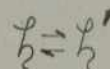


COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

TRANSFORMACION DE FASE



EN EL SISTEMA Ag-Ga

CARLOS RODRIGUEZ

Trabajo de tesis para la obtención del título de Doctor en Física, presentado ante el Instituto de Matemática, Astronomía y Física, de la Universidad Nacional de Córdoba, dentro de los propósitos del Programa Multinacional de Metalurgia del Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico de la O. E. A.

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1973

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

TRANSFORMACION DE FASE
EN EL SISTEMA Ag-Ga

CARLOS RODRIGUEZ

Trabajo de tesis para la obtención del título de Doctor en Física,
presentado ante el Instituto de Matemática, Astronomía y Física,
de la Universidad Nacional de Córdoba, dentro de los propósitos
del Programa Multinacional de Metalurgia del Programa Regional
de Desarrollo Científico y Tecnológico de la O. E. A.

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1973

Agradezco ...

- ... Al Ing. Jorge E. Kittl, Director de este trabajo de tesis, por la orientación y el estímulo recibidos durante la realización del mismo.
- ... Al Lic. J.A. Caretti por su colaboración y entusiasmo en la puesta a punto de las experiencias de transformación en gradiente térmico, como también por la fructífera discusión durante el desarrollo del trabajo.
- ... Al Lic. A. Pedraza por su colaboración en algunas de las experiencias realizadas y por los valiosos comentarios e ideas aportados a esta investigación.
- ... A mis compañeros del grupo de Transformación de Fases y a todo el personal de la Gerencia de Tecnología que de una forma u otra me han brindado su desinteresada e invaluable colaboración.

Carlos Rodriguez

I N D I C E

	Páginas
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1 - REVISION BIBLIOGRAFICA	3
1.1 TRANSFORMACION MASIVA	3
1.1a Antecedentes	3
1.1b Morfología de la transformación masiva	4
1.1c Cinética de la transformación masiva	5
1.1d Polémica sobre la posibilidad de ocurrencia de la transformación masiva fuera del campo de una fase, (o de sus extensiones metaestables).....	7
1.1e Consideraciones sobre la estructura de la inter- face de transformación masiva	8
1.2 CINETICA DE MIGRACION DE BORDE DE GRANO.....	12
1.2a Teorías sobre la migración de bordes de grano de ángulo grande.....	12
1.2b Comparación con la experiencia.....	16
1.3 CINETICA DE MIGRACION DE UNA INTERFACE DE SOLIDIFICACION..	18
CAPITULO 2 - PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	19
2.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS	19
2.1a Fundición de la aleación	19
2.1b Fabricación de las muestras.....	20
2.2 IDENTIFICACION DE LAS FASES.....	21
2.2a Observación metalográfica.....	21
2.2b Identificación con RX.....	22
2.3 METODO DE MEDICION.....	23
2.3a Medición en platina caliente.....	23
2.3b Medición por cambio de resistividad.....	25
2.4 EQUIPO DE REGULACION DE TEMPERATURA.....	27

2.5	ESTUDIO DEL GRADIENTE TERMICO FORMADO EN LAS MUESTRAS DE PLATINA CALIENTE.....	28
2.5a	Cálculo de la distribución de temperatura.....	28
2.5b	Medición del gradiente térmico.....	29
CAPITULO 3 - RESULTADOS EXPERIMENTALES.....		31
3.1a	Estructuras de templado.....	31
3.1b	Efecto de nucleación preferencial en la superficie.....	
3.1c	Observación de la transformación $\gamma \rightleftharpoons \gamma'$ en platina caliente...	33
3.2	MEDICIONES PRELIMINARES DE CINETICA DE MIGRACION.....	34
3.3	CINETICA DE MIGRACION DE LA INTERFACE DE TRANSFORMACION PARA MUESTRAS CON 27% at Ga, OBTENIDA POR OBSERVACION EN PLATINA CALIENTE.....	35
3.3a	Cinética de migración de la interface de transformación $\gamma \rightleftharpoons \gamma'$ para muestras con 27% at Ga, obtenida por observación en platina caliente.....	35
3.3b	Morfología de migración de la interface de transformación masiva $\gamma \rightleftharpoons \gamma'$ para muestras con 27% at Ga.....	38
3.4	CINETICA DE MIGRACION DE LA INTERFACE DE TRANSFORMACION PARA MUESTRAS CON 26% at Ga. OBTENIDA POR OBSERVACION DIRECTA EN PLATINA CALIENTE.....	41
3.4a	Cinética de migración de la interface de transformación $\gamma \rightleftharpoons \gamma'$ para muestras con 26% at Ga. Obtenida por observación directa en platina caliente.....	41
3.4b	Morfología de migración de la interface de transformación para muestras con 26% at Ga.....	
3.5	PERTURBACION DE LA INTERFACE DE TRANSFORMACION POR LA PRESENCIA DE UN AGUJERO, EN MUESTRAS CON 27% at Ga.....	44
CAPITULO 4 - DISCUSION.....		47
4.1	FORMA DE MIGRACION DE LA INTERFACE DE TRANSFORMACION MASIVA.....	47
4.2	CINETICA DE MIGRACION MASIVA PARA MUESTRAS CON 27% at Ga..	50

4.3	TRANSICION DE MORFOLOGIA DE CRECIMIENTO EN LAS MUESTRAS CON 26% at Ga, DURANTE LA TRANSFORMACION $\mathcal{L} \Rightarrow \mathcal{L}'$	55
4.4	CINETICA DE MIGRACION PARA MUESTRAS con 26% at Ga.....	57
CAPITULO 5 - CONCLUSIONES Y SUGERENCIA DE TRABAJOS FUTUROS....		61
5.a	Conclusiones.....	61
5.b	Sugerencia de trabajos futuros.....	62
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS		64

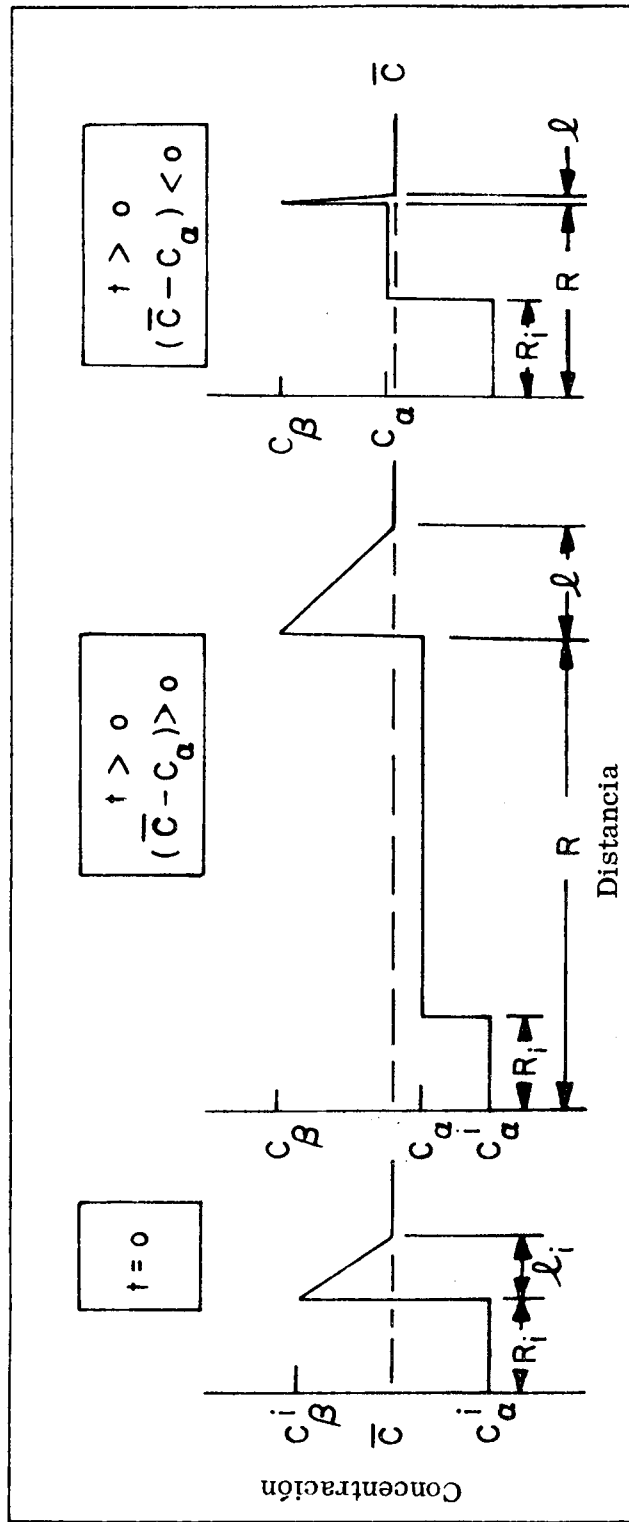


Fig. 2 Perfiles de concentración en la interface, según el modelo de Karlyn, Cahn y Cohen.

que suele ponerse en la forma

$$V = \frac{A \lambda \gamma}{RT} \exp \frac{\Delta S^*}{R} \exp - \frac{\Delta H^*}{RT} V_{\text{molar}} \frac{\Delta G^{1 \rightarrow 2}}{V_{\text{molar}}} \quad (6)$$

donde V_m es el volumen molar, ΔH^* es la entalpía de activación, que generalmente es asimilada como energía de activación experimental Q del proceso, cuyo valor se supone es la correspondiente a la de difusión en borde de grano.

También se suele usar la expresión más general: $V = MP$ (7)
donde

$$P = \frac{\Delta G^{1 \rightarrow 2}}{\text{Vol. molar}} : \text{es la diferencia de energía libre por unidad de volumen, o}$$

fuerza impulsora.

M : tiene el carácter de una movilidad y representa la propiedad del borde de grano.

También formalmente puede expresarse

$$V = \frac{D_m}{RT} \frac{\Delta G^{1 \rightarrow 2}}{\lambda} \quad (8)$$

donde

$$D_m = A \cdot \lambda^2 \gamma \exp - \frac{\Delta G^*}{RT} \quad (9)$$

representa un coeficiente de difusión apropiado característico del mecanismo de migración, que suele considerarse como el de difusión en borde de grano.

El modelo representado por las expresiones anteriores suele ser denominado "teoría del proceso único".

Los valores de los parámetros Q y ΔS^* predichos por esta teoría son en algunos casos menores que los obtenidos experimentalmente, por esta razón Mott (37) propuso que los átomos eran activados en grupos. La transferencia de átomos a través de la interfase, se supone, implica la "fusión" de un grupo de átomos de un lado, seguido por la "solidificación" del otro lado del borde. Este modelo tampoco tiene comprobación experimental satisfactoria.

Dentro de la "teoría del salto único" se han propuesto modelos como el de Gleiter (29), esto supone bordes de grano escalonados en planos atómicos compactos, que introducen la dependencia de la velocidad de migración con la inclinación de la interfase. Este modelo introduce una multitud de nuevos parámetros que son imposibles determinar experimentalmente.

Se ha argumentado que la deficiencia principal de los modelos anteriores reside en que no tienen en cuenta el efecto de frenado por impurezas. En 1957 Lücke y Detert (38) formularon la primer teoría cuantitativa de migración controlada por impurezas. Posteriormente se presentaron tratamientos mejorados por Lücke y Stüwe (39), y por Cahn (40). Ambas teorías tienen limitaciones, y resultados similares, por lo tanto consideraremos la teoría de Cahn que tiene un planteo más riguroso y analiza casos límites.

Supone que en lo que concierne al átomo impureza, el borde de grano puede ser representado por una energía de interacción $E(x)$ y un coeficiente de difusión para movimiento normal al borde $D(x)$, ambos pueden ser funciones de la distancia al borde. Suponiendo solución diluida en todos los puntos, calcula el perfil de composición, ($C(x)$), cuando el borde se mueve en condiciones estacionarias. Un átomo impureza ejerce una fuerza $\frac{dE}{dx}$ sobre el borde. La fuerza total está dada por

$$P = - N_v \int_{-\infty}^{\infty} C(x) - (C_0) \frac{dE}{dx} dx \quad (11)$$

donde N_v es el No de átomos por cm^3 . Para obtener P es necesario evaluar $C(x)$ resolviendo la ecuación de difusión para un $D(x)$ y $E(x)$ dados. Por razones de simplicidad consideramos dos casos límites:

a) de alta velocidad $V \gg - \frac{D(x)}{RT} E'(x)$

Obtiene
$$P_i = \frac{C_0 N_v}{kT V} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{dE}{dx} \right)^2 D dx \quad (12)$$

b) baja velocidad $1/V > \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{D(x)}$

donde ∞ marca el límite de la interacción

$$P_i = 4 N_v C_0 V kT \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sinh^2[E(x)/2kT]}{D(x)} dx \quad (13)$$

Las ecuaciones (12) y (13) muestran : 1o) que el frenado no depende del signo de la interacción ; 2o) dónde se origina el frenado.

La ecuación (12) revela que a alta velocidad pueden considerarse 2 tipos de borde, uno (a), en el que $E(x)$ tiene un extremo chato en el centro, para el cual $\frac{dE}{dx} = 0$, y el otro (b), en el cual $E(x)$ presenta un extremo agudo.

El integrando de (12) se muestra para el primer caso en Fig.(6)a, y para el segundo en Fig. (6)b, para la variación de $D(x)$ representada en la misma figura. En el caso (a)

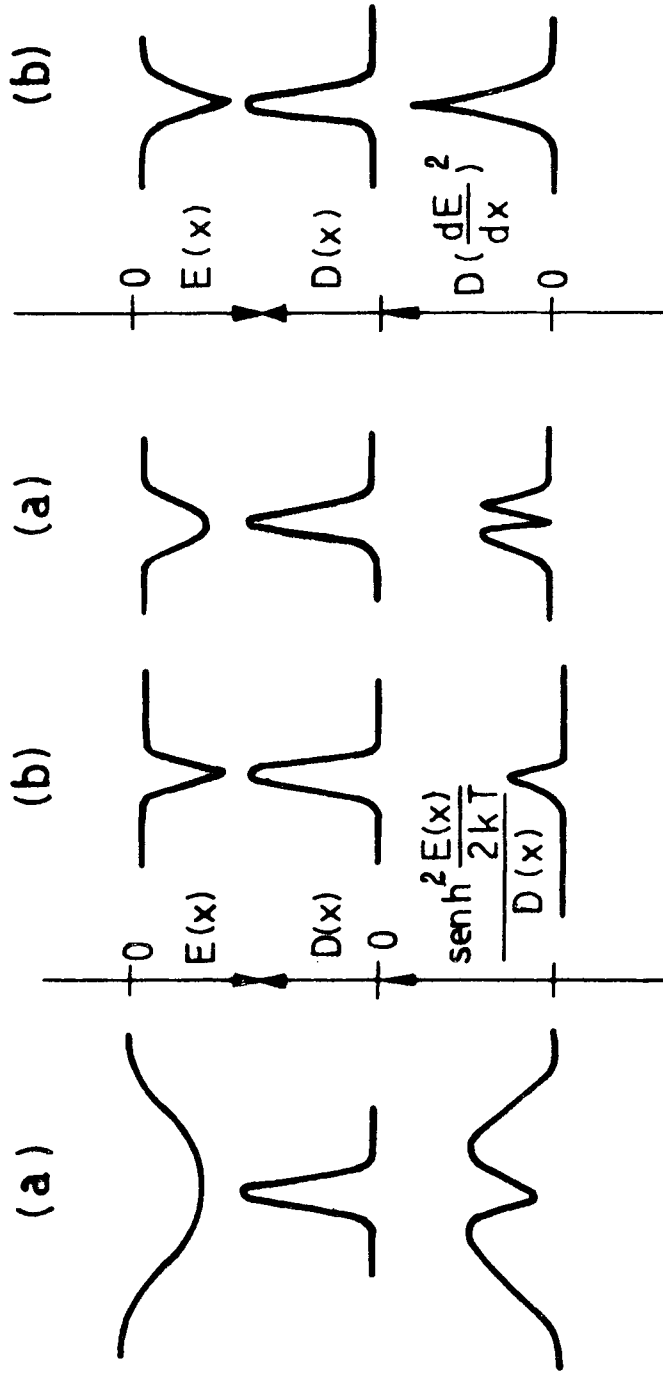


Fig.7 a) El rango de la energí de interacción es mayor que la región de difusividad aumentada.
b) El rango de la energí de interacción menor que el rango de difusividad aumentada.

Fig.6 a) La energí de interacción tiene un mínimo dado en el centro del borde.
b) La energí de interacción tiene un mínimo agudo en el centro.

La curva superior muestra la energí de interacción
La curva del medio muestra el coeficiente de difusión
La curva inferior muestra la contribución al frenado

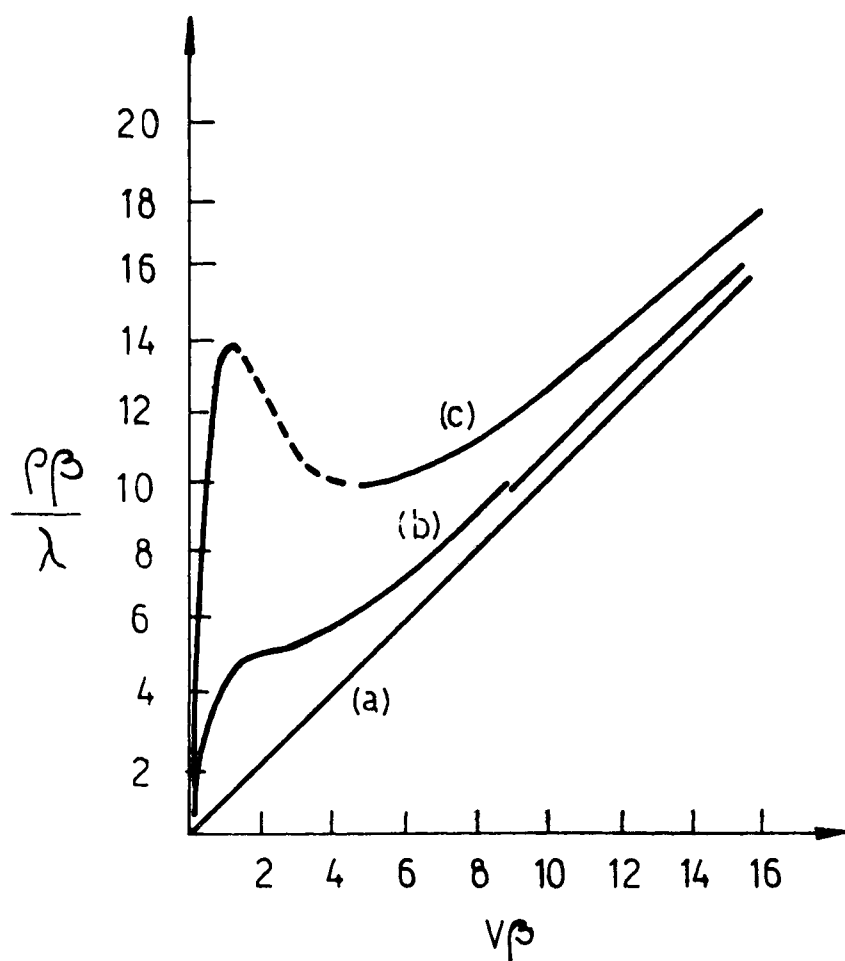


Fig. 8 La fuerza impulsora Vs. la velocidad de migración para varias composiciones :
a) material puro; b) concentración de impurezas menor que C^* . Notese que cerca del punto de inflexión la velocidad aumenta rápidamente para pequeños cambios en la fuerza impulsora;
c) concentración de impurezas aproximadamente igual a $3 C^*$. La línea de trazos representa la región de transición. Los dos regiones estables concuerdan bien con las aproximaciones de alta y baja velocidad.

el centro del borde contribuye poco y el frenado se produce en la parte donde E y D cambian, en este caso el coeficiente D operativo sería intermedio entre el de volumen y borde de grano. En el caso (b), el centro del borde contribuye mucho al frenado, y el coeficiente de difusión operativo sería el de borde de grano. En el límite de baja velocidad, (ecuación (13)), ambos, denominador y numerador, aumentan al acercarnos al centro del borde, suponiendo que el numerador varía desde 0 a un valor no mayor que 10^4 , y que el denominador aumenta en un factor 10^6 , podemos pensar en dos casos :

a) el rango donde se altera $E (x)$ es mayor que el rango en que se altera $D (x)$, Fig. (7)a.
b) el rango donde se altera el denominador y numerador son similares, Fig. (7)b. En el caso (a), que correspondería a que la interacción elástica con la impureza se extiende más lejos que la zona desordenada donde aumenta la difusividad, el frenado se produce en regiones alejadas y el coeficiente de difusión operativo es el volumen. En el caso (b) es esperable un pequeño efecto de frenado, y el coeficiente de difusión operativo sería el de borde de grano.

El efecto de la fuerza de frenado sobre la velocidad se obtiene suponiendo un frenado intrínseco $P_o (V)$, (en ausencia de impureza, que como vimos se supone del tipo $V = MP$ (17) (29) (41)), que no es afectado por la presencia de impurezas, y un frenado por impurezas: $P_i (V, C)$. El frenado total sería

$$P (V, C) = P_o (V) + P_i (V, C) \quad (14)$$

Suponiendo $P_o = \lambda V$ y que P_i puede ponerse en forma aproximada como

$$P_i = \frac{\alpha V C_o}{1 + \beta^2 V^2} \quad (15)$$

se tiene

$$P (V, C) = \lambda V + \frac{\alpha C_o V}{1 + \beta^2 V^2} \quad (16)$$

donde α y β son parámetros que dependen de D y T , y λ es el coeficiente frenado intrínseco (inverso de la movilidad M). De la solución de la ecuación (16) se obtienen los tres casos representados en la Fig. (8).

El caso (a) corresponde a un material puro

El caso (b) corresponde a un contenido de impurezas menor que cierto valor crítico $C^* = 8\lambda/\alpha$, puede observarse que la dependencia de P con V presenta un punto de inflexión (velocidad transición) por debajo del cual la velocidad es lineal con la fuerza impulsora y corresponde a estado frenado por impureza (borde cargado), por arriba del punto de inflexión el efecto de impureza disminuye tendiéndose a un estado de movimiento intrínseco ("borde libre").

El caso (c) corresponde a una concentración mayor que C^* , presenta dos estados de movimiento estable, y uno inestable, en la región de transición el movimiento puede ser estable dependiendo de los estados de movimiento anteriores, y de regiones vecinas del borde o puede haber transiciones entre ambos dependiendo de la magnitud de las fluctuaciones de fuerza impulsora, esto último produciría movimiento discontinuo del borde de grano.

Hillert (36), ha obtenido una expresión simple cerrada para la fuerza de frenado por impurezas. Considera al borde de grano en una solución sólida binaria como una lámina de una fase especial con una curva de energía libre tal que el equilibrio con la fase de los granos (γ) se establece cuando las concentraciones están relacionadas por

$$X^B = K X^\gamma$$

El equilibrio se obtiene para un borde en reposo, según el autor, para cualquier par de paralelas tangentes a G_γ y G_B , Fig. (9a), y es un equilibrio verdadero en el sentido que la cantidad de fase de borde de grano B permanece constante cuando el ancho de la fase B, δ , es constante.

Si el borde se mueve a velocidad finita, el perfil de composición debe variar por la necesidad de modificar la composición de la fase γ a medida que avanza el mismo, como se indica en la Fig. (9b). La fuerza de frenado actuante sobre el borde $P = \Delta G_u - \Delta G_e / V_m$ es mayor que cero debido a que parte de la fuerza impulsora actuante es consumida por la necesidad de producir difusión atómica en la red γ (ΔG_d^γ), y en el borde de grano B (ΔG_d^B). De la Fig. (9b) podemos observar que

$$P = (\Delta G_u - \Delta G_e) / V_m = (\Delta G_d + \Delta G_d^B) / V_m \quad (17)$$

Suponiendo perfiles de difusión (exponenciales), en la Fig (9) puede encontrarse una expresión para la fuerza de frenado. Sin embargo debido a la naturaleza atómica del proceso no tiene sentido físico considerar los valores de concentración extremos del perfil de concentración como los de equilibrio local. En su lugar el autor toma los valores de concentración existentes a una distancia $\delta/4$ del extremo, Fig. (9c). Esta elección parece arbitraria, pero puede considerarse bastante real debido a que δ consta probablemente de pocas distancias atómicas. La expresión resultante para la fuerza de frenado es:

$$P = \frac{RT}{2V_m} (K-1)^2 \left[\exp\left(\frac{\gamma\delta}{2D^B}\right) - \exp\left(-\frac{(2\gamma)\delta}{D^B}\right) + \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\gamma\delta}{D^B}\right) \right\} \cdot \exp\left(-\frac{\gamma\delta}{2D^\gamma}\right) \frac{1}{K^2} \right] X, \quad (18)$$

La expresión (18) vale para velocidades altas y bajas. En la Fig. (10) se muestra el resultado del cálculo numérico con $D^\gamma = D^B$ y $K = 2$. La curva inferior representa el efecto de frenado por difusión en la fase γ , delante del borde de grano, para $D^\gamma \ll D^B$ esta curva será aún menor y puede despreciarse en los casos prácticos. Puede observarse que la fuerza de frenado disminuye como resultado de una desviación creciente del equilibrio en las caras del borde.

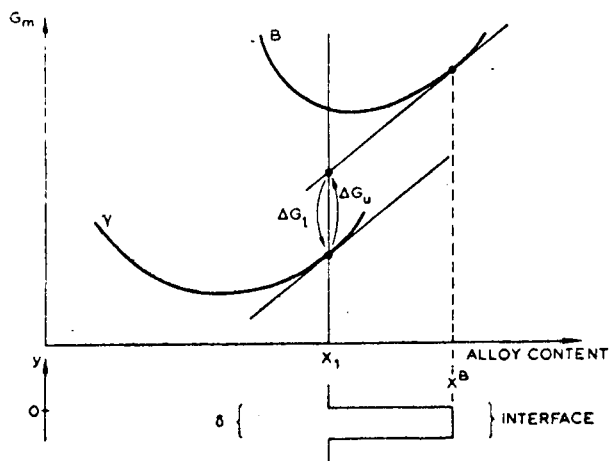


Fig. 9

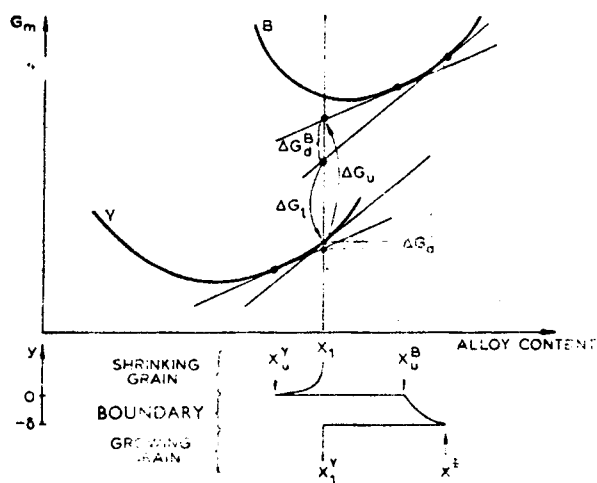


Fig. 9b

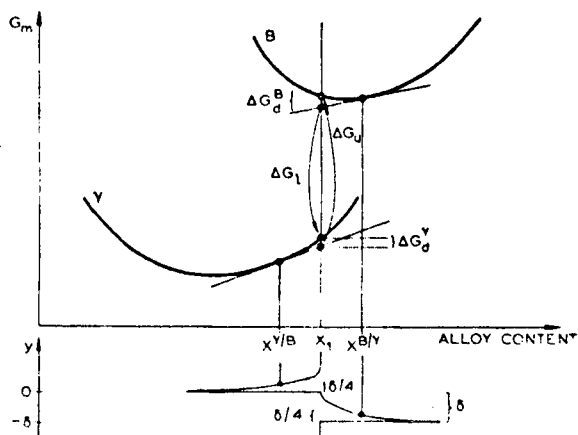


Fig. 9c

Fig. 9 Diagrama de energfa libre para un borde de grano en una aleación : a) Interface en reposo; b) Interface en movimiento lento; c) Interface en movimiento rápido. Se ha supuesto apartamiento de las condiciones de equilibrio local.

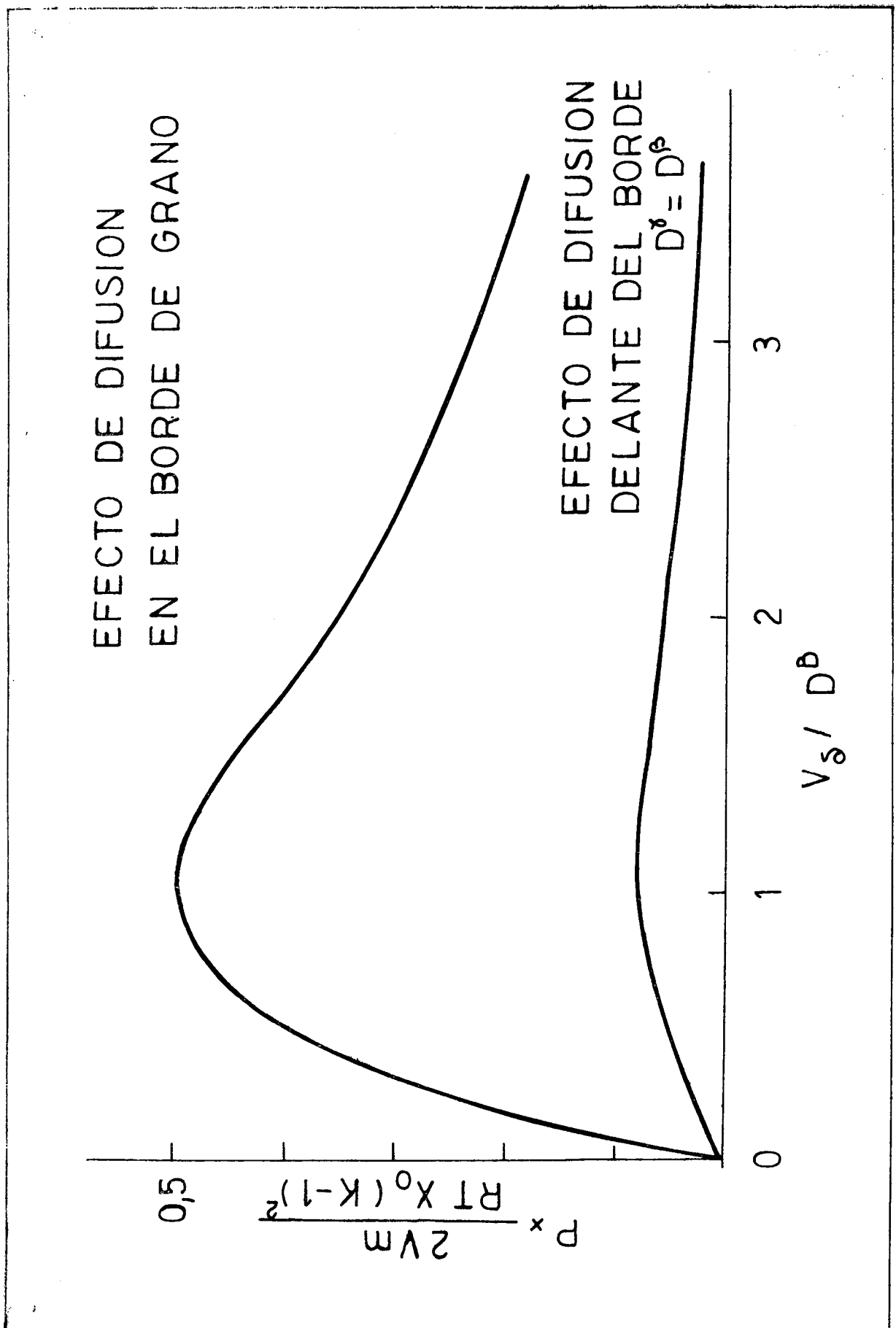


Fig. 10 Efecto de frenado por impurezas, sobre el movimiento de un borde de grano. Calculado con $D^B = D$. La curva inferior es despreciable para $D^B \gg D$.

1.2 b COMPARACION CON LA EXPERIENCIA

La cantidad de trabajos experimentales dedicados a medir las propiedades cinéticas de un borde de grano de ángulo grande es importante, pero la variedad de experiencias y la pureza de los metales utilizados, hace que no sea posible hacer una comparación detallada con la teoría aquí. Sin embargo se presentará aquí una revisión breve de las comprobaciones experimentales.

i) Dependencia con la temperatura

Se ha verificado que responde a una ley de tipo de (Arrhenius) $V = V_0 \exp - \frac{Q}{RT}$

El valor de Q disminuye cuando la pureza del material bajo investigación aumenta, (46). Para metales de muy alta pureza Q es aproximadamente la mitad del valor correspondiente a autodifusión en Volumen, (47). Cuando se observan dependencias fuertes de Q con T se explica este comportamiento de acuerdo a las teorías de frenado por impureza en la región de transición.

ii) Dependencia con la fuerza impulsora

La mayoría de las teorías en discusión consideran una dependencia lineal entre la fuerza impulsora y la velocidad, (17) (37) (41). En cada caso se presentan algunos resultados experimentales que parecen confirmar cada una de ellas, aunque mediciones en materiales de alta pureza tienden a confirmar la teoría de proceso único, (42) (43) (44) (45).

Una revisión rápida de estos trabajos muestra que en la mayoría de los mismos la dependencia con la fuerza impulsora se extrae de comprobaciones de la ley $\bar{D} \propto (t)^{1/2}$, de crecimiento de grano, ($\bar{D}$: diámetro de grano), (42) (43) (44).

En los trabajos donde se varía la fuerza impulsora, (46) (51), la imposibilidad de variar la misma en un rango amplio para cada tipo de experiencia no permite llegar a comprobaciones concluyentes de ninguna ley de migración.

El factor preexponencial que figura en la ecuación (6) puede utilizarse para establecer la comparación con la teoría (17). Si hacemos $A = 1$, y tomamos como límite superior para ΔS^* , como puede ser la entropía de activación para la fusión, que es aproximadamente $2R$ para los metales, tenemos una cota máxima para V_0 que es $V_0^{\max} \approx 2,5 \lambda \gamma_D \frac{\Delta G^{1-2}}{RT}$.

La comparación con la experiencia muestra que V_0 experimental $\approx V_0$ teórico máximo para baja fuerza impulsora ($\sim 10^3$ dina/cm²), $V_0 \exp \gg V_0$ teor. máx. para alta fuerza impulsora ($\sim 10^7$ dina/cm²), ver tabla (2). Este comportamiento no puede ser entendido dentro del marco de la teoría de proceso único (17), ni de sus versiones mejoradas (29) (41).

1.3 CINETICAS DE MIGRACION DE UNA INTERFACE DE SOLIDIFICACION

Es bien conocido que la fijación de átomos a la superficie de un cristal durante el crecimiento puede ocurrir por alguno de los mecanismos siguientes , (66) :

- a) En sitios al azar sobre la superficie
- b) En los escalones creados por una dislocación de hélice
- c) En los escalones creados por nucleación bidimensional
- d) En los escalones creados por un borde de macla, o falla de apilamiento emergente en la superficie.

Las relaciones entre la velocidad de crecimiento (V) y la fuerza impulsora son conocidos para los mecanismos predominantes y pueden expresarse como :

- 1) Superficie atómicamente difusa, (63) :

$$V_1 = M_1 \Delta T$$

- 2) Nucleación bidimensional , (64) :

$$V_2 = M_2 \exp - (M_3 / \Delta T)$$

- 3) Crecimiento sobre escalón de dislocación hélice , (65) :

$$V_3 = M_4 \Delta T^2$$

donde $\Delta T = T_o - T_i$ es el sobreenfriamiento, T_o es la temperatura de equilibrio y T_i es la temperatura de la interface. M son parámetros que pueden considerarse constantes para pequeños sobreenfriamientos.

El mecanismo operativo puede depender de muchos factores entre los cuales se encuentran, la forma y la temperatura de crecimiento, el tipo de union atómica, la cristalografía y la estructura del plano que crece, y la fuerza impulsora disponible para el proceso.

J.W. Cahn ha propuesto un criterio para la ocurrencia de un dado mecanismo que depende de la interrelación entre la estructura de la interface, y la fuerza impulsora (67) . La rugosidad de la interface se expresa por medio de un único parámetro g_{max} . que depende del número (n) de capas atómicas que comprenden la transición del sólido al líquido, a la temperatura de fusión. Para interfaces bien definidas g_{max} . es del orden de 1, . para bordes muy difusos $g_{max} = \pi x^3 \exp - \pi (x)$ donde $x = \pi M/2$. La dependencia con la fuerza impulsora se expresa de la siguiente forma :

- (1) Para una fuerza impulsora ΔF_v tal que $0 < \Delta F_v < \sigma_o g_{max} / a$
 σ_o : energía interfacial , a : alto del escalón.

El crecimiento se producirá por movimiento lateral de escalones (ya sea por nucleación bidimensional, o dislocación hélice). La cinética está controlada por la frecuencia de nucleación o sea por la energía ξ del escalón.

- (2) Para $\sigma_o g_{max} / a < \Delta F_v < \pi \sigma_o g_{max} / a$

Metal Tipo de muestra y experimento		Fuerza Impulsora [dina/cm ²]	Energía de activación [Kcal/mol]	V ₀ experi. V ₀ teórico. Referencia [cm/seg] [cm/seg] Máximo
A	Al Policristal Recrist. Primar	1,7 10 ⁷	15,0	2 10 ⁶ 4,3 10 ³ 52
B	Al Policristal Recrist. Primar.	1,2 10 ⁸	13,1	8 10 ⁵ 3,6 10 ² 53
C	Al Borde único Sub. estruct. estriada	8,4 10 ³	13,0	1,6 2,1 54
D	Al Borde único. Recrist. Primar.	4,2 10 ⁶	16,0	4,8 10 ⁵ 1,1 10 ³ 55
E	Al Policristal Recrist. Primar	~ 10 ⁸	11,9	5,5 10 ⁵ 3,0 10 ³ 56
F	Ni Policristal Recrist. Primar	~ 6 10 ⁷	30,1	6,0 10 ⁶ 5,4 10 ³ 57
G	Pb Policristal Crecimiento de grano	4,1 10 ³	6,7	0,2 0,31 58
H	Pb Borde único. Sub. estriada Borde especial	4,3 10 ³	6,0	1,1 0,34 59
I	Pb Borde único. Sub. estriada Borde incoherente	4,3 10 ³	6,1	1,8 0,34 60
J	Pb Policristal Crecimiento de grano	~ 4 10 ³	6,0	0,4 0,20 61
K	Sn Policristal Crecimiento de Grano	~ 5 10 ³	6,0	0,4 0,64 62
L	Sn Policristal Crecimiento de Grano	~ 5 10 ³	6,1	0,5 0,64 61

TABLA 2 , CAPITULO 1

La tabla y las referencias corresponden a
S. Hofmann y F. Haessner (41)

la cinética por crecimiento lateral debe ser modificada para tener en cuenta que al aproximarnos al valor $\pi\sigma_0$ $g_{\max}/a$ la barrera de nucleación desaparece, y el radio crítico del núcleo se aproxima al espaciado entre escalones. En este rango se produce una transición de crecimiento lateral a continuo.

- (3) Para $\pi\sigma_0$ $g_{\max}/a < \Delta F_v$ la interface puede avanzar normalmente a sí misma sin recurrir a la formación de escalones.

Cahn, Hilling y Sears (68) hacen una revisión de las teorías cinéticas existentes en base a este criterio y deducen nuevas expresiones, en las que se incluye a $g_{\max}$, y un parámetro β que relaciona autodifusión en el líquido con transporte en la interface. Concluyen que en la mayoría de las experiencias cinéticas existentes el mecanismo operativo parece ser el de movimiento lateral por escalones, y que los casos en que ha sido posible estimar el valor de $g_{\max}$, este indica una interface difusa de aproximadamente 2 a 3 capas atómicas.

CAPITULO II

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

Desde el punto de vista experimental el principal aporte de este trabajo consiste en haber aplicado método de crecimiento en presencia de un gradiente térmico, al estudio de una transformación masiva. La técnica consiste ^{en} mantener un gradiente constante a velocidades de enfriamiento relativamente grandes, para obtener estados de movimiento estacionario de la interface y poder así evaluar los parámetros cinéticos correspondientes.

2.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

2.1a FUNDICION DE LA ALEACION

Las aleaciones utilizadas fueron preparadas a partir de Ag y Ga metálicos de 99,999% de pureza, provistos por American Smelting y Materials Research Corporation. Se prepararon lingotes de aleación de 10 a 20 gramos de peso, mediante la técnica de fundición en tubo sellado de cuarzo, en atmósfera de Ar de alta pureza.

Fué necesario fraccionar los trozos de Ga, para ajustar las cantidades correspondientes a cada aleación, y darle las dimensiones requeridas por los tubos de cuarzo utilizados (6 a 12 mm de diámetro). Esto fué realizado fundiendo el Ga en bolsitas de polietileno, (temperatura de fusión del Ga $\sim 30^{\circ}\text{C}$), y colocándolo en lingoteras del mismo material con las dimensiones requeridas.

Los metales fraccionados fueron pesados en una balanza Mettler, e introducidos en los tubos previamente limpiados con una solución de 70% ácido acético y 30% ácido nítrico, y luego quemados a 1000°C .

El sellado de los tubos se realizó bajo una presión de Ar de 250 mm Hg.

La fundición se realizó en un horno tubular a una temperatura de 1100°C durante 30 minutos, agitando el tubo varias veces para asegurar el mezclado completo de los metales.

Posteriormente los tubos fueron extraídos del horno e introducidos en un baño de agua, hielo y sal para lograr un enfriamiento rápido, y evitar macrosegregaciones en los lingotes.

Los lingotes así preparados presentan segregaciones puntuales, que aumentan con el contenido de Ga. El análisis de microsonda electrónica indica que estas inclusiones son algo más ricas en Ga que la matriz. Las mismas no pueden ser completamente redisueltas en los recocidos de homogeinización de una semana a 500°C , en el campo ζ . Una homogeinización más completa es lograda, cuando los lingotes son laminados en caliente, (450°C), y luego recocidos .

Se prepararon aleaciones de 24, 26, 27, 28, 29, y 30%at Ga. Se efectuaron análisis de control de composición, química por vía húmeda, y microsonda electrónica, esta última técnica permite además controlar la homogeneidad.

Los valores de composición obtenidos por microsonda y análisis químico difie-

ren en algunos casos $\pm 1\%$ at entre sí, y con los valores nominales correspondientes. Por esta razón se adoptó como criterio aceptar la composición nominal de los lingotes cuya variación en peso antes y después de la fundición fuera menor que $0,1\%$. La evaluación de las estructuras metalográficas obtenidas en distintos lingotes, para cada composición resultan consistentes entre sí, (ver 3.1a), probando la validéz del criterio.

2.1b FABRICACION DE LAS MUESTRAS

Para preparar las muestras de resistividad y platina caliente fue necesario laminar los lingotes en fase ψ , (entre 450 y 500°C), debido a que la fase ψ' es sumamente frágil.

Secciones de los lingotes fueron colocados en sandwiches cerrados de latón. Después de la primera pasada por la laminadora se forma una caja compacta que protege a las muestras de mayor oxidación. Se obtuvieron chapa de $0,5$ a $0,3$ mm de espesor, que luego fueron rebajadas por pulido mecánico hasta los espesores deseados.

Las muestras de platina caliente, para la formación de gradientetérmico se prepararon cortando rectángulos de $0,3$ cm de ancho por $1,3$ cm de longitud, rebajados a espesores entre $0,01$ y $0,02$ cm de espesor. Estas chapas fueron soldadas a punto en uno de sus extremos a una chapa de Cu de $0,05$ cm de espesor por $0,3$ cm de ancho por $1,5$ cm de longitud. Esta planchuela de Cu sirve de soporte, y de conductor de calor hacia la muestra desde un cilindro colocado en el centro de la resistencia calefactora de la platina caliente, como se indica en el esquema de la Fig. (2).

Algunas muestras fueron agujereadas cerca del extremo soldado, para estudiar el efecto de anclaje dela interface en el mismo.

Los agujeros de $0,01$ cm fueron hechos con una máquina de corte por chispa utilizando como mecha un filamento de W de $0,001$ cm de diámetro, soportado en un capilar de Cu.

Para la observación en platina, también se prepararon muestras de diseño standard, con el objeto de uniformizar la temperatura sobre la misma.

Para las experiencias de medición de cinética por variación de resistividad se cortaron muestras según el esquema de la Fig.(4), 2.3b. Las dimensiones de la misma son $4\text{ cm.} \times 1\text{ cm.} \times 0,02\text{ cm.}$ El segmento de medición es de 1 cm. de longitud, y $0,25\text{ cm.}$ de ancho.

2.2 IDENTIFICACION DE LAS FASES

2.2a OBSERVACION METALOGRAFICA

Para la observación metalográfica de las muestras se pulió mecánicamente las mismas hasta papel abrasivo N °600, y luego electrolíticamente, a temperatura ambiente, en una solución de cianuro de potasio (CNK) diluído al 10% en agua, aplicando una tensión alternada de 20 Volts.

Durante los tratamientos térmicos preliminares (Ver 3.1a) se obtuvo para muestras entre 24 y 27% at Ga una estructura metalográfica formada por dos fases. Una de ellas presenta un buen contraste, y la otra un contraste b́ebil o ninguno al observarlas con luz polarizada. Las muestras que durante el templado desde ψ (zeta) presentan una sola fase, de

contraste débil, transforman durante calentamiento posterior en el campo ζ' o $(\alpha + \zeta')$ en otra fase que presenta buen contraste.

La observación directa en platina caliente permite confirmar que la estructura de contraste débil corresponde a la fase estable a alta temperatura (ζ), mientras que la de buen contraste corresponde a la estable a baja temperatura, (ζ'), (Ver diagrama de equilibrio Fig.1 , Cap.3).

2.2b IDENTIFICACION CON RAYOS X

La fase retenida durante el templado, (de contraste débil), fué identificada con diagramas de Debye-Sherrer de RX, como la fase ζ hcp de alta temperatura, presente en el diagrama de equilibrio, (Fig.1, Cap.3), (73), y cuyo rango de existencia varia entre 21 y $\sim 34\%$ at Ga.

En la tabla N°1 se representan los valores de espaciado para los planos correspondientes a las líneas de un diagrama, obtenido a partir de virutas de aleación recocidas a 450°C y templadas en agua. Se utilizó anticátodo de Fe con una tensión de 40 KV, corriente de 10 mA y una exposición de 14 hs. Se utilizó doble filtro de Mn con el fin de eliminar las líneas $K\beta$ que aparecieron en diagramas anteriores. Del ábaco de Bunn se obtuvo por coincidencia con las líneas (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (117), (701) un valor estimado de $C/a = 1,620 \pm 0,002$, con este valor se calcularon los parámetros $a = 2,885 \pm 0,001$ y $C = 4,671 \pm 0,001$, aplicando el método de extrapolación en función de:

$1/2 (\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$ descrito en la bibliografía, Fig. (1)a, (69).

Entramos con los valores de a y C/a así obtenidos en el gráfico de C/a Vs. composición, construido con resultados existentes en la bibliografía (70), Fig.(1)b, se obtuvieron los valores de composición 24,4 y 25,2 % at Ga respectivamente. La composición nominal del lingote utilizado en esta muestra era de 26% at Ga, y el mismo no presentaba conservación de peso después de la fundición habiéndose separado en varias fracciones el material original. La facilidad con que se retiene la fase ζ , y la estructura metalográfica resultante cuando es calentada la muestra a 300°C, indica que la composición cae dentro del campo $(\alpha + \zeta')$ (Ver 3.1a), confirmando el resultado de RX.

La estructura de la fase de baja temperatura, ζ' , en el sistema Ag-Ga, (que presenta buen contraste), es isomorfa con la ζ' del sistema Ag-Zn, que ocurre alrededor de 50% at Ag, (74). Esta estructura pertenece al grupo espacial C_{3v} , y contiene 9 átomos en la celda elemental, (71). Stratton y Kitchingman, (72), determinaron los parámetros de red de la fase ζ' a 20°C para una composición de 28% at Ga

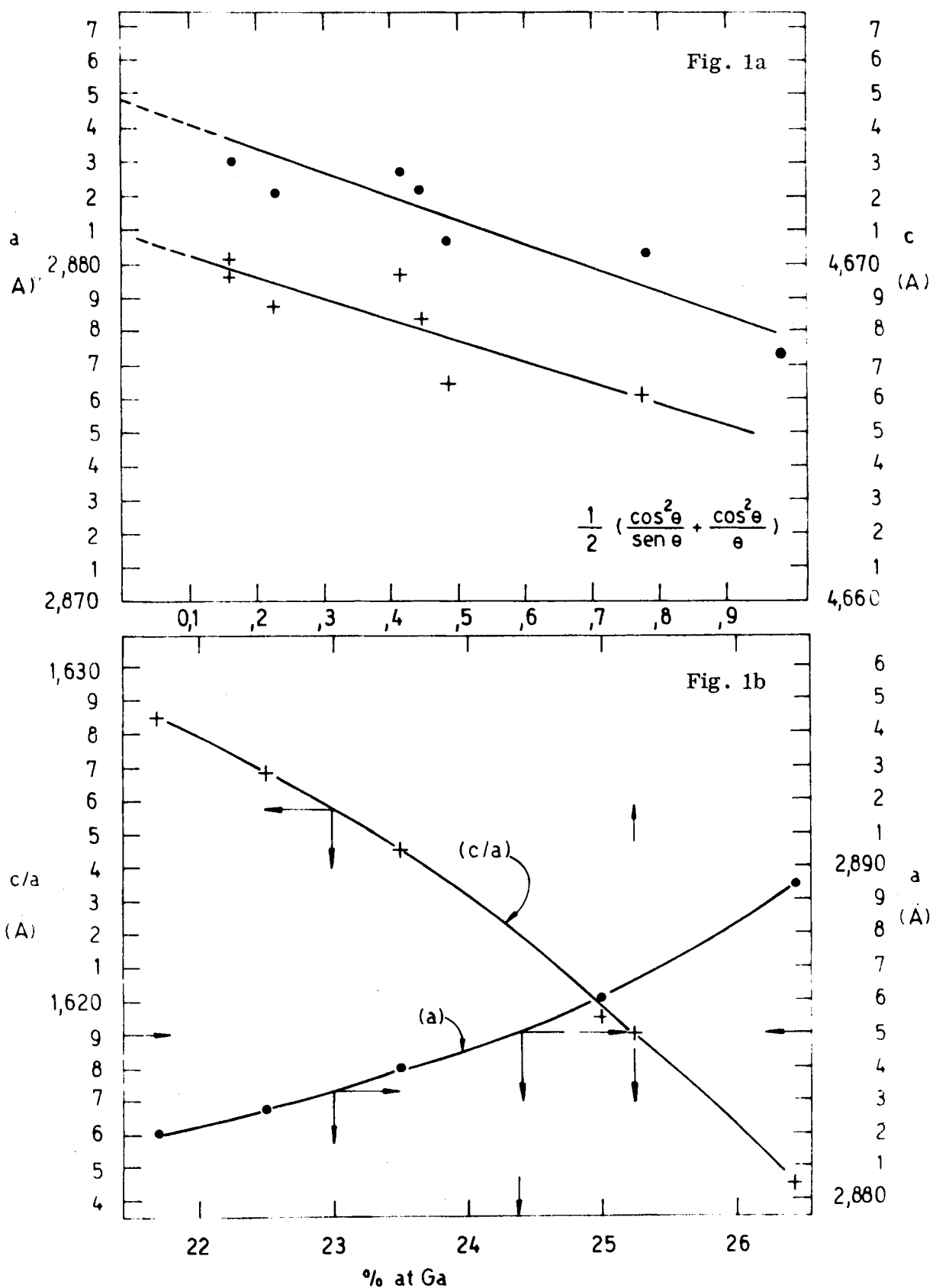
$$a_{\zeta'} = 7,76677 \pm 0,0002 \text{ \AA} \text{ y } C_{\zeta'} = 2,8778 \pm 0,0001 \text{ \AA}.$$

Estos autores evaluaron los factores de estructura a partir de la intensidad de línea, y los compararon con los calculados suponiendo distribución al azar de los átomos en la red.

Verificaron que es necesario introducir parámetros de orden para refinar los valores. Los parámetros de orden indican que el sitio atómico en el origen (0,0,0), está ocupado exclusivamente por átomos de Ga, mientras que los átomos de Ag y Ga restantes ocupan las dos posiciones (1/3, 2/3, 1/4) y (1/3, 2/3, 3/4). Los átomos de Ag restantes ocupan las 6 posiciones derivadas por operaciones de simetría desde la posición (0,350 ; 0,032 ; 0,750). Según estos autores las fases ζ' Ag Ga y ζ' Ag Zn presentan un ordenamiento parcial, similar, compatible con las diferencias de composición.

hkl	d [Å]
100	2,4950
002	2,3356
101	2,1973
102	1,7014
110	1,4403
103	1,32114
200	1,2472
112	1,2262
201	1,2059
004	1,1661
202	1,1006
113	1,0576
104	

TABLA 1, CAPITULO 2



Extrapolando los datos de la Fig. (1 b) para una composición de 28% at Ga obtenemos

$$a_{\psi} = 2,895 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c_{\psi} = 4,626 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

con estos valores, y los correspondientes para la fase ψ' , (72), podemos evaluar los volúmenes de celda correspondientes

$$V_{\psi} = 33,578 \text{ (\AA)}^3$$

$$V_{\psi'} = 150,36 \text{ (\AA)}^3$$

y las densidades atómicas

$$\rho_{\psi} = 5,956 \times 10^{-2} \text{ at/ (\AA)}^3$$

$$\rho_{\psi'} = 5,984 \times 10^{-2} \text{ at/ (\AA)}^3$$

que da una variación relativa de densidad entre ambas fases de 0,5%. Si bien este valor es similar al observado para otros sistemas, que también presentan transformación masiva, el dato que realmente interesa es la magnitud de la anisotropía del cambio del volumen ocupado por un conjunto dado de átomos. Como se verá en el sistema Ag-Ga no existe relación de orientación aparente que permita evaluar esta asimetría en base a esa correspondencia, y en consecuencia de existir anisotropía en el cambio de volumen esta puede presentarse en forma muy variada.

Por el tipo de muestras utilizadas, la anisotropía del cambio de volumen es solo importante cuando esta se presenta en el plano de la interface de transformación.

2.3 METODO DE MEDICION DE LA CINETICA DE MIGRACION

La principal limitación para la medición de los parámetros cinéticos de migración de una interface masiva es la dificultad de lograr, en la mayoría de los casos, condiciones de migración estacionarias en las que estos parámetros puedan ser determinados. Esta dificultad fué superada durante las experiencias realizadas en el sistema Ag-Ga aplicando el método de crecimiento unidireccional en presencia de un gradiente térmico, técnica que es de uso común en experiencias de solidificación.

2.3a MEDICION EN PLATINA CALIENTE

Se utilizó una platina caliente C. Reitcher, Vacuterm, apta para la observación óptica de muestras hasta una temperatura de 1500°C, en un vacío de 10^{-5} toor. Esta platina fué acoplada a un microscopio metalográfico C. Reitcher, Mef., que permite también filmar el movimiento de la interface de transformación. La filmación se efectuó con una cámara Paillard Bolex de 16 mm. Se utilizó película negativa, blanco y negro, Duppont

Superior 4. La frecuencia de las tomas se controló con un disparador electrónico que permite controlar la misma hasta un valor máximo de 1 cuadro por segundo.

El uso de esta platina limita las posibilidades de construcción de un dispositivo para la formación del gradiente térmico. En la Fig. (2) se muestra un esquema del montaje utilizado. La muestra es calentada a través de un conductor de Cu soldado en uno de sus extremos. Este conductor de Cu a su vez está fijado a un cilindro de Cu insertado dentro del horno calefactor de la platina. Las caras de la muestra irradian calor hacia un medio a temperatura ambiente, esto hace que se forme un gradiente estacionario que está determinado por la conductividad térmica en el volumen, K , y la conductancia de la superficie, H . En 2.4 se mostrará que el gradiente térmico en la muestra puede ser representado por

$$T = T_e \frac{\cosh \left(\frac{2H}{KD} \right)^{1/2} (L-x)}{\cosh \left(\frac{2H}{KD} \right)^{1/2} L}$$

donde L y D representan el largo y espesor de la muestra respectivamente.

El gradiente obtenido varía desde $\sim 60^\circ\text{C}/\text{cm}$. en el extremo caliente, donde puede considerarse aproximadamente lineal, hasta anularse en el extremo libre. Las superficies isotérmicas resultan planos normales al eje longitudinal de la muestra.

Fijando la temperatura del extremo caliente a un nivel adecuado, puede lograrse que una isoterma tome la temperatura T_0 , tal que $G^V(T_0) = G^S(T_0)$, que para la composición 27% at es la del punto congruente en el diagrama de equilibrio. En este caso se observa que la interface entre la fase ψ' , y la fase ψ , nucleada en la región sobrecalentada de la muestra (durante calentamiento desde la fase ψ'), se desplaza hasta ubicarse a lo largo de la isoterma a temperatura T_0 . En la Fig. (3)a se representa la posición de la interface para dos temperaturas estacionarias del extremo calefactor. El gradiente se ha representado en forma esquemática, como lineal e igual para ambas fases. Si la temperatura del extremo calefactor es disminuída a velocidad dT/dt , la isoterma a temperatura T_0 , de coordenada $X(T_0)$, se desplazará a lo largo de la muestra a una velocidad dada por

$$\left(\frac{\partial X(T_0)}{\partial t} \right)_T = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_X}{\left(\frac{\partial T}{\partial X} \right)_t} \quad (1)$$

La interface ψ/ψ' se desplazará siguiendo el movimiento de la isoterma T_0 , con un cierto retardo, que implica la existencia de un sobreenfriamiento cinético ΔT sobre la interface.

En la Fig. (3)b se representa el momento en que la interface pasa sobre la termocupla soldada en la muestra, en ese instante es posible medir la velocidad de la interface, y la temperatura media en un entorno de la misma, estos valores constituyen los parámetros cinéticos que se desean obtener. La velocidad de la interface cuando ésta pasa sobre la termocupla puede medirse en forma directa tomando los tiempos de pasaje de la misma sobre las divisiones de un ocular reticulado. Para la medición se ha utilizado un registrador Honeywell Electronic 194, el cual cuenta con marcador de eventos que permite regis-

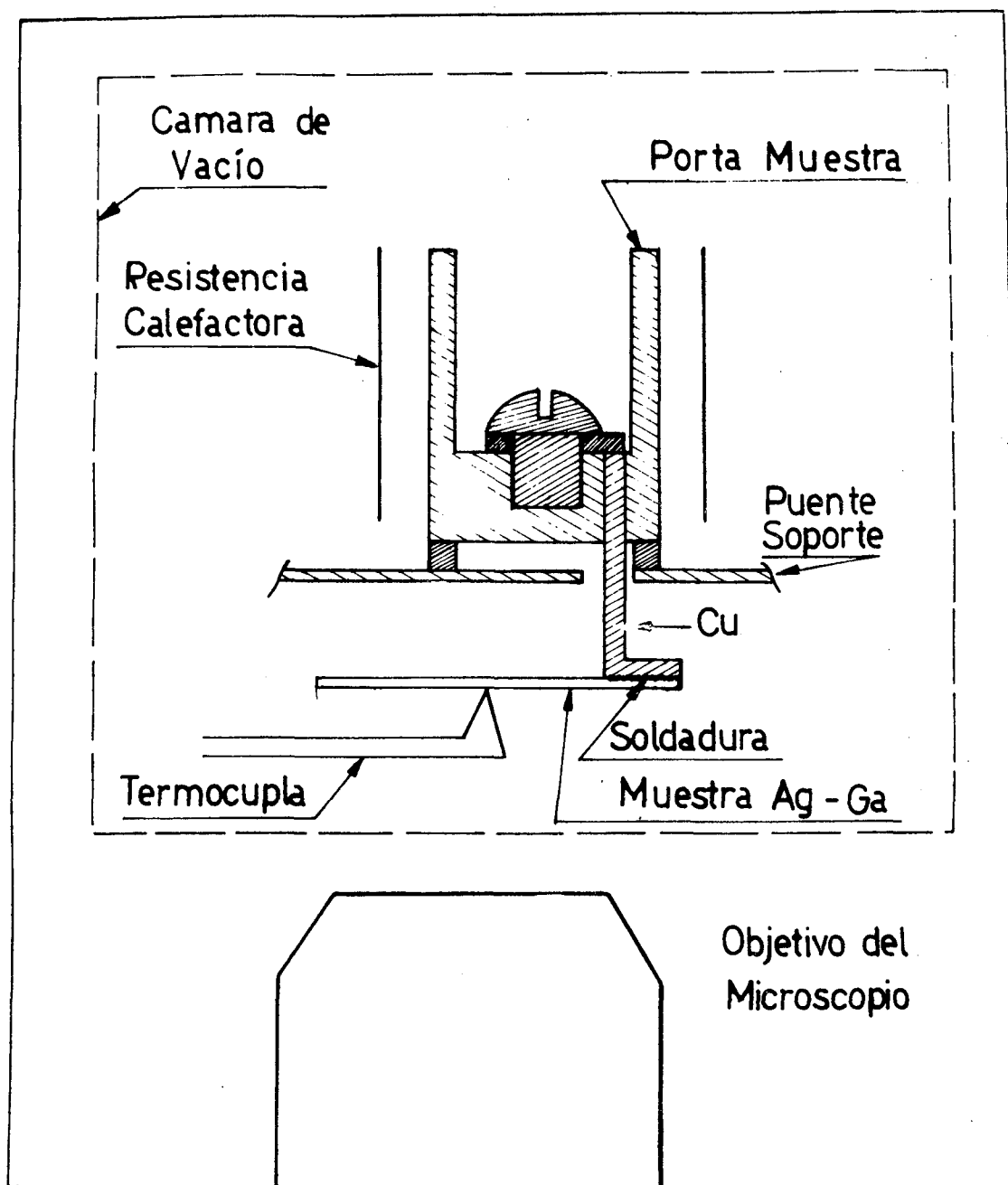


Fig. 2 Esquema del montaje de la muestra en la platina caliente

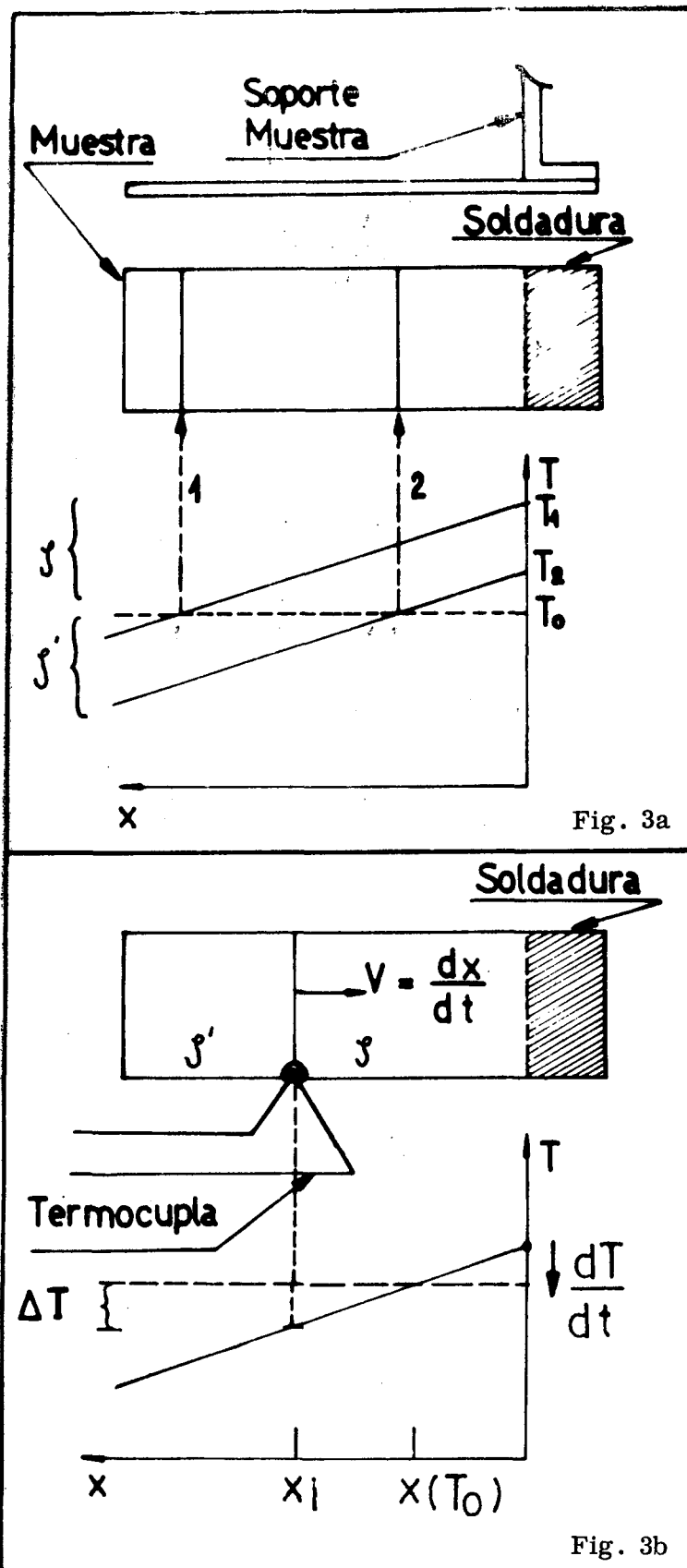


Fig. 3 a) Esquema de distribución de temperatura a lo largo de la muestra para dos valores de temperatura del extremo caliente, T_1 y T_2 y las posiciones que toma la interfaz de transformación, γ/γ' , cuando el gradiente térmico se mantiene en reposo; b) Comportamiento de la interface cuando la muestra es enfriada a velocidad dT/dt . La interface se desplaza a lo largo de la muestra siguiendo a la isoterma a temperatura T_0 , con un cierto retardo que implica la existencia de un sobreenfriamiento ΔT sobre la misma.

trar simultáneamente con la temperatura de la termocupola los instantes de pasaje de la interface por las divisiones del retículo ocular.

También puede filmarse el pasaje de la interface sobre la termocupla, y marcar sobre el registro de temperatura el instante en que esto ocurre. A posteriori se puede evaluar la velocidad de avance de la interface de la secuencia filmada. Para la medición de las secuencias filmadas se ha utilizado un analizador de movimientos Vanguard que permite medir las sucesivas posiciones de la interface en forma digital, con una precisión de $(1/10^4)$.

Para obtener distintas velocidades de interface es necesario variar la velocidad de enfriamiento (o calentamiento). Esto se logra produciendo saltos en la potencia de alimentación de la resistencia calefactora. El límite de alta velocidad está determinado por la inercia térmica del sistema utilizado, que permite obtener como máximo velocidades de $\sim 100^\circ\text{C} / \text{min}$. Para una región con un gradiente térmico de $30^\circ\text{C}/\text{cm}$ es posible obtener de acuerdo con la expresión (1) una velocidad de interface de $3 \text{ cm}/\text{min}$.

Para controlar el límite de bajas velocidades ($< 10^{-2} \text{ cm}/\text{min}$), es necesario producir variaciones de temperatura del orden de $2 \cdot 10^{-1} \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Estas velocidades fueron obtenidas produciendo saltos de temperatura de $0,05^\circ\text{C}$ cada 15seg. Para esto fué necesario poner a punto el sistema de regulación de temperatura, de alta sensibilidad, y gran velocidad de respuesta, que se describe en 2.4, (75).

2.3b MEDICION POR CAMBIO DE RESISTIVIDAD

Al efectuarse la transformación $\psi' \rightleftharpoons \psi$ en presencia de un gradiente se tiene una única interface ψ/ψ' transversal a la muestra, que se desplaza a lo largo de la misma. Es posible correlacionar entonces la velocidad de variación de resistencia eléctrica (dR/dt) , con la velocidad de avance de la interface $(\frac{dx_i}{dt})$, por la expresión

$$\frac{dR}{dt} = \frac{dx_i}{dt} \frac{(\rho_\psi - \rho_{\psi'})}{A} \quad (2)$$

donde ρ_i es la resistividad específica de cada fase y A el área transversal de la muestra. La expresión (2) es simplificada, pues vale para el caso en que las resistividades específicas se mantienen constantes en cada fase a lo largo de la muestra. Sin embargo permite visualizar una forma simple de detectar el pasaje de la interface por un punto dado. Si producimos una reducción ΔA en el área A, a lo largo de un segmento L de la muestra, tenemos una variación en $\frac{dR}{dt}$, $\Delta(\frac{dR}{dt})$, para una misma velocidad de avance de la interface dada por

$$\Delta\left(\frac{dR}{dt}\right) = -\frac{\Delta A}{A^2} \frac{dx_i}{dt} (\rho_\psi - \rho_{\psi'}) \quad (3)$$

El cambio en $\Delta (dR/dt)$ produce una variación en la pendiente de la curva R vs. tiempo, cuando la interface pasa primero por la sección de angostamiento, y luego por la de ensanchamiento, del segmento de medición.

El intervalo entre estos eventos, (Δt) , permite calcular la velocidad de avance, $(V = \frac{L}{\Delta t})$. El angostamiento de la sección cumple además con la función de seleccionar algunos de los granos de la fase que crece.

En la Fig.4 se muestra un esquema del dispositivo utilizado. La muestra; está sujeta en un extremo mediante una pequeña mordaza soldada a un caño de cobre, (f), por el que circula fluido refrigerante, (aire, agua). A la muestra se sueldan las termocupas (a) y (b) en los extremos del segmento de medición, y los terminales de corriente, (c), y potencial, (d). Se utilizó termocupas de Cromel-Alumel de 0,01 cm de diámetro, como conductores (c) y (d) se utilizó alambres de Cu de 0,04 cm de diámetro. Todos estos alambres fueron aislados mediante capilares de cuarzo hasta los pasantes, constituidos por capilares de Cu de 0,05 cm de diámetro interior incluidos en la resina epoxie de la tapa de vacío, (j). El conjunto descrito anteriormente está encerrado en un tubo de cuarzo, (g), en el que se hace vacío. Cuando se introduce el tubo en un horno exterior la muestra se calienta por radiación, el extremo fijo al caño de Cu actúa como sumidero de calor, formando el gradiente térmico en la misma. Regulando el caudal de refrigeración, (i), se puede mantener el gradiente cuando se extrae el sistema del horno, el extremo libre de la muestra tiende a enfriarse más rápido que el extremo fijo, en este caso el caudal de refrigeración debe ser regulado para mantener una diferencia de temperatura constante entre ambos.

Este sistema permite obtener gradientes de 50°C/cm a velocidades de enfriamiento de 400°C/min. La deficiencia principal del mismo radica en la dificultad de prefijar el caudal refrigerante, la temperatura del horno y la velocidad de introducción o extracción del mismo, para obtener las condiciones requeridas. Estas se obtienen en cada caso por pruebas sucesivas.

La medición de resistividad se efectúa en forma continua durante la transformación haciendo circular por la muestra una corriente de trabajo constante de ~ 300 mA suministrada por una fuente de corriente regulada, Kepco, con estabilidad de corriente de $1/10^4$. La caída de potencial a través de los terminales (d), se mide con un registrador potenciométrico Honeywell Electronik 194 que permite desarrollar de hasta 0,1 Mv en 20 cm de escala. Simultáneamente se registra las temperaturas detectadas por las termocupas a y b. En la Fig.7a, Cap.3, se muestra el registro de una experiencia típica. Puede observarse que los puntos de quebradura en la curva R vs t pueden ser bien correlacionados con el efecto térmico detectado por las termocupas al pasar por ellas la interface de transformación. La magnitud del cambio de pendiente es bien visible en este caso, sin embargo la resolución del mismo, así como el salto total en resistividad producido por la transformación varía entre experiencias sucesivas. Esto puede ser relacionado con el comportamiento detectado en mediciones de resistividad en función de la temperatura en las fases ψ y ψ' , (76). En las mismas se ha comprobado diferencias de resistividad específica entre ambas fases, a la temperatura de transformación, que varían desde $\sim 3\%$ hasta 25%. El análisis de estas experiencias indica que dichas diferencias pueden ser atribuidas a anisotropía de resistividad en la fase ψ' .

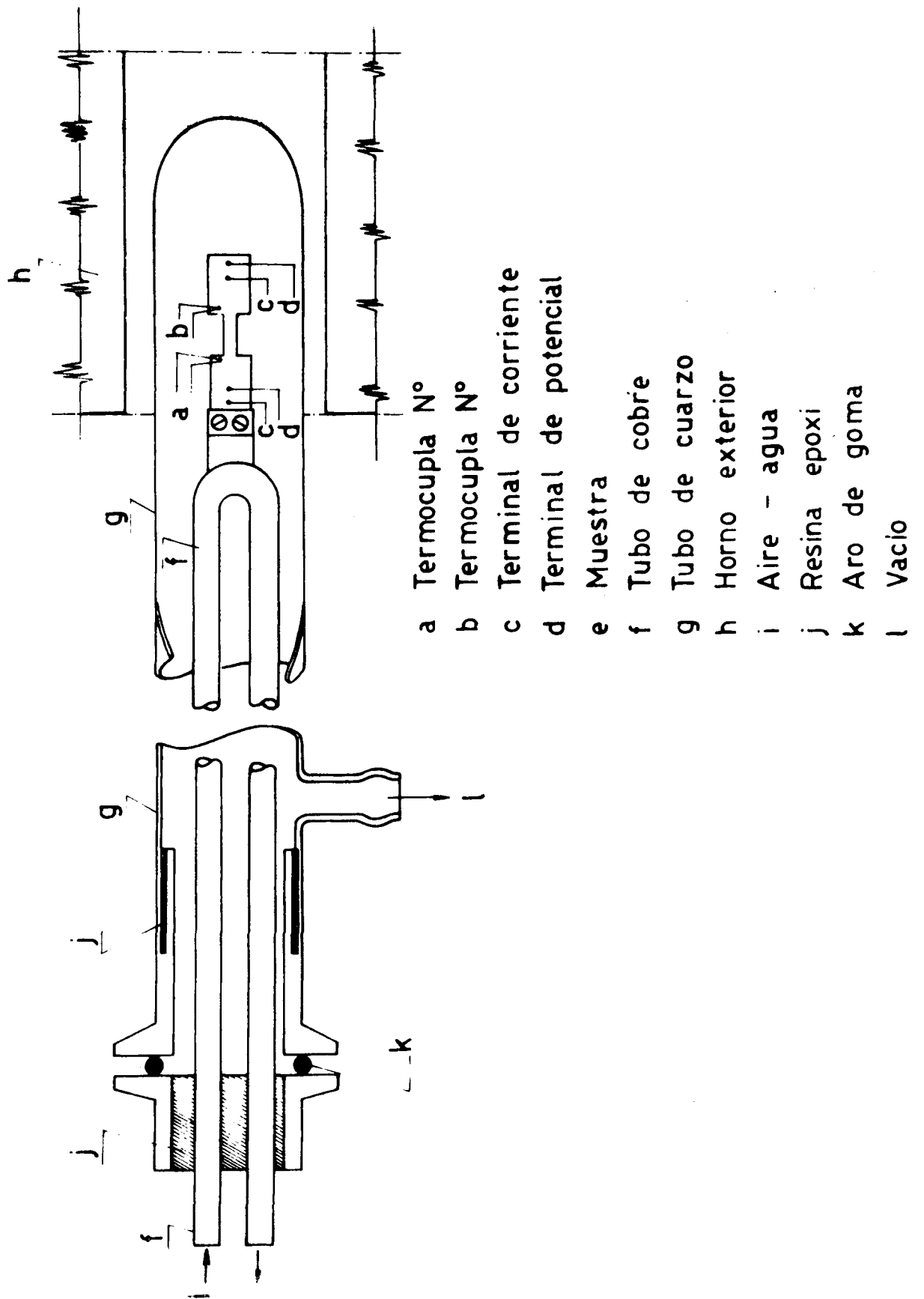


Fig. 4 Esquema del montaje de la muestra para efectuar la medición de la velocidad de migración de la interface por variación de resistividad.

2.4

EQUIPO DE REGULACION DE TEMPERATURA

Se puso a punto un sistema de regulación de temperatura basado en un dispositivo para producir variaciones rápidas de temperatura con alta estabilidad de regulación* (77).

Este dispositivo consiste en un circuito electrónico que regula un puente de diodos de silicio controlados (S.C.R.).

El principio de funcionamiento es el siguiente: los pulsos que disparan el puente SCR son producidos por un transistor de unijuntura, su período está determinado por la constante de tiempo de un circuito detector RC, en el cual la resistencia R es altamente variable con la temperatura. El tiempo de retardo entre el comienzo de un semiperíodo de la frecuencia de línea, y los pulsos suministrados por el transistor SCR determinan la potencia finalmente suministrada al horno.

Como resistencia R de baja inercia y alta sensibilidad se usó un fotorresistor (LDR). La dependencia con la temperatura se obtiene por la variación de la luz, (proveniente de una pequeña lámpara de 6V), reflejada por una pantalla de reflectividad variable, adosada a un indicador de temperatura, utilizado como detector de cero. El indicador de temperatura detecta cualquier diferencia entre la señal proveniente de una termocupla de Cromel-Alumel, fijada a la muestra, y una fuerza electromotriz estable en oposición. Las fluctuaciones de temperatura detectadas por el indicador, producen cambios de iluminación sobre el LDR, este modifica su resistividad R y por lo tanto la potencia suministrada al horno. Como indicador de temperatura se utilizó un registrador potenciométrico doble canal, Honeywell-Electronik 194. Este registrador tiene rangos de detección hasta 0,1 mV a plena escala sobre un ancho de registro de 20 cm., (que implica un desarrollo de 0,1°C por cm de escala) esto permite una alta sensibilidad de detección, y una gran estabilidad de trabajo característica de este instrumento.

En la Fig.5 se muestra un esquema de conjunto del sistema de regulación .

Las características del fotorresistor, (LDR), dan una variación de 300Ω a plena iluminación, hasta $10 M\Omega$ en oscuridad. Como esta variación no es lineal con la iluminación, fué necesario poner a punto una pantalla de reflexión que permitiera graduar la iluminación sobre el fotorresistor para obtener una variación de R proporcional al apartamiento de la posición de regulación del indicador de temperatura, es decir con el ángulo de giro de la polea correspondiente, canal B Fig. 5. La forma óptima de la pantalla se obtuvo por aproximaciones sucesivas hasta conseguir condiciones de estabilización de temperatura, crítica o fuertemente amortiguadas.

Para reproducir la posición de trabajo de la pantalla reflectora se suministra una tensión opuesta a la señal de la termocupla, mediante un supresor de cero, La diferencia entre ambas debe tener el valor prescripto por construcción del sistema. Cuando la señal enviada por la termocupla modifica este valor, se produce un giro de la pantalla con respecto a la posición de equilibrio, que modifica a su vez la potencia de alimentación del horno en el sentido de anular la variación observada.

* El sistema original fué desarrollado por Luis A. Boschi y Carlos A. Pampillo en el Departamento de Metalurgia de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina.

De la misma manera, modificando el nivel de la tensión opuesta a la termocupla, variando la resistencia R_v del supresor de cero, se logra estabilizar la temperatura en otro nivel.

En la Fig.9 Cap.3, se muestra el comportamiento del sistema de regulación. En la parte superior del gráfico puede observarse el registro de la aguja indicadora de regulación, canal B, y el registro de la variación de temperatura en la muestra. En el tramo donde la temperatura se ha estabilizado puede observarse que el trazado de la aguja de regulación tiene un ancho menor que $0,05^\circ\text{C}$. En el tramo de variación uniforme de temperatura pueden observarse los pulsos de $0,1^\circ\text{C}$ cada 12 segundos detectados por la aguja de regulación cuando se varía el valor de la señal opuesta, variando R_v , con esa frecuencia.

En la Fig. 11 Cap.3, puede observarse la condición de amortiguamiento crítico de temperatura durante los saltos de calentamiento, y el rápido amortiguamiento de la misma para los saltos de enfriamiento.

2.5 ESTUDIO DEL GRADIENTE TERMICO FORMADO EN LAS MUESTRAS DE PLATINA CALIENTE §

2.5a CALCULO DE LA DISRIBUCION DE TEMPERATURA

Se trata de hallar la distribución de temperatura de una chapa fina rectangular, alargada, que es mantenida a temperatura constante en uno de sus extremos, y que disipa calor por radiación a través de sus caras en un medio a temperatura T_a . En este caso la pérdida de calor por unidad de tiempo y área está dada por

$$\sigma \cdot E (T^4 - T_a^4) \quad (4)$$

donde σ es la constante de Stefan-Boltzman y E la emisividad de la superficie. Existen pocas soluciones exactas de la ecuación del calor donde se incluye la expresión (4). En ciertas situaciones es posible utilizar en su lugar la ley de disipación de Newton

$$H (T - T_a) \quad (5)$$

donde H es denominada conductancia térmica de la superficie. En nuestro caso la sustitución de (5) por (4) implica que H varía con la temperatura a lo largo de la muestra. Un cálculo algebraico simple permite comprobar que esta variación es aproximadamente de 6%, pues como se verá más adelante la variación de temperatura de un extremo a otro de la muestra es solo de 30°C . Por lo tanto podemos utilizar la expresión (5) para obtener una solución aproximada del problema.

La ecuación a resolver es

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} - \frac{\rho C}{K} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{2H}{KD} (T - T_a) = 0 \quad (6)$$

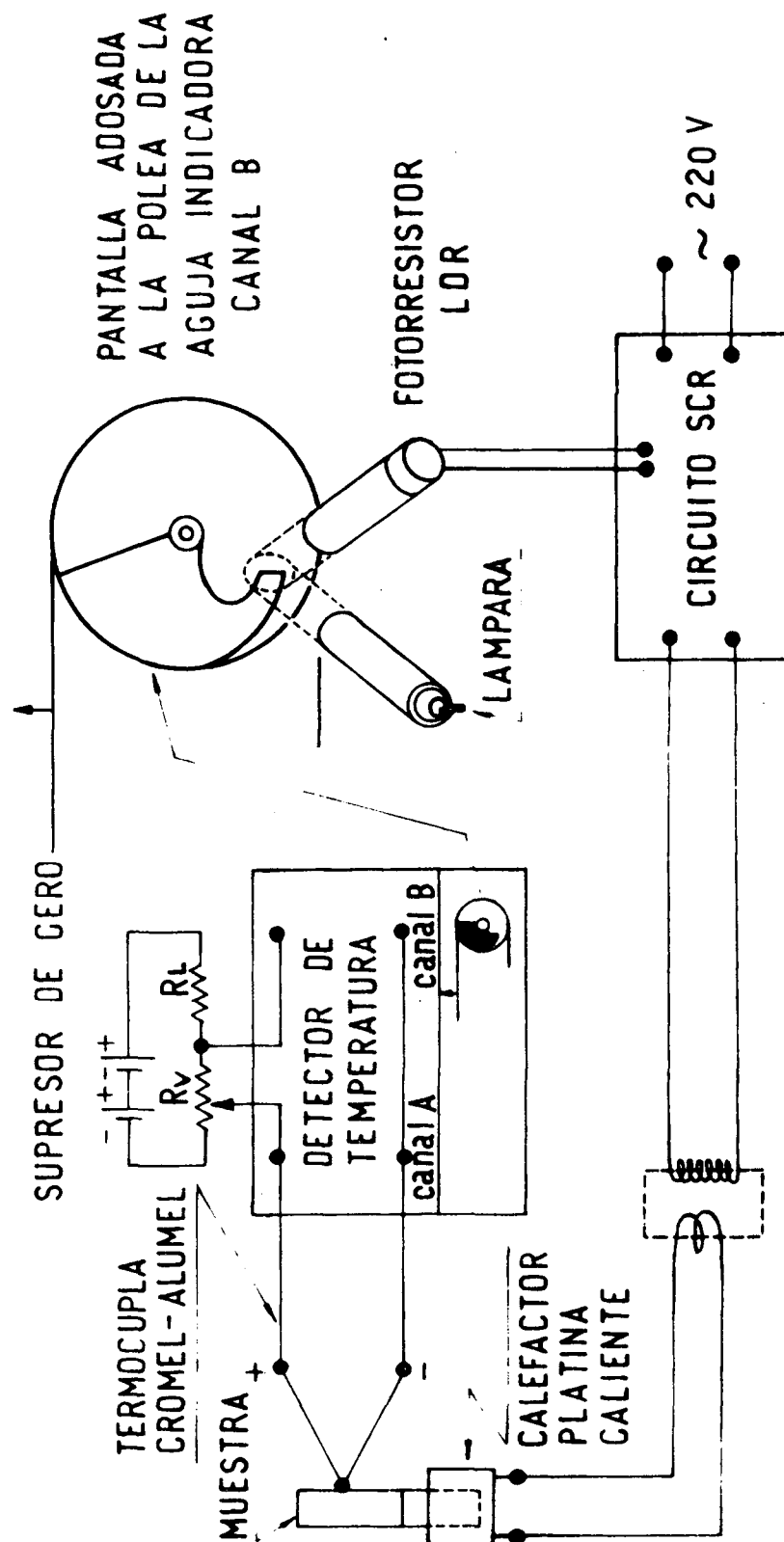


Fig. 5

Esquema del sistema de regulación de temperatura del calefactor de la platina caliente.

donde ρ es la densidad, c el calor específico y K la conductividad térmica del material, D es el espesor de la chapa. En la expresión (6) se ha supuesto que la chapa yace en el plano XY , y que la temperatura no depende de la coordenada Z , pues el espesor D se considera muy pequeño frente a las otras dimensiones.

Una de las condiciones de contorno de este problema es que el flujo de calor es nulo a través de los bordes de la chapa. Esto implica que el gradiente térmico es nulo al acercarnos a los mismos. Como el ancho de la chapa, a lo largo de y , es mucho menor que la longitud L , en x , podemos suponer que las variaciones de temperatura a lo largo de y son pequeñas y que la temperatura puede considerarse solo función de la coordenada longitudinal x . Más adelante se verá que esta suposición está justificada.

Suponiendo además que $T_a = 0$, la expresión (6) se reduce, para el caso estacionario a

$$\frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{2H}{KD} T = 0 \quad (7)$$

La solución de la ecuación (7) sujeta a la condición de temperatura constante T_e , en $x=0$ y la condición de flujo de calor nulo a través del borde en el extremo libre, $dT/dx = 0$ en $x=l$ es

$$T = T_e \frac{\cosh \mu (l-x)}{\cosh \mu l} \quad (8)$$

donde $\mu = \left(\frac{2H}{KD} \right)^{1/2}$. Al anular la dependencia con y la condición de flujo nulo a través de los bordes laterales se cumple automáticamente.

La expresión (8) es solución de un problema de gran utilidad práctica como es el de las aletas de disipación, (Pag.141 , referencia (78)).

2.5b MEDICION DEL GRADIENTE TERMICO

Como las conductividades térmicas de las fases $\mathcal{E}$ y $\mathcal{E}'$ no pueden diferir mucho, la expresión (8) debe ser válida aún en el caso en que la chapa esté constituida por dos fases en contacto. Trataremos de verificar estos utilizando a la interface $\mathcal{E}/\mathcal{E}'$ como un indicador de la temperatura T_0 de equilibrio entre ambas fases. Si T_t es la temperatura detectada por una termocupla soldada en x_t , la expresión (8) puede ponerse como

$$T = T_t \frac{\cosh \mu (l-x)}{\cosh \mu (l-x_t)} \quad (9)$$

Para la posición X_{To} , de la interface en reposo tenemos usando la ecuación (9)

$$T_o = T_t \frac{\cosh \mu (1-X_{To})}{\cosh \mu (1-x_t)} \quad (10)$$

o también

$$T_t = T_o \frac{\cosh \mu (1-x_t)}{\cosh \mu (1-X_{To})} \quad (11)$$

En la Fig. 6 se muestra la dependencia entre T_t y X_{To} dada por la ecuación (11) para distintos valores de μ . También se ha representado de dependencia entre la temperatura, T_t , detectada por la termocupla, para las sucesivas posiciones de la interface, X_{To} .

El ajuste de la ecuación (11) con los valores experimentales es bueno, y permite acotar el valor de μ entre 0,33 y 0,34. Puede observarse que el gradiente térmico en el extremo $x = 1$, es prácticamente nulo a lo largo de 0,2 cm, esto confirma la suposición hecha al calcular la expresión (8), ya que el semiancho de la muestra, a lo largo de la coordenada y es de 0,15 cm.

Cuando se varía la temperatura del extremo caliente T_e a la velocidad constante, se tiene un estado térmico transiente hasta que se alcanza un nuevo estado estacionario que difiere del representado por (8).

Sin embargo se ha comprobado que el apartamiento que puede ser de varios grados en el extremo libre para velocidades de enfriamiento (calentamiento) de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ es despreciable en la región cercana al extremo caliente, donde se han efectuado las experiencias de medición de la cinética de migración.

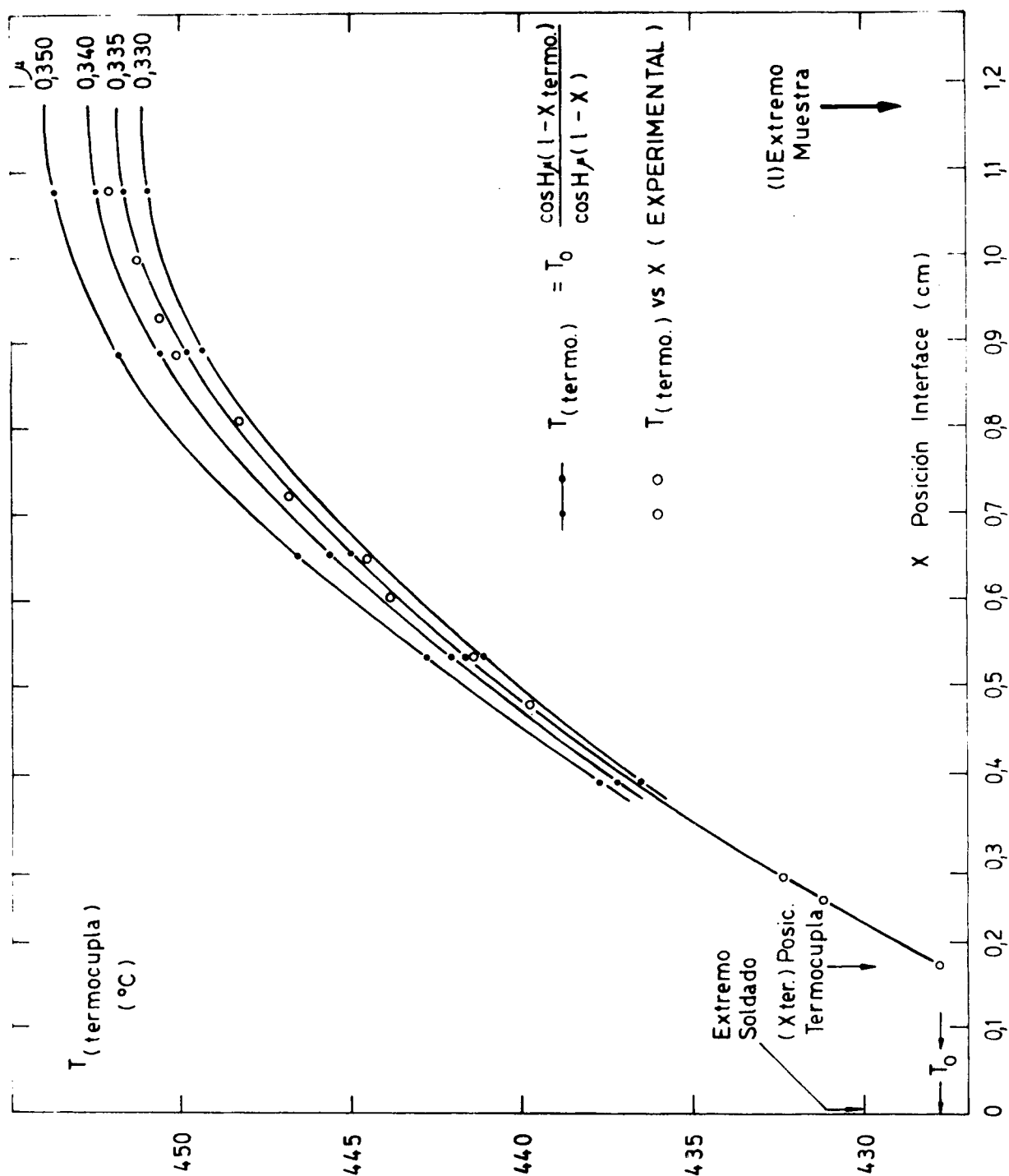


Fig. 6

Correlación entre la temperatura detectada en la posición de la termocupla con las posiciones correspondientes que toma la interface sobre la muestra. Puede observarse la comparación con los valores calculados en base a la expresión teórica de la distribución de temperatura a lo largo de la muestra.

ERRORES DE MEDICION

Errores en la medición de la temperatura

La precisión en la medición de la temperatura que puede lograrse con el montaje utilizado, está limitado por el ruido electrónico detectado por la termocupla. Cuando el valor a plena escala del detector es de 0,5mV (longitud de escala 20cm) el ancho del trazado debido al ruido electrónico es de ~ 1 mm . O sea, que para una termocupla de Cromel-Alumel ($1^{\circ}\text{C} \cong 0,04$ mV) implica una indeterminación en la temperatura de $\delta T = \pm 5 \cdot 10^{-2}^{\circ}\text{C}$. El error en la determinación de una temperatura de referencia, por ejemplo midiendo la temperatura para una posición de la interface en reposo, está limitada por la precisión con que puede reproducirse dicha posición. El ocular reticulado utilizado consta de 100 divisiones. El sistema óptico da la relación: una división retículo = $1,5 \cdot 10^{-3}$ cm cuando el aumento del objetivo es 8 x y el del ocular 6,3 x . La apreciación sobre el retículo es de 0,5 div. y la precisión en la posición de la interface resulta $\delta X = \pm 10^{-3}$ cm. Si el gradiente es de $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ la indeterminación en la temperatura es $\delta T = 3 \cdot 10^{-2}^{\circ}\text{C}$, que es menor que la indeterminación debida al ruido electrónico.

La exactitud de la medición absoluta de la temperatura de referencia está limitada también por el tipo de montaje. El punto de soldadura de la termocupla sobre la muestra abarca 20 divisiones del retículo, o sea $3 \cdot 10^{-2}$ cm. Para un gradiente de $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ la indeterminación en la medida absoluta de la temperatura resulta $\sim 1^{\circ}\text{C}$. Puede observarse que la dispersión en la determinación absoluta de la temperatura T_0 , para una muestra con 27% at Ga (Tabla 1, Cap. 3), está comprendida dentro de este error. La misma dispersión puede observarse en la medición absoluta de la temperatura, durante el pasaje de la interface por la posición de la termocupla, en la medición de la cinética de migración para muestras con 26% at Ga, (Ver. Fig 19, Cap. 3).

En las muestras con 27% at Ga donde es posible tomar una temperatura de referencia (temperatura de la interface en reposo, T_0), se calcula el error en la medición de los sobreenfriamientos ΔT respecto de esa temperatura teniendo en cuenta que: a) La temperatura de referencia tiene un error $\pm 5 \cdot 10^{-2}^{\circ}\text{C}$; b) Cuando la interface pasa a la máxima velocidad detectada en la platina caliente (~ 3 cm/min) , la precisión en la posición de la interface cuando esta pasa por la posición de la termocupla, puede evaluarse en 5 divisiones del retículo equivalente a $7,5 \cdot 10^{-3}$ cm. Para un gradiente de temperatura de $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ esto implica una indeterminación ($\delta \Delta T$) = $2 \cdot 10^{-1}^{\circ}\text{C}$. Para la velocidad máxima el sobreenfriamiento es del orden de 2°C luego el error relativo $\epsilon_{\Delta T}$ es de 10%. Para velocidades menores (10^{-1} cm/min) el sobreenfriamiento es del orden de 1°C . Considerando que el error absoluto en la medición es el mismo que para altas velocidades el error relativo $\epsilon_{\Delta T}$, en este caso es del 20%.

Para velocidades menores que 10^{-1} cm/min puede aumentarse la precisión de la medición del sobreenfriamiento aplicando la técnica de simetrización , (Ver Cap. 3.3a). En este caso se mide la diferencia de temperaturas detectada por la termocupla cuando la interface pasa por un mismo punto de la muestra en los sentidos $\psi \rightarrow \psi'$ y $\psi' \rightarrow \psi$, con una misma velocidad de migración. El sobreenfriamiento cinético para cada transformación se supone que es la mitad de esa diferencia de temperaturas. Para velocidades del orden de 10^{-2} cm/min y menores, la precisión con que puede medirse la temperatura en el momento del pasaje de la interface por el punto fijado de la muestra, está limitada por el ruido electrónico ya que

la situación es semejante a la de una interface en reposo.

Para una velocidad de interface de $3 \cdot 10^{-2}$ cm/min tenemos que $2 \Delta T = 4 \cdot 10^{-1}^{\circ}\text{C}$, y $\delta(2 \Delta T) = 10^{-1}^{\circ}\text{C}$ entonces $\mathcal{E}_{2\Delta T} = 25\%$. Para una velocidad de $4 \cdot 10^{-3}$ cm/min $2\Delta T = 1,2 \cdot 10^{-1}^{\circ}\text{C}$ y $\delta(2 \Delta T) = 10^{-1}^{\circ}\text{C}$ entonces $\mathcal{E}_{2\Delta T} = 83\%$, (Ver figura 10, Cap. 3).

Errores en la medición de la velocidad de migración

Cuando la interface se mueve a velocidades altas ($\sim 1\text{cm/min}$) vimos que el error en la determinación de la posición de la interface en un instante es de 5 divisiones del retículo. La distancia total sobre la que se mide la velocidad es de 100 divisiones. El error relativo es entonces $\mathcal{E}(\Delta X) = 5\%$. El error relativo en la medida del tiempo puede fijarse en un valor mucho menor que el 5%, por lo tanto lo despreciamos. Para velocidades menores el error relativo $\mathcal{E}(\Delta X)$ es $< 5\%$ en todos los casos.

Se aclara que los errores absolutos de las velocidades no se representaron en los gráficos de la cinética

CAPITULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES

3 -1a. ESTRUCTURAS DE TEMPLADO

Se realizó una serie de experiencias para determinar las características generales de la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$, ver Fig. 1. Muestras con 24, 26, 27, 28 y 29% at Ga recorridas en aire durante 5min. a 480°C se enfriaron en distintos medios, (aire, agua, agua hielo y sal), con el objeto de obtener diferentes velocidades de templado. Las estructuras metalográficas resultantes se obtuvieron desgastando mecánicamente las muestras y puliendo electrolíticamente las mismas. La evolución de las microestructuras con la composición puede ser resumida con las obtenidas para las muestras 24, 27 y 29%.

Las muestras con 24% at Ga enfriadas al aire y en medios más enérgicos presentan una fase única, con estructura metalográfica de grano grande y regular, que producen un contraste muy débil de luz polarizada. Esta fase ha sido identificada (con diagramas Debye-Sherrer de R X), como la ζ (hcp) retenida por templado, Fig. 2a. Muestras enfriadas lentamente desde el campo ζ mantenidas en el campo ($\zeta + \zeta'$) durante 5min. y luego templadas presentan una estructura similar a las templadas directamente desde el campo ζ , Fig. 2b. Muestras con 24% que han retenido ζ durante el enfriamiento, calentadas 5min. a 375°C en el campo ($\zeta' + \alpha$) presentan una estructura de placas alineadas en distintos sistemas, que presentan un buen contraste de luz polarizada, esta fase ha sido identificada como la ζ' ($C\bar{5}$). También es posible ver granos chicos de contornos irregulares, nucleados en marcas de deformación y sobre los bordes de grano. Ópticamente no es posible detectar porciones transformadas como α , pero es posible que esta estructura corresponda a una mezcla de ($\alpha + \zeta'$), Fig. 2c.

Las muestras con 27% at Ga enfriadas al aire desde el campo ζ presentan una única fase de grano irregular, Fig. 3a. Esta fase presenta buen contraste a la luz polarizada y fue identificada con RX como la fase ζ' . El análisis de microsonda electrónica, los diagramas de rayos X y el ataque químico no permiten detectar la presencia de una segunda fase, o inhomogeneidades en la composición. Las muestras templadas desde ζ en agua presentan fase ζ retenida, en cuyos bordes de grano han nucleado y transformado parcialmente pequeños granos de la fase ζ' , Fig. 3b. La distribución de granos ζ' es bastante irregular en las distintas partes de la muestra reflejando inhomogeneidades en la velocidad de enfriamiento en la misma. Las muestras templadas en agua, hielo y sal presentan una cantidad menor de fase ζ' transformada. Cuando las muestras que han retenido la fase ζ durante el templado son calentadas a través del campo ζ' transforman en ζ' con una estructura de grano muy chica, Fig. 3c.

Las muestras con 29% at Ga templadas desde ζ transforman en ζ' con un tamaño de grano que disminuye al aumentar la velocidad de enfriamiento. Para esta composición no fue posible retener la fase ζ , aún en los templados más enérgicos en mezcla frigorífica. Fig. 4a, b, c.

Estas experiencias muestran que la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ ocurre en forma inmediata, para muestras con 26, 27, 28 y 29 % at Ga, aún durante enfriamientos rápidos. La estructura ζ' resultante presenta una única fase homogénea, con una morfología que puede ser caracterizada como masiva, (ver Capítulo 1). Al aumentar el contenido de Ga, la imposibilidad de retener la fase de alta temperatura, y la disminución de tamaño de grano parecen indicar un aumento en la frecuencia de nucleación.

Para precisar la morfología de crecimiento se recurrió a la observación directa de la transformación en platina caliente (ver punto 3.1c)

3-1b. EFECTO DE NUCLEACION PREFERENCIAL EN LA SUPERFICIE

Muestras con 26 y 27% at con estructura de grano ζ' resultante de un enfriamiento al aire fueron pulidas electrolíticamente y levemente atacadas con el objeto de revelar el borde de grano ζ'/ζ . Las mismas fueron posteriormente recocidas durante 5min. a 500°C en el campo ζ y templadas en agua. De esta manera se obtiene sobre la superficie (sin volver a desbastar y pulir electrolíticamente) una estructura de grano ζ'/ζ en la cual se ha producido nucleación y transformación parcial de fase ζ' .

Esta estructura de transformación aparece sobre impuesta a la estructura (fantasma) de grano ζ'/ζ , existente antes del calentamiento, que ha perdurado debido al ataque electrolítico de la misma. Puede observarse que los granos de la transformación parcial en ζ' , Fig. 5a y b aparecen nucleados preferentemente en los bordes de grano de la estructura ζ'/ζ , (fantasma) y copiosamente en el interior de la misma simulando una nucleación de granos de ζ' con alguna orientación cristalográfica preferencial respecto de la fase matriz. Si posteriormente esta superficie es desbastada mecánicamente y pulida electrolíticamente puede comprobarse que la estructura de granos ζ' que ha nucleado en el interior de los granos solo guarda relación con la estructura de grano ζ'/ζ , y que han desaparecido los granos ζ' nucleados en el interior de los granos ζ Fig. 5c. Esta experiencia puede indicar la permanencia de granos ζ' en el campo ζ , posiblemente estabilizados por la capa superficial de óxido o inclusiones como parece indicar la micrografía, o bien que se ha producido nucleación epitáxica sobre el óxido superficial formado sobre la estructura original ζ' . Este fenómeno no fue estudiado en mayor detalle, pero pone de manifiesto la importancia de los bordes de grano ζ'/ζ como centro de nucleación de la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ para bajas velocidades de enfriamiento. Para altas velocidades de templado se ha observado nucleación también en el interior de los granos ζ' .

5-1c. OBSERVACION DE LA TRANSFORMACION $\zeta \rightleftharpoons \zeta'$ EN PLATINA CALIENTE

Estas observaciones se realizaron tratando de minimizar los gradientes térmicos en la muestra (Ver 2.1b). Se prepararon muestras con 24, 26, 27, 28 y 29% at Ga. Se realizaron varias experiencias de enfriamiento (calentamiento) a velocidades entre 0,1 y 1°C/seg., sobre una misma muestra, después de recocidas de 5min. a 500°C en fase ζ . En dos casos en que se sospechaba precipitación durante la transformación, (por

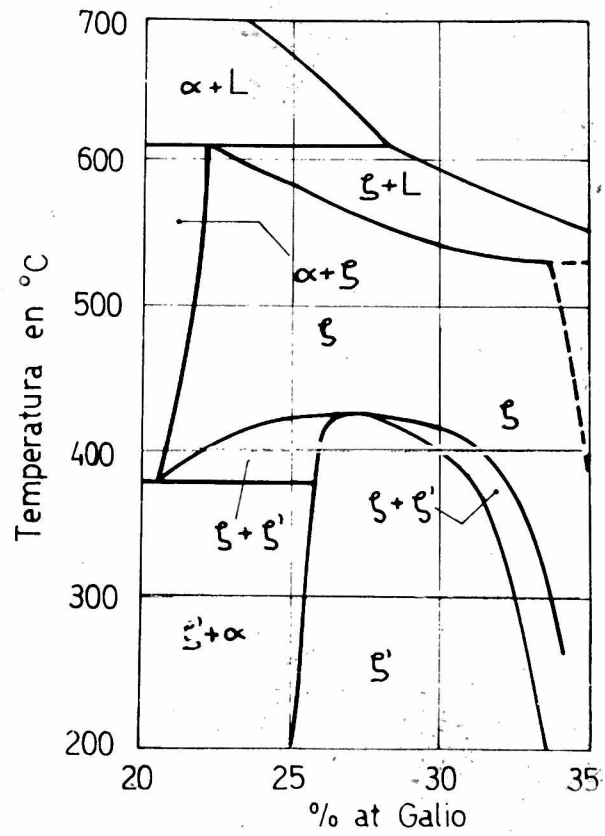


Fig. 1 Parte del diagrama de equilibrio Ag-Ga según Hume - Rothery y Andrews

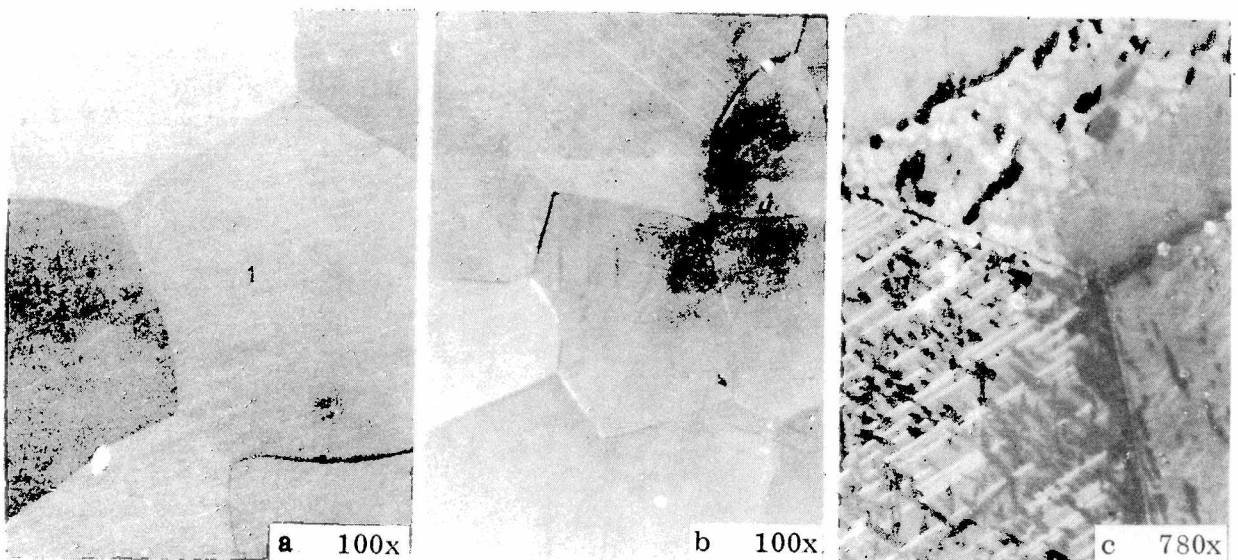


Fig. 2 Aleación 24% at Ga. Luz polarizada

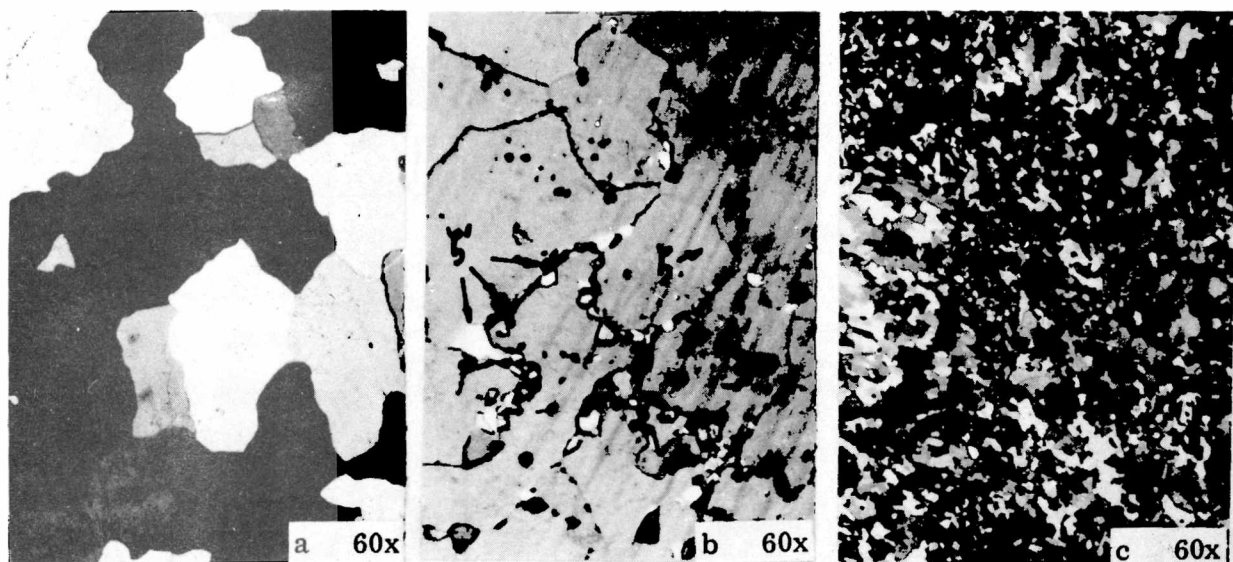


Fig. 3 Aleación 27% at Ga. Luz polarizada.

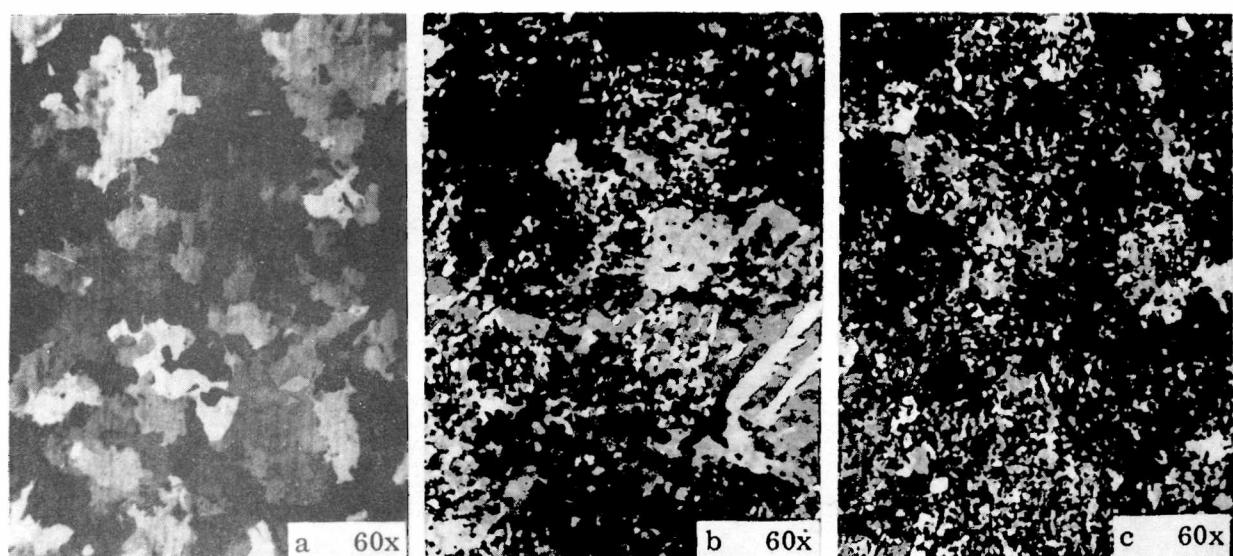


Fig. 4 Aleación 29% at Ga. Luz polarizada.

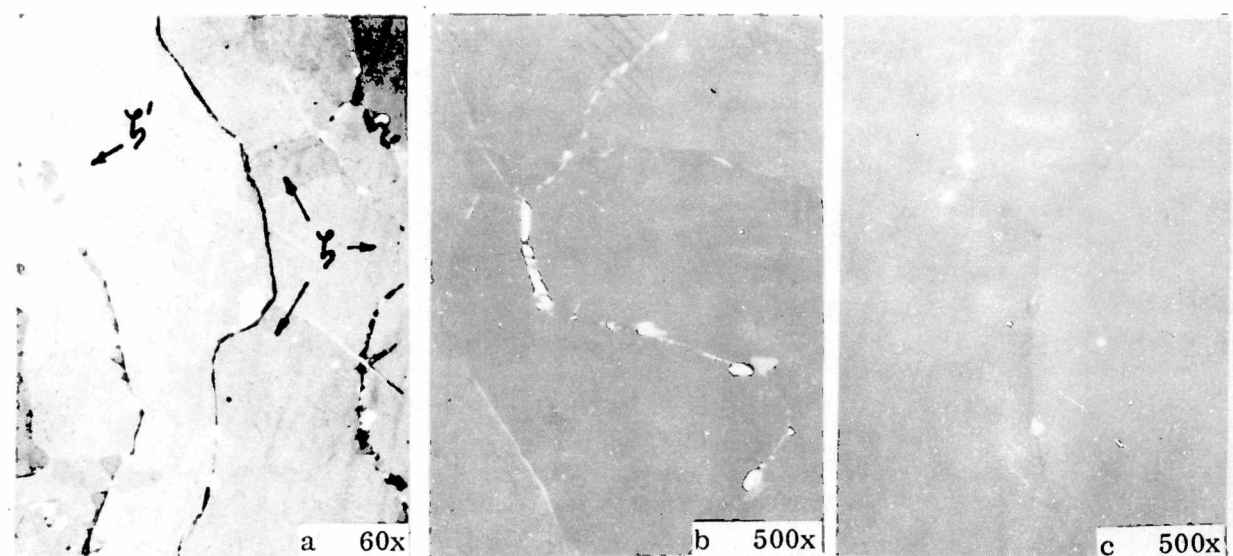


Fig. 5 Efecto de nucleación preferencial sobre la superficie.
Muestra 27% at Ga

ejemplo para las muestras 24, 28 y 29%), se realizaron recocidos de homogeneización de 1 hora a 500°C. Debido a que la lectura de temperatura se efectúa en un punto relativamente alejado de la zona de observación óptica es posible que la misma difiera algo con la temperatura a la cual se observa al proceso.

A continuación se presenta un breve resumen de las observaciones efectuadas sobre las distintas muestras.

Muestra con 24% at Ga

Durante enfriamiento desde fase ζ a una velocidad de 1°C/seg. se observa transformación por debajo de 370°C, hasta aproximadamente 100°C. La morfología es de placas alargadas, alineadas en distintas direcciones, durante el calentamiento éstas antitransforman por arriba de 420°C hasta aproximadamente 430°C. En la formación de las placas se producen marcas sobre la superficie a lo largo de las mismas, que dificultan las observaciones posteriores.

Muestras con 26% at Ga

Para velocidades de enfriamiento de 1°C/seg. se observa por debajo de 420°C el crecimiento de uno o dos granos ζ' mediante el avance uniforme de interfaces constituidas por secciones de curvas amplias y planas, que atraviesan los bordes de grano de la estructura ζ original, sin producción de deformación superficial. Este tipo de crecimiento puede caracterizarse como típicamente masivo (10) (11). A velocidades de enfriamiento lentas, el frente se hace irregular y el avance discontinuo, también aumenta la deformación de la superficie durante la transformación.

La transformación $\zeta' \rightarrow \zeta$ ocurre por arriba de 428°C presentando morfología masiva aún a bajas velocidades de calentamiento.

La velocidad de la interface de transformación $\zeta \rightleftharpoons \zeta'$ aumenta fuertemente al aumentar la velocidad de enfriamiento (calentamiento).

Muestras con 27% at Ga

Las transformaciones $\zeta \rightleftharpoons \zeta'$ presentan crecimiento típicamente masivo aún a velocidades de enfriamiento (calentamiento) lentas. Los arrestos térmicos de las transformaciones $\zeta \rightarrow \zeta'$ y $\zeta' \rightarrow \zeta$ difieren en menos que 1°C alrededor de 428°C.

Muestras con 28% at Ga

A velocidades de enfriamiento lenta se produce una estructura de grano irregular (algunos alargados) con gran producción de deformación sobre la superficie. Al subir la temperatura estos granos transforman individualmente. A velocidades de enfriamiento de 1°C/seg. la transformación ocurre mediante el crecimiento de numerosos granos con interfaces típicamente masivas. Durante el enfriamiento y calentamiento (1°C/seg.) se observan arrestos térmicos claramente definidos a 423°C y 427°C.

Muestras con 29% at Ga

La transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ se produce mediante el crecimiento de numerosos granos, con un frente muy irregular y gran deformación superficial. Se observa un arresto térmico muy débil a 407°C y la producción de calor en forma gradual durante la transformación aproximadamente entre 386 y 348°C.

La transformación $\zeta' \rightarrow \zeta$ ocurre por la desaparición gradual de los granos ζ' individualmente, por arriba de 416°C hasta finalizar aceleradamente a 431°C.

La gran deformación superficial que acompaña estas transformaciones dificulta la observación óptica directa.

En la Fig.7 se resumen las zonas de transformación y los arrestos térmicos observados.

Estas experiencias preliminares en platina caliente muestran que la interface de transformación $\zeta \rightleftharpoons \zeta'$ presenta una morfología típicamente masiva sin la presencia de reacciones competitivas en muestras con 26, 27 y 28% at Ga. Esto permite en principio efectuar mediciones de cinética de migración de la interface. Sin embargo el montaje de la muestra en la platina no es el adecuado, pues debido a que la temperatura es aproximadamente la misma, toda la muestra entra en condiciones de transformar cuando la temperatura sobrepasa algunos grados la temperatura de transformación. Como la velocidad de la interface aumenta mucho con el grado de sobreenfriamiento, las regiones nucleadas en distintos puntos crecen, completando rápidamente la transformación. Esto impide obtener distintas velocidades estacionarias, como también establecer una buena correlación entre la interface en movimiento, y la temperatura a la que esto ocurre.

Existen pruebas en la literatura (11) (33) de que la presencia de un gradiente térmico permite controlar el sentido de avance de la transformación. Esto se debe a la posibilidad de extraer la cantidad de calor necesaria para producir el enfriamiento sin la existencia de zonas extensas sobreenfriadas delante de la interface. Por lo tanto se resolvió aplicar el método de crecimiento unidireccional en presencia de gradiente de temperatura de extensiva aplicación en experiencias de solidificación (79) (80).

3-2 . MEDICIONES PRELIMINARES DE CINETICA DE MIGRACION

Las primeras experiencias de crecimiento unidireccional en presencia de un gradiente se analizaron sobre muestras con 26% at Ga aplicando como técnica de detección de avance de la interface la medición de la variación de resistividad (Ver 2.3b) (33).

Debido a que el segmento de la muestra utilizado para detectar el avance de la interface en un tiempo dado era relativamente grande, (1cm.), variaciones del gradiente térmico aplicado, durante la transformación, producen variaciones, apreciables de las condiciones de enfriamiento a lo largo del mismo (Ver Fig.7 a y b).

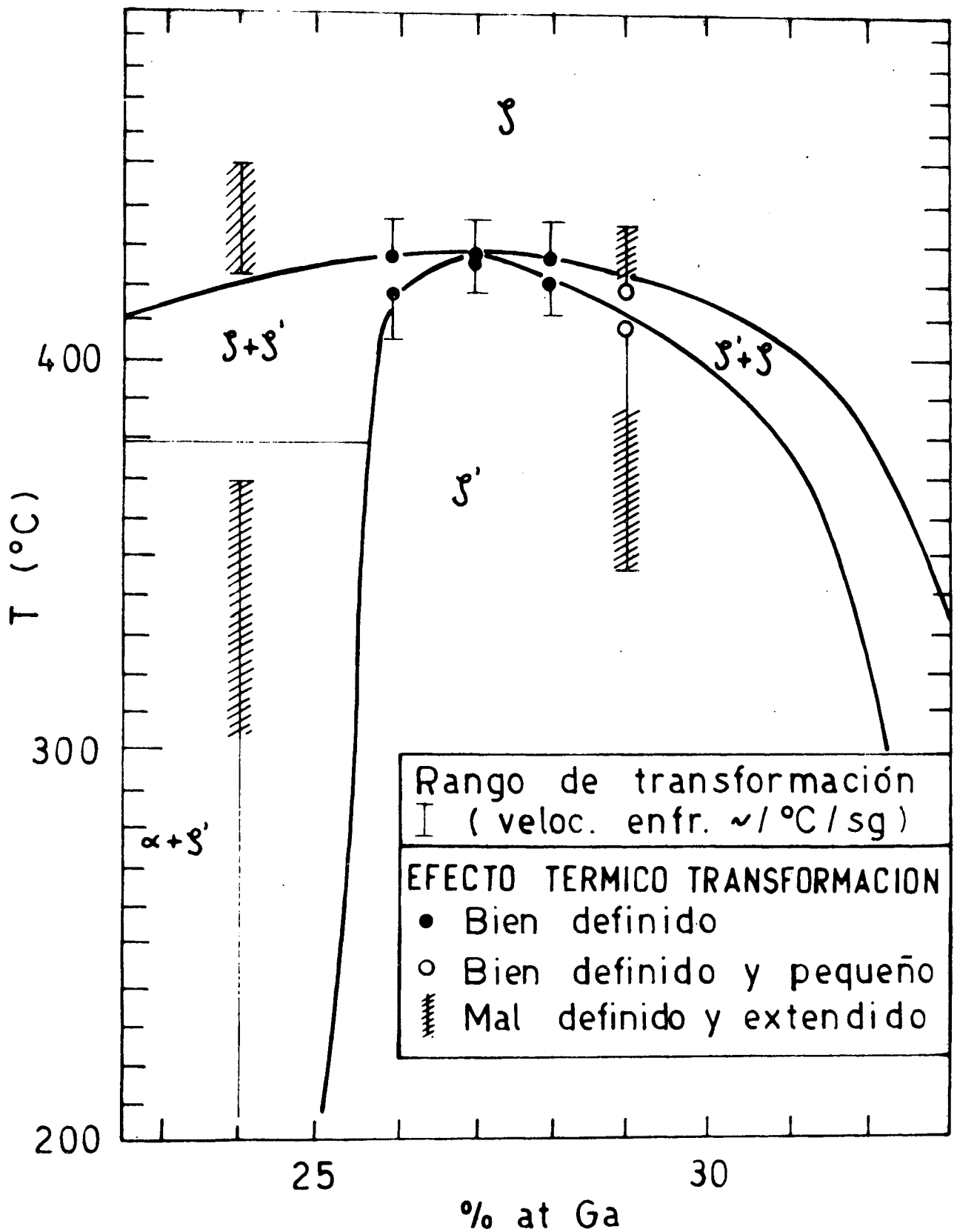


Fig. 6 Parte del diagrama de equilibrio del sistema Ag-Ga, donde se han indicado los arrestos térmicos observados para distintas comparaciones.

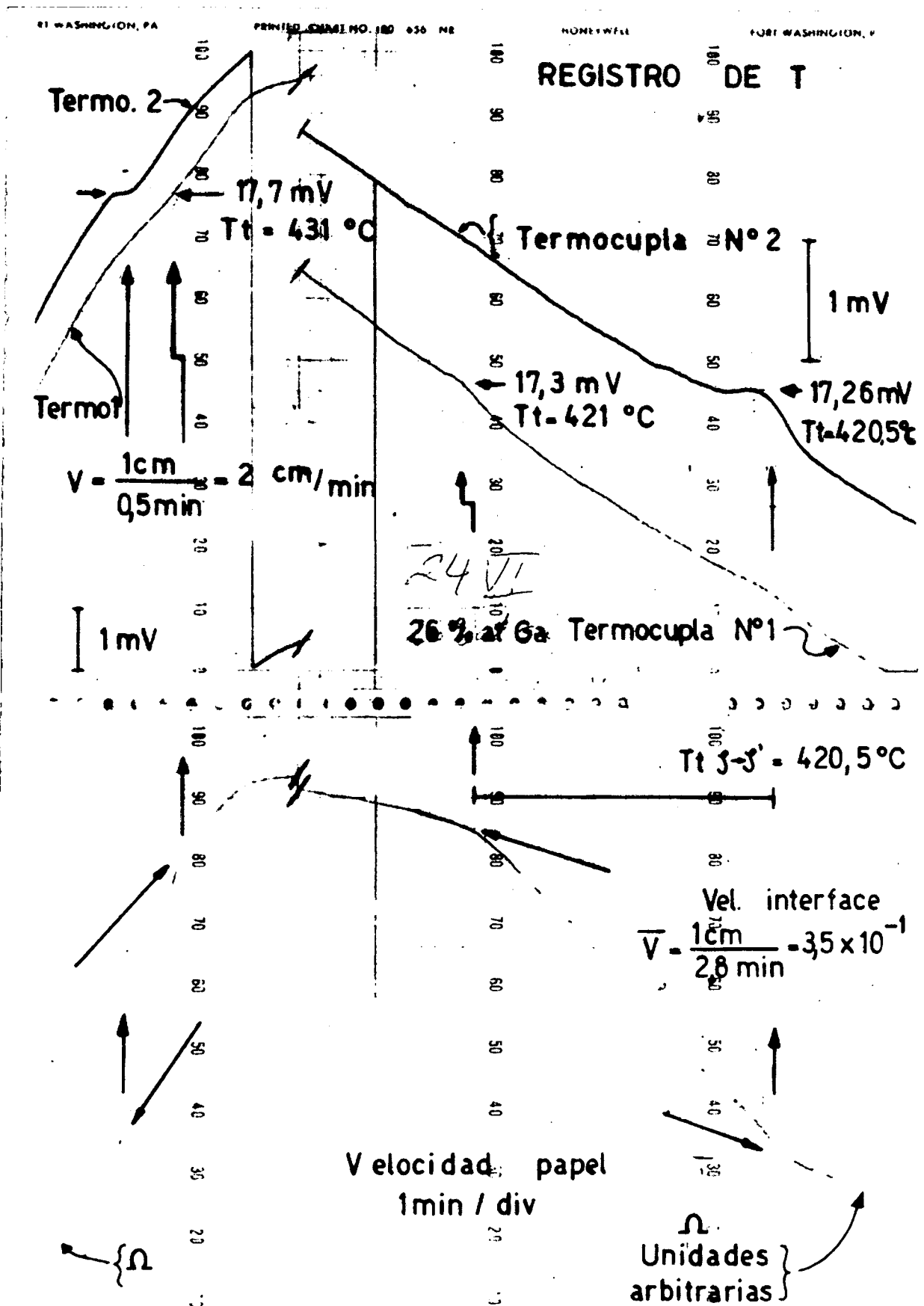


Fig. 7a Registro de la variación de resistividad y temperatura a medida que avanza la interface de transformación en la muestra con 26% at Ga.

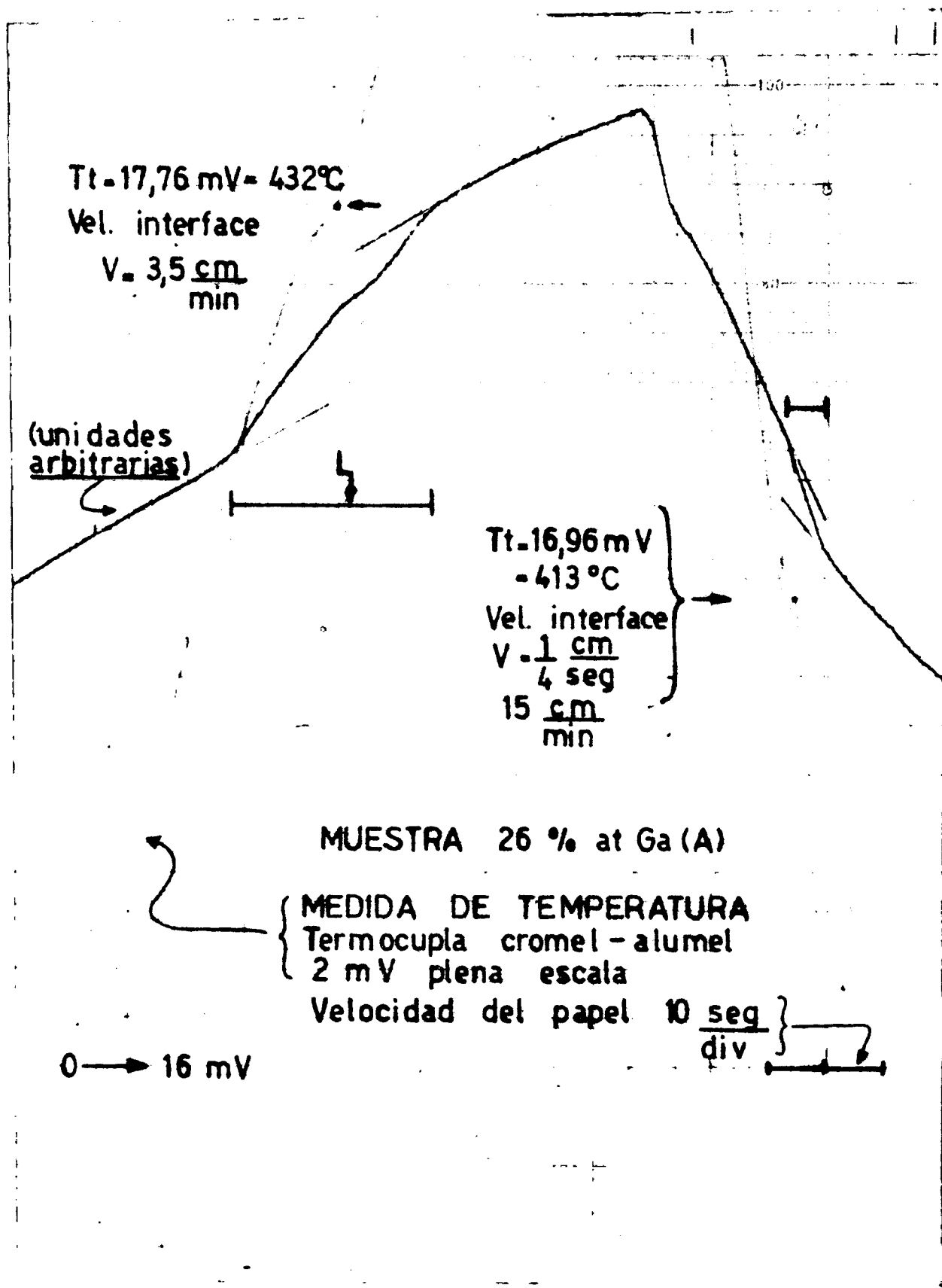


Fig. 7b Registro de la variación de resistividad y temperatura a medida que avanza la interface de transformación en la muestra con 26% at Ga.

En la Fig. 8 se representan los valores de velocidad media de avance a lo largo del segmento de medición versus las temperaturas detectadas en los extremos del mismo. Ambas temperaturas se indican unidas por una línea de trazos. Las lecturas de temperatura deben afectarse además de un error absoluto de $\pm 1^\circ\text{C}$ que se considera aceptable para este tipo de medición. Posteriormente el método fué mejorado, acortando la longitud de medición, y acercando los electrodos de potencial hacia los extremos del estrangulamiento de sección, para tener mejor resolución del punto de inflexión en la curva de resistividad vs t. (Ver puntos indicados con $\blacktriangle$ en la Fig. 8).

Si bien estos resultados por si solos no permiten establecer con precisión una ley para la velocidad de avance de la interface de transformación $\xi \rightleftharpoons \xi'$ constituyen una prueba de consistencia de los obtenidos posteriormente por observación directa en platina caliente, y permiten extender el rango de validez de los mismos a velocidades de migración mayores.

También se efectuaron mediciones sobre muestras con 27% atGa, cuyos resultados se incluyen junto con los obtenidos en platina caliente Fig. 2, Cap. 4.

3 - 3a. CINETICA DE MIGRACION DE LA INTERFACE DE TRANSFORMACION PARA MUESTRAS CON 27% AT Ga, OBTENIDAS POR OBSERVACION DIRECTA EN PLATINA CALIENTE.

El dispositivo experimental utilizado, y el método general de medición fué descrito en (2. 3a).

La existencia de un punto congruente para esta composición, en el diagrama de equilibrio (Ver Fig. 1), permite detener la interface en una posición media de la muestra sin la interferencia de reacciones competitivas con la transformación masiva. Se ha observado que una interface que ha permanecido quieta durante un cierto tiempo (temperatura del extremo caliente fija), al ponerse en movimiento, (por variación de temperatura en el extremo caliente), lo hace con un cierto retardo en el tiempo, que implica la formación local de cierta diferencia de temperatura con respecto a la de equilibrio (T_0), que denominaremos ΔT_a . El valor observado de ΔT_a aumenta con la velocidad de enfriamiento, y a una misma velocidad de enfriamiento al producirse en posiciones cada vez más próximas al extremo de baja temperatura.

Este comportamiento puede ser atribuido a la existencia de transientes térmicos en la muestra (Ver Capítulo 2.5). Para minimizar este efecto se ha producido el arranque de la interface en la zona de la muestra cercana al extremo caliente, (donde el gradiente térmico es grande), y cerca de la termocupla, variando la temperatura a velocidades del orden $10^{-2}^\circ\text{C}/\text{seg}$.

En la Fig. 9 se muestra un registro de la temperatura y las posiciones que toma la interface. Puede observarse que ΔT_a para las transformaciones $\xi \rightarrow \xi'$ y $\xi' \rightarrow \xi$

es del orden de $0,1^{\circ}\text{C}$. Una vez que se ha producido el arranque, manteniendo constante la velocidad de enfriamiento (calentamiento) la interface se desplaza a velocidad constante del orden de $7 \cdot 10^{-3} \text{ cm/min}$.

En este orden de velocidades la interface deja marcas de las sucesivas posiciones, sobre la superficie de la muestra, esto puede ser una indicación de movimiento discontinuo (82), pero solo en ciertas posiciones es posible detectar anclaje de la interface. En general la interface supera esta situación de anclaje mediante el avance lateral de un bloque, como se indica en el esquema de la Fig. 9 , para continuar luego el avance en forma uniforme.

Se ha observado que la altura del escalón forma valores entre $1,5$ y $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. Esto implica un exceso de sobreenfriamiento de la porción anclada de $6 \cdot 10^{-2}$ y $1,8 \cdot 10^{-1}^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Suponiendo que la diferencia de energía libre entre las fases ζ' y ζ (para pequeños apartamientos ΔT , de la temperatura T_0 de transformación), puede expresarse como (18),

$$\Delta G_{\zeta' \rightleftharpoons \zeta} = \Delta H_{\zeta' \rightleftharpoons \zeta} \frac{\Delta T}{T} \quad (1)$$

donde $\Delta H_{\zeta' \rightleftharpoons \zeta}$ es la entalpía de transformación en equilibrio. Utilizando el valor $\Delta H_{\zeta' \rightleftharpoons \zeta} = 350 \text{ cal/mol}$ medido por técnicas de disolución para la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ en AgGa (81) tenemos finalmente que

$$\Delta G_{\zeta' \rightleftharpoons \zeta} = 2 \times 10^6 \Delta T \text{ dina/cm}^2 \quad (2)$$

Utilizando los valores de ΔT evaluados anteriormente tenemos que el valor de la barrera de anclaje es del orden de $1,2 \cdot 10^5$ y $3,6 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm}^2$ respectivamente.

El valor de la fuerza de frenado detectada en el arranque del movimiento, resulta de $2 \cdot 10^5 \text{ dina/cm}^2$ (para $\Delta T_a = 0,1^{\circ}\text{C}$), aunque no está asociada necesariamente a la presencia de un escalón. Estos valores son de un orden de magnitud mayores que los evaluados teóricamente para frenado en la superficie (83). Sin embargo en mediciones recientes se han observado valores del mismo orden de magnitud (84). Las discusiones sobre el significado de esta barrera de anclaje se completarán en el capítulo 4.

En la Fig. 9 puede observarse que durante el pasaje de la interface por la misma posición del retículo, en distintos sentidos, las lecturas de temperatura en la termocupla difieren en $0,18 \pm 0,08^{\circ}\text{C}$. Como las velocidades de migración son aproximadamente iguales en ambos sentidos, suponiendo que las cinéticas $\zeta \rightarrow \zeta'$ y $\zeta' \rightarrow \zeta$ son simétricas respecto de T_0 (esto se verificará más adelante en las mediciones a alta velocidad), y que las variaciones de temperatura sobre la termocupla son iguales a las que ocurren en la región de la interface, (esto es cierto para la región de gradiente lineal, y a baja velocidad de enfriamiento, capítulo (2.5)), obtenemos una medida del sobreenfriamiento (sobrecalentamiento) $\Delta T = (0,09 \pm 0,04)^{\circ}\text{C}$ para ambas transformaciones, para la velocidad medida de $(7,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ cm/min}$.

En la Fig.10 se representan los resultados obtenidos de esta forma, en un gráfico $\log V$ vs $\log \Delta T$. Suponiendo que la dependencia entre $\log V$ y $\log \Delta T$ puede ser repre-

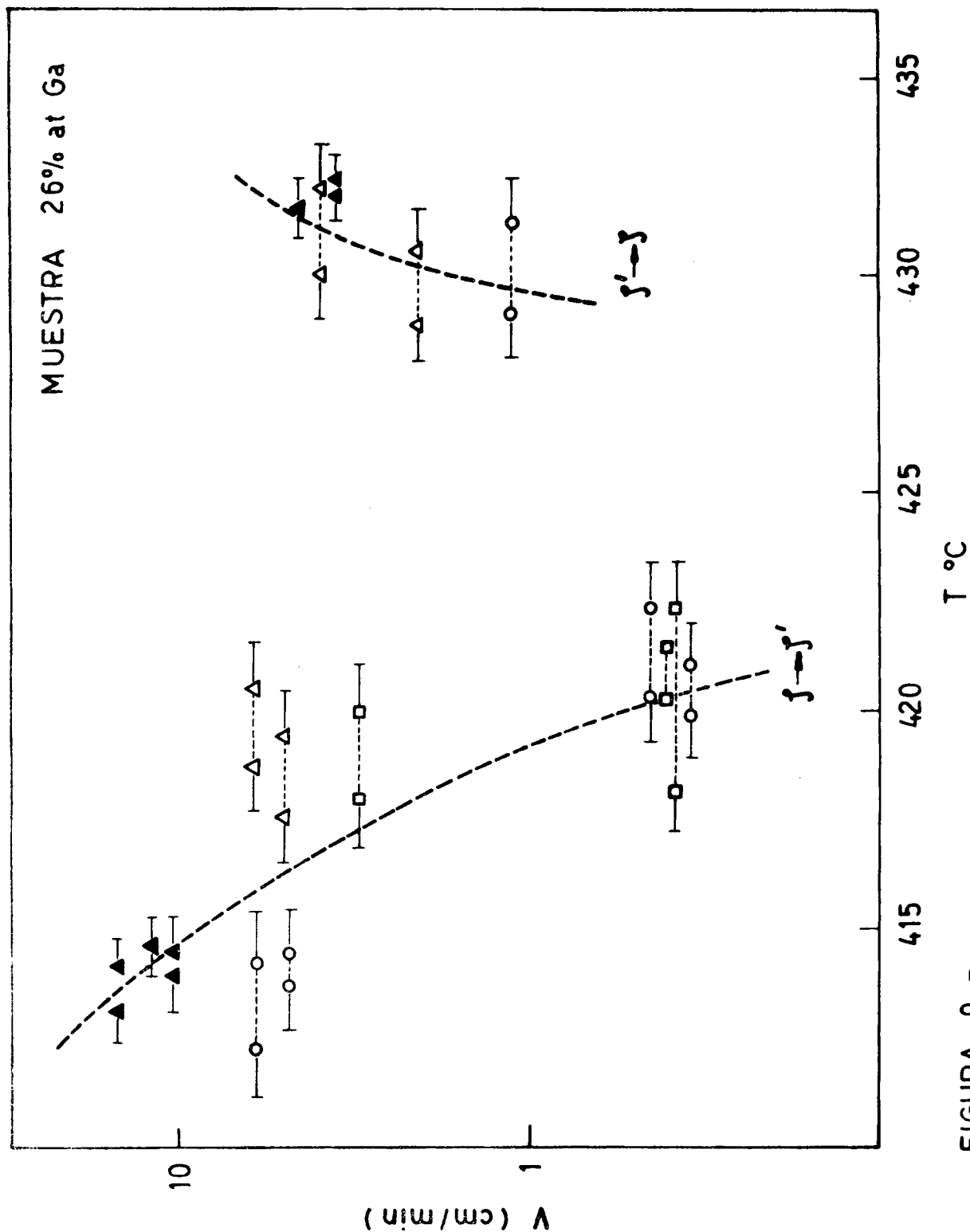


FIGURA 9.-

Fig. 8

Correlación de velocidades de migración de interfaces de transformación masivas, $\xi \rightarrow \xi'$ y $\xi' \rightarrow \xi$, con la temperatura. Datos obtenidos con técnicas de resistividad. Muestra 26% at Ga.

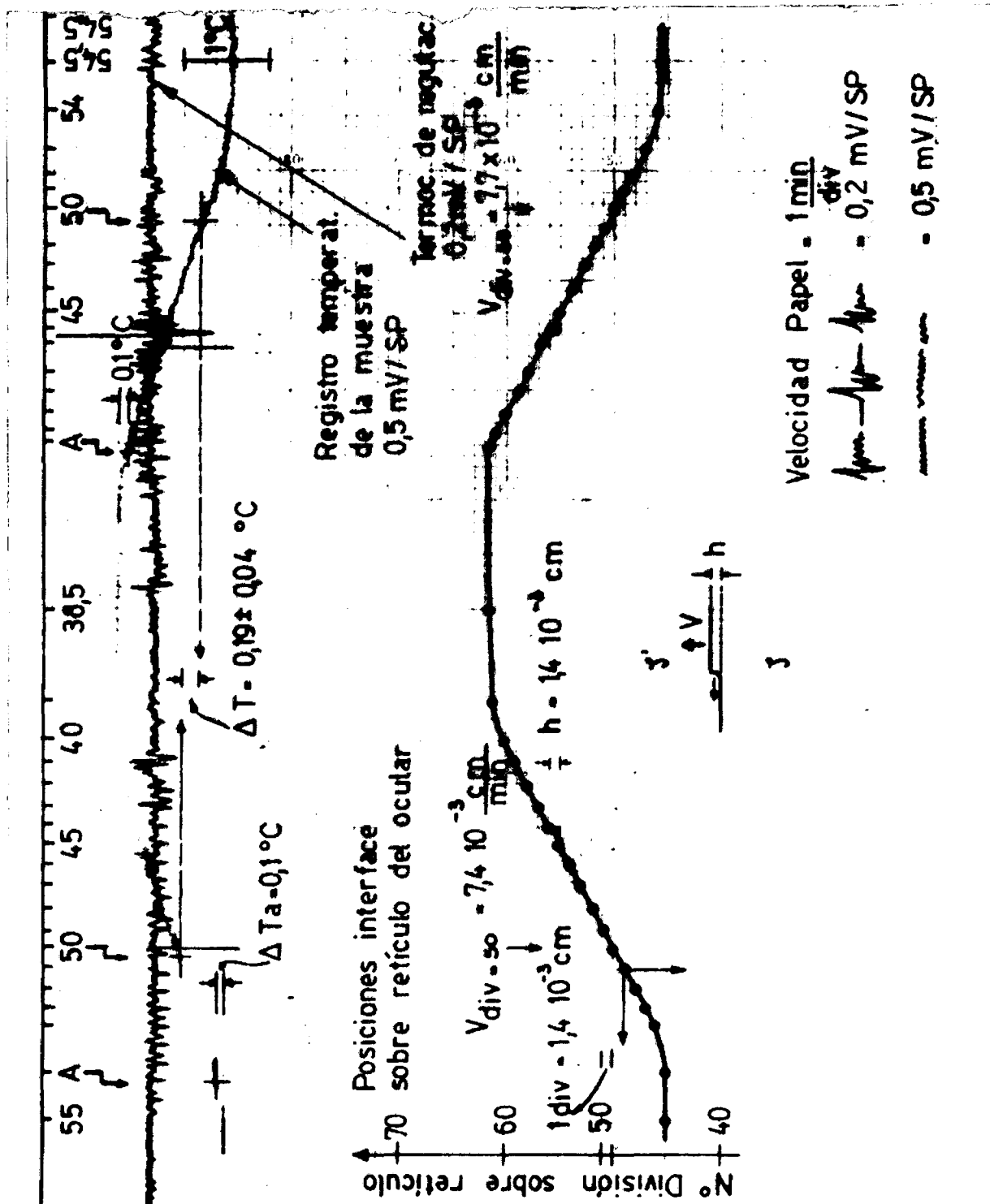


Fig. 9 Correlación de la temperatura en un punto de la muestra y las sucesivas posiciones de la interface de transformación $\zeta \approx \zeta'$. Muestra 27% at Ga.

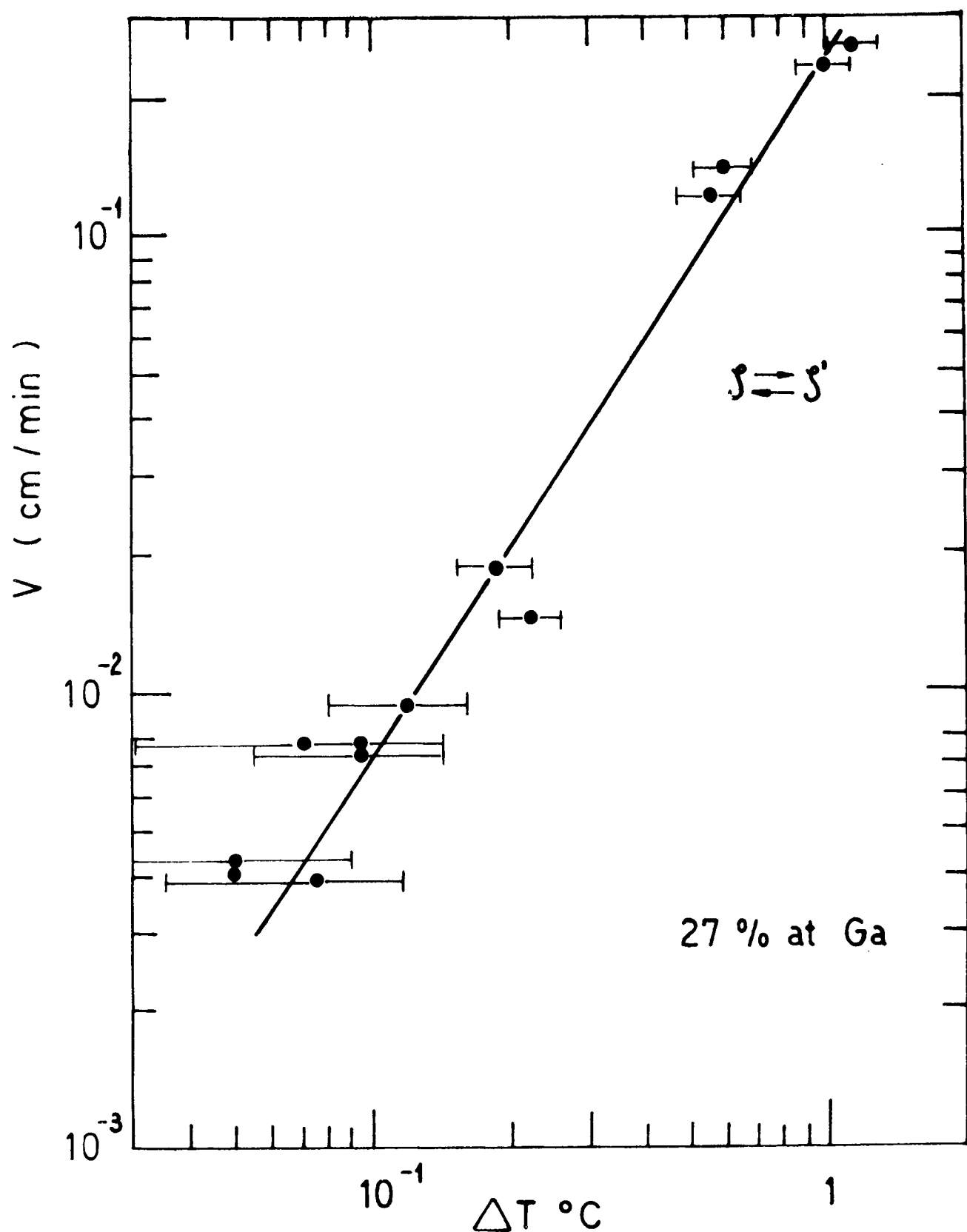


Fig. 10 Correlación de velocidades de migración de interfaces de transformación $\gamma \rightleftharpoons \gamma'$ con el sobreenfriamiento, (sobrecalentamiento). Muestra 27% at Ga. Datos obtenidos en experiencias del tipo de la Fig. 8. (Referencias (95 (y (75)).

sentada por una recta, obtenemos la expresión fenomenológica

$$V = B \Delta T^m$$

los valores de m , evaluados por cuadrados mínimos, con su correspondiente error estándar (98), son $1,5 \pm 0,3$ y $1,3 \pm 0,3$ para las transformaciones $\zeta \rightarrow \zeta'$ y $\zeta' \rightarrow \zeta$ respectivamente. El significado de estos resultados se discutirá más adelante conjuntamente con la cinética obtenida por otros métodos. El procedimiento descrito se ve limitado para velocidades de enfriamiento mayores, debido a que las modificaciones en el estado estacionario del gradiente, y el calor liberado en la interface comienzan a ser importantes, de tal manera que la temperatura detectada por la termocupla no puede relacionarse en forma lineal con la existente en la región de la interface

Otra forma de evaluar la cinética en el rango de bajas velocidades, consiste en estudiar la etapa de frenado de una interface, cuando se estabiliza la temperatura. Si tenemos la interface en reposo y sometemos el extremo de alta temperatura a un salto de temperatura, la interface se desplazará hasta alcanzar la nueva posición de la isoterma a T_0 sobre la muestra, como se indica en la Fig.11. Suponiendo que el gradiente térmico es lineal a lo largo del recorrido, y que se mantiene constante durante el movimiento, el sobreenfriamiento puede evaluarse para cada posición de la interface en forma sencilla. En la Fig.12, se representa la distribución de temperatura a lo largo de la sección de interés, para distintos instantes de tiempo, $T(x, t_i)$, y la posición de la interface para esos mismos instantes, $X(t_i)$. El sobreenfriamiento está dado por

$$T(X(t_i), t_i) = T_0 - T(X(t_i), t_i) = (T_0 - T_{ter}) - \sqrt{T} \cdot X(t_i)$$

donde $X(t_i)$ está referida a la posición de la termocupla, y $T_{ter}(t_i)$ es la temperatura indicada por la termocupla en el instante t_i . Como la indeterminación en la temperatura (Fig.11) es de $\sim 0,05^\circ\text{C}$ el error absoluto de ΔT resulta de $0,1^\circ\text{C}$ por este método, ya que el gradiente y la posición pueden conocerse con mayor precisión. La velocidad se obtiene para cada instante a partir de la tangente a la curva $X(t)$, el error absoluto de la misma se estima en $\pm (10\%)$ para 10^{-2} cm/min, y $\pm (3\%)$ para 10^{-1} cm/min.

En la Fig.13 se muestran los resultados obtenidos para los tres saltos de temperatura indicados en la Fig.11. Los mismos son consistentes dentro del error experimental, con los obtenidos para la misma muestra por el método anterior, (Fig.10). Los valores obtenidos para m son $1,3 \pm 0,4$; $1,9 \pm 0,5$ y $1,4 \pm 0,4$ para las experiencias A, B y C respectivamente.

En la Fig.11 puede observarse que la velocidad de arranque detectada toma un valor cercano al correspondiente al movimiento estacionario de la interface para el ΔT correspondiente. Esto pone de manifiesto la existencia efectiva de un sobreenfriamiento mínimo necesario para comenzar el movimiento, y también la imposibilidad de detectar estados transientes desde que comienza el movimiento hasta que adquiere el valor estacionario. La velocidad de frenado también toma un valor finito, del orden de 10^{-3} cm/min., que corresponde a un sobreenfriamiento de $0,01^\circ\text{C}$ extrapolando los valores de cinética de la Fig.10.

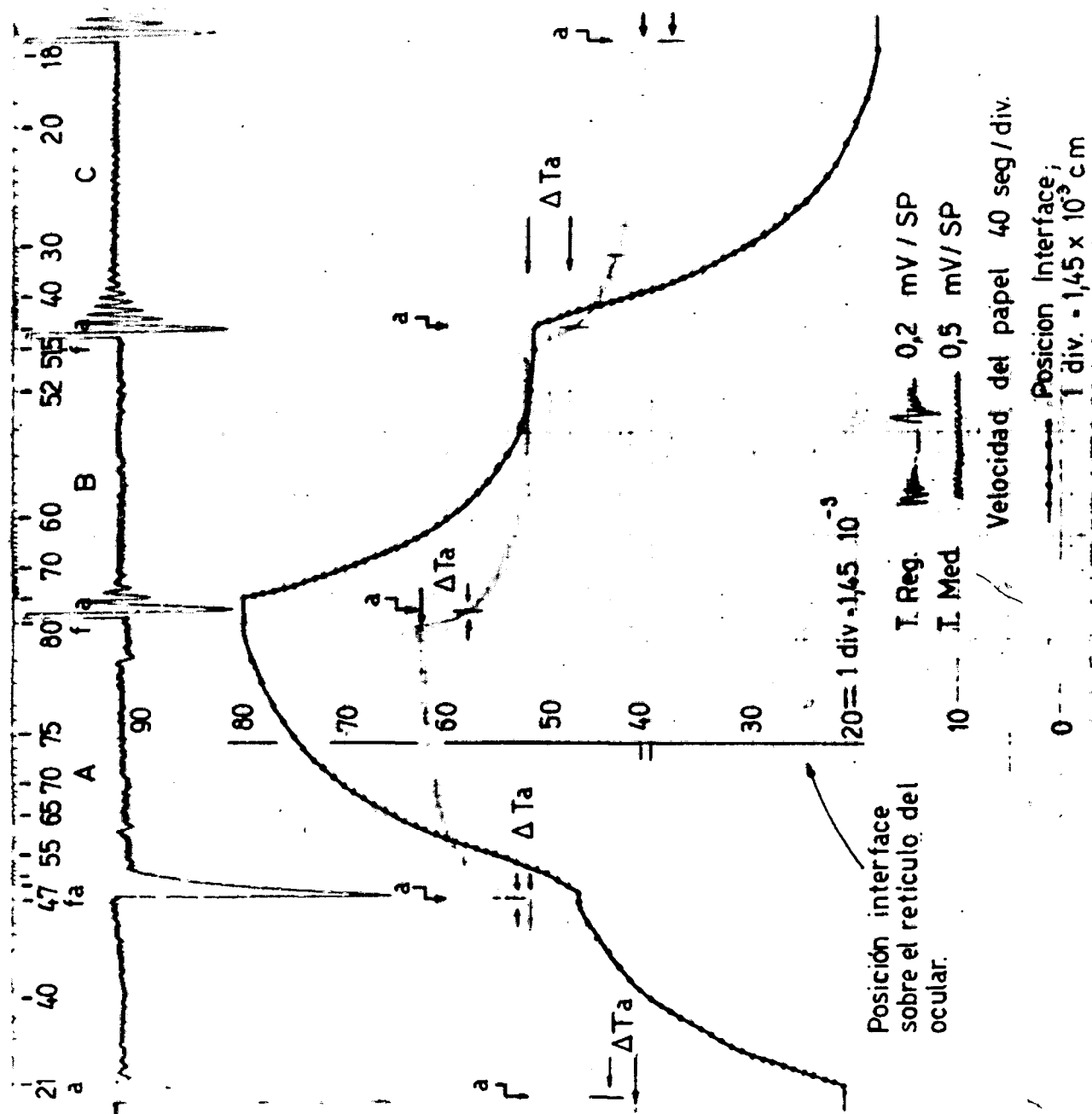
El rango de velocidades entre 10^{-1} y 4 cm/min se determinó midiendo directamente la temperatura y la velocidad de la interface cuando pasa por un punto de referencia tomado sobre la termocupla. Como puede acotarse para cada muestra la temperatura T_0 en $\pm 0,1^\circ\text{C}$, deteniendo la interface en el punto de referencia sobre la termocupla, es posible evaluar el sobreenfriamiento (sobrecalentamiento) cuando la interface pasa a una cierta velocidad sobre el mismo. Como el punto de soldadura de la termocupla tiene un diámetro de $3 \cdot 10^{-2}$ cm., la temperatura indicada por la misma refleja el estado térmico de una zona extensa de la muestra, de tal manera, que no siempre que la interface pasa por el punto medio de referencia seleccionado, el efecto térmico detectado por la termocupla en ese instante es máximo, (dado el carácter algo errático de este último). Esto, conjuntamente con un fenómeno de inestabilidad creciente del frente de transformación, (3.3b), al aumentar la velocidad, limitan la calidad de la medición.

En la tabla (1) se incluyen los valores obtenidos para todas las muestras estudiadas. En las Figs. 14a y 14b se representan los datos correspondientes a las muestras I, II y III de la tabla (1). Puede observarse que m toma valores entre 1,4 y 2,2 para la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$, y entre 1,4 y 2,1 para la transformación $\zeta' \rightarrow \zeta$. Los distintos valores obtenidos para m no pueden correlacionarse para cada muestra a una misma relación de orientación cristalográfica entre las fases ζ y ζ' , ya que entre dos mediciones sucesivas puede haber ocurrido transformación completa de una de las fases, y renucleación de la otra, con otra orientación. Puede decirse que el comportamiento cinético es el mismo para todas las muestras estudiadas, ya que para un mismo ΔT , las velocidades difieren como máximo en un factor 4, que es pequeño para este tipo de mediciones.

Si bien se han observado manifestaciones de crecimiento anisotrópico (3.3b), este medio puede verse enmascarado por las limitaciones del método de medición, y las características propias de la transformación masiva como por ejemplo: a) es probable que exista alguna relación, por competencia durante el crecimiento, de algunas orientaciones que produzcan interfaces de mayor movilidad; b) no puede efectuarse mediciones cinéticas para aquellas orientaciones de la fase ζ' que produzcan poco contraste de luz polarizada; c) es probable que se formen interfaces de baja movilidad en la dirección del gradiente, finalmente la interface avance por irrupción de secciones de alta movilidad que avancen en direcciones poco inclinadas con respecto a la dirección del gradiente.

Como resultado de estos factores se tendría sólo la posibilidad de medir una cinética media (con respecto a la orientación cristalográfica). La dispersión en los valores de m puede atribuirse también a la baja estadística de medición para cada muestra y a factores como: a) pérdida de planitud, y horizontalidad de las muestras por creep a alta temperatura; b) empeoramiento gradual de la superficie por el marcado que deja la interface, las estructuras ζ (o ζ') y subestructuras ζ (ζ') que crecen; c) factores fortuitos como ser desprendimiento de la muestra del extremo soldado, interrupción de las experiencias por corte de energía eléctrica etc, etc.

En el capítulo 4 se discutirá el significado posible de la cinética observada con relación a las teorías para migración de bordes de grano e interfaces existentes.



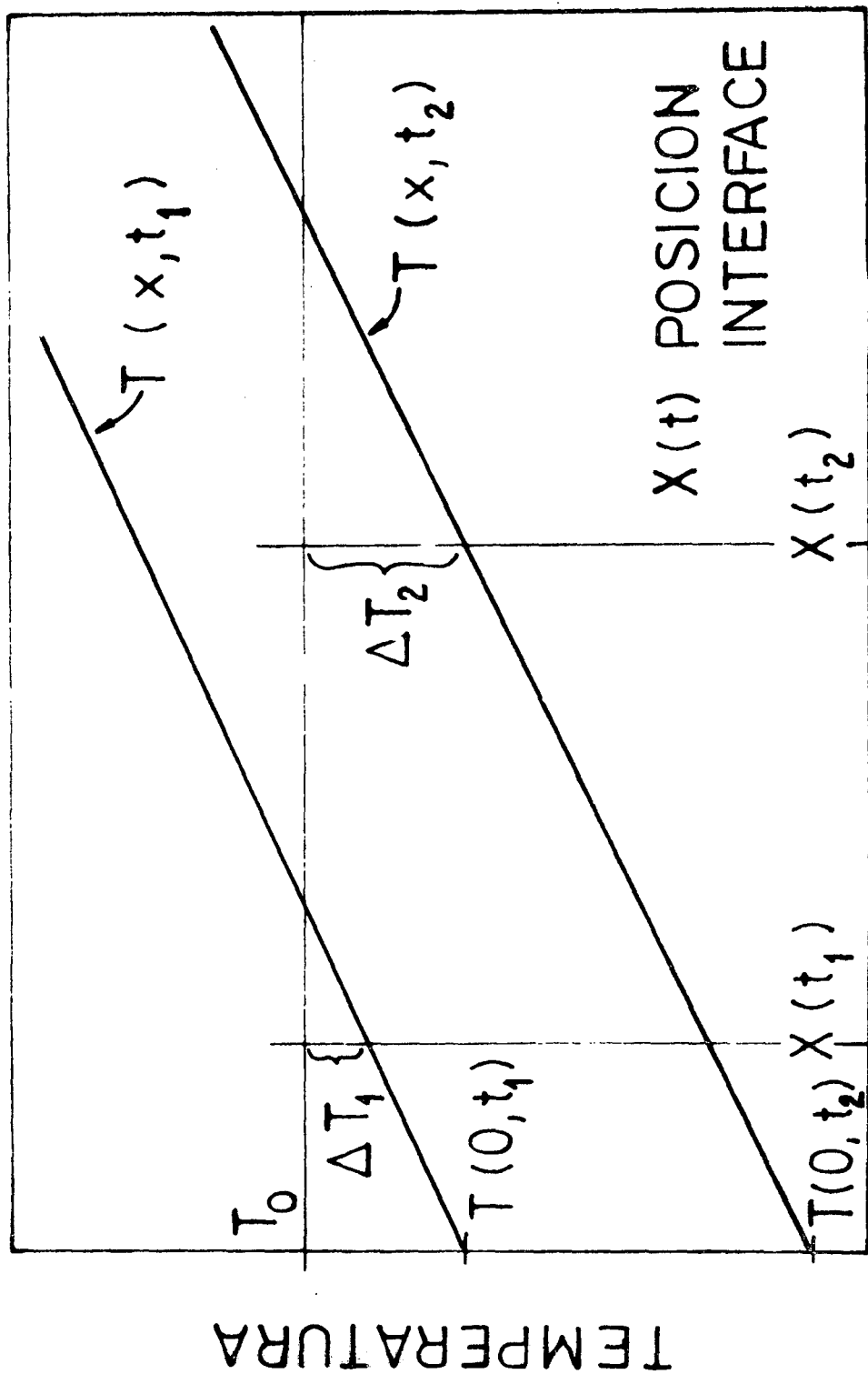


Fig. 12 Esquema del método de correlación entre el sobreenfriamiento y la velocidad de la interface en las experiencias indicadas en la Fig.11.

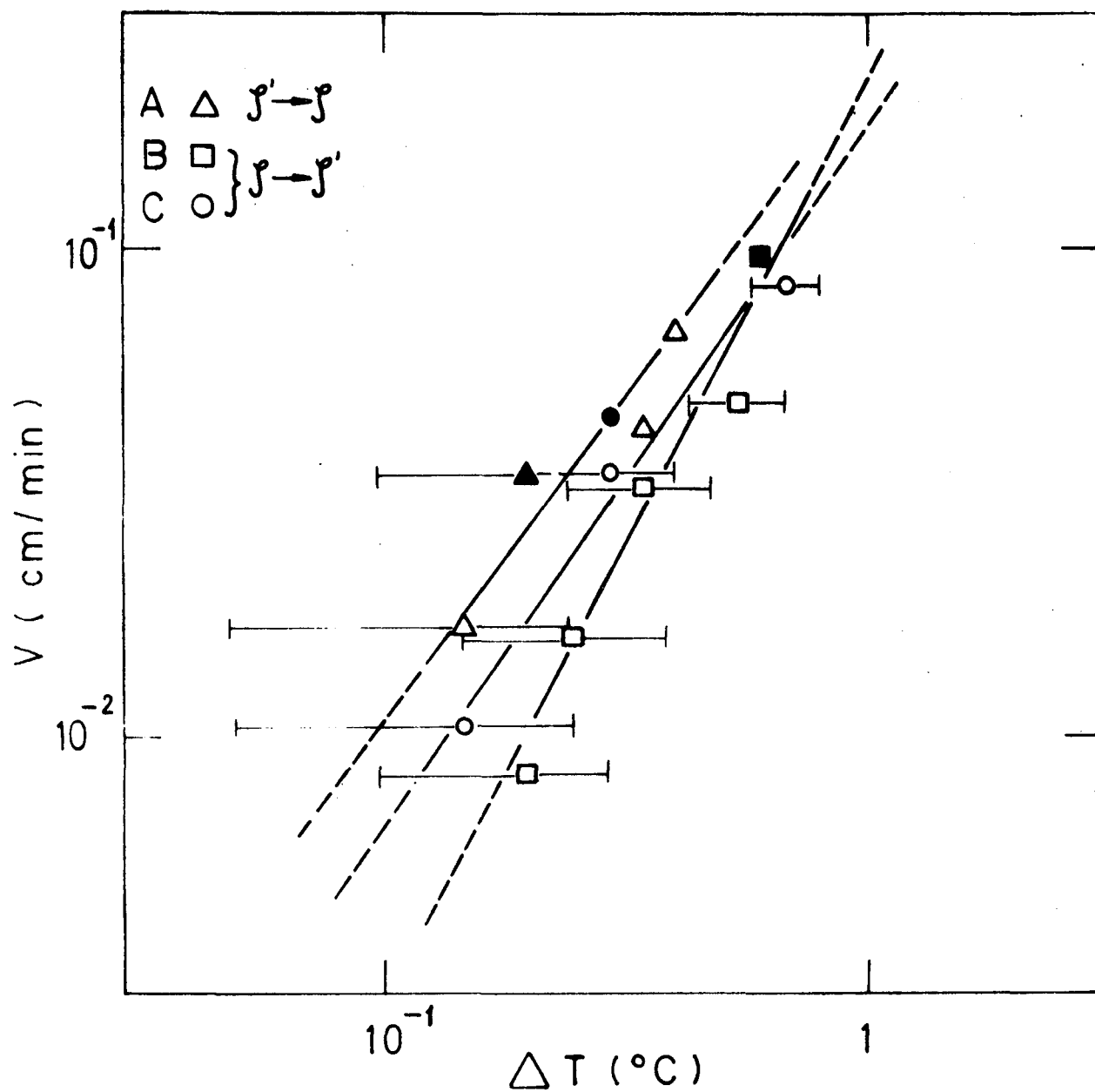
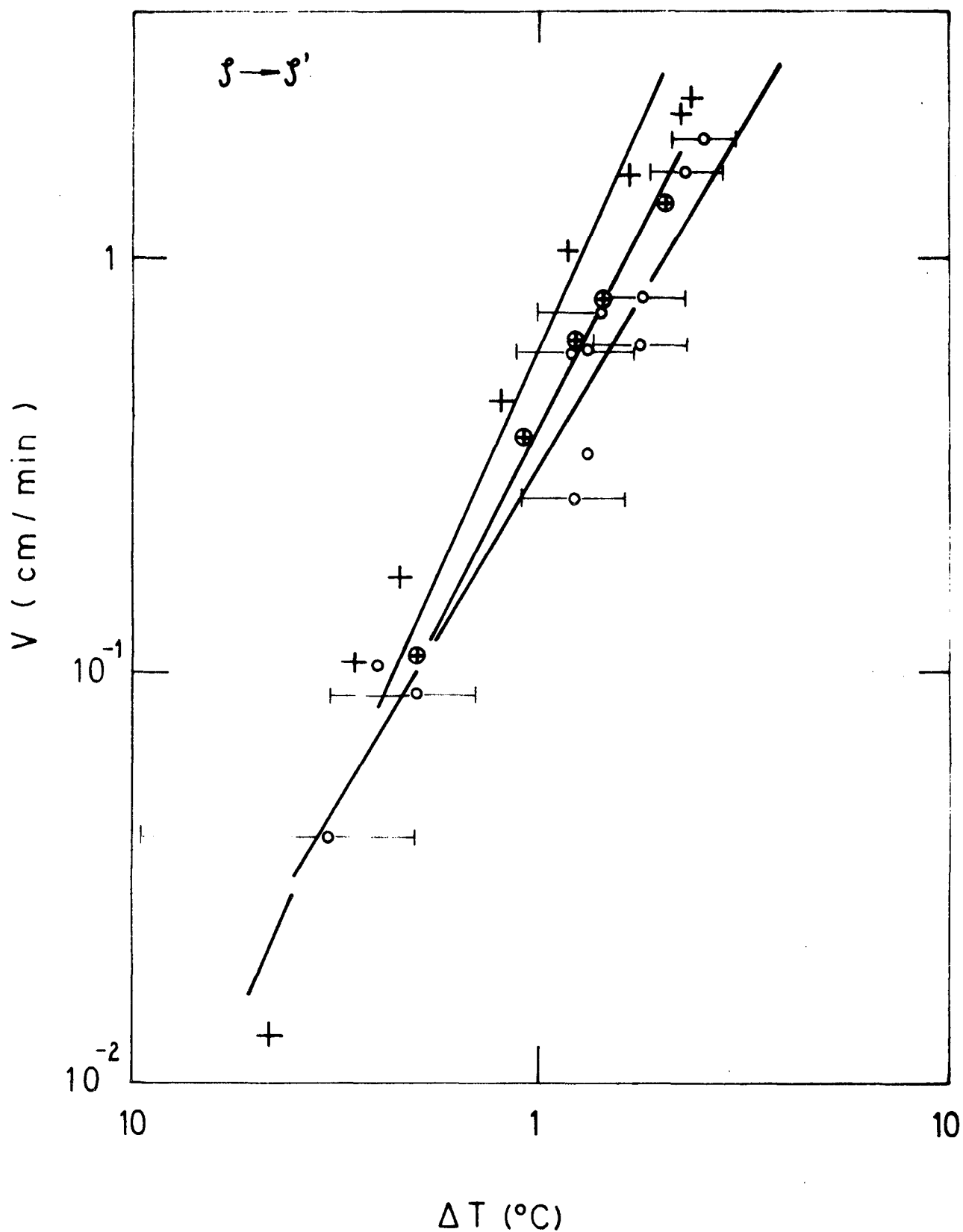


Fig. 13 Correlación de la velocidad de migración de la interface masiva con el sobreenfriamiento, (sobrecalentamiento), obtenida a partir de la experiencia de la Fig. 11. Muestra 27% at Ga.

No Muestra	Atmosfera	$m_{\varphi \rightarrow \varphi'}$	δm	$m_{\varphi' \rightarrow \varphi}$	δm	To
(I) 1	Vacio	2,1	0,2	2,1	0,2	428,5
(II) 2	"	2,2	0,4	1,9	0,2	427,0
(III) 3	"	1,6	0,2	1,8	0,2	427,7
4	"	1,7	0,4	1,4	0,4	427,7
5	"	1,9	0,2	1,7	0,3	427,7
6	"	1,8	0,2	1,8	0,3	428,5
7	Argon	1,7	0,2	1,5	0,3	428,8
8	"	1,5	0,3	1,4	0,2	429,2
$\overline{m}_{\varphi \rightarrow \varphi'} = 1,8 \quad \pm \quad 0,1$ $\overline{m}_{\varphi' \rightarrow \varphi} = 1,7 \pm 0,1$						
9	Vacio Datos Fig.10	1,4	0,3	1,3	0,3	
10	Vacio Datos Fig.13	1,4	0,4	1,3	0,4	

TABLA 1 CAPITULO 3



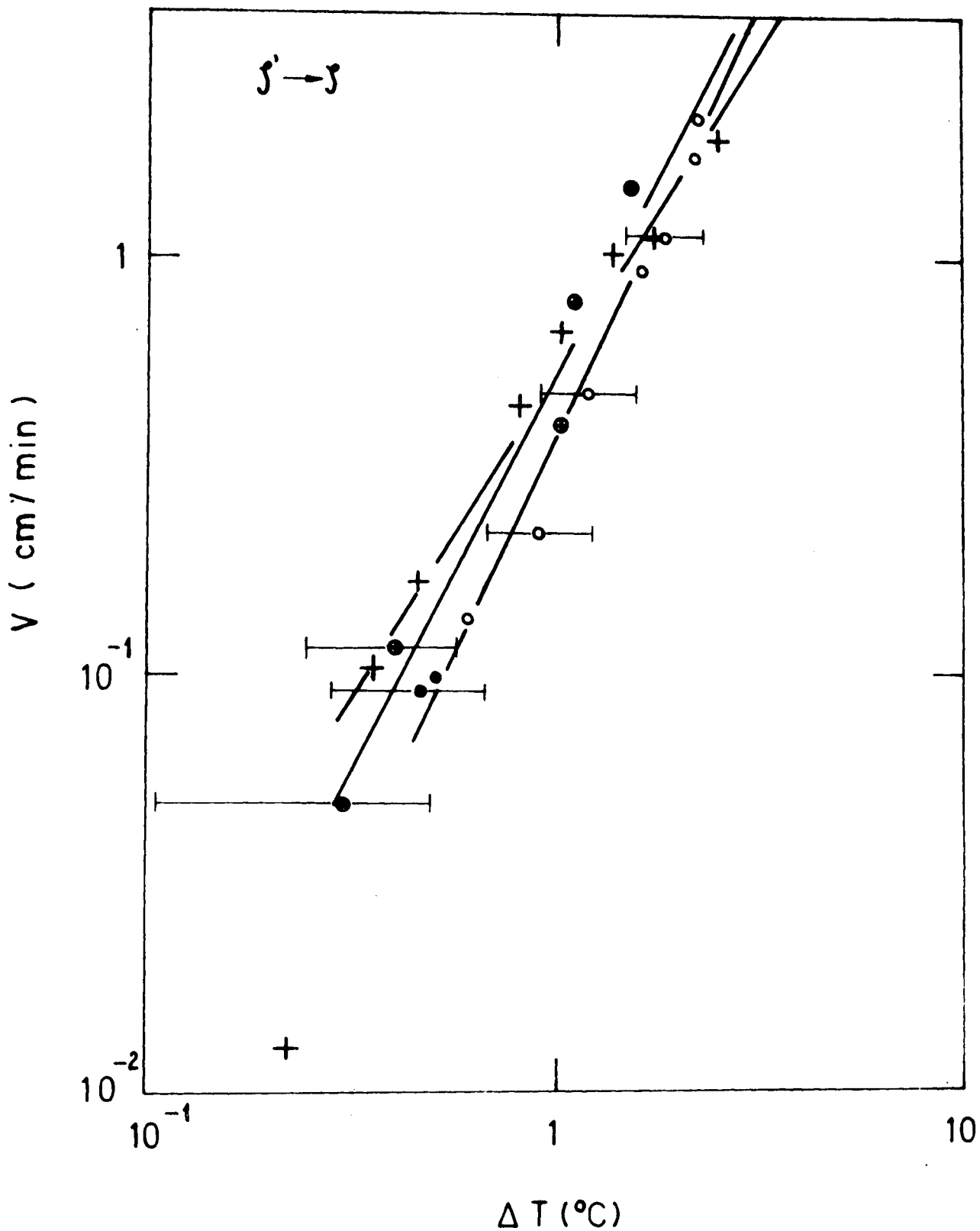


Fig. 14b Correlación entre velocidades de migración de una interface de transformación masiva $\beta' \rightarrow \beta$ con el sobreenfriamiento (ΔT). Muestras 27% at Ga.

3.3b MORFOLOGIA DE MIGRACION DE LA INTERFACE DE TRANSFORMACION MASIVA $\zeta \rightarrow \zeta'$ PARA MUESTRAS CON 27% at Ga

Se ha obtenido el registro fotográfico del movimiento de la interface de transformación bajo distintas condiciones. El comportamiento observado confirma la mayoría de las propiedades de migración determinadas anteriormente en otro sistema (11).

A continuación se describirán secuencias filmadas de una interface de transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$, que avanza sobre un policristal ζ' , Fig.15 a,b, las fotos fueron tomadas cada segundo. La velocidad media de migración es de $1,4 \cdot 10^{-1}$ cm/min., puede observarse que la interface, constituida por secciones planas, y curvas que avanzan en la dirección del gradiente, puede cambiar o no su morfología al atravesar los distintos granos. En los granos II y V tiende a generar secciones "planas" inclinadas respecto a las isothermas (transversales a la muestra). El término plano se usa en sentido restringido ya que en general presentan una suave curvatura. En el grano II (cuadros 1 a 5) puede notarse pequeños escalones, asociados a estas secciones planas que se desplazan rápidamente en forma paralela a la misma, (como las fotos son tomadas cada segundo este hecho no llega a registrarse fotográficamente). En algunos casos la sección permanece inmovil al desplazarse en escalón, dejando una marca sobre la superficie, (cuadro 1 y 2), y en otros produce desplazamiento normal a si misma, y el lateral de una sección curvada (cuadros 3, 4, y 5).

Observación reiterada en el microscopio permite comprobar que el avance de estas secciones "planas" es complejo, pero pueden distinguirse tres modos característicos, que pueden actuar en forma combinada. La sección puede avanzar en forma paralela a si misma, mediante una ondulación suave que se propaga a lo largo de la misma, o mediante el avance lateral de una zona curvada localizada (escalones). Estas tres morfologías de crecimiento son referidas en la literatura (66) (67) (68), como continuo o uniforme, lateral ficticio (mock lateral) y discontinuo o por movimiento lateral de escalones (ledges), respectivamente.

En la transformación masiva que nos ocupa, el movimiento por ledges se ha observado siempre asociado a posición de anclaje. Estas secciones inclinadas son de baja movilidad, ya que presentan un retardo mayor, (sobrecalentamiento mayor), que las secciones paralelas a las isothermas, al entrar en el grano III, como puede apreciarse por la aceleración que se produce en la interface al pasar de un grano al otro (observar el mayor espaciado entre contornos desde los cuadros 6 a 10). El movimiento de las secciones planas y curvadas en el grano III puede ser considerado como uniforme, y como puede comprobarse no se modifica apreciablemente al entrar en el grano IV.

En el grano V la interface vuelve a retardarse al desarrollarse nuevas secciones planas inclinadas. Esta configuración no puede ser considerada como fortuita o debida a factores locales, ya que se repite a lo largo de todo el grano, ver cuadros 43 a 45, en esta última zona se ve que finalmente el avance de la transformación es producido por una sección que se desplaza en forma transversal a la muestra (cuadro 47). Cuando esta muestra ha sido transformada completamente en ζ' y es enfriada, se produce nucleación en el extremo de baja temperatura cuando éste ha bajado algunos grados por debajo de T_0 .

Los granos ζ' suelen nuclear en las esquinas, como en este extremo el grad. T es nulo, una porción apreciable de la muestra se encuentra sobreenfriada permitiendo el rápido avance de la interface de transformación. En este proceso los distintos granos crecen, Fig. 16 a, b resultando finalmente un único grano ζ' que avanza a lo largo de la muestra. Se ha determinado la orientación de los granos resultantes de esta forma de crecimiento, y no se ha encontrado, sobre diez muestras, en forma muy marcada ninguna orientación preferencial. Este resultado no puede ser concluyente debido a que las propiedades de una interface dependen en principio, de la orientación relativa de las fases, y de la inclinación de la interface con respecto a ellas, en este caso nosotros no podemos determinar la orientación de la fase

En la Fig. 17 a, b se muestra el esquema de contornos y una secuencia fotográfica de la etapa de frenado de una transformación $\zeta' \rightarrow \zeta$, y arranque de la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$. Puede observarse que se desarrollan secciones planas o suavemente curvadas, relacionadas con un punto triple C, de unión con los granos ζ_I , ζ_{II} y el B de unión con dos subgranos* de la fase ζ' . La velocidad de migración es de $5 \cdot 10^{-2}$ cm/min entre los cuadros 62 y 86 y de $1,2 \cdot 10^{-1}$ cm/min entre cuadros 96 y 116.

Puede observarse cuando la interface se detiene, que se curva localmente para cumplimentar el requisito del punto triple C. El arranque se produce en el cuadro 141, sobre el punto C, y en el cuadro 158 puede observarse que la interface entre los granos ζ_{II}/ζ' se ha desplazado algo, y sobre la ζ_I/ζ' se ha formado una sección inclinada, que luego se extenderá en forma de escalón a lo largo de la interface anclada (160, 163). Puede observarse posteriormente que la sección A' C' toma una configuración plana paralela a la AC, sin que se desarrolle la sección BC. Posteriormente a esta experiencia la muestra fue retirada de la platina y observada en mejores condiciones (Fig. 18a); puede observarse que la interface ζ_I/ζ' deja marcas más pronunciadas que la ζ_{II}/ζ' , que se hacen más débiles al aumentar la velocidad, (cuadro 96 en adelante). En la posición donde la interface se ha detenido queda siempre una marca bien definida. En la Fig. 186 se muestra otra zona de la interface, en una región donde el gradiente es de $40^\circ\text{C}/\text{cm}$, puede observarse que el espaciado entre marcas es bastante regular ($\sim 7,5 \cdot 10^{-4}$ cm) esta distancia implica, interpretada en término de sobreenfriamiento, una diferencia de fuerza impulsora del orden de $6 \cdot 10^4$ dina/cm².

Mullins (85) (86) ha estudiado en detalle la formación de surcos de ataque térmico (por difusión superficial) a lo largo de la unión del borde de grano con la superficie libre. Llega a la conclusión que existe un ángulo crítico de unión entre el borde de grano y la superficie libre, $\theta_c = \gamma_b/\gamma_s$ por debajo del cual el movimiento del surco de unión es desacerado, produciendo el anclaje del borde de grano. Cuando se alcanza este ángulo crítico el movimiento se hace estacionario conservándose la forma del surco y disminuyendo solo la profundidad del mismo al aumentar la velocidad. Para generar el ángulo θ_c es necesaria la formación de una curvatura sobre la interface, de radio $\rho = d/2 \sin \theta$ donde θ es el ángulo que hace el borde de grano con la normal a la superficie, d es el espesor de la lámina.

* Se supone que son subgranos por el débil ataque sufrido durante el pulido electrolítico, y por no presentar contraste a la luz polarizada.

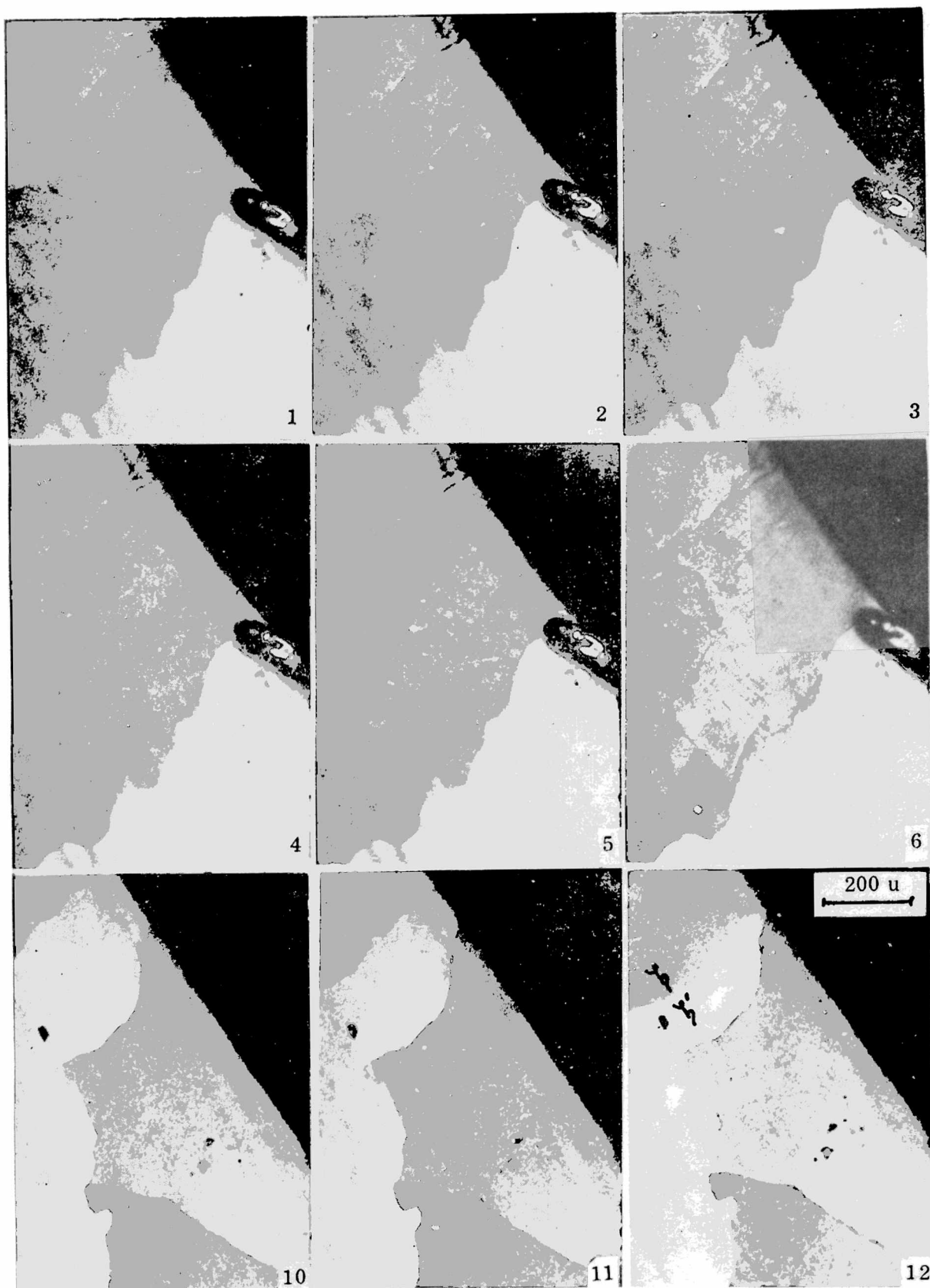


Fig. 15a Secuencia de cuadros no consecutivos del avance de una interface de transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ sobre un policristal ζ' Aleación 27% at Ga. Fotografiado a 1 cuadro/segundo. Luz polarizada.

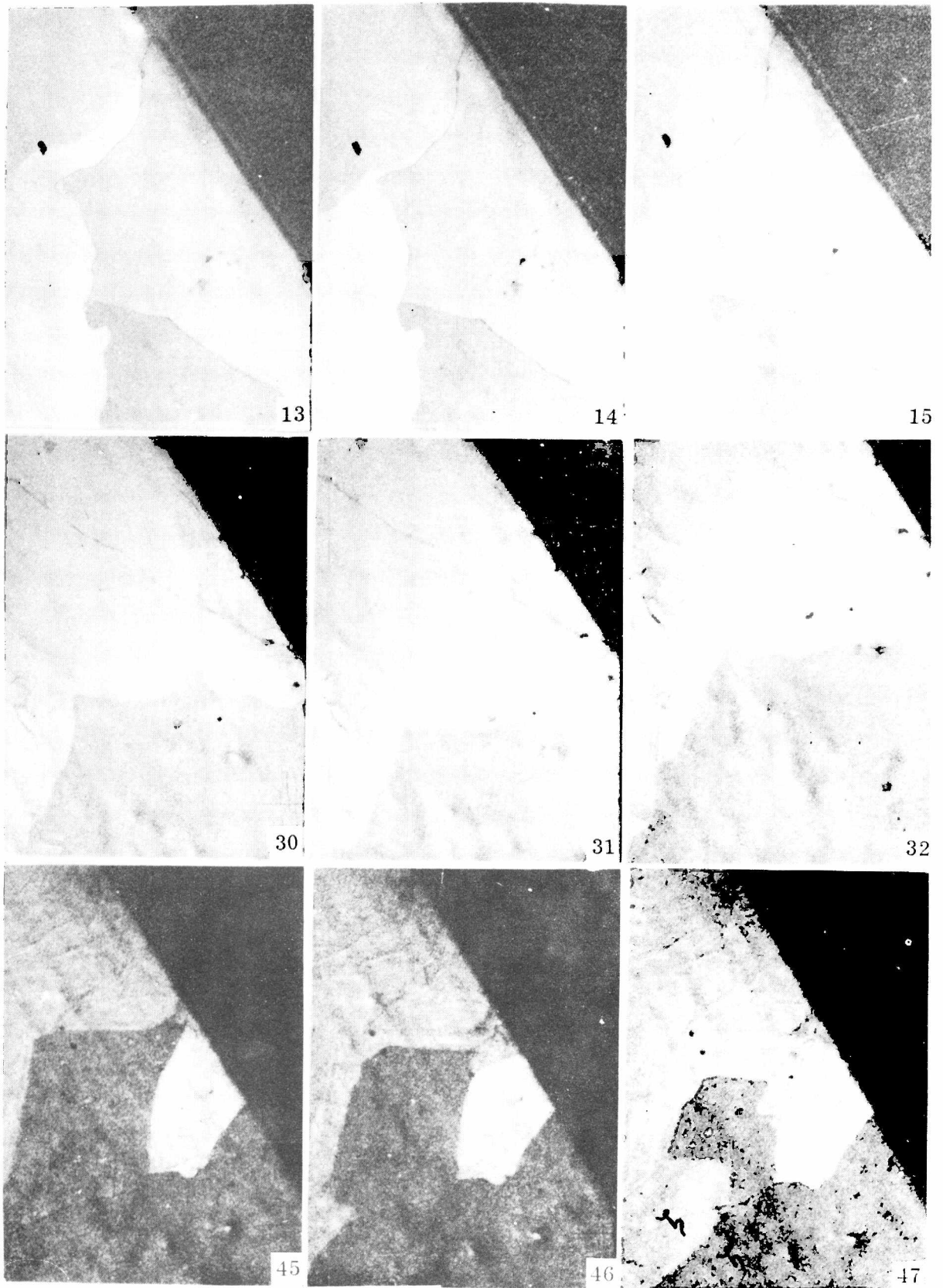


Fig. 15a' Continuación Fig. 15a.

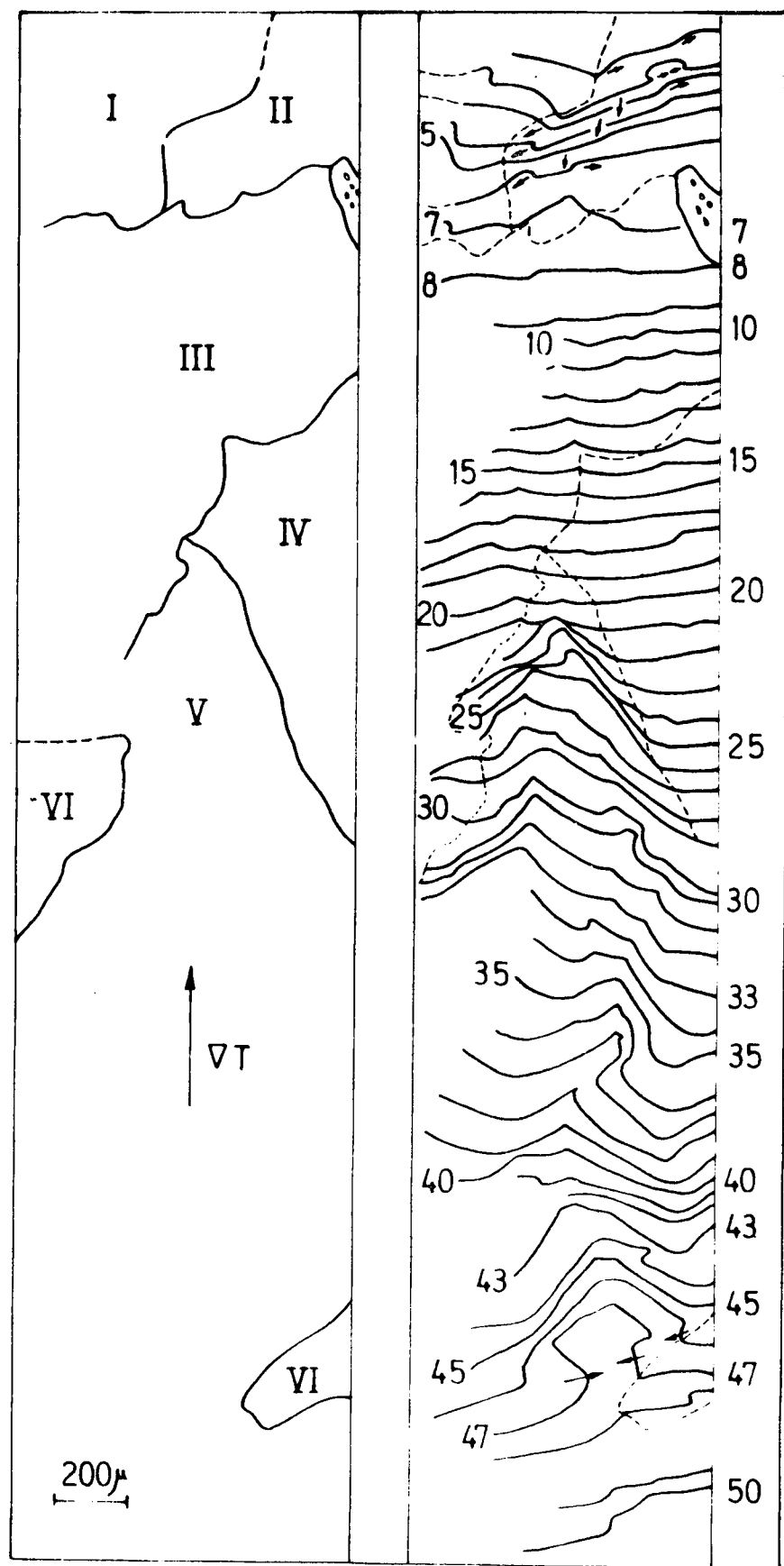


Fig. 15b Esquema de contornos del avance de una interface de transformación $\beta' \rightarrow \beta$ sobre un policristal β' . Muestra 27% at Ga.

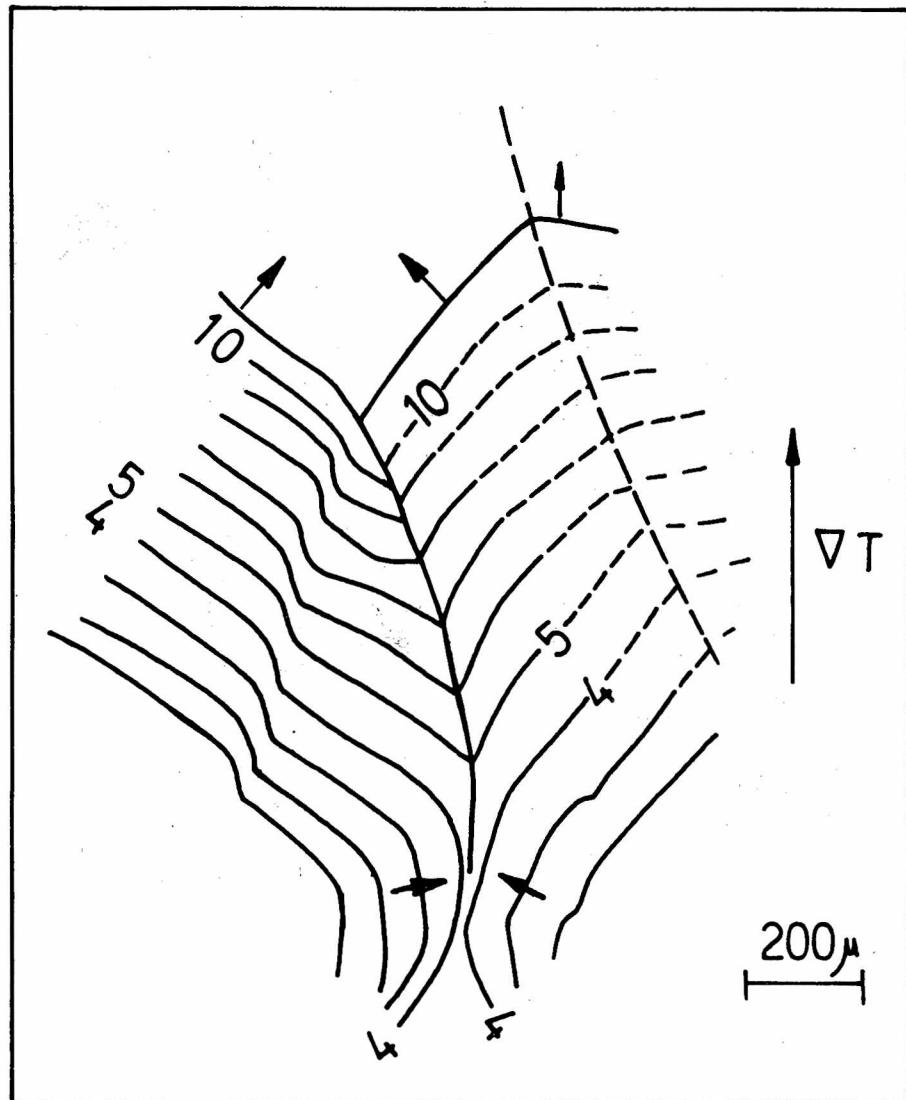
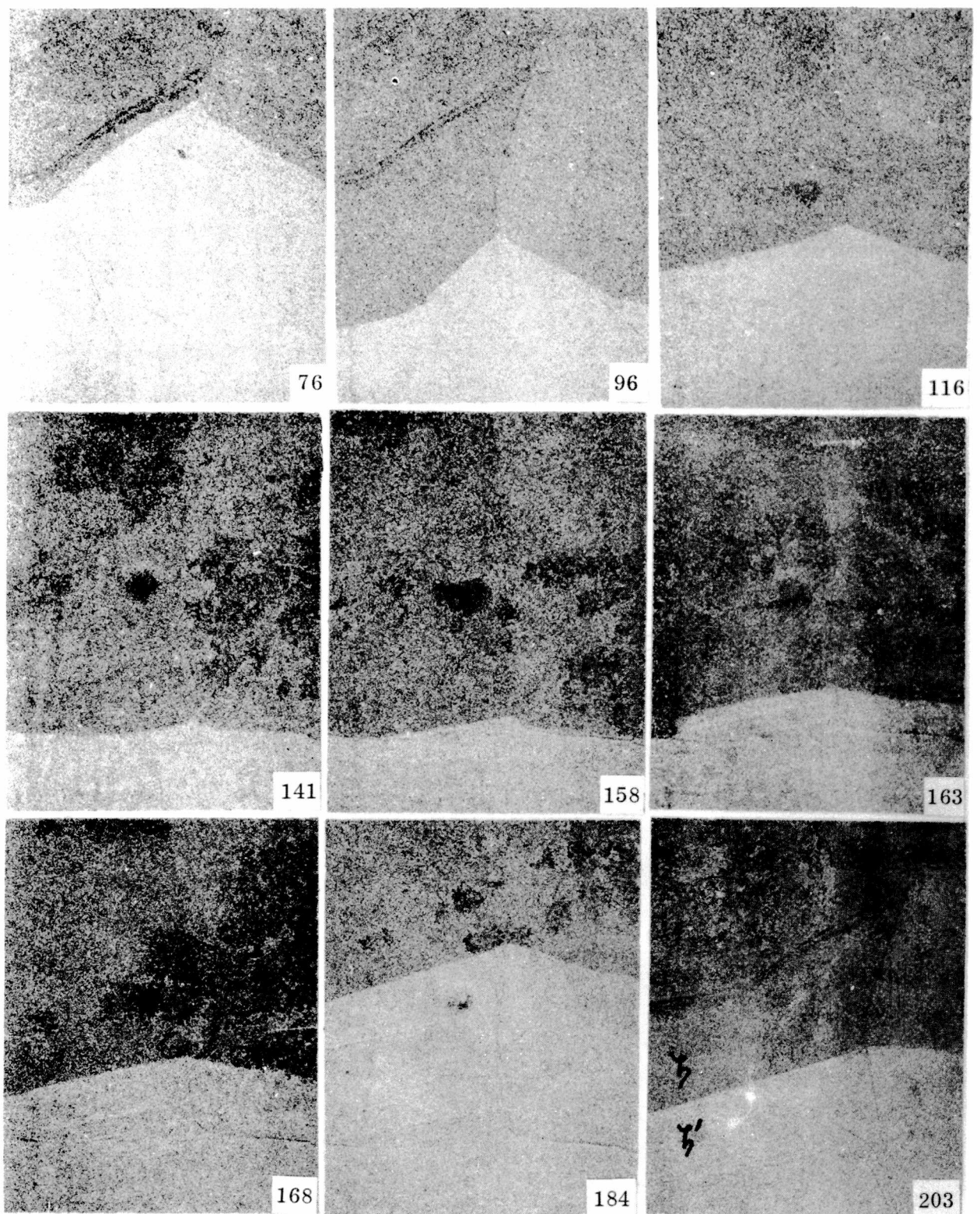


Fig. 16a.b

Dos cuadros del avance de interfaces de transformación $\gamma \rightarrow \gamma'$ las figuras de contornos correspondiente. Aleación 27% at Ga. Luz polarizada. Fotografiada 1 cuadro/segundo.



200 μ

Fig. 17a Secuencias no consecutivas del frenado y arranque de una interface de transformación masiva. Aleación 27% at Ga. 1 cuadro/segundo. Luz polarizada.

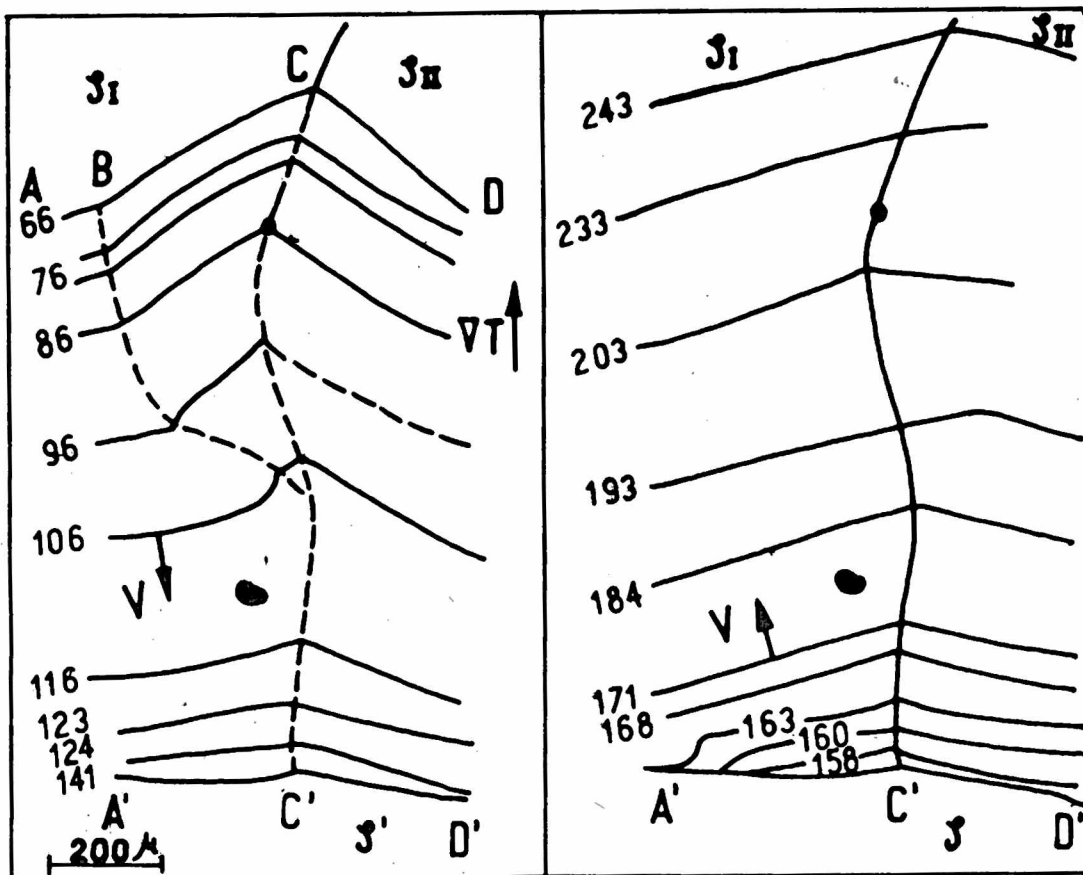


Fig. 17b Esquema de contorno de la Fig. 17a



Fig. 18a Efecto del marcado de las posiciones de la interface por ataque térmico. Desde cuadros 66 a 141 correspondientes a la Fig. 17a y b. Muestra 27% at Ga.

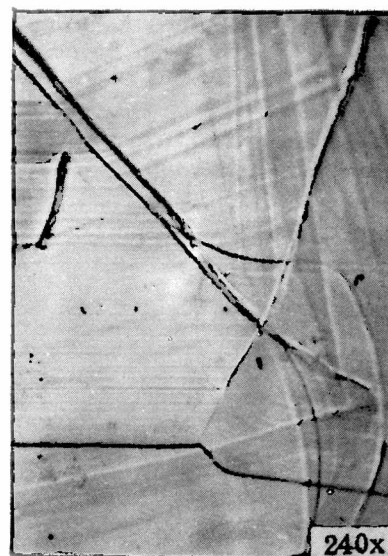


Fig. 18b Efecto del marcado por ataque térmico en la superficie correspondiente a la muestra Fig. 17 (otra zona)

Esta curvatura implica una fuerza de frenado constante sobre la interface, de $2\gamma_b/\rho$. Suponiendo que $\gamma_s \approx 1000 \text{ erg/cm}^2$, $\gamma_b \approx 400 \text{ erg/cm}^2$ (87), y un espesor de la muestra de 0,01 cm puede efectuarse una estimación grosera de la fuerza de frenado, del orden de 10^4 dina/cm^2 , que es similar a la diferencia de fuerza impulsora evaluada anteriormente. Suponiendo que el marcado en la superficie se debe a ataque térmico durante el anclaje en la superficie, podemos explicar el espaciado regular si el movimiento de la interface es uniforme en el interior de la muestra. Al desplazar la interface uniformemente, se genera una curvatura a lo largo de la misma debido al anclaje en la superficie, cuando se sobrepasa el valor Θ_c la interface puede desprenderse del anclaje, y desplazarse a alta velocidad sobre la superficie, (teóricamente infinita para profundidad de surco nula). Esto hace que gradualmente se anule la curvatura generada en la interface debido a la menor velocidad relativa de la misma, hasta que el ángulo de intersección con la superficie es menor que Θ_c , produciendo una nueva posición de anclaje sobre la superficie (86). Este análisis permite acotar el valor de la fuerza de frenado en la superficie, sin embargo en la etapa de arranque se ha visto que la fuerza impulsora necesaria es en general del orden de 10^5 dina/cm^2 .

Puede observarse en la Fig.18b., que la interface se curva solo localmente y en forma asimétrica para cumplir el requisito del punto triple.

A velocidades de migración del orden de 1 cm/min, se ha observado que el movimiento puede ocurrir en forma uniforme, y mediante el movimiento alternado de distintas secciones. En ciertos casos se desarrollan secciones con distinto grado de avance. Cuando la interface se mueve uniformemente esto puede ser atribuido a inestabilidad generada por la disminución del gradiente térmico delante de la misma, al comenzar a ser importante la cantidad de calor liberada por unidad de tiempo durante la transformación. El movimiento alternado puede ser producido por la competencia de secciones con distinta movilidad, como en el caso de generación de secciones planas.

En el capítulo 4 se discutirán las distintas morfologías de crecimiento y su relación con las medidas de cinética efectuadas,

3.4a CINETICA DE MIGRACION DE LA INTERFACE DE TRANSFORMACION $\zeta \rightleftharpoons \zeta'$ PARA MUESTRA CON 26% at Ga OBTENIDAS POR OBSERVACION DIRECTA EN PLATINA CALIENTE.

En la Fig.19 se muestran los valores obtenidos para velocidades en las cuales la interface de transformación presenta una morfología de migración típicamente masiva. Para velocidades menores que $3 \cdot 10^{-1} \text{ cm/min}$, el movimiento de la interface de transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ no puede ser caracterizado como masivo, como se verá en detalle en el punto 3.4b.

Las transformaciones $\zeta \rightarrow \zeta'$ y $\zeta' \rightarrow \zeta$ difieren en el límite de bajas velocidades en aproximadamente 8°C , por esta razón no es posible acotar el valor de T_0 mejor que esta magnitud, y es necesario representar los datos en la forma $\log. V$ vs T . Para la

transformación $\zeta' \rightarrow \zeta$ la relación entre V y T está bastante bien definida, la dispersión de puntos entre distintas muestras puede ser atribuida en gran parte a error en la medición absoluta de temperatura. En el caso de la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ la correlación de puntos es más pobre, este medio puede ser que esté conectado con el cambio morfológico que se describirá en la sección siguiente.

El desconocimiento de la temperatura T_0 no permite por el momento obtener una relación entre V y ΔT en forma directa, en el capítulo 4 se discutirá un criterio, para la evaluación simple de la cinética, en base a las características de la morfología de migración $\zeta \rightarrow \zeta'$ y $\zeta' \rightarrow \zeta$.

3.4b MORFOLOGIA DE MIGRACION DE LA INTERFACE DE TRANSFORMACION $\zeta \rightleftharpoons \zeta'$ PARA MUESTRAS CON 26% at Ga

En la Fig. 20a. se muestra una secuencia de fotos correspondientes a la variación de temperatura del extremo caliente indicado, conjuntamente con las sucesivas posiciones de la interface en la Fig. 20b. Desde los cuadros 0 a 50 se muestra la morfología de transferencia $\zeta' \rightarrow \zeta$ para una velocidad de avance de $9 \cdot 10^{-2}$ cm/min. Desde los cuadros 110 hasta 150 la temperatura se ha estabilizado, la interface continúa avanzando disminuyendo su velocidad desde $2,5 \cdot 10^{-2}$ cm/min hasta detenerse en el cuadro 145. Desde el punto de estabilización de la temperatura la interface se ha desplazado $1,3 \cdot 10^{-2}$ cm hasta detenerse, esta distancia implica para un gradiente de $40^\circ\text{C}/\text{cm}$ la existencia de un sobrecalentamiento cinético de $5 \times 10^{-1}^\circ\text{C}$, (*). Puede observarse que la interface conserva su característica masiva aún hasta velocidades del orden de 10^{-2} cm/min.

Desde el cuadro 150 la temperatura comienza a aumentar, mientras que la interface arranca aproximadamente en el cuadro 155 cuando la variación de temperatura sobre la interface es $2 \times 10^{-1}^\circ\text{C}$, (del mismo orden que en la transformación $\zeta' \rightarrow \zeta$ para 27% at Ga).

En el cuadro 190 la temperatura comienza a disminuir, y antes de que la interface se detenga, en el cuadro 209, ha bajado en aproximadamente $8 \cdot 10^{-1}^\circ\text{C}$, como la interface se ha desplazado algo antes de detenerse, puede estimarse un sobrecalentamiento cinético en el instante de inversión de la temperatura de $6 \cdot 10^{-1}^\circ\text{C}$, (para una velocidad de $2,5 \cdot 10^{-2}$ cm/min). Estos valores son similares a los calculados anteriormente. Tomaremos la temperatura correspondiente al punto de frenado, (cuadro 209) para evaluar el sobreenfriamiento de arranque de la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ cuyos primeros indicios pueden verse en el cuadro 271 cuando la temperatura ha disminuido en 5°C . Puede observarse que la transformación no ocurre por migración sino por extensiones o ramificaciones

* En la evaluación del sobreenfriamiento de la interface se utilizará, en estas experiencias y en las que siguen, el criterio descrito en la Fig. 12, ya que se supone se cumplen en todos estos casos las mismas premisas.

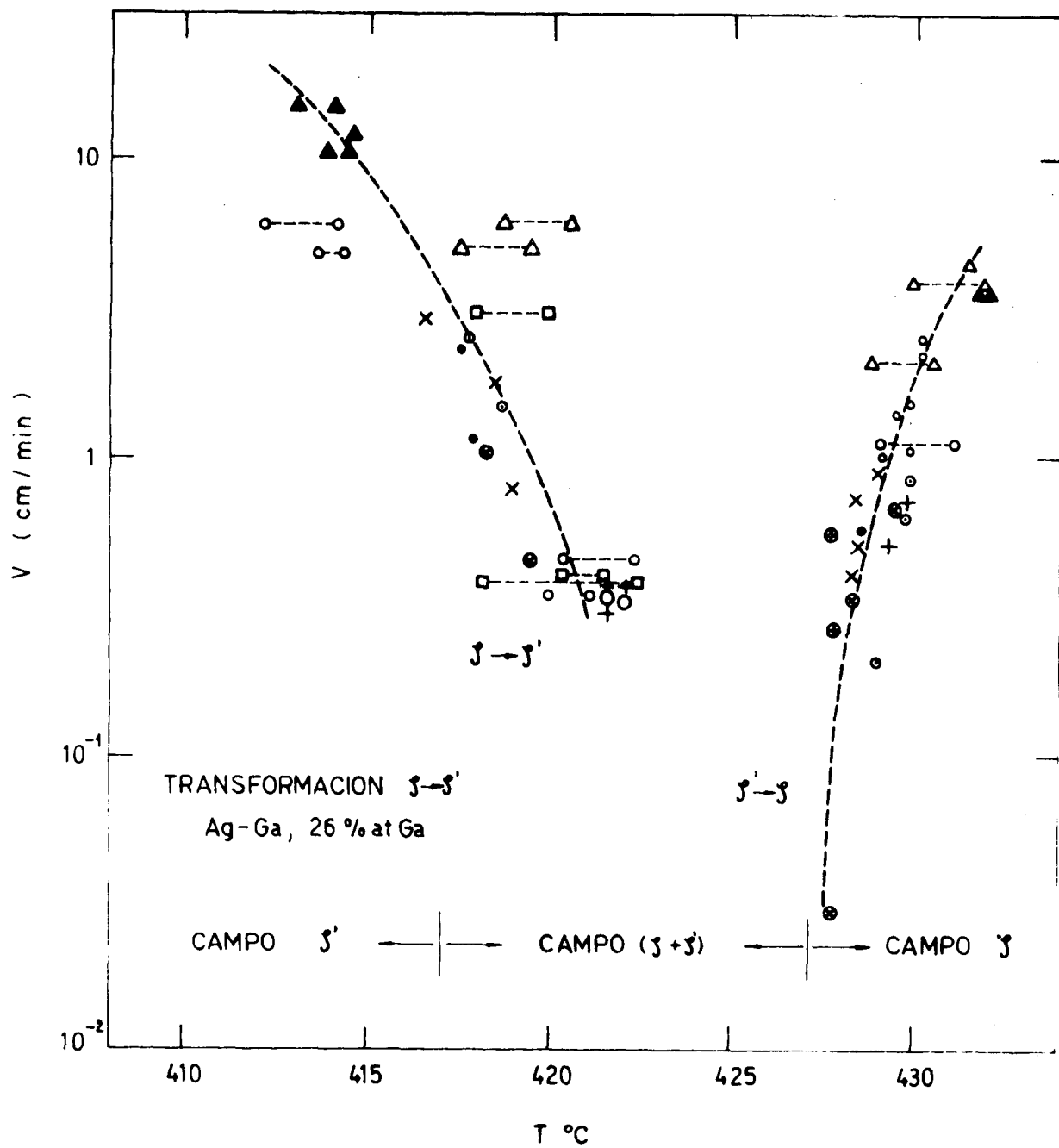


Fig. 19 Correlación de velocidades de migración de interfaces de transformación, con la temperatura. Datos obtenidos por resistividad, (Fig. 8), y platina caliente . Muestra 26% at Ga.

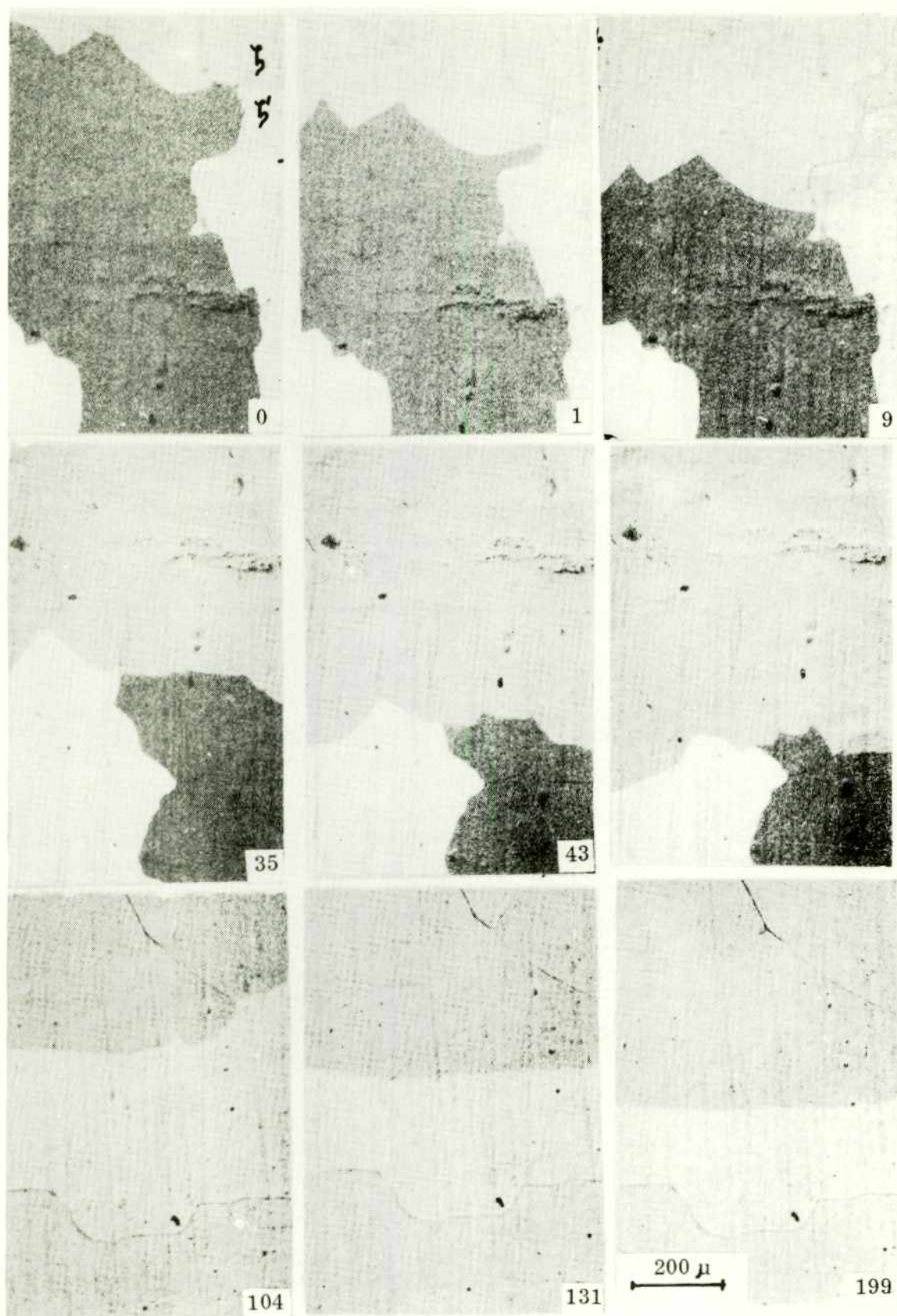


Fig. 20a Secuencias de cuadros no consecutivos del avance de una interface de transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ sobre un policristal ζ' . Aleación 26% at Ga. 1 cuadro/segundo. Luz polarizada.

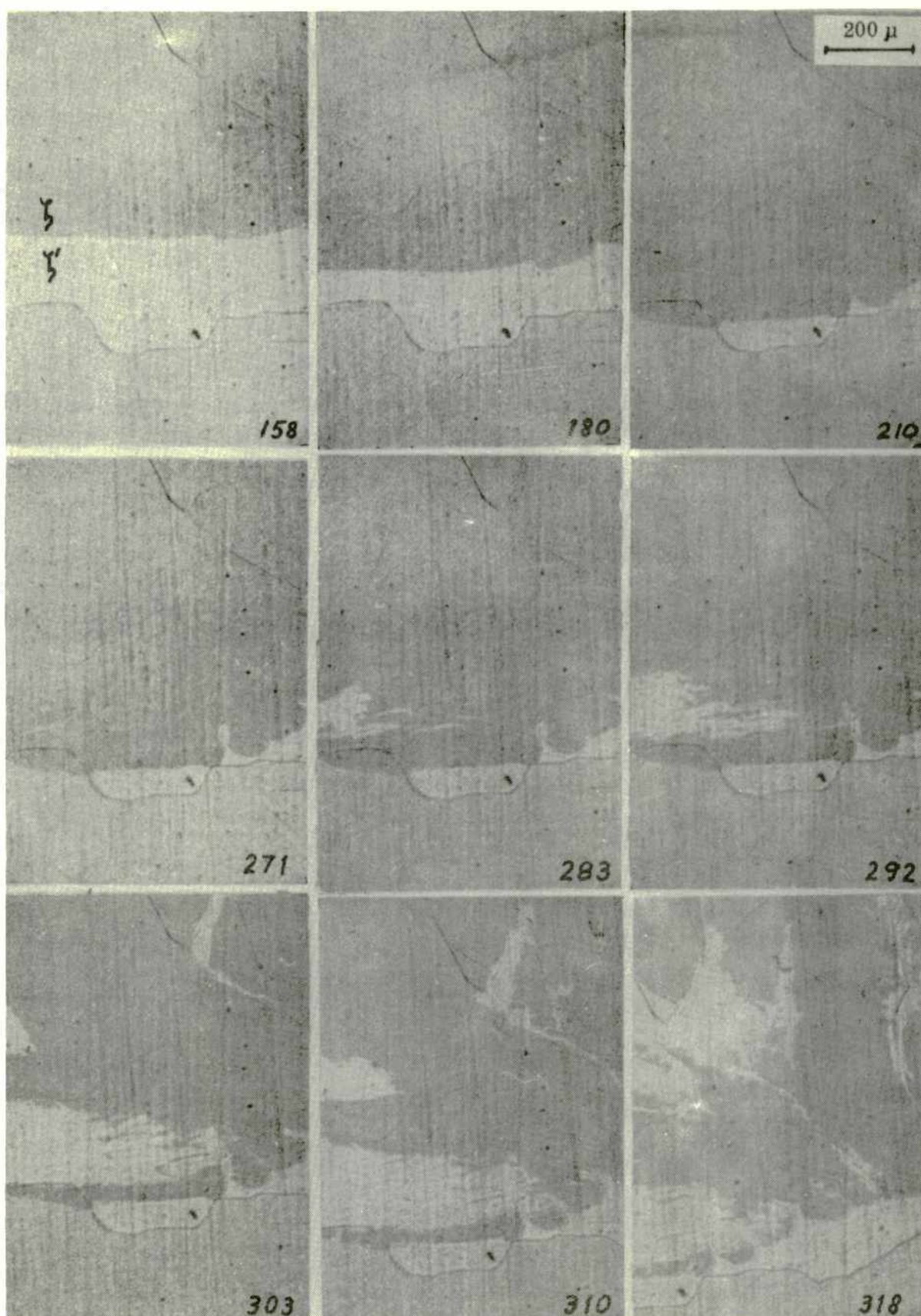


Fig. 20a' Continuación 20a, frenado interface de transformación $\zeta' \rightarrow \zeta$, y comienzo de la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$. Aleación 26% at Ga.

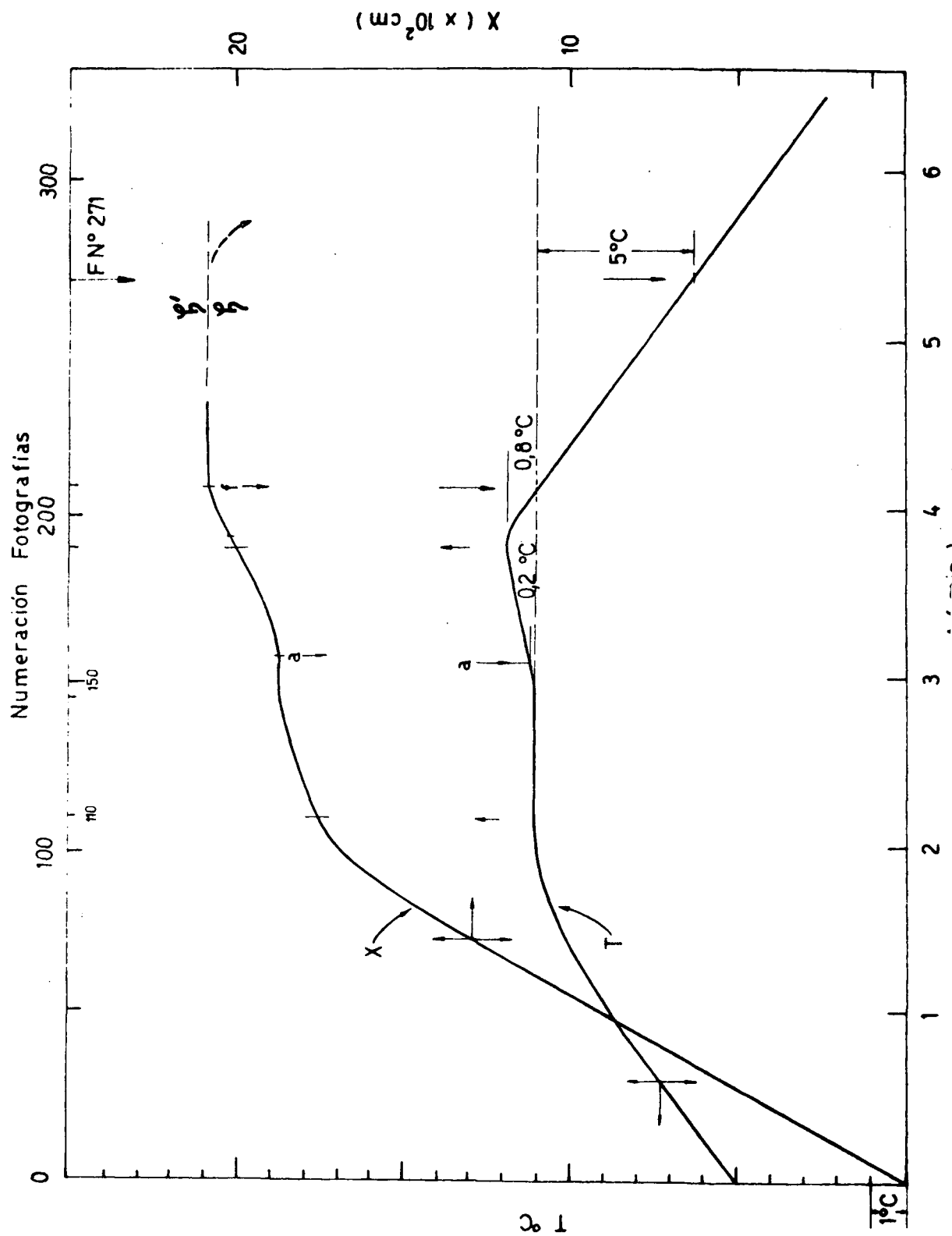


Fig. 20b Correlación entre la variación de temperatura detectada por la termocupla y las posiciones de la interface de transformación sobre la muestra. Etapa de frenado y arranque de la transformación $\gamma' \rightarrow \gamma$, e inversión de la transformación a partir del cuadro 200. Corresponde a la secuencia de fotos Fig. 20a.

irregulares de la interface original, o por la nucleación delante de la misma. Estas zonas crecen en forma lenta, pudiendo soportar grandes sobreenfriamientos ($\sim 5^{\circ}\text{C}$ más que el correspondiente a las secciones más avanzadas) sin acelerarse apreciablemente.

En la Fig. 21a. se muestra una secuencia de fotos continuación de la anterior que muestra el comportamiento de la interface ante una inversión de la temperatura.

En la Fig. 21b. se representa la variación de temperatura, y las posiciones de la sección más avanzada de la interface. Puede observarse que la interface se detiene, (cuadro 437), cuando la temperatura ha aumentado aproximadamente 2°C , la variación de temperatura sobre la interface es algo menor ya que la misma se ha desplazado poco antes de detenerse. La transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ comienza en el cuadro 474, mediante el retroceso uniforme de las secciones más avanzadas de la interface original, cuando se ha producido un aumento de aproximadamente $8,4^{\circ}\text{C}$ sobre la interface con respecto a la temperatura del cuadro 445. La velocidad de la interface en un instante posterior al arranque (cuadro 485) es del orden de $3 \cdot 10^{-1} \text{ cm/min}$.

En la Fig. 22a. se muestra la evolución de una interface de transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$. Previamente la interface venía transformando en el sentido $\zeta' \rightarrow \zeta$ determinándose (cuadro 110) luego de estabilizarse la temperatura.

En la Fig. 22b. se indica la variación de temperatura y las posiciones que va tomando la interface, con referencia al nivel de temperatura y a la posición correspondiente al cuadro (110).

En el cuadro 248 se advierten los primeros signos de transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ en el punto triple de unión con un borde de grano ζ/ζ' .

Desde cuadro 261 en adelante puede observarse el desplazamiento de una sección de la interface original, mientras otras permanecen inmóviles, la variación correspondiente de temperatura es de $\sim 6,5^{\circ}\text{C}$.

Puede observarse que la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ ocurre mediante la formación de bloques y protuberancias de la nueva fase, que avanzan en forma discontinua e independiente.

A partir del cuadro 374 el movimiento de las zonas avanzadas de la transformación comienza a hacerse más uniforme, y es posible evaluar mejor las sucesivas posiciones de la interface, como puede verse en el esquema de contornos (Fig. 22c.). En el cuadro 405 se produce un aumento en la velocidad de enfriamiento, que se traduce en un aumento de la velocidad de la interface, que adquiere una morfología típicamente masiva. Es probable que la sección con morfología masiva haya renucleado en alguna parte de la interface irregular, y se haya propagado a lo largo de la misma, ya que esta última aparentemente no modifica su morfología al producirse condiciones de extracción de calor más severas, como puede observarse desde los cuadros 409 a 413. En la Fig. 21a. desde las fotos 403 a 413 puede observarse un cambio de coloración en el grano de contraste claro, que puede indicar una orientación cristalográfica levemente distinta o una variación en la rugosidad de la superficie. Este cambio brusco podría estar relacionado con la renucleación de una nueva

interface con morfología masiva.

Es interesante evaluar el sobreenfriamiento de la zona de la interface en la forma indicada en la Fig. 12, a partir de los datos de la Fig. 22b., tomando como referencia la temperatura correspondiente a la posición de la interface en el cuadro 110, (grad. $T=44^{\circ}\text{C}$). Durante la etapa de crecimiento irregular las posiciones más adelantadas avanzan con un sobreenfriamiento entre 6 y 7°C . Entre los cuadros 409 y 417 el sobreenfriamiento pasa de 7 a 8°C , mientras que la velocidad pasa de $\sim 10^{-1}\text{cm/min}$ a $3 \cdot 10^{-1}\text{cm/min}$. Cuando la velocidad de enfriamiento es grande desde el movimiento de inversión de temperatura, es posible eliminar la etapa de crecimiento irregular, observándose que la interface de transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ ocurre con morfología masiva después de un descenso de temperatura de aproximadamente 9°C .

Estas experiencias muestran una marcada diferencia entre la morfología de migración de las transformaciones $\zeta' \rightarrow \zeta$ y $\zeta \rightarrow \zeta'$. La primera presenta un comportamiento similar al correspondiente para las muestras con 27 % al Ga, que podemos resumir:

- a) morfología masiva aún a las velocidades mínimas alcanzables ($< 10^{-2}\text{cm/min}$)
- b) existencia de un sobreenfriamiento mínimo de arranque del orden de $2 \cdot 10^{-1}\text{C}$.
- c) existencia de una correlación reproducible entre el sobreenfriamiento de la interface, respecto a la temperatura donde la interface se detiene, aún para velocidades lentas. ($\sim 2 \cdot 10^{-2}\text{cm/min}$. para $\Delta T=0,6^{\circ}\text{C}$). Para la segunda ($\zeta \rightarrow \zeta'$) el comportamiento es el siguiente. A bajas velocidades ($\sim 10^{-1}\text{cm/min}$):

- a) crecimiento mediante una interface muy irregular
- b) las zonas más avanzadas de la transformación se propagan, especialmente a lo largo de bordes de grano, a medida que la muestra toma una cierta temperatura, y por lo tanto a la velocidad con que avanza una determinada isoterma sobre la muestra.
- c) la interface de transformación detrás de las zonas más avanzadas pueden soportar un exceso de sobreenfriamiento de hasta 5°C con respecto a las primeras.
- d) existe una velocidad de avance de la transformación para la cual se produce un cambio en la morfología de migración, que va acompañado con un aumento del sobreenfriamiento de la interface de 1 a 2°C .
- e) la morfología de baja velocidad perdura después que se ha producido el cambio morfológico de crecimiento en las secciones más avanzadas, (que son las que soportan menor sobreenfriamiento relativo).

A alta velocidad de migración :

- f) la interface presenta morfología masiva
- g) la correlación entre la velocidad de migración, y la temperatura (o sobreenfriamiento), no es muy buena.

La naturaleza del crecimiento irregular no ha sido estudiado en estas experiencias, es probable que la existencia del mismo esté relacionado con el comienzo de la transformación dentro del campo de dos fases, aunque perdure el campo ζ' . La capacidad de soportar grandes sobreenfriamientos, junto con la imposibilidad aparente de modificar rápidamente su estado de movimiento parece indicar que se trata de un efecto controlado en parte por la creación de un gradiente de concentración en el volumen. Por otro lado la aparición de interfaces masivas no parece estar conectado solo con el pasaje del campo de dos fases al campo de una (44), ya que las islas de fase ζ que permanecen sin transformar

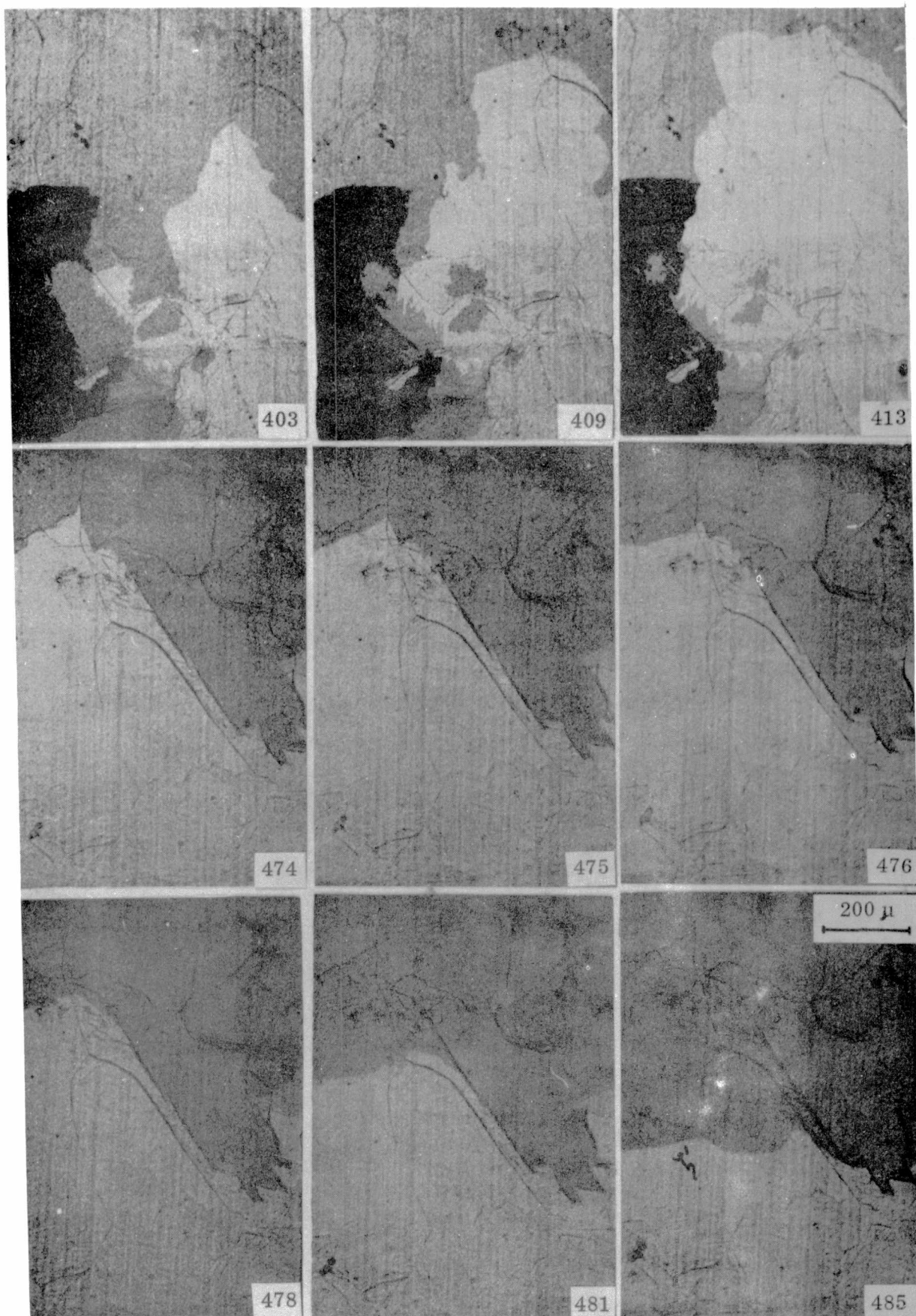


Fig. 21a Continuación de la secuencia 20a'. Frenado de interface de transformación $\gamma \rightarrow \gamma'$ y arranque de la transformación $\gamma' \rightarrow \gamma$

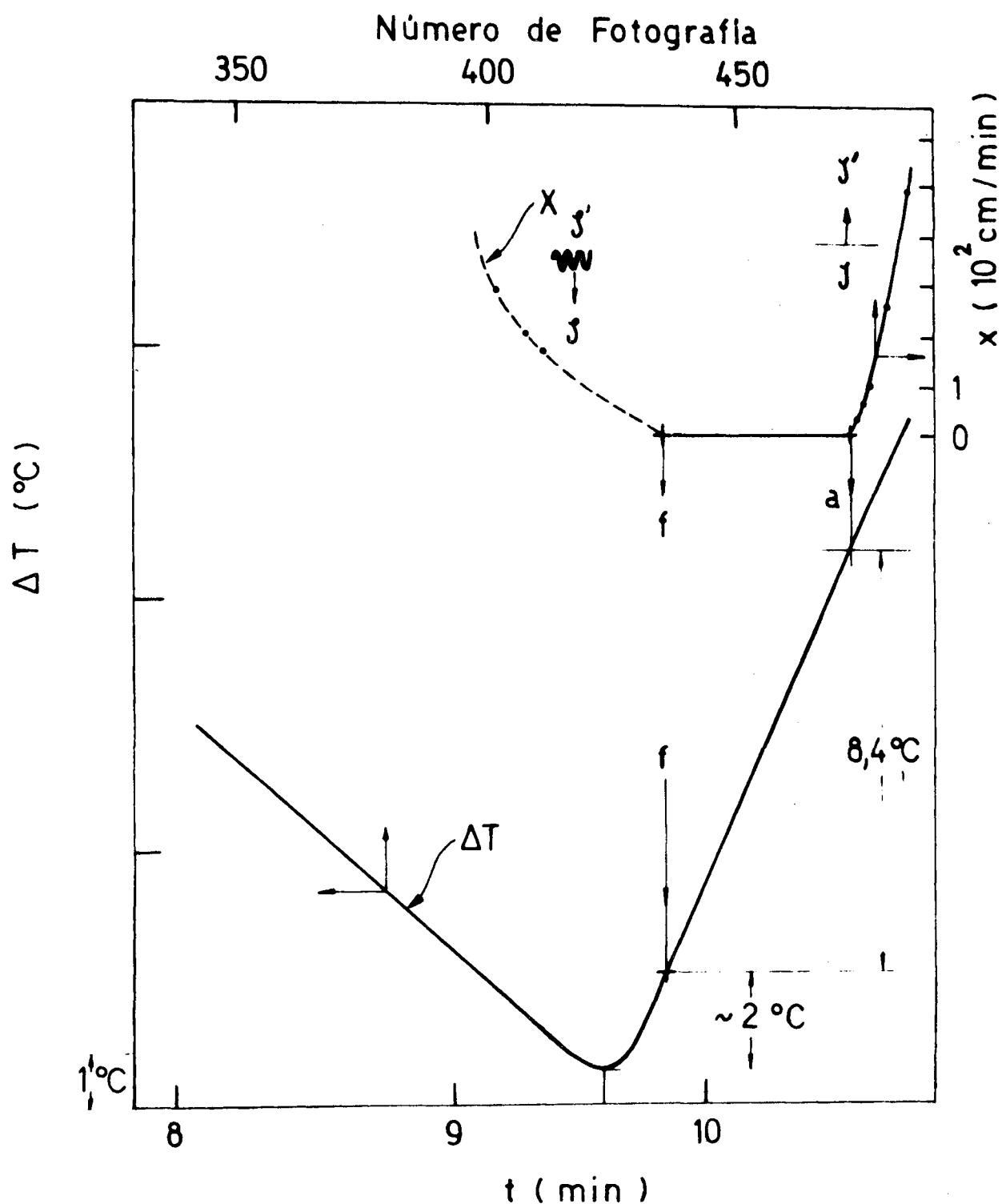


Fig. 21b Correlación entre la variación de temperatura detectada por la termocupla y las posiciones de la interface sobre la muestra. Etapa de frenado de la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$, por inversión en el sentido de variación de la temperatura, y arranque de la transformación $\zeta' \rightarrow \zeta$. Corresponde a la secuencia de fotos Fig. 21a. Muestra 26% at Ga.

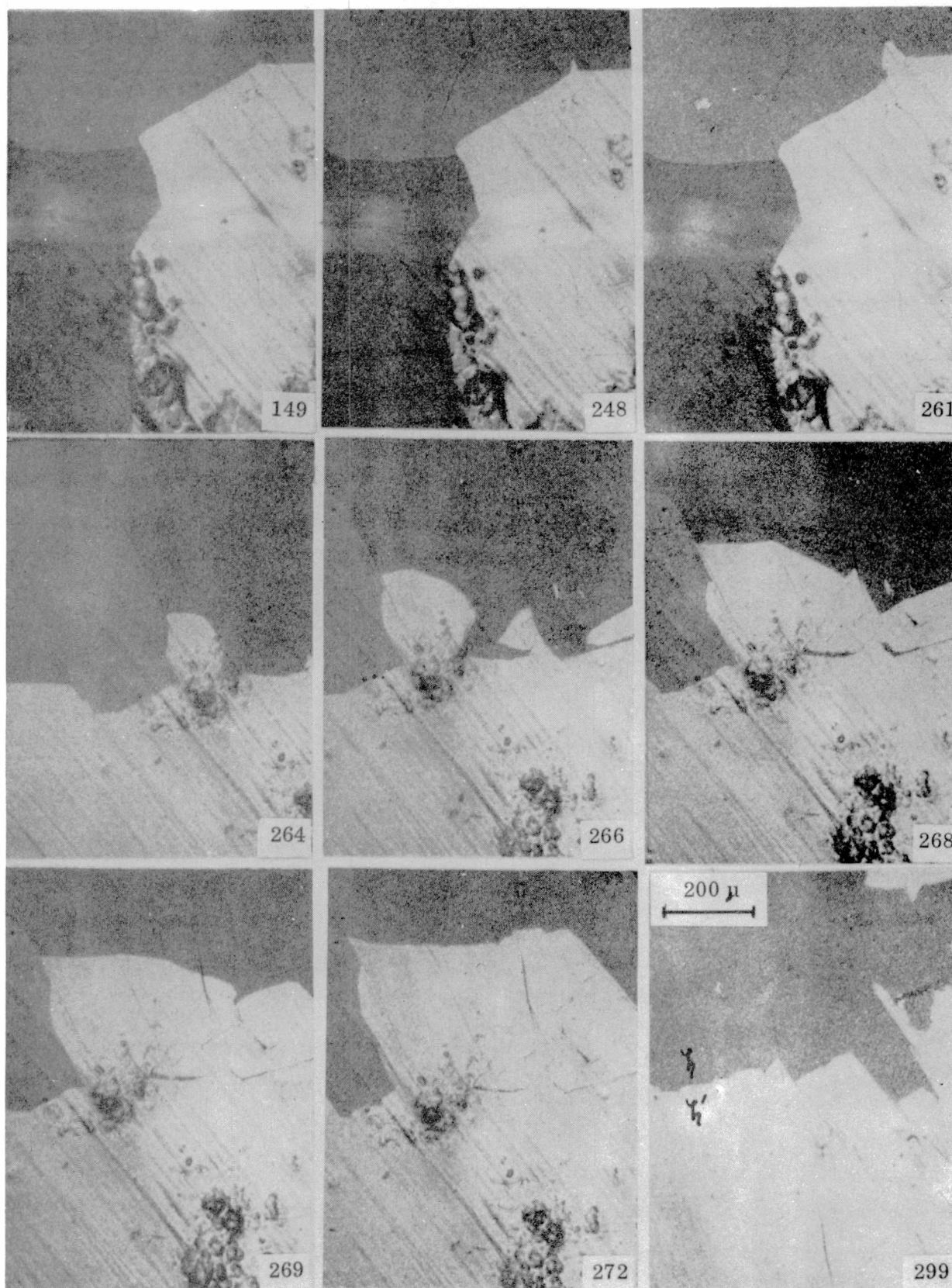


Fig. 22a Arranque de una interface ζ/ζ' en el sentido $\zeta \rightarrow \zeta'$. Morfología de avance no masivo. Muestra 26% at Ga. Luz polarizada. 1 cuadro/segundo.

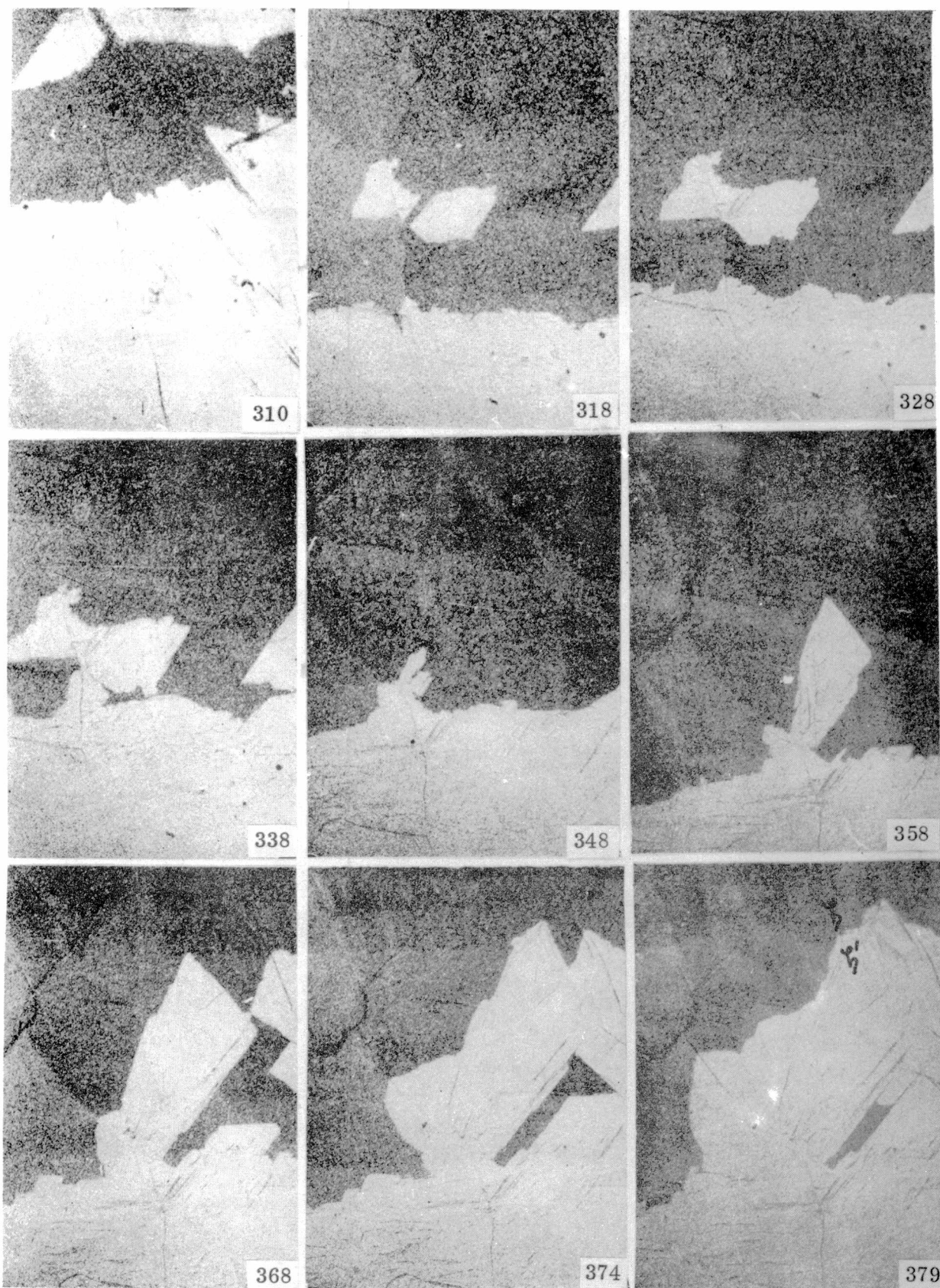


Fig. 22a' Continuación Fig. 22a

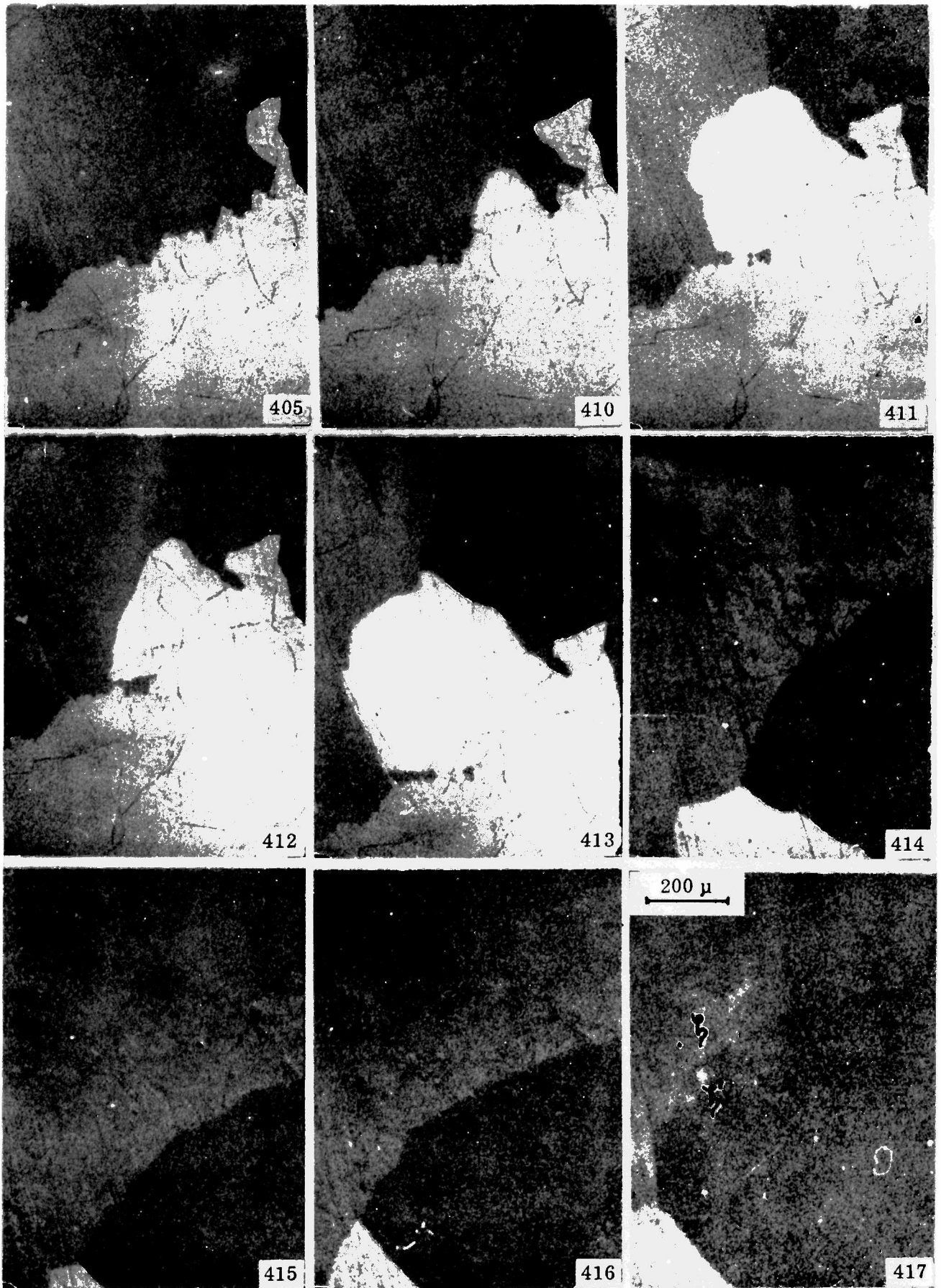


Fig. 22a'' Continuación Fig. 22a'. Avance de la interface de transformación $\gamma \rightarrow \gamma'$. Transición en la morfología de movimiento masivo. Muestra 26% at Ga. 1 cuadro/segundo.

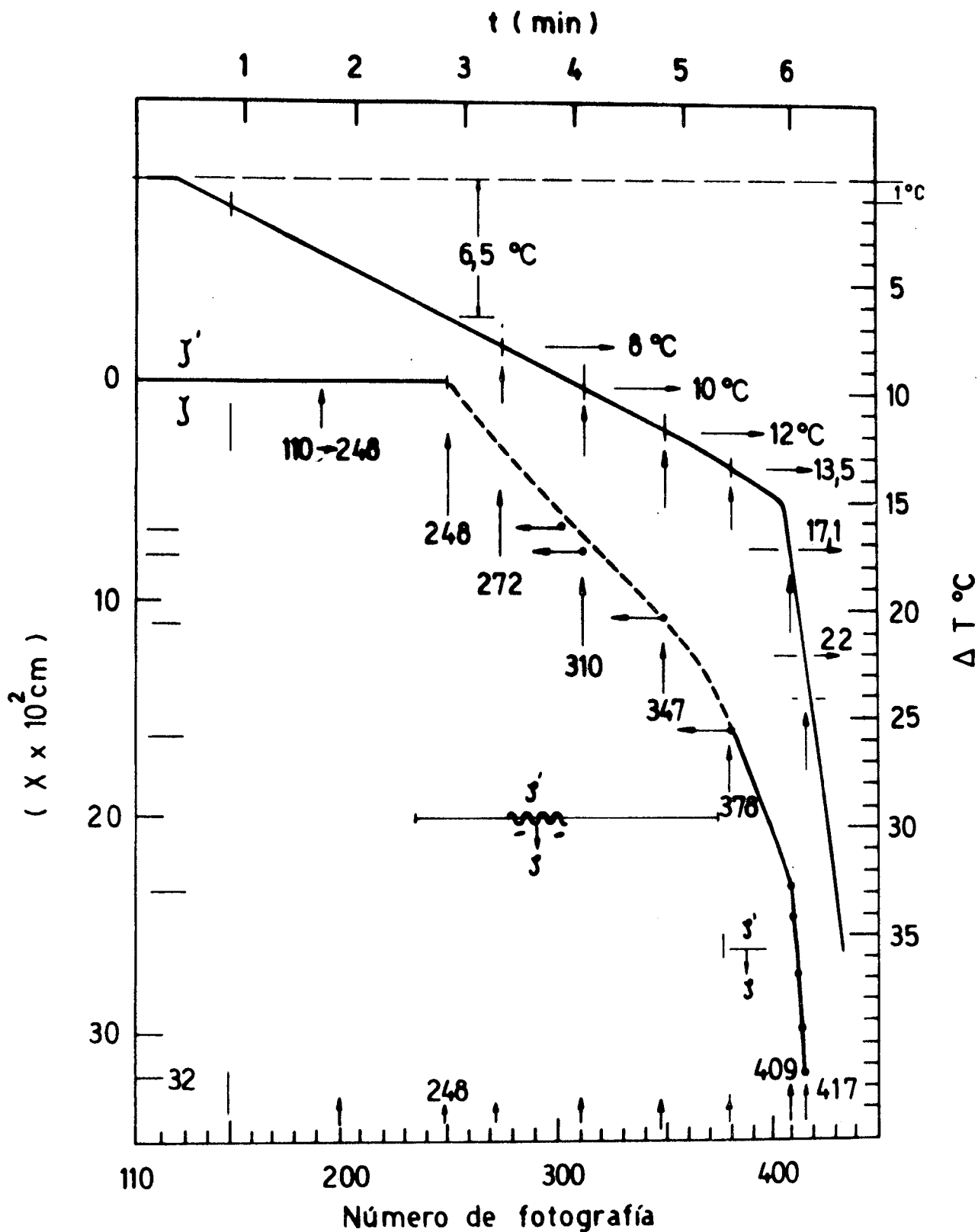


Fig. 22b Correlación entre la variación de temperatura detectada por la termocupla y las posiciones correspondientes a las regiones más avanzadas de la transformación $\beta \rightarrow \beta'$. Corresponde a la secuencia de fotos de la Fig. 22a donde se observa un cambio en la morfología de migración. Muestra 26% at Ga.

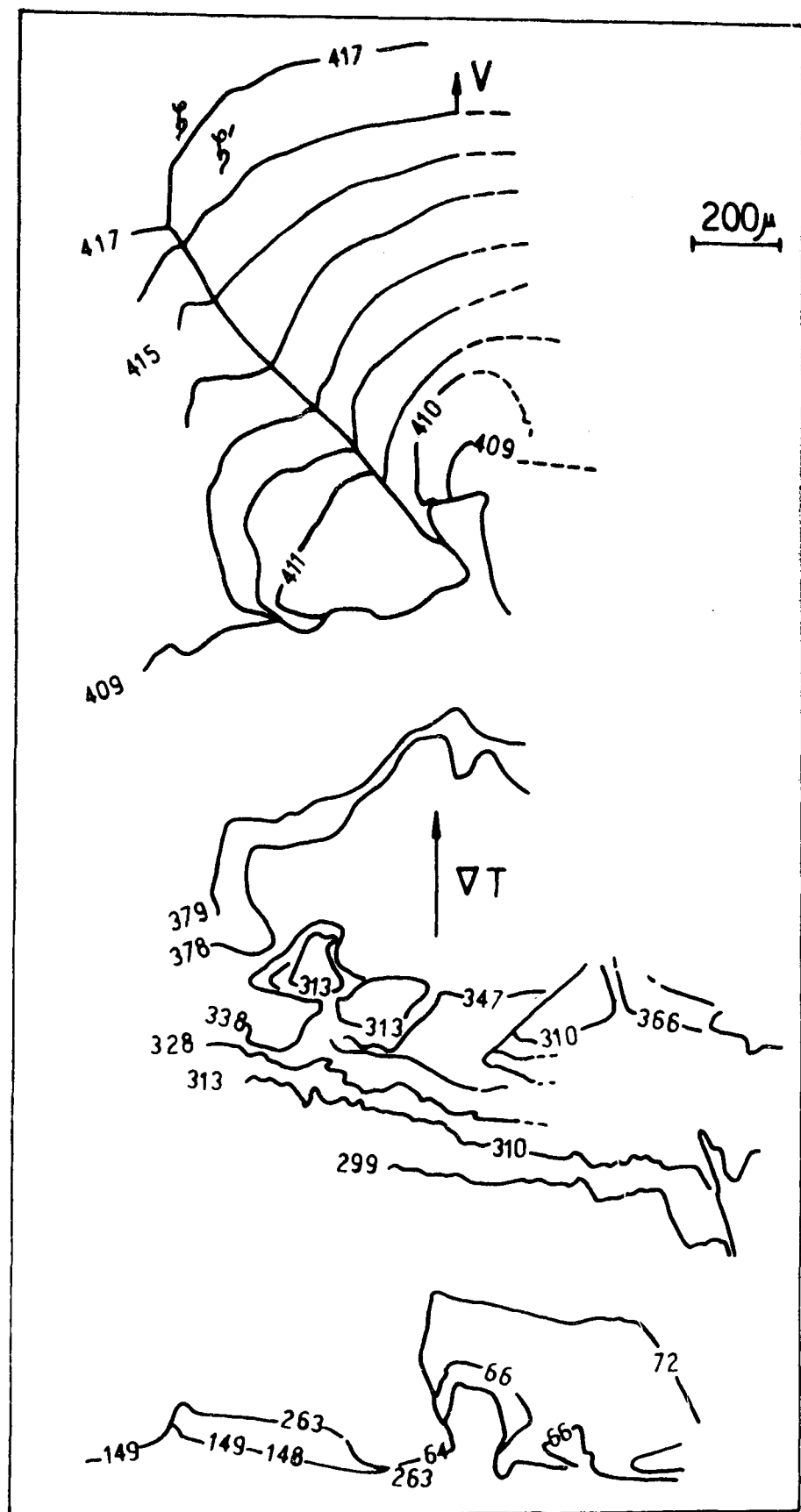


Fig. 22c Esquema de contornos de las sucesivas posiciones de la interface de transformación $\gamma \rightarrow \gamma'$ correspondiente a la secuencia de fotos de la Fig. 22a. Muestra 26% at Ga.

bastante atrás del frente de transformación, no cambian su morfología, ni se observa re-nucleación inmediata de nuevas interfaces con morfología masiva, sino con la posibilidad de que nucleen zonas con la misma composición de la matriz, que puedan avanzar lo suficientemente rápido como para evitar la tendencia a segregar en la interface. Esto puede ocurrir si se ha producido transformación previa por algún mecanismo que implique variación de composición de la matriz, que provocaría una disminución en la temperatura T_0 , y por lo tanto exigiría mayores sobreenfriamientos para que la transformación masiva tenga lugar.

En el capítulo 4 se discutirá la posibilidad de que el comportamiento observado pueda explicarse por la existencia de una velocidad mínima crítica para que la transformación masiva ocurra en el campo de dos fases ($\beta + \beta'$).

3.5 PERTURBACION DE LA INTERFACE DE TRANSFORMACION $\beta \rightleftharpoons \beta'$ POR LA PRESENCIA DE UN AGUJERO EN MUESTRAS CON 27% at Ga

En la Fig. 23 se muestra la secuencia de fotos correspondientes a una transformación $\beta' \rightarrow \beta$. En las fotos 0, 1 y 2 se observa que la interface se curva algo hacia el agujero, posiblemente este efecto corresponda a la pequeña perturbación de las isothermas por la presencia del agujero.

En la foto 51 puede observarse la curvatura localizada de la interface β/β' en el punto de unión con un borde de grano β_1/β_2 de la fase que crece.

A partir de la foto 85 (ver Fig. 236), comienza a desarrollarse una fuerte asimetría entre las dos secciones ancladas, tomando una de ellas una forma plana extendida, y la otra una forma algo facetada.

La sección plana presenta menor movilidad que el frente paralelo a las isothermas, hecho que produce un aumento en la extensión de la misma. El movimiento de la sección facetada parece estar correlacionado con el avance del frente paralelo a las isothermas, aunque la faceta en contacto con el agujero se mueve un poco más lentamente. Cuando se produce el desanclaje, en el cuadro 106, ambas secciones aumentan su velocidad. La sección facetada cambia gradualmente su inclinación, y consume gran parte del material sobre-calentado en exceso con respecto a las secciones paralelas a las isothermas, que han avanzado en forma uniforme durante todo este proceso.

Después del desanclaje la velocidad de la interface evaluada en distintos puntos se indica en la Fig. 23 c. El punto paralelo a las isothermas se desplaza con un sobre-calentamiento cinético $\Delta T_1 = 3 \cdot 10^{-1}^\circ\text{C}$, (según valor de la Fig. 14). Para los puntos A y B, que están atrasados en 10^{-2} cm les corresponde, para el gradiente térmico medido ($35^\circ\text{C}/\text{cm}$), un sobreenfriamiento $\Delta T_2 = 6,5 \cdot 10^{-1}^\circ\text{C}$; de acuerdo con los valores de la Fig. 14, la velocidad de migración correspondiente es de $8 \pm 0,3 \cdot 10^{-2}$ cm/min. Esta velocidad es similar, dentro del error experimental, a la medida en el punto A, mientras que la velocidad correspondiente al punto B es algo menor. La anisotropía del anclaje puede atribuirse a la distinta movilidad de las dos secciones que se manifiesta tanto antes como después del anclaje. Las secciones inclinadas soportan una fuerza impulsora creciente hacia el punto de anclaje, esto se ve parcialmente en la sección facetada, que tiende a aumentar su curva-

tura cuando se aproxima al mismo, pero no sobre la sección plana, que parece poder soportar grandes fuerzas de torsión. Si evaluamos los radios de curvatura en los puntos A y B, ($\rho_A = 2 \cdot 10^{-2}$ cm, $\rho_B = \infty$), tenemos para una energía de interface de 400 erg/cm^2 , que en estos puntos la interface es capaz de soportar una diferencia de presión de $2 \cdot 10^4$ dinas/cm² y 0 respectivamente, mientras que la fuerza impulsora disponible en esos puntos es de $1,3 \cdot 10^6$ dinas/cm². Esto indica que la magnitud del efecto de anclaje no puede entenderse por las consideraciones usuales de minimización de energía superficial, (87) (89) (90), ya que las fuerzas impulsoras actuantes son muy superiores a las fuerzas de frenado generadas por la curvatura, (88) (91).

El efecto de anclaje en la superficie libre, y en particular sobre los bordes laterales, no presenta en general un impedimento serio para el avance. Sin embargo el efecto observado en estas experiencias para ciertas inclinaciones de la interface parece ser importante, ya que la fuerza impulsora disponible en el punto de contacto de la interface con la superficie del agujero es del orden de $2 \cdot 10^6$ dinas/cm².

Las propiedades observadas en la presente experiencia de anclaje han sido notadas en reiterados pasajes de la interface sobre distintas muestras. Las mismas parecen indicar:

- a) Que existe cierto grado de anisotropía de crecimiento
- b) A bajas velocidades la interface toma una forma plana o facetada, que está determinada más por consideraciones cinéticas, combinadas con interacción de puntos de anclaje, que por consideraciones energéticas.
- c) Que el movimiento tanto de las distintas facetas entre sí, como toda una sección plana parece ser correlacionado en la etapa de anclaje.
- d) A pesar de la configuración rígida que parece tomar la interface en estos casos tiene la propiedad de cambiar fácilmente su inclinación, y acelerar su movimiento.

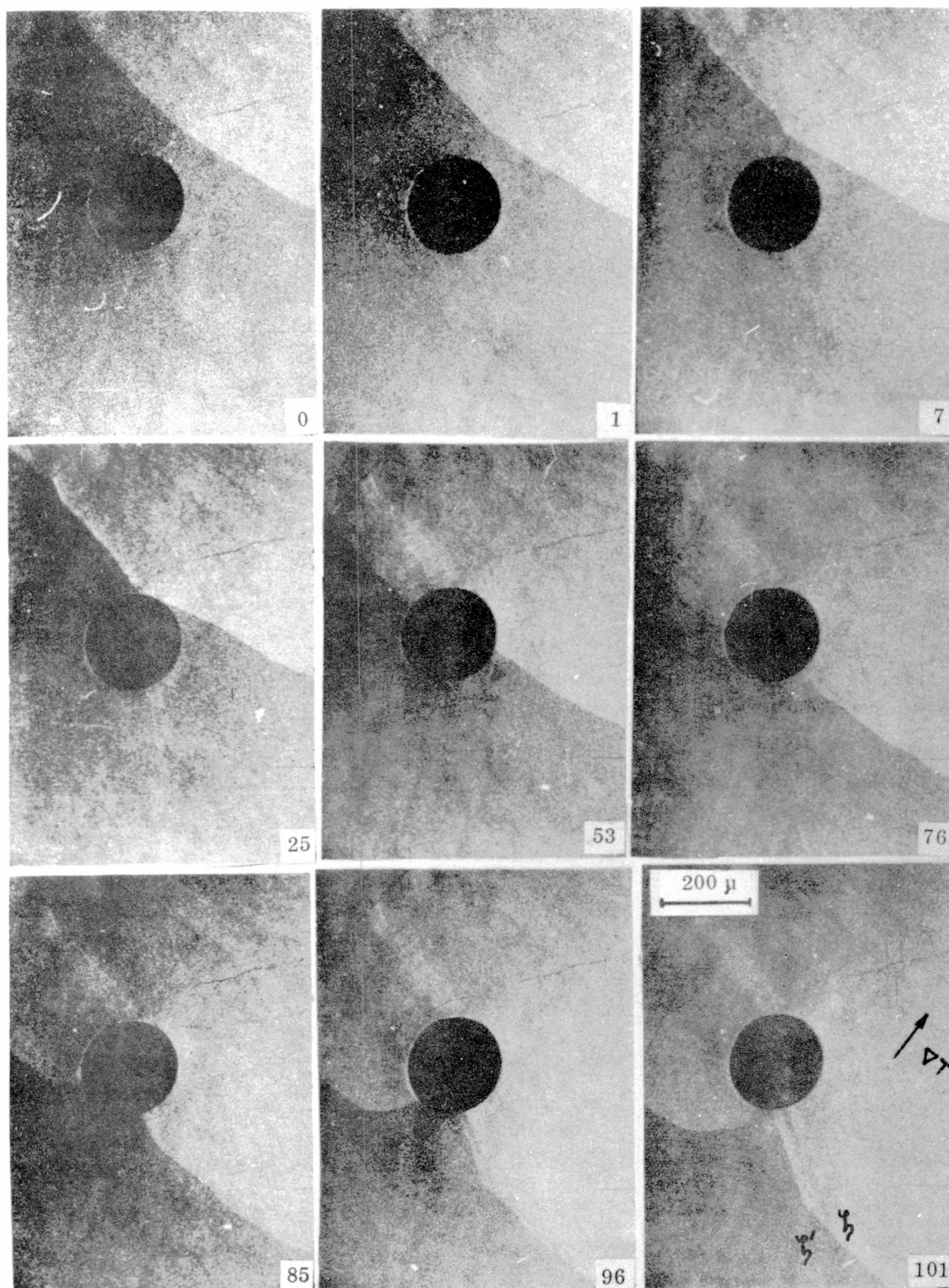


Fig. 23a Secuencia de cuadros no consecutivos del anclaje de una interface de transformación $\gamma' \rightarrow \gamma$ por un agujero. Muestra 27% at Ga. 1 cuadro /segundo.

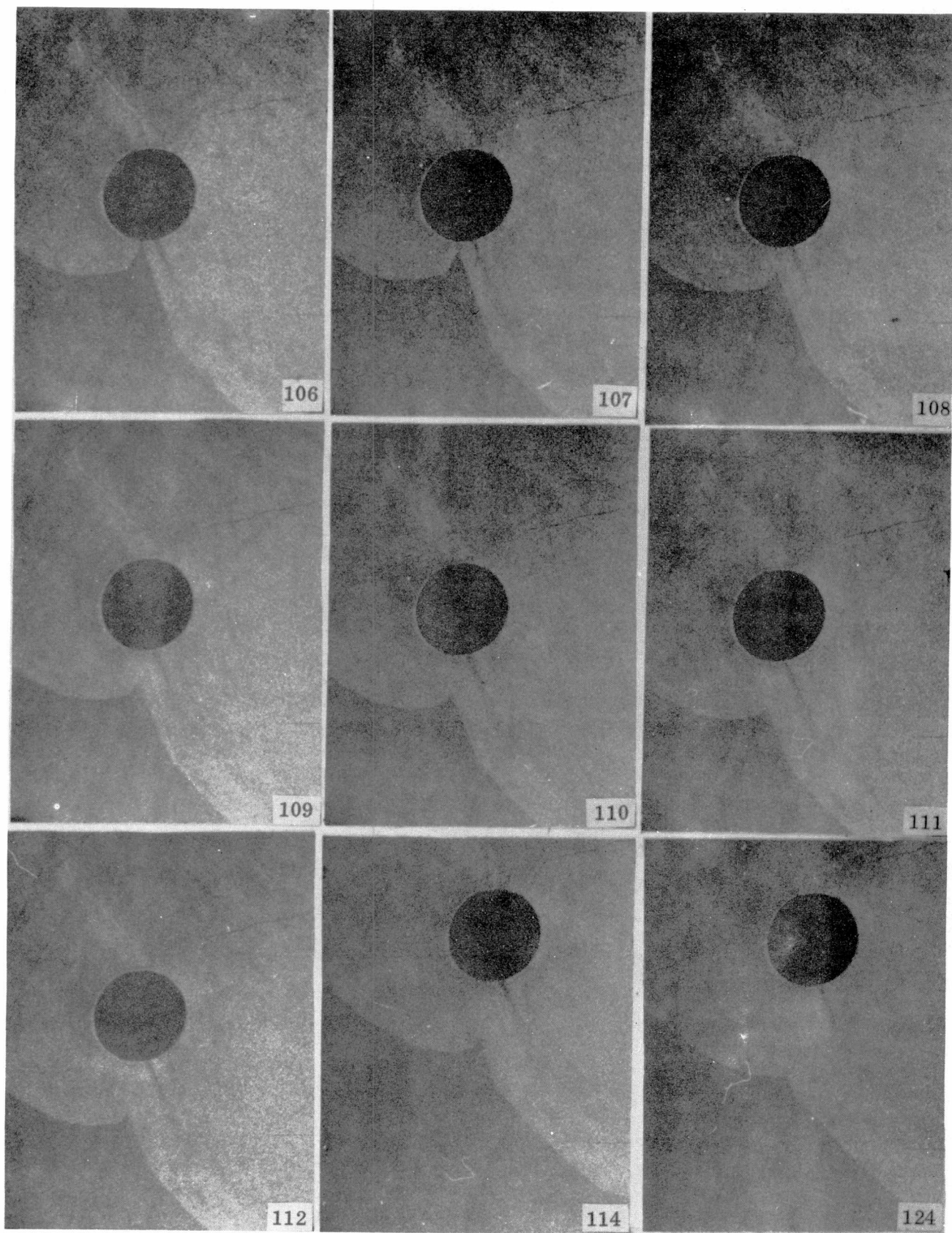


Fig. 23 a'

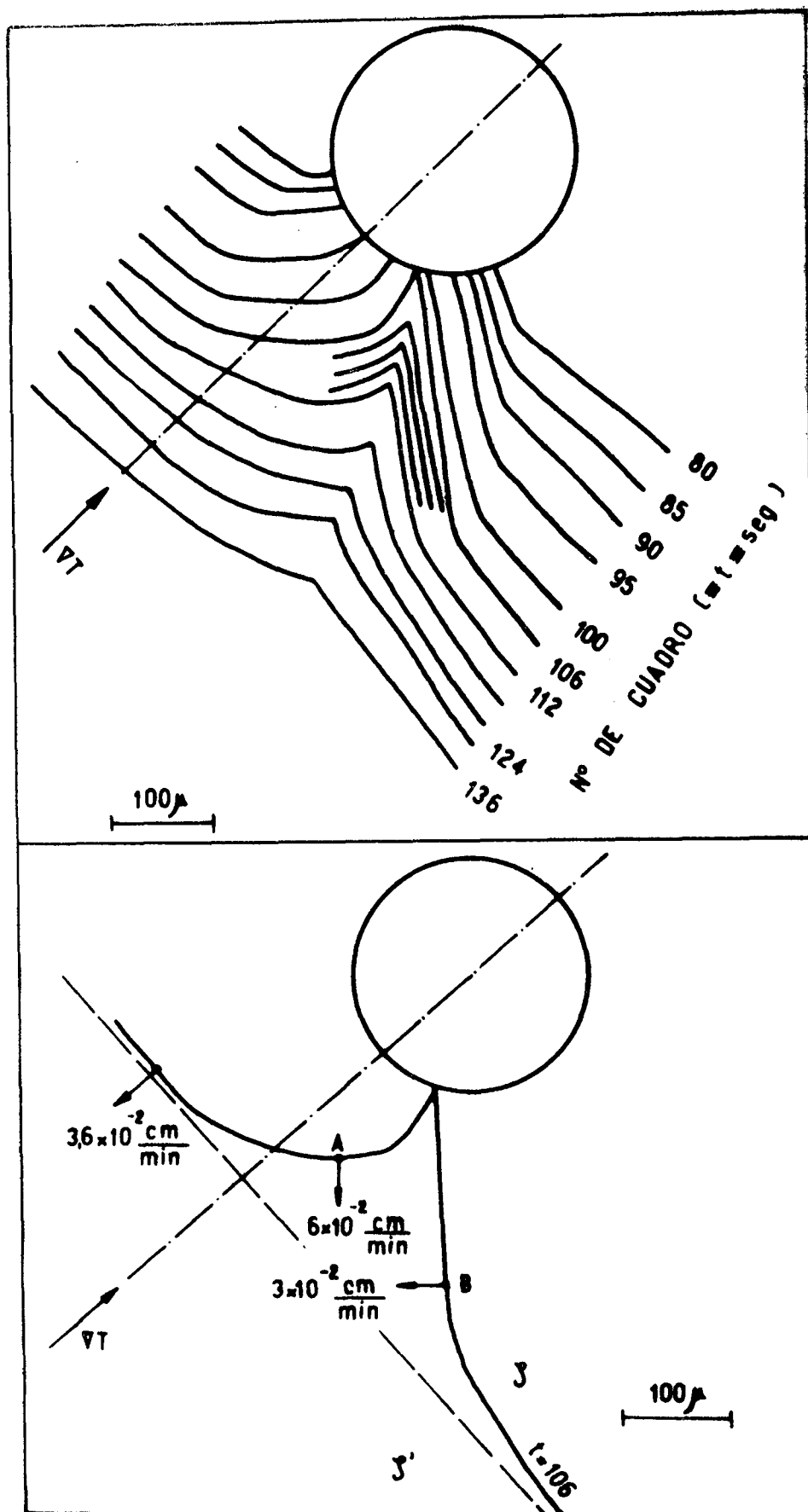


Fig. 23

(b) Esquema de contornos de las posiciones de la interface de transformación $\zeta' \rightarrow \zeta$ durante la etapa de anclaje en un agujero. Corresponde a la secuencia de fotos Fig. 23a; (c) Evaluación de la velocidad de la interface en A y B en un instante posterior al desanclaje, cuadro 106 Figs. 23a y b. Muestra 27% at Ga.

CAPITULO 4

DISCUSION

4.1 MIGRACION DE LA INTERFACE DE TRANSFORMACION MASIVA

Las características de migración de la interface de transformación masiva en el rango de composición de 26 a 28% at Ga son similares a las observadas por Kittl y Massalski, (11), en el sistema Cu-Ga. La interface está constituida por un frente liso (a nivel de microscopía óptica), formado por curvas amplias y secciones planas. La forma de la interface no es en general rígida, pudiendo cambiar fácilmente su carácter, (plano , curvo).

Esta flexibilidad permite a la interface alinearse paralela a la isoterma de temperatura T_0 , (en las muestras con 27% at Ga), cuando se mantiene la temperatura constante, desviándose de la misma por efecto de interacción con bordes de grano (o subgrano) de ambas fases. La magnitud de estas desviaciones disminuye al aumentar el gradiente térmico. En general la interface se curva localmente como en el caso de la Fig. 18b, con un radio de curvatura $\rho = 3 \cdot 10^{-3}$ cm que implica una diferencia de energía libre sobre la interface, (γ/ρ) , de 10^5 erg/cm³, (36). Esta diferencia de energía se obtiene fácilmente con desviaciones de la temperatura de la interface respecto de T_0 , del orden de $5 \cdot 10^{-2}$ °C.

En otros casos se generan secciones planas inclinadas, de gran rigidez, es decir que pueden soportar diferencias de energía libre apreciables. Esto no puede entenderse, por la consideración energética anterior, pues se requeriría un valor de energía libre de interface, (γ) , exageradamente grande.

Estos dos comportamientos hacen difícil entender la morfología de la interface por interacción con agentes externos a la misma, (borde de grano, inclusiones, etc.), ya que estos tienen importancia variable, dependiendo de la interface misma, o de su inclinación respecto de ambas fases. Este comportamiento posiblemente tenga origen cinético, es decir que se deba a la imposibilidad de que algunas interfaces adquieran una configuración de equilibrio por la acción de las fuerzas en juego, en un tiempo finito. Esto implica también que la interface presenta cierto grado de anisotropía, que se manifiesta por la existencia de interfaces singulares.

A bajas velocidades de migración, $< 10^{-2}$ cm/min, el movimiento puede variar de uniforme a discontinuo. El movimiento uniforme se observa tanto en secciones planas como curvadas. El movimiento discontinuo está asociado en general a secciones planas en posiciones de arresto de la interface, que son superadas por el desplazamiento lateral de un escalón, o capa de la fase que crece. Este comportamiento constituye un caso límite poco frecuente, y no presenta características reproducibles como para ser identificado como una forma regular de movimiento. El tipo más usual de avance de las secciones planas ocurre mediante la propagación de una ondulación suave a lo largo de la interface. Este movimiento, que revela la existencia de anisotropía de migración ha sido denominado, (68), lateral ficticio, ya que puede implicar cierto grado de avance normal de la interface, combinado con la propagación de una sección paralela a la misma.

Si bien la morfología de la interface en movimiento puede cambiar debido a la interacción con agentes externos, existe una tendencia definida a generar reiteradamente ciertas secciones relativamente planas. Estas secciones se retardan algo respecto a las otras, indicando que requieren mayor fuerza impulsora para migrar con la misma velocidad media que el resto de la interface en la dirección del gradiente. Por lo tanto se puede asignar a las mismas una movilidad relativa menor. Este comportamiento se manifiesta claramente cuando la interface penetra en granos con distinta orientación cristalográfica y se observa cambios de inclinación de estas secciones planas. Esto indica una vez más que existe una cierta dependencia de la estructura de la interface con la inclinación respecto de ambas fases, así como de la orientación relativa entre las mismas.

Las experiencias de interacción de la interface con un agujero permiten detectar con claridad algunas propiedades de migración de las secciones planas. En estas experiencias se produce una gran anisotropía en el desarrollo de las secciones ancladas. Estas toman en general una configuración plana o facetada. Esto puede explicarse suponiendo cierto grado de anisotropía de crecimiento. Sin embargo el fenómeno es más complejo, por ejemplo, en la Fig. 23a, Cap.3, la sección facetada anclada, tiene la misma velocidad que la sección del frente paralela a las isoterma, a pesar de que soporta mayor sobreenfriamiento, mientras que después del desanclaje, la misma cambia su inclinación y aumenta su velocidad. La sección plana también aumenta su velocidad, que sigue siendo menor que la correspondiente a la facetada, conservando durante un cierto tiempo su inclinación. Esto indica que la velocidad depende tanto de la inclinación de las secciones, como de la unión con la superficie libre del agujero.

Este comportamiento puede ser entendido si suponemos que el movimiento de estas secciones está controlado por un mecanismo de crecimiento lateral de escalones a nivel atómico. A continuación trataremos de describir cualitativamente la forma en que esto puede ocurrir.

A medida que la interface avanza a través del agujero, las secciones en contacto con el mismo van cambiando su inclinación tratando de ubicarse normalmente a la superficie libre. Para cierta inclinación la estructura de la interface adquiere una estructura singular, en el sentido que presenta una gran resistencia al avance normal a sí misma. El avance de la interface restante hace que esta sección se desarrolle formándose una sección plana extendida. De la misma forma pueden generarse las secciones facetadas. Si el avance de estas secciones está asistido por un mecanismo de crecimiento lateral puede explicarse porque el movimiento de la sección facetada y plana ocurre en forma correlacionada en toda su extensión. Los escalones serían generados desde las regiones avanzadas de la interface en esta etapa, ya que la unión de la interface con el agujero actuaría como un inhibidor del movimiento en el sentido de impedir la generación de secciones con otra inclinación que la singular. Esto explicaría porque la fuerza de frenado en la superficie, que como se verá normalmente tiene un valor de $\sim 10^4$ dina/cm², puede detener el avance de una interface sobre la que actúan fuerzas impulsoras mayores que 10^6 dina/cm².

Cuando se encuentran las dos secciones ancladas se produce el desanclaje y se forma nuevas secciones con inclinaciones de alta movilidad. Si tanto la sección facetada, como la plana siguieran desplazándose a la misma velocidad que antes del desanclaje, la zona metaestable, sobrecalentada, φ' , sería consumida por el avance de la nueva sección generada.

Pero en la práctica esto ocurre solo en parte, porque al desanclarse tanto la sección plana como la facetada aumentan su velocidad. Esto puede entenderse suponiendo que la sección generada en el desanclaje puede actuar a su vez como fuente de escalones tanto para la sección plana como la facetada. En esta última el efecto es lo suficientemente fuerte como para hacer cambiar rápidamente la inclinación de la misma.

Lamentablemente no se cuenta con datos cristalográficos como para confirmar un mecanismo como el descripto. Teniendo en cuenta la complejidad de la situación no se descarta la posibilidad de encontrar otra explicación del comportamiento observado.

Para altas velocidades de migración, ($\sim 1\text{cm/min}$), el movimiento puede ocurrir en forma uniforme, o presentar el avance alternado de distintas secciones planas curvadas. Durante el movimiento uniforme el frente suele presentar secciones con distinto grado de avance. Esto puede atribuirse a inestabilidad generada en la interface, por la anulación del gradiente térmico delante de la misma, debido a que la cantidad de calor liberada, (o absorbida), por unidad de tiempo comienza a ser importante.

Si a este tipo de inestabilidad se agrega cierto grado de anisotropía de movimiento, o distintas interacciones a lo largo del frente, puede explicarse el movimiento alternado frecuentemente observado.

La competencia generada en la interface por la acción de fuerzas impulsoras grandes, y la anulación del gradiente delante de la misma, limita la formación de secciones planas extensas.

En general se supone que la interface masiva debe tener una estructura atómica desordenada, por su alta movilidad, y la facilidad con que algunas interfaces pueden absorber granos con distinta orientación cristalográfica.

Perepetzco y Massalski (31) han argumentado que el ancho de la interface tiende a aumentar al tender la interface al estado de movimiento sinpartición. Este análisis no puede considerarse general pues no es aplicable en el caso en que la transformación masiva ocurre en el campo de una fase como en el sistema Ag-Ga.

Estos autores calculan que el ancho de la región desordenada, que caracterizaría a una interface de transformación masiva, es del orden de $30\text{ \AA}$. Resulta difícil pensar en este caso cómo una separación tan grande entre los "lados" de la interface, puede permitir la necesaria cooperatividad del movimiento atómico de la interface. Esta cooperatividad es necesaria para asegurar que el movimiento de la misma sea conservativo. Cuando se ha aplicado un modelo de interface escalonado, (26), se ha usado el modelo de Gleiter, que idealmente separa la estructura de un borde de grano en una zona desordenada y caras facetadas, con escalones atómicos en planos compactos, (29).

La existencia de interfaces singulares puede explicarse fácilmente suponiendo buen ajuste atómico entre ambas fases, lo que implica un ancho de interface pequeño. El cambio gradual de la inclinación y movilidad de estas interfaces, hasta alcanzar las propiedades típicamente asignadas a la interface masiva, indica que la diferencia entre ambas, es más de grado en la efectividad del mecanismo operativo, que en una diferencia estructural neta. De acuerdo con este razonamiento no necesariamente una interface masiva debe ser muy desordenada. Esto está de acuerdo con la evidencia acumulada sobre la estructura de

bordes de grano de ángulo grande, y los modelos descriptos en base a éstas, que describen dicha estructura como de buen ajuste atómico por secciones.

4.2 CINETICA DE MIGRACION MASIVA PARA MUESTRAS CON 27% at Ga

La dependencia de la velocidad de migración de la interface de transformación masiva, tanto durante calentamiento ($\zeta' \rightarrow \zeta$), como enfriamiento ($\zeta \rightarrow \zeta'$), medida sobre un número grande de muestras, presenta un comportamiento similar para distintas orientaciones de la fase ζ' (la orientación de la fase ζ no puede determinarse en estas experiencias). Esto ocurre a pesar de las numerosas manifestaciones de anisotropía de crecimiento observadas. Con respecto a esta contradicción aparente puede hacerse las siguientes consideraciones. Si la anisotropía de crecimiento es grande, como parece ocurrir por la existencia de interfaces singulares, es probable que ocurra selección por competencia durante el crecimiento, de granos que presentan interfaces de alta movilidad en la dirección del gradiente. Una comprobación de esto es el hecho de que a pesar de producirse la nucleación de varios granos en el extremo de la muestra, sólo uno de ellos se desarrolla a lo largo de la misma. Otra comprobación de esto se obtiene de las experiencias de interacción con agujeros, donde las orientaciones singulares se presentan para inclinaciones pronunciadas de la interface con respecto a las isoterma. En algunas experiencias se obtuvieron interfaces paralelas a las isoterma, que producían una marcada deformación en la superficie de la muestra, y que presentan movimiento discontinuo. Esto imposibilitaba la evaluación de la velocidad de avance. Efectuando la transformación completa en una de las fases, y renucleando la otra, se obtenían interfaces que avanzaban en forma más uniforme. Esto también puede considerarse prueba de la existencia de interfaces singulares, que pueden ser eliminadas por selección durante el crecimiento.

Si la anisotropía de crecimiento es baja, la diferencia de movilidad puede quedar enmascarada dentro del error experimental, produciendo solamente una dispersión mayor en los datos obtenidos. El método de observación actúa también como seleccionador de orientaciones, ya que solo es posible medir la velocidad de avance entre aquellas orientaciones de las fases ζ y ζ' , que presentan buen contraste observadas con luz polarizada.

La imposibilidad de detectar diferencias de movilidad apreciables en la dirección del gradiente puede considerarse en cierto sentido como una propiedad de la transformación masiva, ya que implica que la cinética de transformación está controlada, por la presencia de nucleación, y por el desplazamiento de las interfaces de alta movilidad, como se ha sugerido en la bibliografía.

La dependencia de la velocidad de migración con el sobreenfriamiento es no lineal en todo el rango medido. Este comportamiento está en contradicción con el esperado para este tipo de transformación. Por el momento no existen en la bibliografía mediciones de cinética masiva en el rango cercano a T_0 que permitan establecer una comparación. Becker (92), y Lohberg - Presche (93), han medido la cinética de migración de una interface de transformación $\beta \rightarrow \alpha$, en Sn, desde una temperatura próxima a T_0 hasta grandes sobreenfriamientos. Becker trata de ajustar sus resultados con la ecuación (5), Cap.1,

pero se ve obligado a suponer que A varía con la temperatura.

Lohberg y Presche comparan los resultados de sus mediciones con las expresiones siguientes

$$V = K_0 \exp(-Q/RT) \exp(-K_1/T\Delta T) \quad (1)$$

$$V = \frac{K'_0}{\Delta T^2} \exp(-Q/RT) \exp(-K_1/T\Delta T) \quad (2)$$

donde K_0 , K'_0 , Q , K_1 son constantes que dependen del material.

(1) fué deducida por Volmer (94), y (2) por Stranski y Kaishev (64), haciendo distintas hipótesis sobre mecanismos de nucleación bidimensional de la nueva fase en la interface de transformación. Encuentran que los resultados pueden ser ajustados por ambas expresiones, con distintos parámetros. Sin embargo se observa que ambas expresiones dejan de representar bien los datos, para sobreenfriamientos menores que 16°C. En la Fig. (1) puede observarse la representación de los datos de migración para la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ en Ag-Ga en la forma $\log V$ vs $1/\Delta T$ y $\log V\Delta T^2$ vs $1/\Delta T$.

Se ha supuesto, que los parámetros C_1 , C_2 , C_3 y C_4 varían poco con T en este caso. Ninguna de las experiencias, (1) (2), da una buena representación de los resultados.

En la Fig 2 se representan, en un gráfico $\log V$ vs $\log \Delta T$, los resultados representados en las Figs. 10, 13 y 14. Puede observarse que la cinética medida en distintos rangos, y por distintos métodos empalman bien dentro del error experimental. La representación más directa de estos resultados puede efectuarse con una expresión de la forma

$$V = M'(\Delta T)^m \quad (3)$$

Si suponemos que la fuerza impulsora varía linealmente con la temperatura (ver 3.3a), la (3) puede escribirse

$$V = M(\Delta g)^m \quad (4)$$

En el rango de velocidades de $5 \cdot 10^{-3}$ a 10^{-1} cm/min el valor medio de m es $1,5 \pm 3$ para $\zeta \rightarrow \zeta'$ y $1,3 \pm 2$ para $\zeta' \rightarrow \zeta$, y en el rango de 10^{-1} a 4 cm/min tenemos, $m_{\zeta \rightarrow \zeta'} = 1,8 \pm 1$ y $m_{\zeta' \rightarrow \zeta} = 1,7 \pm 1$. Es interesante notar que los valores de la potencia m son análogos a los obtenidos en solidificación, para rangos de sobreenfriamiento similares, (68). Este comportamiento es interpretado como prueba de que el avance de la interface de solidificación está asistido por algún mecanismo de crecimiento lateral.

Rath y Hu, (48), obtuvieron en experiencias de crecimiento de grano en Al de fusión zonal, que la potencia m varía linealmente con la temperatura, variando de 6 a 12 al aumentar la temperatura reducida (T_m/T) de 1,6 a 2,6. Si extrapolamos estos valores a la temperatura reducida correspondiente para la transformación en Ag-Ga ($T_m/T = 1,2$), obtenemos un valor de $m=2,5$ que está dentro del orden de lo obtenido

experimentalmente en Ag-Ga

No es posible determinar cuál es el significado de esta coincidencia pues el comportamiento expresado por (4) está siendo objeto de discusión en estos momentos, (ver 1.2b).

Las teorías sobre migración de borde de grano, o interface masiva, basadas en el mecanismo atómico al azar en la interface, (17) (41), dan una dependencia lineal entre la velocidad y la fuerza impulsora. Los apartamientos de esta correspondencia son interpretados en la bibliografía como debidos al efecto de factores extrínsecos al mecanismo de migración, que dan como resultado una movilidad (M) aparente.

Se acostumbra a considerar como fuerza impulsora efectiva, la suma de las fuerzas impulsoras primarias y las fuerzas de frenado o extrínsecas. La caracterización de una diferencia de energía libre como fuerza impulsora o de frenado depende del problema en particular. En general actúan como fuerzas impulsoras primarias la energía de deformación en experiencias de recristalización, la energía de borde de grano en crecimiento de grano o la diferencia de energía libre entre dos fases durante una transformación de fase. Como fuerzas extrínsecas suelen actuar el efecto de frenado por atmósfera de soluto segregado en el borde de grano, y el anclaje de la interface en inclusiones o en surcos de ataque térmico en la superficie libre de la muestra. A continuación trataremos de evaluar la magnitud de algunas de las fuerzas de frenado que puedan tener importancia en las experiencias presentes.

Mullins estudió la formación de surcos de ataque térmico en la superficie por efecto de la evaporación, y difusión superficial. Según sus estimaciones (85) un borde que se mueve a $2 \cdot 10^{-2}$ cm/min es lo suficientemente lento como para permitir surcos de 10^{-6} cm de profundidad, por lo tanto este efecto de frenado puede estar presente aún a velocidades mayores. El efecto de frenado por el surco de ataque térmico fué estimado, (83), suponiendo energías de superficie isotrópicas,

$$P = \frac{\gamma_b^2}{d \gamma_s} \quad (5)$$

donde γ_b y γ_s son las energías de borde de grano (o interface), y de la superficie libre respectivamente, y d el espesor de la muestra. Experimentalmente se encuentra que la energía del borde de grano varía en forma lineal con la temperatura de fusión del material (87) . Para Ag-Ga 27% podemos estimar en base a los datos existentes un valor de $\gamma_b = 400$ erg/cm². Si suponemos para γ_s un valor típico de $1,3 \cdot 10^3$ erg/cm², ($\gamma_b/\gamma_s \approx 0,3$), para un espesor de muestra de 10^{-2} cm, obtenemos un valor de $P = 1,2 \cdot 10^4$ dina/cm². Esta fuerza es del mismo orden que la medida experimentalmente a partir del espaciado entre surcos de ataque térmico, (ver Cap. 3).

Sin embargo durante el arranque se observan sobreenfriamientos mínimos del orden de $0,1^\circ\text{C}$, que implican fuerzas de frenado del orden de 10^5 dinas/cm². Este valor puede originarse en el tiempo de retardo en detectar el avance del frente en la superficie, cuando éste ha comenzado a moverse primero en el interior de la muestra. Este efecto daría un comportamiento dependiente con la velocidad de enfriamiento, similar al observado,

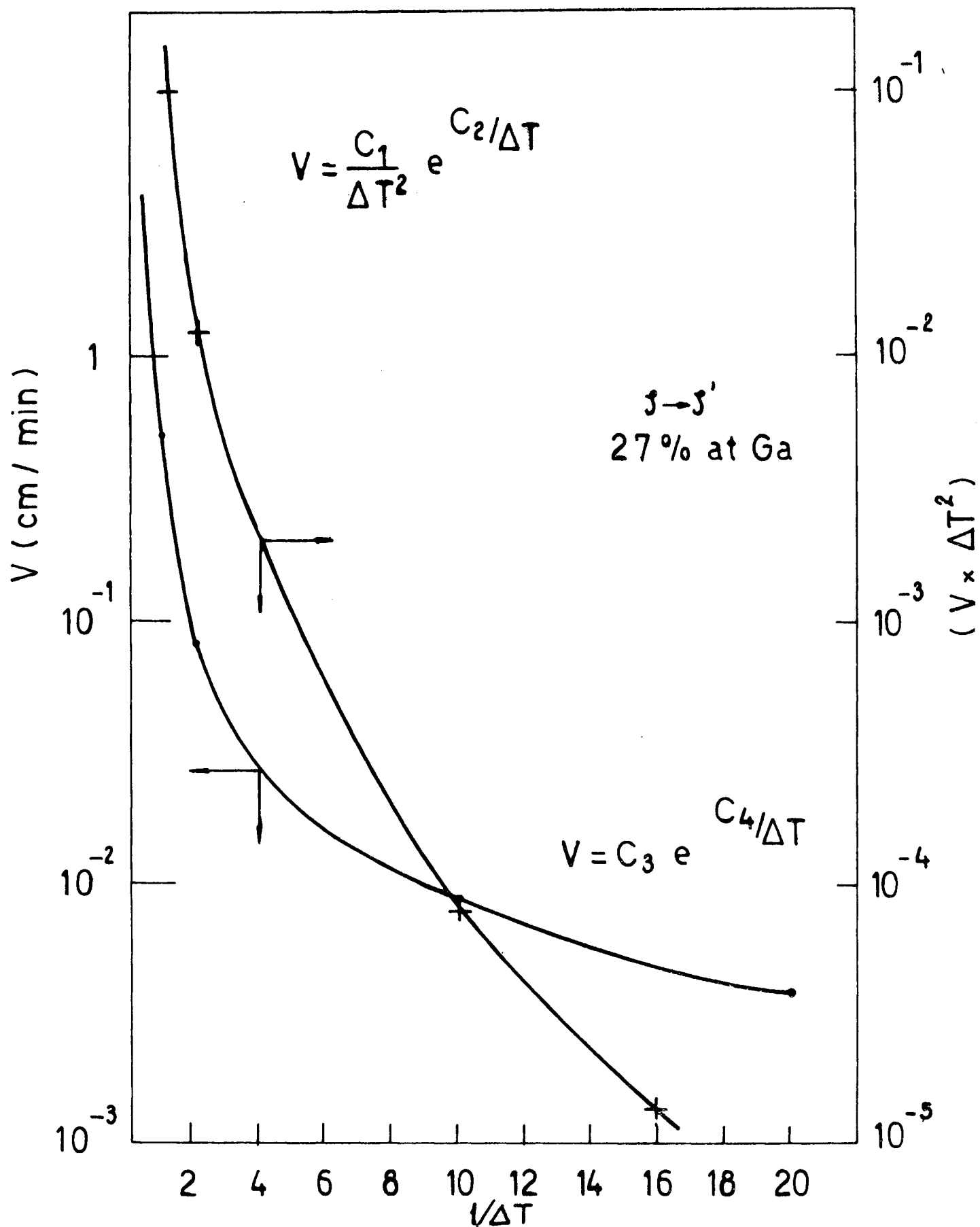


Fig. 1 Representación de los datos cinéticos medios para la transformación masiva en la muestra con 27% at Ga, en la forma $\log V$ vs. $\log. 1/\Delta T$ y $\log. V \Delta T^2$ vs $\frac{1}{\Delta T}$

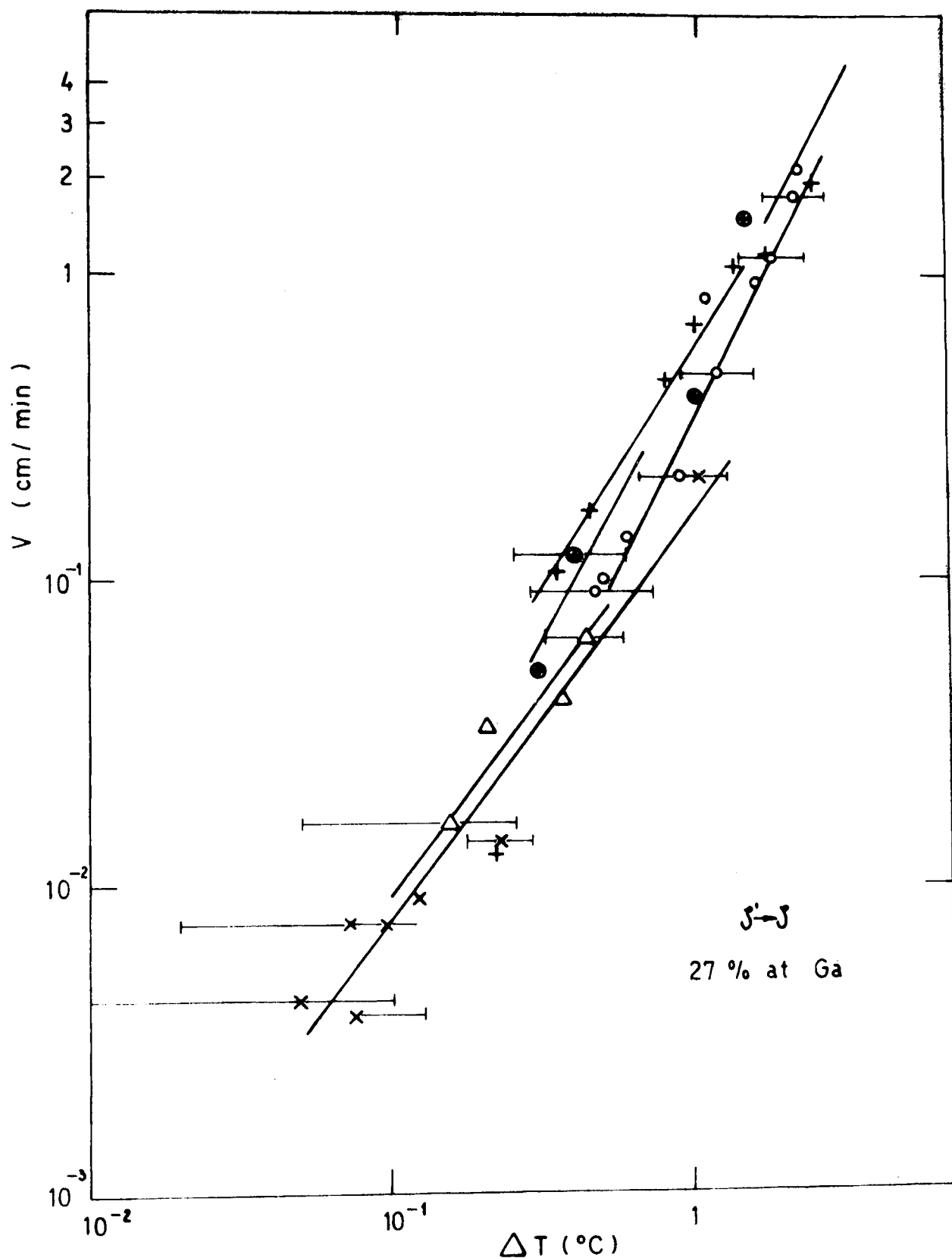


Fig. 2a Correlación entre la velocidad de migración y el sobreenfriamiento correspondiente a la transformación masiva $J' \rightarrow J$. Muestra con 27% at Ga. Se han incluido los datos de las Figs. 10, 13 y 14 Cap. 3.

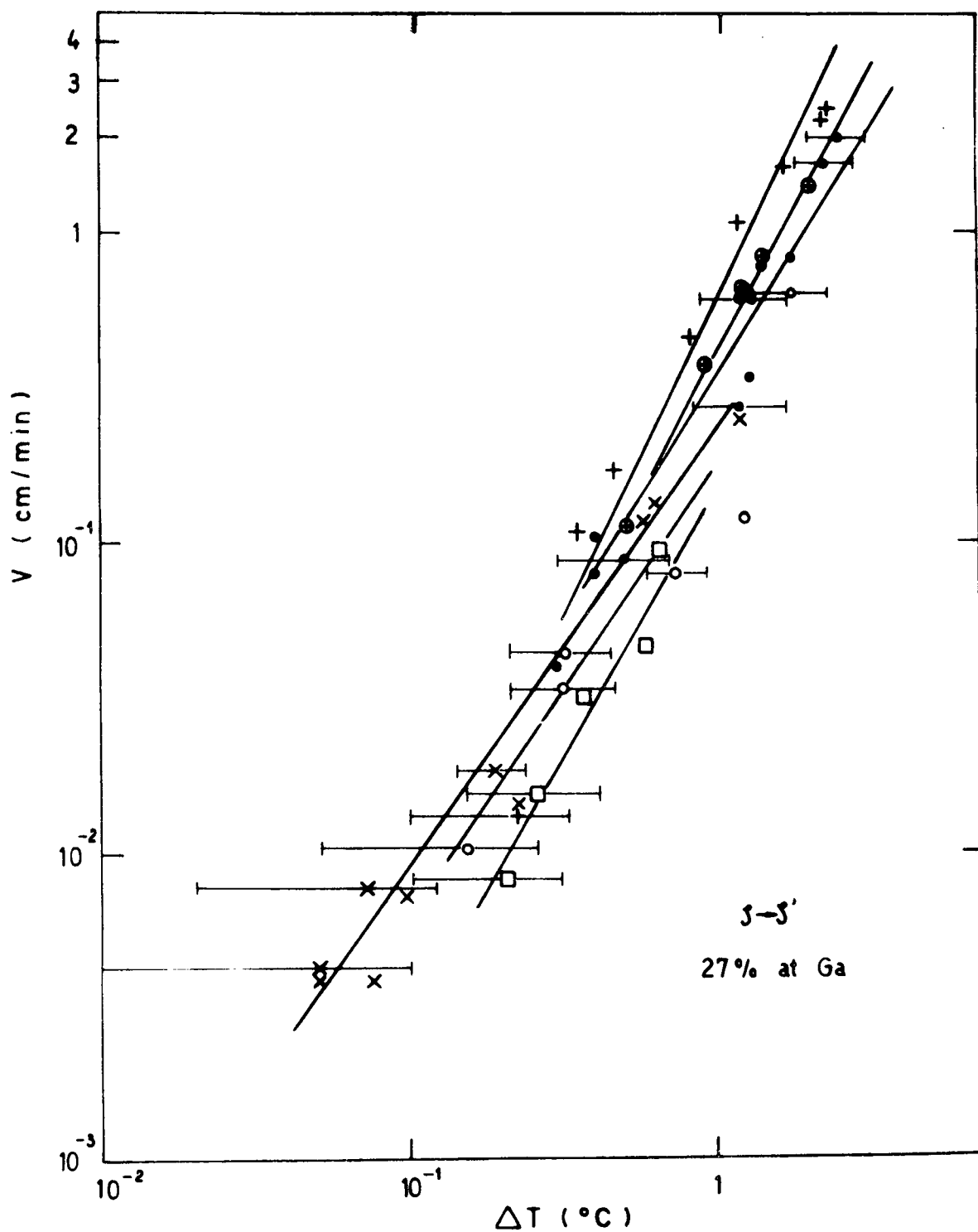


Fig. 2b

Correlación entre la velocidad de migración y el sobrecalentamiento, correspondiente a la transformación masiva $\gamma \rightarrow \gamma'$. Muestra 27% at Ga. Se han incluido los datos de las Figs. 10, 13 y 14, Cap. 3.

e implica que la interface no comienza a moverse simultáneamente en toda su extensión.

Cuando se estabiliza la temperatura, la interface continúa moviéndose hasta consumir su sobreenfriamiento cinético, el frenado de la misma se produce en forma abrupta para velocidades del orden de 10^{-3} cm/min que implican, extrapolando los datos de la Fig. 10, Cap.3, la existencia de sobreenfriamiento cinético del orden de 10^{-2} °C. A partir de este valor podemos calcular $P \cong 2 \cdot 10^4$ dina/cm² que es del mismo orden que la fuerza de frenado por surco de ataque térmico en la superficie.

En muestras delgadas puede ser importante la acción como fuerza impulsora, o de frenado, la diferencia de energías libres de la superficie exterior de las dos fases. Para un espesor de muestra de 10^{-2} cm esta diferencia puede estimarse también del orden de 10^4 dina/cm², (88).

El valor de las fuerzas de frenado en la superficie tanto estimadas, como evaluadas en base a datos experimentales son pequeñas comparadas con las fuerzas impulsoras disponibles sobre la mayor parte del rango medido. Pueden tener sin embargo cierta importancia para velocidades del orden de 10^{-3} cm/min. Para velocidades mayores que cabe esperar que el frenado por surco de ataque térmico conserve el mismo valor o se anule, ya que según el análisis de Mullins (86), cuando el ángulo de la interface con la normal a la superficie supera cierto valor crítico, se produce el desanclaje, y la interface puede desplazarse con velocidad teórica infinita sobre la superficie. El efecto de anclaje observado en las experiencias de interacción con agujeros para ciertas inclinaciones de la interface ($\sim 10^6$ dina/cm²), no puede explicarse por el aumento de superficie libre debido a la presencia del borde del agujero, (igualmente para el borde lateral) ya que por esta causa el valor de la fuerza de frenado sería solamente 1,5 veces mayor que en el interior de la muestra.

Para la composición 27% at Ga, la transformación $\gamma \rightleftharpoons \gamma'$ siempre ocurre en el campo de una fase. Esto asegura que la transformación ocurra sin cambio de composición, y por lo tanto sin que se formen gradientes de concentración delante de la interface. Según Hillert, (36), no existiría velocidad crítica mínima para la transformación masiva en este caso. La situación de la interface sería similar a la de un borde de grano en solución sólida. Se supone que existe la tendencia a la segregación, o repulsión de soluto, cuya interacción con el borde se manifiesta como una fuerza de frenado, cuando éste tiende a moverse bajo la acción de una fuerza impulsora. Las teorías desarrolladas para evaluar este efecto, (39) (40), contienen parámetros que son de difícil determinación. Estas teorías sólo permiten una comparación precisa cuando los resultados experimentales manifiestan ciertas características, como por ejemplo, una transición en la velocidad de migración entre el estado "libre y cargado", (ver Cap.1). Las teorías en consideración predicen una transición rápida entre estos estados, ya que para una variación de la fuerza impulsora en un factor 2 pueden producirse variaciones de más de un orden de magnitud en la velocidad.

El comportamiento observado experimentalmente es monótono en un rango amplio de velocidades, no presentando transiciones como la mencionada anteriormente. Según las teorías de frenado por atmósfera de soluto, tanto en el estado cargado como en el libre la dependencia entre la fuerza impulsora y la velocidad es lineal, cosa que tampoco se ha verificado en las presentes experiencias.

La baja fuerza evaluada para el frenado en la superficie, la falta de pruebas que permitan detectar efecto de frenado por impureza en la interface, y la alta temperatura reducida a que se realizan estas experiencias, nos permiten suponer que el comportamiento observado puede ser considerado como intrínseco.

Al considerar la cinética para muestras con 26% at Ga, obtendremos más elementos de prueba para apoyar esta suposición.

Reiteradamente se ha argumentado que la cinética de migración de una interface masiva debe ser similar a la de un borde de grano de ángulo grande. Para poder efectuar una comparación con los datos existentes es necesario adecuar la expresión (4), para tener en cuenta que la transformación masiva es térmicamente activada, y por lo tanto la movilidad M debe incluir un término que tenga en cuenta este efecto.

Supondremos la forma más simple, y que está presente en todas las expresiones teóricas bajo consideración en la actualidad. La expresión más simple para M es la que figura a continuación

$$V = \underbrace{\beta \exp(-Q/RT)}_M (\Delta g)^m \quad (6)$$

donde supondremos por el momento, que m toma el valor 1,7, que β es una constante, y que Q tiene el sentido usual de energía de activación experimental.

En el rango de sobreenfriamientos abarcado en estas experiencias, $\sim 3^\circ\text{C}$, la movilidad M está afectada por la variación en el término de activación térmica, $\exp(-Q/RT)$ en un factor 0,95; para $Q = 18 \text{ Kcal/mol}$. Esta variación es despreciable con respecto al cambio en más de 2 órdenes de magnitud en el valor de la velocidad, para el mismo rango de sobreenfriamiento, el cual debe ser atribuido enteramente a la variación del término $(\Delta g)^m$, en este caso.

Haessner y Hoffmann han reunido un conjunto de valores de V_0 experimentales, con los valores Δg y Q correspondientes. Estos valores fueron obtenidos en experiencias de migración de borde de grano en materiales de alta pureza, (ver tabla 2, Cap.1). Su intención es comparar los mismos, con la expresión cinética, correspondiente a un proceso de salto atómico único al azar en la interface, fórmula 5, Cap.1. La expresión 5 puede ponerse en forma reducida como

$$V = V_0 \exp(-Q/RT) \quad (7)$$

y también como

$$V = \alpha \cdot \Delta g \cdot \exp(-Q/RT) \quad (8)$$

donde α varía poco con la temperatura. Para comparar el comportamiento de la expresiones (6) y (8) podemos calcular el valor que toman los parámetros α y β a partir de los datos que figuran en la tabla 2, Cap.1. En la Fig. 3 podemos observar los histogramas correspondientes a ambos parámetros. En el mismo se han incorporado nuevos datos experimentales, que son los que figuran al final de la tabla N°1. Puede observarse que el

	Δg [erg/cm ³]	$V_0 \text{ exp. } \dots$ [cm/seg]	$\beta = \frac{V_0 \text{ exp. }}{(\Delta g)^{1,7}}$	$\alpha = \frac{V_0 \text{ exp. }}{\Delta g}$	Referencia
A	$1,7 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	52
B	$1,2 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	53
C	$8,2 \cdot 10^3$	1,6	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	54
D	$4,2 \cdot 10^6$	$4,8 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	55
E	10^8	$5,5 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	56
F	$6 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	57
G	$4,1 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	58
H	$4,3 \cdot 10^3$	1,1	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	59
I	$4,3 \cdot 10^3$	1,8	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	60
J	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	61
K	$5 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	62
L	$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	61
M	$4,2 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^3$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	84
N	10^6		$3,3 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	84
Ñ	$6 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	84
O	10^7	$6,9 \cdot 10^6$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-1}$	96
P	10^4	6	$5 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	97

TABLA 1 CAPITULO 4

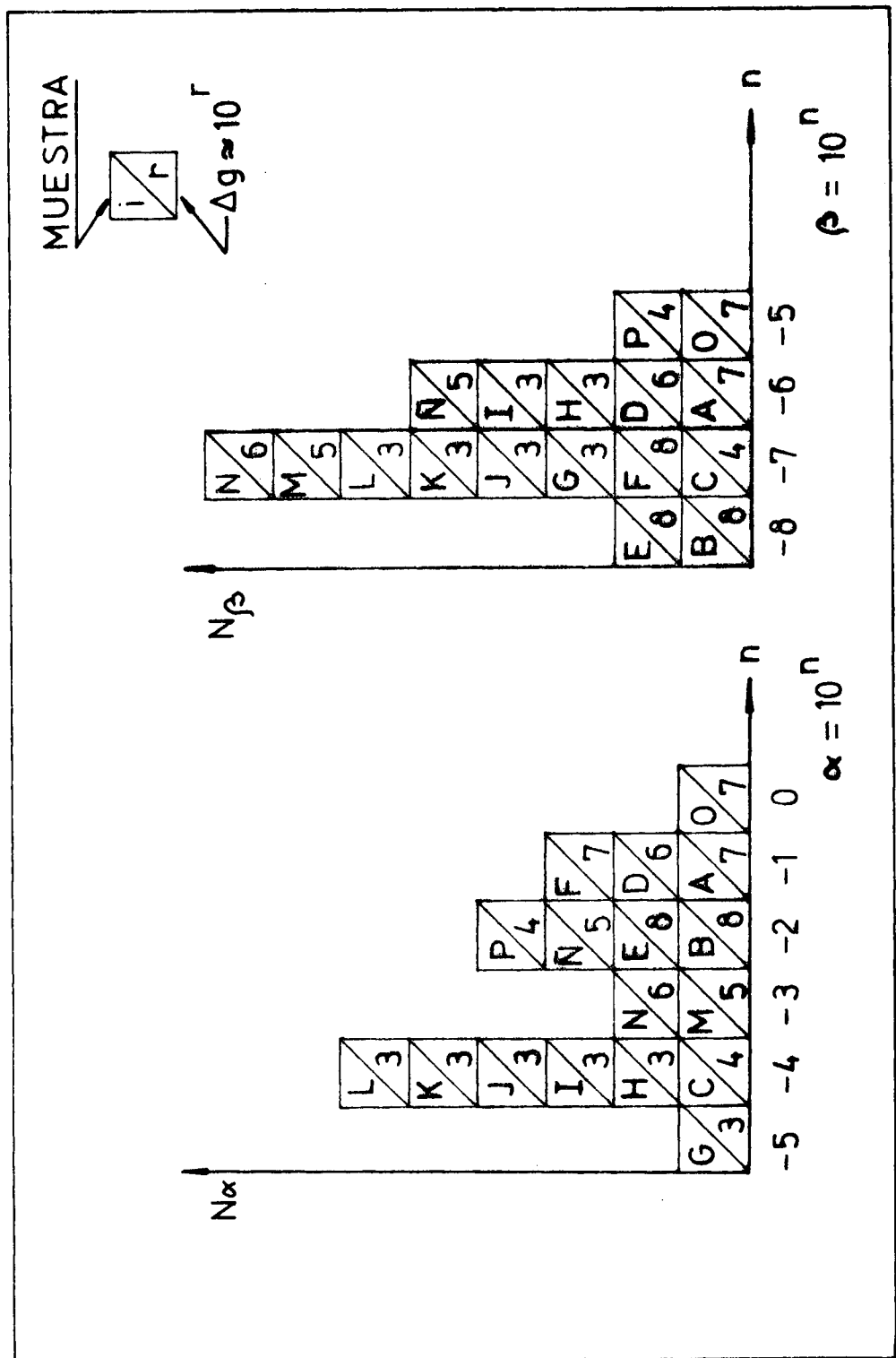


Fig. 3 Histograma de los parámetros β y α de las expresiones $V = \beta e^{\frac{Q}{RT}} (\Delta g)^{1/2}$ y $V = \alpha e^{\frac{Q}{RT}} \Delta g$ en función de la fuerza impulsora Δg aplicada durante la experiencia. Los datos cinéticos utilizados son los que figuran en la tabla 2 Cap. 1 y tabla 1, Cap. 4.

rango de variación de α es de 6 órdenes de magnitud, y que los datos se agrupan en dos conjuntos diferenciados por la fuerza impulsora aplicada. El rango de β se extiende en 4 órdenes de magnitud, pero todos los valores se agrupan alrededor del valor 10^{-7} , donde existe un máximo pronunciado en la distribución.

De la comparación anterior comprobamos que la expresión fenomenológica propuesta, (6), no está en contradicción con otros datos existentes en la bibliografía. Por el contrario, la aplicación de (6), a la migración de bordes de grano ayuda a entender por lo menos a nivel fenomenológico la deficiencia de la expresión (8).

Hasta que no se cuente con mayor número de datos cinéticos, complementados con información cristalográfica sobre la estructura de la interface, es aventurado proponer un modelo de migración.

El principal aporte de las mediciones cinéticas efectuadas en Ag-Ga consiste en haber estudiado el rango de sobreenfriamientos pequeños, donde la dependencia de la velocidad de migración con la fuerza impulsora es preponderante. De esta manera se obtiene información directa sobre el mecanismo de migración operativo.

La comprobación de un comportamiento cinético no lineal, indica que los modelos que suponen salto atómico independiente y al azar no constituyen una buena descripción del proceso atómico de migración.

4.3 TRANSICION DE FORMA DE CRECIMIENTO EN LAS MUESTRAS CON 26% at Ga DURANTE LA TRANSFORMACION $\zeta \rightarrow \zeta'$

Las características de migración masivas pueden ser extendidas para esta composición a la transformación $\zeta' \rightarrow \zeta$ hasta velocidades menores que 10^{-2} cm/min, y para la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ para velocidades mayores que $3 \cdot 10^{-1}$ cm/min.

Cuando se invierte el sentido de transformación de una interface ζ/ζ' , que venía transformando en el sentido $\zeta' \rightarrow \zeta$, el arranque no se produce mediante el avance más o menos uniforme de la interface original, ni por el avance lateral de escalones macroscópicos. Este ocurre en forma de cuña a través de los bordes de grano de la fase ζ , adquiriendo el frente una morfología ramificada, e irregular, o mediante la aparición brusca de bloques de bordes rectos que aparecen independientemente en distintas regiones, y que luego continúan creciendo en forma lenta y anisotrópica. También aparecen regiones transformadas delante de estas interfaces, mientras que el frente masivo original permanece quieto. Entre los frentes de transformación más avanzados y los más atrasados se han detectado diferencias de sobreenfriamiento de más de 10°C , sin que estos últimos aumenten su velocidad.

La temperatura mínima a la que se observa la transformación masiva $\zeta' \rightarrow \zeta$ es aproximadamente $427 \pm 1^\circ\text{C}$, que es muy similar a la del límite $(\zeta' + \zeta) / \zeta$, y algo menor que la temperatura T_0 para 27% at Ga, (ver tabla 1, Cap. 3). La temperatura T_0 para la composición 26% es $426 \pm 3^\circ\text{C}$ (*) y la temperatura del límite $(\zeta + \zeta') / \zeta'$ es $416 \pm 4^\circ\text{C}$,

(*) La curva de temperaturas T_0 se traza en forma aproximada por los puntos medios de los segmentos que unen los límites del campo de dos fases, (1).

evaluadas a partir del diagrama de equilibrio. Para producir el arranque no masivo de la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$, a baja velocidad de enfriamiento es necesario sobreenfriar la interface entre 5 y 7° C con respecto al límite de 427°C, o sea entre 4 y 6°C con respecto al valor de T_0 estimado para .26%. El hecho de que no se produzca arranque no masivo en el sentido $\zeta \rightarrow \zeta'$ puede estar relacionado con la imposibilidad de alcanzar estos valores de sobreenfriamiento con respecto a T_0 , antes de entrar en el campo monofásico ζ , y no a la mera penetración de la interface de transformación en el campo de dos fases. Esta dependencia con respecto al valor de T_0 indica que tampoco la morfología de crecimiento no masivo en el sentido $\zeta \rightarrow \zeta'$, corresponda a la transformación de la fase ζ en ζ y ζ' en equilibrio.

La transición a las formas de crecimiento masivo se produce cuando se aumenta la velocidad de enfriamiento, siendo el sobreenfriamiento de la interface en ese momento de 8° con respecto a 427°C, y su velocidad de $3 \cdot 10^{-1}$ cm/min. Esto está de acuerdo con los datos cinéticos para $\zeta \rightarrow \zeta'$ en el límite de bajas velocidades. Si consideramos que el conocimiento actual del diagrama de equilibrio es correcto, esta transición ocurre dentro del campo de dos fases. En este caso el comportamiento observado está de acuerdo con el concepto adelantado por Hillert, (36), sobre la existencia de una velocidad mínima de avance de la interface para tener una transformación sin partición de soluto dentro del campo de dos fases. Sin embargo, cuando el enfriamiento se produce a velocidad suficiente, como para producir la transformación masiva desde el comienzo del mismo, es necesario sobreenfriar en una magnitud también del orden de 8°C para que dicho crecimiento masivo se produzca. Este comportamiento indica que debemos considerar algún otro factor que impida que la migración masiva se produzca una vez sobrepasado el nivel de temperatura T_0 . Como se verá es probable que actúe una fuerza de frenado sobre la interface originada por la tendencia a producirse partición de soluto en la interface. Como se verá en la discusión de la cinética para 26% at Ga, esta fuerza puede actuar en forma diferente en las transformaciones $\zeta \rightarrow \zeta$ y $\zeta \rightarrow \zeta'$. Las zonas de la interface que continúan creciendo con morfología irregular después de producido el cambio a transformación masiva en las regiones avanzadas, soportan sobreenfriamientos de 18°C o más con respecto a T_0 . Esto implica que el crecimiento continua en el campo ζ' sin que se observe aceleración apreciable, y puede considerarse como prueba que el cambio morfológico no está conectado con la penetración en el campo monofásico.

Vimos en (1.1c) que Karlyn, Cahn y Cohen, (K.C.C), calcularon una expresión para el tiempo de retardo de la transformación masiva en el campo de una fase, de un núcleo que se ha formado en el campo de dos fases, y que ha producido apilamiento de soluto delante de la interface. En base a la expresión obtenida teóricamente, y a los tiempos de retardo medidos experimentalmente, 10 m seg, estos autores evaluaron un tamaño de núcleo de 50Å. Aplicando las mismas expresiones en nuestro caso obtenemos tiempos de retardo de una hora pues la extensión de las zonas que probablemente crecieron mediante un mecanismo con partición de soluto son significativamente mayores, ($\sim 10^{-3}$ cm). Estos tiempos no pueden ser verificados en la práctica pues mucho antes se produce la transformación completa de la muestra, pero en principio el comportamiento observado es consistente con la formación de gradientes de concentración durante el crecimiento no masivo. Sin embargo el análisis de (K.C.C), que supone condiciones de equilibrio en la interface no puede explicar la transición en la morfología de crecimiento si ésta se produce dentro del

campo de dos fases. La evidencia experimental con que se cuenta no permite afirmar si el cambio morfológico en las regiones avanzadas del frente se produce a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento, o si ocurre renucleación de nueva interfase masiva. Pero está claro que la posibilidad de tener morfología masiva está limitada por el desarrollo extensivo previo de un crecimiento que pueda implicar la formación de gradientes de concentración delante de la interface.

La baja velocidad de crecimiento con respecto a la interface masiva; la necesidad de contar con vías de alta difusividad, como son los bordes de grano de la fase ζ , para producir el avance de la transformación; y la existencia de factores controlantes distintos que el sobreenfriamiento local, pueden considerarse como prueba de la existencia de algún tipo de proceso de partición de soluto, y por lo tanto de la formación de gradiente de concentración durante la etapa de crecimiento $\zeta \rightarrow \zeta'$ no masivo.

El dispositivo experimental utilizado no es adecuado para estudiar la cinética de transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ no masiva. Sin embargo el comportamiento observado sugiere que este modo de transformación si bien ocurre con cierto grado de partición de soluto, es probable que el mismo esté caracterizado por un apartamiento gradual de las condiciones de equilibrio a medida que aumenta la velocidad. Si además consideramos que el grado de partición determinado por el diagrama de equilibrio es cercano a uno, la similitud con la transformación masiva es mayor. El gran desarrollo que adquieren las regiones transformadas de esta forma, son consistentes con el razonamiento anterior.

4.4 CINETICA PARA MUESTRAS CON 26% at Ga

En la Fig. 19, Cap.3, se han incluido todos los datos cinéticos correspondientes a la morfología de migración masiva. Puede observarse que los puntos correspondientes a la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ presentan una dispersión considerable. Esto puede estar relacionado con la posibilidad de que esta transformación ocurra dentro del campo de dos fases. Para poder establecer una comparación con la cinética obtenida para la muestra con 27% at Ga es necesario evaluar cual es la temperatura T_0 . Si apelamos al procedimiento usual, obtenemos que la curva T_0 pasa más cerca del límite $\zeta / (\zeta + \zeta')$. El rango de temperaturas del campo de dos fases para la composición 26% se extiende desde 427°C hasta 416°C, y el valor estimado de T_0 es de 426°C. La imprecisión en la determinación de los límites del campo de dos fases puede estimarse en $\pm 3^\circ\text{C}$. Como los datos cinéticos para la transformación $\zeta' \rightarrow \zeta$ tienden en el límite de bajas velocidades a la temperatura 427°C, podemos tomar este valor como T_0 para obtener una mejor asimilación de la cinética de $\zeta' \rightarrow \zeta$ para 26% con la correspondiente a 27%. Esta elección es correcta dentro del margen de error existente.

En la Fig. 4 se han representado los datos de la Fig. 19, en un gráfico $\log V$ vs $\log \Delta T$ para el valor de T_0 seleccionado. Puede observarse que el comportamiento de la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ es muy similar al correspondiente a la composición 27%, cosa que está de acuerdo con el comportamiento morfológico para ambas composiciones. La cinética obtenida para la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ resulta muy diferente a la correspondiente

a 27%. Entre 7 y 11°C de sobreenfriamiento se tienen los datos dispersos con velocidades que van desde $6 \cdot 10^{-1}$ hasta 10 cm/min. Esta zona puede ser interpretada como una región de transición. Puede observarse que la misma se encuentra dentro del rango de temperaturas correspondiente al campo de dos fases. Para sobreenfriamientos entre 13 y 14°C la velocidad de la interface es de 15 cm/min, y coincide con los datos extrapolados de la cinética $\beta \rightarrow \beta$, (línea de trazos Fig. 4), que han sido corregidos por la variación del término de activación térmica suponiendo una energía de activación de 18 Kcal/mol. Cabe mencionar que los mismos datos extrapolados para la cinética $\beta' \rightarrow \beta$ darían una curva monótona creciente, ya que el término de activación térmica contribuye con una variación positiva de la velocidad al aumentar la temperatura.

Podemos considerar entonces que la cinética $\beta \rightarrow \beta'$ presenta un punto de inflexión cerca del límite $(\beta + \beta') / \beta'$. Esta inflexión indica una transición entre los estados cargado y libre, si la misma es producida por frenado de soluto segregado en la interface, (40). Hillert calculó una expresión simple para este efecto de frenado y lo evaluó numéricamente, (ver Fig.10, Cap.1). La fuerza máxima de frenado está dada por

$$P = 0.5 \frac{RT X_0 (K-1)^2}{2V_m} \quad (9)$$

para el caso en que el proceso de difusión ocurra dentro del borde de grano. El coeficiente de partición $K = X' / X_0$, da la relación entre la concentración de soluto en la interface X_B y en la aleación X_0 . En nuestro caso podemos suponer que K está determinado por la tendencia a adquirir las fases β y β' en contacto a través de la interface, la concentración correspondiente a equilibrio. En este sentido el modelo de Hillert considera al borde de grano como dos interfaces contiguas, β/β y β/β' , separadas en una distancia δ . Sin embargo al evaluar la fuerza de frenado obtiene que el efecto principal corresponde al proceso de difusión dentro del borde de grano. Esto hace que podamos asimilar el perfil de concentración formado en la interface masiva al perfil efectivo correspondiente al borde de grano. El modelo utilizado supone cierta desviación de las condiciones de equilibrio definidas por K . Como veremos más adelante esta suposición es también necesaria para entender el comportamiento cinético de la transformación que nos ocupa.

Podemos considerar que el comienzo de la transición ocurre para un sobreenfriamiento de $7 \pm 3^\circ\text{C}$ (con respecto a $T_0 = 427^\circ\text{C}$) y que la velocidad de transición es aproximadamente 1 cm/min. La fuerza impulsora actuante puede variar de $2 \cdot 10^7$ a $8 \cdot 10^6$ erg/cm³. La fuerza de frenado calculada con la expresión de Hillert (9), con $K = X_\beta / X_0 = 0.9 \pm 0.02$ evaluado en el diagrama de equilibrio para una temperatura de 420°C , es de $(6 \pm 2) \cdot 10^6$ erg/cm³, que puede considerarse del orden de la fuerza impulsora actuante. Si evaluamos la fuerza impulsora efectiva obtenemos $1.4 \cdot 10^7$ y $2 \cdot 10^6$ erg/cm³ que implican un sobreenfriamiento efectivo entre 7 y 1°C respectivamente. Entrando con estos sobreenfriamientos a la correlación cinética para 27% at Ga obtenemos velocidades que van desde $5 \cdot 10^{-1}$ hasta 10 cm/min que son del orden de las velocidades observadas en la región de transición. Para velocidades mayores que las de la región de transición se produce una disminución de la fuerza de frenado por desviación creciente respecto de las condiciones de equilibrio a ambos lados de la interface (ver Fig.10, Cap.1). Esto produce un pasaje brusco al estado de movimiento "libre", determinado por consideraciones cinéticas intrínsecas como indica la coincidencia de los datos cinéticos de las transformaciones $\beta' \rightarrow \beta$ y $\beta \rightarrow \beta'$.

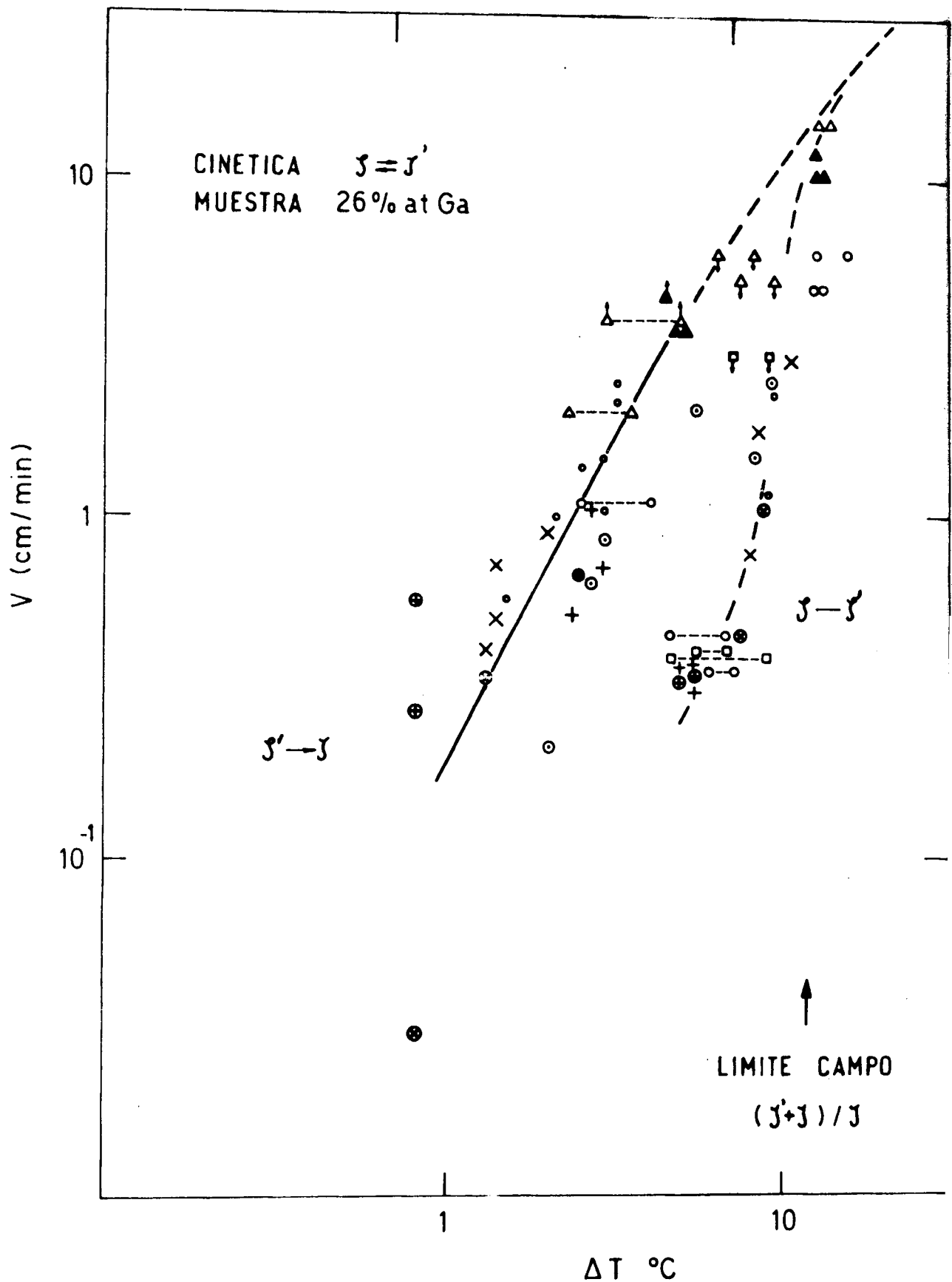


Fig. 4

Correlación entre las velocidades y el sobreenfriamiento, (sobrecalentamiento), correspondiente a la transformación masiva $\eta \rightarrow \eta'$ ($\eta' \rightarrow \eta$). Muestra 26% at Ga. Se han incluido los datos de la Fig. 19, Cap. 3 tomando como valor la temperatura $T_0 = 427^\circ\text{C}$.

para sobreenfriamientos de 13°C.

Dadas las suposiciones del modelo de Hillert y la imprecisión de los datos cinéticos disponibles no tiene sentido llevar más adelante la comparación cuantitativa. Sin embargo dentro del esquema descrito pueden explicarse cualitativamente el resto de las propiedades observadas, como se verá a continuación.

La asimetría en la morfología de arranque de la interface entre los sentidos de transformación $\xi' \rightarrow \xi$ y $\xi \rightarrow \xi'$, puede entenderse a partir de la forma del diagrama de equilibrio. Cuando la temperatura está comprendida en el rango del campo de dos fases, las fases ξ y ξ' tienden a tomar en la interface las composiciones X_{ξ}^i y $X_{\xi'}^i$ determinadas por el diagrama de equilibrio. Esto formará gradientes de concentración en ambas fases, cuyas extensiones crecerán a lo largo del tiempo. Podemos suponer que durante el movimiento estacionario del frente esta tendencia persiste dentro del campo de dos fases, pero la extensión del gradiente de concentración en cada fase está limitado por la competencia entre la velocidad de difusión atómica y el tiempo disponible para crear dichos gradientes. De la relación de Einstein podemos obtener una evaluación grósera de este alcance δ , (20)

$$\delta = \frac{D}{V} \quad (10)$$

Para $D = 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{seg}$ y $V = 10^{-2} \text{ cm}/\text{seg}$ obtenemos a partir de (10) el valor $\delta = 10^{-7} \text{ cm}$ que es del orden de 2 o 3 espaciados atómicos. Sin embargo si los valores de concentración en la interface son los correspondientes a equilibrio la transformación masiva se ve impedida tanto para la transformación $\xi \rightarrow \xi'$ como para la $\xi' \rightarrow \xi$, pues la temperatura T_0 para las composiciones X_{ξ}^i y $X_{\xi'}^i$ se encuentra varios grados por debajo y por encima respectivamente, con relación a la temperatura real. Cuando sube la temperatura, la composición X_{ξ}^i tiende a la composición del punto congruente. Antes de alcanzar este punto la interface entra en el campo de una fase ξ , entonces puede ocurrir que se redisuelva el apilamiento de soluto. En el caso de ser retenida durante un cierto tiempo la concentración X_{ξ}^i puede ocurrir que se alcance el valor de T_0 correspondiente y por lo tanto se pueda producir la transformación en forma masiva. En ambos casos la temperatura de arranque de la transformación masiva sería próxima, por la forma del diagrama a la temperatura T_0 del punto congruente, hecho que se ha comprobado en las experiencias realizadas.

Cuando baja la temperatura la concentración X_{ξ}^i toma valores cada vez más alejados del punto congruente y la temperatura T_0 correspondiente a X_{ξ}^i es cada vez menor que la real. Este hecho impide que la fase ξ en contacto con la interface pueda transformarse espontáneamente en forma masiva, aunque la temperatura T sea menor que el valor de T_0 correspondiente a la composición media de la muestra. Esta situación se hace cada vez más crítica a medida que baja la temperatura.

La transformación $\xi \rightarrow \xi'$ puede producirse sin embargo por algún mecanismo que implique partición de soluto.

Al aumentar la velocidad de la transformación se obliga a que ésta ocurra cada vez en condiciones más alejadas del equilibrio. Entonces puede ocurrir para cierta velocidad crítica que la concentración de la fase en la interface tenga una temperatura T_0 mayor que la temperatura real. En este caso la transformación masiva se produciría siempre que la fuerza impulsora sea lo suficientemente grande como para mover la interface a la velocidad requerida, considerando el efecto de frenado sobre la misma. Esto implica que se produce un

cambio gradual desde el estado de transformación con partición al estado de no partición con efecto de frenado por soluto. Esto explicaría también porqué el cambio morfológico se observa primero en las regiones más avanzadas del frente, ya que éstas son las que han sufrido un efecto de segregación menor.

La situación descrita es consistente con el análisis de Hillert,^{1.1e} sobre la posibilidad de que ocurra la transformación masiva en un campo de dos fases. Sin embargo para evaluar la desviación crítica respecto de la condición de equilibrio es necesario conocer la forma de las curvas de energía libre de ambas fases, y de la interface, razón por la cual no es fácilmente aplicable el modelo.

transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ en muestras con 26 y 28% at Ga, tratando de identificar el modo de crecimiento y el grado de partición de soluto.

- 4) Es importante complementar los datos cinéticos con el estudio cristalográfico de las estructuras de interfaces singulares y típicamente masivas con el objeto de obtener una descripción del tipo de proceso atómico cooperativo que pueda tener lugar.
- 5) Es importante estudiar el ordenamiento de la fase ζ' alrededor del punto congruente para establecer si esto tiene importancia en el cambio de modo de transformación para composiciones alejadas del mismo. También es importante estudiar cerca de T_0 el efecto del ordenamiento sobre la dependencia de la energía libre con la temperatura.
- 6) El conocimiento de la cinética de crecimiento y las características favorables del sistema Ag-Ga permite efectuar el estudio de la frecuencia de nucleación con la velocidad de templado. Esto es interesante pues permite la comparación con teorías desarrolladas al respecto para la transformación masiva.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) T.B. MASSALSKI , Phase Trnsformation ASM, Metal Park, Ohio, 1970
- (2) H. GLEITER , Grain Boundary Migration (P. 127) Progress in Material Science. A ser publicado.
- (3) Interfaces Conference, Melbourne, (1969). Editor R.C. GISFFKINS.
- (4) A.B. GRENINGER , Trans. AIME, 133, 1939, 204
- (5) A.J. PHILLIPS , Trans. AIME., 89, (1930), 194
- (6) W.HUME ROTHERY, G.V. RAYNOR, P.W. REYNOLDS, J. Inst. Met. 66, 1940, 209.
- (7) C.W. SPENCER, D.J. MACK , J. Inst. Met. 84, 1955-56, 461
- (8) T.W. MASSALSKI, G.V. RAYNOR , J. Inst. Met. 82, 1954, 539
- (9) G.V. RAYNOR, T.B. MASSALSKI , J. Inst. Met. 84, 1955, 66
- (10) T.W. MASSALSKI, Acta Met. 6, 1958, 243
- (11) J.E. KITTL, T.B. MASSALSKI , Acta Met, 15, 1967, 161
- (12) G.A. SARGENT, L. DELAY, T.B. MASSALSKI , Acta Met, 16, 1968, 723
- (13) J.E. KITTL, C. RODRIGUEZ, Acta Met, 17, 1969, 925
- (14) J.D. AYERS, T.B. MASSALSKI, Met. Trans. 3, 1972, 261
- (15) J.E. KITTL, A. CABO , Themechanism of Phase Transformations in crystalline solids.
International Symposium held in the University of Manchester, (1968). The Institute of Metals, (london).
- (16) J.E. KITTL, H. SEREBRINSKI, M.P. GOMEZ , Acta Met. 15, 1967, 1703
- (17) TURNBULL , Trans. AIME, 191, 1951, 661
- (18) D. KARLING, J.W. CAHN , M. COHEN , Trans. AIME, 245, 1969, 197
- (19) G.R. SPEICH, A. SZIRMAE , Trans. AIME, en prensa, ver referencia (1)

- (20) A. EINSTEIN , Diffusion in solids, liquids , gases by W. JOST, Pag. 25
- (21) H. POPS, T.B. MASSALSKI, Acta Met. 13, 1965, 1021
- (22) E.B. HAWBOLT, T.B. MASSALSKI , Metals Trans. 1, 1971, 2315
- (23) J.D. AYERS, T.B. MASSALSKI , Metals Trans. 3, 1972, 261
- (24) T.B. MASSALSKI, PERKINS, JARLOWSKY , (a ser publicado)
- (25) H.I. AARONSONN, C. LAIRD, K.R. KISMAN , Scripta Met. 2, 1962, 259
- (26) H. GLEITER, T.B. MASSALSKI , Acta Met. 18, 1970
- (27) H. POPS, T.B. MASSALSKI, (a ser publicado)
- (28) D. ARIAS, J. KITTL , Trans. of the Met. Soc. of AIME 245, 1969, 1
- (29) H. GLEITER, Acta Met. 17, 1969, 1421
- (30) H. GLEITER , Acta Met. 17, 1969, 565
- (31) J.H. PEREPETZCO, T.B. MASSALSKI , Scripta Met. 6, 1972, 743
- (32) B.K. JINDAL, W.A. TILLER , J. Chem. Phys. 49, 1968, 4632
- (33) C.R. RODRIGUEZ, J.C. CARETTI, J. KITTL , 2a Reunión A.F.A año 1971
- (34) J.D. AYERS, D.C. JOY , Acta Met. 20, 1972, 1371
- (35) G.C. WEATHERLY , Acta Met. 19, 1971, 181
- (36) M. HILLERT , Obra citada en (15 .), p.231
- (37) N.F. MOTT , Proc. Phys. Soc. 60, 1948, 391
- (38) DETERT, LUCKE , Acta Met. 5, 1957, 628
- (39) LUCKE, STOWE , Acta Met. 19, 1971, 1087
- (40) J.W. CAHN, Acta Met. 10, 1962, 789
- (41) S. HOFMANN, F. HAESSNER, Recrystallization of metallic materials. Editor F. HAESSNER. Dr. RIEDERER. Verlagmbh, Stuttgart, 1971, p. 81
- (42) E.L. HOLMES, W.C. WINEGARD , Acta Met. 7, 1959, 411

- (43) G.E. BOLLING, W. WINEGARD , Acta Met. 6, 1958, 283
- (44) P. GORDON , T.A. EL BASSJOUMI , Trans. Met. Soc. AIME 233, 1965, 391
- (45) J.P. DROLET, A. GALIBOTS , Acta Met. 16, 1968, 1837
- (46) P. GORDON, R.A. VANDERMEER , Trans. Met. Soc. AIME , 224, 1962, 917
- (47) G.E. BOLLING, W.C. WINEGARD , Acta Met. 6, 1958, 288
- (48) HSUN HU, B.B. RATH , Met. Trans. 1, 1970, 3181
- (49) B.B. RATH, HSUN HU , Trans. AIME 245, 1969, 1578
- (50) GREY, HIGGINS , Acta Met. 21, 1973, 309
- (51) R. VISWANATHAN , Tesis, Carnegie- Mellon, University, año 1972
- (52) P. GORDON, R.A. VANDERMERE , Trans. Met. Soc. AIME 224, 1962, 917
- (53) C. FROIS, M.O DIMITROY, Ann. Chim. 1, 1966, 113
- (54) K.T. AUST, J.W. RUTTER , "Ultra high purity Metals" ASM Metals Park, Ohio, 1962
- (55) B.B. RATH, Trans. Met. Soc. AIME 236, 1966, 1193
- (56) R. FROMAGEAN , Mem. Sci. Rev. Met. 66, 1969, 287
- (57) K. DETERT', G. DRESSLER , Acta Met. 13, 1965, 845
- (58) G.F. BOLLING , W.C. WINEGARD , Acta Met. 6, 1958, 283
- (59) K.T. AUST , Trans. Met. Soc. AIME 215, 1959, 820
- (60) J.W. RUTTER, K.T. AUST , Trans. Met. Soc. AIME 218, 1960, 682
- (61) J.P. DROLET, A. GALIBOIS , Acta Met. 16, 1968, 1387
- (62) E.L. HOLMES, W.C. WINEGARD , Acta Met. 7, 1959, 411
- (63) B. CHALMERS , J. Metals 6, 1954, 519
- (64) R. KAISHEW , Z. Physik Chem. Leipzig , A 170, 1934, 295

- (65) W.B. HILLING, D. TURNBULL , J. Chem. Physics 24, 1956, 914
- (66) J.J. KRAMER, W.A. TILLER , J. Chem. Physics 37, 1962, 84
- (67) J.W. CAHN , Acta Met. 8, 1960, 554
- (68) J.W. CAHN , W.B. HILLING, G.W. SEARS , Acta Met. 12, 1964, 1421
- (69) N.F.M. HENRY, H. LIPSON, W.A. WOOSTER , The Interpretation of X ray diffraction photographs. Mc Millan and Co. Ltd. (1951), 193.
- (70) H.W. KING, T.B. MASSALSKI , Phil. Mag. 6, 1961, 669.
- (71) I.G. EDMUNDS , M.M. QURASHI, Acta Cryst. 4, 1951, 417.
- (72) R.P. STRATTON, W.J. KITCHINGMAN, Acta Cryst. 17, 1964, 1471
- (73) HUME - ROTHERY, K. W. ANDREWS, Z. METALLKD. 50, 1959, 661.
- (74) W.J. KITCHINGMAN, Acta Met. 10, 1962, 799
- (75) A. PEDRAZA, C. RODRIGUEZ, P. BOSCHI, Trabajo a publicar
- (76) C. RODRIGUEZ, Investigación no publicada
- (77) L. A. BOSCHI, C. PAMPILLO, The review of scientific instruments 38, N°1, 116
- (78) H. S. CARLAW, J. C. JAEGER, Conduction of heat in solids. Oxford, Clarendon Press, 1965.
- (79) P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. SCI 58, 1953, 165
- (80) CELBAUN, Progress in metal Physics 8 Pergamon Press, 1959
- (81) B. PREDEL, D.W. STEIN, Acta Met. 20, 1972, 681
- (82) P. LACOMBE, L. BEAJARD, J. Inst. Met. 74, 1 (1948)
- (83) H. P. STUWE, Pag. 35 Ref. (41)
- (84) R. VISWANATAN, Tesis - Carnegie Mellon, 1972
- (85) W.W. MULLINS, Journal of Appl. Physics 28, 1957, 333
- (86) W. W. MULLINS, Acta Met. 6, 1958, 414

- (87) E. D. HONDROS, Interfaces conferences Melbourne 1969, P. 86
- (88) N. K. ADAM, The Phys. and Chem. of surfaces. Oxford Univ. Press London, 1941
- (89) N. A. GJOSTEIN, Scripta Met. 3, 1969, 1.
- (90) G. H. BISHOP, W. H. HARTT, G. A. BRUGGEMAN, Acta Met. 19, 1971, 37.
- (91) G. G. DUNN, Acta Met. 14, 1966, 221.
- (92) J. H. BECKER, J. of App. Phys. 29, 1958, 1110.
- (93) K. LOHBERG, P. PRESCHKE, Z. Metallkd 59, 1968, 74.
- (94) M. VOLMER, Kinetik der phasenbildung. Leipzig, 1939.
- (95) A. PEDRAZA, C. RODRIGUEZ, 2a. reunión AFA. Año 1972.
- (96) PHILIPS, J. Inst. Met. 81, 1952, 185.
- (97) SUN - BAUER, Acta Met. 18, 1970, 639.
- (98) N. C. BARFORCE, Experimental Measurements, Precision, Errors and Truth Addison Wesley