

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 2	AÑO 1970

04.70.05

PMM/C-35

Comisión Nacional de Energía Atómica
dependiente de la Presidencia de la Nación

HOMOGENEIZACION DE LA SEGREGACION PRIMARIA

D. Fainstein, G. F. Bolling y H. Biloni ✓

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA

Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA

IV Jornadas Metalúrgicas
Sociedad Argentina de Metales
Córdoba, noviembre de 1970

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina

Comisión Nacional de Energía Atómica
dependiente de la Presidencia de la Nación

HOMOGENEIZACION DE LA SEGREGACION PRIMARIA

D. Fainstein, G. F. Bolling y H. Biloni

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA

Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA

IV Jornadas Metalúrgicas
Sociedad Argentina de Metales
Córdoba, noviembre de 1970

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina

HOMOGENEIZACION DE LA SEGREGACION PRIMARIA

D. Fainstein*, G.F. Bolling** y H. Biloni*

RESUMEN

Ha sido estudiada la cinética de homogeneización de una aleación binaria por medio de la microsonda electrónica y a través de tratamientos de recocido con temperaturas y tiempos variables.

La concentración y número de los nodos de microsegregación fueron examinados cuantitativamente en detalle y comparados con la evolución de la subestructura de solidificación revelada por imágenes de Rayos X y metalografía. Tal comparación lleva a la conclusión que los nodos son representativos de toda la subestructura de solidificación y que pueden ser tomados como una característica.

El estudio combinado también revela que los nodos se disuelven en dos estadios, comenzando preferentemente a lo largo de las paredes de las células y continuando luego en una forma más uniforme. Sin embargo, todo el proceso posee una sola energía de activación, lo que corresponde a la de difusión en volumen. Ello revela que el proceso de homogeneización es colectivo y controlado por la difusión en volumen.

* Departamento de Metalurgia, CNEA.

** Ford Research Laboratory, Dearborn, Michigan, USA.

HOMOGENEIZACION DE LA SEGREGACION PRIMARIA

D. Fainstein*, G. F. Bolling** y H. Biloni*

I. INTRODUCCION

Una de las características principales de las subestructuras de segregación, son los nodos, los cuales aparecen desde el momento en que un mínimo de Sobreenfriamiento Constitucional hace inestable la interfase Sólido-Líquido y persisten a través de condiciones de solidificación más severas (1). Para el caso de $k_0 > 1$ los nodos son las regiones de mayor concentración de soluto siendo su tamaño el de algunos micrones de sección. En cuanto a su distribución, en metales cúbicos, su espaciado es del orden de los 50 micrones. El hecho de que los nodos persistan a lo largo de la evolución de la subestructura de segregación provee una característica común para todos los estadios de las subestructuras de fundición de las aleaciones. Por consiguiente, si es posible establecer que los nodos son también representativos durante la redisolución, será posible afirmar que todo estudio sobre la homogeneización de una aleación segregada puede basarse en la evolución de los nodos.

En este trabajo se analiza una aleación binaria de Al-0,34% Cu, la que presenta todas las características correspondientes al tipo de subestructura llamada celular-dendrítica. Los resultados obtenidos parecen ser generales en lo que corresponde a la evolución del mapa de segregación de cualquier aleación binaria que sea sometida a un tratamiento térmico de recocido.

En el diseño de los experimentos se han tenido en cuenta las características intrínsecas de los nodos. Como es sabido (2), en general, los nodos son esferoides que exhiben una sección aproximadamente circular, en un corte normal a la dirección de crecimiento. Cualquier número suficientemente grande de nodos que constituyan un muestreo ha de presentar las siguientes características: a) tamaños variables, tanto normal como paralelamente a la dirección de crecimiento; b) tamaño variable de la sección transversal a lo largo de un mismo nodo como consecuencia tanto de la sección misma cuanto de la morfología; c) concentraciones de soluto que varían de nodo a nodo, independientemente de su tamaño, y que varían en magnitud desde aquéllas correspondientes al rango de solubilidad sólida hasta valores mucho mayores (3); d) diferentes perfiles de concentración aún para nodos que presentan el mismo máximo medido de concentración.

* Departamento de Metalurgia, Comisión Nacional de Energía Atómica.

** Ford Research Laboratory, Dearborn, Michigan, USA.

Como un resultado de las características enumeradas, la disolución ha de progresar en forma inhomogénea aún en pequeños volúmenes de una muestra de aleación. Como consecuencia, la distribución espacial de los nodos que persisten en la estructura para sucesivos recocidos, ha de variar en función del tiempo. En una misma sección transversal de una muestra, diferentes áreas pueden tener diferentes configuraciones morfológicas de nodos y aún en una sección invariante de tamaño dado pueden aparecer diferentes distribuciones espaciales, a medida que el tiempo de recocido aumenta. Luego, deben tenerse en cuenta dos aspectos diferentes en el estudio de la disolución de los nodos: 1) disminución de la concentración de soluto como una función del tiempo de recocido (evolución de la concentración); 2) disminución de la densidad (número de nodos por área unitaria) como una función del tiempo de recocido (evolución espacial). Para tener en cuenta estos múltiples aspectos de los nodos así como su evolución, se han de diseñar experimentos de tipo estadístico. Una muestra suficientemente grande desde el punto de vista estadístico ha de ser tomada de la población de nodos y un análisis por medio de la microsonda ha de ser realizado en los nodos de esa muestra. Al mismo tiempo puede monitorarse la dispersión de la población de manera de comprobar la validez del muestreo. Para el estudio de la evolución de la concentración, la muestra puede ser elegida en forma un poco diferente, considerando todos los nodos de un área fija de la superficie analizada, siendo el área analizada siempre la misma en todos los análisis que se efectúen para los recocidos isotérmicos.

Este diseño estadístico tiene, por supuesto, sus limitaciones, las que es necesario tener en cuenta. El tamaño de área a ser fijada en la muestra original fundida debe ser seleccionada de acuerdo a una hipótesis de nulidad (4). Como consecuencia de la evolución espacial y de concentración esta hipótesis de nulidad puede transformarse en falsa para estadios más avanzados del recocido. También, toda vez que la población varía en forma inhomogénea, muy posiblemente la muestra elegida posee nodos que no son representativos de la población real, ya sea tanto desde el punto de vista numérico cuanto desde el punto de vista de la concentración. Esta limitación, consecuencia de fluctuaciones durante el crecimiento, puede ser superada a través de una rápida inspección visual de la superficie. Existe una última limitación, la cual es más general o menos benigna en el sentido que es independiente del diseño estadístico. La superficie completa elegida podría no ser representativa de toda la población de la aleación fundida para un estadio particular. Esto debe ser discriminado por una inspección de las fotografías que corresponden a estadios anteriores y posteriores a un recocido particular, las cuales deben mostrar una secuencia consistente.

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

a) General

La aleación Al-Cu presenta un rango de equilibrio de la fase α razonablemente grande. La aleación elegida fue la que tiene 0,34% de cobre en peso y el rango de temperatura que corresponde a la existencia de una sola fase en el diagrama de equilibrio se

extiende hasta los 260°C. Las probetas utilizadas fueron pequeñas piezas coladas las que primeramente fueron cortadas y pulidas en estado fundido. De allí en más, las probetas fueron pulidas luego de cada tratamiento de recocido y previo a los análisis metalográficos o de microsonda, toda vez que la evolución habría de ser observada en el seno del material.

Una distribución celular dendrítica fue obtenida por fundición encontrándose que dos secciones separadas por un espesor de 10 mm eran representativas de cualquier fundición. Los requisitos fueron realizados a cuatro temperaturas: 595, 513, 450 y 400°C con máximas fluctuaciones no mayores de $\pm 1,5^\circ\text{C}$. Los tiempos más cortos fueron obtenidos usando baños de plomo termalizados de manera de minimizar los tiempos necesarios para alcanzar las temperaturas de recocido. Esos tiempos fueron del orden de 30 segundos. Los tratamientos térmicos más largos fueron realizados en hornos Chevenard.

b) Metalografía

La observación detallada de cada superficie correspondiente al corte de las muestras fue un importante complemento del microanálisis toda vez que permitió la comparación (tanto en espacio cuanto en concentración) de la evolución de los nodos así como de la subestructura como un total. La observación detallada también probó ser el único medio idóneo para la observación de la evolución final de la segregación residual de la aleación, luego que la sensibilidad de la microsonda fue insuficiente para resolver las diferencias de composición. Luego, la observación metalográfica es considerada importante por lo que fue cuidadosamente controlada; las muestras fueron pulidas electrolíticamente durante 20 minutos a 0°C bajo un voltaje de 25-28 V. El electrolito utilizado fue una mezcla de 88% de butylcellosolve, 9,5% de ácido perclórico y 2,5% de glicerina (5). Subsecuentemente, las muestras fueron anodizadas usando ya sea una solución acuosa de SO_4H_2 al 10% (6), a temperatura ambiente, o una mezcla de 60% de una solución al 1% de $\text{K}_2\text{O}_3\text{C}$ y 40% de alcohol etílico, a una temperatura de 32-38°C (5). En ambos casos el voltaje utilizado fue 25-28 V. Los períodos de oxidación en el primer caso variaron entre 20 segundos y 1 minuto mientras que con la segunda solución fueron del orden de 8 minutos. La capa anódica que crece sobre la superficie revela la microestructura con grandes detalles. El espesor de la capa varía con la orientación así como con la composición, dando un "mapa en colores" bajo iluminación oblicua y aún bajo campo claro del microscopio, cuando se utiliza la solución potásica.

c) Medidas con la microsonda

El microanálisis fue realizado operando con un voltaje de 20 kV en una microsonda C.A.M.E.C.A. Ms 46. Fue utilizada la radiación $\text{K}\alpha_1$ del cobre y fue medida la concentración de Cu tanto en los nodos cuanto en la matriz. La estabilidad del instrumento fue cuidadosamente controlada, revisándose las condiciones de operación a intervalos máximos de 1 hora. Los tiempos de conteo fueron limitados a 100 segundos, toda vez que intervalos mayores podrían introducir errores de contaminación en el área afectada por el haz

de electrones.

Las mediciones fueron realizadas con un haz de 2 micrones de diámetro, el menor posible, con el fin de obtener el máximo de concentración detectable en el centro de los nodos. También se utilizó un haz de 20 micrones pero no pudo obtenerse ninguna información de utilidad. Ello se debe a que la gran variedad de configuraciones que presentan los nodos imposibilita la correlación entre las medidas obtenibles por ambos tipos de haces. Tales estimaciones son consistentes con trabajos elementales previos realizados en aleaciones similares (7).

Las probetas utilizadas en la microsonda fueron cuidadosamente pulidas de manera de obtener la máxima planaridad compatible con la observación de los nodos. Debe evitarse un prolongado pulido toda vez que ello pueda afectar las paredes de la subestructura celular-dendrítica y producir un microrelieve que introduzca un error de absorción grande en las medidas. Debe de tenerse en cuenta que el ángulo de despegue de la Microsonda utilizada es de 18° . Las máximas distorsiones introducidas fueron estimadas y se concluyó que habrían de causar una reducción en la intensidad medida del orden del 0,2% en las condiciones menos favorables. Este valor es menor que el menor de los errores estadísticos, los cuales para altos contajes fueron del orden de 0,5%. El nivel de significación fue tomado en 5% para decidir el tamaño de la muestra estadística. Este tamaño (área) fue determinado usando la desigualdad de Tchebicheff (8) resultando que el número de nodos iniciales debía ser $N \geq 80$. Esta condición de tamaño de la muestra estadística fue posteriormente controlada por medio de medidas separadas realizadas en dos muestras independientes (9).

d) Cálculos numéricos de las concentraciones

Los datos de concentración de los nodos fueron determinados a través de los resultados obtenidos en la microsonda y por medio de cálculos en computadora. Con este objeto un programa de computación fue diseñado de manera de calcular las concentraciones investigadas experimentalmente (relación entre las intensidades en la muestra y el standard, previamente corregido para tiempos muertos de los contadores y el ruido de fondo del aparato). Se realizaron subsecuentemente correcciones que tenían en cuenta efectos secundarios según el esquema ZAF (Z: número atómico; A: absorción; F: fluorescencia) (10). Los resultados fueron introducidos como una tabla de doble entrada valores experimentales/valores corregidos.

Fueron realizados histogramas de número de nodos como una función de la concentración de cobre en intervalos de 0,5% comenzando con el intervalo 0,5%-1%, para cada grupo de medidas. La Fig. 1 es un histograma que tipifica todas las distribuciones obtenidas.

III. RESULTADOS Y ANALISIS DE LOS EXPERIMENTOS

Fue posible considerar varias estadísticas pero la elegida finalmente como fundamental para el estudio de la evolución de los nodos fue la variación de la media aritmética de la distribución de la muestra, para cada recocido isotérmico. Aunque esta elección parece ser la más natural toda vez que el parámetro a medir es la concentración, es necesario tener en cuenta que esta estadística no caracteriza totalmente las distribuciones obtenidas. Es necesario considerar los histogramas de concentración así como las observaciones metalográficas correspondientes. Los resultados de medidas en la matriz no fueron, realmente, de utilidad en la determinación de la medida en que la evolución progresa. \bar{c} (matriz) varía con el tiempo, lo cual puede deducirse del rápido decrecimiento de la diferencia entre las paredes y la matriz, lo cual fue fácilmente revelado en las muestras anodizadas, a través de una inspección durante los estadios iniciales del recocido, en los análisis hechos en la Microsonda tal tipo de distinción se encuentra mas allá de la sensibilidad del aparato. Otras medidas de los nodos, tal como el valor de las medianas (\hat{c} , dadas en Tabla I), revelan la forma de los histogramas de concentración e indican una notable asimetría en la distribución de los nodos hacia valores bajos de concentración ($c \sim 2\%$). Este tipo de distribución, presente en todos los estadios de disolución, es esperable toda vez que la cinética es menor para valores menores del gradiente químico. Ello se traduce en el hecho que nodos de mayor concentración (pero sin segunda fase) evolucionan más rápidamente, lo que da lugar a ese tipo de asimetría.

A 595°C la homogeneización es tan rápida que las medidas cuantitativas fueron imposibles de obtener, lográndose en cambio observaciones metalográficas cualitativas, capaces de aportar elementos de juicio. Luego de 30 minutos de recocido, la homogeneización de la muestra progresó tan considerablemente que aún con ayuda de la técnica de capas de óxido las diferencias de composición observables eran prácticamente insignificantes. Un recocido de 15 minutos indicaba un estadio muy poco diferente del anterior. Luego de 5 minutos de recocido la subestructura pudo ser reconocida, estando formada por paredes celulares ensanchadas, sin poderse detectar nodos, los cuales debieron haberse disuelto en estadios anteriores del proceso de disolución. Tiempos menores de recocido no pueden tenerse en cuenta, toda vez que los errores introducidos en la determinación de los tiempos muertos de calentamiento destruirían el análisis cuantitativo. Luego, a esta temperatura, la única información crítica obtenida fue la existencia de un tiempo muy corto en el proceso de disolución de los nodos.

La Fig. 2 indica el tiempo de evolución de los nodos a otras temperaturas (400, 450 y 513°C). Puede observarse que tanto en la cinética de disolución para 400°C cuanto para 450°C, las curvas τ vs tiempo presentan puntos de inflexión. La existencia de estos máximos y mínimos depende de la segunda fase presente en los nodos. Toda vez que la distribución de tamaños de los nodos es muy variada, la proporción de segunda fase ha de variar de acuerdo a lo discutido en la introducción, por lo que los perfiles \bar{c} vs t deben reflejar este hecho a través de una variación inhomogénea y a través de la persistencia de nodos de alta concentración, aún en los estadios más avanzados de la disolución.

Esta persistencia es inmediatamente evidente si se observan los histogramas (Fig. 1). La evolución inhomogénea de los perfiles de concentración se produce debido a que los nodos de menor concentración se disuelven primero, por lo que son eliminados de la población; ello se traduce en un aumento de \bar{c} . Toda vez que este comportamiento es a través de estadios discretos, puede concebirse que ello ocurra cada vez que un estadio es atravesado, por lo que se pueden explicar las diversas inflexiones de la curva. Debido a la rapidez de la homogeneización, a temperaturas mayores las inflexiones no pueden ser fácilmente detectadas.

La posibilidad de observar este comportamiento inhomogéneo de la población es puramente una consecuencia de la estadística empleada. La media \bar{c} obtenida a partir de la distribución de la concentración en los nodos es solamente una medida absoluta de la concentración media en cada estadio, teniendo en cuenta que la evolución espacial de los nodos mismos no es tenida en cuenta.

Sin embargo, la densidad media de los nodos, ρ , como una función del tiempo, también puede ser tenida en cuenta, proveyendo una medida de la "cinética de disolución global", la cual tiene en cuenta tanto los cambios de concentración cuanto los cambios espaciales. Ello se encuentra dado por el producto $\rho \bar{c}$.

Las Fig. 3 y 4 proveen valores de ρ medidos por conteo e indican $\rho(t)$ en escala semilogarítmica para todas las cinéticas estudiadas. Para las evoluciones a 400 y 450°C, pueden ser observados claramente dos estadios. Durante el estadio I, el log ρ decrece linealmente, para luego en el estadio II apartarse radicalmente de esa línea. El estadio I se extiende aproximadamente por 12 horas y 20 minutos para un recocido a 400°C y por 2 horas y 30 minutos para un recocido a 450°C. Este apartamiento de log ρ con respecto a la tendencia inicial coincide con un importante cambio morfológico; los nodos que poseen una cantidad de segunda fase discernible desaparecen en la zona de transición entre ambos estadios y no aparecen en los estadios correspondientes a tiempos largos de homogeneización. Ello puede ser deducido a partir de los histogramas de la Fig. 1, para 400°C, observarse directamente en la micrografías de la Fig. 5 (que corresponden a 450°C, con el fin de demostrar la generalidad del fenómeno) u observarse directamente en las imágenes de Rayos X de la Fig. 6 (para 513°C en este caso, también con fines de generalización del fenómeno).

La rápida evolución que tiene lugar a 513°C no permite obtener la determinación de la densidad de nodos luego de 20 minutos de tratamiento, toda vez que el pronunciado decremento de dicha densidad dificulta el microanálisis. Sin embargo, los recocidos continuaron y las observaciones metalográficas, al ser comparadas con los resultados obtenidos a menores temperaturas permitieron establecer que una transición similar a las anteriores ha tenido lugar para un tiempo intermedio entre 15 y 20 minutos, lo que lo hace consistente con la Fig. 6. Esta conclusión se encuentra impuesta en la Fig. 4. Debido a la rápida evolución que el proceso tiene a 595°C, lo cual ya ha sido mencionado, se ha indicado la evolución más probable para esa temperatura, teniendo en cuenta observaciones de tipo metalográfico. En el graficado de la Fig. 4 se ha tenido en cuenta que para las cinéticas

más lentas en que la transición puede observarse claramente (Fig. 3) el estadio I se extiende entre los mismos rangos de valores de

Todos los resultados correspondientes a ρ y \bar{c} son presentados en la Fig. 7 como el producto $\int \bar{c}$ en una escala normalizada para las cinéticas investigadas. $\int \bar{c}$ decrece continuamente como una función del tiempo, tal cual es esperable, toda vez que tanto la evolución espacial cuanto la evolución de las concentraciones se encuentran implícitamente incluidas. Puede observarse que, dentro de los errores experimentales, $\int \bar{c}$ también decrece hasta el mismo valor relativo de los tiempos de transición. Luego, $\int \bar{c}$ aparece como la estadística que caracteriza la cinética del proceso bajo estudio.

El tiempo necesario para que $\int \bar{c}$ decrezca a un dado valor, para una dada temperatura debe representar un tiempo característico que tenga en cuenta el coeficiente de difusión D a dicha temperatura. Además, si el mismo decremento relativo en $\int \bar{c}$ es encontrado para diferentes temperaturas, cualquier constante de proporcionalidad γ tiene que ser la misma. La Fig. 8 corresponde, entonces, en sentido estricto a la relación existente entre alguna función γD y $1/T$ toda vez que los valores de γD son los recíprocos de los tiempos de transición (un resultado equivalente se obtiene considerando la pendiente de la relación existente entre $\log \rho$ vs t). La pendiente de la línea recta obtenida es la energía de activación del proceso cuando una función lineal es considerada. De la pendiente se obtiene un valor de ~ 34 kcal/mol, que coincide bastante bien con los datos existentes en la literatura (11) para la energía de activación de cobre que difunde en aleaciones diluidas Al-Cu. Tal resultado parece razonable e indica que el proceso global de difusión se encuentra controlado por el proceso de difusión en volumen, el cual debiera de ser el mecanismo operativo más lento de todos los que toman parte en el proceso.

IV. DISCUSION

Toda vez que ha sido encontrada una clara relación entre la evolución de los nodos y la subestructura de segregación tomada como un todo, es aparente que la homogeneización de una aleación binaria puede ser estudiada a través de la investigación de la disolución de los nodos. Esta caracterización indica la posibilidad de tomar a los nodos como prototipos de un panorama general que considere el proceso de homogeneización. Los resultados experimentales que yacen detrás de esta conclusión pueden ser resumidos brevemente de la siguiente manera: durante el recocido es evidente la existencia de dos estadios; durante el estadio I (tiempos iniciales del recocido) la disolución ocurre relativamente rápido, mientras que durante el estadio II (tiempos subsecuentes de recocido) el proceso se hace más lento. La transición entre ambos estadios es particularmente brusca si se considera la evolución $\log \rho$ vs tiempo. Durante el estadio I, las observaciones metalográficas indican que la subestructura permanece morfológicamente estable, mientras que en la transición y en el estadio II aparecen cambios. En este estadio las células dendríticas desaparecen lentamente durante el proceso de homogeneización.

Estas observaciones permiten la siguiente interpretación. La total estabilidad morfológica que existe durante un tiempo apreciable (estadio I) es consistente con la idea que, durante tal estadio, los nodos se disuelven preferencialmente a lo largo de las paredes de las células. Considerando la concentración mucho menor de las paredes, parece paradójico que mientras los nodos de menor concentración desaparecen, las paredes permanecen inalterables. Sin embargo, ello puede ser explicado ya sea por el aporte de soluto a través de un mecanismo dinámico o por la estabilización a través de un mecanismo estático. No existe razón para pensar que un mecanismo estático existente desaparezca en determinado momento, cuando las paredes comienzan a desaparecer en el estadio II. Por consiguiente, debe pensarse en una fuente de aporte de soluto, lo cual únicamente pueden ser los nodos. Toda vez que los gradientes de concentración debieran favorecer la migración de soluto hacia la matriz, la operatividad del mecanismo dinámico propuesto indica una mayor facilidad en la difusión alrededor de los nodos y a lo largo de las paredes. La presencia de una alta densidad de dislocaciones distribuidas en dichos bordes debiera ser la que facilite esos caminos de difusión. La existencia de dislocaciones asociadas a la subestructura de solidificación es real y se encuentra con buen soporte experimental a través de observaciones por microscopía electrónica por transparencia (12). Para la aleación estudiada en este trabajo puede hacerse una estimación aproximada de la densidad de dislocaciones, lo que da un valor razonablemente alto de $\sim 5 \cdot 10^{10}$ $1/\text{cm}^2$ (13).

Para explicar porque la energía de activación correspondiente a la disolución de los nodos obtenida durante el estadio I es la misma que la de difusión por volumen del soluto en una aleación diluida, es necesario concluir que lo que opera es un mecanismo colectivo. Esto significa suponer que los nodos se disuelven preferencialmente a lo largo de las paredes de las células, pero aceptando que su velocidad de disolución debe ser controlada por la velocidad a la cual el soluto migra desde las paredes hacia la matriz, a través de una superficie mucho mayor. Por consiguiente, ello significa hablar de un proceso más general que tiene en cuenta toda la subestructura y que posee un carácter colectivo. La existencia y evolución de nodos en un rango espaciado de concentraciones soporta adicionalmente, aunque en forma más débil, esta conclusión: a despecho del hecho que la disolución actúa en forma inhomogénea, el número de nodos, así como la concentración media dada por el valor $\int \bar{c}$ disminuye a valores comunes para todas las cinéticas. La manifiesta asimetría de la distribución de concentración en los nodos, lo que se mantiene a través de los recocidos, debido muy posiblemente a una segunda fase, es consistente con el rol regulador atribuido a las dislocaciones.

La inestabilidad morfológica durante el estadio II puede ser fácilmente explicada teniendo en cuenta que el marcado decrecimiento en el número de nodos así como de sus concentraciones de soluto, da como resultado un déficit en la compensación de soluto desde los nodos hacia las paredes de la subestructura, las que son los lugares desde donde ocurre la difusión de soluto hacia la matriz.

El rol que juegan las dislocaciones puede ser evidenciado por estudios de diverso tipo. La difusión de radiotrazadores ofrece la posibilidad de observar y medir la

velocidad de la migración de soluto en las paredes de la célula. Estudios autoradiográficos hechos en monocristales de Zn, respecto a la heterodifusión de Ni (14) revelan claramente la existencia y los efectos de la subestructura de solidificación, cuando se la compara con paredes de poligonización, las que no suministran caminos rápidos de difusión.

El trabajado mecánico, que aumenta el contenido de dislocaciones, debe afectar la velocidad de disolución, por lo menos durante los primeros estadios del tratamiento térmico pero sin alterar la energía de activación. Recientemente Singh y Flemings (15) estudiaron el decrecimiento de la segunda fase en una aleación fundida y trabajada Al 7075 (1,35% Cu) encontrando que aunque en las muestras trabajadas mecánicamente la disolución ocurre a mayores velocidades, la energía de activación es siempre la de difusión en volumen. Varios detalles del trabajo de estos autores ofrecen puntos interesantes para el comentario: las muestras recocidas previamente a la reducción mecánica indican un decrecimiento relativo mayor de la segunda fase cerca de las paredes de la lingotera. Desde nuestro punto de vista ello puede ser explicado por el hecho que en esa zona el espaciado entre nodos es menor, por lo que la densidad de dislocaciones es mayor que en las otras zonas y como consecuencia la velocidad de disolución es mayor. El hecho que la disolución fue también más acelerada bajo el trabajado mecánico cuando los tiempos de recocido previo fueron menores, puede ser explicado, desde nuestro punto de vista, por una mayor cantidad de segunda fase residual, la que al anclar dislocaciones facilita la velocidad de disolución subsecuente.

V. RESUMEN

Una conclusión importante de este trabajo es que la homogeneización de una aleación es un fenómeno colectivo. Por supuesto que los nodos no se disuelven independientemente de la subestructura global de solidificación, pero participan en el proceso general que da lugar a la microsegregación. Por consiguiente, los nodos pueden ser usados como medidas características de la microsegregación. De las observaciones experimentales pueden ser obtenidas conclusiones directas:

. La disolución de los nodos se produce en forma inhomogénea tal como es revelado por los puntos de inflexión de las curvas \bar{c} vs t.

. La asimetría en la distribución de la concentración en los nodos, las que se mantienen a lo largo de todo el proceso, es una consecuencia de la existencia de una segunda fase en una gran proporción de los nodos.

. En el proceso de homogeneización y evolución morfológica existen dos estadios (esto sugiere un proceso regulado por dislocaciones durante los primeros momentos del recocido, lo que es debido a la existencia de una alta densidad de defectos lineales presentes en las paredes de las células y alrededor de los nodos).

La energía de activación de 34 Kcal/mole indica que el proceso de homogeneización se encuentra controlado por la difusión por volumen.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el entusiasta apoyo de sus colegas del Departamento de Metalurgia de la Comisión Nacional de Energía Atómica, especialmente a H. Espejo, por su generosa y paciente colaboración durante los exámenes de microsonda y a S. Bermúdez por su apoyo en la preparación metalográfica.

Este trabajo forma parte del Programa Multinacional de Metalurgia CNEA-OEA.

REFERENCIAS

1. H. Biloni, G.F. Bolling y G.S. Cole. *Trans. Met. A.I.M.E.*, 1966, Vol.263, p. 930.
2. V.V. Domiano y G.S. Tint. *Acta Metallurgica*, 1961, Vol. 9, p. 177.
3. K.G. Davis. *Can. Met. Quart.*, 1968, Vol. 7, p. 93.
4. S. Siegel. "Non-parametric statistics for the behavioral sciences", McGraw Hill Book Company, New York, 1956.
5. C. Calvo y H. Biloni. Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina, a ser publicado.
6. H. Biloni. *Can. J. Phys.*, 1961, Vol 39, p. 1501.
7. H. Biloni, G.F. Bolling y H.A. Domian. *Trans. Met. A.I.M.E.*, 1965, Vol. 233, p. 1926.
8. W.J. Dixon y F.J. Massey. "Introduction to statistical analysis", McGraw Hill Book Company, New York, 1957.
9. D. Fainstein. Tesis, Universidad Nacional de Cuyo, Argentina, 1970.
10. H. Espejo. Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires Argentina, comunicación privada.
11. J.B. Murphy. *Acta Metallurgica*, 1961, Vol. 9, p. 563.
12. I. Obinata, O. Izumi, D. Oelschlagel y A. Nagata. *Trans. Japanese Inst. Met.*, 1969, Vol. 10, p. 107.
13. W.A. Tiller. *J. Appl. Phys.*, 1958, Vol. 29, p. 611.
14. J.A. Coll. Rapport de Stage, Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, Francia, 1966.
15. S.N. Singh y M.C. Flemings. *Trans. Met. A.I.M.E.*, 1969, Vol. 245, p. 1803.

LEYENDAS DE LAS FIGURAS

- Fig. 1 Histogramas que indican la distribución de la concentración en los nodos luego de recocidos a 400°C.
- Fig. 2 Evolución de la concentración de los nodos a varias temperaturas.
- Fig. 3 Evolución de la densidad de nodos a 400°C y 450°C.
- Fig. 4 Evolución de la densidad de nodos a 513°C y 595°C.
- Fig. 5 Fotomicrografías de una muestra recocida a 450°C: (a) estado fundido; (b) 2 hs; (c) 3 hs; (d) 8 hs.
- Fig. 6 Imágenes de Rayos X de una muestra recocida a 513°C: (a) estado fundido; (b) 10 min.; (c) 15 min.; (d) 20 min.
- Fig. 7 Valores normalizados de $\bar{c} \bar{p}$ en función del tiempo para todas las temperaturas de recocido utilizadas.
- Fig. 8 Recíprocas de los tiempos de recocidos correspondientes a la transición entre estadios I y II en función de 1/T.

TABLA I

TIEMPOS DE RECOCIDO Y CONCENTRACION DE LOS NODOS

Temperatura de recocido T = 400°C			Temperatura de recocido T = 450°C			Temperatura de recocido T = 513°C		
Tiempo de recocido Total (hs)	Media \bar{c} (w/o)	Mediana \hat{c} (w/o)	Tiempo de recocido Total (hs)	Media \bar{c} (w/o)	Mediana \hat{c} (w/o)	Tiempo de recocido Total(hs)	Media \bar{c} (w/o)	Mediana \hat{c} (w/o)
0	9.71	2.46	0	8.79	2.20	0	13.5	5.83
2	11.3	1.41	0.5	8.46	1.71	5	5.69	1.77
4	9.66	2.15	1	5.14	1.63	10	1.86	0.81
6	6.90	1.37	1.3	1.65	0.66	15	3.83	--
9	2.39	1.18	1.7	2.54	1.01	20	2.98	0.55
12	6.42	2.15	2	2.61	1.33	40;60	--	--
16	3.64	1.17	2.5	2.41	1.13	60;120	--	--
21	1.69	1.40	3	2.92	0.83	180;360	--	--
42;66	--	--	4	2.95	2.09			
			5	2.07	0.79			
			8	2.91	1.36	5;15	--	--
			24;57	--	--	30	--	--

T = 595°C

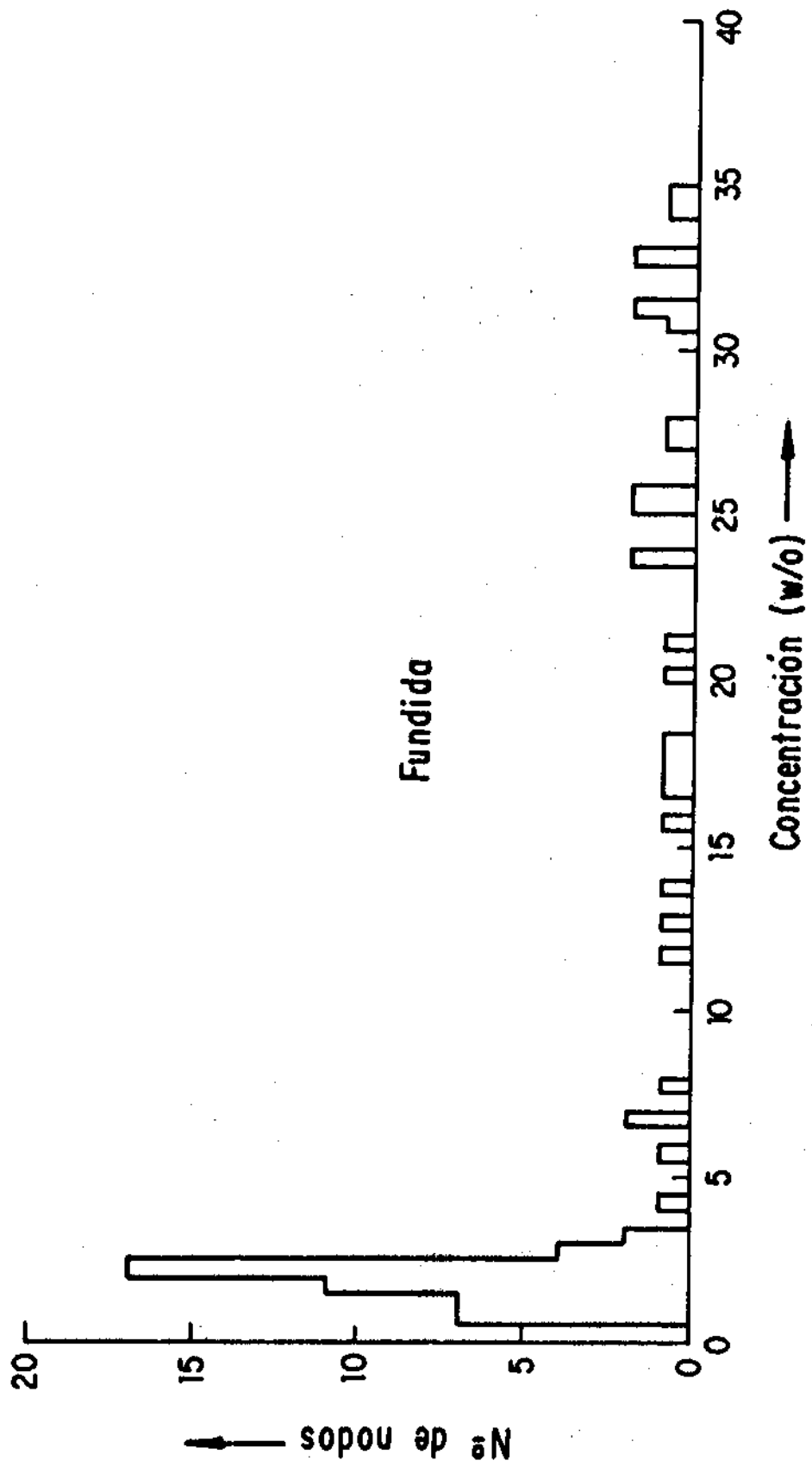


FIGURA 10)

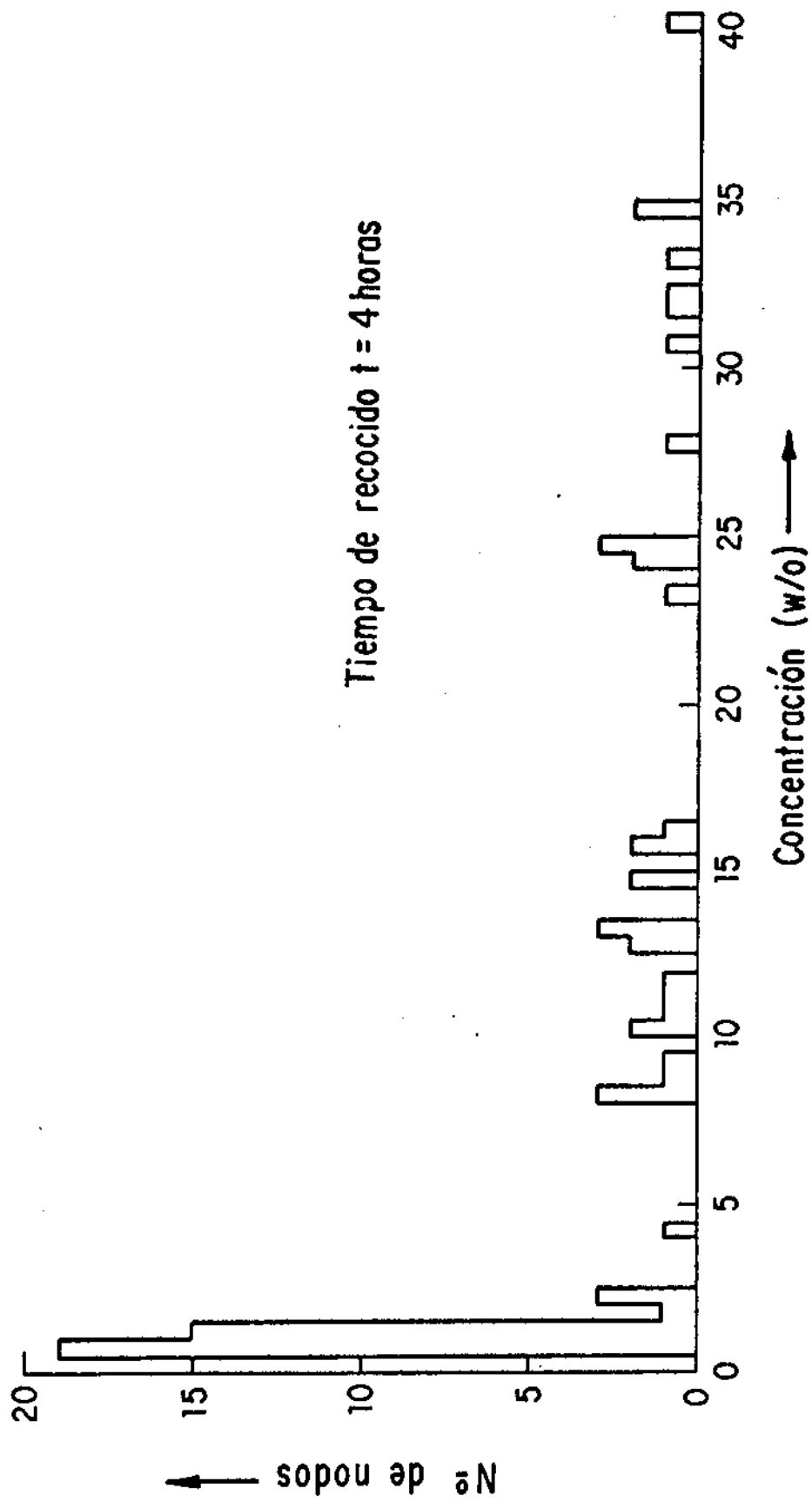


FIGURA 1b)

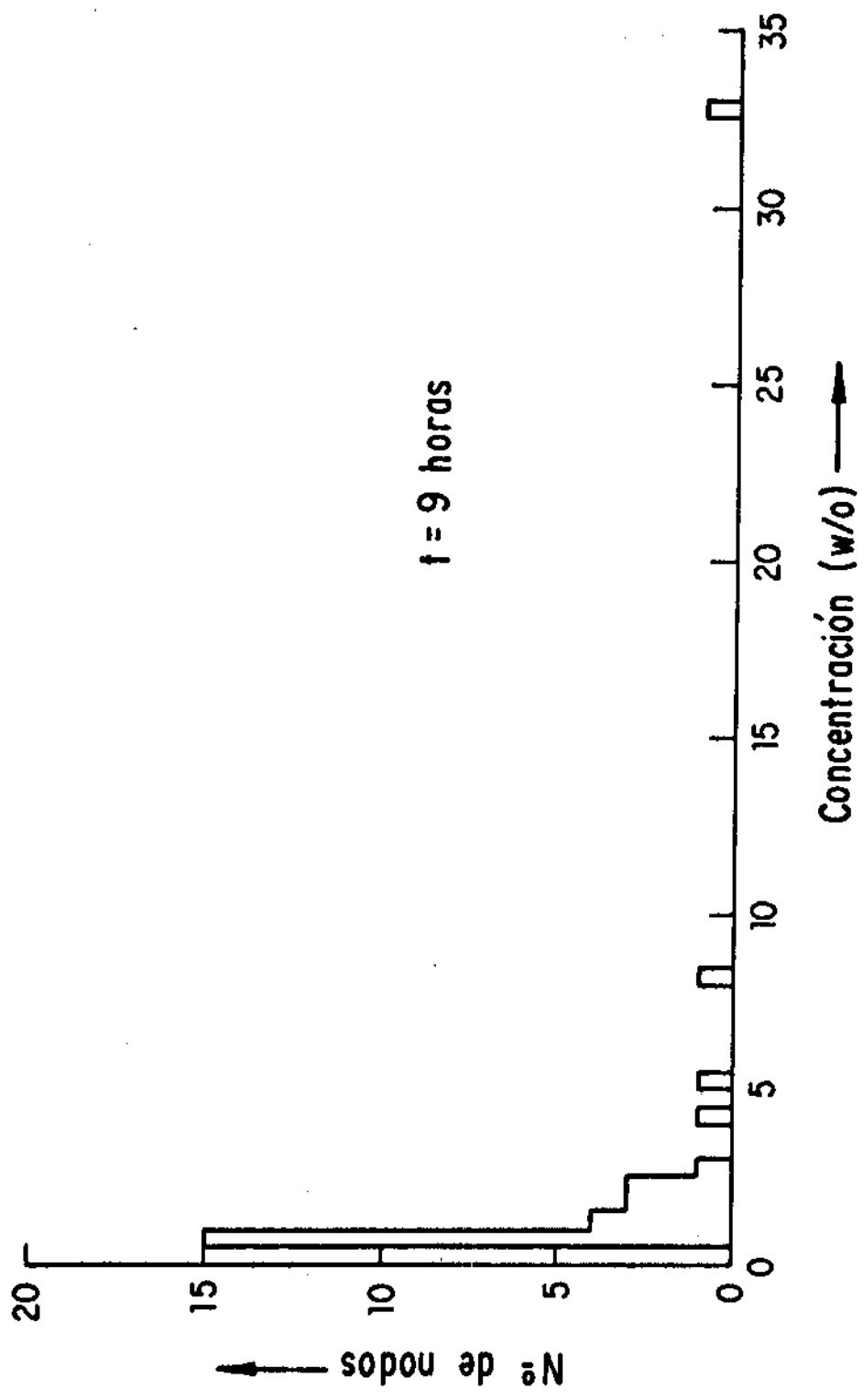


FIGURA 1c)

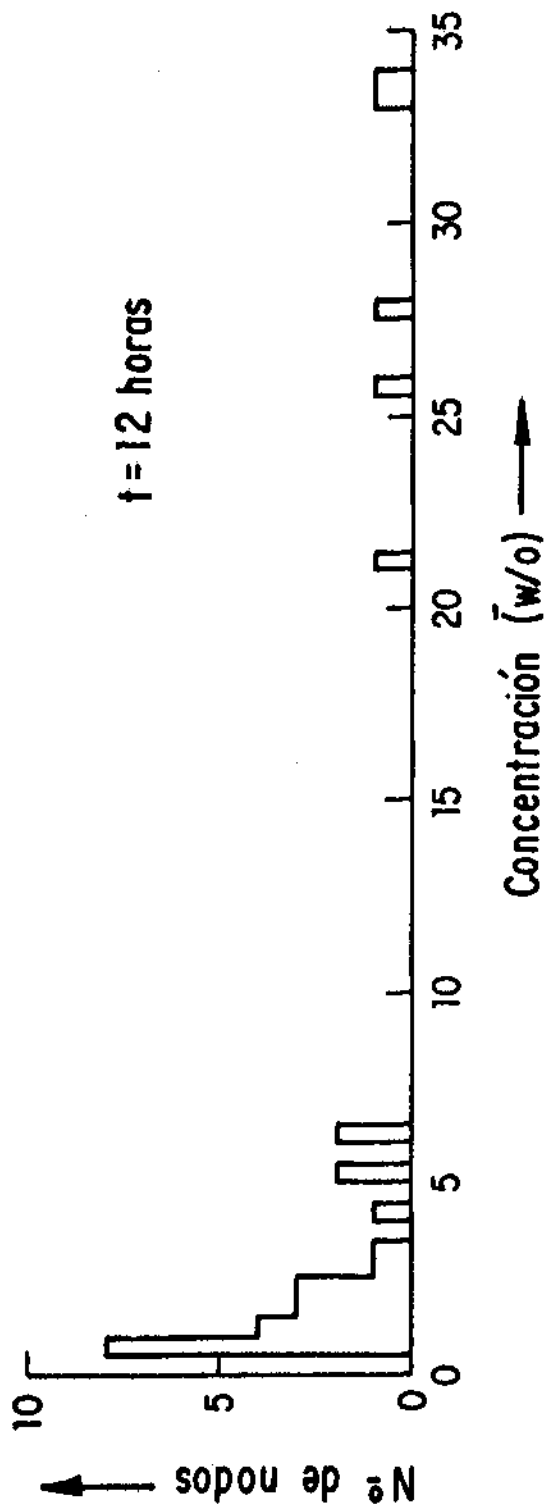


FIGURA 1d)

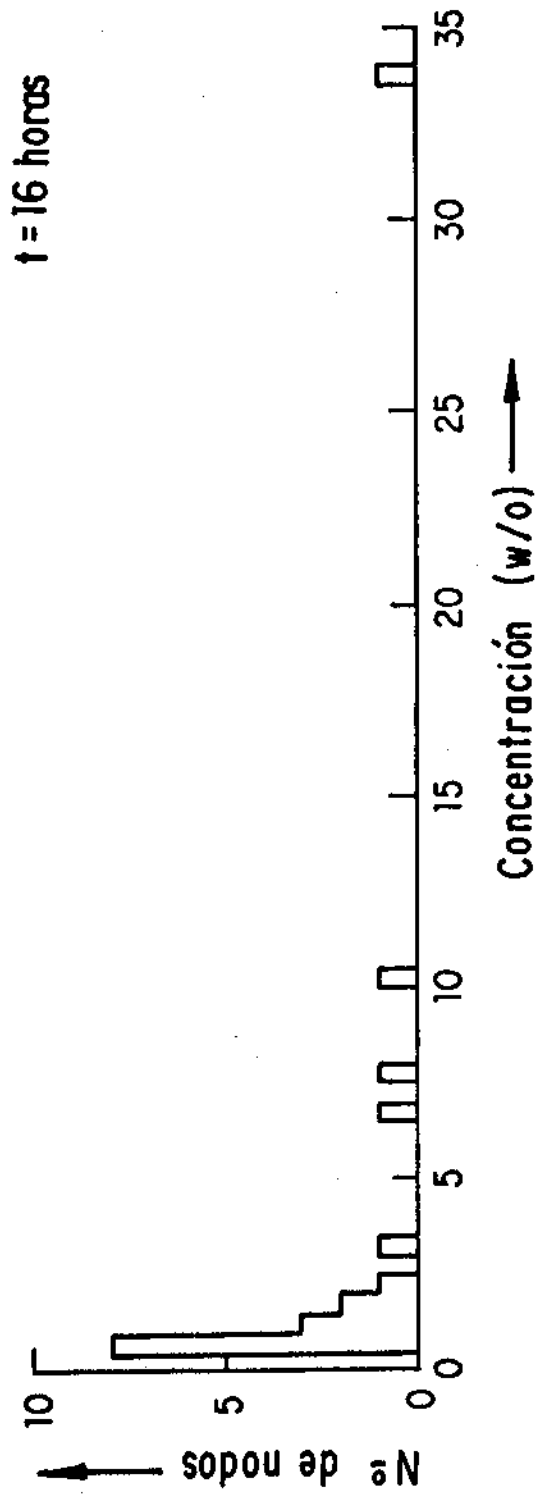


FIGURA 1e)

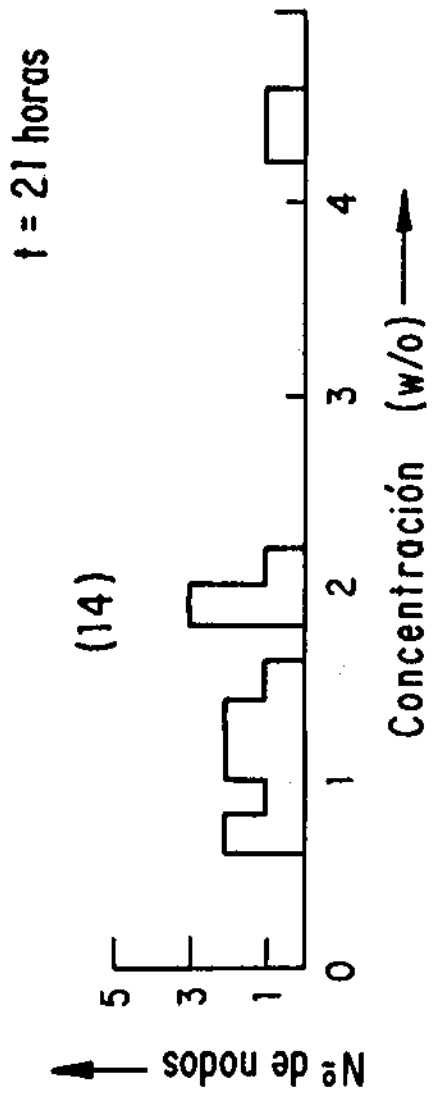


FIGURA 1 f)

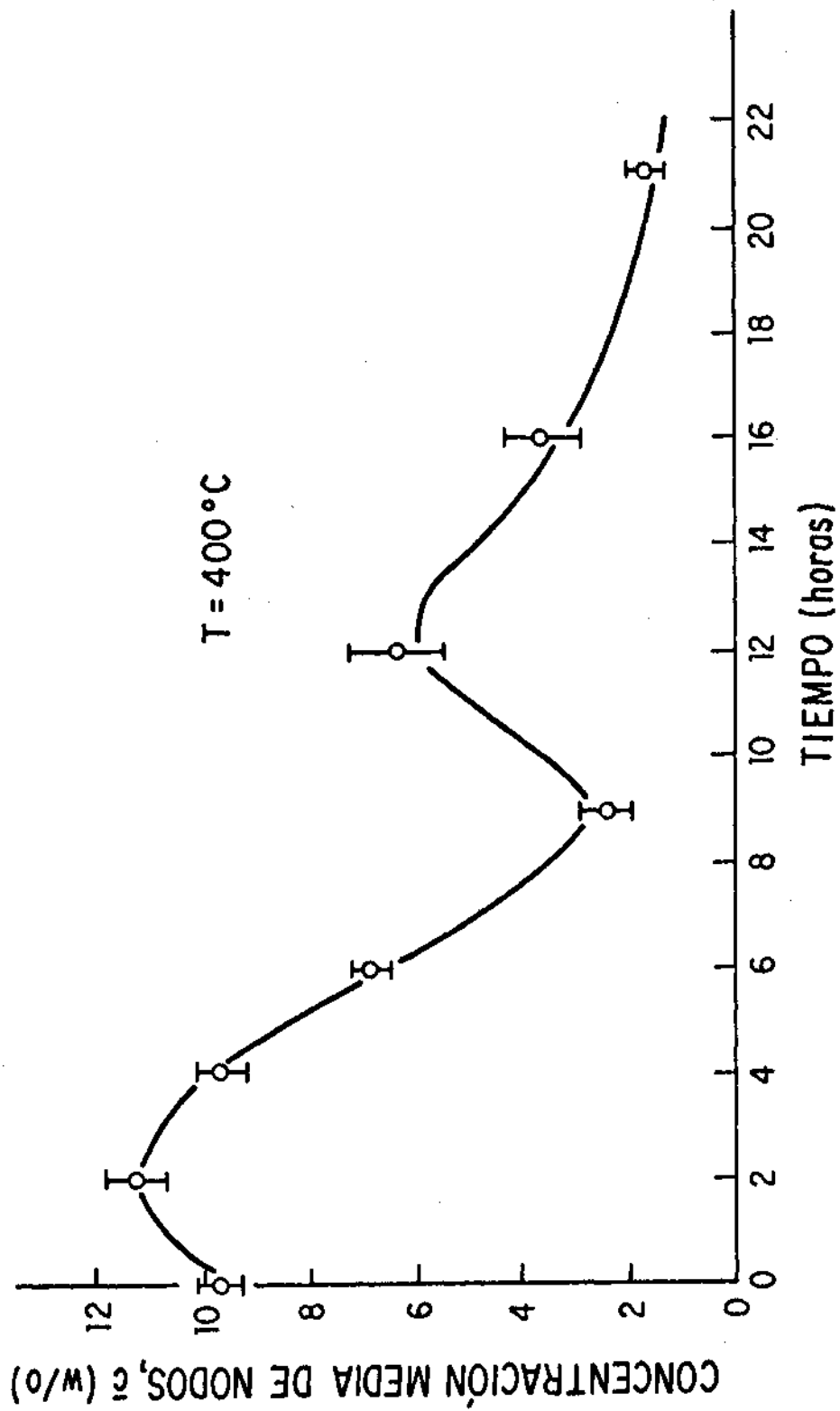


FIGURA 20)

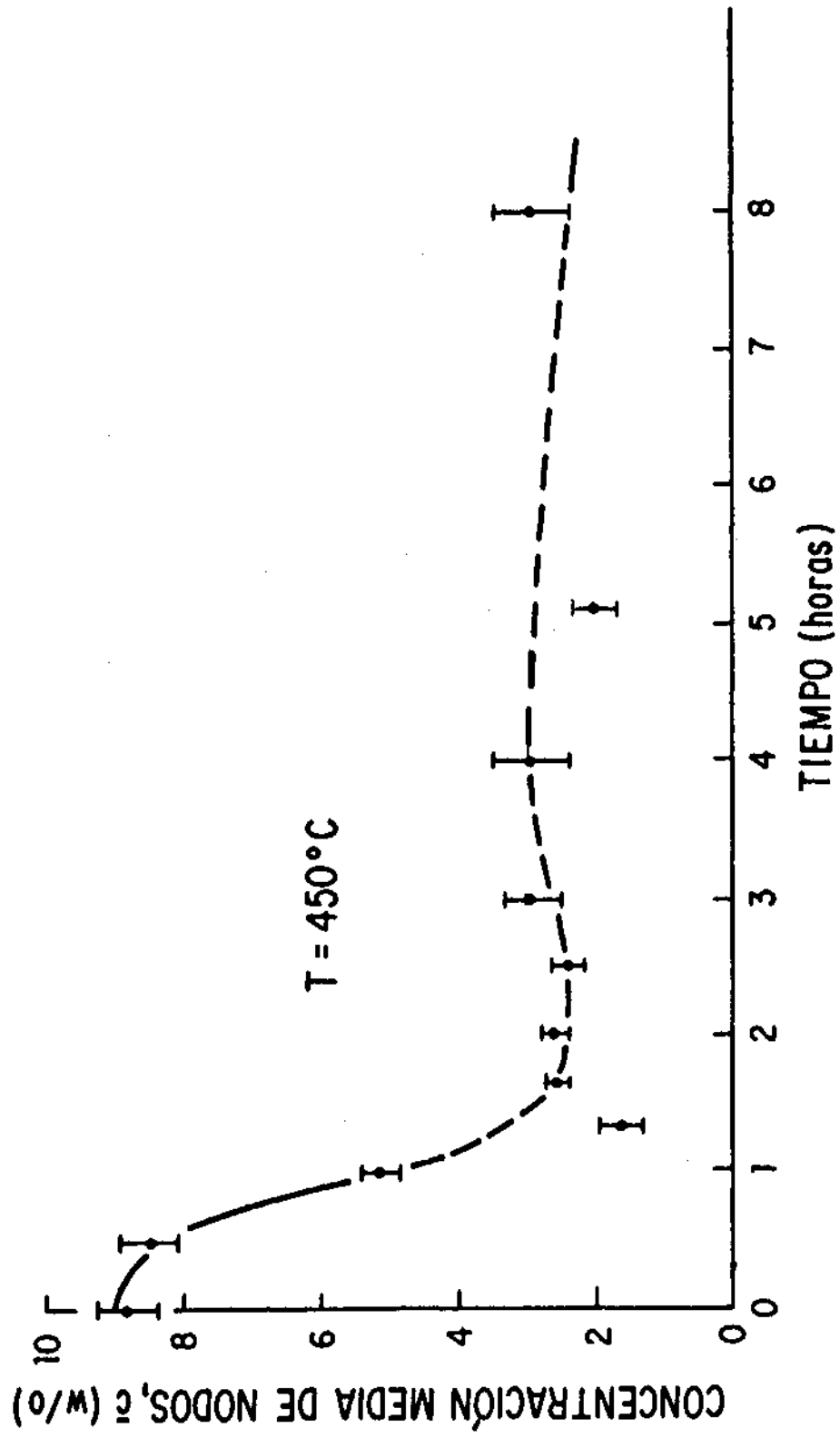


FIGURA 2b)

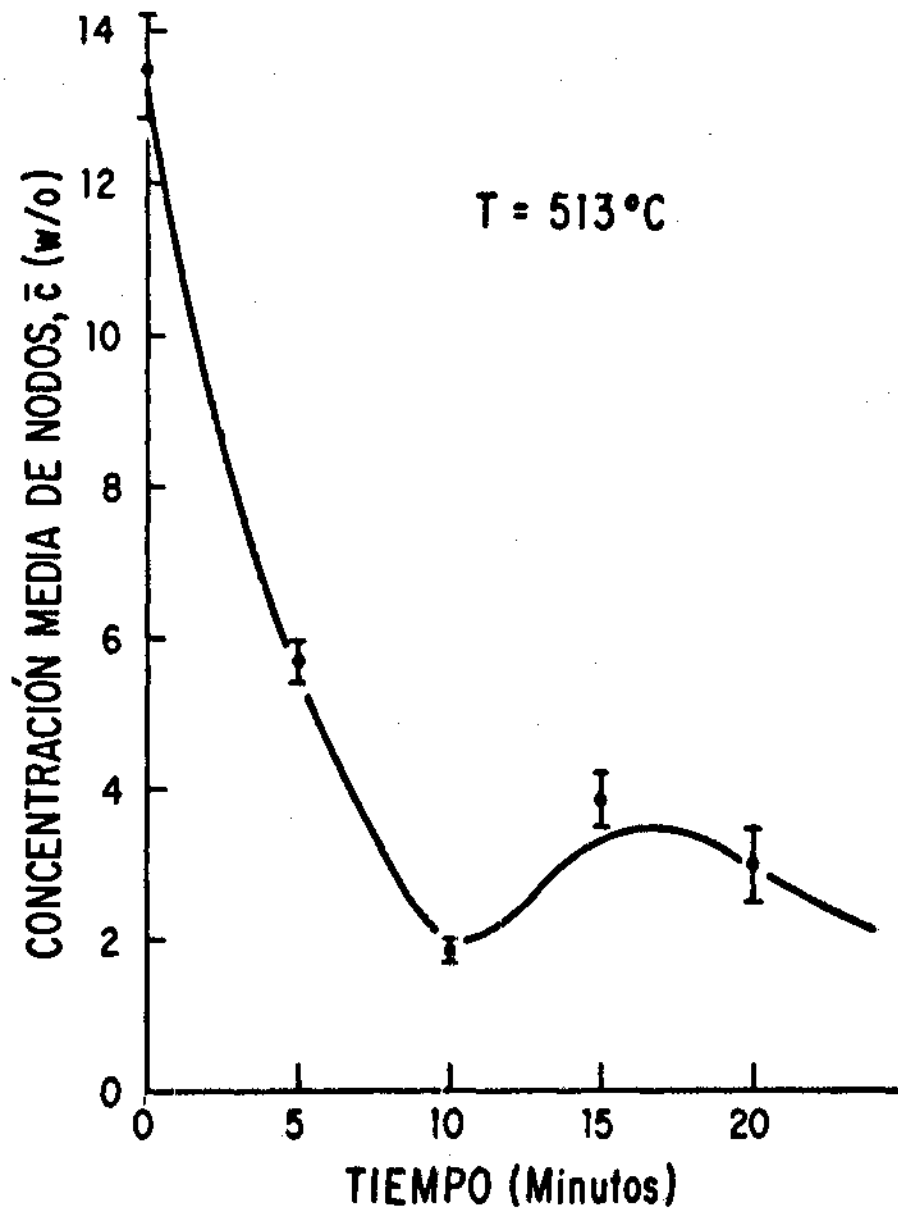


FIGURA 2c)

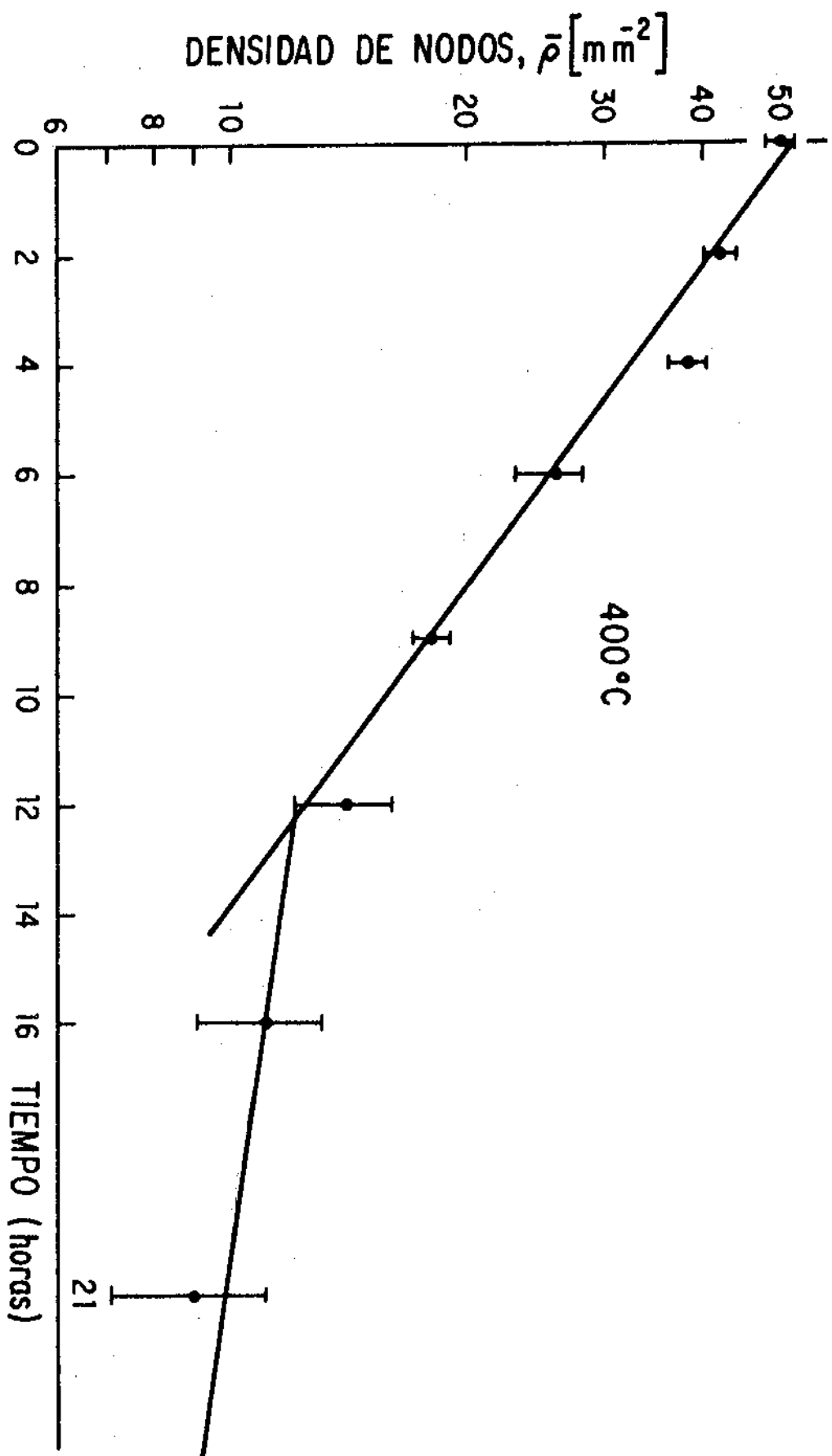


FIGURA 30)

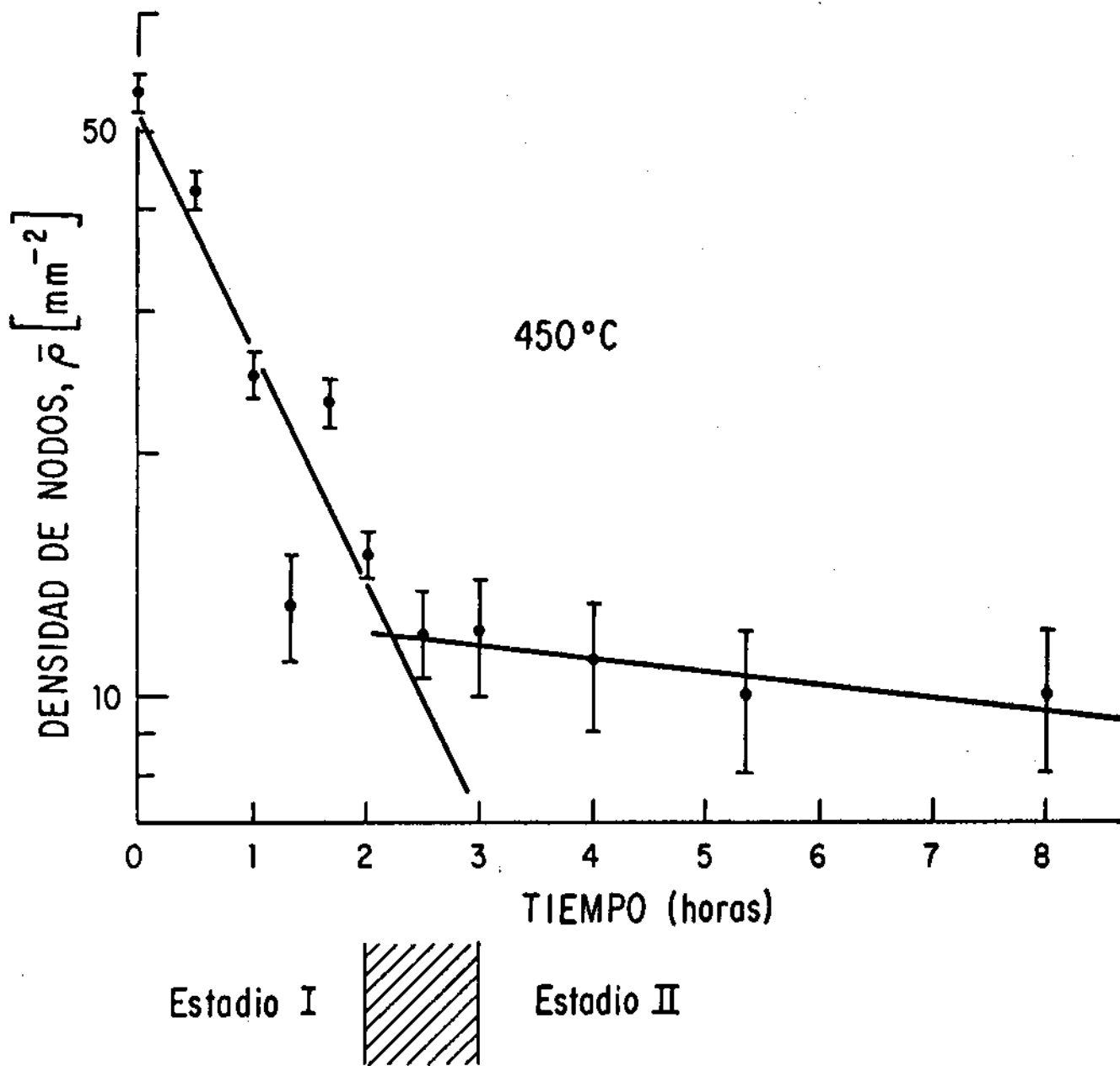


FIGURA 3b)

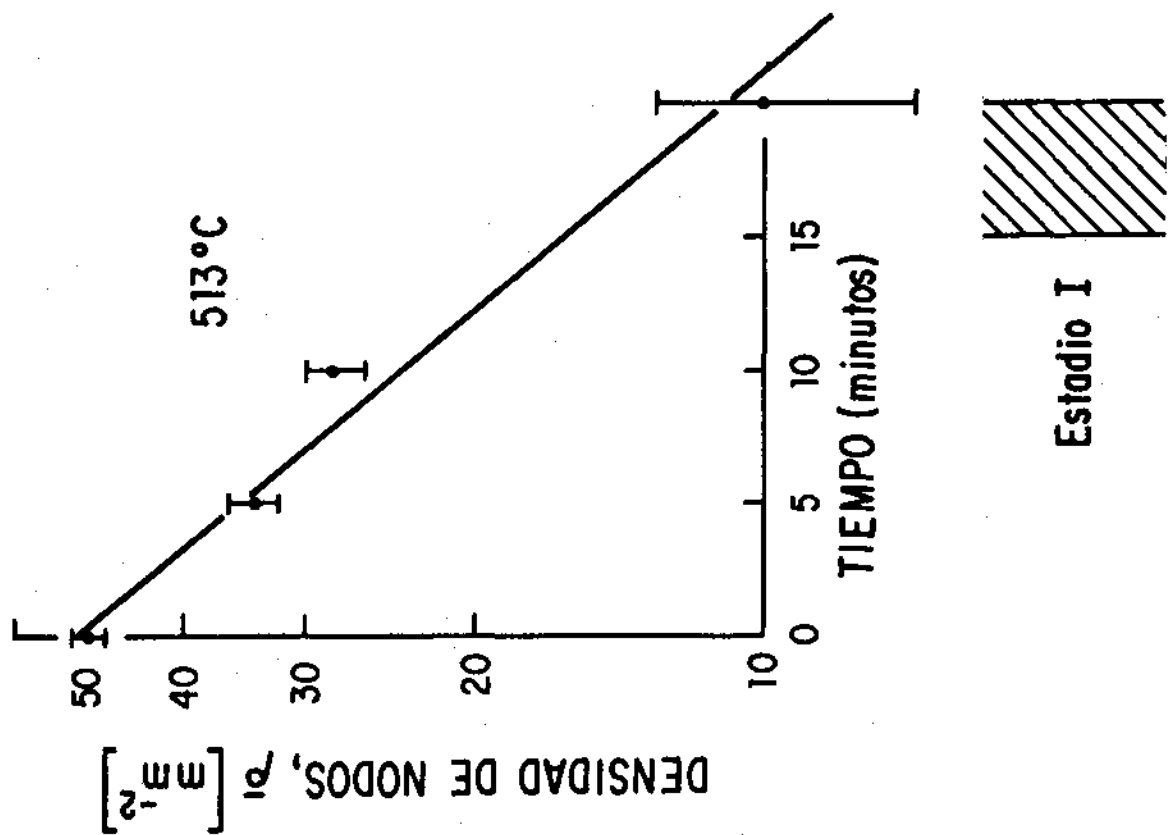
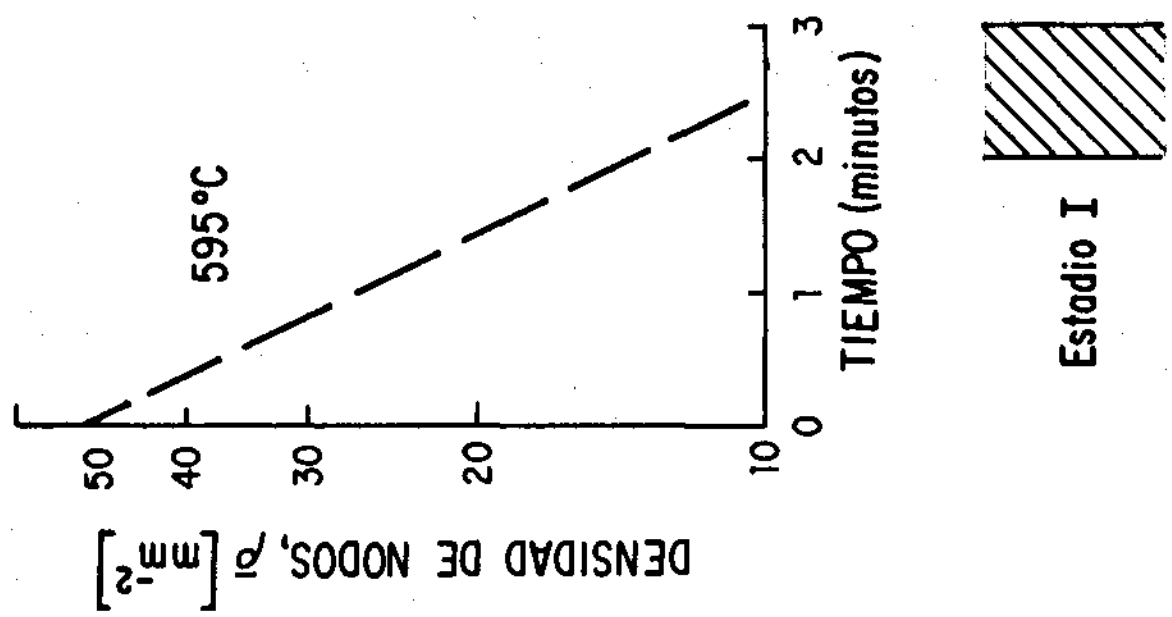


FIGURA. 4



b



d

a

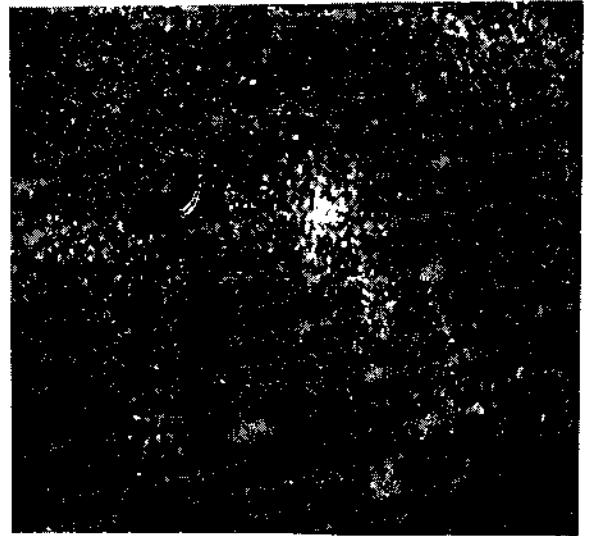


c

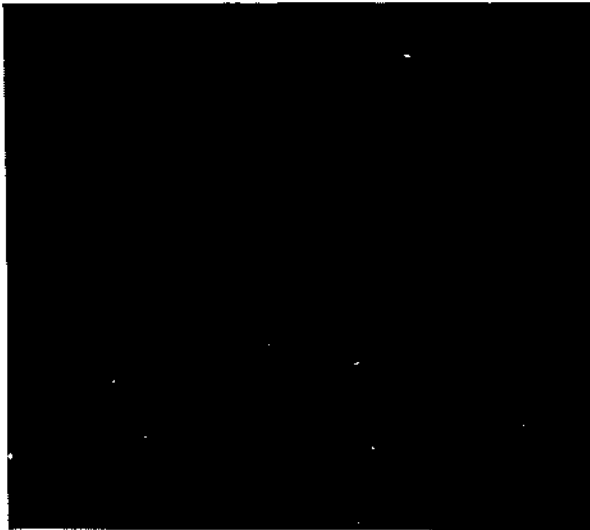
Fig. 5



a



b



c



d

Fig. 6

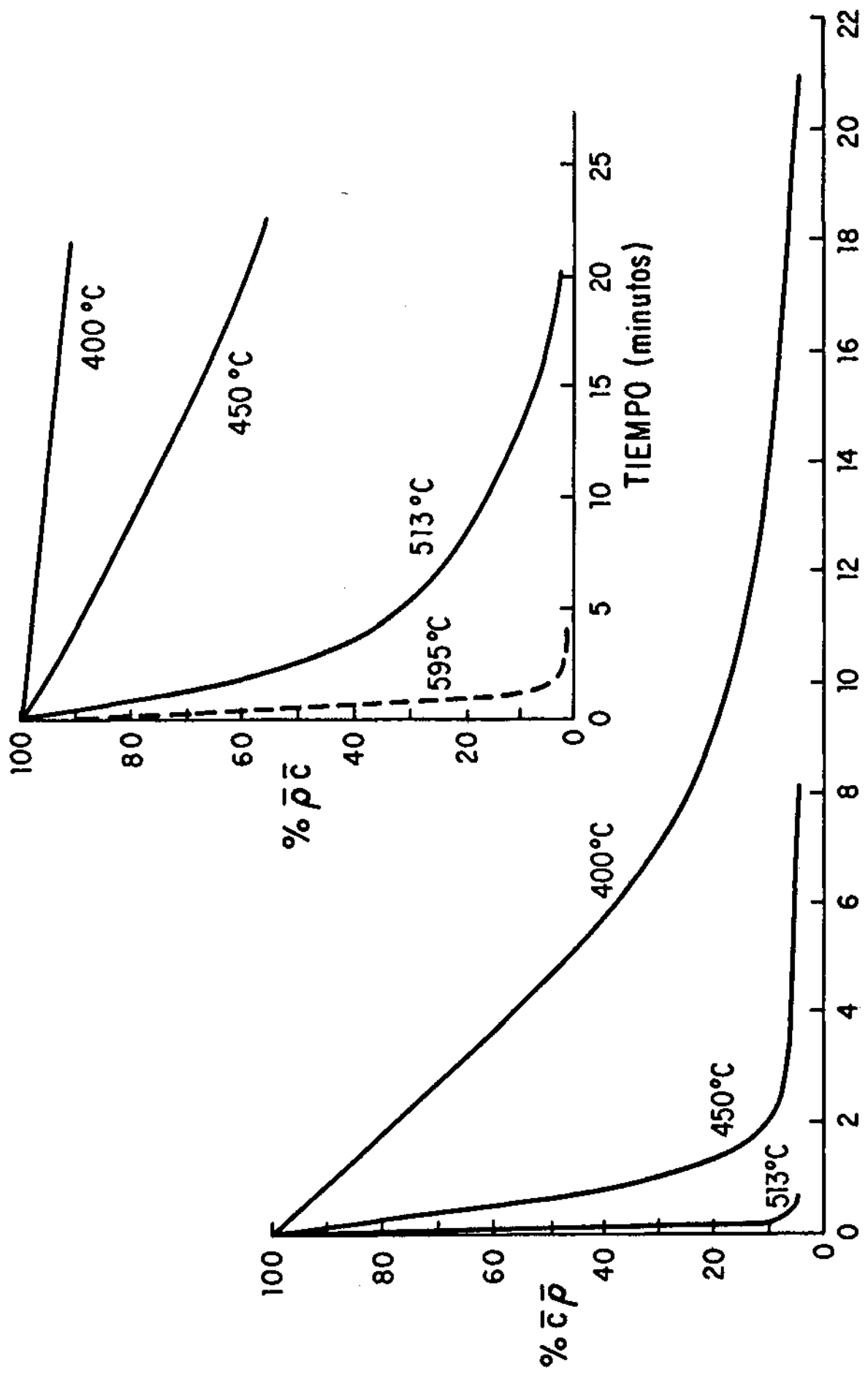


FIGURA 7

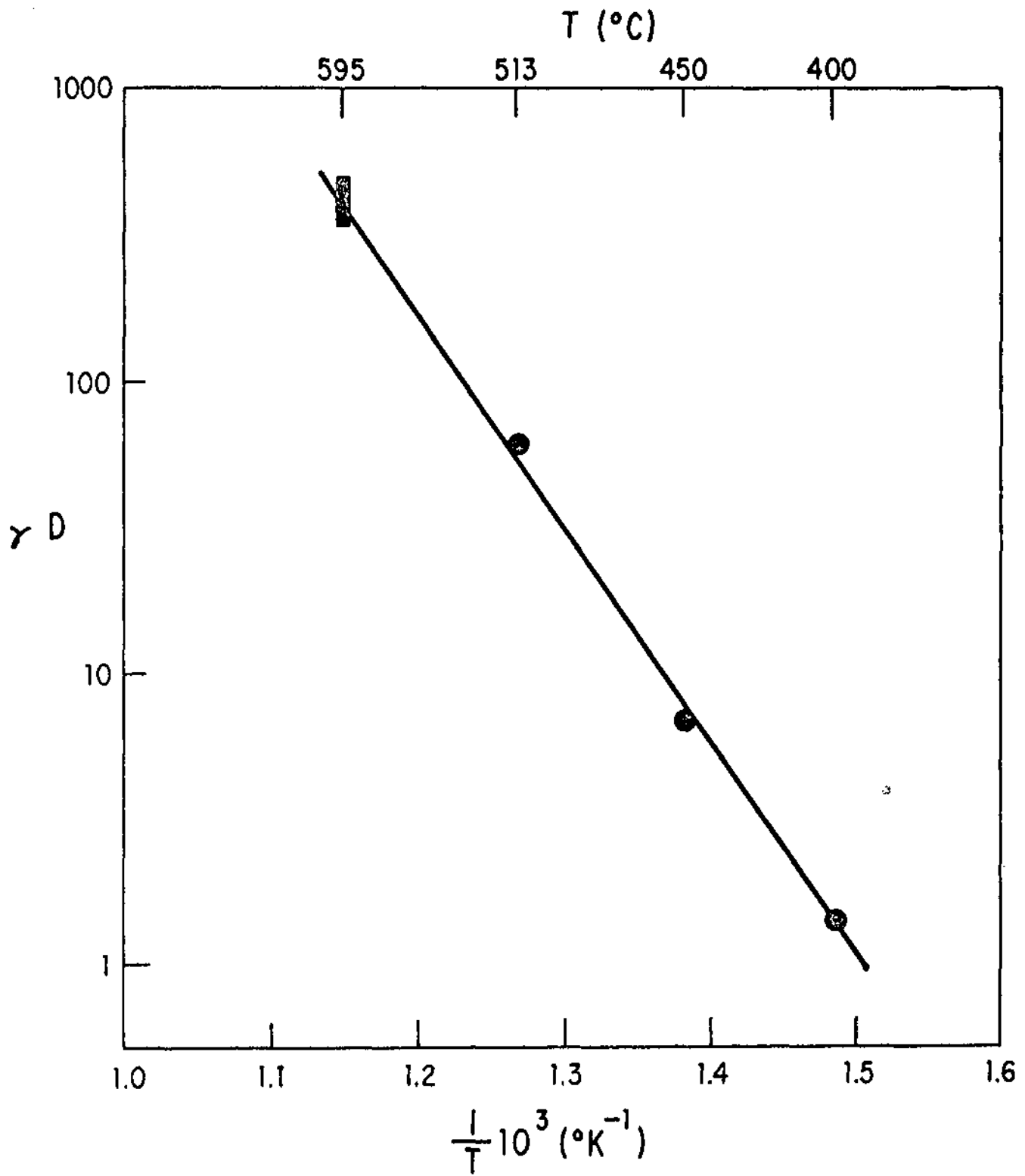


FIGURA 8