

Fricción interna en plomo de muy alta pureza (99,9999%) a temperaturas medias

I. Gallego*, I. Gutiérrez-Urrutia**, J.M. San Juan** y M.L. Nó*

Resumen El espectro de fricción interna, a medias temperaturas, del plomo de muy alta pureza (99,9999%) presenta una relajación principal a 230 K (P_1), cuya intensidad depende fuertemente del estado de organización de las dislocaciones. La medida de los parámetros de activación de P_1 indica que el mecanismo asociado a esta relajación tiene un área de activación comprendida entre $500b^2$ y $2.000b^2$ y un valor de la energía de activación de $0,65 \pm 0,05$ eV (63 ± 5 KJ/mol), que es sólo 0,6 veces la energía de autodifusión del plomo. El comportamiento de esta relajación y su dependencia con los tratamientos termomecánicos, nos ha permitido concluir que P_1 está originado por el deslizamiento de dislocaciones controlado por la escalada de escalones a lo largo de la línea de dislocación. A temperaturas ligeramente superiores, aparece otra relajación (P_1'), cuyo origen puede estar ligado a diferentes mecanismos.

Palabras clave Fricción interna. Plomo de muy alta pureza. Dislocación. Microscopía.

Internal friction of very high purity lead (99.9999%) at medium temperatures

Abstract Internal friction spectra of high purity lead (99.9999%) at medium temperatures exhibit a main relaxation peak at 230 K (P_1) which depends strongly on the dislocation arrangement. The mechanism associated to P_1 relaxation has an activation area between $500b^2$ and $2000b^2$ and its activation energy is 0.65 ± 0.05 eV (63 ± 5 KJ/mol), which is only 0.6 times the autodiffusion energy of lead. The behaviour of P_1 peak and its dependence on thermomechanical treatments has allowed us to conclude that it is associated to the sliding of dislocations controlled by the climbing of jogs by diffusion of vacancies along the dislocation lines. At a slightly higher temperature, another relaxation (P_1') turns up in the spectra, which can be associated to different mechanisms.

Keywords Internal friction. High purity lead. Dislocation. Microscopy.

1. INTRODUCCIÓN

Los espectros de fricción interna de metales de elevada pureza presentan una o varias relajaciones a temperaturas medias, cuyo origen ha sido objeto de permanente discusión durante los últimos veinticinco años. La identificación de los procesos asociados a dichas relajaciones es una cuestión muy importante, porque permite conocer los mecanismos que controlan la movilidad de las dislocaciones en cada metal a diferentes temperaturas^[1].

Con anterioridad a este trabajo, se han realizado algunos estudios en plomo a bajas y medias

temperaturas mediante fricción interna y técnicas ultrasónicas^[2-4]. El espectro de fricción interna del plomo 99,9999% presenta un pico a 230 K, aproximadamente, denominado P_1 , cuyas características principales son, según Gallego *et al.*^[4], que no depende fuertemente de la amplitud de oscilación ni de la aplicación de una tensión estática superpuesta a la tensión de oscilación.

Con el fin de averiguar si existen otras relajaciones en el espectro a temperaturas medias, en el presente trabajo se sometió a las muestras bajo estudio a diferentes tratamientos termomecánicos. De la misma manera, se analizó el

(*) Departamento de Física Aplicada II. Facultad de Ciencias. Universidad del País Vasco. Apdo. 644. 48080 Bilbao (España).

(**) Departamento de Física de la Materia Condensada. Facultad de Ciencias. Universidad del País Vasco. 644. 480080 Bilbao (España)

comportamiento de la relajación P_1 en función del grado de deformación de las muestras, de la estructura de dislocaciones y del tamaño medio de grano. Por otro lado, es bien conocido que para identificar correctamente el proceso asociado a una relajación anelástica, es esencial determinar experimentalmente su energía de activación con la máxima precisión posible. Con ese objeto, se utilizó un péndulo de torsión de oscilación forzada que permite modificar la frecuencia a la que se obtienen los espectros de fricción interna, en varios órdenes de magnitud.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

El plomo 99,9999% (Pb6N) utilizado en el presente trabajo ha sido suministrado por Johnson & Matthey en barras de 12 mm de diámetro. El material inicial se laminó unidireccionalmente a temperatura ambiente en pasos de 0,25 mm hasta llegar a un espesor de 5 mm. La muestra se cortó con una dimensión de $50 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ y, posteriormente, se decapó con una mezcla de 80 % de ácido acético y 20 % de peróxido de hidrógeno. En estas condiciones, se observó la superficie mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB), llegándose a la conclusión de que el tamaño medio de grano era de 0,2 mm y que la muestra no presentaba subgranos.

Los espectros de fricción interna necesarios para determinar la energía de activación de P_1 se obtuvieron con un péndulo de torsión invertido, trabajando en oscilación forzada, en rampas de calentamiento de 60 K/h y con una amplitud de oscilación de 1×10^{-5} .

El resto de los espectros de fricción interna, junto con las variaciones de módulo asociadas, se obtuvieron con un péndulo de torsión invertido, trabajando en oscilación libre, en rampas de calentamiento de 100 K/h y, salvo que se indique lo contrario, con una amplitud de oscilación de 4×10^{-6} .

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. Presentación del espectro de Pb6N

En la figura 1 se muestra el espectro de fricción interna del plomo 99,9999% de una muestra bruta de laminado. La relajación P_1 aparece entre 230 y 240 K ($0,4 T_f$) y, asociada a ella, se produce una caída del módulo que se superpone a la variación normal del módulo con la temperatura.

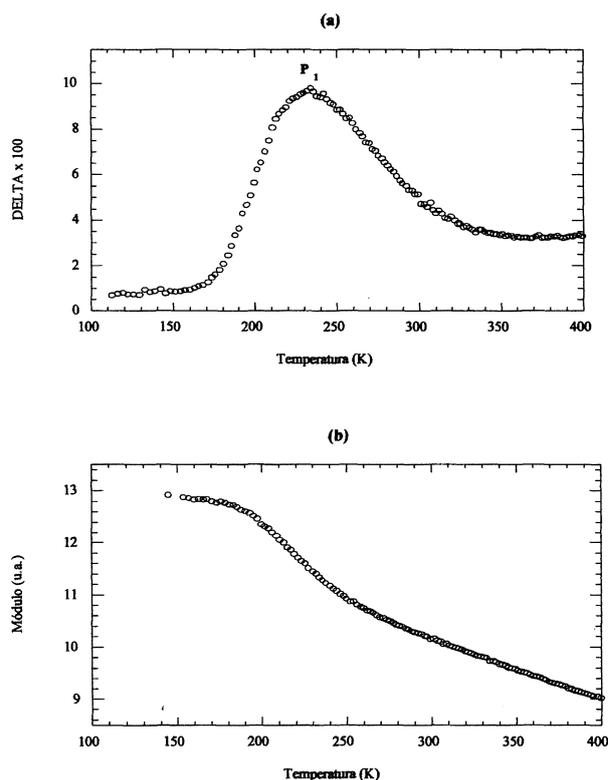


Figura 1. Pb6N tras laminación a temperatura ambiente: (a) Espectro de fricción interna (a 3,5 Hz). (b) Variación del módulo.

Figure 1. Pb6N after rolling at room temperature: (a) Internal friction spectrum (at 3,5 Hz). (b) Modulus variation.

3.2. Determinación de los parámetros de activación de la relajación P_1

La energía de activación de la relajación P_1 se ha determinado mediante seis medidas de fricción interna efectuadas a frecuencias comprendidas entre 0,06 y 8 Hz (véanse dos de estas medidas en la figura 2 a). Los datos de temperatura y frecuencia en los máximos de los picos se han representado en el diagrama de Arrhenius de la figura 2 b). Como la frecuencia se ha variado en más de dos órdenes de magnitud, la energía de activación del proceso asociado a P_1 se ha podido determinar con gran precisión, siendo su valor de: $E_a = 0,65 \pm 0,05 \text{ eV}$.

El área de activación se determinó a partir de la evolución de la temperatura del máximo del pico, en función de la amplitud de oscilación, estando su valor comprendido entre $500b^2$ y $2.000b^2$.

3.3. Comportamiento de P_1 en función de la microestructura

Con objeto de conocer la dependencia de P_1 con la estructura de dislocaciones, se deformó la

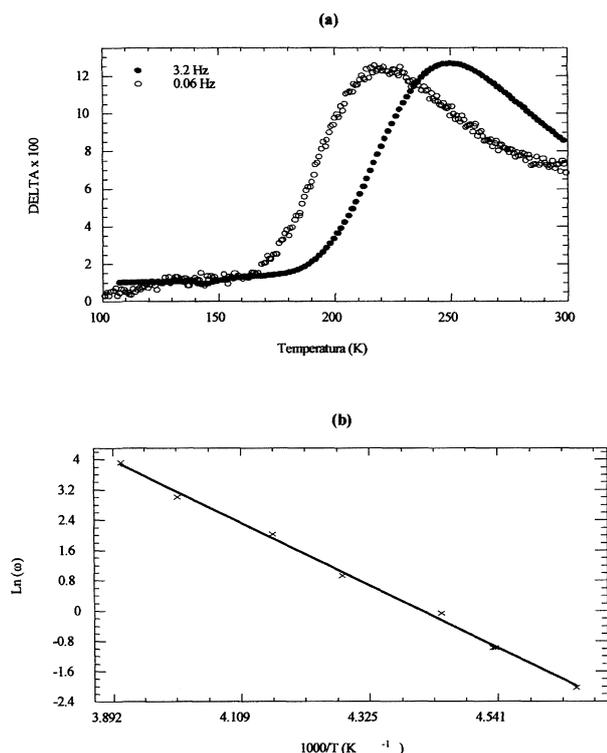


Figura 2. (a) Espectros de fricción interna a 3.2 y 0.06 Hz. (b) Diagrama de Arrhenius.

Figure 2. (a) Internal friction spectra at 3.2 and 0.06 Hz. (b) Arrhenius plot.

muestra en torsión en pasos sucesivos de $\pm 1\%$, $\pm 2\%$, $\pm 4\%$, $\pm 4\%$ y $\pm 8\%$. Como se observa en la figura 3, la intensidad de P_1 disminuye con el grado de deformación, mientras que el tamaño de grano ($\phi=0,9$ mm) permanece constante. De hecho, se ha podido constatar que no existe ninguna correlación entre la intensidad del pico P_1 y el tamaño medio de grano de las muestras. Para un mismo tamaño de grano, P_1 puede tener intensidades muy diferentes, mientras que tamaños de grano distintos pueden dar lugar a un pico de la misma intensidad. La intensidad de P_1 es, en general, muy fuertemente dependiente del estado estructural de las dislocaciones y no del tamaño de grano.

3.4. Otras relajaciones a temperaturas medias

Las deformaciones en torsión favorecen la aparición de un pico de muy baja intensidad en el flanco de bajas temperaturas de la relajación P_1 (Fig. 4). La altura de este pico no ha sobrepasado en ningún caso el valor de 0,01 y su máximo está situado entre 140 y 150 K.

Si se realizan medidas a amplitudes de oscilación elevadas (por ejemplo, 32×10^{-6}), aparece una nueva relajación en el flanco de altas

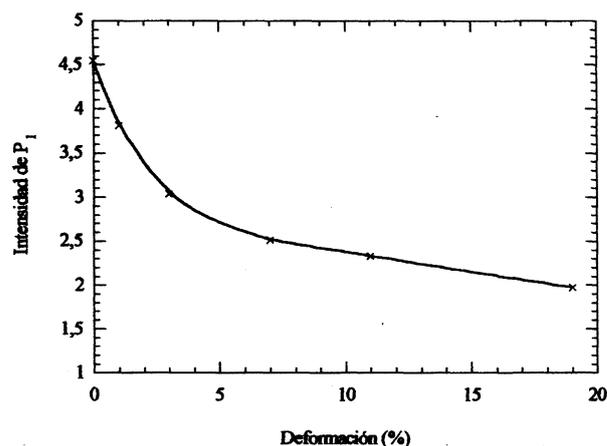


Figura 3. Variación de la intensidad del pico P_1 con el grado de deformación de la muestra.

Figure 3. Change of P_1 intensity with the amount of deformation of the sample.

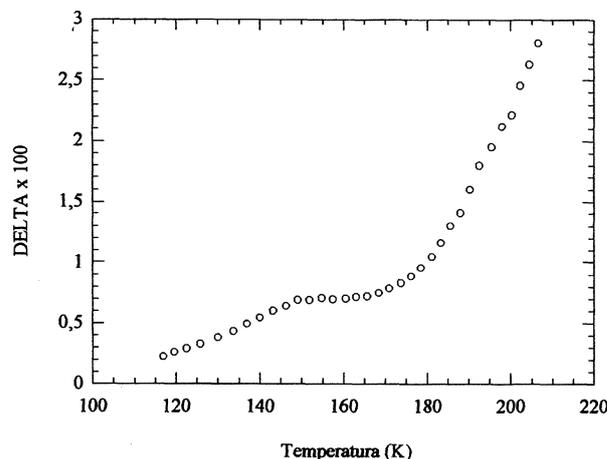


Figura 4. Espectro de fricción interna (a 2 Hz), tras deformación en torsión de $\pm 1 \pm 2\%$.

Figure 4. Internal friction spectrum (at 2 Hz), after a torsional deformation of $\pm 1 \pm 2\%$.

temperaturas de P_1 , que denominaremos en este trabajo P'_1 (Fig. 5). La intensidad de este pico aumenta considerablemente si se deforma la muestra en torsión y su altura puede llegar a ser comparable a la del pico P_1 . Incluso, cuando la muestra recristaliza después de una fuerte deformación (Fig. 6 a), la intensidad de P'_1 sigue siendo muy elevada. Esta relajación es estable, es decir, no desaparece del espectro cuando se realizan barridos en temperatura de manera repetida. La relajación P'_1 tiene asociada a ella una caída del módulo superpuesta a la variación de módulo. En la figura 6 b) se presenta el módulo y su derivada, donde se observa nítidamente la existencia de dos componentes.

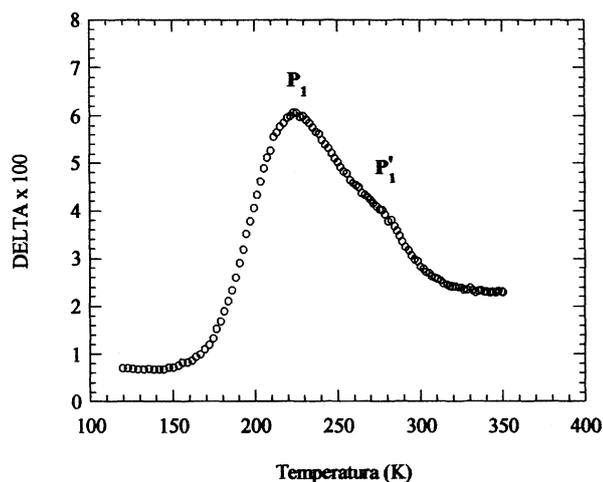


Figura 5. Espectro de fricción interna (a 3,5 Hz) obtenido después de una medida de alta amplitud (32×10^{-6}).

Figure 5. Internal friction spectrum (at 3,5 Hz) obtained after a high amplitude measurement (32×10^{-6}).

4. DISCUSIÓN

La intensidad de la relajación P_1 depende fuertemente de la estructura de dislocaciones (Fig. 3) y no del tamaño de grano de las muestras. En consecuencia, puede afirmarse que P_1 no es debido al deslizamiento de juntas de grano, sino que está asociado a algún mecanismo de movilidad de dislocaciones (contrariamente a lo sugerido en otras relajaciones por autores como Kê^[5]).

La descripción de los mecanismos de movilidad de dislocaciones susceptibles de estar asociados a las relajaciones de temperaturas medias puede encontrarse en ^[4 y 6]. Entre estos mecanismos, destacan el deslizamiento cruzado (*cross-slip*), el deslizamiento en planos no compactos y el deslizamiento de dislocaciones controlado por la escalada de escalones.

La relajación P_1 del plomo 99,9999% aparece en el mismo rango de temperaturas relativo ($0,4T_f$) que la relajación P_1 del aluminio de idéntica pureza. Nó *et al.* estudiaron exhaustivamente, en combinación con microscopía electrónica de transmisión, el espectro de fricción interna del aluminio y mostraron que esta relajación es debida al deslizamiento de las dislocaciones controlado por la escalada de escalones a lo largo de la línea de la dislocación^[7 y 8]. Con el fin de identificar el mecanismo ligado a la relajación P_1 del plomo, se comparan en los próximos párrafos las predicciones de los modelos teóricos de movilidad de dislocaciones con los resultados experimentales obtenidos en este estudio.

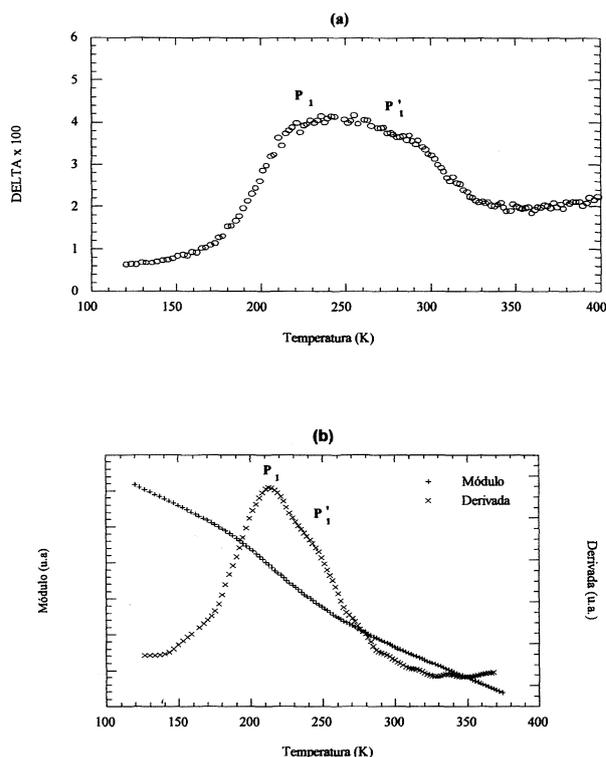


Figura 6. (a) Espectro de fricción interna (a 3 Hz) en una muestra deformada ($\pm 19\%$) y recristalizada. (b) Módulo y su derivada.

Figure 6. (a) Internal friction spectrum (at 3 Hz) in a deformed sample ($\pm 19\%$) after recrystallization. (b) Modulus and its derivative.

El mecanismo de deslizamiento cruzado es, en principio, poco probable en un metal como el plomo, que tiene una muy baja energía de falta de apilamiento ($30 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)^[9], mucho menor que la del aluminio ($140\text{-}200 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$). Una relajación supuestamente asociada a este mecanismo debería desaparecer cuando se aplica una tensión estática superpuesta a la tensión de oscilación, porque las dislocaciones en posición de cambiar de plano lo harían por efecto de la tensión aplicada y después oscilarían elásticamente, predicción que no concuerda en absoluto con los resultados experimentales obtenidos^[4]. Asimismo, el comportamiento experimental de P_1 con la amplitud de oscilación difiere de las predicciones del mecanismo de deslizamiento cruzado.

El deslizamiento en planos no compactos requiere la recombinación de un segmento de dislocación y la posterior formación de un par de codos en planos no compactos. Debido a la baja energía de falta de apilamiento del plomo, las dislocaciones se encuentran muy dissociadas y se requiere una energía muy elevada para recombinar el segmento. Además, durante el deslizamiento en planos no

compactos se forman cuatro constricciones^[4], cuya energía de formación es también muy alta, superior a la energía de activación de P_1 . Por otro lado, el área de activación medida es demasiado elevada para un mecanismo de formación de pares de cordos y la dependencia con el grado de deformación no es propia de este mecanismo. Por lo tanto, el deslizamiento en planos no compactos queda excluido en la interpretación de la relajación P_1 .

En el caso del deslizamiento controlado por la escalada de escalones, tanto el comportamiento de P_1 en deformación, como en función de la amplitud de oscilación y con una tensión estática superpuesta coinciden con las predicciones de este mecanismo. Además, el área de activación corresponde a la longitud media (multiplicada por b) de las dislocaciones en metales de alta pureza y concuerda, así, con los valores esperados para este mecanismo. Según Balluffi^[10], la energía de difusión a lo largo de la línea en dislocaciones disociadas en planos $\{111\}$ está comprendida entre 0,6 y 0,8 veces la energía de autodifusión en la matriz. La energía de activación de P_1 es 0,6 veces la energía de autodifusión del plomo, cuyo valor es de 1,1 eV (106 KJ/mol)^[11,12]. Por tanto, puede concluirse que el pico P_1 del plomo está originado, al igual que el del aluminio, por el deslizamiento de las dislocaciones controlado por la escalada de escalones a lo largo de la línea de las dislocaciones.

En cuanto a P_1' , (Figs. 5 y 6) esta relajación puede estar asociada a diferentes mecanismos microscópicos, entre los que cabe citar los siguientes:

- Interacción dislocaciones-defectos puntuales.
- Deslizamiento de dislocaciones mediante escalada de escalones con difusión de vacantes en la red.
- Si la energía de difusión a lo largo de la línea fuese ligeramente diferente en las dislocaciones hélice y arista, P_1' y P_1 podrían estar originados por el mismo mecanismo pero con dislocaciones de diferente carácter.
- P_1' puede aparecer como una joroba en el flanco de P_1 si los tratamientos previos generan una distribución asimétrica de longitudes de dislocación, con una elevada densidad de dislocaciones cortas.
- Otros mecanismos de movilidad intrínseca de dislocaciones.

En consecuencia, para interpretar correctamente el mecanismo asociado a , se requieren estudios complementarios con el objeto de encontrar los tratamientos termomecánicos que maximicen la intensidad de la relajación y, en esas condiciones,

estudiar su comportamiento y determinar los parámetros de activación.

5. CONCLUSIONES

En este estudio se ha analizado sistemáticamente el espectro de fricción interna del plomo de muy alta pureza a temperaturas medias, observándose una relajación principal a 230 K (P_1) y otras dos a 150 K y 280 K. Por primera vez en la bibliografía, se han determinado los parámetros de activación de P_1 y su evolución con la microestructura. La conclusión del presente estudio es que el mecanismo microscópico que controla la movilidad de las dislocaciones a temperaturas medias, en plomo de muy alta pureza, es el deslizamiento mediante escalada de escalones por difusión de vacantes a lo largo de la línea de dislocación.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado gracias a la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia (Programa Sectoral de Promoción General del Conocimiento, PB97-0626) y del Gobierno Vasco (proyecto PI 95/105). I. Gutiérrez agradece al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de su beca predoctoral.

REFERENCIAS

- [1] M.L. NÓ, J. SAN JUAN, *Proc. V Congreso Propiedades Mecánicas*, Barcelona (España), F. J. Gil Mur (Ed.), 1996, pp. 105-116
- [2] O. PROGIN, Tesis Doctoral, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suiza), 1995
- [3] B. QUENET, I. CUCHE, G. GREMAUD, W. BENOIT, *Mater. Sci. Forum* 119-121 (1993) 201
- [4] I. GALLEGO, M.L. NÓ, J. SAN JUAN, *Rev. Metal. Madrid* 34 (1998) 238-242
- [5] T.S. KÉ, *Mat. Sci. Eng* A186 (1994) 1
- [6] M.L. NÓ, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (España), 1990
- [7] M. L. NÓ, C. ESNOUF, J. SAN JUAN, G. Fantozzi, *Acta Metall.* 36 (1988) 827
- [8] M.L. NÓ, C. ESNOUF, J. SAN JUAN, G. Fantozzi, *Acta Metall.* 36 (1988) 837
- [9] P.C.J. GALLAGHER, *Metall. Trans.* 1 (1970) 2459
- [10] R.W. BALLUFFI, *Phys. Status Solidi* 42 (1970) 11
- [11] J.B. HUDSON, R.E. HOFFMAN, *Trans. AIME* 221 (1961) 761
- [12] H.J. WOLLENBERGER. *Point defects. Physical Metallurgy (3rd. edition)*, R. W. Cahn, P. Haasen (Eds.), North Holland Physics Publishing (1983)