



04.69.10

Estudio de la transformación  $\beta' \rightarrow \zeta^0$  en  
el sistema AgZn

por

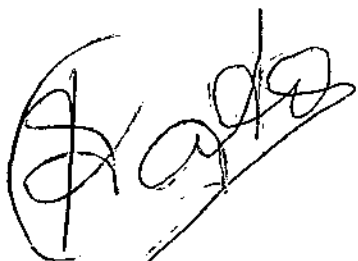
**A m a d o   C a b o**

Comisión Nacional de Energía Atómica  
Universidad Nacional de Cuyo

1969

04.69.

Estudio de la transformación  $\beta' \rightarrow \epsilon^0$  en el sistema AgZn



por Amado Cabo

Tesis presentada ante la Universidad Nacional de Cuyo, República Argentina, para optar al título de Doctor en Física



Jorge E. Kittl  
asesor científico

Buenos Aires

1969

a jorge kittl

.....

Sobreponte a los horrores  
Que mi péñola te pinta,  
La verdad es una cinta  
De muchísimos colores.

La verdad es camaleón  
De apariencias infinitas,  
Ni dos veces las meditas  
Con la propia entonación.

.....

P.B.P.

Yo soy el Camino, la Verdad y la Vida  
Jn 14, 6

Yo para esto he venido al mundo,  
para dar testimonio de la Verdad  
Jn 18, 37

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco muy especialmente a Jorge Kittl, por haber sugerido el tema y haber brindado lo mejor de sí mismo a lo largo de todo el trabajo.

A la Dra. Fanny Eymont, mi especial reconocimiento por su importante participación en todo lo correspondiente a la experiencia de difusión, en particular al cálculo y discusión de los resultados.

Al Dr. Cesar Libanati, por la buena disposición mostrada al facilitar equipos para usar en la experiencia de difusión.

A Jorge Sábato, quien se interesó durante todo el trabajo y facilitó todo lo posible para su realización.

A Alicia Sarce, por su valiosa colaboración en la experiencia realizada en platina caliente.

A José Divito, por su eficiente colaboración al poner a punto la técnica utilizada para depositar los radioisótopos.

A todas aquellas personas del laboratorio que de alguna manera prestaron su colaboración.

Esta tesis fue escrita en el Centro Atómico Bariloche, por lo que agradezco a su Director, Dr. E. Antúnez, por su especial deferencia para facilitar mi estadía.

A José Abriata, por el interés mostrado en el trabajo y haber aportado interesantes críticas al leer parte del manuscrito.

Al Sr. E. Hamann, por haber prestado su eficiente colaboración durante el trabajo de impresión, y a los Sres. J. Tomba y L. Rossi, por su buena voluntad al realizarlo.

Agradezco al Sr. Andrés Furlan, la colaboración prestada durante mi estadía en Bariloche.

Hay una mujer que me ayudó en todo instante y como si fuera poco mecanografió todos los originales, a Ana María, mi esposa, mi profundo agradecimiento.

-----

Este trabajo fue realizado en los laboratorios del Departamento de Metalurgia del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica en Buenos Aires.

## RESUMEN

En este trabajo se estudió la transformación  $\beta' \rightarrow \zeta^0$  en el sistema AgZn, midiendo cinéticas por resistividad eléctrica y usando un nuevo método que permite medir energías de activación para diferentes interfases en forma directa, complementando los resultados con medidas de difusión en fase  $\zeta^0$ .

Se hicieron medidas de resistividad en aleaciones de composición 45, 47, 48, 49 y 50% atómico de Zn, calculándose la energía de activación  $Q$  y el exponente  $n$  en la ecuación de Johnson-Mehl y Avrami.

En la Aleación de composición 50% atómico se midieron energías de activación en diferentes interfases  $\beta' - \zeta^0$  por el nuevo método, usando un microscopio con platina caliente y se hicieron observaciones de la morfología de los granos  $\zeta^0$ .

En la aleación de la misma composición, se midieron por el método de actividad residual, los coeficientes de difusión en borde de grano en fase  $\zeta^0$ , usando  $\text{Ag}^{110}$  y  $\text{Zn}^{65}$  en el rango de temperatura 150 a 250°C.

Las medidas de resistividad mostraron dependencia de

$Q$  con la composición y para 50% atómico se obtuvo

$Q = 34 \pm 2 \text{ Kcal/mol}$  coincidente con el valor medido en platina caliente.

El exponente  $n$  en las aleaciones de composición 49 y 50% atómico de Zn, dió valores comprendidos entre 2 y 3, mostrando dependencia con el tiempo de transformación.

Las energías de activación para difusión de  $\text{Ag}^{110}$  y

$\text{Zn}^{65}$  en borde de grano, resultaron  $Q_{bg} = 26 \pm 2 \text{ Kcal/mol}$   
y  $Q_{bg} = 28 \pm 3 \text{ Kcal/mol}$  respectivamente.

Los resultados significan que:

- el nuevo método de medir  $Q$  es correcto y se sugiere su uso en otros sistemas
- la transformación  $\beta' \rightarrow \zeta^0$  es controlada por un mecanismo del tipo de difusión en borde de grano.

Se discuten posibles mecanismos que pueden controlar la transformación operando en la interfase y finalmente se sugiere experiencias para confirmar alguna de las hipótesis usadas en el análisis de los resultados.

## INDICE

|                                                          | pág. |
|----------------------------------------------------------|------|
| I) INTRODUCCION -----                                    | 1    |
| II) SINTESIS BIBLIOGRAFICA -----                         | 6    |
| III) TECNICAS EXPERIMENTALES -----                       | 25   |
| IV) METODOS DE CALCULO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES ----- | 32   |
| V) DISCUSION -----                                       | 67   |
| VI) CONCLUSIONES -----                                   | 92   |
| VII) REFERENCIAS -----                                   | 94   |
| APENDICE A -----                                         | 99   |
| APENDICE B -----                                         | 102  |
| APENDICE C -----                                         | 106  |
| APENDICE D -----                                         | 107  |
| APENDICE E -----                                         | 108  |
| APENDICE F -----                                         | 109  |

## I) INTRODUCCION

1.- Los conjuntos de átomos o moléculas que forman sistemas, están constituidos en general por una o más regiones físicamente distintas. Estas regiones se caracterizan por parámetros que definen sus propiedades intrínsecas y se denominan las fases del sistema.

El estado físico que adopte un dado sistema para un conjunto de valores de los parámetros que lo definen será, aquél de menor energía libre. En el caso de metales puros o en aleaciones, la variación de los parámetros externos puede producir la transformación de una fase en otra fase de energía libre menor.

Las transformaciones de fase tienen lugar mediante un reordenamiento de los átomos o moléculas que constituyen el sistema; este puede realizarse por medio de un reordenamiento de los átomos o moléculas en forma independiente o mediante un reordenamiento colectivo.

En ambos casos en una transformación de fase, se pueden observar dos etapas importantes:

a) Nucleación: comprende el período de formación de las primeras partículas de la nueva fase en la fase inicial o matriz.

b) Crecimiento: comprende el aumento del tamaño de los núcleos que hayan alcanzado el "tamaño crítico" y estén creciendo a expensas de la nueva fase matriz.

Desde el punto de vista experimental, el proceso de nucleación a escala submicroscópica es difícil de estudiar y comprobar un dado mecanismo de nucleación. Se considera que la energía de creación de la interfase núcleo-matriz, que debe suministrarse al sistema, es balanceada por la disminución de energía libre producida al crearse un dado volumen de la nueva fase, lo cual implica un de-

terminado "tamaño crítico" para los núcleos.

La etapa de crecimiento de los núcleos que han alcanzado el tamaño crítico permite un examen en escala microscópica y con este conocimiento es posible asociar a una dada transformación, mecanismos de reordenamiento de los átomos al pasar de una fase a otra. Con el criterio del tipo de reordenamiento se estableció la clasificación indicada en ( cuadro 1 ).

Se han considerado transformaciones homogéneas, aquellas en que la nucleación se produce simultáneamente en todo el volumen de la matriz; un ejemplo de este tipo son algunas de las transformaciones de orden-desorden.

En general, siempre que durante el cambio de fase se produzca un cambio de estructura, la transformación será heterogénea, es decir, se producirá nucleación en distintos puntos de la matriz. Este tipo de transformaciones puede ser clasificado en dos grandes grupos:

- a) Transformaciones con crecimiento térmicamente activado
- b) Transformaciones con crecimiento atérmico

En el primer grupo, los átomos deben reordenarse a través de la interfase en forma más o menos independiente hasta alcanzar posiciones en la nueva estructura. El proceso de cambio de fase puede ser descrito en este caso, en primera aproximación, por la teoría estadística de las velocidades de reacción. Cuando la interfase separa regiones de igual composición, se tienen transformaciones como recristalización o transformaciones de tipo polimórfico, estando estas transformaciones controladas por el movimiento de la interfase. Cuando la interfase separa regiones de diferente composición y si el movimiento de la interfase es

muy lento comparado con el transporte térmicamente activado ( por difusión ) de los átomos, es posible que sea la interfase la que controle la cinética de transformación; por otro lado, si la interfase se mueve con velocidad comparable o menor que el transporte por difusión, puede ser que este transporte controle la transformación.

Las transformaciones atérmicas tienen como característica sobresaliente el movimiento colectivo de los átomos y la velocidad de transformación es muy grande dependiendo poco de la temperatura. Por semejanza con una transformación clásica de algunos aceros, se las denomina transformaciones martensíticas.

Cuando el enfriamiento es suficientemente rápido para impedir cambios de composición y no se produce una deformación superficial característica de martensita, la transformación de fase se denomina masiva ( 1 ). Este término tiene su origen en un tipo de microestructura observable ópticamente y fue empleado originalmente sin tener en cuenta el mecanismo que controla la transformación. La ( fig. 1 ) muestra un ejemplo típico de microestructuras martensítica y masiva.



fig. 1- Aleación CuGa templada rápidamente, pulida y atacada  
A: zona martensítica  
B: zona masiva

En los sistemas binarios formados por Cu, Ag y Au con los metales divalentes Zn y Cd, han sido estudiadas ( 2, 3, 4,

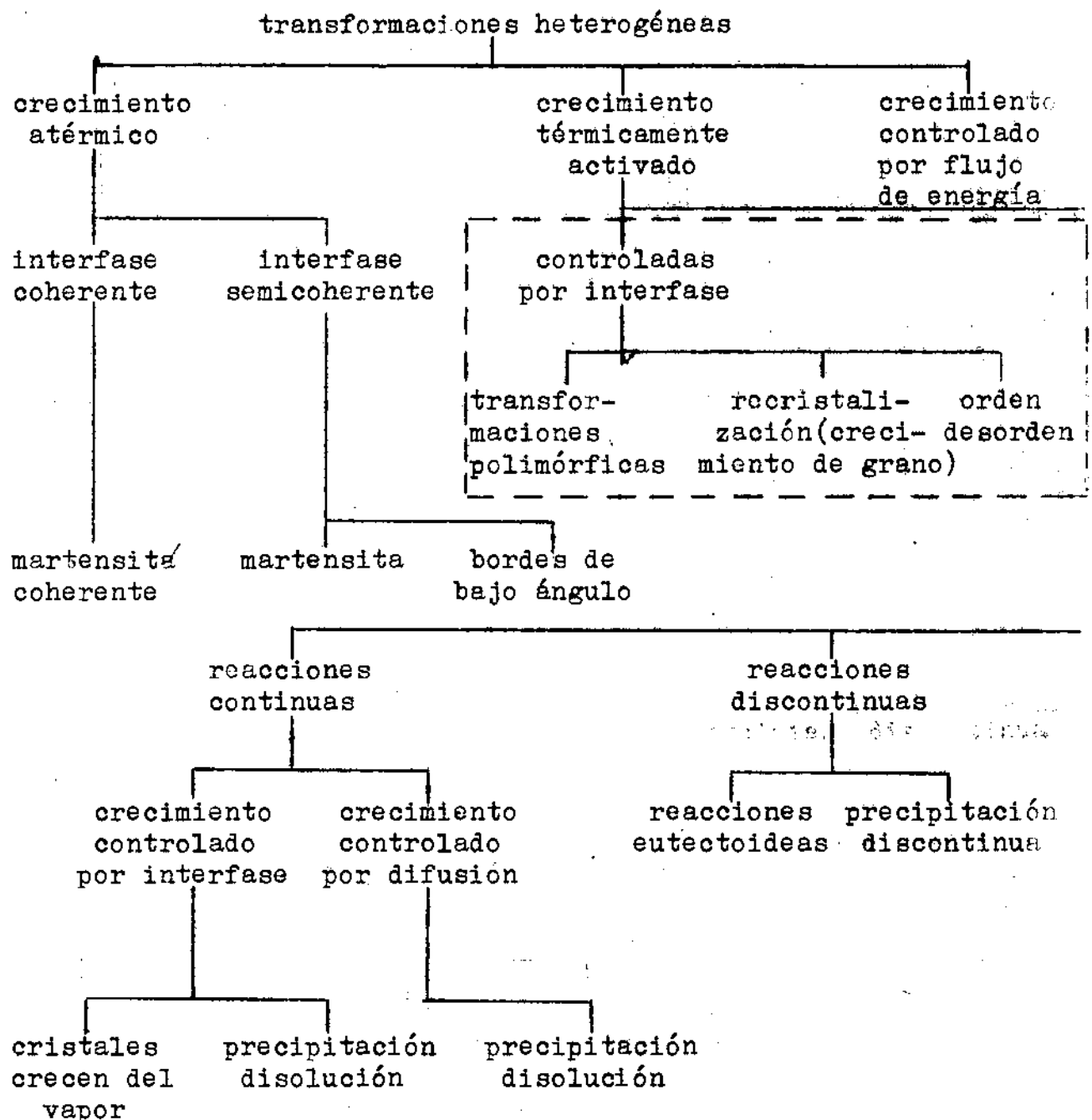
5 ) las estructuras electrónicas ( 6 ), propiedades físicas ( 7 ) y naturaleza de las fases producidas a partir de las fases  $\beta$  por enfriamiento y/o deformación. Las fases  $\beta$  a alta temperatura son de estructura cúbica centrada ( cc ) desordenada excepto en el sistema AuZn; la existencia de estas fases a bajas temperaturas está restringida a composiciones alrededor del 50% atómico y están caracterizadas por orden de largo alcance. Estas fases se retienen con estructura ordenada  $\beta'$  metaestable cuando son templadas desde alta temperatura, pero debajo de temperatura ambiente se pueden transformar martensíticamente ya sea por trabajado en frío o por enfriamiento a temperaturas menores.

Resulta de interés el sistema AgZn, dado que la fase  $\beta'$  no presenta transformación martensítica hasta temperaturas de He líquido ( 8 ); se han estudiado las estructuras de las distintas fases en equilibrio ( 9 ) y se han medido algunas propiedades termodinámicas ( 10 ).

Además se han estudiado transformaciones de fase en sistemas similares tales como:  $\zeta \rightarrow \beta'$  en el sistema AgCd ( 11 ),  $\beta \rightarrow \zeta_M$  en el sistema CuGa ( 12 ) y  $\beta \rightarrow \alpha_M$  en el sistema CuZn ( 13 ); todo esto sugirió la conveniencia del estudio de la transformación  $\beta' \rightarrow \zeta^0$  en el sistema AgZn.

Este estudio se realizó midiendo las cinéticas de transformación ( evolución del sistema en el tiempo ) con medidas de resistividad eléctrica y observaciones de la transformación de fase en microscopio con platina caliente, siendo los resultados complementados por medidas de difusión en  $\zeta^0$  y finalmente se hizo

# CLASIFICACION DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE DE ACUERDO AL ME- NISMO DE CRECIMIENTO



CUADRO I

un análisis de los mecanismos que operan en los procesos térmicamente activados que participan en la transformación.

## II) SINTESIS BIBLIOGRAFICA

2.- El sistema AgZn en composiciones cercanas al 50% atómico, tiene a alta temperatura una fase  $\beta$  de estructura (cc) desordenada similar a la fase análoga del sistema CuZn. Souminen y Warren ( 14 ) realizaron medidas de orden de corto alcance por medio de rayos X, usando monocristales en fase  $\beta$  a la temperatura de 330°C, y observaron que  $\beta$  es 31% desordenada con respecto al orden perfecto que correspondería a los ocho vecinos más cercanos a cada átomo; cada átomo tiene 5,2 átomos vecinos distintos y 2,8 átomos del mismo tipo.

Enfriando lentamente la fase  $\beta$  se transforma en la fase  $\zeta^0$  ( de estructura exagonal compleja ) en un rango de composiciones correspondiente al diagrama de equilibrio según Hansen ( 9 ) ( fig. 2 ), en lugar de transformarse en una fase  $\beta'$  como ocurre por ejemplo en el sistema CuZn.

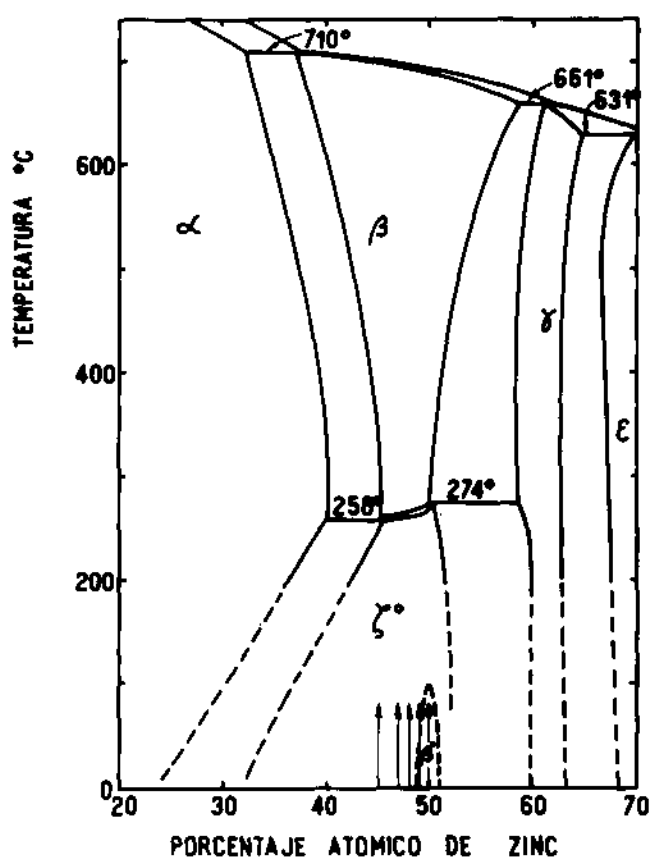


fig. 2- Diagrama de equilibrio del sistema AgZn ( 9 )

Templando la fase  $\beta$ , es suprimida la fase  $\zeta^0$  y se obtiene la fase  $\beta'$  ordenada ( con estructura tipo CICs ) que calentada a temperaturas próximas a  $80^\circ\text{C}$  transforma en  $\zeta^0$ . La estructura de  $\zeta^0$  ha sido determinada a la temperatura de  $20^\circ\text{C}$  mediante difracción de rayos X por Edmunds y Qurashi ( 15 ) y por Bergman y Jaross ( 16 ). La celda unitaria de la fase  $\zeta^0$  es exagonal con centro de simetría y contiene nueve átomos estando estrechamente relacionada a la estructura ( cc ) de la fase  $\beta$  si esta estructura se describe como una estructura exagonal con el eje  $c$  según la dirección  $\langle 111 \rangle$ , la celda unitaria conteniendo nueve átomos tiene casi los mismos parámetros que los correspondientes a  $\zeta^0$  como se puede observar en ( tabla I ):

TABLA I

|                      | fase $\beta$                | fase $\zeta^0$ |
|----------------------|-----------------------------|----------------|
| $a$ ( $\text{\AA}$ ) | 7,7299 ( $\sqrt{6}a_0$ )    | 7,6360         |
| $c$ ( $\text{\AA}$ ) | 2,7329 ( $1/2\sqrt{3}a_0$ ) | 2,8197         |

Edmunds y Qurashi interpretaron la estructura de  $\zeta^0$  como parcialmente ordenada con tres de las nueve posiciones ocupadas por átomos de Zn y las seis posiciones restantes, ocupadas al azar por el resto de los átomos ( 75% de Ag y 25% de Zn ). Según estos investigadores, el átomo de Zn en el origen de la celda unitaria tiene una vibración en dirección del eje  $c$  de  $\sim 0,2 \text{\AA}$ , es decir, alrededor de tres veces la amplitud de vibración normal.

De acuerdo a Bergman y Jaross ( 15 ) y Edmunds y Qurashi ( 15 ), la transformación  $\beta \rightarrow \zeta^0$  se produce por un pequeño corrimiento de las posiciones atómicas de dos de los nueve átomos de cada celda exagonal en la dirección del eje  $c$ ; dado que esta transformación puede producirse según cualquiera de las cuatro diagonales de la fase cúbica, cada cristal  $\beta$  da lugar a la formación de varios cristales  $\zeta^0$ .

El mecanismo de la transformación  $\beta \rightleftharpoons \zeta^0$  en una aleación de composición 50,03% atómico de Zn, fue estudiado mediante mediciones de resistividad eléctrica por Kitchingman y Buckley ( 17 ) quienes observaron que por calentamiento la resistividad decrece al formarse la fase  $\beta$  a la temperatura de  $273^\circ\text{C}$ ; este resultado fue interpretado como indicando que la estructura  $\beta$  a la temperatura de transformación todavía retiene el orden de  $\zeta^0$ . Sin embargo, la existencia de orden de corto alcance en  $\beta$  ( 14 ) podría también explicar esta anomalía. Kitchingman y Buckley ( 17 ) también estudiaron la transformación  $\beta \rightarrow \zeta^0$  durante el enfriamiento y la interpretaron como originándose por el orden de corto alcance existente en  $\beta$ . Suponen que los átomos de Zn están en posiciones adecuadas ( por este grado de orden ) y se produce un ajuste de las distancias a los vecinos más cercanos conduciendo a una interacción entre la superficie de Fermi y las zonas de Brillouin, lo que hace que  $\zeta^0$  sea más estable. Muldower ( 18 ) observó que la adición de un pequeño porcentaje de Au al sistema AgZn eleva la temperatura crítica de orden de largo alcance en  $\beta'$  llegando a suprimir completamente  $\zeta^0$ . Midiendo la temperatura crítica de aleaciones con 2,4 - 3,5 - y 5% atómico de Au respectivamente y extrapolando a cero el contenido de Au, estimó la temperatura crítica de  $272^\circ\text{C}$ .

Abriata, Cabo y Kittl ( 19 ) han medido un valor de la temperatura crítica de 265°C en una aleación de composición 50% atómico, mediante medidas de resistividad eléctrica.

Orr y Rovel ( 10 ) midieron los calores de formación de  $\beta$ ,  $\beta'$  y  $\zeta^0$ ; las energías de ligadura o unión de  $\beta'$  y  $\zeta^0$  resultaron aproximadamente iguales, y a una temperatura de 51°C el calor de formación de  $\beta'$  resultó 50 cal/mol "más exotérmico" que el correspondiente a  $\zeta^0$ . La relativa estabilidad de  $\zeta^0$  fue interpretada como debida al aumento de entropía por ser parcialmente ordenada; la energía libre de  $\zeta^0$  fue calculada estimando la diferencia de entropía entre  $\beta'$  y  $\zeta^0$ . Resultó la energía libre de  $\zeta^0$  190 cal/mol menor que la de  $\beta'$  a la temperatura de 51°C.

Noguchi ( 20 ) ha realizado un estudio de la estabilidad de  $\zeta^0$  midiendo resistividad eléctrica, coeficiente Hall y poder termoeléctrico en las fases  $\beta$ ,  $\beta'$  y  $\zeta^0$ ; también midió calores específicos para determinar la energía y entropía de las tres fases, resultando finalmente que la energía interna de  $\zeta^0$  es menor que la de  $\beta'$  en 320 cal/mol.

Pops y Massalski ( 8 ) han investigado la fase  $\beta'$  hasta temperaturas de He líquido, mediante resistividad eléctrica y observaciones ópticas, y a diferencia de otros sistemas similares ( CuZn o AuZn ) no han podido detectar martensita en varias aleaciones de composiciones próximas al 50% atómico. El posible rango de estabilidad de  $\beta'$  según estos autores se indica en ( fig. 2 ). King y Massalski ( 4 ), han investigado la influencia del trabajado en frío y recocido sobre la estabilidad de  $\beta'$  y  $\zeta^0$  en aleaciones de composición 50% atómico, mediante rayos X. Los resultados indican que deformando en frío  $\beta'$  se transforma a una

fase exagonal compacta  $\zeta$ , la que por envejecido a temperatura ambiente se vuelve a transformar en  $\beta'$ ; no se produce ningún cambio de fase deformando en frío  $\zeta^0$ , pero se forma  $\beta'$  cuando la aleación deformada es envejecida a temperatura ambiente. Sugieren que la transformación inducida por deformación probablemente se produce en forma martensítica, mientras que la transformación  $\zeta \rightarrow \beta'$  es controlada por difusión aunque resulta muy rápida.

Brown y Stewart ( 5 ) han realizado una investigación similar a la anterior pero con aleaciones de composición entre 37,4 y 50% atómico de Zn, templadas desde alta temperatura. Según este trabajo, al temprar, la aleación con menor porcentaje de Zn transforma en forma masiva a  $\alpha$  ( ccc ), mientras que todas las demás aleaciones transforman a  $\beta'$ . Deformando las aleaciones templadas se produce martensíticamente la transformación a una fase compacta ( cúbica de caras centradas o exagonal ). Con bajos contenidos de Zn esta transformación es completa, sin embargo para contenidos de Zn mayores del 43% atómico, queda retenida una cantidad cada vez mayor de  $\beta'$  después de la deformación. A bajos contenidos de Zn ( menos del 47% ) la estructura compacta fue ( ccc ) y a mayores concentraciones de Zn, la estructura fue exagonal compacta ( ec ) o una mezcla ( ec ) + ( ccc ). Las estructuras producidas por trabajado en frío fueron inestables y por envejecido transformaron a  $\beta'$  o a  $\zeta^0$ . Para bajos contenidos de Zn ( menos del 43% ), la estructura ( ccc ) transformó directamente a  $\zeta^0$ , mientras que con mayor porcentaje de Zn, algo de  $\beta'$  fue retenido después de la transformación; esta cantidad de  $\beta'$  se incrementó respecto a la fase compacta con el envejecido. Con envejecimiento a temperaturas más elevadas,

ambas estructuras transformaron totalmente en  $\zeta^0$ .

Clark, Merriman y Wayman ( 21 ) han realizado estudios sobre las morfologías de las transformaciones  $\beta \rightarrow \zeta^0$  y  $\beta' \rightarrow \zeta^0$  en aleaciones de composición 50% atómico; transformaron parcialmente monocristales de  $\beta$  y  $\beta'$  a 265 y 140°C respectivamente y los seccionaron en planos de bajo índice para determinar la forma de los granos  $\zeta^0$ . A 140°C cada grano  $\zeta^0$  reflejó la simetría cúbica de la matriz en el crecimiento más rápido en las direcciones  $\langle 100 \rangle_{\beta'}$ , mientras que los granos  $\zeta^0$  formados a 265°C mostraron asimetría en la velocidad de crecimiento en direcciones normales y paralelas al eje  $c$  de la celda exagonal. Sugirieron que las diferencias de morfología se deben principalmente a una dependencia de las propiedades elásticas y plásticas de la matriz.

Estos investigadores ( 21 ) han estudiado el efecto de la presión aplicada sobre monocristales ( discos ) de  $\beta'$  con caras ( 100 ), ( 110 ) y ( 111 ) durante la transformación  $\beta' \rightarrow \zeta^0$  a 140°C; en cristales con cara ( 111 ) la frecuencia de nucleación de los granos  $\zeta^0$  con eje  $\langle 0001 \rangle_{\zeta^0}$  normal a la superficie ( en la dirección de la presión aplicada ) fue muy reducida con respecto a las otras tres direcciones posibles de nucleación, mientras que el efecto fue menos pronunciado en los cristales con cara ( 110 ) y no se notó en los de cara ( 100 ). Esto es esperable dados los valores de ( tabla I ), de los que se deduce que en la dirección  $c$  se produce una expansión del  $(c_{\zeta^0} - c_{\beta'}) / c_{\beta'} = + 3,1\%$  a la que se opone la presión aplicada. En los monocristales con cara ( 111 ) la velocidad de crecimiento de los granos  $\zeta^0$  que crecen en la dirección de la presión aplicada, no fue reducida con relación a las otras tres direcciones de crecimiento.

Se ha sugerido que la nucleación de  $\zeta^0$  desde  $\beta'$  está controlada por la deformación de la matriz en la dirección  $\langle 111 \rangle_{\beta'}$  y que el crecimiento está controlado por la deformación de la matriz en la dirección  $\langle 100 \rangle_{\beta'}$ .

3.- La fuerza impulsora para que un sistema evolucione hacia un estado más estable, está dada por la diferencia de energía libre  $\Delta G$  entre el estado final y el estado inicial y experimentalmente se observa que la velocidad de reacción no sólo es función de  $\Delta G$  sino que existen otros factores que controlan la cinética y para encontrarlos es necesario analizar las etapas por las cuales pasa el sistema durante la transformación.

En sus estados inicial y final, el sistema está descrito por funciones termodinámicas unívocamente determinadas, no ocurre lo mismo con los estados intermedios que son de no-equilibrio.

Los modelos propuestos ( 22 ) y ( 23 ) para describir las cinéticas de reacción, son aún incompletos y complejos salvo un modelo desarrollado principalmente por Eyring, Wigner y Polanyi ( 24 ) para ser aplicado a las reacciones químicas en que la velocidad de reacción depende de la temperatura en la forma  $e^{-\alpha/T}$ .

En este modelo se supone que el sistema evoluciona desde una configuración inicial a una final cambiando las coordenadas que lo definen en forma continua, siendo ambos extremos, mínimos de la energía libre y se postula la existencia de un estado intermedio ( estado activado o complejo activado ) alcanzado el cual el sistema tiene gran probabilidad de evolucionar al estado final.

Este modelo supone:

a) que el complejo activado es estable para desplazamientos atómicos en todas las direcciones, excepto aquellos desplazamientos

en la dirección de la coordenada de reacción

b) que los reactivos en estado inicial están en equilibrio con el complejo activado

c) que el complejo activado se descompone con una velocidad definida

d) que existe el estado activado sobre una longitud  $\delta$  de la coordenada de reacción y que admite una distribución de velocidades de Maxwell en la dirección de reacción.

El desarrollo de este modelo ( 24 ) conduce a la ecuación:

$$K = \frac{kT}{h} K_c \quad / 1 /$$

donde:  $K$  = velocidad específica de reacción

$k$  = constante de Boltzmann

$h$  = constante de Planck

$K_c$  = constante de equilibrio entre el complejo activado y los reactivos

Esta ecuación constituye la base de la teoría de velocidades absolutas de reacción.

La constante de equilibrio  $K_c$  puede ser expresada ( 25 ) en términos de la energía libre standard del proceso a través de la ecuación:

$$-\Delta G^* = RT \ln K_c \quad / 2 /$$

donde  $\Delta G^*$  se llama normalmente energía libre de activación del proceso, reemplazando / 2 / en / 1 / resulta:

$$K = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad / 3 /$$

y siendo  $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$  la ecuación / 3 / puede escribirse de la siguiente forma:

$$K = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad / 4 /$$

donde:

$\Delta H^*$  = calor de activación o entalpía de activación

$\Delta S^*$  = entropía de activación

Es útil comparar  $\Delta H^*$  con la energía de activación experimental  
 $Q$  definida a través de una ecuación del tipo siguiente:

$$K = A e^{-\frac{Q}{RT}} \quad / 5 /$$

donde:

$A$  = factor que no depende de la temperatura

Antes de hacer la comparación, es necesario decidir sobre las unidades empleadas para expresar  $K$  ya que esto determina los estados standard; si por ejemplo se eligen unidades de presión ( atmósferas ) la ecuación / 4 / puede escribirse:

$$\ln K_p = \ln \frac{k}{h} + \ln T + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad / 6 /$$

Escribiendo la ecuación / 5 / en forma equivalente, derivando ambas con respecto a  $\frac{1}{T}$ , y comparando, resulta:

$$Q = \Delta H^* + RT \quad / 7 /$$

Si para el estado standard elegido se reemplaza / 7 / en / 4 /, resulta:

$$K_p = e \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad / 8 /$$

Cuando  $K$  se expresa en términos de concentraciones como se hace generalmente, la ecuación equivalente a / 7 / resulta:

$$Q = RT + \Delta E^* = RT + \Delta H^* - p\Delta V^* \quad / 9 /$$

donde:

$\Delta E^*$  = incremento de la energía interna para el proceso  
activado

$\Delta V^*$  = aumento de volumen durante el proceso

Cuando se trata de reacciones en solución  $\Delta V^* \sim 0$  y la ecuación equivalente a / 8 /, resulta:

$$K = e \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} e^{\frac{\Delta S_c^*}{R}} \quad / 10 /$$

siendo esta ecuación válida para las reacciones en sistemas ideales.

4.- En el caso del crecimiento térmicamente activado en fases sólidas, se considera la migración continua de una interfase incoherente. Para explicar esta migración Turnbull y Burke ( 26 ) propusieron un modelo en que los átomos atraviesan en forma independiente la interfase venciendo una barrera de potencial. Utilizando el formalismo de la Teoría de velocidades absolutas de reacción, derivaron para la migración de la interfase la siguiente ecuación:

$$G = \frac{kT}{h} \delta_B \left[ 1 - e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \right] e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad / 11 /$$

donde:

- $\delta_B$  = distancia media que migra la interfase cuando un átomo pasa de la matriz a la nueva fase en ( cm )
- $\Delta G$  = diferencia de energía libre entre la nueva fase y la matriz en ( cal/mol )
- $\Delta G^*$  = diferencia de energía libre entre el complejo activado y la matriz en ( cal/mol )

5.- Se puede definir una energía de activación experimental  $Q$  en los procesos térmicamente activados sin asociarla a un mecanismo microscópico que explique la cinética de transformación ( 27 ). En general, existe una relación entre las variables: fracción transformada  $X$ , tiempo de transformación  $t$  y temperatura  $T$ , tal que pueda escribirse:

$$\frac{1}{t} = F(X, T) \quad / 12 /$$

En un rango pequeño de variación de  $T$ , la ecuación / 12 / se puede expresar a través de una energía de activación  $Q$  en la siguiente forma:

$$\frac{1}{t_1} = F_0(X) e^{-\frac{Q(X)}{RT}} \quad / 13 /$$

Donde  $Q$  es un valor medio entre  $X = 0$  y  $X = X_1$ , de donde resulta:

$$\frac{Q(X)}{R} = \left. \frac{\partial \ln t}{\partial \frac{1}{T}} \right|_{X_1} \quad / 14 /$$

ecuación que puede ser usada para calcular  $Q$  a partir de los datos experimentales. La ecuación / 12 / puede ser puesta como una ecuación en velocidades:

$$\frac{1}{X} \frac{\partial X}{\partial t} = P(X, T) = P_0(X) e^{-\frac{Q^*(X)}{RT}} \quad / 15 /$$

Esto conduce a obtener un valor de  $Q$  correspondiente a

$X = X_1$ ; en consecuencia, de la ecuación / 15 / resulta para  $X = X_1$ :

$$\frac{Q^*(X)}{R} = \left. - \frac{\partial \ln \left( \frac{\partial X}{\partial t} \right)}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right|_{X_1} \quad / 16 /$$

Según Zener ( 28 ) los valores de  $Q$  calculados a partir de diferentes expresiones, sólo son comparables si tienen la misma dimensión ( en tiempo ), por lo tanto es mejor calcular  $Q$  a partir de la ecuación / 15 / porque está basada en la dimensión correcta y conduce a:

$$P_0(X) \approx F_0(X)$$

/ 17 /

aunque estos términos no importan en las ecuaciones / 13 / y / 15 /. Se ha demostrado que  $Q$  y  $Q^*$  tienen igual valor cuando no dependen de  $X$  ; si esto no sucede  $Q$  será un valor medio entre el valor correspondiente a  $X=0$  y a  $X=X_1$ . El uso de la ecuación / 15 / tiene el inconveniente de requerir la medida de la pendiente  $(\partial X / \partial t)$  en los puntos de una curva experimental.

La ecuación / 15 / permite usar un método alternativo para calcular  $Q$ , suponiendo que para dos temperaturas próximas  $T_1$  y  $T_2$  no tienen lugar cambios de mecanismos que controlan la reacción; lo que implica:

$$\frac{P_0(X)_{T_1}}{P_0(X)_{T_2}} \approx 1$$

/ 18 /

y en consecuencia se puede escribir:

$$\frac{\left(\frac{dX}{dt}\right)_{T_1}}{\left(\frac{dX}{dt}\right)_{T_2}} = e^{-\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

/ 19 /

lo cual permite calcular  $Q$  para una temperatura media de transformación  $\bar{T} \approx (T_1 + T_2)/2$  a partir del cambio de pendiente (velocidad), al cambiar la temperatura del valor  $T_1$  al valor  $T_2$

6.- Las cinéticas de transformación de fase sin cambio de composición, pueden ser descritas por modelos que establecen una relación entre la fracción transformada  $X$  y el tiempo  $t$ , sin tener en cuenta los mecanismos microscópicos que operan en estas transformaciones. Johnson y Mehl ( 29 ) y Avrami ( 30 ) han propuesto este tipo de modelos para un proceso general de nucleación y crecimiento, teniendo en cuenta el hecho experimental frecuentemente observado ( 26 ) de que durante gran parte de la transformación el crecimiento de un grano de la nueva fase en cualquier dirección se produce con velocidad constante y puede ser descrito por la ecuación siguiente:

$$D = G(t - \tau) \quad / 20 /$$

donde:

$G$  = velocidad de migración de la interfase

$\tau$  = período de nucleación

La descripción total de la transformación, requiere la integración de ecuaciones del tipo / 20 / en tres dimensiones y la solución del problema geométrico de interacción ( choque ) entre los diferentes granos de la nueva fase que crecen en la matriz; en los modelos propuestos ( 29 y 30 ) se ha resuelto este problema obteniéndose la siguiente ecuación común a ambos:

$$X = 1 - e^{-\int_0^t v \dot{N} d\tau}$$

/ 21 /

donde:

$v$  = volumen de los granos de la nueva fase al tiempo  
que empezaron a crecer a  $t = \tau$  con velocidad  
constante en todas direcciones

$\dot{N}$  = frecuencia de nucleación por unidad de volumen

La ecuación / 21 / ha sido deducida teniendo en cuenta los efectos de choque y despreciando los efectos de la superficie libre, así, si la transformación ocurre en una hoja delgada puede ser que los granos de la nueva fase sólo puedan crecer en dos dimensiones, resultando  $v = v(t^2)$ ; análogamente cuando la probeta es unidimensional ( alambre ), resulta  $v = v(t)$ .

Los dos tipos de modelo difieren esencialmente sólo en las suposiciones hechas sobre la función  $\dot{N} = f(\tau)$  a usarse en la solución de la ecuación / 21 /, Johnson y Mehl suponen que la función debe ser evaluada con valores experimentales, mientras que Avrami supone que hay un número  $\bar{N}$  de lugares preexistentes en la matriz posibles de nuclear, teniendo cada lugar una frecuencia  $v$  de nucleación y por lo tanto la velocidad de nucleación después de un tiempo  $\tau$  de transformación resulta dada por la ecuación:

$$\dot{N} = \bar{N} v e^{-v\tau}$$

/ 22 /

Reemplazando esta ecuación en / 21 / e integrando, pueden consi-

derarse dos resultados límites:

a) para valores de  $\nu t$  muy grandes( saturación de lugares de nucleación ) resulta aproximadamente:

$$X = 1 - e^{-Bt^3} \quad / 23 /$$

b ) para valores  $\nu t \rightarrow 0$  ( velocidad de nucleación no-nula ) resulta aproximadamente:

$$X = 1 - e^{-B_1 t^4} \quad / 24 /$$

En ambos casos  $B$  y  $B_1$  son constantes.

Los resultados límites obtenidos de los dos modelos se muestran agrupados en ( tabla II ) donde:

$f$  = factor de forma de los granos que crecen

$\delta$  = espesor de la "chapa" o diámetro del "alambre"

TABLA II

ECUACIONES LIMITES OBTENIDAS DE LAS TEORIAS DE JOHNSON-MEHL Y AVRAMI

| Tipo de transformación        | $X = f(t)$                                       |                                                                         |
|-------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
|                               | Johnson-Mehl, suponiendo $\dot{V} = \text{cte.}$ | Avrami, valores de $n$ en la ecuación general<br>$-Bt^n$<br>$X = 1 - e$ |
| Tridimensional<br>( volumen ) | $X = 1 - e^{-\frac{fG^3 \dot{V} t^4}{4}}$        | $3 \leq n \leq 4$                                                       |
| Bidimensional<br>( hoja )     | $X = 1 - e^{-\frac{fG^2 \dot{V} t^3}{3}}$        | $2 \leq n \leq 3$                                                       |
| Unidimensional<br>( alambre ) | $X = 1 - e^{-\frac{fG \dot{V} t^2}{2}}$          | $1 \leq n \leq 2$                                                       |

7.- Johnson y Mehl ( 29 ) derivaron una ley para las cinéticas de nucleación y crecimiento en borde de grano, suponiendo que los granos de la nueva fase no atraviesan los bordes de grano de la matriz, sin embargo la experiencia sugiere que es más razonable suponer que los bordes de grano de la matriz pueden ser atravesados por los granos de la nueva fase; con esta hipótesis y suponiendo crecimiento isotrópico Cahn ( 31 ) ha estudiado las cinéticas de nucleación y crecimiento en bordes ( crecimiento en una dimensión ), en aristas ( crecimiento en dos dimensiones ) y en esquinas ( crecimiento en tres dimensiones ) de la matriz. Cuando la velocidad de nucleación es muy grande, las cinéticas de reacción quedan descritas según Cahn por una ecuación del tipo sugerido por Avrami ( 30 ):

$$X = 1 - e^{-Bt^n}$$

/ 25 /

siendo los valores de  $n$  para los distintos lugares de nucleación, los indicados en ( tabla III )

TABLA III

VALORES DE  $n$  PARA DISTINTOS LUGARES DE NUCLEACION ( 31 )

| $n$ | lugar de nucleación | dimensión |
|-----|---------------------|-----------|
| 3   | esquina             | 0         |
| 2   | arista              | 1         |
| 1   | borde               | 2         |

Por razones geométricas, cuando un lugar se satura, se saturan todos los lugares de dimensión menor ( tabla III ) aunque los de mayor dimensión puedan seguir nucleando; Cahn predice que al comienzo de la reacción será más importante aquél lugar que tiene mayor velocidad de nucleación y solamente lugares de dimensión menor podrán saturarse antes, si esto último ocurriese estos lugares dejarían de nuclear y su efecto sería cambiar el valor de  $B$  en la ecuación / 25 / a un valor menor ( tabla IV ).

La interpretación de los diferentes valores de  $n$  ha sido realizada suponiendo que su valor está determinado por la geometría de los granos que crecen en la matriz y que esto puede considerarse válido durante gran parte de la reacción.

Hillert ( 27 ) ha discutido la relación entre  $X$  y  $n$  destacando que la interpretación de  $n$  puede no ser clara cuando  $X$  alcanza un valor importante.

TABLA IV

VALORES DE  $n$  Y SU NORMAL INTERPRETACION

| condición de nucleación                                      | $n$   |
|--------------------------------------------------------------|-------|
| velocidad de nucleación creciente                            | $> 4$ |
| velocidad de nucleación constante                            | 4     |
| velocidad de nucleación decreciente                          | 3-4   |
| velocidad de nucleación nula ( todos los lugares saturados ) | 3     |
| nucleación en aristas ( después de la saturación )           | 2     |
| nucleación en borde de grano ( después de la saturación )    | 1     |

### III) TECNICAS EXPERIMENTALES

8.- En la preparación de las aleaciones se usó Ag y Zn de 99,999 +% de pureza, provistos por American Smelting and Refining Company. La composición de las aleaciones fue 45, 47, 48, 49 y 50% atómico de Zn. Las aleaciones se fundieron en tubos de cuarzo provistos de un mango que permitió su fácil manejo a altas temperaturas. Los materiales en forma de granallas fueron limpiados y pesados con una precisión de  $\pm 10^{-5}$  gr, luego mezclados e introducidos en el tubo respectivo donde se efectuaron cuatro o cinco "lavados" con Ar y finalmente se sellaron bajo una presión de Ar de  $\sim 300$  mmHg. La presión de Ar tiene como objetivo disminuir la volatilización del Zn y evitar la presencia de otros gases que pudieran incorporarse a la aleación en estado fundido. La fusión fue realizada a una temperatura de  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$  durante 20 minutos, agitándose el tubo permanentemente para facilitar la homogeneización. Finalmente se extrajo el tubo del horno, introduciéndoselo bruscamente en agua a  $0^{\circ}\text{C}$  para evitar segregación. Los recocidos de homogeneización de cada uno de los lingotes obtenidos de  $\sim 20$  gr de peso fueron realizados en tubos de cuarzo bajo presión de Ar, luego puestos a recocer a una temperatura de  $560^{\circ}\text{C}$  durante 60 horas, con el objeto de lograr por difusión una mayor homogeneidad en la composición. La pérdida de peso ( 32 ) fue menor que 0,5%. Seguidamente los lingotes fueron laminados en caliente a una temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, a esta temperatura la fase  $\beta$  ( cc ) es estable y permite muy bien la deformación plástica. Se obtuvieron por laminado chapas de 0,4 mm de espesor.

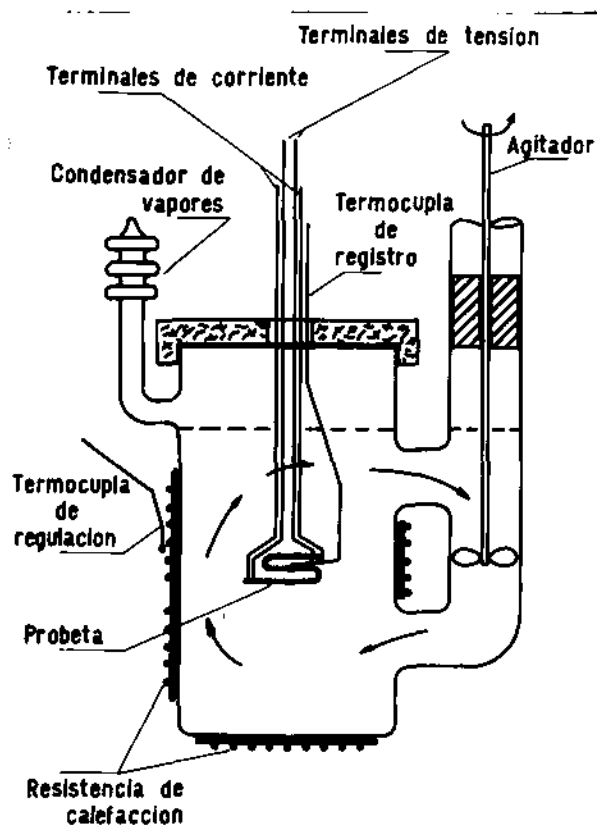


fig. 3- Esquema del horno usado en los tratamientos isotérmicos  
( vista en corte )

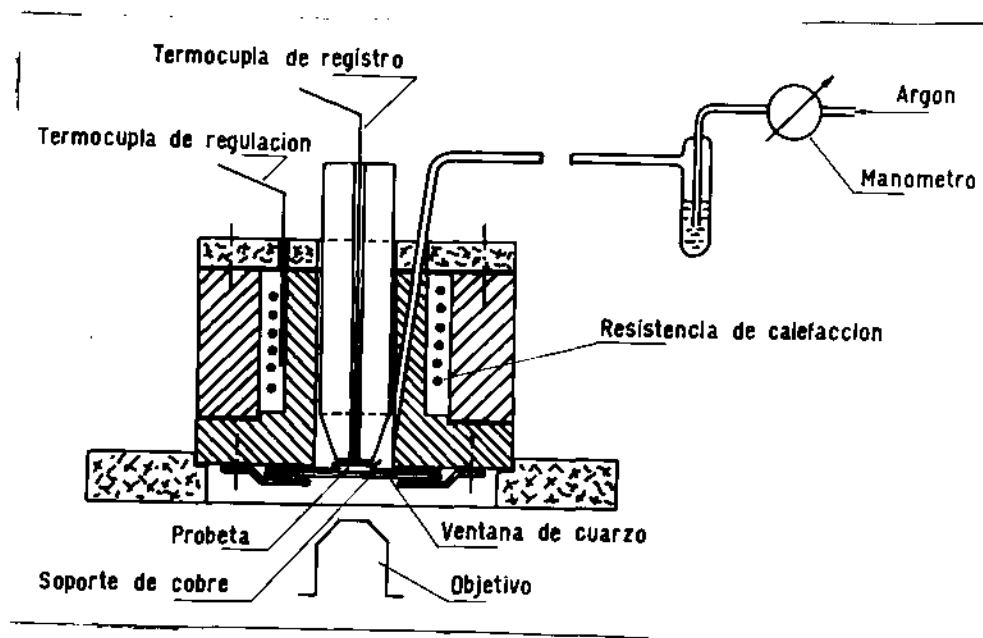


fig. 4- Esquema de la platina caliente usada ( vista en corte )

9.- Para la preparación de probetas usadas en resistividad, se construyeron resistencias eléctricas de  $\sim 0,8 \times 0,3 \times 120$  mm de dimensión, sobre las que se midió ( apéndice A ) la caída de tensión. Los terminales fueron hechos de la misma aleación para evitar contaminación de la probeta y potenciales espúreas y fueron soldados a la probeta con soplete oxiacetilénico. En el punto medio se soldó a punto una termocupla de Cromel-Alumel, que permitió registrar la temperatura real de la probeta durante cada experiencia.

En platina caliente se usaron chapas de 0,3 a 0,4 mm de espesor y discos de hasta 3 mm de alto aproximadamente; se les hizo un tratamiento térmico adecuado para obtener la fase  $\beta'$  y previamente a la observación, fueron pulidas sólo electrolíticamente. Las probetas usadas en las medidas de resistividad y platina caliente, se pulieron mecánicamente hasta el papel 600 y luego electrolíticamente con corriente alterna usando una solución de CNK al 10%.

10. Los hornos para tratamientos isotérmicos fueron contruidos de vidrio pirex según el esquema indicado en ( fig. 3 ). La regulación de temperatura se hizo usando un regulador WHEELCO proporcional, este recibía la señal de una termocupla colocada directamente sobre la resistencia de calefacción para evitar problemas de inercia térmica. La temperatura del horno se mantuvo constante en  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Los recocidos isotérmicos se hicieron en un baño de aceite de siliconas WACKER AK 100, que no produce contaminación de las probetas ni se descompone en el rango de temperatura en que fue usado.

La caída de tensión sobre la probeta y la temperatura, se registraron simultáneamente en un registrador MOSSELEY X,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ; la precisión de este aparato es para los ejes  $Y_1$  e  $Y_2$  del orden de 0,2% del total de la escala, y en el eje X ( tiempo ) mejor que el 0,5% del total de la escala. Para las medidas en estado estacionario se usó un potenciómetro LEADS & NORTRHUP K-3. Las cinéticas de transformación de duración mayor de una hora fueron registradas en un equipo RENCA.

En ( fig. 4 ) se muestra un esquema de la platina caliente usada ( 11 ); este microhorno permitió observar la transformación de fase en un microscopio " Mef " REICHERT con la superficie de la probeta protegida durante la observación por una atmósfera de Ar. La probeta estaba apoyada sobre una chapa de Cu para favorecer la uniformidad de temperatura, y la regulación de esta temperatura se hizo en forma similar a la indicada para los hornos de tratamiento isotérmico.

La superficie de algunas probetas parcialmente transformadas, se observó con un interferómetro REICHERT tipo NOMARSKI iluminado con luz de longitud de onda  $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ . Este dispositivo permite medir diferencias de nivel en base al desfase de las franjas de interferencia, usando la ecuación:

$$\frac{K\lambda[\text{\AA}]}{2} = \text{diferencia de nivel ( \AA )}$$

donde:

$K$  = fracción entre el desfase de las franjas de interferencia y la separación de las mismas.

El registro fotográfico de la transformación  $\beta' \rightarrow \zeta^0$  se realizó colocando la probeta en la platina previamente estabilizada a la temperatura adecuada; este instante se tomó como referencia de los tiempos (  $t = 0$  ) y a partir de aquí se fueron tomando fotos sobre películas de 35 mm PLUS-X ( KODAK ). Los intervalos entre exposiciones ( dependen de la velocidad de transformación ) fueron del orden de 15 minutos y los tiempos de exposición de  $\sim 25$  segundos; estos tiempos de exposición permitieron obtener " bordes nítidos ". Todas las observaciones se hicieron con luz polarizada, ya que la fase  $\zeta^0$  presenta actividad óptica y permite distinguir con claridad las distintas direcciones de crecimiento.

11.- Para la preparación de probetas usadas en autodifusión, se fabricaron lingotes de aproximadamente 8 mm de diámetro por 90 mm de longitud, usando los materiales y procedimientos indicados ( III, 8 ) y a partir de estos lingotes se obtuvieron 40 probetas cilíndricas de 6 mm de diámetro por 3 mm de espesor aproximadamente. El conjunto de probetas fue recocido isotérmicamente durante media hora a  $200^\circ\text{C}$  ( fase  $\zeta^0$  ) para normalizar su estado inicial, luego fueron pulidas ambas caras mecánicamente con un instrumento descrito por Dymant y Libanatti ( 33 ), hasta el papel 600 una cara, y la otra hasta el papel 4/0. Se obtuvo así un brillo especular en la superficie pulida con el papel más fino, la cual fue pulida brevemente con corriente alterna en solución de CNK al 10%.

Es muy importante que la superficie de las probetas sobre las que se va a hacer el depósito radioactivo, sea lo más plana posi-

ble; esta propiedad determina la calidad de la curva de penetración a obtenerse.

En cada probeta se midieron las diferencias de nivel entre el centro y la periferia de la superficie ( apéndice B ) usando un comparador " Reichauer "; las diferencias observadas fueron siempre entre 1 y 2  $\mu$ , valor adecuado considerando que las penetraciones menores en este trabajo resultaron del orden de 60  $\mu$ . Se hicieron micrografías de cada probeta, a partir de las cuales se calculó el valor medio del tamaño del grano con un método standard.

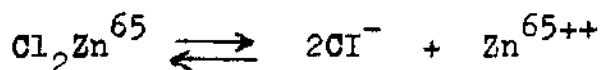
El depósito electrolítico de las probetas fue realizado con isótopos radioactivos provistos por la C.N.E.A. ( Bs. As. ) en la siguiente forma:

nitrate de  $\text{Ag}^{110}$  (  $\text{NO}_3\text{Ag}^{110}$  ), ( 1 mCi )

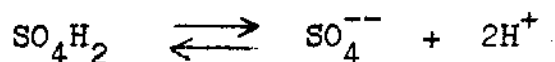
cloruro de  $\text{Zn}^{65}$  (  $\text{Cl}_2\text{Zn}^{65}$  ), ( 1 mCi )

Las características de estos isótopos se encuentran en ( apéndice C ) Es muy importante que el isótopo radiactivo se deposite únicamente en la cara de la probeta donde después se harán las abrasiones: toda difusión en la superficie lateral de las probetas enmascarará los datos de actividad con que se construye la curva de penetración ; para evitar este efecto lateral, se cubrieron las superficies que no deseaban depositarse con una " laca poliester " soluble en benceno.

Para depositar electrolíticamente  $\text{Zn}^{65}$  se usó una celda de 5 cm<sup>3</sup> de vidrio pirex con un ánodo de platino. La tensión aplicada fue de 6 a 10 volts y se trabajó con una solución diluida de cloruro de Zn.

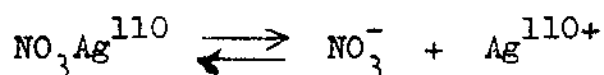


En presencia de "unas gotas" de  $\text{SO}_4\text{H}_2$



Se libera el cation  $\text{Zn}^{65}$  que se deposita electrolíticamente; se agregaron unas gotas de OHNa para evitar exceso de  $\text{H}_2$  sobre la superficie de la probeta.

Para depositar electrolíticamente  $\text{Ag}^{110}$  se usó exactamente la misma técnica que para  $\text{Zn}^{65}$ .



La uniformidad de la capa depositada se controló por medio de autoradiografías; dado que ambos isótopos emiten radiación  $\gamma$  y la actividad inicial era del orden de 30.000 cuentas por minuto ; se obtuvieron autoradiografías muy claras para cada probeta con exposiciones de 2 a 3 horas. Se comprobó que los depósitos habían sido homogéneos; la ( fig. 5 ) muestra algunas autoradiografías típicas.



fig. 5- Autoradiografías típicas

Dentro del rango de temperatura en que es estable  $\text{Zn}^{65}$  ( entre 150 y 250°C ), se eligieron seis temperaturas de recocido con intervalos de 20°C aproximadamente; los recocidos se realizaron

en hornos que regularon la temperatura en  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Las probetas se colocaron ( en grupos de 3 ) dentro de tubos de vidrio pirex bajo atmósfera de Ar, a una presión de 800 mm Hg para evitar la volatilización del Zn y los tiempos de recocido y profundidad de penetración se estimaron en una experiencia previa con probetas " testigo ". Finalmente resultaron tiempos de recocido de 630 horas aproximadamente para temperatura de  $150^\circ\text{C}$ . Al finalizar los recocidos el aspecto de las superficies no resultó alterado en absoluto, y no se apreciaron variaciones de peso dentro de  $\pm 10^{-5}\text{gr}$ .

Después de recocido, las probetas se tornearon lateralmente un espesor 3 a 4 veces la penetración máxima, para evitar contribuciones espúreas a la actividad total. Las abrasiones se realizaron con el mismo equipo de pulido mecánico, usando papel 600; el espesor de cada capa varió de 8 a  $10\ \mu$  y fue calculado por diferencia de peso usando una balanza METTLER (  $10^{-6}\text{gr}$  ) y un valor del peso específico de  $9,10\text{ gr/cm}^3$  medido experimentalmente.

La medida de actividad residual se realizó mediante un espectrómetro NUCLEAR y una unidad integral " Harshaw " con cristal de centelleo plano de  $3'' \times 3''$ .

Se calibró el espectrómetro usando una fuente de  $\text{Cs}^{137}$ ; utilizando una fuente radioactiva y una geometría fija, se verificó que la estadística de decaimiento seguía una ley de Poisson, lo cual aseguró el correcto funcionamiento del equipo.

La medida de actividad residual se hizo en forma integral, es decir, contando toda la radiación  $\gamma$  de energía mayor que un dado valor; estos límites para cada isótopo se encuentran indicados en los respectivos espectros ( apéndice C ).

Cada lectura de actividad fue el promedio de 5 medidas descontando el fondo.

#### IV) MÉTODOS DE CÁLCULO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

12.- Las cinéticas de transformación  $\beta' \rightarrow \zeta^0$  por resistividad fueron medidas usando probetas en  $\beta'$  que fueron recocidas isotérmicamente a temperaturas comprendidas entre 120 y 180°C; en este intervalo,  $\zeta^0$  es la fase más estable y se produce la transformación  $\beta' \rightarrow \zeta^0$  produciéndose una variación de la resistencia eléctrica (proporcional a la variación de resistividad eléctrica).

La variación de resistencia eléctrica fue medida en probetas de composición 45, 47, 48, 49 y 50% atómico de Zn en función del tiempo  $t$ . La forma general de las curvas obtenidas se representa en ( fig. 6 ).

13.- Para la determinación de los coeficientes de temperatura de la resistividad en las fases  $\beta$  y  $\zeta^0$ , se colocó la probeta en un baño a  $T = 370^\circ\text{C}$  y se midió el valor de la resistencia en estado estacionario, luego se fue bajando la temperatura a intervalos de  $10^\circ\text{C}$  aproximadamente midiendo la resistencia en cada punto; este proceso se realizó hasta alcanzar la temperatura de  $0^\circ\text{C}$ . Las medidas se realizaron también subiendo la temperatura y resultaron coincidentes.

Con la probeta en  $\beta'$  se efectuó la experiencia en dos etapas: la primera fue desde temperatura de  $N_2$  líquido hasta aproximadamente la temperatura ambiente; la segunda, desde temperatura ambiente hasta  $\sim 270^\circ\text{C}$ .

En la primer parte  $\beta'$  es estable termodinámicamente y se usó la misma técnica que en las medidas de  $\beta$  y  $\zeta^0$ . Dentro de este rango de medida, a temperaturas más elevadas, empieza la

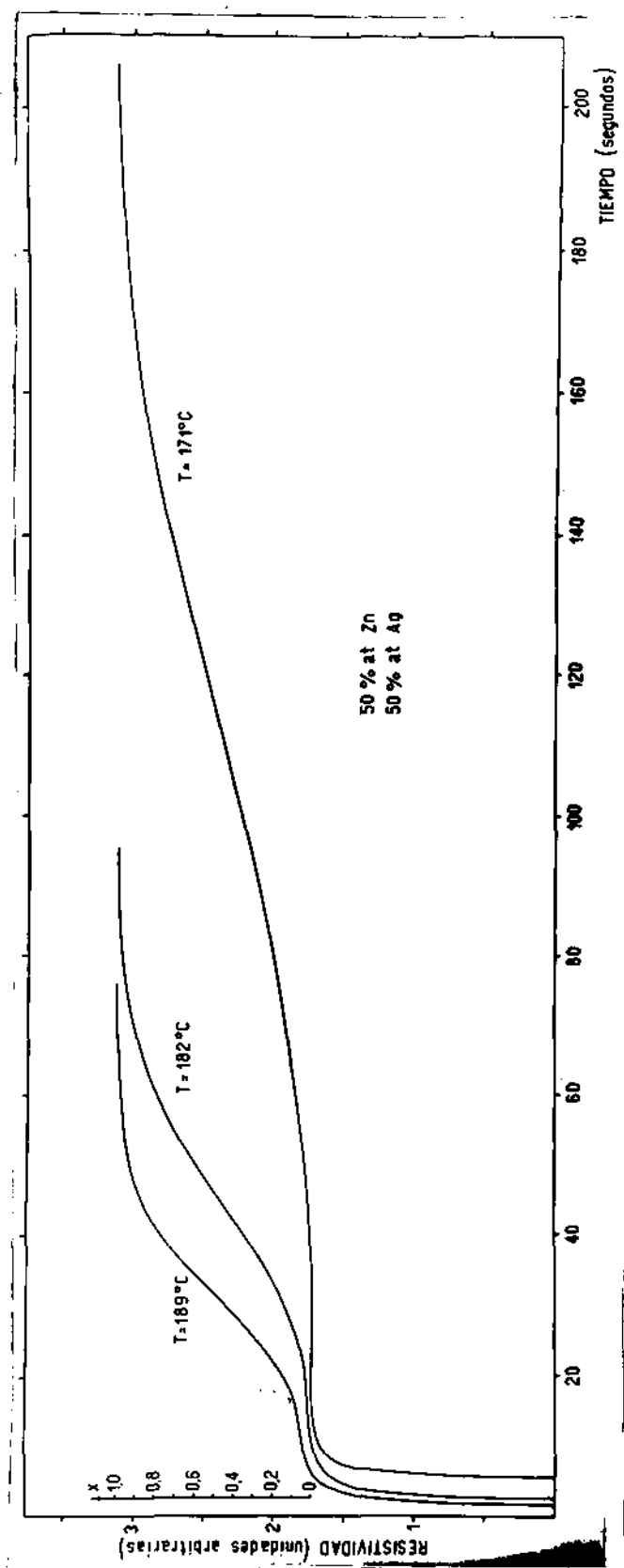


fig. 6- Curvas isotérmicas obtenidas en forma directa en un registrador

MOSSELEY X,Y,Y<sub>1</sub> 2

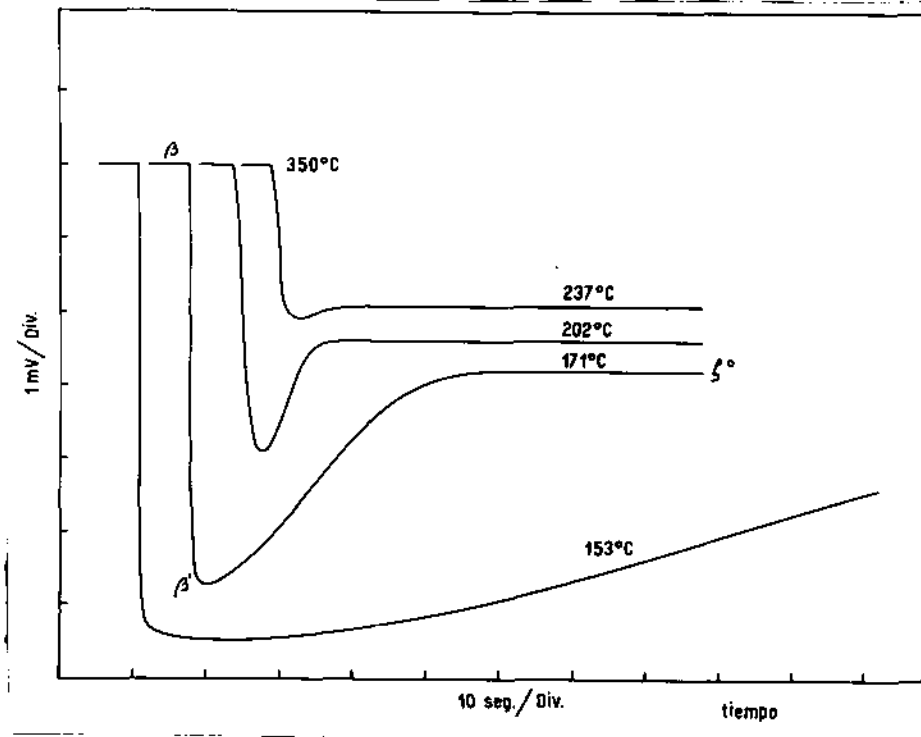


fig. 7- Variación de resistencia eléctrica ( $\Delta$  tensión) al templar (partiendo de 350°C) a temperaturas en que  $\Delta$  es estable (curvas típicas)

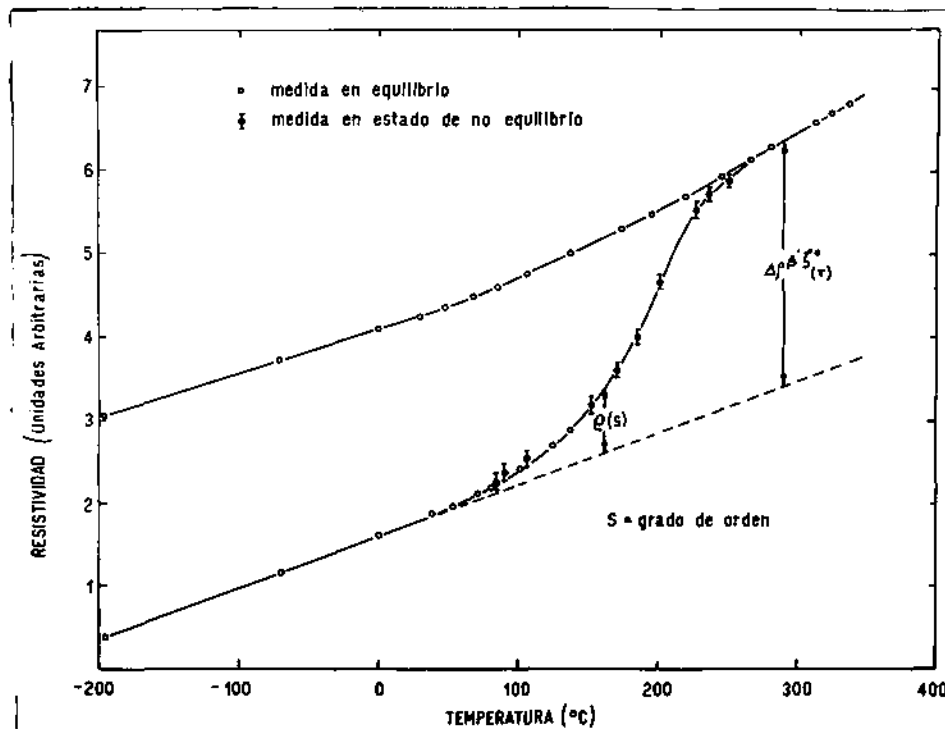


fig. 8- Resistencia eléctrica en función de la temperatura (curva típica)

transformación  $\beta' \rightarrow \zeta^0$  y puede falsear la medida de resistencia eléctrica; para registrar el momento en que empieza el cambio de fase, se colocó junto a la probeta una probeta "testigo" que se fue observando metalográficamente después de cada medida, previo pulido electrolítico.

Como segunda etapa, se consideró el rango de temperatura donde  $\beta'$  no es estable termodinámicamente, aquí se usó una técnica que permitió medir la resistencia eléctrica en función de la temperatura en estado de no-equilibrio.

En la experiencia se usó un baño a una temperatura  $T = 350^\circ\text{C}$  y otro con temperatura variable entre  $100$  y  $280^\circ\text{C}$ ; la probeta colocada en el baño de temperatura más elevada fue transferida al baño de temperatura más baja y durante este cambio se registró simultáneamente la variación de resistencia. Las curvas obtenidas para distintas temperaturas se muestran en ( fig. 7 ).

En estas curvas se midió la diferencia entre la resistividad de  $\beta'$  a la temperatura  $T$  y la resistividad de  $\beta$  a  $T = 350^\circ\text{C}$ . Con estos valores se construyó punto por punto la segunda parte de la curva que se muestra en ( fig. 8 ). El valor de estas diferencias fue medido experimentalmente con poco error debido a que la transformación  $\beta \rightarrow \beta'$  se comporta como si fuese de segundo orden y es muy rápida comparada con la transformación  $\beta' \rightarrow \zeta^0$ .

Los puntos inicial y final de la transformación  $\beta' \rightarrow \zeta^0$  fueron determinados de la siguiente manera: para cada temperatura de recocido en el intervalo  $110$  a  $190^\circ\text{C}$ , se midió, en la curva de resistividad correspondiente a esa probeta ( fig. 7 ), el salto  $\Delta\rho^{\beta'\zeta}(T)$ , este valor fue comparado con el  $\Delta\rho$

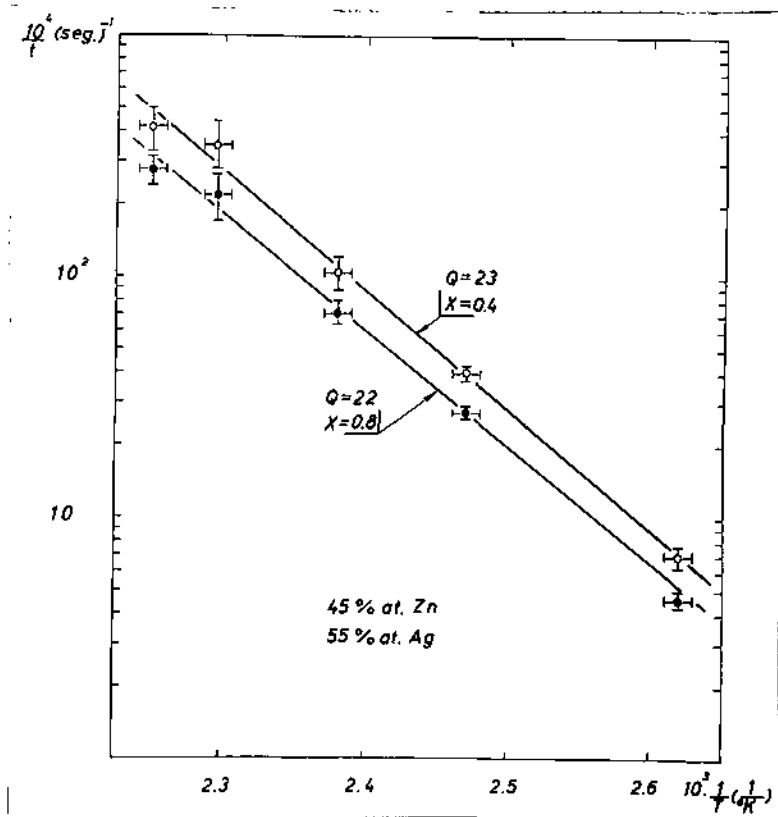


fig. 9-

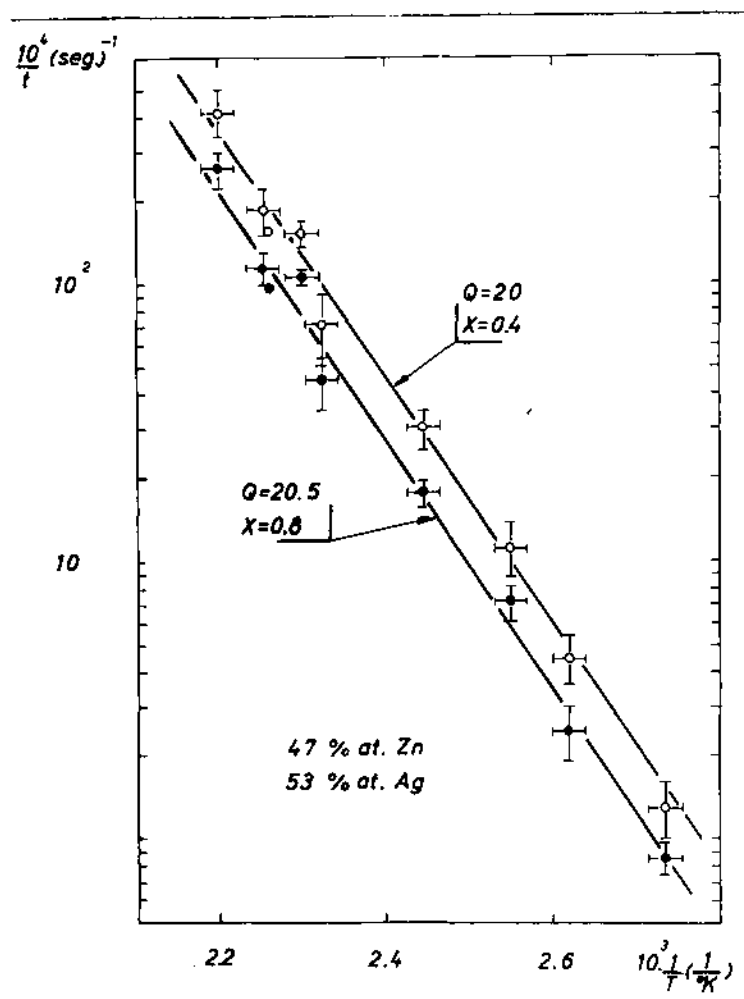


fig. 10-

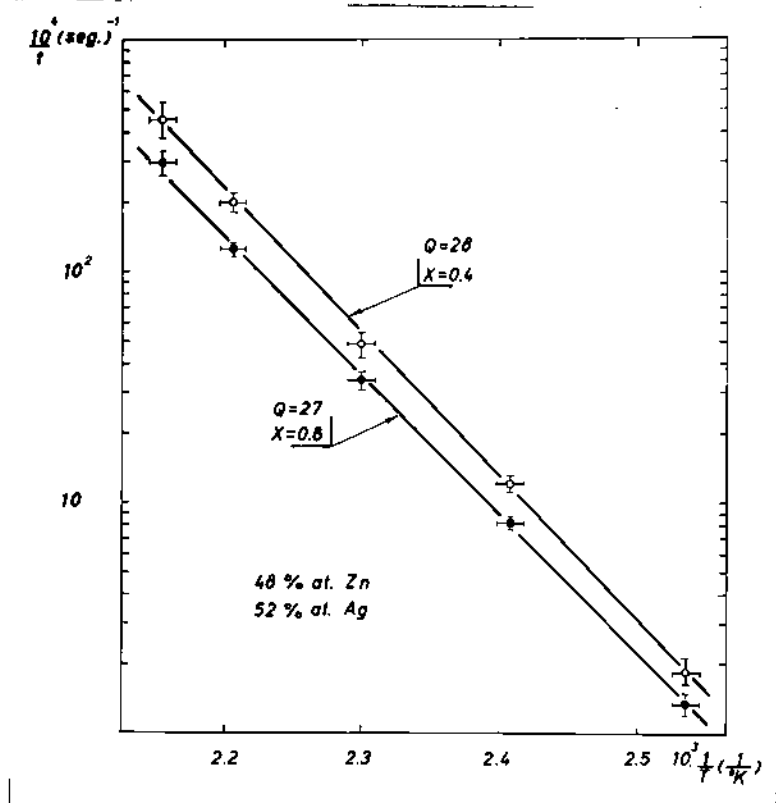


fig. 11-

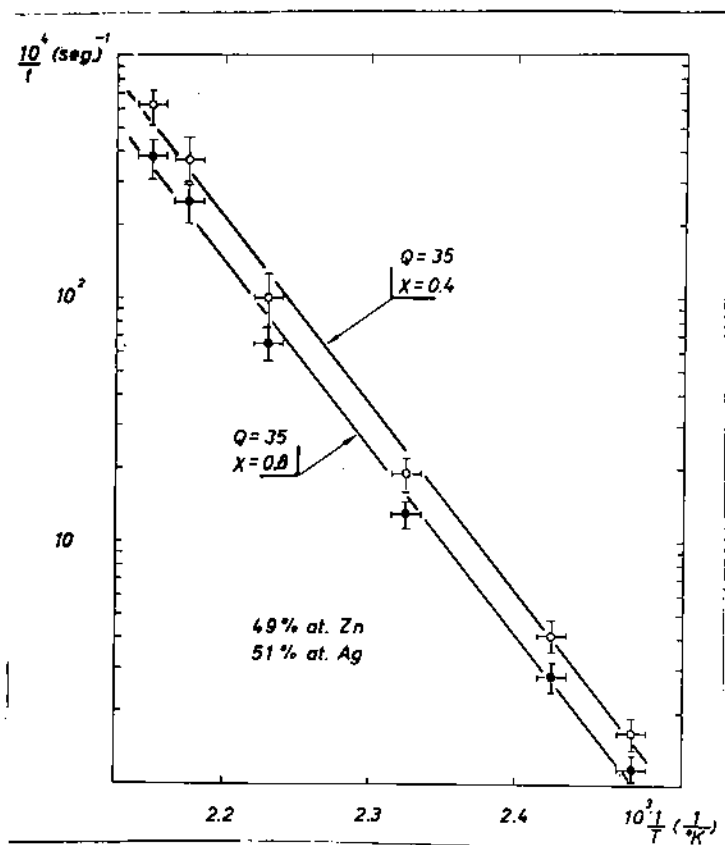


fig. 12-

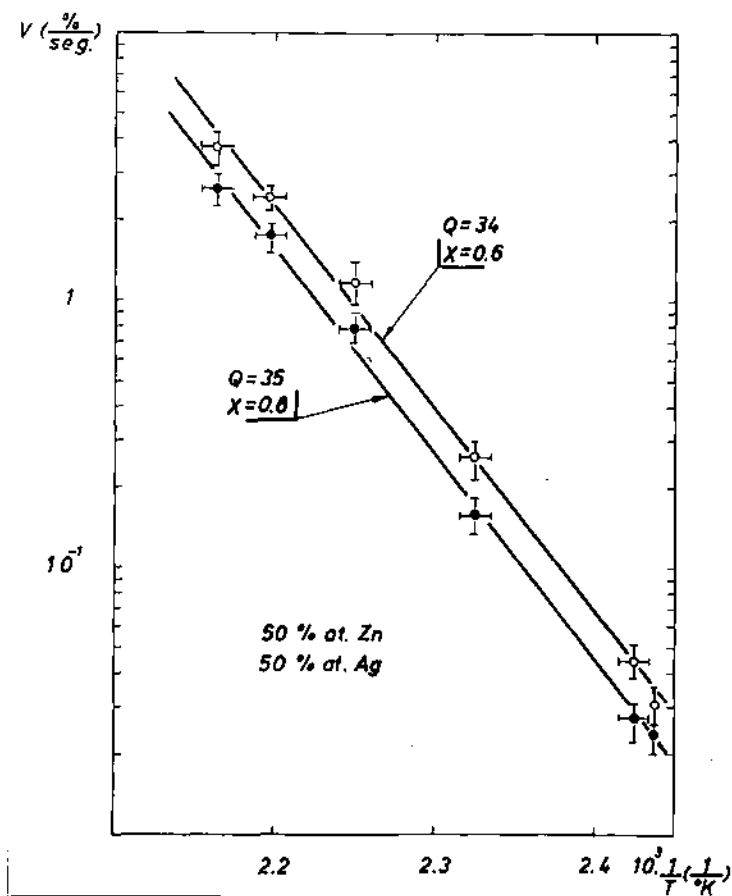


fig. 13-

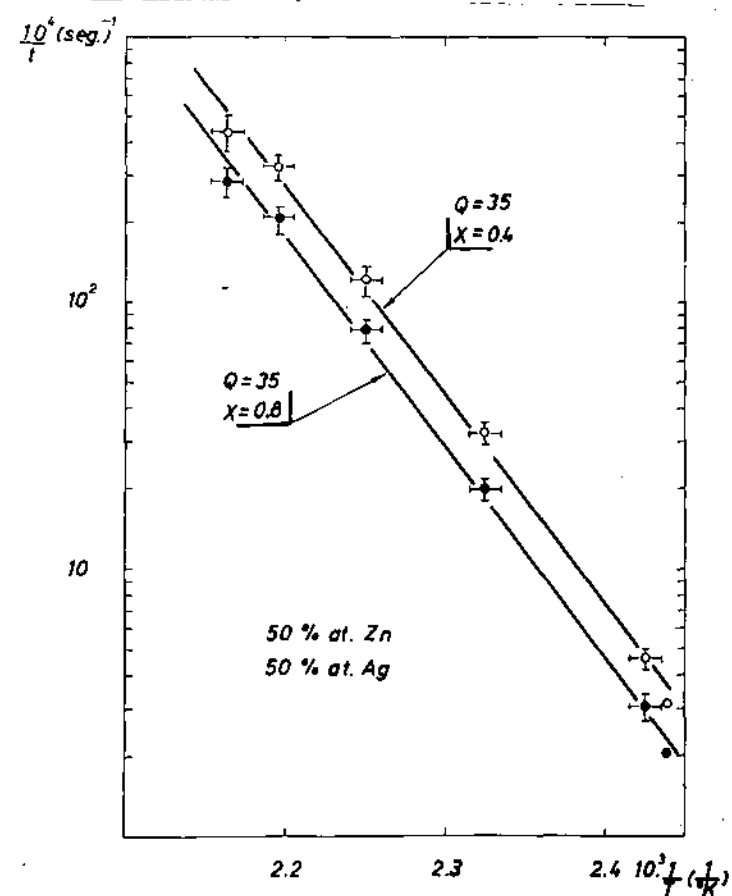


fig. 14-

medido en las curvas que se muestran en ( fig. 6 ) y resultaron coincidentes dentro del error experimental. Considerando que en estas curvas el límite superior está mejor definido, se usó el valor de  $\Delta \rho^{B_{50}^0}(T)$  ( fig. 8 ) para determinar el límite inferior. La fracción transformada  $X$  fue definida ( 34 ) por la ecuación / 26 / considerando el cambio de resistividad eléctrica proporcional al volumen de  $\text{Ge}^0$ .

$$X[\%] = \frac{\rho(t) - \rho(0)}{\rho(\infty) - \rho(0)} \cdot 100 \quad / 26 /$$

14.- A partir de los datos experimentales se procedió al cálculo de la energía de activación usando las ecuaciones / 13 y 15 /. Por aplicación de la ecuación / 13 / usando los valores obtenidos de las cinéticas de transformación ( fig. 6 ), se construyeron los gráficos representando:  $\ln 1/T$  Vs.  $1/T$  los resultados obtenidos usando este método, están representados en ( figs. 9, 10, 11, 12 ). También se aplicó la ecuación / 15 / midiendo los valores de  $(\partial X / \partial t)$  en distintos puntos de la cinética de transformación, usando un método ya descrito ( 35 ); los resultados experimentales están representados en ( fig. 14 ). En ( tabla V ) se muestran los valores obtenidos de  $Q$  y de los factores preexponenciales de la ecuación / 13 /, estos últimos se calcularon midiendo la ordenada al origen  $1/T \rightarrow 0$  en el gráfico correspondiente.

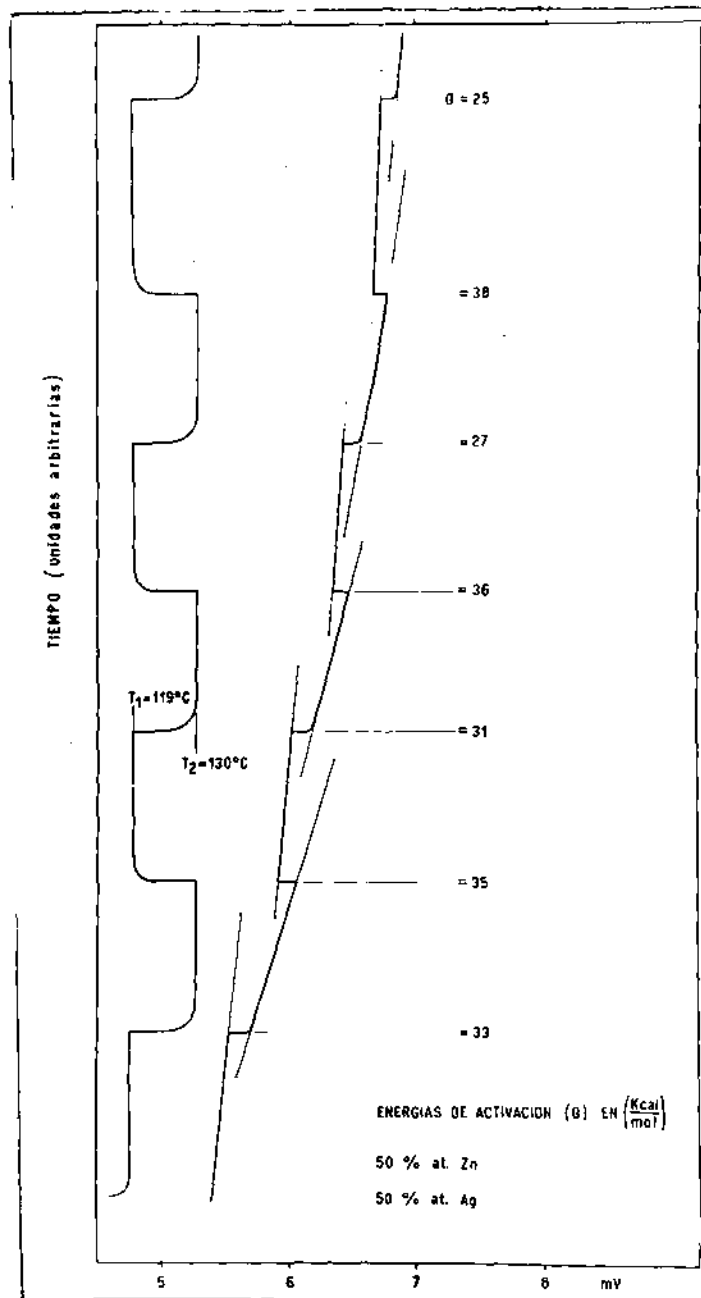


fig. 15- Energías de activación medidas por cambio de pendiente a diferentes valores de  $\theta$  ( curva típica )

TABLA V

VALORES DE  $Q$  Y FACTOR PREEXPONENCIAL CALCULADOS USANDO  
LA ECUACION / 13 /

| composición<br>% atómico de Zn | $Q$<br>Kcal/mol | factor preexponencial de<br>ecuación $\frac{1}{t} = A e^{-\frac{Q}{RT}}$ |
|--------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 45                             | $22 \pm 2$      | $4 \times 10^9$                                                          |
| 47                             | $21 \pm 2$      | $2 \times 10^8$                                                          |
| 48                             | $28 \pm 2$      | $5 \times 10^{11}$                                                       |
| 49                             | $34 \pm 2$      | $10^{15}$                                                                |
| 50                             | $34 \pm 2$      | $5 \times 10^{15}$                                                       |

15.- El método de salto de temperatura que corresponde a la aplicación de la ecuación / 19 / fue realizado usando dos baños isotérmicos a diferente temperatura en forma alternada. La variación de resistencia eléctrica así obtenida en función del tiempo, se muestra en ( fig. 15 ). El cambio de pendiente en cada salto de temperatura fue medido por medio de un sistema óptico ( 35 ) con precisión de  $\pm 0,5^\circ$ , esto implica un error ( apéndice A ) del 15% aproximadamente en el valor de  $Q$ . En ( fig. 15 ) se muestran los valores de  $Q$  medidos para distintos valores de  $X$ , el resultado es equivalente al obtenido ( tabla V ) usando las ecuaciones / 13 o 15 /.

Los valores de  $Q$  calculados por los diferentes métodos muestran que:

- a)  $Q$  disminuye a medida que la concentración de Zn se aleja del 50% atómico
- b)  $Q$  no depende de la temperatura de transformación en el intervalo estudiado
- c)  $Q$  no depende de  $X$  entre  $X = 0,2$  y  $X = 0,8$  aproximadamente.

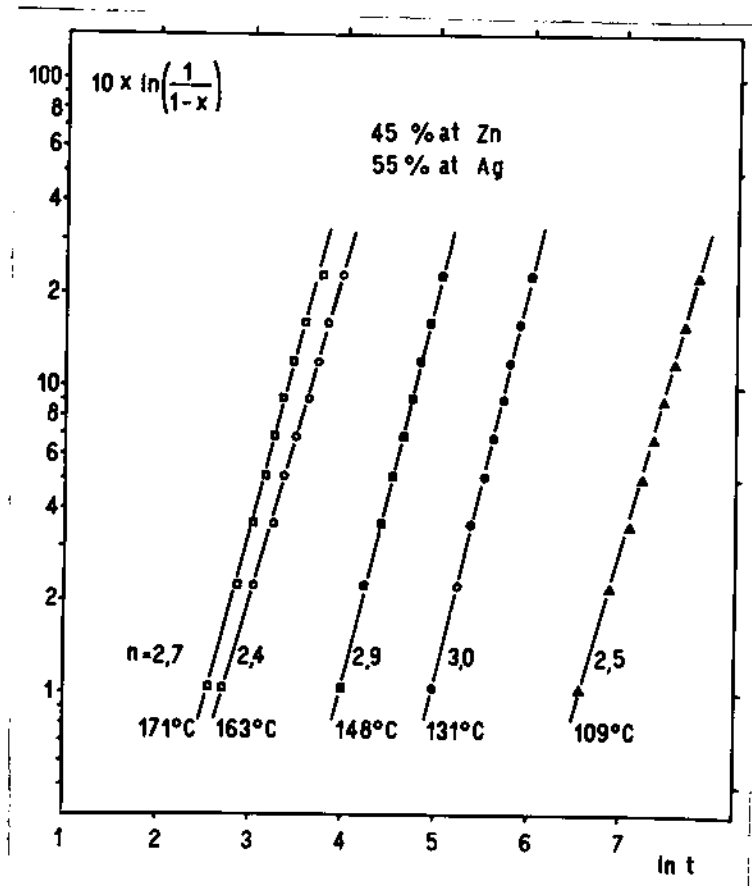


fig. 16-

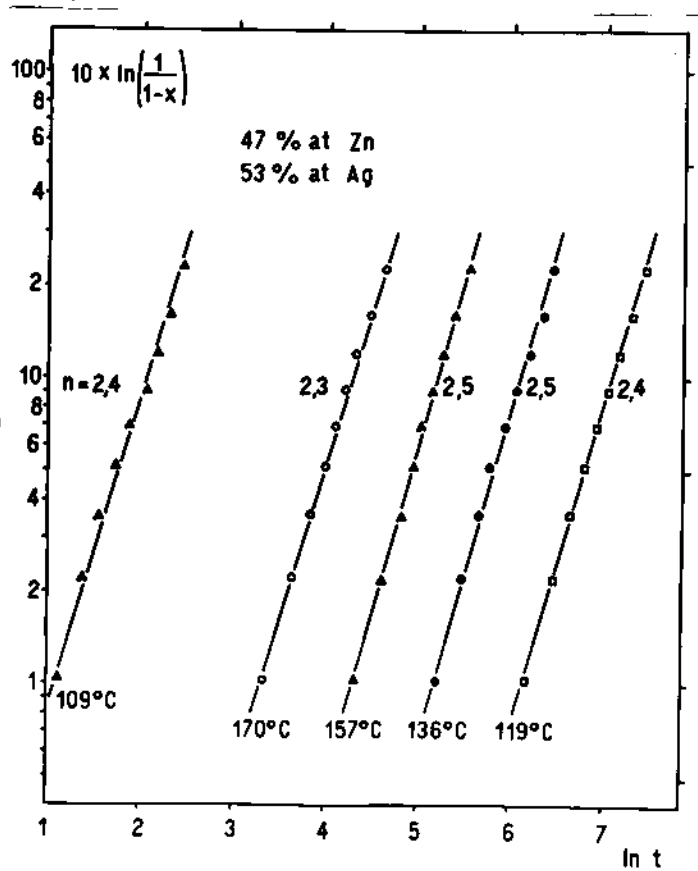


fig. 17-

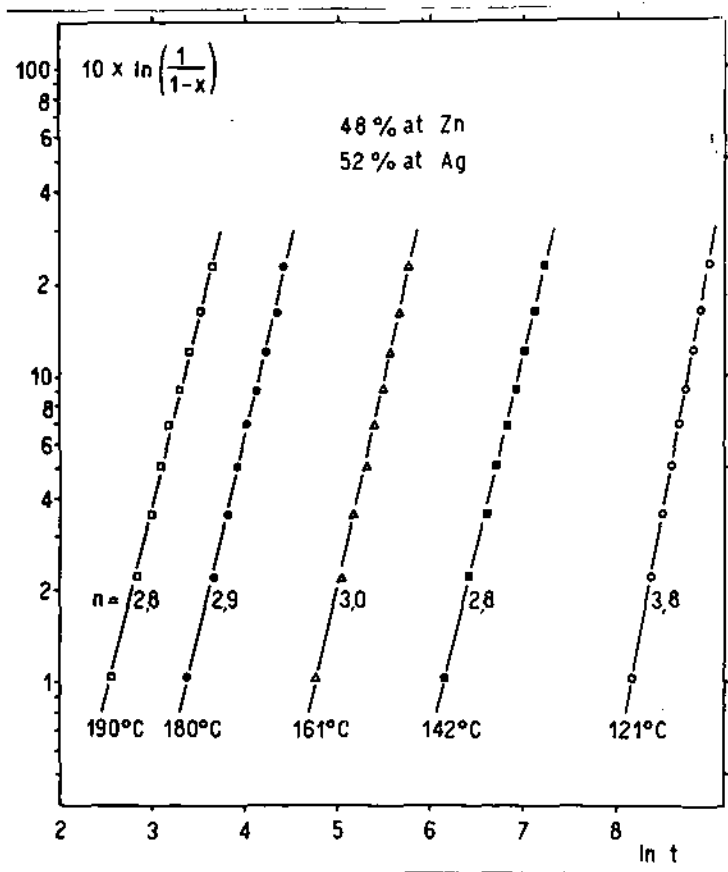


fig. 18-

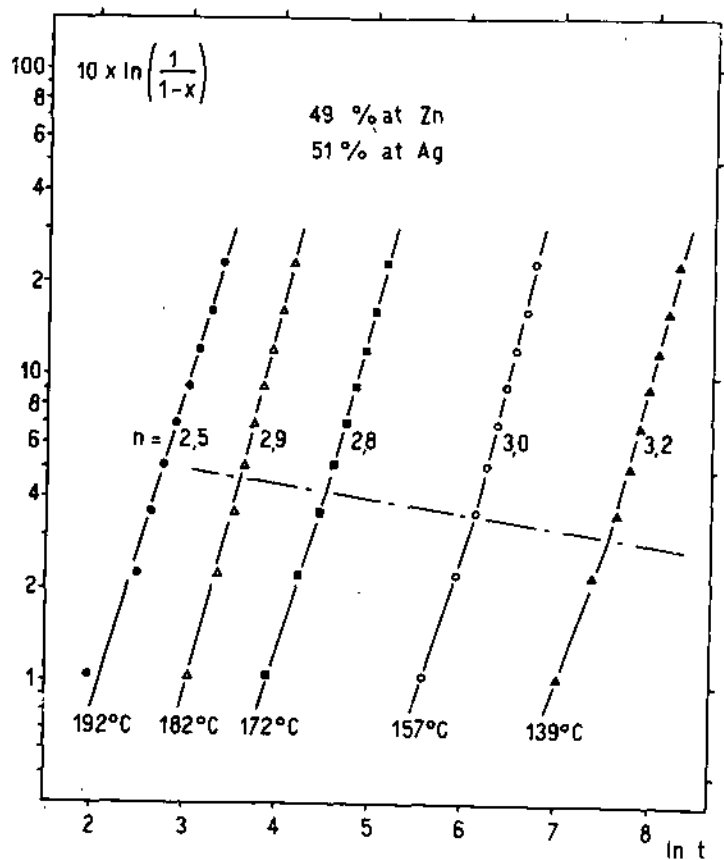


fig. 19-

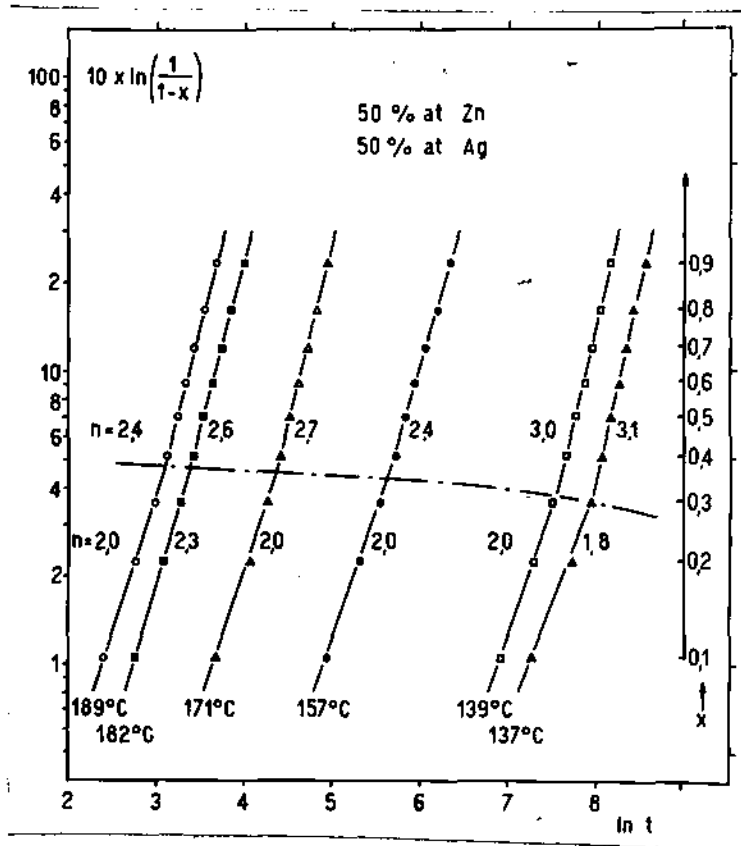


fig. 20-

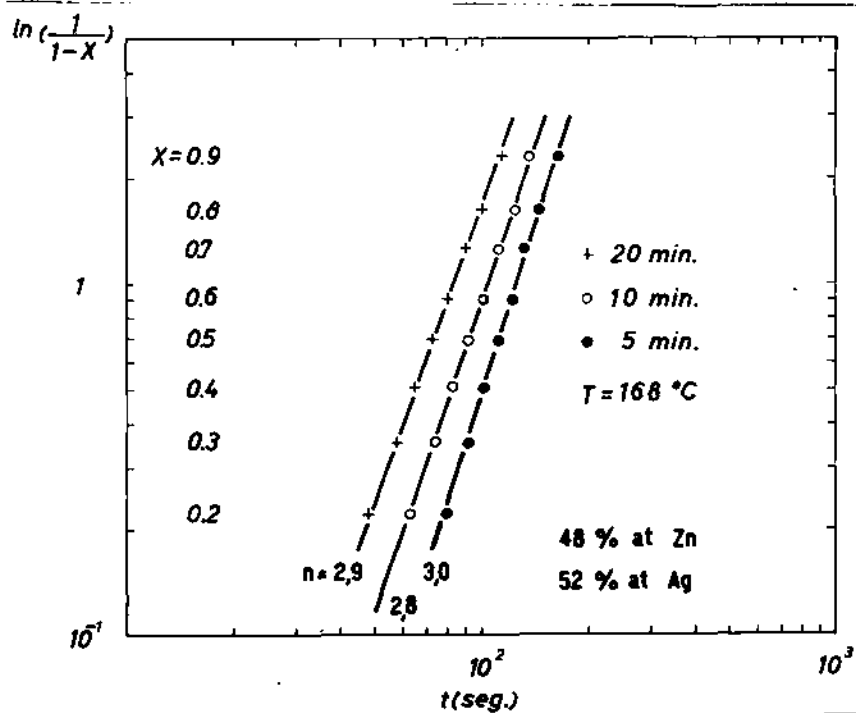


fig. 21-

16.- Para obtener los valores del exponente  $n$  en la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami a partir de las cinéticas de transformación isotérmica ( fig. 6 ) se representó la fracción transformada  $X$  en función del tiempo  $t$  a diferentes temperaturas de recocido en la forma  $\ln \ln \frac{1}{1-X}$  vs.  $\ln t$ . Los resultados obtenidos para cinco aleaciones diferentes, usando en cada caso una única probeta por aleación, se indican en ( figs. 16, 17, 18, 19 - 20 ). También se realizaron transformaciones isotérmicas siguiendo la cinética por dilatometría ( 36 ) en la aleación de composición 50% atómico, las probetas usadas fueron cilindros de 4 mm de diámetro aproximadamente y 50 mm de longitud. Los gráficos  $\ln \ln \frac{1}{1-X}$  vs.  $\ln t$  resultaron rectas dentro del error experimental y los valores medidos de  $n$  se muestran en ( tabla VI )

TABLA VI

VALORES DE  $n$  OBTENIDOS POR DILATOMETRIA

| $T^{\circ}C$ | $n$           |
|--------------|---------------|
| 121          | $2,1 \pm 0,2$ |
| 115          | $2,3 \pm 0,2$ |
| 88           | $2,1 \pm 0,2$ |
| 87           | $2,4 \pm 0,2$ |

La influencia del tiempo de recocido a  $350^{\circ}C$  sobre el valor de  $n$  fue estudiada en probetas de composición 48% atómico de Zn y no se observó dependencia entre  $n$  y  $t$ , los resultados se muestran en ( fig. 21 )

17.- Se realizaron una serie de observaciones sobre las características de la nucleación de la fase  $\zeta^0$  en la fase  $\beta'$  usando probetas cilíndricas de 6 mm de diámetro por 3 mm de espesor aproximadamente, obtenidas por torneado de un lingote, las que fueron transformadas en  $\beta'$  y luego pulidas mecánica y electrolíticamente; por último se transformaron parcialmente en  $\zeta^0$  a una temperatura de 160°C.

Los resultados de observación directa se muestran en ( fig. 22 ). Se observó en otra experiencia, que la deformación superficial ( rayas de pulido mecánico ) facilita la nucleación de  $\zeta^0$  y los núcleos de esta fase presentan la misma relación de orientación con respecto al grano de  $\beta'$  que los núcleos formados en otra zona no deformada del mismo grano. Dentro de cada grano de  $\beta'$  se presentan no más de cuatro direcciones distintas ( diferente polarización ) para todos los granos de  $\zeta^0$  ( figs. 22, 23, 24 ), siendo homogénea la distribución de núcleos  $\zeta^0$  dentro de cada grano con superficie uniforme; algunas veces la concentración homogénea de núcleos  $\zeta^0$  es diferente en granos adyacentes de  $\beta'$  ( fig. 24 ); finalmente se observó que los núcleos que crecen a ambos lados de un borde de grano de  $\beta'$  tienen similar orientación relativa ( fig. 22, b )

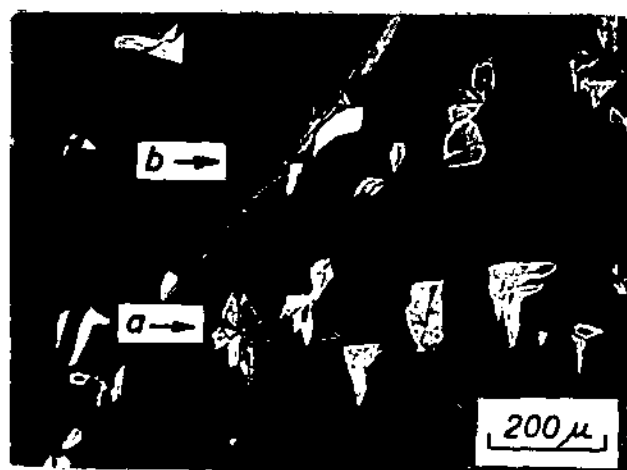
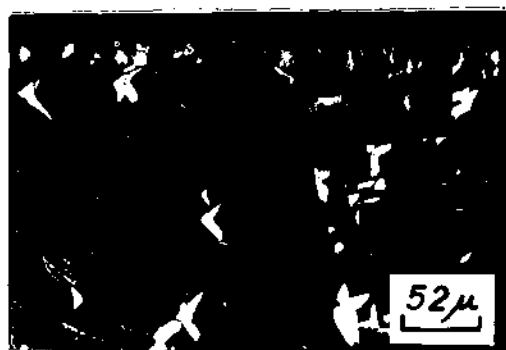


fig. 22- Superficie parcialmente transformada, observada con luz polarizada.

a: grano  $\zeta^0$  de forma típica

b: borde de grano  $\beta'$

Para observar la nucleación en la superficie externa de las probetas, dado que el pulido electrolítico puede llegar a reducir espesores importantes de la probeta y enmascarar efectos en la capa superficial, se realizó una experiencia en la siguiente forma: una probeta parcialmente transformada fue incluida en frío, luego pulida mecánicamente (una de las caras del cilindro) hasta el diamante fino; en este estado la fase  $\zeta^0$  polariza perfectamente la luz y puede ser observada en forma directa. El resultado se muestra en ( fig. 23 a, b )



a)

fig. 23.- Probeta parcialmente transformada

a: crecimiento preferencial en la superficie



b)

b: crecimiento preferencial en la superficie reducida electrolíticamente

La superficie aparece ( totalmente transformada en el comienzo de la reacción ) como lugar preferencial de nucleación, conservando relaciones de orientación determinadas en los distintos granos de  $\beta'$  .

Otra experiencia similar se realizó con una probeta en fase  $\beta'$  que fue reducida electrolíticamente en un espesor de  $\sim 1$  mm, luego parcialmente transformada y observada la superficie en forma similar a la experiencia anterior; siendo los resultados exactamente equivalentes.



fig. 24- Superficie totalmente transformada

18.- La velocidad de nucleación en la superficie se ha estimado recociendo isotérmicamente las probetas en  $\beta'$  durante distintos tiempos y observándolas parcialmente transformadas, previo pulido electrolítico. En ( fig. 25 ) se muestra un ejemplo que sugiere que por lo menos en las primeras etapas de la transformación  $N^{\circ} \neq 0$ , es decir, que no todos los lugares posibles de nuclear están saturados en el comienzo de la transformación. Aunque esta observación puede estar afectada por la aparición en la superficie de núcleos formados en una etapa posterior, en capas adyacentes a la superficie, y que intersectan a esta a diferentes tiempos.

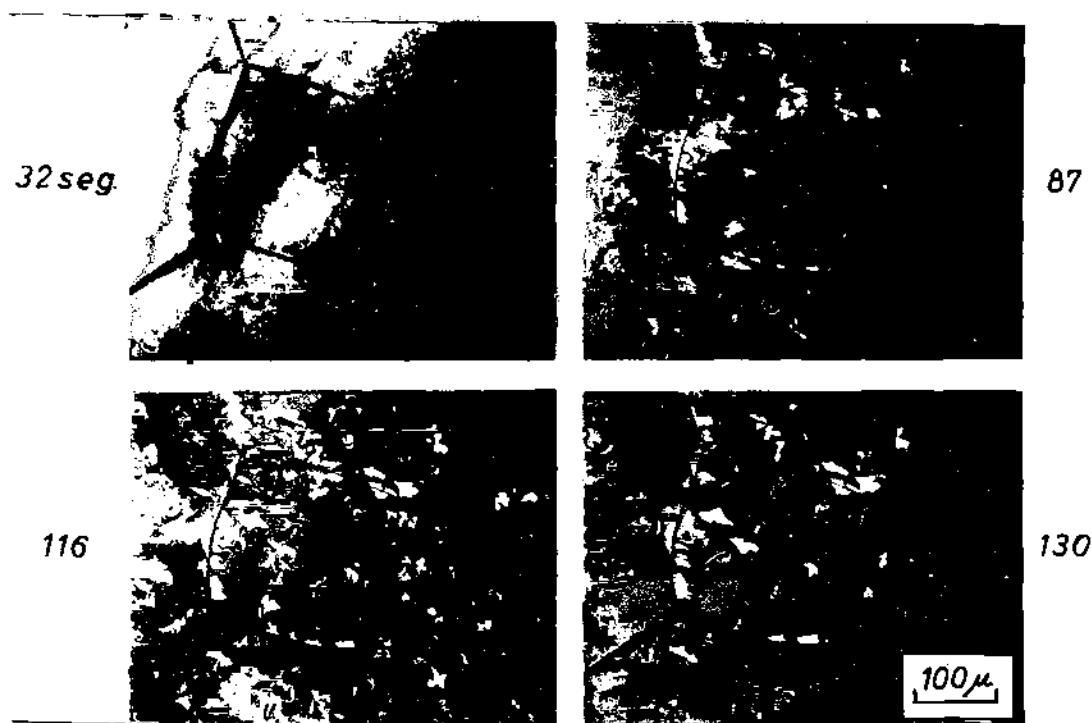


fig. 25- Superficie transformada a distintos tiempos a una temperatura de 165°C

Se estudió la dependencia del tamaño de grano con la composición y temperatura de transformación, esto se hizo tomando probetas de cada composición y sometiénolas en forma simultánea a tratamiento térmico idéntico en la forma siguiente: primero recocido y templado para obtener  $\beta'$ , luego se recocieron hasta llegar a transformarse totalmente en  $\beta^0$ . En ( fig. 26 ) se observan los resultados para una temperatura de recocido de aproximadamente 130°C, los que muestran una fuerte dependencia del tamaño de grano con la composición. Experiencias a diferentes temperaturas mostraron que el tamaño de grano es poco dependiente de la temperatura de transformación.

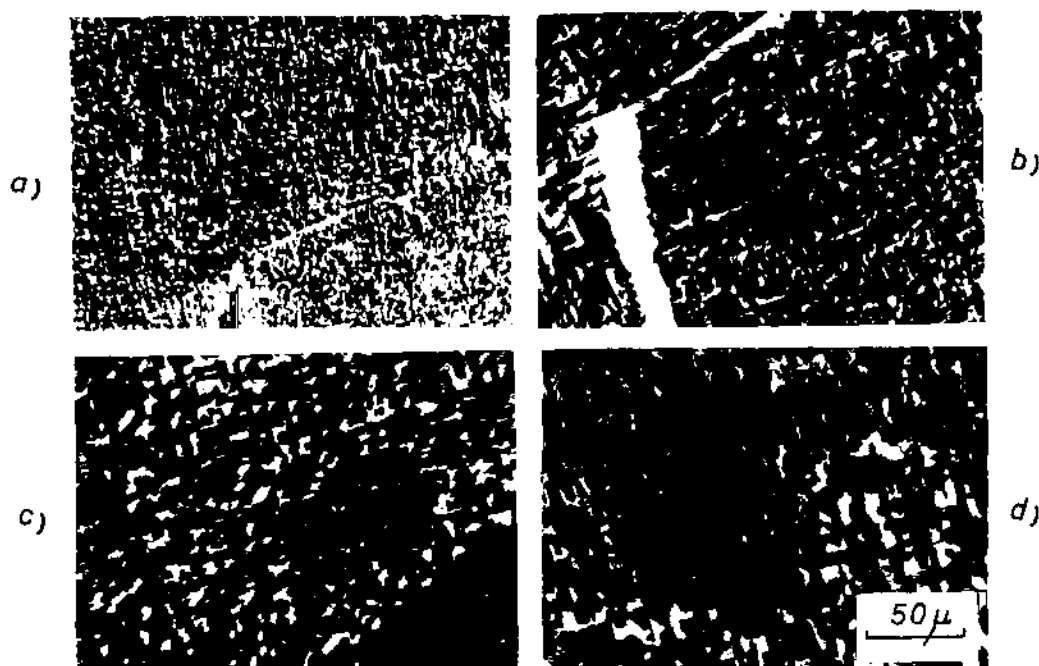


fig. 26- Superficies totalmente transformadas pulidas electroquímicamente.

a: 45% atómico de Zn

b: 47% atómico de Zn

c: 49% atómico de Zn

d: 50% atómico de Zn

18.- Las experiencias en platina caliente se realizaron en la siguiente forma: cuando la platina alcanzó régimen estacionario a una temperatura prefijada, se colocó la probeta previamente electropulida, lista para observar la transformación. Se trabajó con luz polarizada ya que por la actividad óptica de  $\zeta^o$  es posible observar con claridad su crecimiento. Para las diferentes aleaciones, los núcleos se observaron distribuidos al azar en la superficie de la probeta.

Desde el comienzo de la transformación, se fueron tomando fotos sobre películas de 35 mm, para registrar las distintas etapas del crecimiento. Se observó la transformación de fase en el mismo rango de temperatura en que fueron hechas las medidas de resistividad eléctrica con el objeto de comparar y completar los resultados anteriores.

La precisión de los resultados obtenidos en la platina caliente, depende principalmente de dos factores:

- a) el tamaño del grano de  $\zeta^o$ , que es conveniente sea lo mayor posible
- b) la velocidad de reacción, que interesa sea lo menor posible.

Estas dos condiciones permitieron realizar experiencias únicamente con probetas de composición 50% atómico.

La platina utilizada podía luego de alcanzar un estado estacionario a  $T_1$  cambiarse a una temperatura  $T_2$  mayor o menor; las dos posibilidades pueden conducir a resultados distintos por lo siguiente:

- a)  $T_2 < T_1$  : en este caso para cierto valor de  $X$  se interrumpe la corriente de calefacción hasta alcanzar el valor de temperatura  $T_2$ , aquí se restablece su valor normal ( fig. 27,a )

b)  $T_2 > T_1$  , en esta forma para un dado valor de  $X$  es necesario incrementar bruscamente la corriente de calefacción para reducir el intervalo de cambio  $\Delta t$  .

Debido a inercia térmica del sistema ( platina-probeta ) es muy probable que se obtenga un sobrecalentamiento que puede modificar mucho la velocidad de reacción alterando la cinética durante el intervalo  $\Delta t$  como se indica esquemáticamente en ( fig. 27, b ). Por estas razones se adoptó en todas las experiencias el criterio

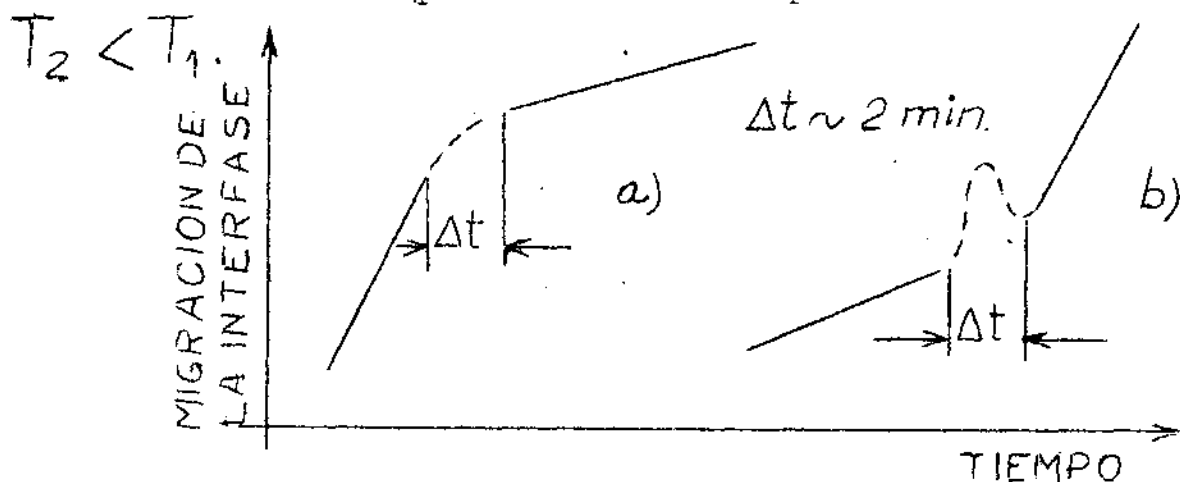


fig. 27- Esquema del cambio de velocidad ( pendiente ) de migración

a:  $T_2 < T_1$

b:  $T_2 > T_1$

Para la determinación de la velocidad de migración de la interfase con la sucesión de fotos que muestra la transformación ( fig. 28 ) se construyó un gráfico en el que se ha marcado la posición de la interfase para distintos tiempos de transformación ( fig. 29 ). Para medir la distancia que migró la interfase, se usaron como referencia , puntos de la superficie que permanecieron fijos durante la transformación , en general estos puntos estuvieron ubicados sobre los bordes de grano de  $\beta'$  .

En ( figs. 29, 31 y 32 ) se muestran las posiciones de la interfase para distintos tiempos en tipos de morfología característicos de esta transformación, la componente de velocidad  $G$  para distintas direcciones de migración ( tabla VII ) se determinó midiendo la pendiente en un gráfico ( desplazamiento Vs tiempo ); en ( fig. 30 ) se muestra un ejemplo típico para dos direcciones diferentes  $AA$  y  $BB$  y puede observarse una relación lineal entre desplazamientos y tiempo, lo cual indica que la velocidad de crecimiento en una dirección dada es sólo función de la temperatura.

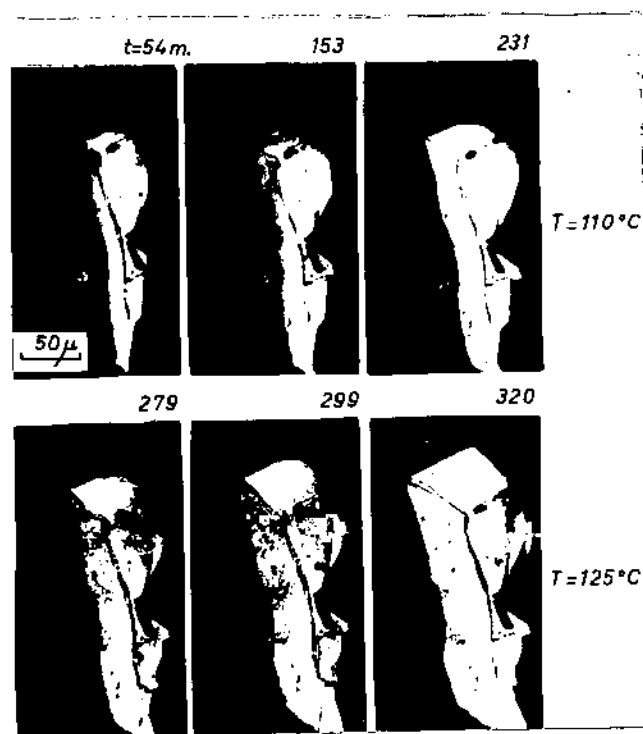


fig. 28- Crecimiento de  $\zeta^0$  observado en platina caliente a  $T_2 = 110^\circ\text{C}$  y  $T_1 = 125^\circ\text{C}$ . ( Los tiempos en minutos se indican sobre cada foto ).

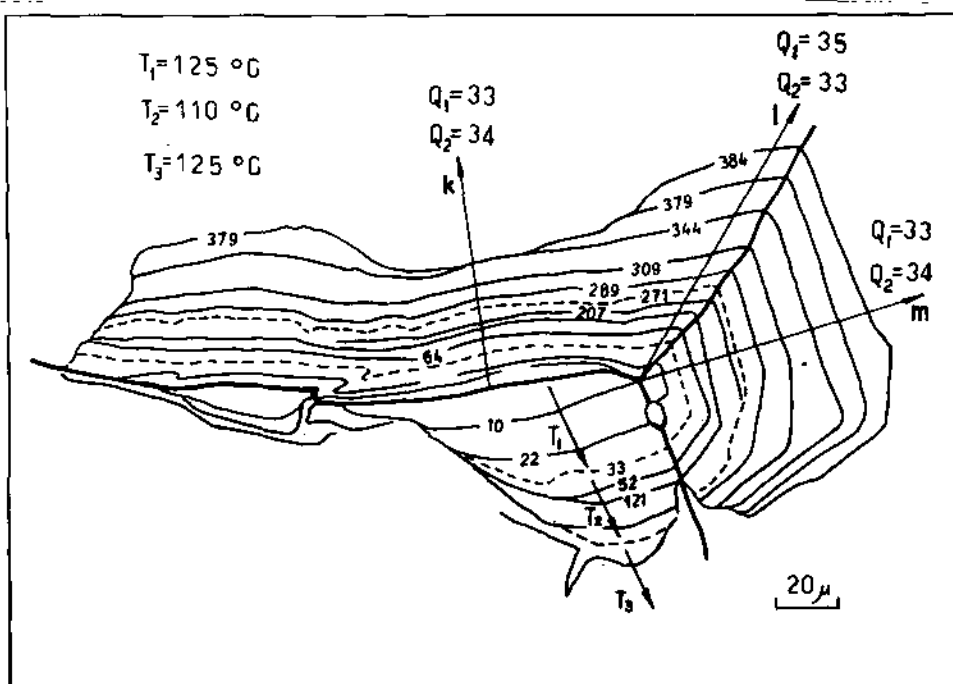


fig. 29- Posiciones de la interfase  $\beta' - \beta^0$  para los tiempos ( min.) indicados sobre cada curva. Las líneas de trazos marcan los cambios de temperatura

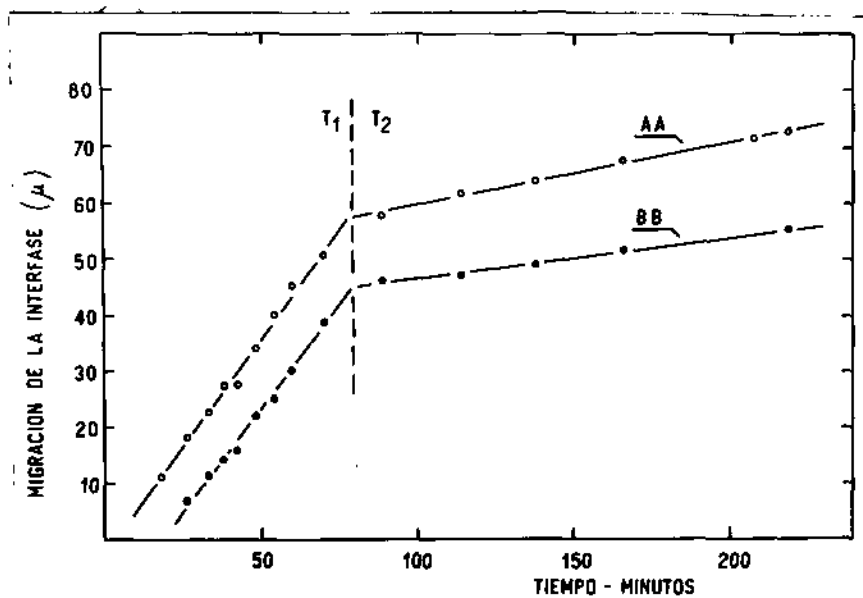


fig. 30- Cambio de pendiente al pasar de  $T_1$  a  $T_2 < T_1$   
( curva típica )

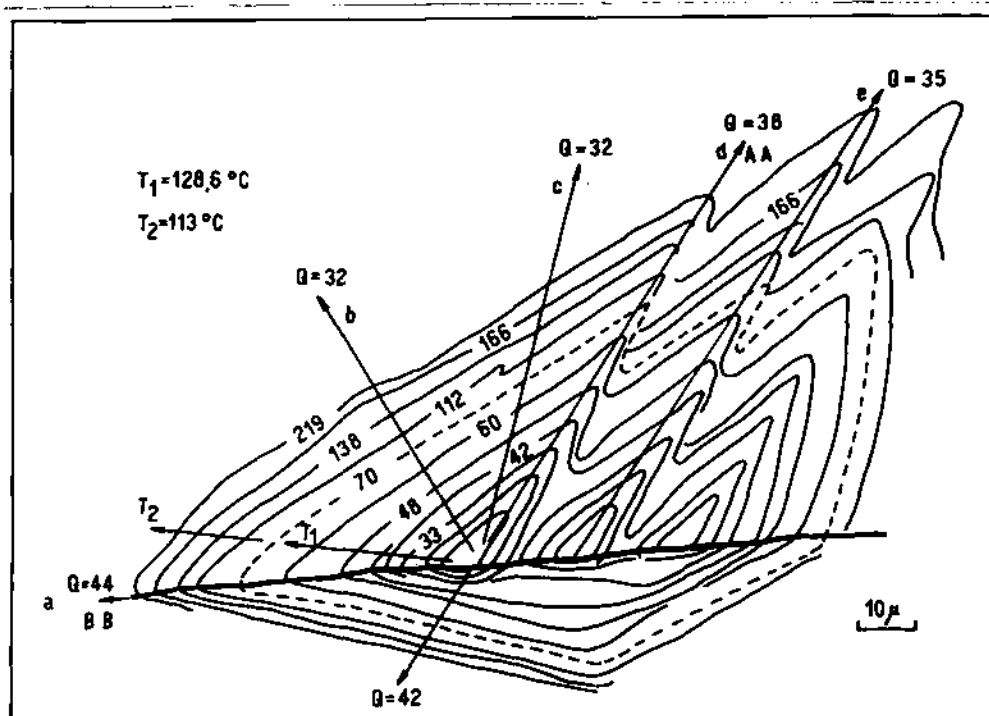


fig. 31- Posiciones de la interfase  $\beta'$ - $L_0$  para los  
tiempos ( min.) indicados sobre cada curva

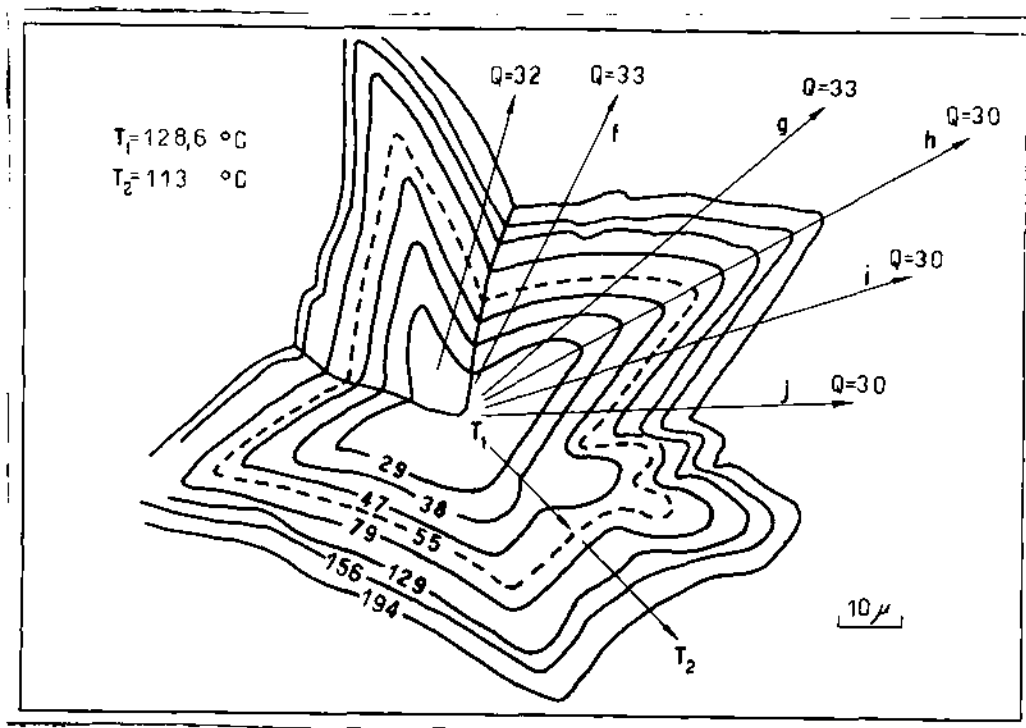


fig. 32- Idem fig. 31

19.- Apartir de los datos de velocidad de migración medidos con platina caliente, se calculó la energía libre de activación  $\Delta G^*$  para la transformación en la aleación de composición 50% atómico.

A cada temperatura se midieron valores de la velocidad de migración de la interfase en distintas direcciones, y usando la ecuación / 11 / para cada una de ellas se calculó  $\Delta G^*$ ; para dicho cálculo se estimó la distancia de salto  $\delta_B$  en  $2 \times 10^{-8}$  cm y la fuerza impulsora  $\Delta G$  en 35 cal/mol ( 37 ).

Se utilizó un único valor de  $\Delta G$  ya que las variaciones de  $\Delta G$  con la temperatura son posiblemente poco importantes.

Los resultados obtenidos, se muestran en ( tabla VII ) y presentan poca dispersión, agrupándose en torno a un valor medio

$$\overline{\Delta G^*} = 18,1 \text{ Kcal/mol.}$$

Los resultados muestran que  $\Delta G^*$  no depende de la temperatura de transformación.

TABLA VII

| $T^{\circ}\text{C}$ | $G \text{ cm/seg} \times 10^7$ | $\Delta G^* \text{ Kcal/mol}$ |
|---------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 154                 | 50                             | 17,8                          |
|                     | 100                            | 17,3                          |
|                     | 190                            | 16,7                          |
|                     | 300                            | 16,3                          |
| 150                 | 6                              | 20,0                          |
|                     | 4                              | 19,5                          |
|                     | 62,5                           | 17,5                          |
|                     | 25                             | 18,3                          |
| 141                 | 8,6                            | 18,8                          |
|                     | 21                             | 18,3                          |
|                     | 10,7                           | 18,5                          |
|                     | 6,5                            | 18,9                          |
| 139                 | 60                             | 17,0                          |
| 128                 | 7,3                            | 18,2                          |
|                     | 13,3                           | 17,7                          |
| 113                 | 1,7                            | 18,6                          |
|                     | 2,6                            | 18,4                          |

20.- Para la estimación de la energía de activación se siguió exactamente el proceso ya indicado ( IV, 18 ), iniciándose la transformación de la probeta a una temperatura  $T_1$  y cuando se estimó que la fracción transformada había alcanzado el valor de  $X \simeq 0,5$  se realizó en cambio a la temperatura  $T_2$  ; en todas las experiencias se tomó el valor de  $T_1 - T_2$  aproximadamente de  $15^\circ\text{C}$ .

Los valores de  $Q$  se calcularon mediante la ecuación / 19 / midiendo el cambio de pendiente ( fig. 30 ), en algunas experiencias se efectuaron dos saltos de temperatura ( fig. 29 ) obteniéndose dos valores de  $Q$  coincidentes dentro del error experimental.

El conjunto de resultados obtenidos se agrupa en ( tabla VIII ). De acuerdo a la teoría de procesos térmicamente activados ( I, 3 y 4 ) la migración de la interfase puede ser descripta por la ecuación / 27 / en la que se calculó el factor preexponencial  $A e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$

$$G = e \cdot \frac{kT}{h} \cdot A \cdot \delta_B \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{Q}{RT}} \left[ 1 - e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \right] \quad / 27 /$$

donde:

$k$  = constante de Boltzmann

$h$  = constante de Planck

$\delta_B$  = distancia media estimada para la migración de la interfase por cada salto de los átomos (  $2 \times 10^{-8} \text{ cm}$  )

$\Delta G$  = diferencia de energías libres entre  $\zeta^0$  y  $\beta'$  ; se tomó el valor de  $-35 \text{ cal/mol}$  como promedio entre las temperaturas  $110$  y  $140^\circ\text{C}$  según ( 37 ).

$Q$  = energía de activación experimental cal/mol

$G$  = componente de velocidad de migración de la interfase en la superficie cm/seg

$A$  = factor asociado a la fracción de átomos situados en la interfase que participan en la transformación; varía entre 0 y 1, en esta experiencia se tomó igual a 1

$\Delta S^*$  = entropía de activación

En ( tabla VIII ) se muestran los valores calculados para el factor  $A e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$  y además se incluyen los valores correspondientes de  $\Delta S^*$ .

TABLA VIII

| $T_1$<br>°C           | $T_2$<br>°C | Q<br>$\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ | $\Delta G^*(T_1)$<br>e<br>$\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ | $\Delta G^*(T_2)$<br>$\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ | $\Delta S^*$<br>$\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$ | A e R                   |
|-----------------------|-------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------|
| 128,6<br>fig. 31      | 113         | 44                                    | a                                                          | 17,8                                                  | 18,6                                            | 64 $10^{14}$            |
|                       |             | 32                                    | b                                                          | 18,5                                                  | 18,9                                            | 32 $8,9 \times 10^6$    |
|                       |             | 32                                    | c                                                          | 18,3                                                  | 18,6                                            | 32,5 $10^7$             |
|                       |             | 38                                    | d                                                          | 17,7                                                  | 18,3                                            | 49 $4,4 \times 10^{10}$ |
|                       |             | 35                                    | e                                                          | -                                                     | -                                               | -                       |
| 128,6<br>fig. 32      | 113         | 32                                    | f                                                          | 18,2                                                  | 18,7                                            | 32,6 $1,2 \times 10^7$  |
|                       |             | 33                                    | g                                                          | 18,1                                                  | 18,5                                            | 35,4 $5,0 \times 10^7$  |
|                       |             | 30                                    | h                                                          | 18,2                                                  | 18,6                                            | 27,5 $10^6$             |
|                       |             | 30                                    | i                                                          | 18,1                                                  | 18,5                                            | 28 $1,2 \times 10^6$    |
|                       |             | 30                                    | j                                                          | 18,3                                                  | 18,7                                            | 27,3 $7,0 \times 10^5$  |
| 125<br>110<br>fig. 29 | 110         | 33                                    | k                                                          | -                                                     | -                                               | -                       |
|                       |             | 34                                    |                                                            | -                                                     | -                                               | -                       |
|                       | 125         | 33                                    | l                                                          | 17,8                                                  | 17,1                                            | 29,8 $3,1 \times 10^6$  |
|                       |             | 35                                    |                                                            | 17,1                                                  | 18                                              | 29,5 $2,5 \times 10^6$  |
|                       |             | 33                                    | m                                                          | -                                                     | -                                               | -                       |
|                       |             | 34                                    |                                                            | -                                                     | -                                               | -                       |

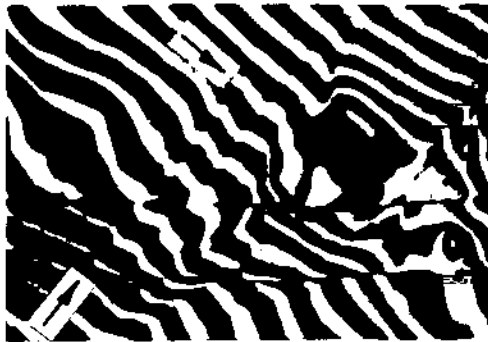
°C dirección de medida en (figs. 29, 31 y 32)

21.- Para determinar algunos aspectos de la morfología de los granos  $\xi^0$ , se realizaron observaciones metalográficas de probetas transformadas a temperaturas comprendidas entre 120 y 180°C, no encontrándose un cambio de morfología en los granos de  $\xi^0$ . Estos granos muestran las siguientes características:

- a) A las temperaturas que se realizaron las observaciones en platina caliente se producen bordes "rectos" y "curvos", siendo mayor la proporción de estos últimos. La velocidad de migración  $G$  es aproximadamente igual en ambos casos.
- b) En todas las experiencias se observó una relación de orientación definida para todos los granos  $\xi^0$  que crecen dentro de un mismo grano de  $\beta'$ . Dentro de cada grano  $\beta'$  se observaron por diferente actividad óptica, no más de cuatro direcciones de crecimiento para  $\xi^0$ .
- c) No se observó que granos de fase  $\xi^0$  atravesaran un borde de grano  $\beta'$ ; en algunos casos se observó un crecimiento "columnar" de los granos nucleados en la superficie libre (fig. 23), debido a que se han "tocado" lateralmente y continúan creciendo en la dirección libre.
- d) Se observó la superficie de las probetas parcialmente transformadas, por interferometría; la (fig. 33) muestra el resultado obtenido para una forma típica de crecimiento en esta aleación. Inicialmente la superficie pulida no presentaba ninguna discontinuidad, pero después de la transformación se observó un relieve que aparece como deformación localizada en la proximidad de la interfase  $\beta' - \xi^0$ .



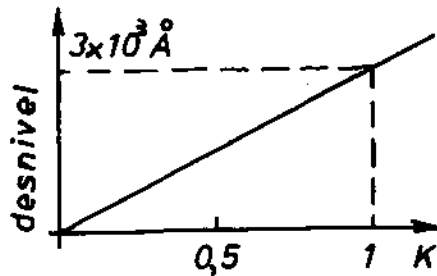
a)



b) fig. 33-

a: superficie parcialmente transformada

b: la misma zona observada con interferómetro



e) Algunos granos de  $\zeta^0$  deformaron plásticamente por maclado, como se observa en ( fig. 34 ); esto ocurrió en probetas de 3 mm de espesor aproximadamente, que después de recocidas a  $T \sim 200^\circ\text{C}$  presentaron una cantidad de maclas en los granos de  $\zeta^0$  correspondientes a determinadas direcciones de los primitivos granos  $\beta'$ . La misma experiencia fue realizada recociendo a  $T \sim 265^\circ\text{C}$  y el número de maclas observado fue mucho menor pero con las mismas propiedades.



fig. 34- Superficie totalmente transformada con maclas orientadas preferencialmente.

f) En ( fig. 35 ) se muestra la evolución de maclas para distintos tiempos de recocido en probetas de espesor  $\sim 0,3$  mm, en estas probetas la observación de maclas fue muy escasa. La migración de la interfase  $\beta' - \xi^0$  siempre se realizó en forma uniforme excepto cuando dos interfases avanzando en sentido contrario se encontraron muy proximas ( fig. 35 u ).

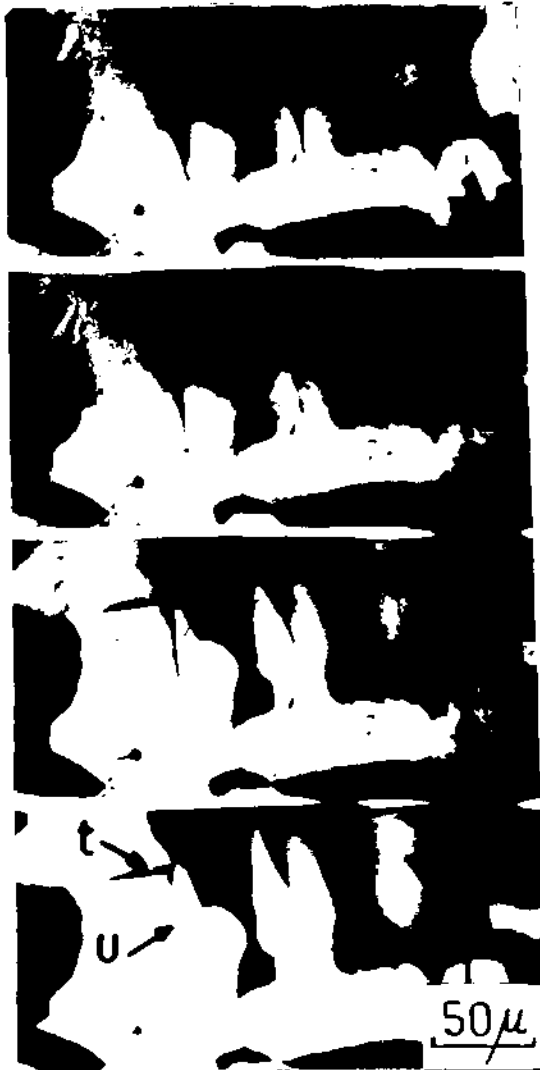


fig. 35- Superficie parcialmente transformada a distintos tiempos

t : macla

u : interfases próximas

22.- Los coeficientes de difusión en volumen y en borde de grano fueron calculados usando el resultado generalizado por Seibel ( 38 ) del método de Gruzin ( 33, 39 y 40). Este método es una combinación del método de seccionamiento directo y técnicas de absorción, que es válido cuando la radiación se absorbe exponencialmente. La actividad de cada probeta luego del recocido de difusión se mide después de cada abrasión y con estos datos se construye una curva de penetración. Este método requiere conocer el valor del coeficiente de absorción lineal  $\mu$  de la radiación usada, pero para casos límites de radiación muy absorbida o de radiación muy poco absorbida, existen soluciones simples de la ecuación de Fick que no necesitan el cálculo exacto de  $\mu$ .

La solución de la segunda ley de Fick ( 41 ) dada por el método de Gruzin para un medio semiinfinito con una capa delgada de radioisótopo depositada en la superficie plana, es:

$$\mu A_n - \frac{\partial A_n}{\partial y_n} = \frac{A_0}{\sqrt{\pi D t}} e^{\left(-\frac{y_n^2}{4 D t}\right)}$$

/ 28 /

donde:

$\mu$  = coeficiente de absorción de la radiación  $\text{cm}^{-1}$

$A_n$  = actividad después de la abrasión  $n$

$t$  = tiempo de recocido seg

$D$  = coeficiente de difusión en volumen  $\text{cm}^2/\text{seg}$

$y_n$  = distancia a la superficie inicial luego de la abrasión  $n$ .

Cuando se consideran las dos condiciones límites:

a) para radiación muy absorbida, por ejemplo  $\text{Ni}^{63}$  emisor  $\beta$  de 0,067 Mev, resulta:

$$\frac{\partial A_n}{\partial y_n} \ll \mu A_n$$

b) para radiación muy poco absorbida, por ejemplo  $\text{Co}^{60}$  y  $\text{Ag}^{110}$  emisores  $\gamma$ , resulta:

$$\frac{\partial A_n}{\partial y_n} \gg \mu A_n$$

La ecuación que resulta de / 28 / para el caso de radiación poco absorbida ha sido integrada por Philibert ( 42 ), obteniendo la ecuación:

$$\frac{A_n}{2A_0} = \frac{1}{2} \left[ 1 - \phi(u_n) \right] \quad / 29 /$$

donde:

$$\phi = \text{función error} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^u e^{-x^2} dx$$

$$u_n = \frac{y_n}{\sqrt{4Dt}}$$

La ecuación / 29 / permite medir  $D$  directamente a partir de los datos experimentales como cuando se usa el método de seccionamiento directo.

El valor de  $\mu$  fue calculado ( apéndice D ) y se encontró que suponer que la radiación  $\gamma$  emitida por los isótopos  $\text{Zn}^{65}$  y  $\text{Ag}^{110}$  es poco absorbida, es válido para la aleación AgZn, lo que permite aplicar el método con seguridad.

Los coeficientes de difusión en volumen  $D$  y en borde de grano

$D_{bg}$  se midieron en cada probeta a partir de una misma curva

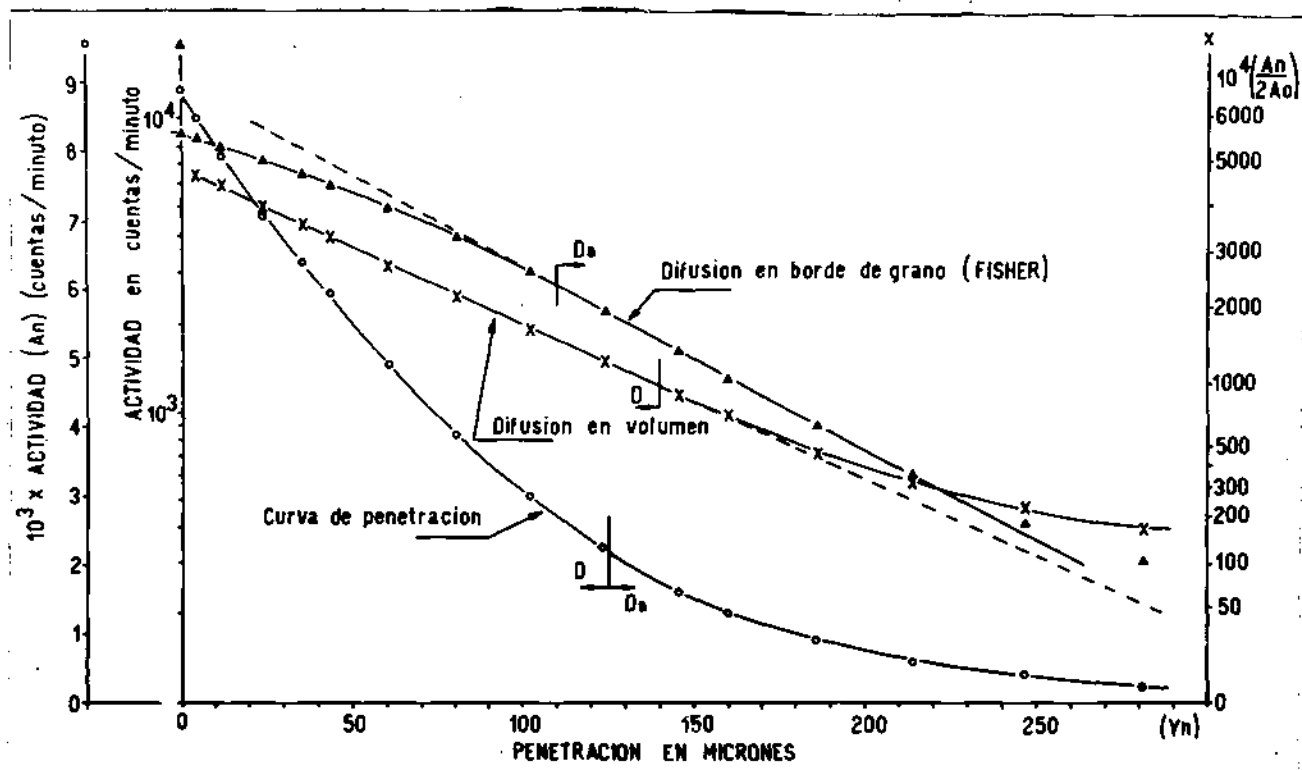


fig. 36- Curvas típicas obtenidas en la experiencia de difusión

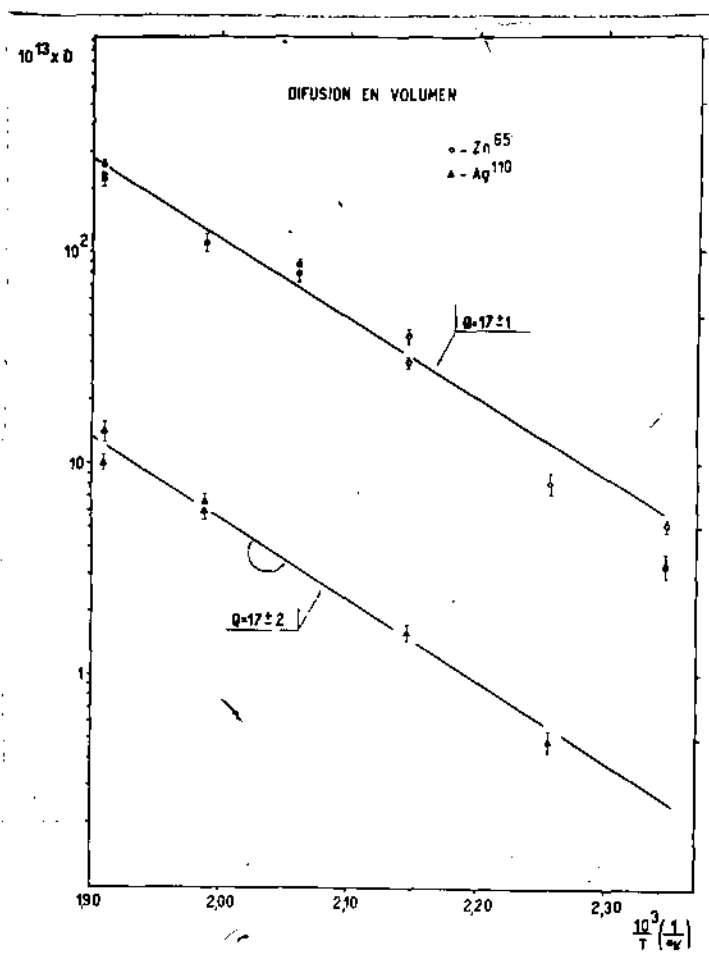


fig. 38-

de penetración ( 43 ). En ( fig. 36 ) se muestra una curva típica donde se indican las dos zonas siguientes:

a) una zona de menor penetración que corresponde a difusión en volumen en que el gráfico  $\frac{A_n}{2A_0}$  ( en escala probabilística ) vs.  $y_n$  ( en escala lineal ) equivalente a representar  $\ln A_n$  vs.  $y_n^2$  da aproximadamente una recta.

b) una zona de mayor penetración que corresponde a difusión por borde de grano, en que el gráfico  $\ln A_n$  vs.  $y_n$  ó  $y_n^{6/5}$  da aproximadamente una recta.

23.- El cálculo de D se hizo midiendo la pendiente de las rectas trazadas por cuadrados mínimos para cada probeta ( por ejemplo: fig. 36 ).

La ecuación / 29 / implica que la ordenada al origen valga  $1/2$ , con los datos experimentales esta condición no siempre se cumple y es necesario tomar otro valor de la actividad inicial  $A'_0$ , obtenido a partir de  $A'_0/2A_0$ . El proceso se repite iterativamente hasta que la ordenada al origen sea  $1/2 \pm \Delta$  donde  $\Delta$  es un error prefijado ; en todas las mediciones se adoptó  $\Delta = \pm 0,005$ . Todo el cálculo se hizo por medio de una computadora ( apéndice E ), obteniéndose los resultados que se muestran en ( tabla IX ).

TABLA IX

COEFICIENTE DE DIFUSION EN VOLUMEN DE  $\text{Ag}^{110}$  Y  $\text{Zn}^{65}$ 

| T°C | $\text{Ag}^{110}$<br>$10^{13} \times D$<br>$\text{cm}^2/\text{seg}$ | $\text{Zn}^{65}$<br>$10^{13} \times D$<br>$\text{cm}^2/\text{seg}$ | tiempo de re-<br>cocido<br>seg |
|-----|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 153 | -                                                                   | 3,8                                                                |                                |
|     | -                                                                   | 5,5                                                                |                                |
| 170 | 1,5                                                                 | 9,0                                                                | $8,74 \times 10^6$             |
|     | 0,56                                                                | 2,7                                                                |                                |
| 193 | 1,6                                                                 | 41                                                                 | $8,29 \times 10^6$             |
|     | 6,8                                                                 | 30                                                                 |                                |
| 212 | 9,8                                                                 | 80                                                                 | $8,29 \times 10^6$             |
|     | 7,2                                                                 | 85                                                                 |                                |
| 230 | 6,8                                                                 | 120                                                                | $5,17 \times 10^6$             |
|     | 6,1                                                                 | -                                                                  |                                |
| 251 | 10                                                                  | 240                                                                | $2,27 \times 10^6$             |
|     | 15                                                                  | 270                                                                |                                |
|     | 16                                                                  | 220                                                                |                                |

24.- La difusión en borde de grano ha sido estudiada usando un modelo como el indicado en ( fig. 37 )

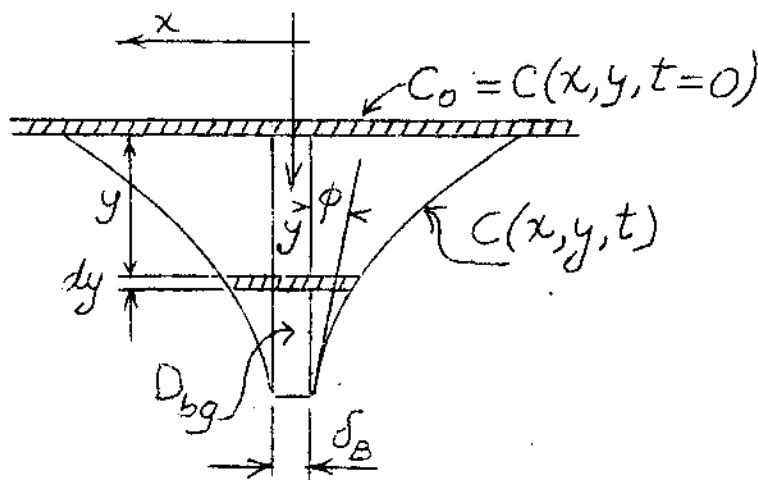


fig. 37- Modelo de borde de grano

donde:

- $D$  = coeficiente de difusión en volumen
- $D_{bg}$  = coeficiente de difusión en borde de grano
- $\delta_B$  = ancho del borde de grano
- $t$  = tiempo de recocido

El cálculo de  $D_{bg}$  con el modelo de borde de grano presentado ha sido resuelto para dos tipos límites de fuente superficial:

- a) fuente de concentración constante  $C_0$  durante el recocido de difusión ( 44, 45 )
- b) fuente instantánea: en este caso el depósito tiene una dada cantidad de material inicial que decrece con el avance de la difusión ( 46 ).

Estos dos casos límites ( a y b ) tienen una diferencia importante en el aspecto de las curvas de concentración constante ( 46 ), esta diferencia resulta por una disminución de  $C_0$  cerca del

borde de grano, debido a que la difusión es allí más rápida que en cualquier otro lugar.

Se tiene experimentalmente el caso de fuente de concentración constante cuando el depósito es de espesor importante y el valor de  $(Dt)^{1/2}$  relativamente bajo, si el depósito es delgado, esta condición puede ser aproximada si se produce difusión superficial muy rápida. El caso de condición de fuente de concentración constante fue resuelto en forma aproximada por Fisher ( 44 ) y en forma exacta por Whipple ( 45 ).

En el cálculo de  $D_{bg}$  según Fisher, se supone:

- $D_{bg} \gg D$
- $D_{bg}$  y  $D$  no son funciones de la concentración.
- Concentración en el borde de grano igual que en la red en contacto con el borde de grano.
- Se considera despreciable la difusión en volumen en la dirección  $y$  ( fig. 37 ).

Con estas condiciones las curvas de penetración son descriptas por la ecuación siguiente:

$$C(x,y,t) = C_0 e^{-\left\{ -\left( \frac{2D}{D_{bg}\delta_B} \right)^{1/2} / (\pi Dt)^{1/4} \right\} y} \phi\left( \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \quad / 30 /$$

donde:

$\phi$  = función error

$t$  = tiempo de recocido seg.

Integrando respecto de  $x$  se puede tener la concentración media  $\bar{C}$  en  $y$  :

$$\bar{C} \propto t^{1/2} e^{-\left\{ -\left( \frac{2D}{D_{bg}\delta_B} \right)^{1/2} / (\pi Dt)^{1/4} \right\} y} + cte. \quad / 31 /$$

De esta forma graficando  $\ln \bar{C}$  vs.  $y$  se puede calcular  $(D_{bg} \cdot \delta_B)/D$ , lo que permite evaluar  $D_{bg}$  conociendo  $D$  y estimando  $\delta_B$ .

La solución dada por Whipple al caso de fuente de concentración constante, no hace la aproximación que implica la suposición  $\delta$  de Fisher y es exacta, pero de forma integral y muy complicada de aplicar a los resultados experimentales, por lo tanto no será descripta aquí.

Susuoka para el caso de condición superficial de fuente instantánea ha desarrollado una solución exacta desde el punto de vista matemático, pero al igual que la solución dada por Whipple desprecia la difusión en la superficie ( hacia el borde de grano ). Sin embargo este efecto en algunos casos ha sido observado experimentalmente ( 46 ). A pesar de esto, si se utiliza el método de seccionamiento, el modelo de Susuoka resulta útil para determinar los coeficientes de difusión en borde de grano cuando la capa de radioisótopo depositada es muy delgada.

La relación dada por Susuoka es la siguiente:

$$-\frac{\partial \ln \bar{C}}{\partial Z^{6/5}} = -\frac{\partial \ln \bar{C}}{\partial \left( \frac{\eta}{\beta^{1/2}} \right)^{6/5}} = 0,72 \beta^{0,008} \quad / 32 /$$

donde:

$C$  = concentración media debida a la difusión por bordes de grano

$$\eta = \frac{Z}{\sqrt{Dt}}$$

$$\Delta = \frac{D_{bg}}{D}$$

$$Z = \frac{\eta}{\beta^{1/2}}$$

$$\beta = \frac{D}{(\Delta - 1) \delta_B} \cdot \frac{1}{2 \sqrt{Dt}}$$

Así, la determinación experimental de  $\beta$  permite evaluar  $D_{bg}$  en la ecuación / 32 / cuando se conoce  $\delta_B$  y se estima  $\delta_B$ . El parámetro  $\beta$  indica en cierta forma cuán importante es la penetración en borde de grano con respecto a la penetración debida a difusión en volumen; valores crecientes de  $\beta$  hacen que el perfil de concentración constante ( fig. 37 ) tienda a ser agudo, es decir, que el ángulo  $\phi$  disminuye a medida que  $\beta$  crece. Cálculos numéricos usando la solución de Susuoka han mostrado que la concentración de radioisótopo debida a difusión en volumen decrece con la penetración mucho más rápidamente que la concentración debida a difusión por bordes de grano y que más allá de cierta penetración, la difusión por borde de grano se hace preponderante obteniéndose aproximadamente rectas cuando se representa  $\ln \bar{C}$  vs.  $y^{6/5}$ .

La determinación de  $D_{bg}$  usando la solución de Susuoka, puede hacerse usando la ecuación / 32 / en forma similar a cuando se usa la solución de Whipple, o más simplemente utilizando un cálculo sugerido por Susuoka ( 47 ) en que propone la siguiente relación:

$$0,973 \log (\Delta - 1) = 6,567 - 1,644 \log \gamma - \log \sqrt{Dt} \quad / 33 /$$

donde se ha supuesto  $\delta_B \approx 5 \times 10^{-8} \text{ cm}$  y  $\gamma = \frac{\partial \log \bar{C}}{\partial y^{6/5}}$

La relación entre los coeficientes de difusión obtenidos a partir de las soluciones de Susuoka y de Fisher, ha sido estimada ( 46 ) en:

$$\frac{D_{bg}(\text{Susuoka})}{D_{bg}(\text{Fisher})} \approx 2 \text{ a } 3$$

En cuanto a la relación de energías de activación, la estimación ha sido hecha en forma semiempírica y el resultado sugiere:

$$Q_{\text{Fisher}} \approx Q_{\text{Susukoka}}$$

Le Claire ( 48 ) ha realizado una comparación de las diferentes soluciones y ha evaluado en forma numérica la solución de Whipple, representándola gráficamente, lo que permite hacer una comparación detallada con la solución de Fisher; el resultado más interesante es que un uso indiscriminado de la solución de Fisher puede conducir a obtener energías de activación altas para la difusión en borde de grano, especialmente en bordes de bajo ángulo.

La solución de Whipple es también comparada con la obtenida por Susukoka y para el método de seccionamiento, las dos soluciones dan el mismo valor de  $D_{bg}$ . Esta es una ventaja sobresaliente del método de seccionamiento, ya que experimentalmente son difíciles de controlar las condiciones de fuente de concentración constante o fuente instantánea, que pueden regir sobre la superficie de las probetas.

25.- La aplicación del método de Gruzin a la solución de Fisher se hace mediante la ecuación generalizada ( 40 ) que en este caso se reduce a:

$$\ln\left(\mu A_n \frac{\partial A_n}{\partial y_n}\right) = \text{cte.} - \frac{2^{1/2}}{(\pi D t)^{1/4}} \left( \frac{D}{D_{bg} \delta_B} \right)^{1/2} y_n$$

dado que en esta experiencia se cumple la condición  $\frac{\partial A_n}{\partial y_n} \gg \mu A_n$ , la ecuación / 34 / se puede integrar entre  $y_n \leq y \leq \infty$ , resultando:

$$A_n = \frac{cte.}{K} \cdot e^{-K y_n}$$

/ 35 /

donde:

$$K = \frac{2^{1/2}}{(\pi D t)^{1/4}} \left( \frac{D}{D_{bg} \delta_B} \right)^{1/2}$$

De acuerdo a la solución de Fisher, las curvas de penetración son descriptas con las ecuaciones / 30 y 31 / por lo tanto, los valores experimentales se graficaron en la forma

$\ln A_n$  vs.  $y_n$ . Una curva típica resultante se muestra en ( fig. 36 ) donde se indica el rango de penetración lograda principalmente por difusión en borde de grano; por estos puntos se hizo pasar una recta con el método de cuadrados mínimos y de su pendiente se calculó el valor  $(D_{bg} \delta_B) / D$ .

Se estimó  $\delta_B \approx 5 \times 10^{-8}$  cm y los valores de  $D$  fueron los medidos experimentalmente en la misma probeta y por consiguiente a la misma temperatura ( IX ).

Los valores de  $D_{bg}$  obtenidos se muestran en ( tabla X ).

En forma similar se aplicó el método de Gruzín a la solución desarrollada por Susuoka y se hizo el cálculo de los coeficientes de difusión graficando los valores experimentales en

la forma  $\ln A_n \propto \ln \bar{C}$  vs.  $y^{6/5}$  por el conjunto de puntos resultante se trazó una recta por cuadrados mínimos y a

partir de su pendiente se calculó el valor del coeficiente de difusión usando la ecuación / 33 / y valores de  $\delta_B$  y  $D$  iguales que al usar el método de Fisher.

Los resultados se muestran en ( tabla X )

TABLA X

COEFICIENTES DE DIFUSION EN BORDE DE GRANO  $D_{bg}$  cm<sup>2</sup>/seg

| T°C | Método de Fisher                         |                                              | Método de Suzuoka                        |                                           |
|-----|------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|
|     | Zn <sup>65</sup><br>$10^8 \times D_{bg}$ | Ag <sup>110</sup><br>$10^{10} \times D_{bg}$ | Zn <sup>65</sup><br>$10^8 \times D_{bg}$ | Ag <sup>110</sup><br>$10^9 \times D_{bg}$ |
| 153 | 1,34                                     | -                                            | 2,77                                     | -                                         |
| 170 | 2,23                                     | 5,8                                          | 4,77                                     | 1,09                                      |
| 193 | 9,93                                     | 44,7                                         | 24,4                                     | 8,37                                      |
| 212 | 68,7                                     | 304                                          | 149                                      | 58,2                                      |
| 230 | 139                                      | 191                                          | 253                                      | 35,3                                      |
| 251 | 373                                      | 588                                          | 662                                      | 401                                       |

26.- Para las energías de activación de difusión en volumen se ha encontrado empíricamente ( 41 ) que la dependencia de los coeficientes de difusión de la temperatura puede ser descripta por una ecuación del siguiente tipo:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

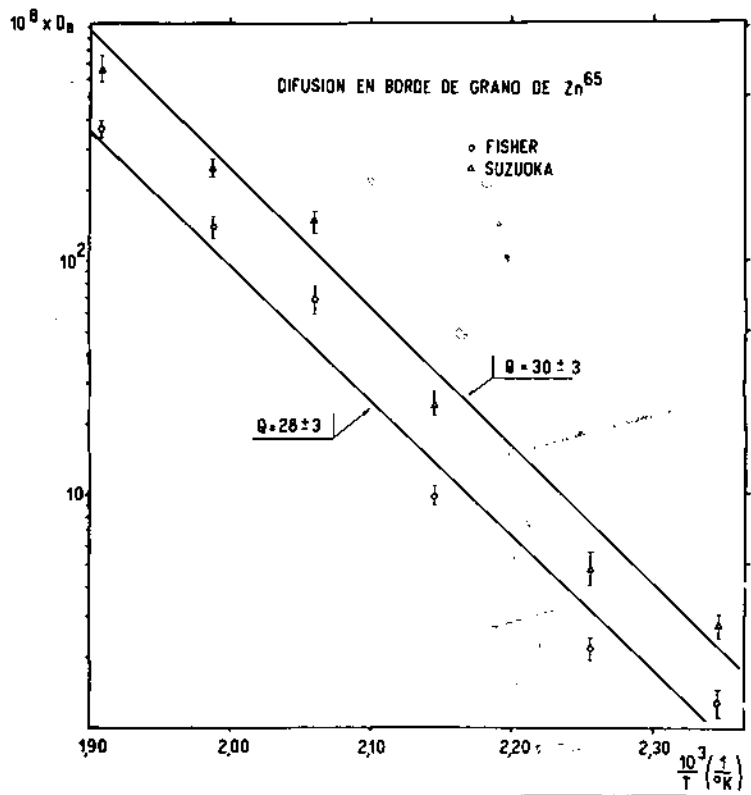


fig. 39-

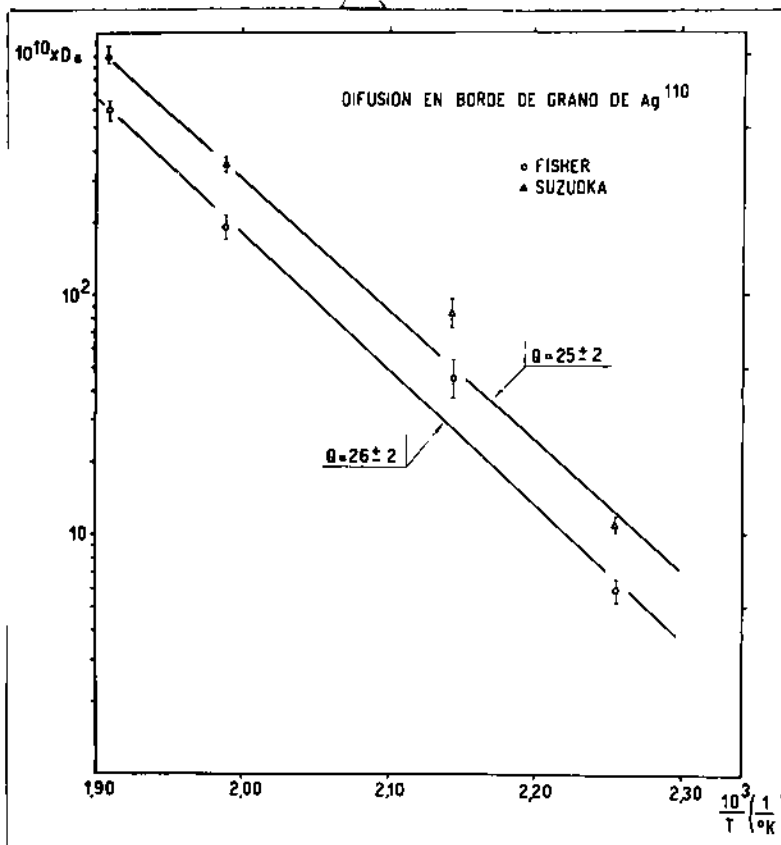


fig. 40-

donde se ha supuesto que  $D_0$  y  $Q$  son independientes de la temperatura. Con los valores de (tabla IX) se construyó un gráfico  $\ln D(T)$  vs.  $1/T$  y por los puntos obtenidos se trazó una recta por cuadrados mínimos ( fig. 38 ) de cuya pendiente se calculó el valor de  $Q_v$  ;  $D_0$  se calculó haciendo  $\frac{1}{T} \rightarrow 0$ . Los valores de  $Q_v$  y  $D_0$  se muestran en ( tabla XI ).

Para las energías de activación de difusión en borde de grano se supuso válida la ecuación / 36 / y se representaron los coeficientes de ( tabla X ) en la misma forma que se hizo para difusión en volumen ( figs. 39 y 40 ) obteniéndose  $Q_{bg}$  y  $D_0$ . Los resultados correspondientes a los dos tipos de solución de borde de grano se muestran en ( tabla XI ).

TABLA XI

VALORES DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACION  $Q$  DE DIFUSION EN Kcal/mol  
Y COEFICIENTES  $D_0$  EN  $\text{cm}^2/\text{seg}$

| isó-<br>topo      | difusión en volumen |                      | difusión en borde de grano |                   |                   |                   |
|-------------------|---------------------|----------------------|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                   |                     |                      | método de Fisher           |                   | método de Suzuoka |                   |
|                   | $Q_v$               | $D_{0v}$             | $Q_{bg}$                   | $D_0$             | $Q_{bg}$          | $D_0$             |
| Zn <sup>65</sup>  | $17 \pm 1$          | $4 \times 10^{-4}$   | $28 \pm 3$                 | $1,2 \times 10^6$ | $27 \pm 4$        | $1,6 \times 10^6$ |
| Ag <sup>110</sup> | $18 \pm 2$          | $3,7 \times 10^{-5}$ | $26 \pm 2$                 | $3,6 \times 10^3$ | $25 \pm 2$        | $2,8 \times 10^3$ |

V) DISCUSION

27.- El exponente  $n$  de la ecuación de Johnson-Mehl según lo dicho en ( I, 6,7 ) puede ser asociado a la geometría de las partículas que crecen cuando se trata de nucleación en volumen y también a los diferentes lugares de nucleación, cuando se trata de nucleación en lugares preferenciales ( bordes, aristas y esquinas ) ( 31 ).

Las observaciones en probetas parcialmente transformadas y pulidas electrolíticamente ( fig. 25 ), permiten suponer que la nucleación y el crecimiento coexisten por lo menos en la primera parte de la transformación, esto equivale a decir que la saturación de los lugares posibles de nucleación, no ocurrirá en el comienzo de la reacción, y en este caso las cinéticas pueden ser descriptas con la ecuación / 25 / con  $n$  comprendido entre 3 y 4 ( I, 7 ).

Los granos de  $\zeta^0$  observados en las micrografías obtenidas durante la transformación, mantuvieron aproximadamente constante su morfología.

La nucleación de la fase  $\zeta^0$  en la superficie de probetas pulidas y parcialmente transformadas dió resultados que indican una nucleación preferencial en la superficie de las probetas. Dado que durante la transformación se produce un aumento de volumen

$\Delta V / V = + 0,6\%$ , la acomodación de este cambio de volumen requiere una energía de deformación, y es probable que esta energía sea menor para los núcleos que crecen en la superficie de la probeta, ya que es en la superficie donde la acomodación del cambio de volumen se puede producir más fácilmente.

La nucleación observada en la superficie de la probeta reducida electrolíticamente ( fig. 23a,b ) ha probado que la posible introducción de defectos en la superficie al fabricar la probeta.

no es un factor determinante de la nucleación superficial, pues esta se produce en forma similar después de eliminar la superficie trabajada. La diferente densidad de granos  $\zeta^0$  observados dentro de granos adyacentes de fase  $\beta'$ , hace suponer que la acomodación del cambio de volumen en la superficie es diferente según la orientación cristalográfica de cada grano ( fig. 24 ). La observación de la superficie parcialmente transformada indica que se produce nucleación en la superficie de la probeta y en volumen, siendo la primera mucho más importante en las etapas iniciales de la transformación.

En cuanto a la variación de  $\eta$  observada en las aleaciones de composición 49 y 50% atómico de Zn, es importante analizar el efecto de la superficie de la probeta en la nucleación.

Para considerar este efecto se puede suponer la nucleación en superficie como equivalente a una nucleación adicional en borde de grano que tiene lugar en la primera etapa de la transformación. De esta forma el valor de  $\eta$  crecerá según Cahn ( 31 ) al alcanzar  $X$  un valor en que pasa a ser más importante la contribución a  $X$  debida al crecimiento en volumen de fase  $\zeta^0$ .

Este razonamiento explica que el cambio en el valor de  $\eta$  no sea observable en las probetas con menor porcentaje de Zn, debido a que estas aleaciones transforman con un tamaño de grano mucho más pequeño ( fig. 26 ) y que en este caso, la influencia de la superficie externa considerada como un borde de grano, se hace mucho menos preponderante.

A continuación se estimarán las contribuciones al valor de  $X$  de granos nucleados en volumen y en superficie, para probetas de

dimensiones semejantes a las usadas en resistividad ( III,9 ). Supondremos la fracción transformada  $X$  de la probeta constituida por dos partes, una debida a los núcleos que crecen en volumen y otra debida a los núcleos que crecen en superficie. Puede suponerse en primera aproximación:

- a) que los núcleos son "esféricos"
- b) que los núcleos están uniformemente distribuidos en la superficie con una densidad constante  $N_A$  granos/mm<sup>2</sup>
- c) que todos los núcleos comienzan a crecer al mismo tiempo.

Woodhead ( 49 ) suponiendo núcleos esféricos distribuidos uniformemente en la superficie, ha desarrollado la siguiente expresión que permite calcular el número de núcleos por unidad de volumen:

$$N_V = \frac{\pi N_A^2}{4 N_L} \quad / 37 /$$

donde:

- $N_V$  = número de núcleos por unidad de volumen de la probeta
- $N_A$  = número de núcleos por unidad de área de la probeta
- $N_L$  = número de núcleos por unidad de longitud sobre la superficie de la probeta.

De esta forma, la contribución a  $X$  de los núcleos que crecen en volumen será:

$$X_V = \frac{\pi^2 N_A^2 (G t)^3}{3 N_L V_T} \quad / 38 /$$

donde:

$G$  = velocidad de migración de la interfase

$V_T$  = volumen unitario de la probeta

En forma similar, la contribución a  $X$  de los núcleos que crecen en la superficie de la probeta, puede ponerse:

$$X = \frac{P L_k G t}{V_k}$$

/ 39 /

donde:

$P$  = perímetro de la probeta

$L_k$  = longitud de la probeta

$V_k$  = volumen de la probeta de longitud  $k$ .

Es razonable considerar el perímetro de la probeta como el frente de crecimiento al tiempo  $t$ , y no los granos periféricos por separado. Esto se debe a que la distancia entre granos es  $\sim 5 \mu$  ( fig. 23 ) y esto indica que para una temperatura de por ejemplo  $157^\circ\text{C}$  tardarán aproximadamente 25 segundos <sup>(8)</sup> en ponerse en contacto lateral y formar un frente único, este tiempo ( 25 seg ) es pequeño comparado con  $5 \times 10^2 \text{ seg}$  que es lo que tarda la transformación en completarse.

En ( fig. 41 ) se han representado gráficamente las ecuaciones / 38 y 39 / para  $157^\circ\text{C}$ , temperatura a la que la velocidad de migración de la interfase es aproximadamente  $8 \times 10^{-5} \text{ cm/seg}$ .

Las diferentes curvas han sido trazadas con valores de  $N_V$  del mismo orden que los medidos para las aleaciones de diferente composición ( fig. 26 ).

El resultado indica que la contribución al valor de  $X$  de los

(8) Durante este tiempo la contribución a  $X$  de los núcleos que crecen en la sup. no será lineal como se indica esquemáticamente en ( fig. 41 ).

núcleos que crecen en volumen y de los núcleos que crecen en la superficie, será muy dependiente del tamaño de grano: el efecto de la superficie resulta menor a medida que el tamaño de grano disminuye. Además para cada aleación existirá un tiempo a partir del cual el valor de  $X$  estará determinado principalmente por los núcleos que crecen en volumen; este tiempo calculado según este modelo ( fig. 41 ) para la aleación de composición 50% atómico es del orden del tiempo en que se produce el cambio observado en el valor del exponente  $n$  ( fig. 20 ). Esto sugiere que las inflexiones observadas en ( figs 19 y 20 ) se deben a este efecto de superficie. Los valores de  $n$  medidos por dilatometría ( tabla VI ) ( donde el valor de  $n$  está determinado fundamentalmente por la transformación en volumen debido al tamaño de las probetas ), no han mostrado ninguna dependencia con  $X$ , lo que está de acuerdo con el modelo expuesto.

El valor de  $n$  obtenido por dilatometría fue  $n = 2,2 \pm 0,1$ ; este valor resulta intermedio entre 1,8 y 3,1 que corresponde a los valores extremos de  $n$  obtenidos por resistividad. Dado que la morfología de los granos  $\zeta^0$  para las probetas de resistividad y dilatometría es similar, no se pueden explicar estas diferencias en los valores de  $n$  basándose en las diferencias de morfología de los granos  $\zeta^0$  ( II,7 ).

Estas diferencias de  $n$  podrían explicarse si la velocidad de nucleación en las probetas usadas en resistividad fuese una función  $\dot{N} = \dot{N}(t)$  lo que resultaría en valores de  $n > 3$  ( II,7 tabla IV ). Alternativamente el efecto de la geometría de las probetas podría explicar estos valores de  $n$ .

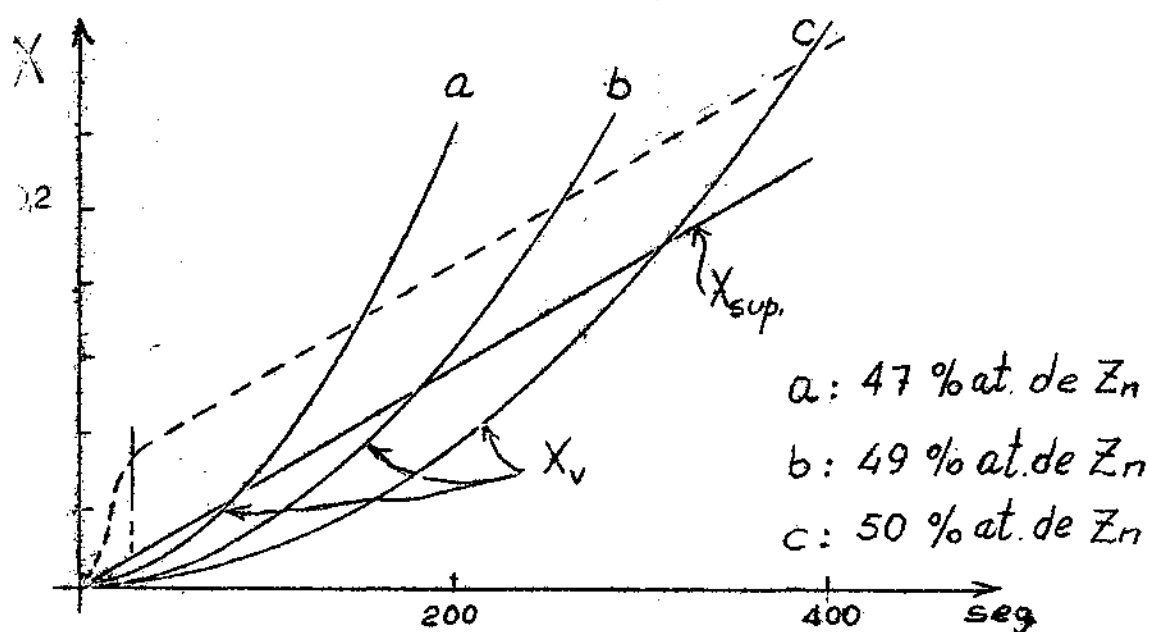


fig. 41

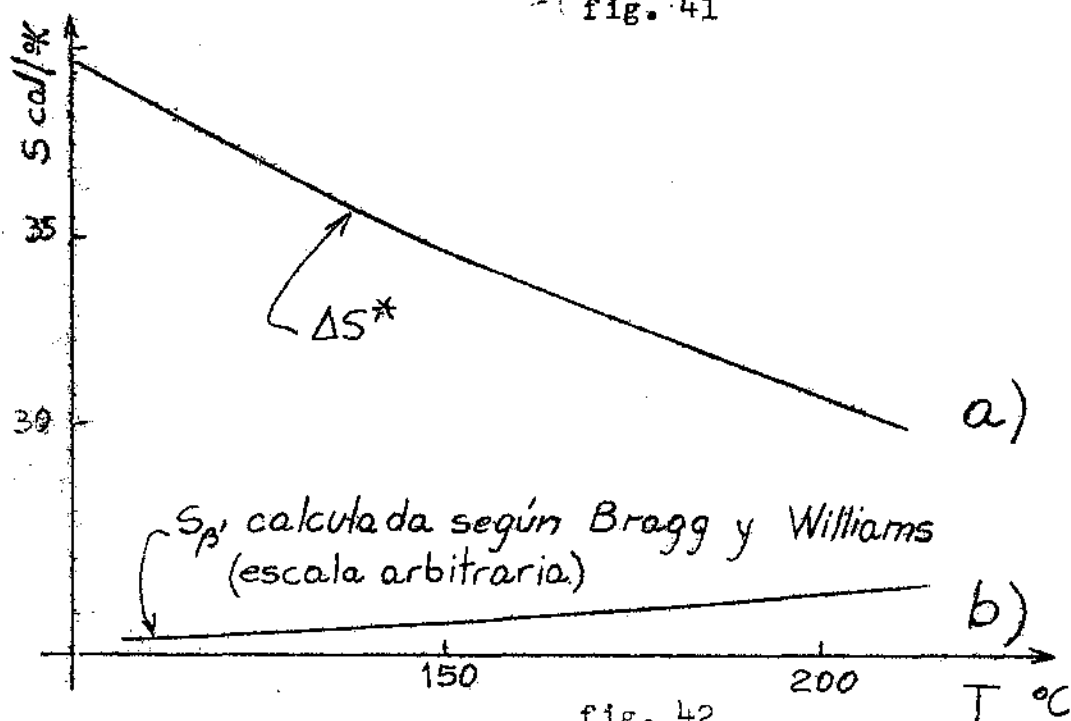


fig. 42

TABLA XII

| sistema | $A' e^{\Delta S^*/R}$ | $\frac{Q}{\text{Kcal/mol}}$ |
|---------|-----------------------|-----------------------------|
| Ag Cd   | 0,4                   | 16                          |
| Cu Zn   | 10                    | 16                          |
| Ag Zn   | $10^3$                | 28                          |
|         | $10^9$                | 37                          |

28.- Los valores de la energía de activación  $Q$  medidos por resistividad ( tabla V ), en particular los medidos por salto de temperatura que dan  $Q = Q(X)$ , resultaron constantes durante toda la transformación; esto sugiere que el mecanismo que controla la transformación es único y no depende de la fracción transformada. En ( tabla V ) se observa una dependencia de  $Q$  con la composición de la aleación, dependencia que puede ser resultado de la variación del grado de orden en  $\beta'$ . En este sistema la fase  $\beta'$  es totalmente ordenada a temperatura ambiente para la composición 50% atómico y la variación del parámetro de orden  $S$  de largo alcance con la temperatura es muy pequeña, en el rango de temperatura en que se estudió la transformación ( 19 ).

Para las aleaciones con menor proporción de Zn, se calculó el valor máximo de  $S$  y resultó:

|            |                        |
|------------|------------------------|
| $S = 1$    | para 50% atómico de Zn |
| $S = 0,96$ | " 49% " " "            |
| $S = 0,92$ | " 48% " " "            |
| $S = 0,88$ | " 47% " " "            |
| $S = 0,80$ | " 45% " " "            |

La celda unitaria de  $\zeta^0$  tiene 3 posiciones ocupadas por átomos de Zn y las 6 posiciones restantes ocupadas indistintamente por Ag o Zn ( II,2 ) por lo que puede considerarse a  $\zeta^0$  como parcialmente ordenada. De esto se puede concluir que el orden de  $\zeta^0$  debe ser poco dependiente de la composición.

Si se supone que  $\beta'$  se desordena al transformarse en  $\zeta^0$  y dado que el grado de orden de  $\zeta^0$  no depende de la composición, se puede pensar que la energía de activación requerida para pro-

vocar este desorden decrecerá a medida que decrece el grado de orden en  $\beta'$ , como ocurre para difusión en CuZn ( 50 ).

De esta forma, la variación medida en el valor de  $Q$  en función de la composición es explicada en términos de la variación del grado de orden  $S$  en  $\beta'$  con la composición.

El valor del factor preexponencial de las ecuaciones / 13 y 15 / obtenido por resistividad ( tabla V ), puede ser puesto en correspondencia en forma cualitativa con un valor de entropía de activación  $\Delta S^*$ ; suponiendo que el cambio de  $\Delta S^*$  pueda ser asociado al cambio de entropía configuracional que se produce debido al cambio del grado de orden. La variación de entropía configuracional crece a medida que la composición de las aleaciones tiende al valor estequiométrico, dando una variación del factor preexponencial en el sentido de los valores medidos.

29.- Los valores de  $Q$  obtenidos con platina caliente con el método de salto de temperatura, se basan en la relación de velocidades de migración de la interfase  $G_1/G_2$  medidas en la superficie de la probeta a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  respectivamente. Los resultados obtenidos ( fig. 30 ) han mostrado que estas velocidades son constantes para cada temperatura y dirección considerada, por lo tanto es razonable suponer que la relación  $G_1/G_2$  es igual a la que se obtendría del cociente de las velocidades absolutas ( normales a la interfase ); si esto no se cumpliera implicaría que debe haber un cambio de dirección en el crecimiento al pasar de  $T_1$  a  $T_2$ , lo cual es poco probable.

Llamando  $\theta_1$  a la relación de orientación entre  $\beta'$  y  $\zeta^0$ ;

y  $\theta_2$  a la relación de orientación entre la interfase de transformación y alguna dirección de  $\beta'$  o de  $\zeta^\circ$ , se debe tener:

$$\text{a } T_1 \quad G_1 = G(\theta_1, \theta_2, T_1)$$

$$\text{a } T_2 \quad G_2 = G(\theta_1, \theta_2, T_2)$$

lo cual sugiere que pueden ocurrir dos cosas:

- a) que  $G_1/G_2$  sea una función de  $\theta_1, \theta_2$ , en este caso el valor de  $Q$  dependerá de la orientación de la interfase, y tendrá lugar un cambio de morfología durante el crecimiento.
- b) que  $G_1/G_2$  no sea función de  $\theta_1, \theta_2$ , esto implica que la morfología de los granos  $\zeta^\circ$  permanece invariable durante el crecimiento.

En las experiencias realizadas se midieron los valores' de  $Q$  en las direcciones en las que la interfase se mantuvo aproximadamente paralela a sí misma durante la medición.

Este método de medir  $Q$  tiene la ventaja de independizar el cálculo de los valores absolutos de la velocidad de migración de la interfase.

En ( tabla VIII ) se muestran los valores medidos de  $Q$  en diversas direcciones, encontrándose cierta anisotropía sistemática para cada dirección, reduciéndose así la posibilidad de error experimental o de cálculo. Speich ( 51 ) también ha medido diferencias en los valores de  $Q$  para diferentes direcciones de crecimiento en las "placas" de bainita.

La observación de la superficie de las probetas ( IV,17 ) ha mostrado que la nucleación y el crecimiento de  $\zeta^\circ$  son preponderantes en la superficie, lo que indica que la energía de activación me-

dida por este método es la correspondiente al crecimiento en la superficie; y el hecho de que resulte coincidente con el valor obtenido de los datos de resistividad y dilatometría ( valores que deben asociarse a la transformación en volumen ) indicaría que en ambas partes de la probeta opera el mismo mecanismo.

En una misma experiencia se midieron los valores de  $Q$  para dos distintas fracciones transformadas  $X$ , obteniéndose resultados coincidentes ( fig. 29 ) dentro del error experimental ( apéndice A ); esto está de acuerdo con el resultado obtenido en las medidas de resistividad eléctrica de que  $Q = Q(X) = \text{cte.}$  y confirma que no se produce un cambio de mecanismo durante la transformación .

El origen de la anisotropía en los valores de  $Q$  podría encontrarse en la difusión anisotrópica en la interfase  $\beta' - \epsilon^0$ , dado que es muy posible que sea este tipo de difusión el factor que controla la transformación.

Los valores calculados de  $\Delta G^*$  ( tablas VII y VIII ) son aproximadamente constantes e independientes de la dirección de medida y de la temperatura, o sea que no muestran anisotropía como los valores de  $Q$ . Esto no es de extrañar dado que  $\Delta G^*$  funcionalmente es poco dependiente de las variaciones en  $G$ ; es así que en trabajos anteriores ( 13 ), para calcular  $\Delta G^*$  se usaron medidas de velocidad de migración promedias distintas temperaturas y se obtuvo naturalmente un  $\Delta G^* = \text{cte.}$

Por otro lado, las medidas de  $Q$  en platina caliente fueron realizadas en un rango de temperatura muy reducido, pero resultaron coincidentes en valor medio con los valores medidos por resistividad y dado que en las medidas de resistividad,  $Q$  re-

sultó independiente de  $T$  en un rango de  $120^{\circ}\text{C}$  a  $180^{\circ}\text{C}$ , es razonable suponer que lo mismo ocurre con las medidas efectuadas en platina caliente.

Los valores de  $\Delta H^*$  están relacionados a  $Q$  por la ecuación siguiente:

$$\Delta H^* = Q - RT$$

Y por la relación termodinámica  $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ , se puede obtener:

$$\Delta S^* = \frac{Q - \Delta G^*}{T} - R \quad / 40 /$$

Los valores de  $\Delta S^*$  fueron calculados usando la ecuación / 40 / en función de la temperatura y resultaron del orden de  $35 \text{ cal/mol}^{\circ}\text{K}$ , la curva  $\Delta S^*$  vs.  $T$  obtenida, se muestra en ( fig. 42 a,b ). En el cálculo se tomó  $\Delta G^* = 18,1 \text{ Kcal/mol}$  y  $Q = 33,6 \text{ Kcal/mol}$  como valores medios ( tabla VIII ) de energía libre de activación experimental respectivamente.

La ( fig. 42b ) muestra la variación de la entropía con la temperatura en  $\beta'$  debido a la variación del grado de orden, calculado usando la teoría de Bragg y Williams ( 52 ) y los datos de orden-desorden de un trabajo anterior ( 19 ).

Artman ( 53 ) ha estudiado la variación del módulo de Young en función del grado de orden en bronce- $\beta$  y observó una disminución a medida que la temperatura va creciendo hacia  $T_c$ , lo que debe estar asociado a una disminución de valor de las constantes elásticas.

Si se supone un comportamiento análogo de las constantes elásticas en el sistema AgZn y que  $\Delta S^*$  está asociada a la perturbación producida en la red al pasar un átomo por el estado activado; el valor de  $\Delta S^*$  disminuirá a medida que la temperatura tienda

hacia el valor  $T_c$ .

De lo anterior puede concluirse, que el valor  $\Delta S^*$  dado por  $\Delta S^* = S$  (estado activado) -  $S_{\beta'}$  (estado inicial), tendrá una dependencia con la temperatura similar a la observada en ( fig. 42a ). Si se comparan los valores  $\Delta S^*$  calculados directamente de las medidas en la platina, con los de ( fig. 42a ) a la temperatura correspondiente, se puede observar coincidencia dentro del error experimental; solamente en dos direcciones ( a lo largo de bordes de  $\beta'$  ) se obtienen valores de  $\Delta S^*$  mucho más grandes que el promedio; esto sugiere que en estas direcciones posiblemente la estructura es muy desordenada y/o la fracción de átomos que cambia de lugar durante la transformación es diferente que cuando se trata de una interfase alejada del borde de grano  $\beta'$ . En lugar de  $\Delta S^*$  usaremos  $A' \in \Delta S^*/R$  para comparar con los resultados de trabajos anteriores en la transformación  $\xi \rightarrow \beta'$  en el sistema AgCd ( 11 ) y en la transformación  $\beta \rightarrow \alpha_m$  en el sistema CuZn ( 13 ), (tabla XII). Se observa que los valores medidos para el sistema AgZn son varios órdenes de magnitud mayores que los obtenidos para AgCd y para CuZn; además el valor del factor preexponencial es mayor para las direcciones en que  $Q$  es mayor, esto explica porqué se produce sólo un pequeño cambio en la morfología de los granos  $\xi^0$  durante el crecimiento a pesar de la variación del valor de  $Q$  según la dirección.

Los valores indicados de  $\Delta S^* \approx 40$  cal/mol $^\circ$ K son del orden de veinte veces la entropía de fusión de los metales. Trabajos anteriores de recristalización de metales han dado también valores muy altos y más tarde se demostró que esos valores se debie-

ron a impurezas ( 54 ). En este trabajo las aleaciones usadas fueron de la misma pureza que las usadas en otros sistemas ( 11 y 13 ) los cuales no dieron factores tan altos de este factor. En consecuencia, no se puede atribuir tan alto valor a las impurezas y será necesario hacer un análisis más detallado de este fenómeno.

30.- En trabajo previos en los sistemas CuGa ( 12 ) y AgCd ( 11 ) se han encontrado marcas en la superficie de las probetas que difieren en aspecto al ser observadas ópticamente; en el CuGa, las marcas producidas durante la transformación  $\beta \rightarrow \zeta_M$  aparecen como marcas de slip, mientras que en la transformación  $\zeta \rightarrow \beta'$  del AgCd aparecen como ranuras suaves.

Se supuso que la transformación en el sistema CuGa, genera marcas superficiales producidas por slip, mientras que en el sistema AgCd fueron interpretadas en base a aniquilación anisotrópica de vacancias en la superficie de la probeta.

Ninguno de estos argumentos puede ser usado para explicar las marcas observadas en la transformación  $\beta' \rightarrow \zeta^o$  del sistema AgZn, dado que su aspecto no parece tener ninguna vinculación con slip y no se puede pensar en una generación de vacancias durante la transformación, debido a que se ha observado un aumento de volumen de  $\Delta V/V = + 0,6\%$ .

Se sabe que los cambios de volumen durante la transformación de fase pueden producir deformación plástica, tanto en la matriz como en la fase que crece; en este trabajo no fue posible observar slip tanto en la fase  $\beta'$  como en la  $\zeta^o$ , usando microscopía óptica.

Sin embargo, puede ser que exista slip en una escala demasiado fina como para ser detectado, esto ha sido destacado por Christian ( 55 ); más aún, la presencia de maclas en los granos de fase

$\zeta^0$  ( figs. 34 y 35 ) muestra que durante la transformación se produce alta concentración de tensiones.

Todas las marcas observadas en el presente trabajo corresponden a posiciones de bordes de grano o subgranos ( fig. 33 ) de fase  $\zeta^0$  con pequeña diferencia de orientación relativa, y su origen podría ser deslizamiento sobre estos bordes producido por un cambio de volumen anisotrópico durante la transformación.

En realidad el cambio de volumen durante la transformación medido por dilatometría ( 36 ) es un valor promedio, mientras que las variaciones de parámetro de red según los ejes  $c$  ( 0001 ) y  $a$  ( 100 ) son + 3,1% y - 1,21% respectivamente.

Esta anisotropía ha sido confirmada recientemente por Clark ( 21 ) y por lo tanto la deformación superficial puede ser explicada si el aumento de volumen durante la transformación es acomodado por una deformación que se transmite directamente a la superficie. Es de destacar, que en algunos casos la deformación observada por interferometría ( fig. 33b ) se transmite aunque en forma más atenuada a través del borde de grano original  $\beta'$ , a un grano  $\zeta^0$  que ha nucleado posteriormente con la misma orientación. Esto sugiere que el cambio de volumen y por lo tanto las tensiones producidas por los granos que han crecido primero, induce deformación en la matriz  $\beta'$  en la zona donde crecen más tarde nuevos granos .

La relación entre el volumen de la zona deformada y el volumen de la zona transformada al producir el cambio de volumen

puede ser estimada usando un modelo elástico desarrollado por de Jong ( 56 ). Este modelo implica asumir isotropía en las tensiones y deformaciones y puede suponerse válido cuando los granos de fase  $\xi^0$  están separados lo suficiente como para considerarlos aislados en volumen.

Los resultados de un ensayo de tracción ( apéndice F ) han mostrando que la fase  $\beta'$  es mucho más fácil de deformar que la fase  $\xi^0$ , esto permite suponer que la deformación producida durante la transformación será absorbida principalmente por  $\beta'$ .

Consideremos un pequeño volumen  $V$  en el interior de la probeta en fase  $\beta'$ , que transforma a  $\xi^0$  con un volumen final  $V + \Delta V$  generando tensiones; si estas tensiones son superiores al punto de fluencia  $S_0$  de la matriz, se producirá deformación plástica en  $\beta'$ . Considerando que se puede producir deformación con igual probabilidad en cualquier dirección, y si las tensiones generadas son muy superiores a  $S_0$ , la matriz que rodea al núcleo se deformará plásticamente; se puede demostrar gráficamente ( 56 ) que para un mismo valor de  $\Delta V$  las dimensiones pueden cambiar aproximadamente igual en todas direcciones, si no se aplica ninguna tensión exterior.

Consideremos un grano  $\xi^0$  que crece rodeado de fase  $\beta'$ , con el objeto de calcular las tensiones que se generan se desprejará la influencia de los granos  $\xi^0$  vecinos que crecen simultáneamente en la matriz.

El grano  $\xi^0$  se supondrá esférico de radio  $a$  y la matriz  $\beta'$  isotrópica, incompresible y perfectamente plástica; lo último supone que la fase  $\beta'$  sigue la ley de Hook hasta la tensión de fluencia  $S_0$  y luego fluye bajo una tensión constante.

Durante la transformación la variación del volumen del grano  $\xi^0$

es  $\Delta V/V \cdot (4/3) \cdot \pi a^3$ , si calculamos cómo influye este cambio de volumen en el cambio de radio  $u_r$  de una esfera de radio  $r > a$  que contiene al grano  $\varphi^0$ , resulta:

$$u_r = \frac{\Delta V a^3}{3 V r} \quad / 41 /$$

donde se ha supuesto  $u_r \gg u_r^2$

Según este modelo, existen tres zonas concéntricas: una esfera de radio  $a$  de material transformado, una esfera de radio  $c > a$  de material deformado plásticamente y una esfera de radio  $r > c$  de material deformado elásticamente.

En un medio infinito, la tensión radial  $\sigma_{rr}$  y la tensión tangencial  $\sigma_t$  ( 57 ) valen para la zona elástica

$$\sigma_{rr} = - P_0 \frac{c^3}{r^3}$$

$$\sigma_t = P_0 \frac{c^3}{2r^3}$$

$$r \geq c$$

donde:  $P_0$  = presión radial que actúa sobre la superficie esférica de radio  $c$ . En la región plástica, las tensiones satisfacen el criterio de fluencia que indica las condiciones de tensión bajo las cuales se produce flujo plástico.

Según el teorema de Tresca ( 58 ) se tiene que en un cierto punto aparece flujo plástico cuando la máxima componente de corte  $\tau_{\text{máx.}}$  de la tensión actuante en ese punto llega a ser igual a la tensión crítica de corte  $\tau_0$ , la que puede escribirse como  $\tau_0 = 1/2 S_0$

En este modelo la máxima tensión de corte en la zona exterior a la esfera de radio  $a$  está dada por  $\tau_{\text{máx.}} = 1/2 (\sigma_t - \sigma_{rr})$  ( fig. 43 ), de donde resulta:

$$S_0 = (\sigma_t - \sigma_r) \quad \text{para} \quad a \leq r \leq C$$

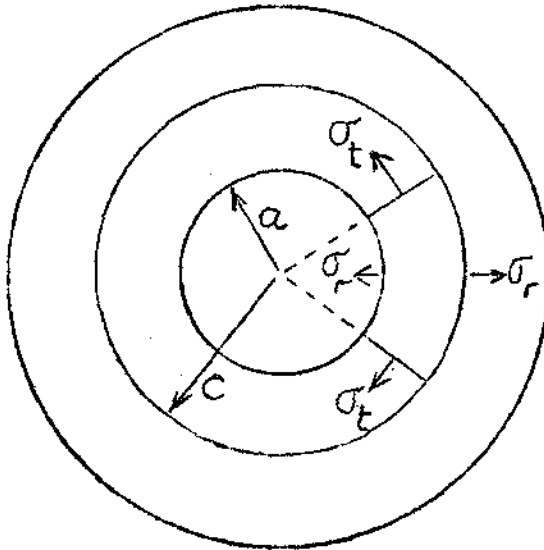


fig. 43

En la superficie de radio  $C$  la tensión alcanza el límite elástico, de modo que las tensiones elásticas resultan dadas por:

$$\sigma_r = -2/3 S_0 \frac{C^3}{r^3} \quad / 42 /$$

$$\sigma_t = 1/3 S_0 \frac{C^3}{r^3}$$

$$\text{para} \quad r \gg C$$

En la región elástica estas tensiones pueden ser expresadas en función de los desplazamientos a través de la ley de Hook, lo que da la posibilidad de estimar el valor del radio  $C$  de la región deformada plásticamente.

En este caso, para la deformación radial  $\epsilon_r$  se tiene:

$$E \epsilon_r = \sigma_r - \sigma_t \quad r \gg C \quad / 43 /$$

donde:

$E$  = módulo de Young de  $\beta'$

$\epsilon_r$  = componente radial de la deformación relacionada a los desplazamientos  $u_r$  por la ecuación  $\epsilon_r = \partial u_r / \partial r$ .

De las ecuaciones / 41, 42 y 43 / resulta la relación siguiente:

$$W_c = \frac{a^3}{C^3} = \frac{S_0}{\frac{2}{3} \frac{\Delta V}{V} \cdot E} \quad / 44 /$$

El valor de  $W_c$  determina la relación entre el volumen de la esfera transformada y el volumen de la esfera en que se ha producido deformación plástica.

Los valores de  $S_0$  y  $E$  han sido medidos en un ensayo de tracción a temperatura ambiente para la aleación de composición 50% atómico, resultando  $S_0 \approx 40 \text{ Kg/mm}^2$  y  $E \approx 2000 \text{ Kg/mm}^2$ .

El valor medido de  $E$  está afectado por un error importante, por lo que se prefirió utilizar el valor medido por Köster ( 59 )

$E = 5.850 \text{ Kg/mm}^2$ . Usaremos en el cálculo los valores de  $S_0$  y  $E$  a  $20^\circ\text{C}$ , pero correspondería usar estos valores a la temperatura de transformación, lo que puede resultar en un error importante.

Reemplazando  $S_0$  y  $E$  en la ecuación / 44 / se tiene.

$W_c \approx 2 \times 10^{-2}$ , lo que equivale a  $C = 4a$ , es decir que el radio de la zona plástica es 4 veces mayor que el radio de la zona transformada.

En las primeras etapas de la transformación, dado que la distancia entre granos  $L^0$  es grande, puede esperarse que no haya interacción entre las zonas deformadas plásticamente y por lo tanto el modelo será válido.

Sin embargo en una probeta parcialmente transformada ( fig. 22 ), toda la matriz remanente estará deformada plásticamente. Pese

a que en este caso el modelo ya no es aplicable, da una idea de la extensión de la zona deformada plásticamente durante la transformación. Esto coincide con las observaciones realizadas por interferometría ( fig. 33b ).

Otra consecuencia de este modelo es que en todo momento la interfase corresponde a  $\beta' - \epsilon^0$  deformada plásticamente. Esto explicaría que la velocidad de crecimiento es constante durante toda la transformación y que  $Q$  no depende de  $X$  como se encontró en platina caliente y medidas de resistividad eléctrica.

31.- Los valores de los coeficientes de difusión en borde de grano calculados con las soluciones de Fisher y Suzuoka son descriptos en función de la temperatura por las ecuaciones siguientes:

|               |            |                                                 |
|---------------|------------|-------------------------------------------------|
| según Fisher  | $Ag^{110}$ | $D_{bg} = 3,6 \times 10^3 e^{-26000/RT} / 45 /$ |
|               | $Zn^{65}$  | $D_{bg} = 1,2 \times 10^6 e^{-28000/RT}$        |
| según Suzuoka | $Ag^{110}$ | $D_{bg} = 2,8 \times 10^3 e^{-25000/RT} / 46 /$ |
|               | $Zn^{65}$  | $D_{bg} = 1,6 \times 10^6 e^{-27000/RT}$        |

Los coeficientes de difusión en volumen son descriptos por las ecuaciones siguientes:

$${}_{\text{Ag}}^{110} \quad D = 3,7 \times 10^{-5} e^{-18000/RT}$$

/ 47 /

$${}_{\text{Zn}}^{65} \quad D = 4,0 \times 10^{-4} e^{-17000/RT}$$

Para cada uno de los isótopos, los coeficientes de difusión en borde de grano obtenidos con las dos soluciones, están en la relación:

$\frac{D_{bg} \text{ (Suzuoka)}}{D_{bg} \text{ (Fisher)}} \simeq 2$  y las energías de activación son del mismo orden en perfecto acuerdo con lo que sugiere la teoría ( 46 ).

Las ecuaciones anteriores para los coeficientes de difusión, permiten interpretar porqué se tiene una penetración menor por difusión en volumen, a pesar de ser este un proceso con energía de activación menor que la correspondiente a difusión en borde de grano; la causa de este efecto está en la relación de los factores preexponenciales  $D_{obg}/D_0 \text{ volumen} \simeq 10^8 \text{ a } 10^{10}$ .

Similarmente la diferencia en el valor de los  $D_{obg}$  para Ag y Zn en difusión por borde de grano, explica la diferencia de penetración de los dos radioisótopos en probetas equivalentes con tratamiento térmico idéntico.

En cuanto a la difusión en volumen, han resultado valores de  $Q$  menores que los correspondientes a difusión en borde de grano, este efecto puede ser interpretado considerando una densidad importante de dislocaciones distribuidas al azar en volumen en la estructura de  $\zeta^0$ .

Hart ( 60 ) ha propuesto un modelo que permite calcular  $D$  en una matriz con dislocaciones, cuando se mide un coeficiente de difusión efectivo  $D_{ef}$ . ( volumen: más dislocaciones ) asumiendo una

dada concentración de dislocaciones; la ecuación desarrollada por Hart es:

$$D_{ef} = \left[ \left( \frac{\bar{\ell}^2}{2\tau} \right) f + D(1-f) \right] \quad / 48 /$$

donde:

$\tau$  = tiempo que emplea un átomo que difunde al azar en recorrer una distancia cuadrática media  $\bar{\ell}^2$  sobre una línea de dislocación

$f$  = fracción del total de átomos que está en las dislocaciones

El término  $\bar{\ell}^2/2\tau$  se puede igualar en primera aproximación al coeficiente de difusión por dislocaciones en borde de grano ( 61 ) que resulta aproximadamente  $5 \times 10^5$  veces superior a  $D$ , a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$ . Dando a  $f$  un valor que se considera normal en los metales recocidos  $\sim 10^{-7}$  resulta  $D_{ef} \approx 1,05 D$ . Considerando que la difusión por defectos y bordes de grano comienza a ser importante a temperaturas menores que  $T_f / 2$  por necesitar menos energías de activación, si se representan los coeficientes de difusión  $D$  y  $D_{ef}$  en función de la temperatura, debe de obtenerse un gráfico como el indicado en

( fig. 44 )

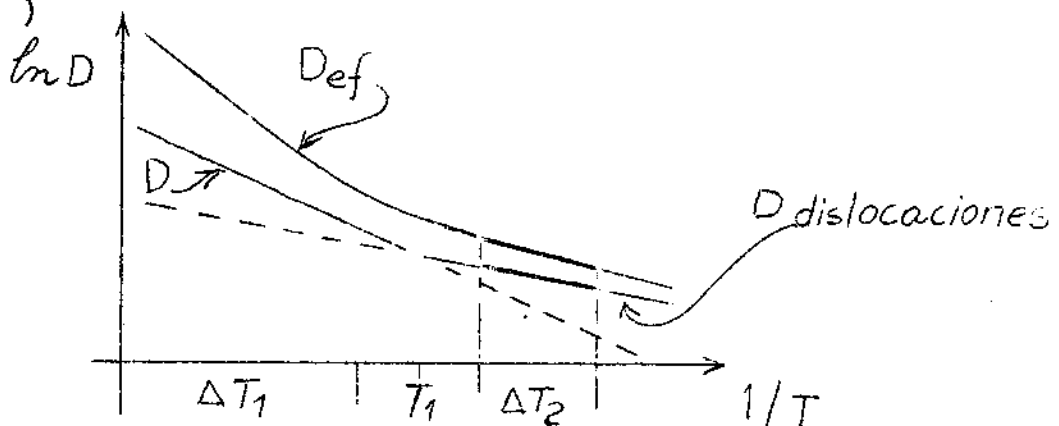


fig. 44

Por lo tanto el resultado obtenido es razonable considerando que los recocidos de difusión fueron realizados en un intervalo  $\Delta T_2$  de temperaturas del orden de  $1/3$  de la temperatura de fusión de la aleación.

La zona correspondiente a  $\Delta T_1$  es sólo hipotética ya que a temperaturas mayores que  $T_1$  la fase  $\zeta^0$  transforma a  $\beta$ .

Experimentalmente se ha medido ( 62 ) para difusión de Fe en un acero inoxidable 20 Cr/25 Ni/Nb, la relación entre la energía de activación para difusión por dislocaciones y la correspondiente a difusión en borde de grano, obteniéndose  $\frac{Q_{\text{dislocaciones}}}{Q_{\text{borde de grano}}} = 0,87$ .

Es de destacar que en este trabajo la relación de energías de activación es del mismo sentido que en AgZn.

32.- Se puede analizar si existen gradientes de composición en  $\zeta^0$  cerca de la interfase. Considerando que la distancia media de migración  $\ell$  de un átomo en el tiempo  $t$  está dada por:

$$\ell = (Dt)^{1/2}$$

y dado que se observa experimentalmente una velocidad de migración  $G = \frac{\ell}{t}$  aproximadamente constante, se puede establecer la relación

$$Dt = \ell^2 = \frac{D\ell}{G} \quad \therefore \quad G = \frac{D}{\ell}$$

Reemplazando en esta ecuación los valores medidos de  $G$  y  $D$  a la mayor temperatura de transformación donde puede ser más importante la difusión en volumen, resulta:

$$l = \frac{D}{G} \approx \frac{10^{-13}}{10^{-5}} \approx 10^{-8} \text{ a } 10^{-9} \text{ cm}$$

del orden de las distancias atómicas, lo que permite suponer que la transformación se produce sin cambio de composición y por lo tanto sólo la controla el movimiento térmicamente activado de los átomos para ocupar sus posiciones en la red de la fase final sin recorrer distancias mayores que las distancias interatómicas.

Realizaremos una comparación entre los resultados de energías de activación, de difusión y de transformación. Debido a que los datos de difusión se han podido medir solamente en  $\beta^0$ , los correspondientes a  $\beta'$  fueron deducidos a partir de los datos existentes para  $\beta$ , usando un criterio que se cumple en la mayoría de los casos. Este criterio supone que las energías de activación para la difusión en volumen en fases ordenadas  $\beta'$  y desordenadas  $\beta$  están en la relación siguiente:  $Q_{\beta'} \approx 2 Q_{\beta}$ . Los valores medidos ( 60 ) para  $\beta$  son:

$$Q_{\beta} = 27 \text{ Kcal/mol} \quad \text{para difusión en volumen de Zn}$$

$$Q_{\beta} = 16,6 \text{ Kcal/mol} \quad \text{para difusión en volumen de Ag}$$

de donde usando el criterio anterior, resulta para  $\beta'$ :

$$Q_{\beta'} = 54 \text{ Kcal/mol} \quad \text{para difusión en volumen de Zn}$$

$$Q_{\beta'} = 33 \text{ Kcal/mol} \quad \text{para difusión en volumen de Ag}$$

Se puede estimar que la energía de activación para difusión en borde de grano, es aproximadamente la mitad que la correspondiente a difusión en volumen ( 41 ). Por lo tanto, las energías de activación para difusión en borde de grano en  $\beta'$ , serán:

$$Q_{bg} = 27 \text{ Kcal/mol para difusión de Zn en borde de grano}$$

$$Q_{bg} = 16 \text{ Kcal/mol para difusión de Ag en borde de grano en } \beta'$$

En ( fig. 45 ) se comparan estos valores con los valores medidos de  $Q_{bg}$  en  $\zeta^0$  y los valores de energía de activación para la migración de la interfase de transformación.

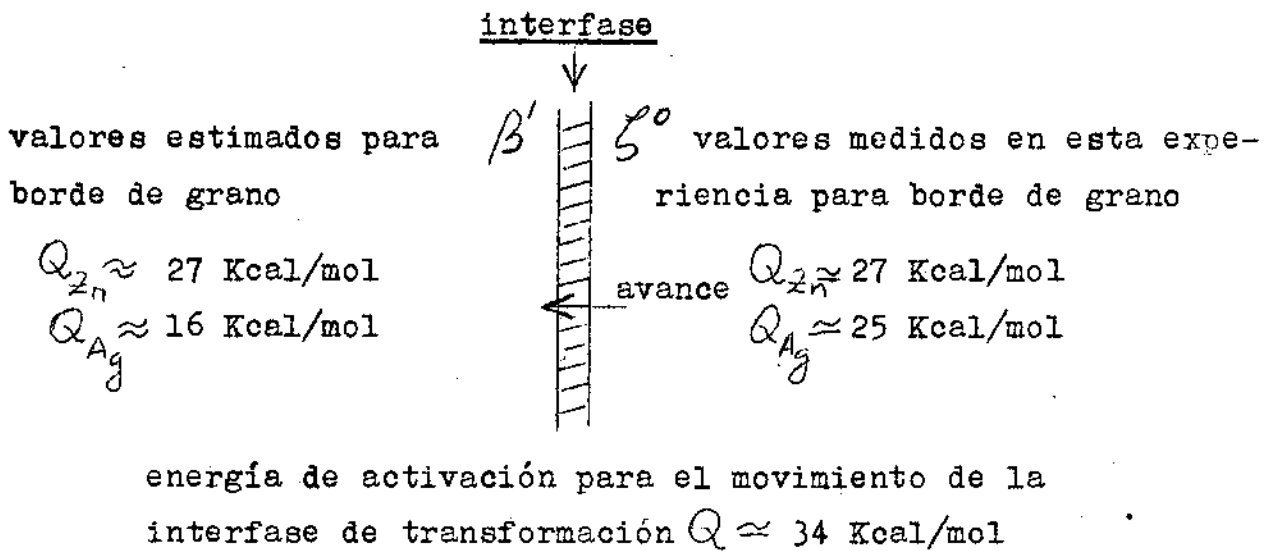


fig. 45

Según los resultados anteriores las energías de activación para difusión en borde de grano en  $\beta'$  y  $\zeta^0$ , tienen valores similares y son menores que la energía de activación correspondiente al movimiento de la interfase de transformación.

Esta diferencia entre el valor de  $Q$  de transformación y valores de  $Q_{bg}$  de difusión en borde de grano, trataremos de explicarla basándonos en el cambio del grado de orden que acompaña la transformación y suponiendo un modelo de interfase.

De acuerdo al aspecto que presentó la morfología de los granos  $\zeta^0$  es razonable comparar la interfase de transformación con

los modelos de interfase propuestos para bordes de grano de alto ángulo; Gifkins ( 61 ) ha propuesto uno de estos modelos, basado en uno anterior propuesto por Mott ( 62 ), tomando en cuenta la continuidad de las marcas de slip observadas a través de borde de grano en latones-  $\alpha$  y micrografías de microscopio iónico.

Este modelo consiste en representar el borde de grano por " islas " cuyo tamaño medio oscila entre 5 y 50 átomos, rodeados por canales con una concentración muy alta de defectos.

Al aplicar este modelo a la interfase  $\beta' - \xi^0$  puede suponerse que la deformación en la interfase ocurre en las " islas " con relación de orientación definida; mientras que el cambio del grado de orden se produce debido al movimiento de los átomos facilitado por los defectos en la red de canales de la interfase, lo que implica un crecimiento por escalones a escala submicroscópica. Sin embargo estos escalones no han sido observados ( se los podría observar usando microscopía electrónica ) y además este proceso daría un  $Q = Q_{bg}$ , lo que no está aún claramente determinado, por lo que el mecanismo si bien es posible no se puede asegurar que en este caso sea operativo.

Los valores de  $Q$  ( fig. 45 ) para el movimiento térmicamente activado de la interfase de transformación son mayores que los correspondientes a difusión en borde de grano y esto implica que dicho movimiento pueda estar controlado por un proceso que no es exactamente difusión en borde de grano. Si consideramos  $\beta'$  en la dirección  $\langle 111 \rangle$ , vemos que está formada por capas de átomos alternativamente de Ag y Zn que al transformarse a  $\xi^0$  deben tener porcentajes variables de Ag y Zn.

El proceso que controla la transformación, supondremos que consiste

en el intercambio térmicamente activado entre átomos de capas adyacentes y la interfase para llenar los requisitos de orden al pasar de  $\beta'$  a  $\xi^0$  y que no tiene lugar por escalones, lo que daría  $Q = Q_{bg}$ . Sin embargo la diferencia entre  $Q$  y  $Q_{bg}$  no es considerable y dado que no es necesariamente igual  $Q_{bg}$  en una interfase  $\beta'-\beta'$  o  $\xi^0-\xi^0$ , que  $Q_{bg}$  en una interfase  $\beta'-\xi^0$ , no se puede decidir de manera clara si el valor de  $Q$  corresponde a:

- a) intercambio térmicamente activado de átomos entre capas adyacentes y la interfase de transformación
- b) transporte térmicamente activado a través de la interfase misma o por escalones.

En cualquiera de los dos casos es posible que el reordenamiento de los átomos en la interfase exija una energía de activación dependiente de la orientación local de las "islas" y esto explicaría la anisotropía medida en el valor de  $Q$ .

El factor preexponencial  $D_0$  ha sido medido ( 60 ) en el sistema CuZn y ha resultado  $D_0 = 10^{-2}$  a  $10^{-3}$  para  $\beta$  ( desordenada ) y  $D_0 = 10^2$  a  $10^4$  para  $\beta'$  ( ordenada ); es interesante notar que la diferencia entre  $D_{0\beta'}$  y  $D_{0\beta}$  tiene un valor aproximadamente igual al del factor preexponencial  $A' e^{\Delta S^*/R}$  calculado en base a la migración de la interfase  $\beta'-\xi^0$ . El origen de este efecto es probablemente similar dado que la transformación se comporta como controlada en la interfase por difusión, pero para una interpretación más clara es necesario un conocimiento más detallado de  $D_0$  ( 41 ).

## VI) CONCLUSIONES

- 1) En el rango de temperatura de 120 a 180°C, el valor medido de  $Q$  es constante y depende del contenido de Zn de las aleaciones, decreciendo a medida que la composición se aleja del valor estequiométrico. Esto último se explica considerando la variación del orden en  $\beta'$  con la composición.
- 2) Para la composición 50% atómico, con los diferentes métodos se obtiene un único valor de  $Q = 34 \pm 2$  Kcal/mol y se sugiere que este valor de  $Q$  corresponde a difusión en la interfase  $\beta' - \xi^0$  o alternativamente a difusión entre la interfase y las capas de átomos adyacentes.
- 3) La determinación de  $Q$  con platina caliente para diferentes interfases, dió una cierta anisotropía de  $Q$  con la orientación y un buen acuerdo con los resultados de resistividad. El método de medida de  $Q$  con platina ha demostrado así ser adecuado para estas determinaciones.
- 4) Las inflexiones en las curvas  $\ln \ln \frac{1}{1-x}$  vs  $\ln t$  para las aleaciones de composición 49 y 50% atómico de Zn, obtenidas en las cinéticas de resistividad, pueden ser explicadas teniendo en cuenta efectos observados en la superficie de las probetas. Se sugiere que alguna de las hipótesis presentadas podrían ser confirmadas mediante las siguientes experiencias:
  - a) un análisis de la interfase, utilizando microscopía electrónica ( para determinar o no la existencia de escalones en la interfase )

b) ampliar las medidas de difusión, incluyendo otras composiciones y probetas con contenido variable de defectos ( para correlacionar los resultados de aleaciones no estequeométricas )

c) determinar por rayos X, el estado de deformación de probetas parcialmente transformadas ( para probar la validez del modelo utilizado de De Jong ).

Finalmente, se hace notar la utilidad del método de determinar

$Q$  por salto de temperatura utilizando platina caliente, y se sugiere su utilización para estudiar otros sistemas.

VI I) REFERENCIAS

- 1) Owen, W.S. y Wilson, E.A.  
Physical Properties of Martensite and Bainite; Special Report 93;  
The Iron and Steel Institute ( 1965 ).
- 2) Massalski, T.B. y King, H.W.  
Progress in Materials Science; 10, 1 ( 1961 ) Pergamon Press.
- 3) Warlimont, H.  
Referencia 1) pag. 58-67.
- 4) King, H.W. y Massalski, T.B.  
Transactions of Metallurgical Society of AIME; 221, 1063 ( 1961 ).
- 5) Brown, L.C. y Stewart, M.J.  
Transactions of the Metallurgical Society of AIME; 243, 1353 ( 1968 ).
- 6) Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys;  
editado por Abel F.; North Holland ( 1966 ).
- 7) Intermetallic Compounds; editado por Westbrook, J.H.; Wiley ( 1967 )
- 8) Pops, H. y Massalski, T.B.  
Acta Met.; 15, 1770-1772 ( 1967 ).
- 9) Hansen, M. y Anderko, K.  
Constitution of Binary Alloys; pag. 63; Mc Graw Hill ( 1958 ).
- 10) Orr, R.L. y Rovel, J.  
Acta Met.; 10, 935 ( 1962 ).
- 11) Kittl, J.E., Serebrinsky, H. y Gomez, M.P.  
Acta Met.; 15, 1703 ( 1967 ).
- 12) Kittl, J.E. y Massalski, T.B.  
Acta Met.; 15, 161 ( 1967 )
- 13) Karlyn, D.A.  
Tesis; Massachusetts Institute of Technology ( 1967 )

- 14) Souininen, E. y Warren, B.E.  
Acta Met. ; 6, 172 ( 1958 ).
- 15) Edmund, I.G. Y Qurashi, M.M.  
Acta Cryst.; 4, 417 ( 1951 ).
- 16) Bergman, G. y Jaross, R.W.  
Acta Cryst.; 8, 232 ( 1955 ).
- 17) Kitchingman, W.J. y Buckley, J.I.  
Acta Met.; 8, 373 ( 1960 ).
- 18) Muldower, L.  
J. Appl. Phys.; 22, 663 ( 1951 )
- 19) Abriata, J.P., Cabo, A. y Kittl, J.E.  
Scripta Met.; 2, 41-46 ( 1968 ).
- 20) Noguchi Seiichiro  
Journal of the Physical Society of Japan; 17, N° 12; 1844-1856  
( 1962 ).
- 21) Clark, H., Merriman, E.A. y Wayman, C.M.  
Comunicación privada.
- 22) Rice, S.  
Phys. Rev.; 12, 804 ( 1958 ).
- 23) Monley, O.  
Phys. Chem. Solids; 13, 244 ( 1960 ).
- 24) Glasstone, S., Laidler, K. y Eyring, E.  
The Theory of Rate Processes; Mc Graw Hill ( 1939 ).
- 25) Darken, L. y Gurry, R.  
Physical Chemistry of Metals; pag. 206; Mc Graw Hill ( 1953 ).
- 26) Burke, J.E. y Turnbull, D.  
Prog. Met. Physics; editado por Chalmers; 3, 220 ( 1952 ).  
Pergamon Press.

- 27) Hillert, M.  
Acta Met.; 7, 653 ( 1959 )
- 28) Zener, C.  
Trans. Ame. Soc. Metals; 41, 1057 ( 1949 )
- 29) Johnson, W.A. y Mehl, R.F.  
Trans. AIME; 135, 416 ( 1939 ).
- 30) Avrami, M.  
J. Chem. Phys.; 7, 1103 ( 1939 ).  
" 8, 212 ( 1940 ) .  
" 9, 177 ( 1941 ).
- 31) Cahn, J.W.  
Acta Met.; 4, 450 ( 1956 ).
- 32) Massalski, T.B. y Raynor, G.V.  
J. Institute of Metals; 82, 539 ( 1954 ).
- 33) Dymant, F. y Libanati, C.M.  
J. of Materials Science; 3, 349-359 ( 1968 ).
- 34) Physical Metallurgy; editado por Cahn, R.W.; North Holland-  
Amsterdam ( 1965 ).
- 35) Nakanishi, N., Thien, K.M. y Wayman, C.M.  
J. of Applied Physics; 34, 2847-2851 ( 1963 ).
- 36) Sarce, A. y Kittl, J.E.  
A publicarse.
- 37) Cabo, A., Kittl, J.E. y Abriata, J.  
Estabilidad de fases en AgZn 50% atómico. Trabajo presentado en  
la reunión de Asociación Física Argentina. Rosario ( 1967 ).
- 38) Seibel, G.  
Tesis; en la Universidad de Paris ( 1962 ).
- 39) Gruzin, P.L.  
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.; 86, 289 ( 1952 ).

- 40) Dymont, F.  
Tesis, presentada a la Universidad Nacional de Córdoba ( 1968 ).
- 41) Shewmon, P.G. :  
Diffusion in Solids; Mc. Graw Hill ( 1963 ).
- 42) Adda, Y. y Philibert, J. :  
La Diffusion dans les Solides; Tomo I; pag. 154; Presses  
Universitaires de France-Paris ( 1966 ).
- 43) Guiraldenq, P., Aucouturier, M. y Lacombe, P. :  
Comtes rendus des seance de l'Academie des Sciences; 252, 1317-1319  
( 1961 ).
- 44) Fisher, C.J.  
J. Appl. Phys.; 22, 74 ( 1951 ).
- 45) Whipple? R.T.  
Phil. Mag.; 45, 1225 ( 1954 ).
- 46) Suzuoka, T.  
J. of the Physical Society of Japan; 19, 839-851 ( 1964 ).
- 47) Adda, Y. y Philibert, J. :  
La Diffusion dans les Solides; Tomo II, pag. 687; Presses  
Universitaires de France-Paris ( 1966 ).
- 48) Le Claire, A.D.  
British Journal of Applied Physics; 14, 351-356 ( 1963 ).
- 49) Woodhead, J.H.  
Department of Metallurgy, Universidad de Sheffield- Inglaterra.
- 50) Kuper, A.B.  
Phys. Rev. 104, 1536 ( 1956 ).
- 51) Spich, G.R. y Cohen, M.  
Trans. AIME, 218, 1050 ( 1960 ).
- 52) Slater, J.C.  
Introduction to the Chemical Physics, Mc Graw Hill ( 1963 ), pag. 291
- 53) Artman, R.A.  
J. of Applied Physics, 23, 475 ( 1952 ).

- 54) Gordon, P. y Vandermeer, R.A.  
Recrystallization Grain Growth and Textures, pag. 230, Metals Park  
Ohio ( Amer. Soc. Metals ) ( 1966 ).
- 55) Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, editado  
por Zackay, V.F. y Aaronson, H.I., Nueva York ( John Wiley ),  
pag. 383 ( 1962 ).
- 56) Martijn de Jong  
Tesis, Mechanical Properties of Iron and some Iron Alloys during  
Allotropic Transformation. ( 1960 ).
- 57) Timoshenko, S.  
Strength of Materials, Parte II, capítulo IX, D. Van Nostrand Comp.,  
Nueva York ( 1957 ).
- 58) Hill, R.  
The Mathematical Theory of Plasticity, Clarendon Press, Oxford (1950)
- 59) Köster, W.  
Z. für Metallkunde, 32, 161 ( 1940 ).
- 60) Hart, E.W.  
Acta Met., 5, 597 ( 1957 ).
- 61) Turnbull, D. y Hoffman, R.E.  
Acta Met., 2, 419 ( 1954 ).
- 62) Smith, A.F. y Gibbs, G.E.  
Metal Science Journal, 2, 47 ( 1968 ).
- 63) Shirk, G.A., Wajda, E.S. y Huntington  
Acta Met., 1, 513 ( 1953 ).
- 64) Weinstein, R.  
Interaction of Radiation with Matter, Book III, Mc Graw Hill,  
Book Company ( 1964 ).

### APENDICE A

Errores estimados en las medidas de resistividad: en las mediciones se usó un circuito serie con una batería de 6 volts como fuente de corriente, la resistencia eléctrica del circuito fue de  $\sim 120 \Omega$  y las probetas tenían una resistencia eléctrica de  $\sim 0,1 \Omega$  a temperatura ambiente en  $\beta'$ ; durante las mediciones de caída de potencial sobre la probeta, se mantuvo una corriente constante de 50 mA, las variaciones de corriente se registraron con una precisión de  $\pm 0,5$  mA.

Considerando que la variación de resistencia de la probeta era de  $\sim 0,6 \Omega$  al pasar de  $\beta'$  a  $\beta^0$ , resulta en el potencial un error relativo del  $\Delta V/V \approx 2\%$ .

Errores en el valor de  $Q$  : la medida de  $Q$ , por el método de salto de temperatura, se realizó usando la ecuación siguiente:

$$Q = \frac{\ln\left(\frac{G_1}{G_2}\right)}{\frac{1}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Esta ecuación permite calcular el valor de  $Q$  a una temperatura intermedia  $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$ . Haciendo la propagación de errores resulta para el error relativo en  $Q$ , la siguiente expresión :

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \left[ \frac{1}{\ln \frac{G_1}{G_2}} \right] \frac{\Delta G_1}{G_1} + \left[ \frac{1}{\ln \frac{G_1}{G_2}} \right] \frac{\Delta G_2}{G_2} + \left[ \frac{T_2}{T_2 - T_1} \right] \frac{\Delta T_1}{T_1} + \left[ \frac{T_1}{T_2 - T_1} \right] \frac{\Delta T_2}{T_2}$$

Estimación del orden de magnitud de los distintos errores experimentales cometidos en una experiencia típica: las temperaturas usadas en la experiencia fueron:

$$\begin{aligned}T_1 &= 147^\circ\text{C} = 420^\circ\text{K} \\T_2 &= 126^\circ\text{C} = 299^\circ\text{K} \\ \Delta T &= 21\end{aligned}$$

a) los errores en temperatura fueron considerados en la condición más desfavorable del valor siguiente:

$$\begin{aligned}\Delta T_1 &= \pm 1^\circ\text{C} \\ \Delta T_2 &= \pm 1^\circ\text{C}\end{aligned}$$

Con lo cual resulta

$$\left[ \frac{T_2}{T_2 - T_1} \right] \frac{\Delta T_1}{T_1} \approx 5 \times 10^{-2}$$

$$\left[ \frac{T_1}{T_2 - T_1} \right] \frac{\Delta T_2}{T_2} \approx 4,5 \times 10^{-2}$$

b) las pendientes en el caso de las medidas de resistividad ( figs. 14 y 15 ) fueron medidas directamente sobre los gráficos usando un sistema óptico ( 35 ) que permite apreciar con seguridad ángulos hasta de un grado. En uno de los saltos típicos de temperatura, las pendientes medidas resultaron:

$$G_2 = 24/40$$

$$\Delta G_2 \approx 1/40$$

$$G_1 = 7/40$$

$$\Delta G_1 \approx 1/70$$

de donde

$$\frac{\Delta G_1}{G_1} \left[ \frac{1}{\ln \frac{G_1}{G_2}} \right] \approx 6,5 \times 10^{-2}$$

$$\left[ \frac{1}{\ln \frac{G_1}{G_2}} \right] \frac{\Delta G_2}{G_2} \approx 3,4 \times 10^{-2}$$

Con lo que el error relativo  $\Delta Q/Q$  resulta del 19% aproximadamente.

Este resultado mostró que era necesario evaluar con precisión el cambio de pendientes y asegurar la estabilidad de las temperaturas.

La precisión del método aumenta a medida que el cambio de pendiente es mayor, lo cual exige que  $\Delta T = T_1 - T_2$  sea lo mayor posible; esto está limitado ya que se supone que el cambio de temperatura es lo suficientemente pequeño como para no provocar alteraciones en el mecanismo de transformación.

Con estas limitaciones solamente se aplicó el método para valores de  $X$  comprendidos entre 0,3 y 0,8 aproximadamente, ya que es en este rango donde se producen los cambios de pendientes más importantes.

Los valores de  $Q$  medidos por resistividad mediante la ecuación / 13 /, resultaron con un error del 10% aproximadamente.

Las medidas de platina caliente ( fig. 30 ) se hicieron midiendo el cambio de pendiente con precisión mejor que  $1/2^\circ$  y la temperatura fue estabilizada en  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ , lo que permitió medir el valor de  $Q$  para las distintas direcciones con un error de  $\sim 15\%$ .

APENDICE B

El cálculo del valor de  $D$  mediante la ecuación/ 29 / se hizo graficando  $A_n/2A_0$  ( en escala probabilística ) vs.  $y_n$  ( en escala lineal ); lo que equivale a representar en escala lineal  $u_n = -y_n/\sqrt{4Dt} + C$  donde  $C$  debe resultar nulo.

Los gráficos resultaron rectas cuya pendiente se calculó por el método de cuadrados mínimos, obteniéndose en primer lugar la ordenada al origen; en la mayoría de las experiencias resultó

$C \neq 0$ , por lo tanto se siguió un proceso iterativo sin calcular la pendiente ni las desviaciones standard hasta que se obtuvo un valor de  $C \neq 0$  a lo sumo en  $\pm 0,005$ . Se eligió este valor tan bajo con el criterio de que era menor que los errores experimentales y considerando que la computadora invierte poco tiempo en hacer las iteraciones.

Cuando resultó  $C \simeq 0$ , se calcularon las pendientes y las desviaciones standard.

Error en la determinación de  $D$  : el valor del coeficiente de difusión fue determinado a partir de la siguiente ecuación:

$$D = \frac{y_n^2}{4u^2t}$$

y el error relativo de  $D$  está dado por la ecuación:

$$\frac{E(D)}{D} = 2 \frac{E(y_n)}{y_n} + 2 \frac{E(u)}{u}$$

Estimación del orden de magnitud de los diferentes errores experimentales:

a) el espesor de las capas está dado por la ecuación

$$y_n = \frac{P_i - P_f}{S \rho}$$

donde:

$P_i$  = peso inicial de la probeta

$P_f$  = peso final de la probeta

$S$  = área de la probeta

$\rho$  = densidad de la aleación AgZn 50% atómico ( 9,10 gr/cm<sup>3</sup> ).

Admitiendo que el valor  $\rho$  no está afectado de error, resulta para el error relativo

$$\frac{\Delta y_n}{y_n} = \frac{\Delta(P_i - P_f)}{P_i - P_f} + \frac{\Delta S}{S} = \frac{2 \Delta P}{P_i - P_f} + \frac{\Delta S}{S} \quad / 50 /$$

El diámetro de las probetas usadas era de 6 mm aproximadamente, medido con un tornillo micrométrico con un error de  $\pm 0,005$  mm, en consecuencia

$$\frac{\Delta S}{S} = 2 \frac{\Delta r}{r} \simeq 1,6 \times 10^{-3}$$

Los pesos de las probetas se determinaron con un error de  $10^{-5}$  gr, y en una probeta típica la diferencia de peso antes y después de la abrasión era  $2 \times 10^{-3}$  gr, por lo tanto se estimó que el error relativo introducido al pesar las probetas era en promedio

de  $\sim 10^{-2}$ .

Por lo tanto el error relativo en la penetración resulta;

$$\frac{\Delta y_u}{y_n} = 10^{-2} + 1,6 \times 10^{-3} \approx 1,2 \times 10^{-2}.$$

b) el error debido a la falta de paralelismo de las caras de la probeta se controló en todas las probetas después de cada abrasión, con un comparador Reichauer de superficies, que permite apreciar  $0,1 \mu$ , las superficies resultaron ser levemente cónicas, el el centro de la superficie con el borde de la misma formaba un cono cuya altura en los casos típicos era de 1 a  $2 \mu$  en probetas de 6 mm de diámetro. Shirn, Wajda y Huntington ( 63 ) han evaluado el error que se comete por falta de paralelismo entre la cara donde se hace la abrasión y las capas de concentración constante; la expresión usada por estos autores fue aplicada en este trabajo resultando errores en el valor de  $D$  totalmente despreciables.

Los errores en los tiempos de recocido pueden ser de algunos minutos y considerando que el recocido más corto duró aproximadamente  $4 \times 10^4$  minutos, los errores relativos resultaron completamente despreciables.

c) de la ecuación / 29 /,  $A_n/2A_0 = 1/2 [1 + \phi(u)]$  resulta para el error absoluto en  $u$

$$\varepsilon(u) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{u^2} \varepsilon\left(\frac{A_n}{A_0}\right)$$

/ 51 /

El error absoluto en la medida de  $A_n/A_0$  resulta;

$$\varepsilon\left(\frac{A_n}{A_0}\right) = \frac{\varepsilon(A_n)}{A_0} + \frac{A_n}{A_0^2} \varepsilon(A_0)$$

/ 52 /

Las actividades se determinaron midiendo por lo menos  $10^4$  cuentas, lo que da un error estadístico del 1%, por lo tanto se puede escribir  $E(A_n) \approx E(A_0) \approx 100$ , y siendo  $A_0$  el valor máximo de  $A_n$ , se puede poner como límite:

$$E\left(\frac{A_n}{A_0}\right) \leq 2 \frac{E(A_0)}{A_0} = 2 \times 10^{-2}$$

Si se toma como valor más desfavorable  $u = 0,955$ , resulta:

$$\frac{E(u)}{u} \approx 4,6 \times 10^{-2}$$

reemplazando los valores obtenidos en / 49 /, resulta:  $E(D)/D \approx 12\%$ . Este ha sido el error experimental estimado para los valores de  $D$ , los errores calculados por cuadrados mínimos resultan en general algo menores.

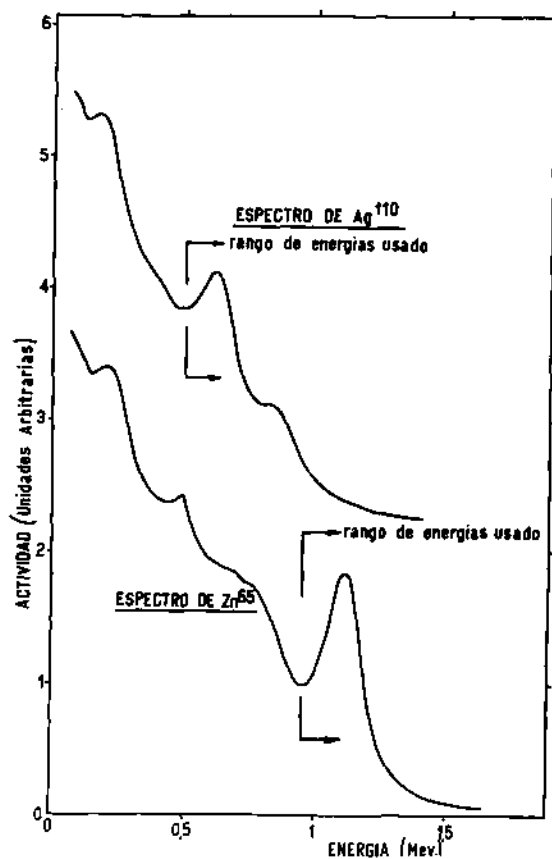
Error en  $\ln D_0$  y  $Q$  : estos valores resultan de representar en forma logarítmica la expresión de Arrhenius  $\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT}$  y medir la pendiente de la recta por cuadrados mínimos, la cual da errores en  $\ln D_0$  y  $Q$ . En este trabajo, los errores relativos de  $\ln D_0$ , resultaron a lo sumo del 22%.

APENDICE CCaracterísticas de los isótopos usados en difusión

vida media: 245 días  
 $\text{Zn}^{65}$ ; modo de decaimiento: c.e. 98,5%,  $\beta^+$  1,5%  
 energía de desintegración:  $\beta^+$  0,324 Mev.,  $\gamma$  1,119 Mev

---

vida media: 253 días  
 $\text{Ag}^{110}$ ; modo de decaimiento:  $\beta^-$ , TI 5%,  $\gamma$   
 energía de desintegración: con  $\text{Ag}^{110m}$  y  $\text{Ag}^{110}$   $\beta^-$  0,087,  
 0,53, 2,12 y 6 Mev.  
 $\gamma$  ( 0,116..... 1,51 Mev. )



APENDICE D

Cálculo del coeficiente de absorción lineal  $\mu$  de la radiación  $\gamma$  :  
 se calculó el valor de  $\mu$  para la radiación  $\gamma$  emitida por los isótopos  $\text{Zn}^{65}$  y  $\text{Ag}^{110}$ ; el coeficiente  $\mu$  está definido por la siguiente ecuación;

$$N = N_0 e^{-\mu x}$$

donde;

$N_0$  = número de rayos  $\gamma$  incidentes

$N$  = número de rayos  $\gamma$  que atraviesan el blanco

$x$  = espesor del blanco cm

Según Weinstein ( 64 ) se puede escribir;

$$\mu = \left[ \mu_{c,Pb} + \mu_{p,Pb} \frac{Z}{82} + \mu_{e,Pb} \left( \frac{Z}{82} \right)^4 \right] \frac{\rho}{11,3} \frac{207,2}{A} \frac{Z}{82} \quad / 53 /$$

donde;

$\mu_{c,Pb}$  = coeficiente de absorción por interacción Compton para el plomo

$\mu_{p,Pb}$  = coeficiente de absorción por efecto fotoeléctrico para el plomo

$\mu_{e,Pb}$  = coeficiente de absorción por creación de pares para el plomo

$A$  = peso molecular del elemento considerado

$Z$  = número atómico del elemento considerado

$\rho$  = densidad del elemento atómico considerado

Usando la ecuación / 53 / se calcularon los valores del coeficiente de absorción para  $\text{Ag}$   $\mu_{\text{Ag}}$  y para  $\text{Zn}$   $\mu_{\text{Zn}}$ .

Suponiendo que la atenuación producida por el absorbente depende de la sección eficaz que presenta a los rayos  $\gamma$ , que las energías de unión en la red son muy bajas comparadas con las de la radiación y que por lo tanto no influyen sobre los efectos fotoeléctrico, Compton y creación de pares, resulta para la aleación AgZn 50% atómico, usando los valores de  $\mu_{Ag}$  y  $\mu_{Zn}$  calculados, la expresión siguiente:

$$\frac{\mu(AgZn)}{\rho(AgZn)} = \frac{\mu_{Ag}}{\rho_{Ag}} w_{Ag} + \frac{\mu_{Zn}}{\rho_{Zn}} w_{Zn}$$

donde:

$w_{Ag}, w_{Zn}$  = fracciones en peso de Ag y Zn respectivamente

El cálculo dió los valores que se muestran en la siguiente tabla,

TABLA XIII

| isótopo radiactivo | energía de la radiación en Mev. | $\mu_{Ag} \text{ cm}^{-1}$ | $\mu_{Zn} \text{ cm}^{-1}$ | $\mu_{AgZn} \text{ cm}^{-1}$ |
|--------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Ag <sup>110</sup>  | 0,656                           | 0,72                       | 0,48                       | 0,62                         |
|                    | 0,885                           | 0,64                       | 0,44                       | 0,56                         |
| Zn <sup>65</sup>   | 1,119                           | 0,56                       | 0,39                       | 0,50                         |

Considerando los valores de  $A_n$  medidos y las pendientes  $\partial A_n / \partial y_n$ , se verifica en todos los casos la condición

$$\mu A_n \ll \frac{\partial A_n}{\partial y_n}$$

APENDICE BProgramas de computación usados en la experiencia de difusión

T(C) y T(K)= temperaturas en °C y °K respectivamente

DV = coeficiente de difusión en volumen

SDV = desviación standard de DV

LNDV = logaritmo natural de DV

DVC = valor de DV calculado por cuadrados mínimos

LN DVC = logaritmo natural de DVC

SA = desviación standard de la ordenada al origen

SB = desviación standard de la pendiente en la recta  $Y=A+BX$

SQ = desviación standard en el valor de Q

SLND = desviación standard en el valor de LNDV

BQ = error porcentual en Q

BLND = error porcentual en LNDV

$E - n = 10^{-n}$

$E \quad n = 10^n$



CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION EN VOLUMEN  
METODO DE GRUZIN GENERALIZADO

```

12 90 READ(05,18) GRUP,NUM,TEMP
33 2000 READ(05,20) N,AC,XD,XH,XM,ET
34 700 CONTINUE = 1,N
35 1 CONTINUE = Y(K)/(2,*AC)
36 200 IF(XC(K) - EXP(-2.*XC(K)**2))
37 300 XC(K) = 550 (XT(1) + XT(1-1))/2,
38 500 CONTINUE
39 600 CONTINUE = 0.
40 200 SUMXC = 0.
41 300 SUMW = 0.
42 400 SUMQUAD = 0.
43 500 SUMXC = SUMXC + XC(K)
44 600 SUMW = SUMW + W(K)
45 700 SUMQUAD = SUMQUAD + XC(K)**2
46 800 SUMXC = SUMXC + XC(K)*XC(K)/W(K)
47 810 SUMW = SUMW + W(K)
48 820 SUMQUAD = SUMQUAD + XC(K)*XC(K)/W(K)
49 830 CONTINUE
50 840 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
51 850 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
52 860 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
53 870 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
54 880 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
55 890 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
56 900 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
57 910 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
58 920 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
59 930 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
60 940 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
61 950 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
62 960 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
63 970 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
64 980 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
65 990 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D
66 1000 LA = (SUMXC**2 - SUMW*SUMXC)/D

```

CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION EN VOLUMEN  
- METODO DE GRUZIN GENERALIZADO

[illegible]

01457892345678912345678123  
0000000111111111000000003333  
1111111111111111111111111111



# CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION INTERGRAMULAR

|    |       |     |
|----|-------|-----|
| 56 | 72003 | 543 |
| 55 | 55666 | 666 |

[illegible]







APENDICE FEnsayo de tracción en una micromáquina sistema Chevenard, Tipo M1 34,Número 166

La probeta en fase  $\beta'$  fue obtenida templando desde  $T \approx 350^\circ\text{C}$  y la probeta en fase  $\xi$  se obtuvo recociendo a  $T \approx 160^\circ\text{C}$ .

El ensayo se realizó a temperatura de  $20^\circ\text{C}$  y usando una velocidad de deformación de 16 mm/min.

