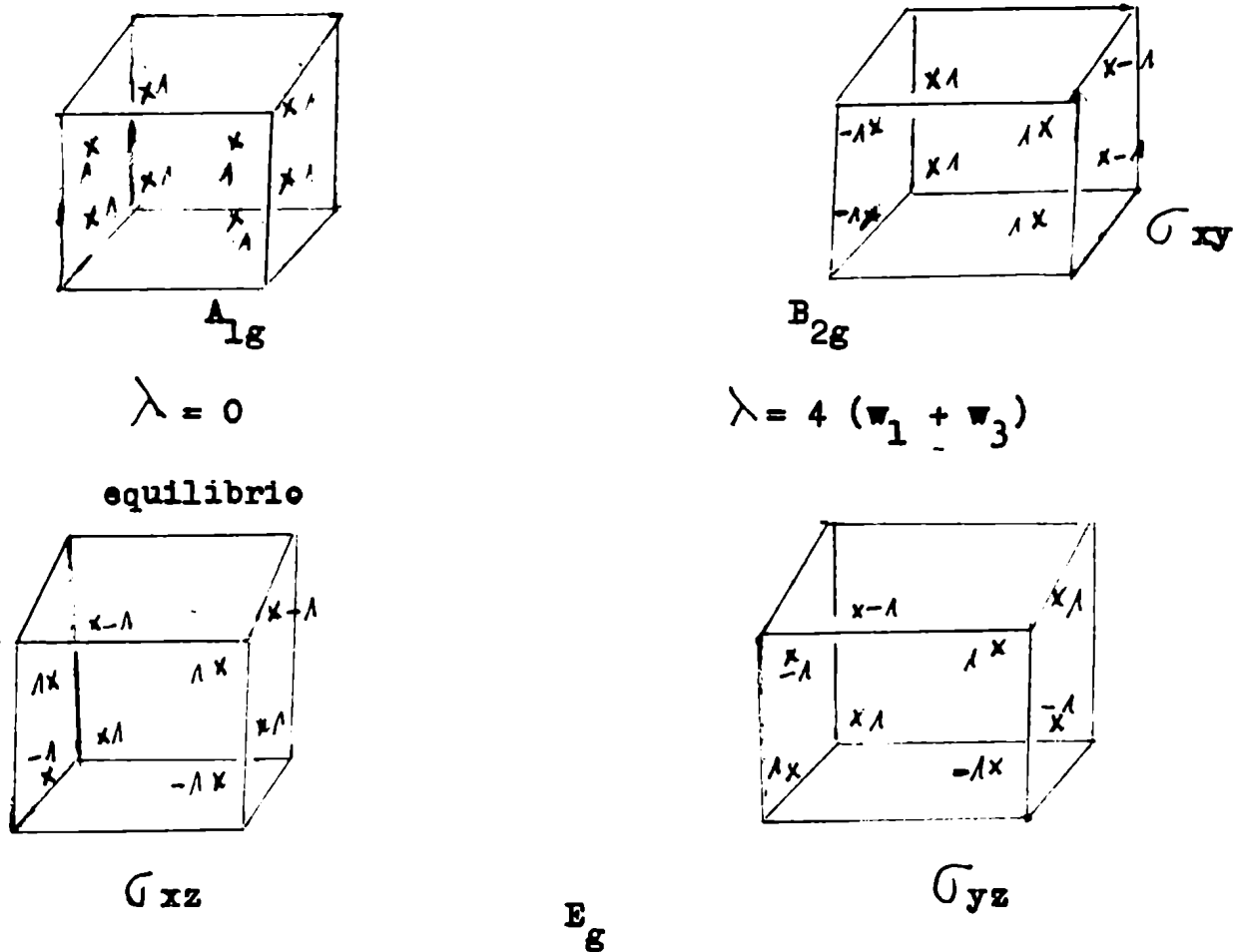
Teniendo en cuenta la tabla de caracteres de  $D_{4h}$  (ref. (27), cap. 2) y tomando sólo las especies de simetría mecánicamente activas, queda:

$$\begin{aligned} & \text{(mec.)} \\ T^1 & = A_{1g} + B_{2g} + E_g \end{aligned}$$

luego, podemos tener fricción interna producida por el movimiento de los átomos de H colocados en los sitios octaédricos, pues aparecen otros modos mecánicamente activos aparte del  $A_{1g}$  que en este caso corresponde al de equilibrio.

Introduciendo las frecuencias de salto entre sitios, que se indican en la fig. 4, podemos obtener la expresión de la matriz  $C$  y con las funciones adaptadas a la simetría calcular los vectores bases para

para las representaciones irreducibles que nos interesan; como cada representación irreducible aparece una sola vez, los vectores base son autovectores de la matriz  $\underline{C}$  ( ver, cap. 2). En la fig.5 hemos representado los resultados que se obtienen para los modos mecánicamente activos.



$$\lambda = 0$$

$$\lambda = 4 (\omega_1 + \omega_3)$$

$$\lambda = 2 (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4)$$

Como se vé la frecuencia  $\omega_5$  no aparece en la expresión de las frecuencias de relajamiento para ninguno de los modos mecánicos; además sólo podemos tener fricción interna bajo tensiones de corte ( naturalmente si suponemos ocupación de los sitios tetraédricos unicamente).

Si suponemos que las frecuencias  $\omega_2$  y  $\omega_4$  no difieren mucho de  $\omega_1$  y  $\omega_3$  respectivamente, vemos que las frecuencias de relajamiento para los dos modos no diferirán demasiado entre sí y por lo tanto le mismo valdrá para los tiempos de relajamiento. Como el pico medido será la superposición de los dos modos es dable esperar que éste no difiera mucho del correspondiente a procesos con un único tiempo de relajamiento.

Para hacer estimaciones cuantitativas de la magnitud del pico, es necesario conocer la variación de los parametros  $c$  y  $a$  con la concentración de H en la fase ( refs. (2), cap. (1 y (8), (17), cap. 2)

No hay mucha información sobre las propiedades del hidruro  $\chi$ , sobre todo en lo que respecta a la composición y al mecanismo de formación de ésta fase. Algunos autores le asignan la composición Zr H (ref. (7), cap. 4) y otros una composición menor (refs. (13), (18) y (19), cap. 4) del orden de 33 % at. Además no hay concordancia en lo que respecta al valor de la relación axial, como puede verse en la tabla 2 del cap. 4. En estas condiciones es muy difícil poder hacer una estimación cuantitativa de la magnitud del pico, pues no se sabe si la relación axial se mantiene constante al variar la concentración de H en la aleación.

Si admitimos el modelo propuesto por R. L. Beck (ref. (7), cap. 4) para la formación de  $\chi$ , o sea como producto metaestable de la descomposición de la fase  $\delta$  al enfriar, admitiendo la composición ZrH para ésta podemos estimar a partir del diagrama de fases el porcentaje de fase  $\chi$  en la aleación; ésta cantidad resulta proporcional a la cantidad de  $\delta$ . Si representamos la altura del pico 2 en función de la cantidad de fase  $\delta$  ( en %) en la aleación, no se obtiene una recta sino una curva semejante a la de la fig. 3 del cap. 5, que pasa por el origen. Con el modelo de Beck no podemos explicar además el hecho de que durante el envejecimiento el tamaño de las zonas (bastones) de fase  $\chi$  aumente con el tiempo.

Con el diagrama de fases propuesto por J. Metz ( ref. (8) y fig.2, cap. 4) y suponiendo que por templado desde 400 °C podemos retener toda la fase tetragonal, el pico también debería crecer linealmente con la proporción de hidruro, por lo menos hasta cerca de la zona de homogeneidad de la fase indicada con  $\xi$  por éste autor ( aproximadamente 60 % at. ); esto no sucede, como se puede ver en la fig.3 del cap. 5, pues el pico comienza a saturarse a una concentración del orden de 40 % at. Además, mediante el diagrama de fases citado no podríamos justificar los resultados metalográficos.

Hemos visto que durante el envejecimiento la altura del pico  $P_2$  prácticamente no varía. Luego, si nuestra interpretación del proceso es correcta, ello implicaría que la cantidad de fase  $\chi$  en la aleación no debe variar mucho en el tiempo. En efecto, si de las figs. (21) ó (22) y (23) ó (24), del cap. 5, estimamos la proporción de áreas fase  $\chi$  / fase  $\delta$  = volumen fase  $\chi$  / volumen fase  $\delta$ , en el estado inicial inmediatamente después del templado desde 400 °C y después del envejecimiento, los resultados no difieren demasiado.

Mediante Rayos X, tomando diagramas de Debye-Scherrer directamente en el alambre, hemos tratado de estudiar la influencia del envejecimiento sobre las estructuras que aparecen en la muestra. Para ello, se hicieron ensayos en muestras envejecidas y recuperadas, con concentraciones de H del orden de 15 y 30 % at.; aparecen algunas líneas, para ángulos bajos, que no han sido observadas por otros autores. La aparición o no de las mismas no se puede correlacionar claramente con el envejecimiento ó la recuperación. Podrían corresponder a algunas de las fases presentes y que no han sido detectadas por otros, pues si comparamos los datos de los distintos autores ( refs. (7), (8) y (10), cap. 4) no todos observan la misma cantidad de líneas pese a que los diagramas fueron tomados pulverizando las muestras.

Estas líneas adicionales podrían significar también que la fase  $\gamma$  va cambiando su tetragonalidad en el tiempo, pues están cerca de las líneas que corresponden a ésta fase. En definitiva, de los datos de rayos X no se puede extraer ninguna conclusión sobre la evolución de la fase  $\gamma$ .

La interpretación que hemos dado para el pice  $P_2$  difiere fundamentalmente de la que han dado K. Bungardt y H. Preisendanz ( ref. (21) y fig.3, cap. 4) o R.R. Hasiguti y colaboradores ( ref. (22) y fig. 6, cap. 4), para el mismo pice. Los primeros aseguran que el pice es singular y lo atribuyen a un proceso que ocurre en la fase ortorrómbica del Zr, mediante un mecanismo semejante al del pice Sneeck para metales cúbicos. Además comparan la energía de activación medida con la que dan E. A. Gulbransen y K.F. Andrew ( ref. (13), cap.4) para la difusión del H en Zr; como los dos valores concuerdan, esto corroboraría, según ellos, la explicación que proponen. Sin embargo no tienen en cuenta que la energía de activación que dan E.A. Gulbransen y K.F. Andrew no corresponde a la de difusión de H en la fase ortorrómbica ( que se supone bastante menor) sino en el hidruro. La razón fundamental por la cual creemos que su interpretación es falsa, se basa en el hecho de que el pice aumenta con el contenido de H y por las mismas razones que hemos dado para el pice  $P_3$ , éste no puede explicarse mediante un mecanismo que ocurra en la fase ortorrómbica.

En lo que respecta al ancho del pice, vimos que  $P_2$  no difiere mucho de un pice singular y como la precisión con que miden la energía de activación estos autores es menor que la nuestra, erróneamente consideran al pice como singular.

En cuanto a R.R. Hasiguti y colaboradores (ref. (22), cap. 4), para uno de los picos medidos en Zircaloy-2 cargada con H obtienen datos muy semejantes a los de K. Bungardt y H. Preisendanz y concluyen que el pico  $\delta$  se debe al movimiento de átomos de H, inducido por la tensión, desde sitios tetraédricos a octaédricos y viceversa. Si bien un proceso de este tipo puede dar lugar a un pico singular (ref. (19), cap. 2), creemos que la interpretación de estos autores es falsa por las razones que hemos expuesto para el pico en Zr. El hecho de que el pico que miden aumenta con el templeado y disminuya con el recocido, no contribuye a confirmar que éste ocurra en la fase exagonal pues hemos visto que durante el envejecimiento el pico  $P_2$  puede decrecer.

E. A. Gulbransen y K. F. Andrew obtienen para la difusión del H en el hidruro  $\delta + \epsilon$  una energía de activación de 11.4 Kcal./mol; si comparamos este resultado con la energía de activación medida para el pico  $P_2$ ,  $12 \pm 0.8$  Kcal./mol, vemos que los valores son muy semejantes. Este está de acuerdo con la interpretación que hemos dado para el pico.

Finalmente, podemos imaginar que si aparece un pico de fricción interna debido a la reubicación de los átomos de H en el hidruro  $\gamma$ , también debería aparecer en la fase  $\zeta$ . Sin embargo, no debemos olvidar que en  $\zeta$  los sitios intersticiales están prácticamente todos ocupados, con lo cual es muy difícil reubicar los átomos de H aplicando una tensión.

Pico  $P_1$  : Podría suponerse que este pico se produce por un proceso de acomodación de los átomos de H entre los intersticios de la fase exagonal. En efecto, F. Povel y E. A. Bisogni ( ref. (19), cap. 2) han demostrado que se puede obtener un pico singular, por pasaje de los átomos de H desde sitios intersticiales octaédricos a tetraédricos y viceversa, por aplicación de una tensión uniaxial en la dirección del eje c del cristal; la frecuencia de relajamiento está dada por  $2w_1^* + w_1$ , donde  $w_1$  es la frecuencia de salto desde un sitio tetraédrico al octaédrico más próximo y  $w_1^*$  la frecuencia para el salto inverso.

C.M. Schwartz y M.W. Mallet ( ref. (9), cap. 4) encuentran para la difusión del H en la fase exagonal una energía de activación de 5.9 Kcal./mol, valor bastante próximo a la energía de activación para el pico  $P_1$  ( tabla 1, cap.5) y que vale  $4.6 \pm 0.5$  Kcal./mol.

Además, a concentración constante el pico crece con la temperatura desde la cual se temple (fig. 13, cap. 5) y con éste tratamiento aumentamos el H disuelto en la fase hexagonal. Finalmente, deformando el alambre no cambiamos la altura del pico, como muestra la fig. 17 del capítulo 5.

Todo lo anterior es coherente con un proceso debido a la redistribución de los átomos de H entre los sitios intersticiales de la estructura hexagonal. Sin embargo, hay varios datos que se oponen a ésta interpretación; ellos son:

a) El pico es mucho más ancho que para un proceso con un único tiempo de relajamiento. Esta diferencia no se puede explicar aún cuando pensemos en distorsiones locales de la red producidas por los precipitados de hidruro.

b) Durante el envejecimiento el pico aumenta, lo que implica que la cantidad de átomos en la fase debe aumentar o bien que debe aumentar en el tiempo la proporción de ésta fase en la aleación. La primera posibilidad está en contradicción con todo lo que se conoce sobre el diagrama de fases y la segunda queda descartada por el hecho de que la altura del pico en función del tiempo puede llegar a duplicarse (fig. (9), cap.5), lo que implicaría un aumento grande de la cantidad de fase  $\alpha$ , que también está en contradicción con el diagrama de fases.

c) El bajo valor del factor de frecuencia para el proceso de relajamiento ( del orden de  $10^8 \text{ seg.}^{-1}$ ) no puede estar asociado con el salto de átomos individuales, pues en éste caso debería ser del orden de  $10^{13} \text{ seg.}^{-1}$ .

Podemos pensar en el movimiento de pares de átomos de H, como han sugerido K. BUNGARDT y H. PREISENDANZ ( ref. (21), cap.4), para explicar el pico  $P_3$ . Si observamos la estructura hexagonal compacta vemos que no podemos tener reorientación de pares de átomos de H a menos que el par se destruya. Además, la solubilidad máxima del H en la fase hexagonal a altas temperaturas es del orden de 6% at. y como hay dos posiciones intersticiales tetraédricas por cada átomo de metal aproximadamente un 3% de los sitios estarían ocupados; a temperatura ambiente la ocupación es mucho menor. En estas condiciones es dable esperar que la probabilidad de formación de pares no sea muy grande. Hemos visto que si deformamos una muestra, sin cargarla con H, aparece un pico, (fig. 17, cap.5), situado en la zona del pico  $P_1$  aunque

ligeramente desplazado (aproximadamente 15 °C) hacia menores temperaturas. Este pico coincide con el medido por R.R. Hasiguti, N. Igata y G. Kamoshita<sup>(1)</sup> en Zr 99.9 %, deformado 80% por laminado y que éstos autores designan como pico  $P_d$ . Observan que el pico no varía con el envejecimiento a temperatura ambiente y los datos que dan están reseñados en la tabla 3.

Tabla 3  
Características del pico  $P_d^{(1)}$

Energía de activación	Tiempo de relajamiento	Temperatura a la que aparece el pico para 1 Kc./seg
$4.1 \pm 0.5$ Kcal./mol	$3.3 \cdot 10^{-8 \pm 0.5}$ seg.	205 °K

Podemos calcular a que temperatura debe aparecer el pico  $P_d$  para una frecuencia de 1 c./seg. En la tabla 4 se da el resultado y se compara éste pico con  $P_1$ .

Tabla 4

Pico	Q (Kcal./mol)	$\tau_0$ (seg)	$T_p$ ( 1 c./seg.)
$P_1$	$4.6 \pm 0.5$	$1.7 \cdot 10^{-8 \pm 0.7}$	144 °K
$P_d$	$4.1 \pm 0.5$	$3.3 \cdot 10^{-8 \pm 0.5}$	126 °K

Como vemos el pico  $P_d$  debería aparecer unos 18 °K per debajo del  $P_1$  que confirma que el pico que hemos obtenido deformando sin cargar con H es el  $P_d$ .

Como vemos en la tabla 4 los pices  $P_1$  y  $P_d$  tienen características muy parecidas y por lo tanto es de suponer que sean producidos por procesos análogos.

El pico  $P_d$  se cree<sup>(2)</sup> que es un pico de Bordoni<sup>(3)</sup>, es decir, producido por un proceso de relajamiento que envuelve el movimiento reversibles de kinks en las dislocaciones. En general en todos los metales además del pico de Bordoni aparece un pico satélite situado a

menores temperaturas<sup>(3)</sup>. Este pico fué observado también por R.R. Hasiguti, etc.<sup>(1)</sup> en Zr y designado como  $P_d'$ . En nuestro caso no aparece probablemente porqué no entra en el rango de temperaturas en el que se hacen las mediciones, debido a que las frecuencias que utilizamos son del orden del ciclo por seg. y los autores citados trabajan con frecuencias del orden del Kc./seg.

Como el pico  $P_1$  es semejante al pico de Bordoni podemos suponer que és debido a un mecanismo análogo és decir, producido por el movimiento de dislocaciones alrededor de sus posiciones de equilibrio.

R.R Hasiguti<sup>(4)</sup>,<sup>(5)</sup> para explicar los picos que aparecen a temperaturas un poco mayores que las correspondientes a los picos de Bordoni, en metales puros deformados, propone un modelo basado en el movimiento de Kinks atrapados por defectos puntuales. En el caso de que el movimiento de la dislocación no esté controlado por la difusión de kinks modifica el modelo y considera segmentos de dislocación atrapados por defectos.<sup>(5)</sup> Las expresiones que obtiene no difieren mucho entre sí. Si suponemos que el pico  $P_1$  está dado por un mecanismo de éste tipo, por ejemplo dislocaciones atrapadas por los átomos de H, el aumento de éste pico durante el envejecimiento podría explicarse mediante un aumento de la densidad de dislocaciones producido por los hidru - ros que precipitan en la matriz. En ése caso no queda muy claro el hecho de que la altura del pico no dependa de la deformación. También podríamos pensar en una migración de los átomos de H hacia las dislocaciones a medida que transcurre el tiempo y por lo tanto aumentamos los puntos de fijación y con ello la altura del pico. En lo que respecta al aumento del pico con la temperatura desde la cual se temple, podría deberse a que como aumentamos la cantidad de H en solución sólida ( suponiendo que la densidad de dislocaciones se mantenga) producimos el mismo efecto que en el caso anterior. No podemos asegurar que tipo de proceso actúa pues la teoría, tanto para el pico de Bordoni, como para los picos denominados de Hasiguti y que aparecen a mayores temperaturas no está suficientemente fundamentada y además los resultados experimentales, sobre todo en metales exógonales son muy escasos.

Un efecto semejante al nuestro, fué encontrado por F. Fantì<sup>(6)</sup> para Paladio cargado con H. En efecto, deformando la muestra sin introducir H se obtiene el pico de Bordoni y su satélite. Cargando con H y deformando ó viceversa dá lugar a que aparezca un sólo pico a tempe-



ratura, algo mayor que la del pico de Bordoní y desaparezca éste y su satélite. El pico se satura para muy pequeñas concentraciones de H ( $5 \cdot 10^{-4}$  % at.) y además para una dada deformación es mayor que el pico de Bordoní.

La semejanza entre éste pico y el de Bordoní y la casi coincidencia entre las dos energías de activación, lo lleva a concluir que ambos picos son debidos al movimiento de dislocaciones cerca de su posición de equilibrio y que el H actúa como fuente de kinks, con lo cual el pico es mayor que el de Bordoní y además altera la barrera de potencial para el movimiento con lo cual la energía de activación es un poco mayor que para el pico de Bordoní.

Finalmente, queremos destacar que hemos hecho un control de la concentración de gases en el alambre, después del cargado con H, a los efectos de determinar si ha habido contaminación durante éste proceso; no se encontró variación en la composición respecto al material original entregado por el fabricante.

## 2- Conclusiones

Durante el estudio del proceso de envejecimiento hemos visto que los picos  $P_1$  y  $P_3$  crecen si la temperatura no pasa los 200 °C, pues a partir de ésta si han envejecido comienzan a recuperarse. Esto puede significar que a partir de tal temperatura la movilidad del H es muy grande y por lo tanto hay acomodación de las fases o bien que existe una transformación de fase en esa zona. Las observaciones metalográficas muestran que el sistema evoluciona en el tiempo aún a temperatura ambiente; se observa una reacción en las interfases y en la distribución del hidruro  $\gamma$ . Vimos que para las muestras recién templadas, tenemos una distribución de  $\gamma$  en forma de pequeños núcleos ( bastones) en los cuales se observan maclas (al menos con el aumento utilizado); en las muestras envejecidas en cambio, los bastones aumentan de tamaño haciéndose menos numerosos y aparecen fuertemente maclados. Este comportamiento parecería indicar que los bastones pequeños forman núcleos de una nueva fase a partir de los cuales ésta crece, en contradicción con la idea de que la fase  $\gamma$  es metaestable y por lo tanto tendería a desaparecer en el tiempo. Además la transformación que da lugar a ésta fase tiene todas las apariencias de una transformación martensítica, o sea, del tipo de

reacciones que no están termicamente activadas y que se realizan mediante un movimiento simultáneo de todos los átomos. Esto podría justificar el hecho de que no se haya podido medir una energía de activación para el envejecimiento del pico  $P_3$ .

Es necesario un estudio más completo sobre el diagrama de fases Zr-H pues como hemos visto hay todavía muchos puntos no aclarados como se ha detallado en el cap. 4. Esto debe hacerse sistemáticamente mediante Rayos X y metalografía y standardizando el tratamiento térmico de las muestras; las observaciones deben concentrarse sobre todo en la zona  $\alpha + \delta + \gamma$  que es la que menos se ha estudiado. Sólo conociendo bien el diagrama de fases se podrá dar una interpretación más exacta a los picos de fricción interna.

Es importante también poder hacer mediciones de fricción interna en todo el rango de concentraciones a los efectos de establecer claramente cuando comienzan a aparecer e a anularse los picos.

Finalmente creemos de importancia fundamental estudiar el pico que aparece con la deformación tanto en muestra sin H como con contenido creciente de éste, pues sólo así podremos tener información sobre el mecanismo que da lugar al pico  $P_1$ .

#### Referencias

- 1) R. R. HASIGUTI, N. IGATA y G. KAMOSHITA, Acta Met. 10, 442 (1962)
- 2) J. FRIEDEL, " Dislocations", Pergamon Press (Londen ). (1964)
- 3) D. H. NIBLETT, " Physical Acoustics", vol. III-A, 77 (1966). Academic Press ( N. York, Londen).
- 4) R.R. HASIGUTI, Proc. Int. Conf. Crystal Lattice Defects, 1962, J. Phys. Soc. Japan 18, Supplement I, 114 (1963).
- 5) R.R. HASIGUTI, Phys. stat. sol. 2, 157 (1965)
- 6) F. FANTI, Nuovo Cimento, 38, 728 (1965).

## Agradecimientos

Este trabajo se efectuó en el Departamento de Metalurgia de la Comisión Nacional de Energía Atómica, bajo la dirección del Dr. E.A. Bisogni a quien agradezco profundamente el interés y asesoramiento que me ha brindado. Asimismo expreso mi reconocimiento a los Directivos del Laboratorio por haberme dado la oportunidad de realizar el trabajo.

Agradezco también, al Ing. D. Vasallo por la puesta a punto de la técnica metalográfica, a la Sta. E. Recalde por realizar el trabajo de metalografía, a los Drs. L. Boschi y C. Araez por el asesoramiento en la parte experimental, al Ing. J. Maza y al Dr. G. Schoeck por las provechosas discusiones sostenidas y finalmente a todo el personal del Laboratorio sin la cooperación del cual éste trabajo no se habría hecho.