

0470.04

1970

TESIS

Dora Fainstein

Instituto de Física "J. A. Balseiro"

Universidad Nacional de Cuyo

Comisión Nacional de Energía Atómica

ESTABILIDAD FRENTE A TRATAMIENTOS TERMICOS DE LA
SEGREGACION NODAL DE SOLIDIFICACION EN ALEACIONES
DE ALUMINIO

Dora Fainstein



Instituto de Física " J. A. Balseiro "
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica

1970.

HERALDO BILONI
Asesor Científico

DORA FAINSTEIN

A mi Madre

A la memoria de mi Padre

Paredes

Sin consideración, sin piedad, sin vergüenza
ellos construyeron grandes y elevadas paredes alrededor mío

Y ahora estoy sentado aquí desesperando

No pienso en otra cosa: este sino carcome mi mente;

pues tengo muchas cosas que hacer afuera.

Ah! Porqué no los observé cuando construían las paredes?

Pero yo nunca escuché el ruido o el sonido de los constructores.

Imperceptiblemente me separaron del mundo.

C. P. Cavafy

INDICE

	Pag.
CAPITULO I	
INTRODUCCION GENERAL	3
CAPITULO II	
CONSIDERACIONES GENERALES	7
1. Propósito y enfoque de esta investigación	7
2. Coeficientes de partición	9
3. Sobreenfriamiento constitucional	11
4. Subestructuras de solidificación y microsegregación	14
5. Homogeneización	19
CAPITULO III	
METODOS EXPERIMENTALES	25
1. Introducción	25
2. Obtención de los especímenes	26
3. Recocidos isotérmicos	28
4. Microsonda Electrónica	29
A. Condiciones de operación	29
B. Microanálisis cuantitativo	33
5. Análisis Metalográfico Cualitativo	36
CAPITULO IV	
RESULTADOS EXPERIMENTALES	54
1. Características de los nodos	55
2. Estadísticas	56
3. Técnicas de muestreo	57
4. Cálculo numérico de las concentraciones	60
5. Resultados y análisis de las experiencias	63
A. i) Espécimen I-a	63
ii) Espécimen I-b	65
B. Espécimen II	66
C. Espécimen III	68

	Pag.
D. Especímenes VIII a,b,c	69
6. Comparación de los resultados	70
CAPITULO V	
ANALISIS E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS	137
1. Análisis de las distribuciones y cinéticas observadas	137
2. Estimación de Energías de Activación	141
3. Interpretación Física	142
4. Características de la subestructura de dislocaciones	145
CAPITULO VI	
ANALISIS Y COMPARACION CON OTRAS INVESTIGACIONES	158
COMENTARIOS	161
CAPITULO VII	
CONCLUSIONES	164
APENDICES	
I. MICROSONDA ELECTRONICA	A-I 1
II. PROGRAMA PARA EL CALCULO NUMERICO DE CONCENTRACIONES EN LOS NODOS	A-II 20
III. CONCEPTOS ESTADISTICOS.	A-III 33
IV. RELACION ENTRE SUBESTRUCTURAS DE MICROSEGREGACION Y DISLOCACIONES	A-IV 42
AGRADECIMIENTOS	167

CAPITULO I

INTRODUCCION GENERAL

Las propiedades físicas, químicas y mecánicas de una aleación dependen en forma directa de las condiciones en que la misma ha sido producida a partir de la fase líquida. Este es un concepto perfectamente establecido en toda la literatura especializada en el campo de la metalurgia, y es objeto de la solidificación el estudio de la transición líquido-sólido bajo condiciones microscópicas controlables, así como la forma en que dichas condiciones determinan las estructuras resultantes.

Dos aspectos que han concentrado los esfuerzos de gran número de investigadores durante los últimos años son el estudio de las estructuras de los lingotes de fundición y el de la segregación de soluto, ambos de importancia tecnológica incuestionable.

Es claro que uno de los objetivos fundamentales de la tecnología es el control estructural de los lingotes de fundición, ya que ello permitiría la producción a voluntad de lingotes con estructuras adecuadas a su utilización ulterior en cuanto a las propiedades requeridas.

Un conocimiento adecuado de la segregación de soluto en los lingotes y la comprensión de los mecanismos por los cuales se produce podría permitir conocer la "historia" de aquellos (1).

La segregación química que se observa en una aleación que ha sido solidificada es causada por la diferencia de composición entre el líquido y el sólido que ha crecido

a expensas de aquél. Si de acuerdo al diagrama de fases el sólido debe tener una concentración de soluto inferior a la del líquido en el rango de temperatura en que ambas fases coexisten, se produce un rechazo de soluto en la interface sólido-líquido.

Los mecanismos por los cuales el soluto rechazado se redistribuye en el líquido pueden dar lugar a dos tipos de segregación en el sólido resultante: macrosegregación y microsegregación. La primera se refiere a variaciones de composición promedio entre distintas zonas de un lingote. La segunda se caracteriza por la acumulación localizada de soluto en el interior y en los bordes de los granos individuales de la aleación, y se debe a la segregación de soluto en la interface y su posterior difusión como consecuencia de los gradientes de composición producidos.

La microsegregación puede modificar muchas propiedades importantes de los lingotes como consecuencia de su influencia en la microestructura de los mismos (2, 3, 4). Resulta pues de interés estudiar la influencia de tratamientos térmicos en las subestructuras de microsegregación que se observan en aleaciones crecidas a partir de la fase líquida.

El objeto de esta investigación ha sido el análisis detallado de la estabilidad de los nodos de las subestructuras de solidificación mediante el estudio de la cinética de disolución de los mismos y la ulterior homogeneización de la aleación.

Para ello se han utilizado dos técnicas experimentales complementarias: el microanálisis por sonda electrónica

y la metalografía cualitativa, las que condujeron a un establecimiento de la cinética y de los mecanismos actuantes en el fenómeno de homogeneización.

En el capítulo II se reseñan los aspectos teóricos fundamentales que dan lugar a las estructuras cuya estabilidad se estudia y se formula el problema en detalle.

El capítulo siguiente está dedicado a la exposición de los métodos experimentales utilizados, tanto en lo que respecta a la obtención de los especímenes como a su preparación para el análisis por microsonda y la observación metalográfica. Asimismo se detallan los diferentes recocidos efectuados.

Los resultados experimentales se presentan en el capítulo IV; en el mismo se discute el diseño experimental utilizado y se comparan las cinéticas obtenidas en cada tratamiento térmico.

En el capítulo V se analizan e interpretan los resultados desde el punto de vista físico; la comparación con estudios similares realizados por otros investigadores y el análisis de dichos estudios se encara en el capítulo siguiente.

En el capítulo VI también se sugieren algunos estudios que podrían contribuir a una comprensión más completa del fenómeno.

El capítulo VII, final de esta tesis, contiene una discusión de las conclusiones a las que se arribó.

REFERENCIAS

1. Biloni H., "Relación entre las subestructuras de segregación y la estructura de los lingotes", publicación interna C.N.E.A. (1967)
2. Flemings M. C., Modern Castings 46, 353 (1964)
3. Farrell K., Wartmough T., Journal of Metals, 541 (1965)
4. Singh S. N., Flemings M. C., Trans. AIME 245, 1811 (1969)

CAPITULO II

CONSIDERACIONES GENERALES

Como consecuencia de la rigurosa metodología científica desarrollada por Chalmers y su escuela, un progreso considerable se ha logrado durante las últimas dos décadas en la comprensión de los fenómenos que tienen lugar durante la solidificación de metales y aleaciones.

La distribución de soluto en una aleación así como también la naturaleza y distribución de defectos cristalinos son una consecuencia de las condiciones en que la aleación ha solidificado.

Las investigaciones llevadas a cabo con respecto a la redistribución de soluto en aleaciones mono y poli-cristalinas crecidas unidireccionalmente se hallan documentadas en la bibliografía original y en un cierto número de trabajos de revisión (1,2,3,4).

El conocimiento fundamental adquirido en el estudio de la transición líquido-sólido surge, en consecuencia, como arma esencial en la investigación de la influencia de diversos tratamientos en las subestructuras de microsegregación.

1. Propósito y enfoque de esta investigación

La estabilidad de la microsegregación frente a tratamientos térmicos de una aleación solidificada a partir de la fase líquida constituye el tema de esta investigación.

El propósito es lograr una comprensión de los mecanismos de homogeneización de las subestructuras de segregación y, a través de esa comprensión, dilucidar los factores que

regulan y controlan ese fenómeno.

El conocimiento logrado en el campo de la solidificación y el desarrollo de técnicas experimentales avanzadas proveen un punto de partida sumamente valioso para el emprendimiento del objetivo enunciado. El tipo de subestructura y el grado de segregación resultan de las modificaciones morfológicas que sufre la interface sólido-líquido durante el crecimiento cristalino.

Existe, sin embargo, una característica estructural común a todos los tipos: los nodos -Estos aparecen en la forma de depresiones en la interface y son los elementos de subestructura más ricos en soluto- en el caso en que la temperatura de fusión de la aleación es inferior a la del solvente puro. Siendo su temperatura de solidificación la más baja de todo el sistema son los últimos en solidificar; es lógico pues, que sean los primeros en desaparecer en un tratamiento térmico.

El hecho mismo de la existencia de nodos en todos los tipos de subestructuras los singulariza; el estudio de su cinética de disolución constituye pues un primer paso en el marco de los objetivos enunciados.

Los nodos son regiones bien localizadas, por lo cual el microanálisis por sonda electrónica surge como la técnica más adecuada para un estudio cinético.

Este estudio considera un aspecto parcial del proceso de homogeneización ya que los nodos son una parte de la subestructura y en consecuencia, su evolución está relacionada con la del resto. Es de importancia, por lo tanto,

estudiar los cambios producidos en las otras zonas segregadas hasta alcanzar la homogeneización total del sistema.

Este segundo aspecto del estudio, que exige información de carácter global, encuentra un arma natural en técnicas metalográficas bien conocidas y desarrolladas (5,6,7,8)

Es propósito de toda investigación no sólo contestar a interrogantes planteados al iniciarla, sino también abrir rumbos nuevos; esos rumbos se manifiestan en la forma de sugerencias e ideas que se proponen en el capítulo VI de esta tesis.

Teniendo en cuenta el papel básico que desempeña el conocimiento de las causas que dan lugar a una subestructura particular, se presentan a continuación los conceptos fundamentales relacionados con la microsegregación producida durante la solidificación.

2. Coefficientes de partición

Considérese el caso de una aleación binaria AB (A: constituyente principal, B: soluto) que crece unidireccionalmente con una interface solido-líquido plana, en el caso en que el sólido es una solución sólida monofásica.

Para pequeñas concentraciones de soluto las líneas sólidos y líquidos pueden aproximarse por rectas (9) y existen dos tipos posibles de diagramas que están esquematizados en la Fig 1.

Se define como coeficiente de partición de equilibrio k_0 a la relación que existe entre las concentraciones de soluto en las fases sólida y líquida en equilibrio,

$$k_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad (1)$$

La relación

$$k_e = \frac{C_S}{C_\infty} \quad (2)$$

entre la concentración de soluto en el sólido formado en un momento dado a partir de un líquido cuya concentración lejos de la interface es C_∞ , se denomina coeficiente de partición efectivo.

Mientras que k_0 es una característica del sistema dada por el diagrama de equilibrio, k_e depende de las condiciones bajo las cuales ocurre la solidificación.

La distribución de soluto a lo largo de un cilindro solidificado unidireccionalmente ha sido estudiada por diversos autores (10,11,12,13) para diversas condiciones en cuanto a la difusión de soluto en el sólido y la redistribución en el líquido. Esta última ha sido considerada en los casos extremos de difusión solamente y mezclado total, y en el caso intermedio de mezclado parcial.

El valor de k_e , determinado por la redistribución de soluto en el líquido, está acotado entre k_0 (mezclado total) y 1 (difusión solamente).

Así, Burton, Primm y Slichter (14) derivaron la siguiente expresión

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)\exp\left(-\frac{Rr}{D}\right)} \quad (3)$$

donde k_0 se considera constante, R es la velocidad de avance de la interface, D el coeficiente de difusión de soluto en el líquido y d el espesor de la capa límite que se forma en el líquido adyacente a la interface como consecuencia de la acumulación de soluto (para $k_0 < 1$), y a través de la cual debe difundir el mismo.

Se ve que (3) incluye los casos extremos: k_0 , que corresponde al caso de mezclado completo ($d=0$), y 1 en el caso de mezclado por difusión solamente que da lugar (después de un transiente inicial) a un estado estacionario en el que la composición del sólido es igual a la del líquido original ($d=\infty$).

3. Sobreenfriamiento Constitucional (S.C.)

La solidificación en condiciones de equilibrio está caracterizada por el diagrama de equilibrio. En el caso en que $k_0 < 1$, el sólido presenta una concentración de equilibrio inferior a la del líquido, siendo las composiciones de ambas fases uniformes.

La uniformidad en composición se produce por difusión -un proceso lento, sobre todo en el estado sólido.

En condiciones de no-equilibrio, el diagrama de fases sólo indica las condiciones necesarias para que la solidificación ocurra. Esto es, la temperatura de una aleación de composición C_0 no debe ser superior a la indicada por la línea líquidus para esa composición para que la transición al estado sólido comience.

Considérese por simplicidad el caso en que las con-

diciones de crecimiento de una aleación de concentración promedio C_0 son tales que la difusión en el sólido es despreciable, y en el líquido se produce mezclado por difusión solamente (11). En este caso, se alcanza un estado estacionario en el que la composición en el sólido que crece es C_0 , y en el líquido esta dada por

$$C_L = C_0 \left(1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R}{D} x'\right) \right) \quad (4)$$

donde x' es la distancia desde la interface (Fig 2).

La concentración en el líquido, por lo tanto, aumenta (para $k_0 > 1$) o disminuye ($k_0 < 1$) a partir del valor $\frac{C_0}{k_0}$ en la interface hacia el valor C_0 en el líquido alejado de la misma.

A esta variación de concentraciones le corresponde una variación de la temperatura de equilibrio en la línea líquidas que aumenta (en ambos casos, $k_0 \geq 1$) desde la interface hacia el líquido (Fig 3).

La temperatura real en la interface, si ésta fuera estática, debería ser obviamente la de la línea líquidas para el valor $\frac{C_0}{k_0}$. Teniendo en cuenta el hecho de que la interface avanza, su temperatura debe ser inferior a la de equilibrio en la cantidad necesaria para promover ese avance (15). (Sin embargo esa diferencia es parte del proceso de equilibrio cinético en la interface y puede ser ignorada en lo que sigue).

Sea la distribución real de temperaturas en el líquido tal que las temperaturas son inferiores a las de equilibrio hasta una cierta distancia x (Fig 4a). Cada

elemento de volumen del líquido que se encuentra entre la interface y x está a una temperatura inferior a su temperatura de equilibrio, por lo tanto este volumen de líquido se halla sobreenfriado. Este sobreenfriamiento, que se debe a cambios de composición que han tenido lugar en el líquido, se denomina sobreenfriamiento constitucional.

El concepto de sobreenfriamiento constitucional introducido en forma casi paralela por Ivantsov (16) y Rutter y Chalmers (17) fue aplicado por este último y su escuela al estudio de las subestructuras de segregación. Es, sin duda, el concepto más simple y más remarcable desarrollado en el área de la solidificación.

La existencia de sobreenfriamiento constitucional enfrente de la interface sólido-líquido es suficiente -aún para sobreenfriamientos pequeños- para que la interface plana sea inestable y modifique, en consecuencia, su morfología*.

Las subestructuras que se desarrollan como consecuencia de esa modificación no eliminan el sobreenfria-

* Un análisis semejante puede hacerse con respecto a la distribución de soluto. En el mismo intervalo x mencionado arriba, la concentración real de soluto es inferior a la mínima requerida, de acuerdo al diagrama de equilibrio, por la distribución real de temperatura existente para que el líquido sea estable (Fig 4b). Al mismo tiempo que la evolución de una proyección que se forma en una interface plana enfrente de la cual hay líquido sobreenfriado constitucionalmente se ve favorecida energéticamente pues progresa en zonas de "menor" temperatura (con respecto a la de equilibrio de la línea líquidus), también se ve favorecida pues avanza en zonas de menor composición.

miento constitucional; este actúa como agente para el cambio morfológico (18).

Rutter y Chalmers (17) estudiaron experimentalmente la formación de la subestructura celular en un amplio rango de condiciones de crecimiento, y explicaron en forma cualitativa el origen de la misma. La condición crítica de orden cero para la cual la interface plana se hace inestable fue derivada teóricamente por Tiller, Jackson, Rutter y Chalmers (11) en términos del gradiente térmico G en el líquido y la velocidad de avance de la interface R :

$$\frac{G}{R} = - \frac{m C_0 (1 - k_0)}{k_0 D} \quad (5)$$

siendo m la pendiente de la línea líquida.

La formación de la estructura celular como consecuencia del sobreenfriamiento constitucional fue confirmada por diversas investigaciones cuantitativas (19,20,21).

4. Subestructuras de solidificación y microsegregación

Se ha visto en el punto anterior que la existencia de sobreenfriamiento constitucional expresada por la relación

$$\frac{G}{R} < - \frac{m C_0 (1 - k_0)}{k_0 D} \quad (6)$$

conduce a modificaciones morfológicas de una interface que sería plana en el caso en que la desigualdad (6) no se cumpliera.

A medida que el sobreenfriamiento constitucional se

hace más severo, la subestructura cambia en forma continua (19), pudiéndose, por simplicidad, distinguir las siguientes etapas:

- i) nodos ordenados o depresiones
- ii) células elongadas o bidimensionales
- iii) células hexagonales o regulares
- iv) células irregulares, o células dendríticas
- v) dendritas

La formación de nodos ordenados o depresiones caracterizados por una alta segregación de soluto, como primera reacción de una interface sólido-líquido plana en presencia de S. C. fué observada por Biloni, Bolling y Cole (22). Estos investigadores sugirieron el siguiente mecanismo de formación de nodos. A medida que la solidificación progresa, la energía libre superficial total del sistema puede ser reducida por el agrupamiento en paredes emergentes en la interface de dislocaciones formadas independientemente. Estas paredes pueden ser estables en presencia de sobreenfriamiento constitucional (23). El soluto rechazado en la interface fluye en forma preferencial hacia ellas, dando lugar a la formación de nodos cuando estas zonas solidifican. El flujo de soluto hacia paredes es controlado por difusión; ello explica la distribución regular de los nodos, y la variación de espaciado entre los mismos con la velocidad de crecimiento cristalino.

Morris y Winegard (24) estudiaron la influencia de

defectos cristalinos en la formación de varias subestructuras. Comprobaron que la segregación se produce en los defectos en primer término (22), y observaron asimismo la existencia de nodos en estriaciones. Esos nodos exhibían el mismo espaciado en las estriaciones y en el interior de los subgranos. Esta observación los condujo a sugerir que la localización de nodos se debe fundamentalmente a la difusión de soluto en el líquido y no a la existencia de paredes de dislocaciones (22). Sin embargo, la variación del espaciado no se contradice con el mecanismo de dislocaciones.

En cuanto a la igualdad de las distancias entre nodos en estriaciones y fuera de ellas, no es argumento suficiente para rechazar ese mecanismo. Este hecho podría explicarse en forma consistente con la descripción dada en (22) considerando que los nodos se forman primero en las estriaciones, y en una etapa ulterior del crecimiento también en el interior de los subgranos.

En una etapa posterior de S. C. los nodos evolucionan hacia células bidimensionales (22). Estas se caracterizan por una segregación apreciable de soluto aún en aleaciones muy diluidas y por la presencia de nodos con un grado de segregación aún mayor en las paredes de la subestructura (25).

La morfología celular (22) está caracterizada por una red hexagonal de segregación de soluto, siendo la concentración más pronunciada en los vértices o nodos. Esta

subestructura ha sido objeto de varios estudios; Kramer, Bolling y Tiller (26) analizaron la segregación de soluto desde el punto de vista teórico obteniendo expresiones para el coeficiente de partición en el centro de las células y para la profundidad de las paredes, así como también el grado de segregación en los bordes. Sus observaciones experimentales muestran una buena concordancia con las predicciones teóricas.

Biloni y Bolling (27) estudiaron metalográficamente la segregación de soluto en aleaciones de Sn-Pb que exhibían estructuras celular y celular dendrítica. Observaron nodos de eutéctico de diversa morfología dependiendo de la composición nominal de la aleación; nodos de composición eutéctica se encontraron aún a muy bajas concentraciones -0.16% Pb.

El primer estudio cuantitativo de la segregación producida durante la solidificación celular fue realizado por Biloni, Bolling y Domian (28). Ellos estudiaron la distribución de soluto residual (Cu, Fe, Si) en cristales de Al de alta pureza crecidos bajo distintas condiciones, combinando técnicas metalográficas con el análisis por microsonda electrónica, probando que la segregación puede ser muy severa, tal como fuera predicho teóricamente (26).

Davis (29,30) estableció y comprobó experimentalmente que la composición de los nodos puede ser muy superior a la eutéctica.

La redistribución de soluto durante la solidifica-

ción dendrítica ha sido analizada por Brody y Flemings (31) tomando en cuenta la difusión de soluto que tiene lugar en el sólido durante el proceso y posteriormente durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente. Sus resultados fueron que la fracción local de sólido durante la solidificación es algo mayor que la que se obtendría en ausencia de difusión en el sólido, y que la cantidad de eutéctico formado al término del proceso es inferior. También la difusión durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente es considerablemente inferior a la que tiene lugar durante la solidificación.

Melford y Granger (32) estudiaron la relación entre la microsegregación y la macroestructura en lingotes de acero al 1% C-1 $\frac{1}{2}$ %Cr. Las características de microsegregación que observaron son diferentes en la estructura columnar y en la equiaxial.

Esta observación, unida a la constancia de composición a través de una alta proporción de dendritas equiaxiales, los condujo a aplicar para la etapa inicial de la solidificación equiaxial un modelo desarrollado por Bolling y Tiller (33) para el crecimiento dendrítico en estado estacionario. Concluyeron que el modelo utilizado por Flemings (34) y Brody y Flemings (31), que supone mezclado completo en el líquido, no puede aplicarse para explicar los efectos mencionados.

El trabajo de Melford y Granger enfoca un aspecto fundamental en la solidificación de todos los lingotes,

v.g. la relación estrecha entre la microsegregación y la estructura misma de los lingotes. En el estudio de homogeneización en el estado sólido realizado en esta investigación se han atacado los aspectos mas característicos de las subestructuras generales, los nodos. Este enfoque no necesita de un conocimiento detallado del desarrollo estructural.

5. Homogeneización

Las subestructuras de segregación son una consecuencia de las condiciones de no-equilibrio en que se produce la solidificación. Cuando la aleación que presenta microsegregación tiene una composición global que está comprendida dentro del rango de solubilidad sólida, un tratamiento térmico conducido a una temperatura a la cual el diagrama de equilibrio predice la existencia de una sola fase, debería eliminar la subestructura al cabo de un tiempo dado.

La cinética de homogeneización debe depender del tipo de subestructura, esto es, de las condiciones en que ha tenido lugar la solidificación, y de la temperatura de recocido.

En un estudio reciente, Singh y Flemings (35) investigaron la influencia del espaciado de ramas dendríticas y el efecto de tratamientos termo-mecánicos en la cinética de disolución de una aleación de base Al. Estos autores observaron que la cantidad de segunda fase presente, medida por una técnica de metalografía cualitativa, decae exponencialmente con el tiempo durante las

etapas iniciales del tratamiento térmico.

Otras observaciones fueron que un tratamiento térmico previo seguido de trabajado mecánico resultó en una cinética de solución, posterior al trabajado, más lenta, y que el espaciado de ramas secundarias gobierna la cinética en las primeras etapas adquiriendo mayor importancia el espaciado de ramas primarias en las últimas etapas del tratamiento de homogeneización.

Las observaciones de Singh y Flemings serán discutidas en el capítulo VI a la luz de las conclusiones alcanzadas en esta investigación.

Weinberg (36) mostró que la microsegregación en una aleación muy diluída de Sn-Tl - 500 ppm Tl ($k_0=0.06$) - es sumamente estable frente a tratamientos térmicos. No se observa ninguna redistribución de soluto al cabo de 4 hs. de recocido a una temperatura vecina a la de fusión. La observación de Weinberg es razonable por el valor de k_0 para este sistema. Un valor tan bajo de k_0 conduce a una segregación pronunciada que es muy estable frente al recocido. Debe esperarse pues que un tiempo mucho más prolongado de tratamiento es necesario para observar una redistribución efectiva a una temperatura comprendida en el rango de solubilidad sólida del sistema.

REFERENCIAS

1. Chalmers B., Principles of Solidification - J. Wiley & Sons, N.Y. (1964)
2. Elbaum C., Progress in Metal Phys., Vol 8, p. 203
3. Winegard W.C.
4. Tiller W.A., The Art and Science of Growing Crystals, J. Wiles & Sons, N.Y. (1963) editor J. Gilman
5. Lacombe P., Mouflard M., Metaux (Corrosion-Ind.) 28, 471 (1953)
6. Biloni H., Can. J. Phys 39, 1501 (1961)
7. Biloni H., Destailats L.H., Metaux (Corrosion-Ind.) 34, 137 (1959)
8. Biloni H., Chalmers B., Trans. AIME 233, 373 (1963)
9. Wilson A.J.C., J. Inst. Metals, LXX, 543 (1944)
10. Pfaun W.G., J. Metals 4, 747 (1952)
11. Tiller W.A., Jackson K.A., Rutter J.N., Chalmers B., Acta Met. 1, 428 (1953)
12. Smith V.G., Tiller W.A., Rutter J.W., Can. J. Phys. 33, 723 (1955)
13. Kohn A., Philibert J., Rev. Metallurgie, Abril 1960
14. Burton J.A., Primm R.C., Slichter W.P., J. Chem. Phys. 21, 1987 (1953)
15. Bolling G.F., Tiller W.A., J. App. Phys.
16. Ivantsov G.P., Akademy Nouk URSS 81, 179 (1951)
17. Rutter J.W., Chalmers B., Can. J. Phys. 31, 15 (1953)
18. Tiller W.A., Can J. Phys. 37, 1204 (1955)
19. Tiller W.A., Rutter J.W., Can. J. Phys. 34, 96 (1956)

20. Walton D., Tiller W.A., Rutter J.W., Winegard W.C.,
Trans. AIME 203, 1023 (1955)
21. Plaskett T.S., Winegard W.C., Can. J. Phys. 37,
1555 (1959)
22. Biloni H., Bolling G.F., Cole G.S., Trans. AIME 236,
930 (1966)
23. Tiller W.A., J. Appl. Phys. 33, 3106 (1962)
24. Morris L.R., Winegard W.C., J. Crystal Growth 5, 361
(1969)
25. Biloni H., Bolling G.F., Cole G.S., Trans AIME 233,
251 (1965)
26. Kramer J.J., Bolling G.F., Tiller W.A., Trans AIME
227, 374 (1963)
27. Biloni H., Bolling G.F., Trans AIME 227, 1351 (1963)
28. Biloni H., Bolling G.F., Domian H.A., Trans AIME 233,
1926 (1965)
29. Davis K.G., Can. Met. Quart. 7, 93 (1968)
30. Davis K.G., Trans AIME 242, 2091 (1968)
31. Brody J., Flemings M.C., Trans AIME 236, 615 (1966)
32. Melford J.A., Granger D.A., "The Solidification of
Metals", ISI Publication 110, London, 1967.
33. Bolling G.F., Tiller W.A., J. App. Phys. 32, 2587 (1961)
34. Flemings M.C., Modern Castings 46, 353 (1964)
35. Singh S.N., Flemings M.C., Trans AIME 245, 1803 (1969)
36. Weinberg F., "Crystal Growth", Pergamon Press., 1966.

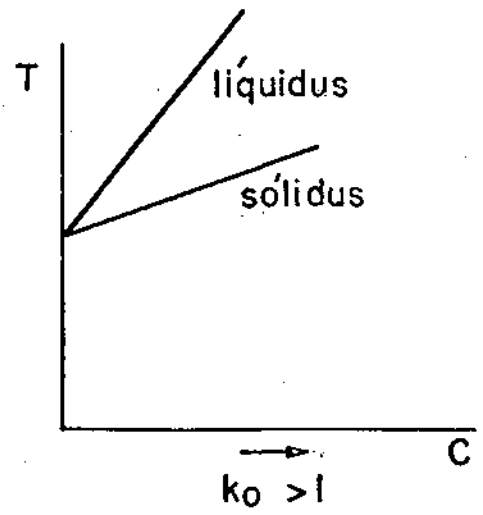
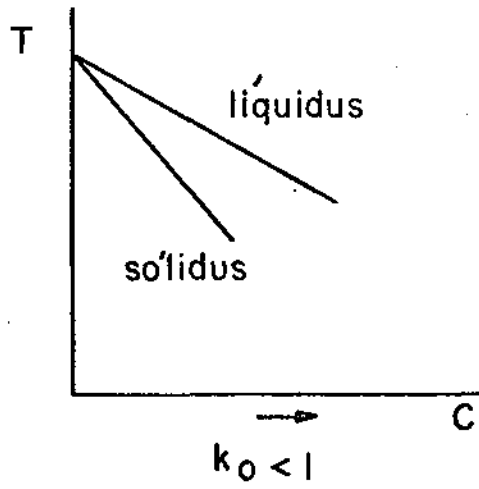


Fig. 1

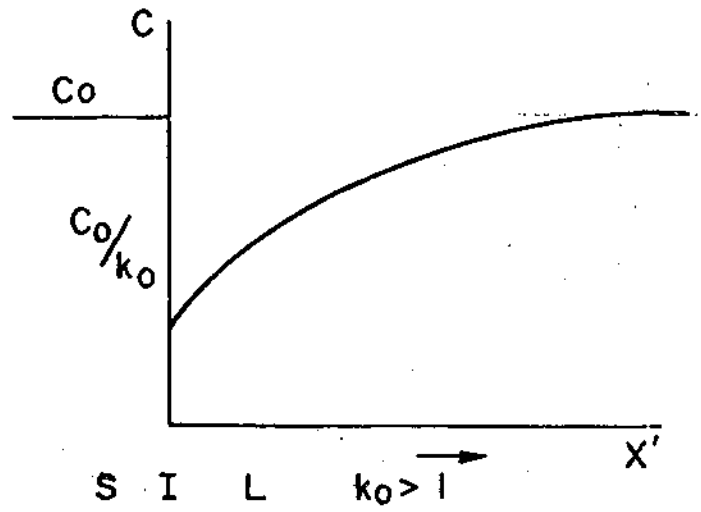
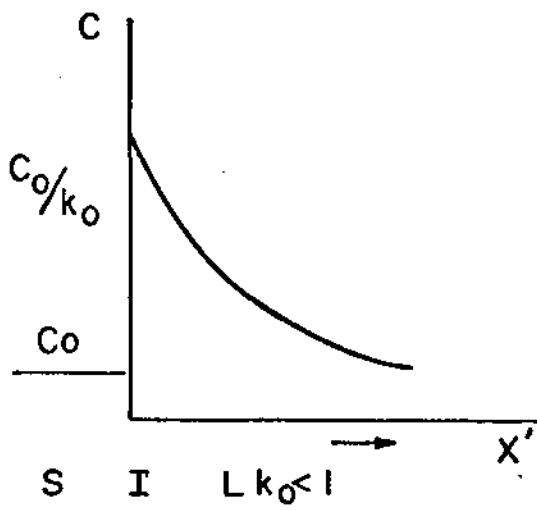


Fig. 2

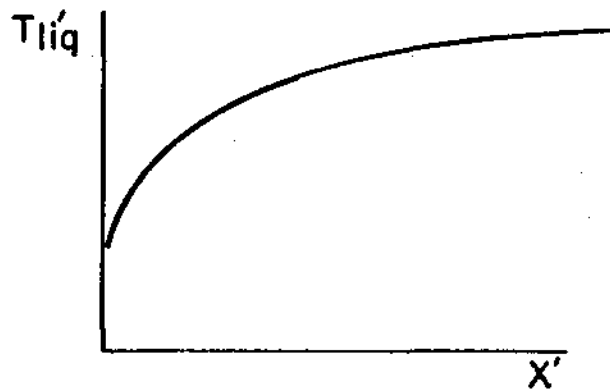


Fig. 3

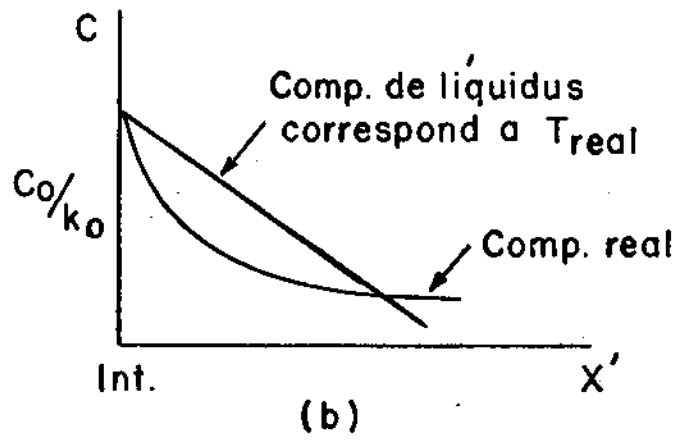
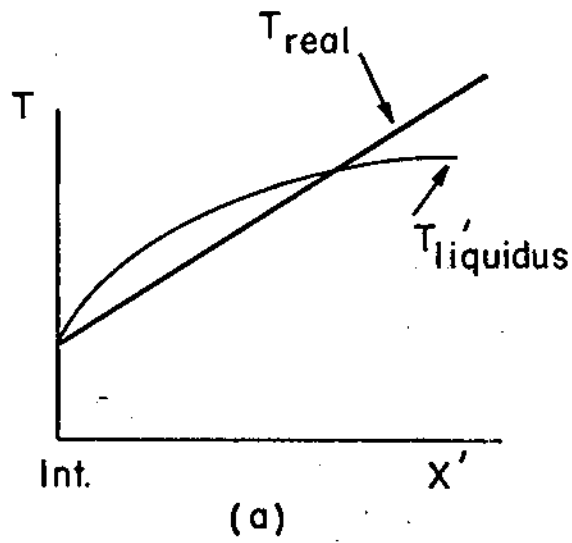


Fig. 4

CAPITULO III

METODOS EXPERIMENTALES1. Introducción

En los así denominados metales de alta pureza, la presencia de impurezas residuales puede manifestarse por la existencia de microsegregación, observable metalográficamente. Así, la Fig 1 muestra la subestructura de nodos de un espécimen de aluminio de pureza 99.99% pulido electrolíticamente; algunos nodos contienen una segunda fase, lo que revela el alto grado de segregación alcanzado. La Fig 2 es una fotomicrografía de la misma superficie tomada con contraste de fase; la Fig 3 es un ejemplo de un espécimen cuya subestructura es celular, pudiéndose observar la presencia de nodos no sólo en los vértices sino también en las paredes de las células.

Estos especímenes contienen diversas impurezas; la que exhibe mayor segregación en los nodos, según fué comprobado experimentalmente (1), es el hierro ($k_0=0.03$).

Resulta evidente entonces que una investigación del fenómeno en metales de alta pureza debe tomar en cuenta la presencia de varias impurezas con valores de k_0 diferentes y las interacciones entre ellas.

Con el objeto de realzar la presencia de un solo soluto con respecto a la de las impurezas presentes en el metal "puro" y reducir la influencia de las mismas en la cinética en estudio, se empleó un sistema "bina-

rio". Este fué producido a partir de elementos de muy alta pureza.

Se ha elegido el sistema Al-Cu para el cual las técnicas mencionadas son muy adecuadas, y por las características del diagrama de equilibrio. Este último (Fig 4) muestra que el coeficiente de partición de equilibrio es $k_0=0.12$; para tenores bajos en Cu, el Al y el Cu forman una solución sólida en equilibrio, α ; la máxima solubilidad se obtiene para un contenido de alrededor del 5.7% Cu en peso ($\sim 2.5\%$ atómico) a 548°C , temperatura eutéctica. Por debajo de esta temperatura y para concentraciones de Cu que exceden la máxima solubilidad a una dada temperatura, la fase α está en equilibrio con el intermetálico $\text{Al}_2\text{Cu} - \theta$.

Se ha trabajado con un contenido de 0.34% Cu en peso; esta aleación presenta la fase α en equilibrio en un rango amplio de temperaturas, entre $\sim 260^\circ \text{C}$ y la línea líquida, menos de 1°C inferior a la temperatura de fusión del Al puro (660°C).

Las técnicas utilizadas fueron el análisis cuantitativo local por medio de la microsonda electrónica y la observación metalográfica, al cabo de cada tratamiento térmico.

2. Obtención de los especímenes.

Los metales utilizados para la preparación de las aleaciones fueron Al y Cu ambos de pureza 99.999%. Los especímenes se obtuvieron a partir de Al puro y de una aleación madre de eutéctico laminar Al-Cu (33% Cu en pe-

so). El material se fundió en un crisol de grafito cuyo interior se pintó con una solución de polvo de alúmina.

Se colaron varios lingotes a una temperatura de 750° C en una lingotera de grafito de forma cilíndrica (Fig 5) cuyo interior también se revistió con pintura de alúmina. Esta lingotera se precalentó a aproximadamente 450° C para efectuar las diversas coladas; una vez colada la aleación, se envió un chorro de aire frío a presión por una cavidad practicada en el centro de la base de la lingotera con el objeto de obtener una extracción calorífica preferencial en la dirección vertical y más rápida desde la base en comparación con las paredes. De este modo se consiguió un crecimiento unidireccional en el centro de cada lingote, lo que se reveló en todos los casos mediante una macrografía realizada con agua regia fluorada.

Los lingotes obtenidos tenían un diámetro de 6 cm. y un espesor de 1.5 cm., hallándose los granos crecidos verticalmente en un área central de alrededor de 4 cm. de diámetro. De esta región se extrajeron los especímenes estudiados, cada uno de 1.5-2 cm. de lado por 0.6-0.8 cm de espesor. Como interesa la observación del fenómeno en volumen, al cabo de cada recocido isotérmico las secciones analizadas no fueron las mismas. Las muestras se pulieron antes de cada medición en la microsonda y de cada análisis metalográfico, removiéndose en cada caso una capa de unos cientos de micrones.

La primera superficie analizada estuvo separada de la última por menos de 0.4 cm. Es importante pues, que la subestructura de solidificación sea la misma en todo el volumen analizado. Las Figs 6 y 7 muestran dos secciones -normales a la dirección de crecimiento- de un mismo espécimen, separadas por una distancia de 1.2 cm; la primera corresponde al material que solidificó en primer término.

Si bien las subestructuras de tipo dendrítico celular no son estrictamente las mismas, la distribución geométrica de los nodos es semejante; es evidente que la subestructura no ha variado en forma sustancial en una distancia de 0.4 cm. Resulta interesante observar la similitud entre la subestructura mostrada en la Fig 7 con las observadas por Biloni, Bolling y Domian (1) en otros especímenes de Al (Figs 8a y 8b).

3. Recocidos isotérmicos.

Los recocidos isotérmicos fueron hechos a cuatro temperaturas diferentes: 400°, 450°, 513° y 595° C. Los de más corta duración se efectuaron en baños termalizados de plomo para facilitar el contacto térmico y obtener así un tiempo de calentamiento breve.

Se utilizaron dos baños, uno a una temperatura de 80-100° C superior a la de recocido, a la cual se estabilizó el otro baño. Este último fué agitado constantemente para evitar gradientes de temperatura, y estuvo regulado por un control proporcional a través de una termocupla de chromel-alumel en contacto con el recipiente que contenía el plomo fundido.

El espécimen era introducido inicialmente en el baño mencionado en primer término, y una vez alcanzada la temperatura deseada, se pasaba rápidamente al otro baño. Los tiempos de calentamiento y de recocido total están presentados en la tabla I para todos los tratamientos a las diferentes temperaturas, realizados en baño de plomo. La temperatura se registró en el curso de todas las experiencias, midiéndose con termocuplas de cromel-alumel, protegidas por vainas de aluminio, en contacto con los especímenes. Las fluctuaciones máximas registradas fueron de $\pm 1.5^\circ \text{C}$.

Los recocidos más prolongados -del orden de varias horas- se efectuaron en hornos Chevenard a hilo dilatible.

Una vez terminados los tratamientos, las muestras eran templadas en una mezcla de agua y hielo.

4. Microsonda Electrónica.

A. Condiciones de operación.

La microsonda utilizada fue una C. A. M. E. C. A. MS 46, siendo la tensión de operación de 20 kV. Se midió la radiación K_{α} , del Cu ($\lambda_{\alpha} = 1.540562 \text{ \AA}$, $E(K_{\alpha}) = 8.04778 \text{ keV}$) monocromatizada con un cristal de cuarzo (11 $\bar{2}$ 0) para analizar la concentración de Cu en los nodos y fuera de ellos, en la matriz. El patrón elegido fue Cu puro por el amplio rango de concentraciones presentes.

La estabilidad del instrumento fue previamente observada, arribándose a las siguientes condiciones de operación favorables:

- i) la mancha de contaminación que se forma en la zona de impacto de la sonda⁽¹⁾ no es fuente de error para mediciones del orden de los 100 seg.; éste fue el máximo intervalo empleado para los contajes;
- ii) el tamaño del haz incidente (medido por la mancha de contaminación en el patrón⁽¹⁾) no varía en forma detectable durante períodos mínimos de 1 hora;
- iii) el enfoque de la superficie es crítico; una variación casi imperceptible puede resultar en contajes muy diferentes (fuera de los límites del error estadístico y dependiendo del estado de la superficie) por lo cual es necesario efectuar esa operación con sumo cuidado. Es recomendable la operación por una sola persona o, en caso contrario, comparar mediciones efectuadas por distintos operadores. Esto último fue realizado verificándose una coincidencia satisfactoria -dentro de los límites del error estadístico- entre las tres personas que efectuaron mediciones;
- iv) debe controlarse la posición del haz y la estabilidad de la corriente electrónica cada hora, aproximadamente;
- v) debe verificarse la posición del máximo de la línea analizada en el contador con frecuencia de una hora*.

(1) Ver apéndice I

*Debe señalarse que si bien las condiciones de operación se mantuvieron estables en casi todas las experiencias, en algunas se registraron variaciones debidas a uno o varios de los últimos 4 puntos anotados, por lo cual se mantuvo un control riguroso de dichas condiciones; las mediciones hechas en los casos en que las condiciones variaron fueron desechadas.

Las superficies del espécimen y el patrón deben estar correctamente orientadas, de modo tal que ambas deben ubicarse en el mismo plano en la columna electrónica y la fuente de rayos X esté en el círculo de foco del espectrómetro. Esta operación se realiza fácilmente con la ayuda del microscopio óptico que posee el instrumento -las superficies de las muestras deben estar rigurosamente horizontales para que el ángulo de recepción de la radiación sea siempre el mismo. La pequeña profundidad de campo del microscopio permite controlar la horizontalidad. Esta última es importante para evitar errores en la corrección de absorción⁽¹⁾ -.

El ángulo de recepción de la radiación con respecto a la normal a la dirección de incidencia contenida en el plano definido por dicha dirección y la de recepción, es de 18° . El estado de la superficie debe ser, en consecuencia, lo más plano posible, ya que la existencia de microrelieves da lugar a efectos secundarios. Si los microrelieves son muy pronunciados las mediciones son afectadas no sólo por efectos de absorción, sino también por la dificultad de efectuar un enfoque correcto. A fin de evitar esos efectos, las muestras fueron pulidas mecánicamente con pasta de diamante de 6μ hasta obtener superficies planas, según puede apreciarse en la Fig 9a, fotografía obtenida utilizando un interferómetro de Nomarski. A continuación se pulieron electrolíticamente; el electrolito

(1) Ver apéndice I

utilizado para un espécimen (I-b) fué una mezcla de butyl cello-solve 90% y ácido perclórico 10%, siendo el tiempo de pulido de 6 minutos y las condiciones $\sim 5^{\circ}$ C de temperatura, 25-28 V la tensión aplicada.

Los otros especímenes fueron pulidos con el mismo electrolito al cual se le añadió 2.5-3 volúmenes de glicerina (2); las condiciones fueron similares pero la duración del pulido se extendió a 10 minutos. Esta última solución probó ser superior a la anterior en cuanto permitió una mejor observación de los nodos de la subestructura, y al mismo tiempo perturbó menos la condición de planitud de la superficie.

La Fig 9b muestra el aspecto de la superficie al cabo del pulido electrolítico. Esta fotomicrografía exhibe las distorsiones más pronunciadas que se obtuvieron. A partir de ella puede estimarse el máximo micro-relieve presente y el error introducido en la medición. En efecto, la máxima distorsión es $n \sim 2d$, siendo d la distancia media entre las líneas de interferencia. El relieve correspondiente es (3)

$$m = \frac{\lambda}{2} \frac{n}{d} \sim 0.55 \mu = 5500 \text{ \AA}$$

Si se supone que esta diferencia de niveles corresponde a una terraza de altura m (Fig 9c), puede estimarse la máxima absorción sufrida por la radiación emergente a un ángulo de 18° de esta depresión:

$$I' \approx I \exp(-\mu p l)$$

donde I' es la intensidad emergente en B, I la emergente en A, μ el coeficiente másico de absorción, ρ la densidad de la muestra y l la distancia comprendida entre A y B.

Llamando C_{Cu} y C_{Al} las concentraciones de Cu y Al y tomando el caso (más desfavorable) en que la zona comprendida entre A y B contiene Al_2Cu solamente

$$\begin{aligned} \mu\rho &\sim C_{Cu}\mu_{Cu}^{Cu}\rho_{Cu} + C_{Al}\mu_{Al}^{Cu}\rho_{Al} = 0.17.53.7.8.9 + 0.83.49.6.2.7 = \\ &= 192 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Tomando $l = m\text{cosec } 13^\circ = 1.88\mu$, resulta

$$I' \sim I \exp(0.004) = 1.002I$$

La diferencia entre I' e I es totalmente despreciable frente a los errores estadísticos para los contajes más bajos, que son $\sim 5\%$.

B. Microanálisis Cuantitativo.

Los especímenes fueron pulidos después de cada recocido isotérmico con el objeto de remover la capa superficial ya que el propósito fue observar el fenómeno en volumen, como se señaló más arriba.

Las mediciones se efectuaron utilizando sondas de dos tamaños diferentes, 2μ y 20μ de diámetro. Se utilizó también la técnica de barrido para obtener, al cabo de cada experimento, una imagen X de una zona del espécimen, y en algunos casos, una imagen de los electrones absorbidos en la muestra (también se hicieron mediciones en algunos casos para detectar la presencia posible de otros elementos, ver capítulo V).

Los barridos se efectuaron sincronizando el movimiento del espécimen con el de un haz lineal de 250μ de longitud y $2 - 3\mu$ de ancho de modo de barrer una superficie de $250 \times 250\mu$. (En algunos casos se barrieron zonas de $350 \times 350\mu$).

Esta técnica permitió obtener "mapas" de la superficie que se compararon con las observaciones ópticas. Las Figs 9 y 10 muestran un conjunto de cuatro imágenes X y electrónicas, respectivamente, de zonas adyacentes cada una de las cuales corresponde a un área de $350 \times 350\mu$ en el espécimen.

Los contajes se efectuaron sobre un número grande de nodos en cada experiencia; el rango de concentraciones observadas fue de 0.6%-45%, por lo cual la información fue analizada en forma estadística. La equivalencia de secciones diferentes y la representatividad del número de nodos analizados con respecto a la distribución de concentraciones existentes, fue comprobada efectuando, mediante la sonda de 2μ , mediciones en dos superficies ubicadas a distintas profundidades en un mismo espécimen. Los resultados se presentan en la tabla II y pueden apreciarse en los histogramas correspondientes representados en las Figs 12 y 13.

La elección del tamaño de la sonda es un aspecto importante del análisis. Debe tenerse en cuenta que el tamaño y forma de los nodos es variable, lo mismo que los perfiles de concentraciones (1) a través de los mismos.

La variación de composición a través de un nodo, ob-

tenida con un haz de 2μ , se ilustra en la Fig 14 junto con una fotomicrografía en la que se notan las manchas de contaminación en las zonas analizadas. Por otra parte, a medida que el diámetro de la sonda aumenta, la radiación proveniente de las zonas más alejadas del centro de incidencia del haz focalizado alcanza el cristal detector con inclinaciones diferentes. Debido a ello, el contaje detectado no es estrictamente una medida de la concentración promedio de la zona interesada por el haz.*

Los aspectos enunciados y la existencia de nodos de baja concentración y tamaño muy pequeño han conducido a elegir como diámetro del haz el de 2μ -el más pequeño posible- con el cual se ha detectado el pico de concentración en cada nodo analizado.

Se ha utilizado también un haz de 20μ de diámetro con el cual se corroboró la existencia de gradaciones de concentración a través de los nodos (1). Asimismo no se pudo establecer, en este caso, algún tipo de correlación entre las mediciones obtenidas con sondas de ambos tamaños o entre mediciones obtenidas con el mismo haz de 20μ cualquiera fuera la etapa de la evolución estudiada. Este resultado se ejemplifica en la tabla III para una serie de 33 mediciones realizadas en un mismo espécimen-

Las mediciones hechas en el centro de las células con el haz de 2μ tienen valor durante las primeras etapas del proceso, ya que la diferencia de concentración entre

*Se agradece esta observación al Dr. J. Philibert

esas zonas y las paredes es acentuada. Debe tenerse en cuenta que las condiciones prescriptas para el estado de la superficie a analizar son muy estrictas, de modo que las paredes no son observables - Cuando las diferencias de concentración entre las paredes y las células son pequeñas, resulta muy difícil discriminar al nivel de las observaciones individuales qué tipo de zona se analiza - centros de células o paredes. Sin embargo el hecho de que el análisis es indiscriminado se traduce en las fluctuaciones que se obtienen en los promedios de las concentraciones al cabo de un cierto intervalo de recocido total a una dada temperatura.

Así, en la tabla IV se muestran las concentraciones-promediadas sobre mediciones en unas 40 zonas- obtenidas con haces de 2 y 20 μ al cabo de cada uno de los recocidos a 450° C a que ha sido sometido un mismo espécimen.

En la serie de 2 μ se observa un aumento en la concentración promedio hasta las dos horas de tratamiento total, registrándose fluctuaciones posteriormente. En la de 20 μ los resultados son erráticos, indicando que el haz muy probablemente interceptó paredes.

5. Análisis Metalográfico Cualitativo.

El estudio metalográfico de los especímenes al cabo de cada tratamiento térmico resultó de suma utilidad. Las exigencias de un microanálisis cuantitativo confiable no permitieron más que una observación parcial de la

subestructura -los nodos de la misma. La observación detallada de la superficie resulta un complemento muy valioso del microanálisis, y permite además el estudio de la evolución de la subestructura, una vez que la sensibilidad de la microsonda no permite apreciar diferencias de composición.

Las superficies analizadas metalográficamente fueron preparadas en forma similar a la descripta más arriba, extendiendo el tiempo de pulido a 20 minutos.

A continuación del pulido electrolítico, los especímenes fueron oxidados anódicamente. Se utilizaron dos soluciones para la producción de la película anódica; una de ellas fue una solución acuosa de H_2SO_4 al 10% (4). La oxidación se realizó con una tensión de 25-28 V a temperatura ambiente y la duración osciló entre 20 segundos y 1 minuto. La otra solución consistió en una mezcla de un 60% de una solución acuosa de CO_3K_2 al 1% y un 40% de alcohol etílico siendo las condiciones de tensión las mismas que en el caso anterior, la temperatura de oxidación 32-38° C y el tiempo del orden de 8 minutos (2).

La película anódica que se forma en la superficie revela la microestructura en gran detalle y con extrema sensibilidad. El espesor de la capa de óxido varía según la orientación cristalina de cada grano y la composición química. Como consecuencia de esa variación se puede observar a través del microscopio un verdadero "mapa" de la superficie. Dicho mapa es observable en

campo oscuro en las superficies oxidadas con ambas soluciones, y en el caso de las películas obtenidas en el medio descrito en segundo término, también pueden observarse en campo claro. Las Figs 15 y 16 son ejemplos de una misma superficie anodizada que ha sido fotografiada en color en campos claro y oscuro, respectivamente. La Fig 17 muestra, en blanco y negro, otra zona de esa superficie.

En los especímenes que no han sido recocidos la microestructura puede revelarse por un pulido electrolítico prolongado que es preferencial en los sitios donde el contenido de soluto es mayor, pero cuando las diferencias de composición se hacen muy pequeñas -en las últimas etapas del proceso de homogeneización- sólo la película anódica permite revelar las inhomogeneidades aún existentes.

REFERENCIAS

1. Biloni H., Bolling G.F., Domian H.A., Trans. AIME 233, 1926 (1965)
2. Calvo C., Biloni H., A publicarse.
3. Nomarski G., Weill A.R., Rev. Met. 52, 121 (1949)
4. Biloni H., Can. J. Phys. 39, 1501 (1961)

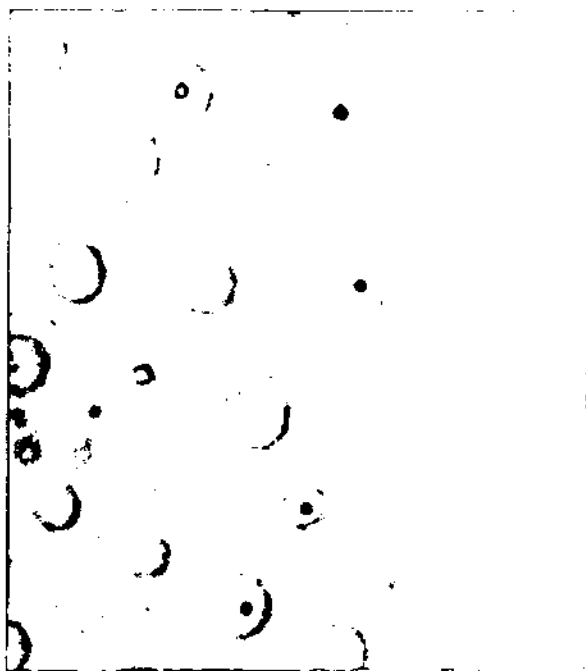


Fig. 1 x 240
Al 99.99 %
Subestructura de nodos
Pulido electrolitico
Campo claro



Fig. 2 x 200
La misma superficie
que en la Fig. 1
Contraste de fase

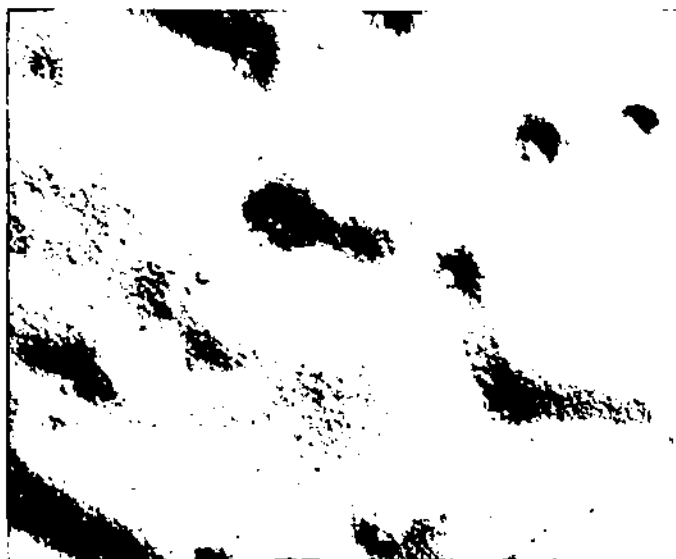


Fig. 3 x 450
Al 99.99 %
Subestructura celular
Pulido electrolitico
Contraste de fase

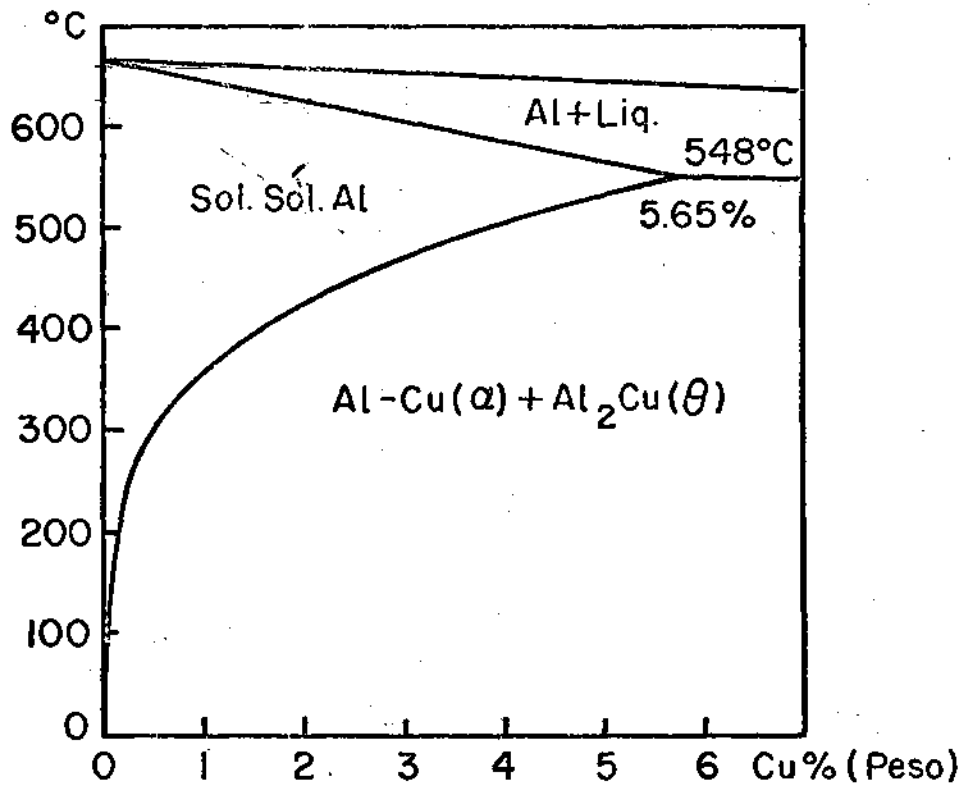


Fig. 4 - Diagrama de equilibrio del sistema Al-Cu
Zona de concentraciones bajas en Cu

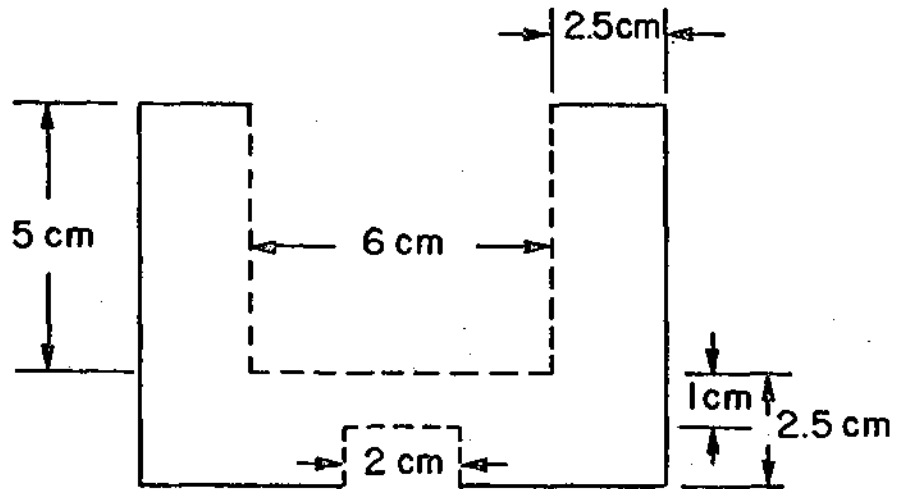


Fig. 5. - Esquema de la lingotera utilizada para solidificar las aleaciones



Fig. 6 x 100
Seccion transversal de
un especimen sin recocer
Cara inferior
Pulido electrolitico

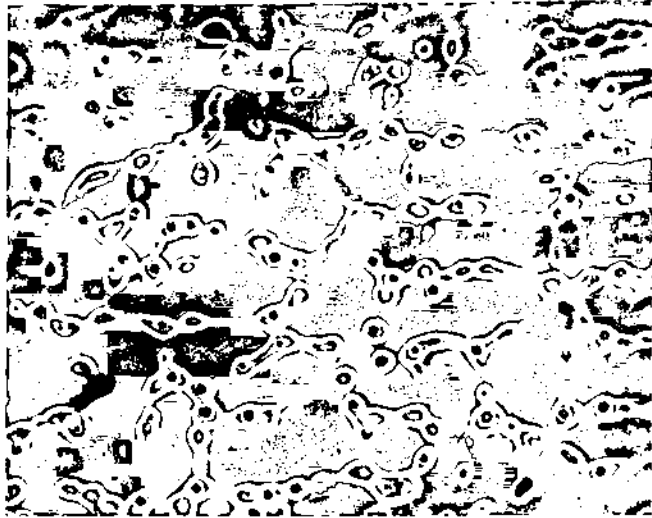


Fig. 7 x 100
El mismo especimen que
en la Fig. 6
Cara superior

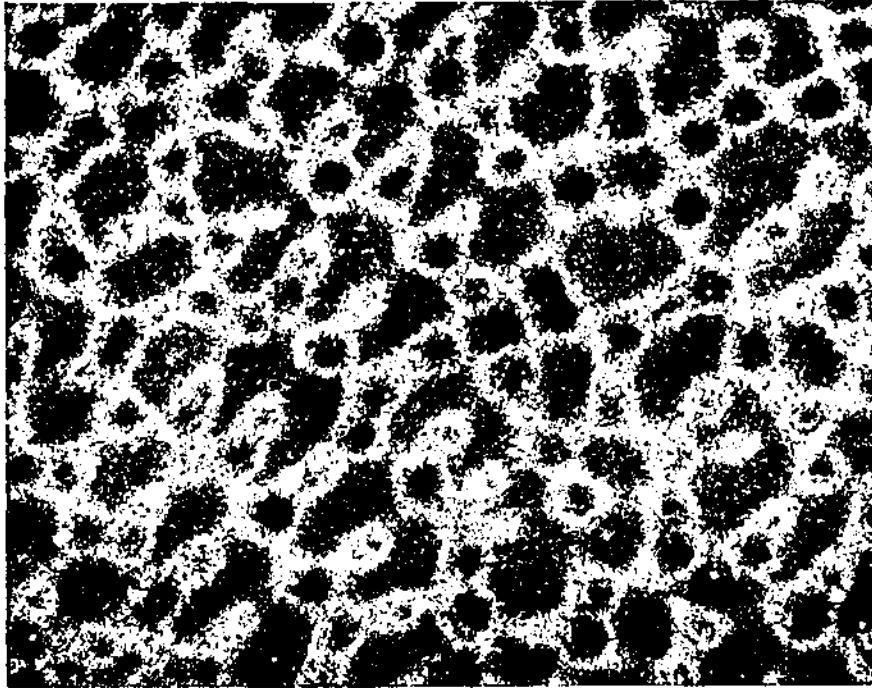


Fig. 8a. Segregacion en Al 99.95 %
(Referencia 1)

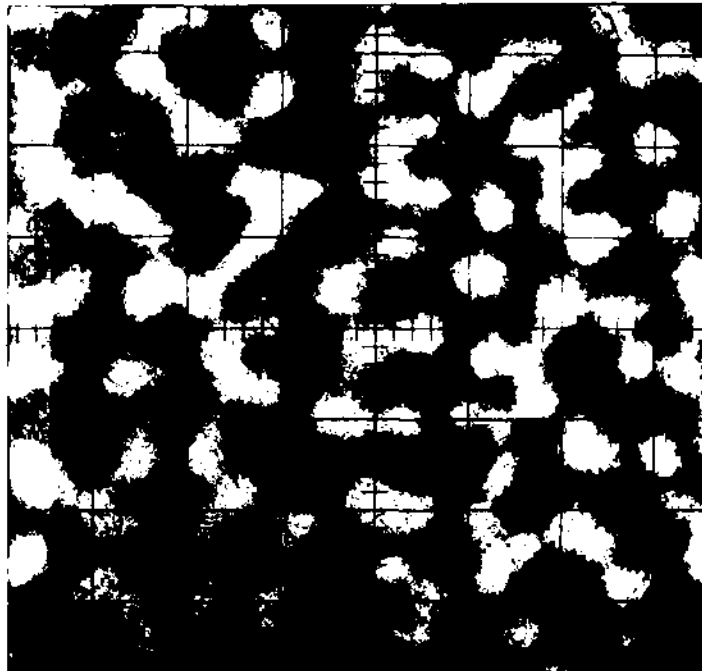


Fig. 8b. Imagen de electrones retro-
difundidos mostrando nodos
en Al 99.99 %
(Referencia 1)

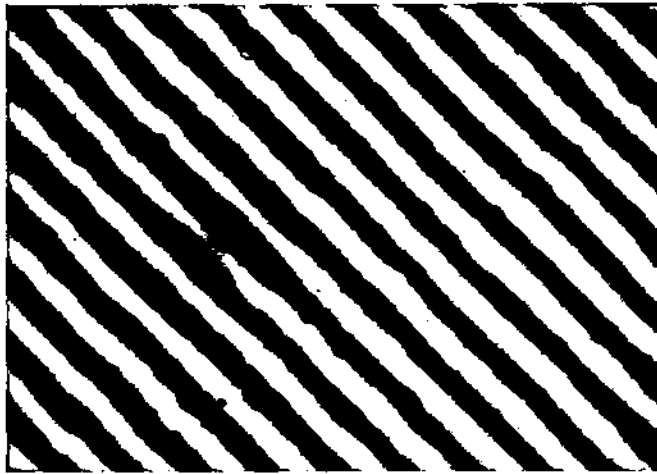


Fig. 9a x 120
 Superficie pulida con pasta de
 diamante (6 μ)
 Interferómetro Nomarski

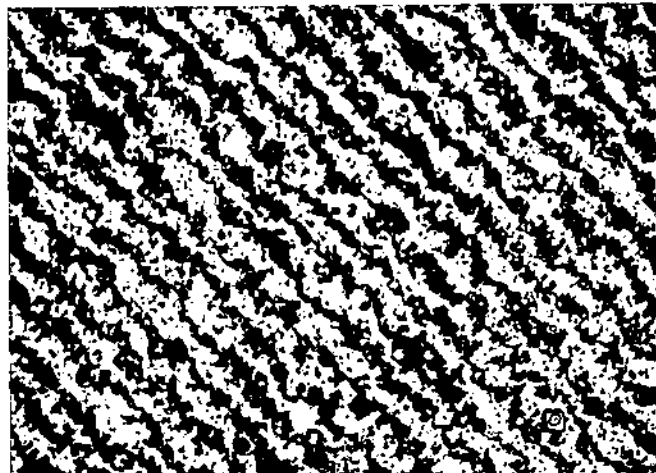


Fig. 9b x 120
 Superficie pulida electrolíticamente
 Interferómetro Nomarski

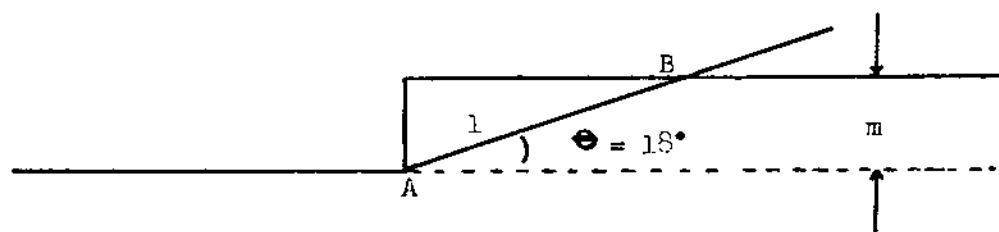


Fig. 9c

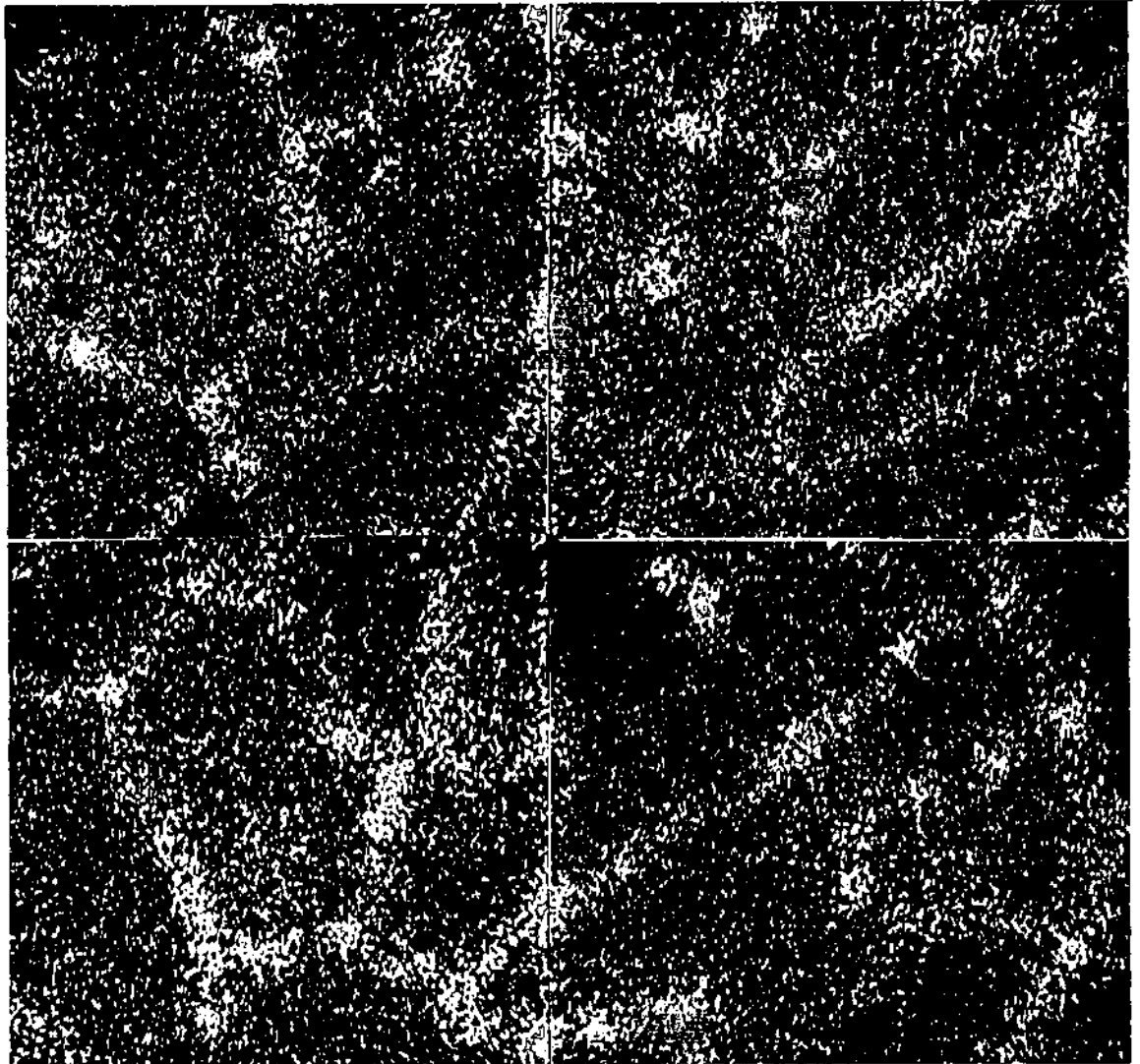


Fig. 10
Imagen X de cuatro zonas
adyacentes, obtenida por
barrido semi-electronico

x 200

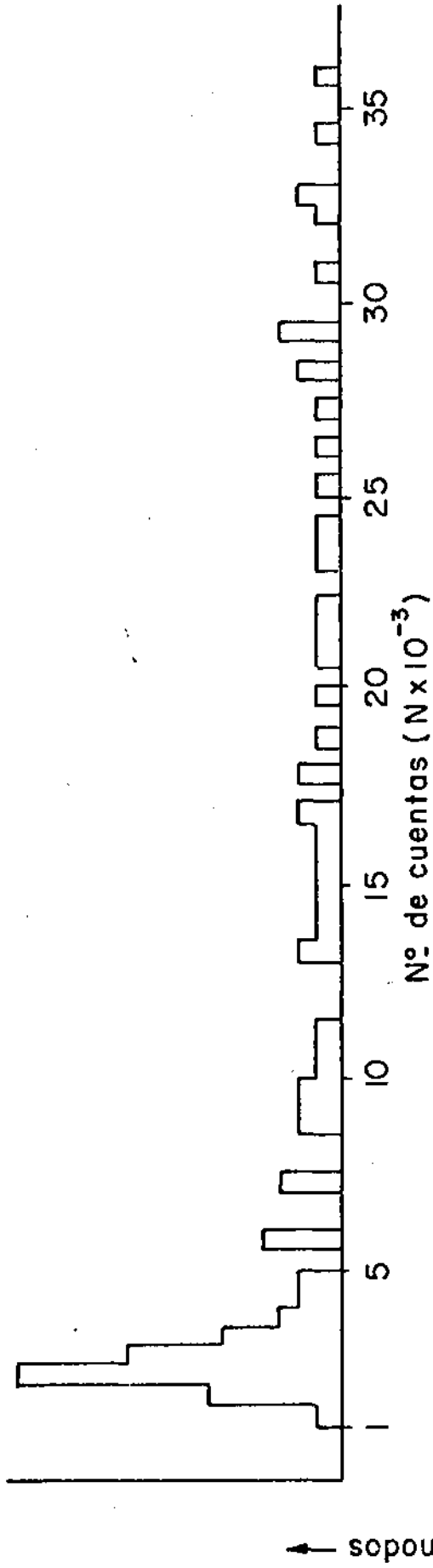


Fig. 12

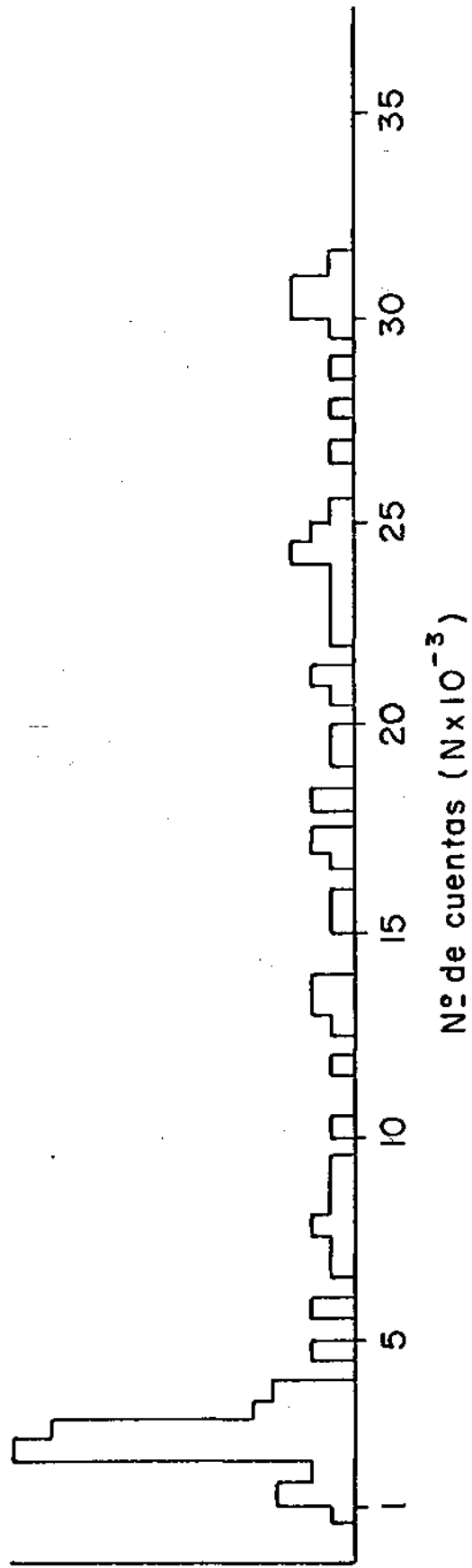


Fig. 13

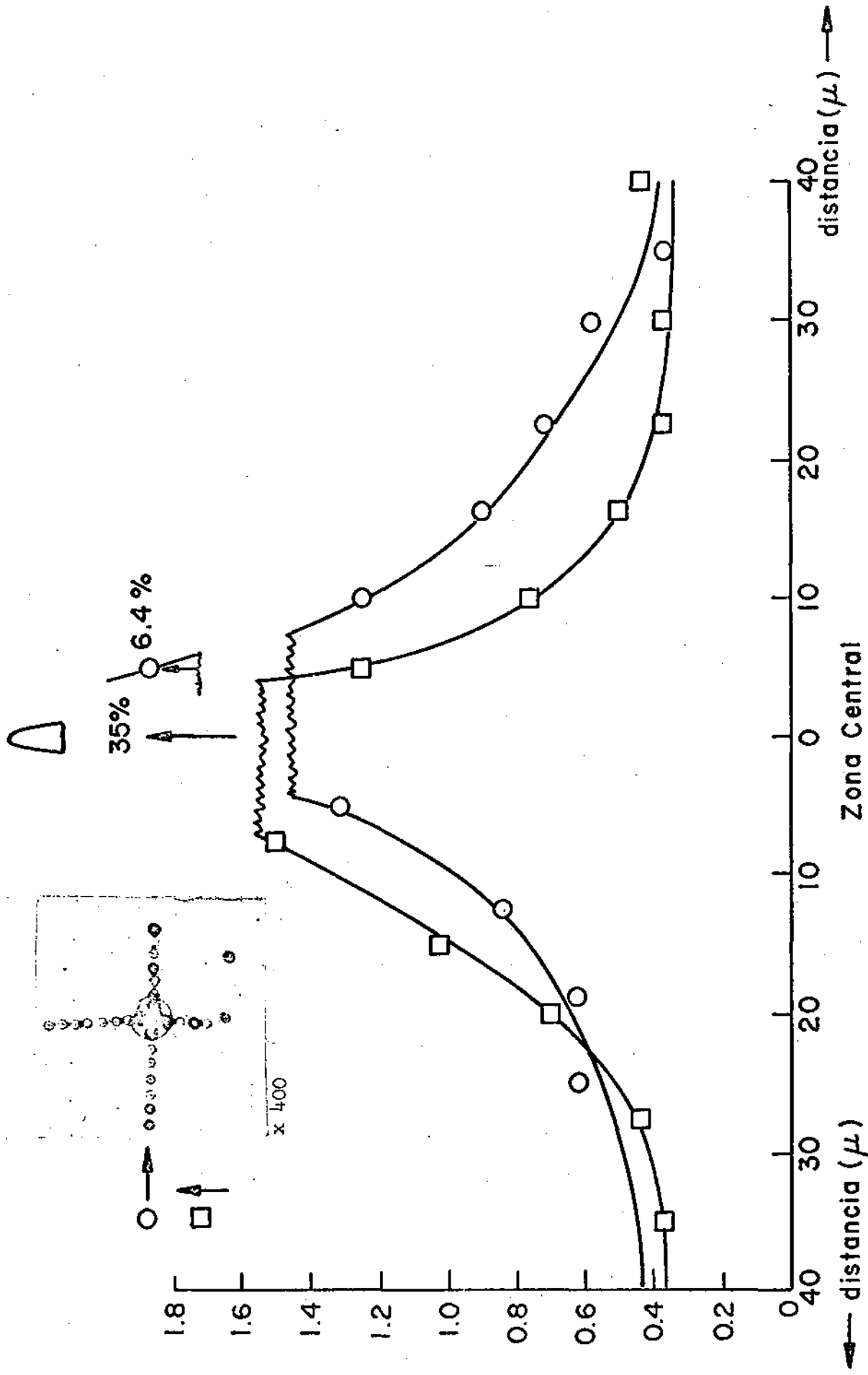
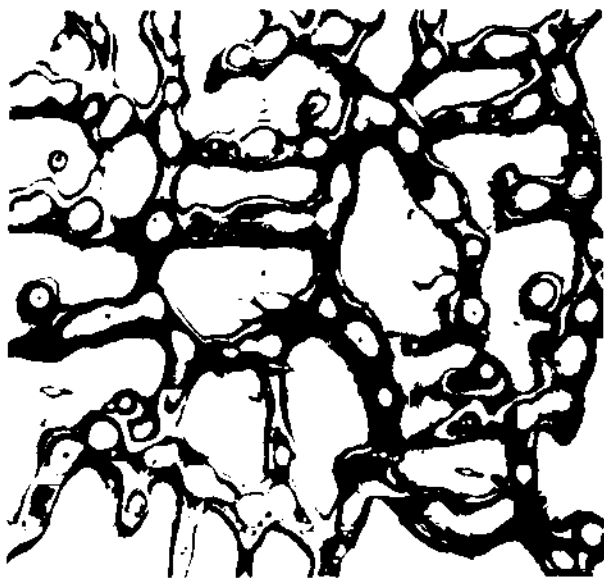
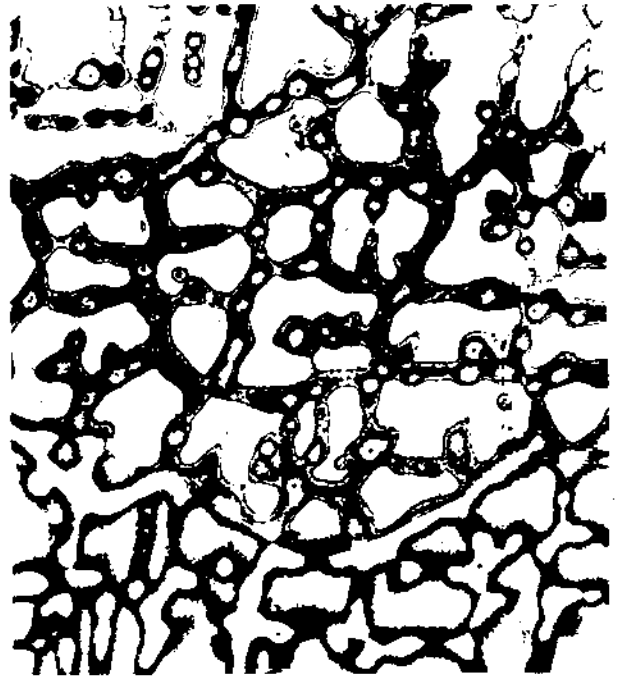


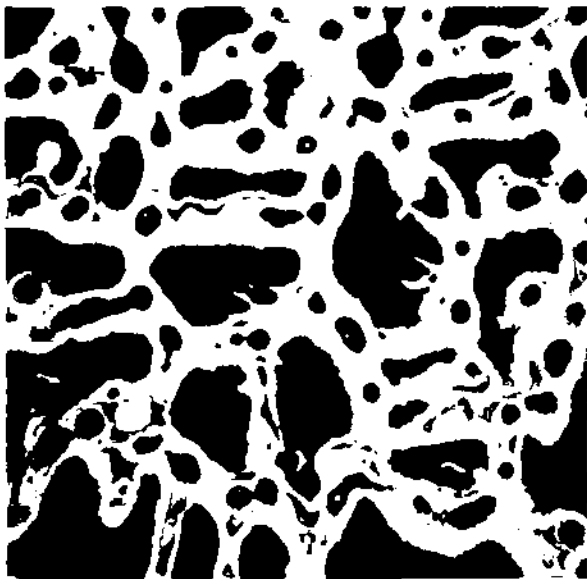
Fig. 14



x 140
Fig. 15. Oxidación anódica.
Campo claro.
Especimen sin recocer



x 100
Fig. 17. Oxidación anódica.
Campo claro.
El mismo espécimen que
en la Fig. 15



x 140
Fig. 16. Oxidación anódica.
Campo oscuro.
La misma superficie que
en la Fig. 15

TABLA I

RECOCIDOS EFECTUADOS EN BAÑO DE PLOMO

ESPECIMEN	TEMPERATURA DE RECOCIDO	N° DE RECOCIDO	TIEMPO DE CALENTAMIENTO	TIEMPO DE RECOCIDO
Ia	400° C	1°	35	120
		2°	25	120
		3°	25	120
		4°	20	180
		5°	25	180
II	450° C	1°	22	30
		2°	22	30
		3°	20	20
		4°	20	20
		5°	22	20
		6°	20	30
		7°	20	30
		8°	25	60
		9°	30	70
		10°		
III	513° C	1°	45	5
		2°	35	5
		3°	45	5
		4°	30	5
		5°	30	20
		6°	30	20
		7°	30	20
		8°	25	40
		9°	20	60
		10°	35	180
VIIa	595° C		30	30
VIIb	595° C		20	15
VIIc	595° C		30	5

TABLA II
CONTAJES CORRESPONDIENTES A LOS
HISTOGRAMAS DE LAS FIGS. 12 Y 13

N° DE CUENTAS (FIG.12)			N° DE CUENTAS (FIG.13)		
1337	2884	13918	904	2800	15296
1573	2929	14109	1316	2837	15535
1694	3041	14835	1319	2856	16907
1776	3121	15167	1422	2871	17120
1823	3170	15832	1490	2873	17286
1865	3328	16396	1600	2951	18107
1876	3389	16640	1726	3018	18144
1908	3442	16930	2052	3018	19399
2040	3274	17629	2082	3111	19646
2069	3604	18590	2104	3146	20934
2072	3805	19320	2107	3163	21041
2084	4078	19528	2118	3503	21082
2085	4490	20924	2295	3567	22029
2115	4790	21153	2333	3620	22980
2145	4944	21742	2338	3841	23234
2169	5560	22172	2356	4848	23812
2169	5737	23137	2391	4976	24144
2221	5909	23760	2408	5513	24153
2242	5968	24181	2418	5955	24206
2274	7044	25417	2439	6800	24184
2282	7137	26210	2447	7110	24760
2317	7387	27235	2492	7632	25183
2348	8539	28140	2496	7636	26787
2397	8934	28171	2499	8263	27897
2488	9127	29107		8856	28847
2512	9339	29458	2542	9246	29791
2548	9524	29495	2613	10451	30039
2576	9764	30650	2659	11843	30194
2644	10168	32120	2682	12978	30286
2649	10681	32612	2722	13227	30517
2750	11264	32911	2726	13377	30832
2770	13025	34401	2728	13549	30939
2773	13328	35636	2766	13786	31348
2802			2787		
Promedio: N=10656 Mediana: N=5650 Promedio de la mitad inferior de la distribución: N(50)=2705			Promedio: N=10846 Mediana: N=4976 Promedio de la mitad inferior de la distribución: N(50)=2608		

El número de cuentas en el patrón es, para un intervalo de tiempo igual al que se utilizó para la muestra (100 seg.), $\sim 10^5$. Por lo tanto, los valores aquí dados son aproximadamente iguales a las concentraciones porcentuales, salvo un factor 10^3 .

TABLA III

PARES DE CONCENTRACIONES MEDIDAS EN
EN NODOS CON HACES DE DISTINTO TAMANO ($\phi=2\mu, 20\mu$)

$C(2\mu)$ %	$C(20\mu)$ %
0.812	0.691
1.443	0.683
1.641	0.975
1.706	1.121
1.793	1.092
2.275	1.049
2.296	1.066
2.332	1.471
2.350	1.283
2.447	0.909
2.473	1.392
2.487	1.916
2.501	1.163
2.606	0.758
2.624	1.300
2.700	2.043
2.752	1.492
3.027	1.974
3.097	2.124
10.027	1.101
11.540	1.597
12.518	2.576
17.252	1.212
19.298	2.466
20.605	2.434
22.358	2.404
23.724	1.159
27.142	2.841
28.284	3.743
29.564	2.967
31.338	5.772
31.920	7.219
32.542	3.131

TABLA IV

CONCENTRACIONES PROMEDIO MEDIDAS EN LA MATRIZTEMPERATURA DE RECOCIDO: 450° C

TIEMPO DE RECOCIDO TOTAL t	($\phi=2\mu$)	($\phi=20\mu$)
0	0.183	1.670
30'	0.204	0.951
1 h	0.254	1.063
1h 20'	0.253	0.664
1h 40'	0.334	0.676
2 hs	0.376	0.848
2hs 30'	0.295	0.550
3 hs	0.344	0.671
4 hs	0.374	0.497
5hs 10'	0.387	0.543
8 hs	0.344	0.526

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

El uso de las dos técnicas experimentales utilizadas resulta, como se ha afirmado en el capítulo anterior, en informaciones complementarias. En efecto, el análisis por microsonda electrónica describe en forma cuantitativa la evolución de los nodos de la subestructura a través de recocidos isotérmicos. Este estudio es importante para la comprensión de la estabilidad de las subestructuras de solidificación ya que los nodos constituyen la manifestación característica y continua de la inestabilidad de la interface sólido-líquido durante el crecimiento cristalino.

El barrido por sonda lineal provee de un mapa de la superficie, pero su sensibilidad es limitada. Es entonces que la oxidación anódica de la superficie investigada surge como técnica metalográfica de gran valor. No sólo es importante en las etapas finales de la homogeneización, una vez que los nodos se han disuelto, sino también durante las primeras etapas. Por su alta sensibilidad, provee de una información más fina y detallada de la morfología de la superficie observada que la técnica de barrido. En otras palabras, la combinación de ambas herramientas, el microanálisis cuantitativo y la observación metalográfica ofrece un cuadro preciso del fenómeno estudiado y permite inferir cuáles son los mecanismos que lo gobiernan.

1. Características de los nodos.

La configuración de soluto en los nodos depende de la concentración global de soluto, de los parámetros del sistema (k_0, m), de las condiciones de crecimiento. En un corte transversal a la dirección de crecimiento, los nodos presentan una sección aproximadamente circular (Fig 1), mientras que en un corte paralelo a dicha dirección, las depresiones nodales alcanzan longitudes varios órdenes de magnitud superiores a su diámetro, según puede estimarse (1). A lo largo de estos canales pueden producirse fluctuaciones de la concentración del soluto incorporado en la fase sólida. Ello da como resultado la aparición de nodos altamente segregados con morfología de esferoides achatados (2,3,4,5,6).

Concretamente, pueden señalarse los siguientes aspectos de los nodos:

- i) tamaños variables, de nodo a nodo, tanto en una dirección normal como en una paralela a la dirección de crecimiento cristalino;
- ii) tamaño variable de secciones transversales a lo largo de un mismo nodo;
- iii) concentraciones que pueden variar de nodo a nodo, independientemente del tamaño, desde valores pequeños (solución sólida) hasta valores muy altos (fase θ Al_2O_3) (6);
- iv) Perfiles de concentración diferentes, aún en nodos que presentan igual concentración máxima (medida con

un haz de 2μ de diámetro).

- v) la distribución espacial de nodos varía como resultado de los recocidos sucesivos. En efecto, a medida que se progresa en los tratamientos, los nodos se van disolviendo reduciéndose de este modo el número de nodos. Como consecuencia de las características mencionadas en los puntos anteriores, esa evolución no es necesariamente uniforme en todo el volumen del espécimen, sino que varía generalmente de zona a zona.

De los aspectos señalados se concluye que un dado corte transversal de un espécimen intersecta distintas configuraciones morfológicas de nodos, y a medida que se avanza en los recocidos, también diferentes distribuciones espaciales a través de ese corte invariante.

2. Estadísticas*

Los nodos de una sección particular constituyen una sub-población que está distribuída en concentraciones -la población total es infinita, está constituída por los nodos que se observarían en los infinitos cortes posibles del espécimen.

El análisis cuantitativo debe pues encararse, desde el punto de vista matemático, en términos estadísticos; esto es, debe elegirse una muestra representativa de la población y una o varias estadísticas que describan las características relevantes de la misma.

*Todos los conceptos estadísticos que siguen a continuación se reseñan en el apéndice II.

La estadística elegida para seguir la evolución temporal de los nodos ha sido la media aritmética de las concentraciones de cada una de las distribuciones obtenidas.

Esta elección es la más natural, ya que las mediciones se realizan sobre concentraciones. Sin embargo, debe señalarse que esta estadística no caracteriza en forma total las distribuciones obtenidas; la información mas completa está dada, en cada experiencia, por el histograma de concentraciones y por las fotomicrografías correspondientes.

La importancia de la observación metalográfica reside no sólo en el hecho de que provee una información global acerca del estado de la microsegregación. También desempeña un papel primordial en la comprobación de la validez de la muestra a partir de la cual se obtuvo la concentración promedio \bar{c} . En efecto, la variación de \bar{c} en función del tiempo debe ser compatible con esas observaciones.

Otras estadísticas usadas han sido las medianas conjuntas de dos distribuciones para comprobar hipótesis relativas a la tendencia central de las distribuciones y su forma.

3. Técnicas de muestreo.

El método de elegir una muestra se denomina, en el lenguaje estadístico, diseño del experimento. El diseño de un experimento debe satisfacer la condición de proveer toda la información requerida.

Los resultados de dos diseños diferentes, si ambos se aplican en forma correcta, deben resultar en estadísticas compatibles. Los diseños más ampliamente utilizados son los de muestreo al azar sin y con reemplazo, y los que implican estratificación.

Las informaciones provistas por cada uno de esos diseños son, en el caso del presente trabajo, diferentes. La concentración media de soluto en los nodos evoluciona como consecuencia de dos fenómenos concurrentes: por una parte, la migración de soluto hacia la matriz, por otra parte, la variación espacial mencionada más arriba que resulta en una disminución progresiva de la población.

La estadística de una muestra de tamaño constante, cuando esta muestra ha sido tomada al azar, contiene información tanto con respecto a la evolución temporal como a la evolución espacial de los nodos.

El muestreo por estratos iguales de los cuales se elige uno y cuya sub-población constituye la muestra excluye la variable espacial y acentúa la otra característica, la evolución temporal. Dicho de otro modo, el aumento del número de aspectos variables en una estadística dada hace que su variación en términos de uno de esos aspectos sea menos pronunciada que en el caso en que el muestreo elimina las variables cuyos cambios no se consideran.*

*Esto ha sido corroborado, como se expone más adelante, haciendo dos series de experiencias a una misma temperatura (400°C) utilizando los dos tipos de muestreo.

Las razones expuestas constituyen la base de la utilización del muestreo por estratos. Los mismos han sido elegidos con el criterio mencionado -el objeto del análisis ha sido estudiar una cinética. Un estrato está definido en esta investigación como una superficie de un área determinada, y todos los nodos observados en ese área constituyen la muestra.

Este diseño tiene limitaciones que es preciso señalar. El estrato -superficie de área determinada- se fija para cada uno de los especímenes al comienzo de una serie de experimentos. Aquí se ha elegido el mismo estrato para todos los especímenes ya que las poblaciones iniciales, previas a cualquier recocido, son las mismas. El estrato analizado es uno cualquiera de la superficie a analizar; si bien el tamaño del estrato se fija de acuerdo con la hipótesis de diferencia nula, esa hipótesis puede ser falsa en una experiencia ulterior, al cabo de un cierto tiempo de recocido total. Esto es, la población puede variar en forma inhomogénea como ya se ha señalado, y el estrato elegido puede tener una densidad de nodos no representativa de la densidad media en esa etapa. Así, las fotomicrografías expuestas en la Fig. 1 bis muestran distintas zonas de una misma sección que han evolucionado en forma diferente en el curso de 6 hs. de recocido a 400°C ; las distribuciones espaciales de nodos son distintas en cada una de ellas. Esta limitación se supera entonces con una inspección rápida de la super-

ficie. Otra limitación es que la superficie analizada no sea en su totalidad representativa de la población total; este hecho puede salvarse con la inspección de las fotomicrografías del espécimen oxidado anódicamente, las que exhiben con claridad las semejanzas y diferencias de las características de la subestructura antes y después de un recocido.

En todas las experiencias se ha hecho un análisis de aleatoriedad por el uso del promedio de diferencias cuadráticas sucesivas; los resultados se exhiben en la tabla I a través del parámetro η .

La determinación del tamaño de muestra en el caso de estadísticas paramétricas de distribuciones conocidas puede hacerse según cálculos perfectamente establecidos en base a niveles de significación prefijados. En esta investigación las distribuciones obtenidas no se asimilan a ninguna distribución conocida.

La desigualdad de Tchebicheff, que no es estrictamente no-paramétrica, pero es independiente de la forma de la distribución se ha usado para determinar el tamaño N de muestra en un nivel del 5%. El resultado obtenido ha sido $N \geq 80$. En las Figs 11 y 12, Capítulo IV, dos distribuciones de 100 puntos muestran que las distribuciones son análogas.

4. Cálculo numérico de las concentraciones.

Las concentraciones máxicas de los nodos fueron de-

terminadas a partir de los datos obtenidos por medio de la microsonda con el haz de 2μ de diámetro, por cálculo efectuado en computadora.

Los datos fueron parcialmente procesados en la computadora G.E./625 Bull-General Electric perteneciente a YPF (Yacimientos Petrolíferos Fiscales) y en parte en la Philco 2000 del Departamento de Computación de Ford Motor Co. Para ello se preparó un programa en lenguaje Fortran IV que permitió el cálculo de concentraciones experimentales (relación de intensidades medidas en el espécimen y el patrón) y su posterior corrección por los diversos efectos secundarios. El programa de concentraciones corregidas fue realizado y ejecutado en forma separada (5) según el esquema ZAF descrito en el apéndice I y los resultados fueron introducidos en la forma de una tabla doble valor experimental/valor corregido. Una vez obtenidas las concentraciones corregidas se ordenó el cálculo de momentos y cumulantes de la distribución hasta el sexto orden. Este cálculo tuvo por objeto estudiar si era posible atribuir a alguna (o varias) de las distribuciones una expresión analítica conocida y usarla entonces como hipótesis en el resto de las distribuciones. El resultado ha sido negativo. A continuación se ha hecho un test de aleatoriedad y cálculos de asimetría y curtosis de las distribuciones.

Los datos de concentraciones y sus correspondien-

tes errores estadísticos absolutos y relativos porcentuales fueron impresos, seguidos de los parámetros mencionados. El programa prosiguió con una ordenación de las concentraciones por valores crecientes a fin de facilitar la determinación de la mediana.

El programa descrito se incluye en el apéndice III junto con algunos ejemplos de salidas de datos.

Los valores del promedio \bar{c} y la mediana \hat{c} de cada distribución se incluyen en la tabla I; los valores calculados de las asimetrías, S_k y χ_1 , y de la curtosis, χ_2 , se presentan en la misma tabla. Un análisis de estos parámetros ha sido hecho, pero ofrece muchas dificultades; como puede observarse de las variaciones en los diversos grupos de experiencias no hay ningún resultado interpretable de manera única. Por lo tanto, no se han incluido gráficos de los análisis.

Los histogramas se han construido tomando en abscisas intervalos de 0.5% en concentración a partir del valor 0.5-1%*. La ordenada es el número de nodos detectados con concentraciones en el rango correspondiente.

La inspección de los histogramas debe tomar en cuenta que las concentraciones registradas están afec-

*El agrupamiento de datos en la forma de un histograma tiene por objeto lograr la remoción del comportamiento errático de pequeñas secciones, conservando las variaciones mayores y características. Es con este criterio que se ha elegido el intervalo de 0.5% en la mayoría de los casos. En los histogramas correspondientes a las etapas finales ha sido necesario, en algunos casos, tomar intervalos más pequeños.

tadas de errores absolutos diferentes -crecientes con las concentraciones. La observación de la Fig. (2) donde se ha representado junto con el histograma los errores absolutos asociados con cada intervalo, muestra que los mismos siguen una ley prácticamente lineal, salvo los valores asociados a los intervalos inferiores.

5. Resultados y Análisis de las experiencias.[#]

Los resultados experimentales se presentan, para cada conjunto de experiencias por los histogramas obtenidos y las imágenes X correspondientes; en algunos casos también se muestran las imágenes electrónicas (En los histogramas \bar{c} indica el tiempo de recocido parcial, t el total). A continuación se exhiben las fotomicrografías obtenidas en las distintas etapas de los recocidos, agrupadas por espécimen para facilitar la observación de la evolución de la subestructura. Se expondrán seguidamente los resultados más relevantes de todas las experiencias y su análisis en forma separada para cada espécimen.

A. 1) Especimen Ia. Este espécimen fue tratado a 400°C y su evolución puede seguirse a través de los histogramas Figs 3 a 10 y las imágenes X, Fig 11. La Fig 12 muestra la variación de la concentración promedio \bar{c} al cabo de cada tratamiento. Se nota un aumento inicial pronunciado seguido de una disminución mas pronunciada al comienzo y más lenta hacia el final.

[#] Ver nota al pie de la página 71

El aumento inicial se explica por el tipo de evolución que sigue la población de nodos; los de más baja concentración -sin una segunda fase o en una zona terminal del esferoide achatado descrito más arriba- son los primeros en disolverse, mientras que los de más alta concentración sufren una evolución más lenta. Esto es claro en los histogramas de concentraciones en el espécimen sin recocer y al cabo del 1^{er} recocido (2 hs.) Figs. 3 y 4. En ellos se observa un estrechamiento de la distribución hacia los valores más bajos en concentraciones (alrededor del intervalo 1-1.5%), y la "supervivencia" de nodos en los rangos más altos hasta los valores máximos (30 a 37.5%) si bien la densidad de nodos disminuye en forma constante como puede observarse en la Fig 12bis. Valores promedio de la densidad de nodos en las muestras analizadas se incluyen en la tabla I para cada experiencia. Las alteraciones de la subestructura total se hacen notables al cabo de 6 hs. de recocido, siendo la evolución ulterior más lenta. El cambio estructural sufrido entre el 6° y 8° recocido, 16 y 42 horas respectivamente, marca la dirección de la evolución en forma perfectamente reconocible. Las zonas claras que se ven en las fotografías (Figs 45-f y g) son partes de dendritas (ramas primarias) que aún permanecen deprimidas en soluto. Al cabo de 66 horas de recocido las zonas deprimidas se han esfero-

dizado mostrando las últimas señales de inhomogeneidad.

ii) Espécimen Ib. Su evolución puede seguirse en las Figs. 13 a 23. La Fig 23bis permite observar en las imágenes X la igualdad de la evolución de este espécimen con la del Ia. La variación de \bar{c} está presentada en la Fig. 12 junto con la del espécimen Ia. El muestreo en este caso ha sido al azar y las distribuciones muestran, en una escala de tiempos más amplia un comportamiento similar al observado en el espécimen anterior. El valor de \bar{c} dado en la tabla obtenido al cabo de 21 horas corresponde al promedio medido en la matriz. La densidad de nodos ha disminuído drásticamente (obsérvese el valor correspondiente, para el mismo intervalo de tiempo en el espécimen Ia), a causa de ello es muy probable que el corte haya sido desfavorable en el sentido mencionado más arriba, por lo que no se observó ningún nodo.

iii) Comparación de los resultados i) y ii). Las curvas de \bar{c} vs. tiempo corroboran las afirmaciones hechas en 3. al discutir los efectos del muestreo en los resultados.

Las muestras investigadas no corresponden a poblaciones clasificadas de acuerdo a la evolución de características iguales. Esta afirmación es adicionalmente confirmada por tests estadísticos. Un test de medianas hecho con los datos de los especímenes sin reconocer

da como resultado una misma tendencia central en el nivel de confianza del 5%, lo que es esperable si los muestreos fueron propiamente realizados. El test no paramétrico U de Mann y Whitney aplicado a los mismos datos confirma, en el mismo nivel, que la distribución de concentraciones en nodos es independiente del muestreo realizado (hipótesis de diferencia nula). Este mismo test aplicado a los datos obtenidos, al cabo de 6 hs. de tratamiento, a partir de ambos especímenes, muestra que en ese nivel las distribuciones son diferentes. Los resultados del análisis se dan en la tabla II. Una explicación del test U se da en el apéndice II, en donde se discute detalladamente la formulación de la hipótesis de diferencia nula.

- B. Especímen II. La temperatura de tratamiento usada fué 450°C. Los resultados, exhibidos en las Figs 24 a 37* y en la tabla I muestran un comportamiento de características similares a las de los casos discutidos más arriba. Si bien los nodos han disminuído en forma apreciable a lo largo de los 3 primeros tratamientos (1 h. 20 min. en total), la densidad observada al cabo del 3^{er} recocido (tabla I, Fig 37) es inferior a la medida al cabo del 4^o (2 hs.), lo que permite afir-

*Las imágenes X, que se muestran en la Fig. 35, han sido incluídas por completitud.

mar que el corte no ha sido representativo.

Un análisis de medianas hecho entre distribuciones sucesivas (tabla II) muestra que al nivel del 5% las medianas son iguales al cabo de los sucesivos recocidos, excepto entre el 2° (1 h.) y el 3° (1 h. 20 min.). Como las medianas entre las distribuciones correspondientes al 2° y al 4° (1 h. 40 min.) coinciden, esta variación confirma la posibilidad de un corte desfavorable en el sentido ya mencionado.-Esto es, la sección analizada no es representativa de los nodos de la población, y la concentración-promedio es demasiado baja. La estructura de paredes en esta etapa ha permanecido prácticamente inalterada según lo revelan las fotografías, pero las imágenes X muestran que la diferencia de concentración entre paredes y matriz ha disminuído notablemente.

Al cabo del 4° recocido (1 h. 40 min) ya comienza a notarse un ensanchamiento de paredes, siendo en el curso de los recocidos siguientes la variación de \bar{c} más lenta. Hasta completar 8 hs. de recocido se midieron nodos con concentraciones altas, como se ve en los histogramas, observándose al mismo tiempo alteraciones notables en la morfología de la subestructura total a posteriori del 4° tratamiento.

El cambio morfológico registrado al cabo del 9° recocido (5 hs. 10 min.) es bastante remarcable; en la Fig. 46-g puede observarse en forma dramática el en-

sanchamiento de paredes que ha disminuido notablemente la extensión de los cuerpos dendríticos (zonas claras). Las fotografías obtenidas al cabo del 10^o recocido (16 hs.) son una muestra evidente de la forma en que la subestructura evoluciona; en la Fig. 46-h, puede observarse la separación entre las dendritas primarias y las ramificaciones que estaban originalmente unidas a ellas. La subestructura es notablemente visible en las imágenes electrónicas obtenidas en este caso (Fig 35). Se efectuaron 2 recocidos más, uno de 8 hs. y luego otro de 17 hs. adicionales. Las Figs 46-i y j muestran el cambio hacia la homogeneización total.

- C. Espécimen III-3. Se recoció a 513° C. En este caso, la evolución es en extremo rápida, Figs 38 a 43. Al cabo de 15 min. de recocido, una exploración de la superficie delató la presencia de un número de nodos excesivamente bajo -En el estrato observado, se localizaron sólo 4, (la Fig 42 d muestra, en el extremo inferior izquierdo, un nodo de una concentración 6%); su promedio está dado en la tabla I, junto con el promedio medido en la matriz (dado entre paréntesis). Este último indica un valor muy cercano al global lo cual confirma que la densidad de nodos ha disminuído notablemente -Al cabo de 20 minutos el número de nodos no ha sufrido mayores alteraciones, pero la concentración en ellos ha decrecido adicionalmente. El valor dado en la tabla corresponde a un promedio tomado sobre los

nodos y la matriz, y es más alto que el promedio homólogo obtenido al cabo del recocido anterior (esto se debe a que uno de los nodos presentó una concentración del orden de la eutéctica, pesando mucho en ese promedio; la Fig 42-e muestra la imagen X obtenida alrededor de ese nodo).

Es evidente que la evolución es mucho más lenta en los recocidos posteriores a los 10 minutos, conclusión que surge usando los datos obtenidos en conjunción con la observación metalográfica de la superficie (Figs 47).

La Fig. 44 muestra la variación de la densidad de nodos en función del tiempo.

- D. Especímenes VIII a, b, c. Tres especímenes del mismo lingote fueron recocidos a 595°C ; VIIIa durante 30 minutos, VIIIb durante 15 y VIIIc durante 5 minutos. La igualdad de las subestructuras y de las distribuciones de nodos con anterioridad a los recocidos, fue corroborada por la observación metalográfica. Como los tiempos de recocido fueron muy breves, se consideró conveniente efectuarlos por separado para evitar la propagación de error en el tiempo total debida a tiempos de calentamiento en recocidos sucesivos. La disolución de nodos ocurre muy rápidamente a esa temperatura, a los 5 minutos de tratamiento ya no se observan nodos. Como tratamientos más breves traen aparejada una incerteza muy grande en el tiempo con

los métodos aquí utilizados, el análisis cuantitativo carecería de valor. Por lo tanto, en este caso, sólo se ha utilizado la observación metalográfica de los especímenes oxidados anódicamente.

La evolución se muestra en la Fig 48; como puede verse, el cambio es notable al cabo de 5 min. por lo cual la disolución de nodos debe haber ocurrido en un lapso mucho más breve; al cabo de 15 minutos se nota muy poca inhomogeneidad, comparable a la observada después de 30 minutos de recocido.

La Fig 49 muestra otro espécimen con células de menor tamaño inicial y la evolución que ha sufrido al cabo de 5 min. de recocido.

6. Comparación de los resultados.

La observación de los histogramas destaca una característica sobresaliente de todas las distribuciones, la asimetría pronunciada hacia valores bajos en concentración ($\sim 2\%$) que está expresada por los valores de la mediana. Esa característica se mantiene a lo largo de todas las distribuciones, pese a las variaciones en la concentración promedio.

El aumento inicial en \bar{c} en las experiencias a 400°C es indudable por la representatividad del muestreo que, como se ha discutido más arriba, va siendo menos efectivo a medida que se progresa en los recocidos. Ese aumento fue explicado en términos de la evolución que sufre la población. Sin embargo no es único, en el sentido de que

una situación análoga se repite por ejemplo en otra etapa de la evolución a 400°C , donde se nota un aumento al cabo de 9 hs. que puede explicarse en los mismos términos. En el espécimen II, la evolución de \bar{c} sigue características semejantes a la del espécimen Ia. En contraste, ese tipo de variación no es notoria a 513°C por la rapidez con que tiene lugar el proceso.

Todas las experiencias indican asimismo una disminución rápida de la densidad de nodos, seguida de una variación más lenta al cabo de 12hs. a 400°C , 2.5 horas a 450°C y 10 min. $< t < 15$ min. a 513°C . Esta observación se complementa con la inspección de las fotomicrografías que muestran, alrededor de esos tiempos, cambios definitivos en el aspecto de las paredes.

Estas observaciones generales proveen la base para interpretar el fenómeno estudiado; éste es el objetivo del capítulo siguiente.

Nota. En algunas experiencias se utilizó la microsonda para detectar la presencia posible de otros elementos, Fe y Si en particular, ya que son las impurezas naturales (junto con el Cu) más abundantes en el Al. En unos pocos casos se detectó Fe en bordes de grano, y en cantidades muy pequeñas en los nodos; no se encontró ninguna relación entre las cantidades de Fe presentes en los nodos y las concentraciones de Cu medidas. Por lo tanto no se consideró ninguna influencia de impurezas en la cinética de disolución de los nodos con respecto al Cu.

REFERENCIAS

1. Kramer J.J., Bolling G.F., Tiller W.A., Trans AIME 227, 374 (1963)
2. Damiano V.V., Tint G.S., Acta Met. 9, 177 (1961)
3. Biloni H., Bolling G.F., Trans. AIME 227, 1351 (1963)
4. Biloni H., Bolling G.F., Cole G.S., Trans. AIME 233, 251 (1965)
5. El programa para el cálculo de correcciones de los datos obtenidos por microsonda fue elaborado por la Sra. C. de Cassa y el Dr. P. Duncumb, y fue provisto por el Dr. R. Tixier al Igro. H. Espejo quién lo adaptó para su uso en la computadora G.E./625 Bull-
General Electric.
6. Davis K.G., Can. Met. Quart 7, 93 (1968)

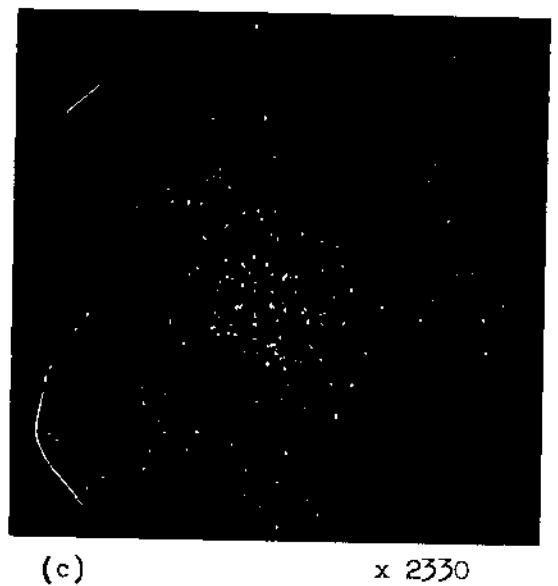
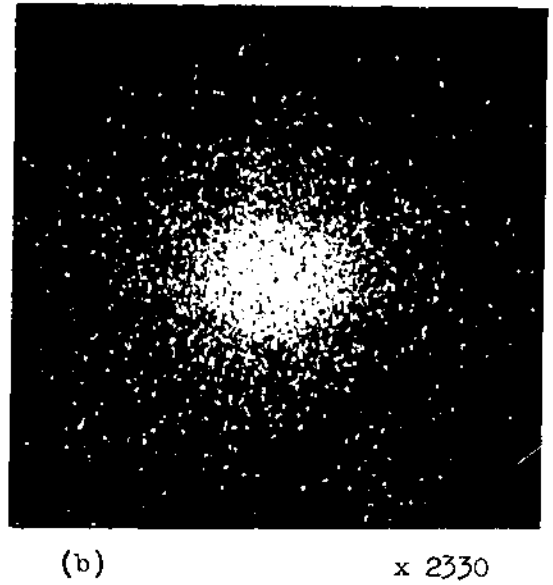


Fig. 1 - Imagenes de un nodo obtenidas por barrido semi-electronico
(a) Imagen electronica
(b) Imagen X (linea K α , del Cu)
(c) Imagen X (linea K α , del Fe)

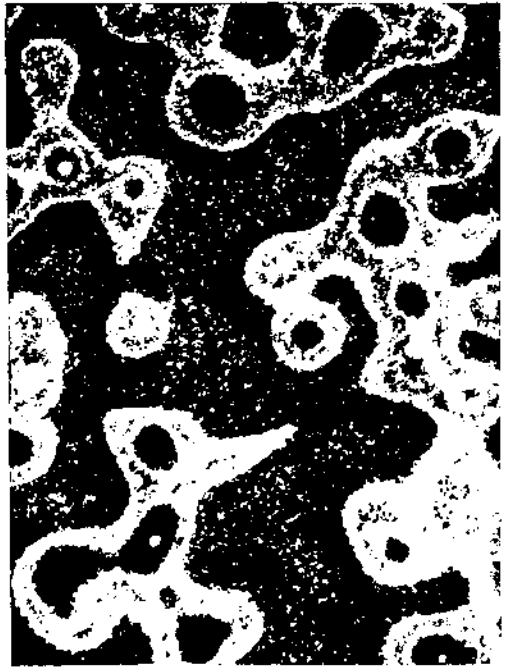
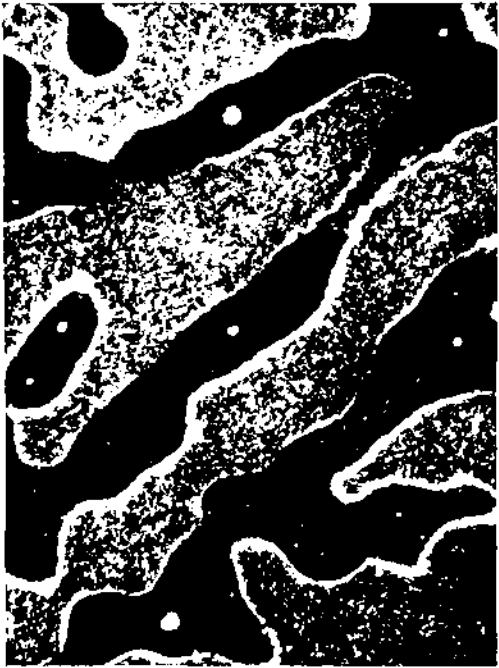


Fig. 1 bis - Fotomicrografias de cuatro zonas diferentes de una misma seccion del especimen I-a, obtenidas al cabo de 6 hs. de recocido a 400 °C. La magnificacion es en todas x 200

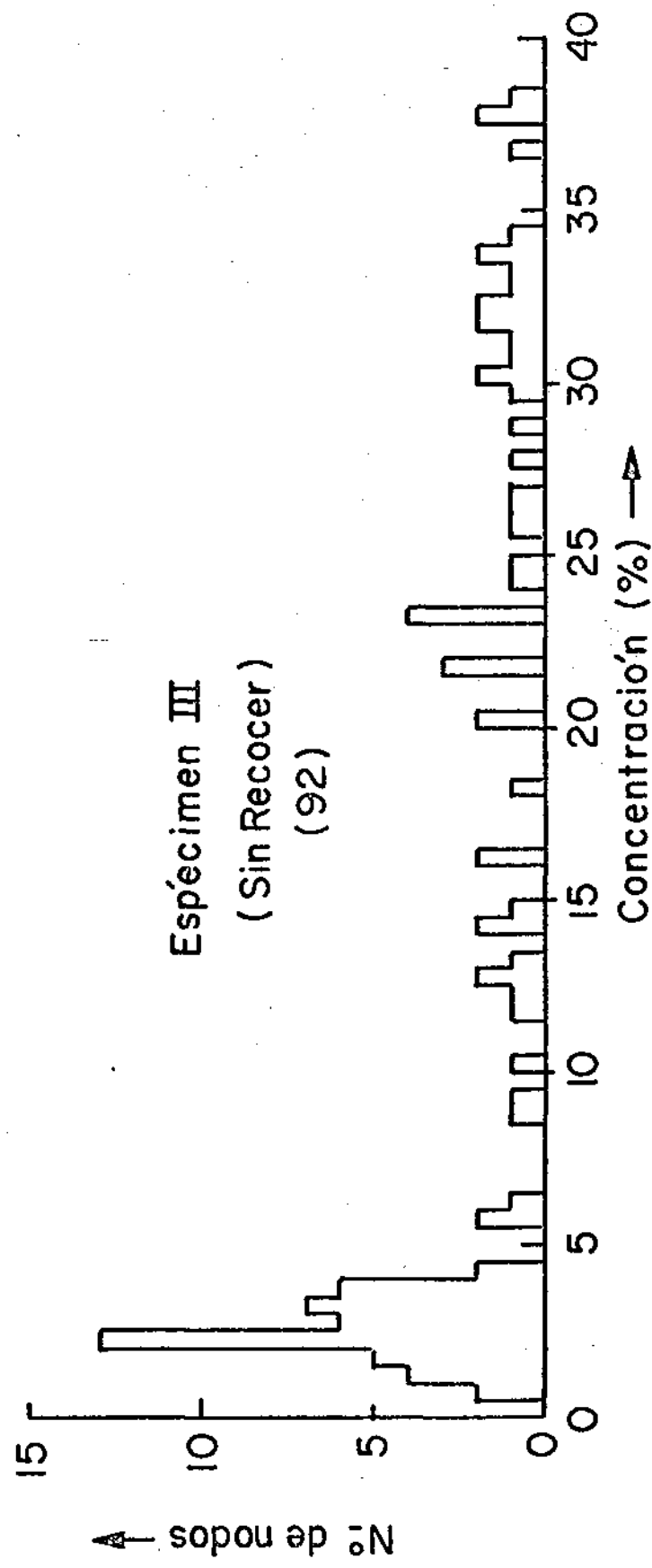
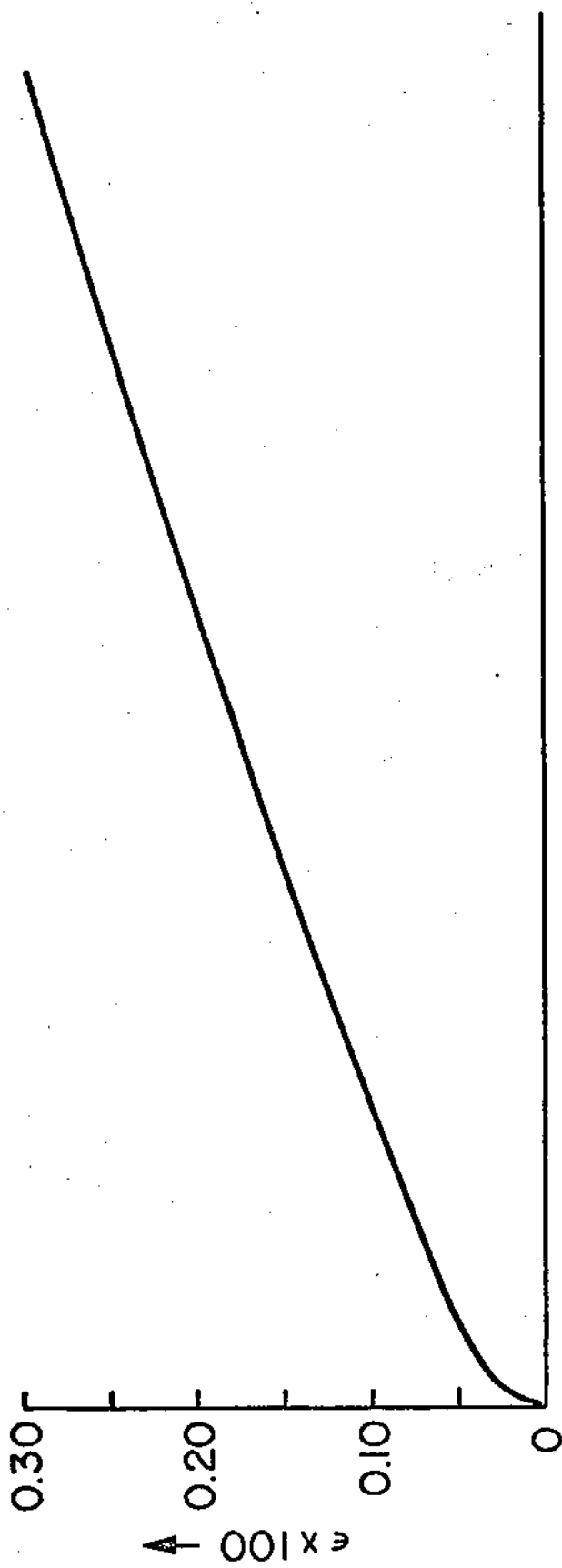


Fig. 2

Inferior : Histograma de concentraciones

Superior : Errores absolutos correspondientes

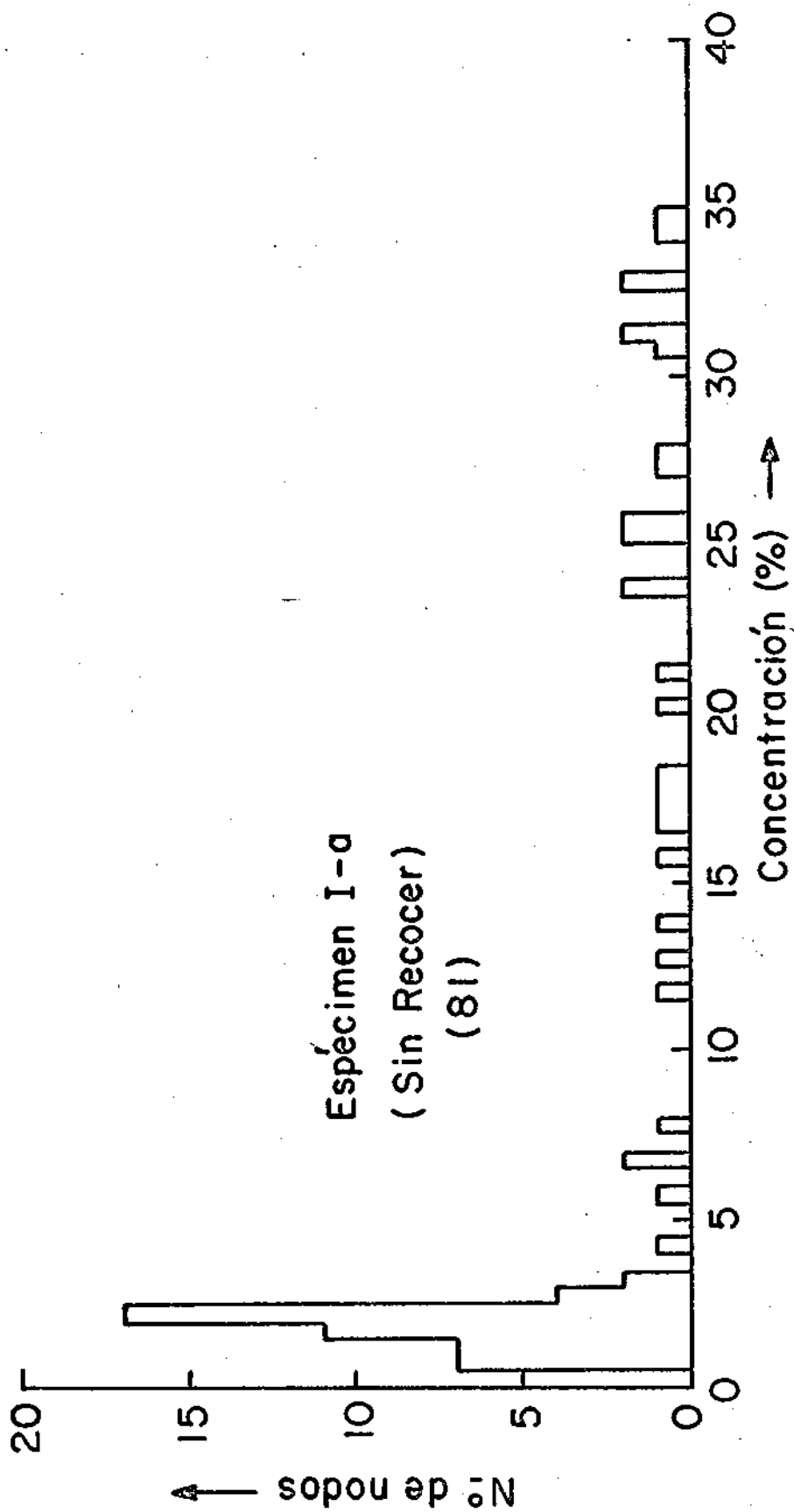


FIG. 3

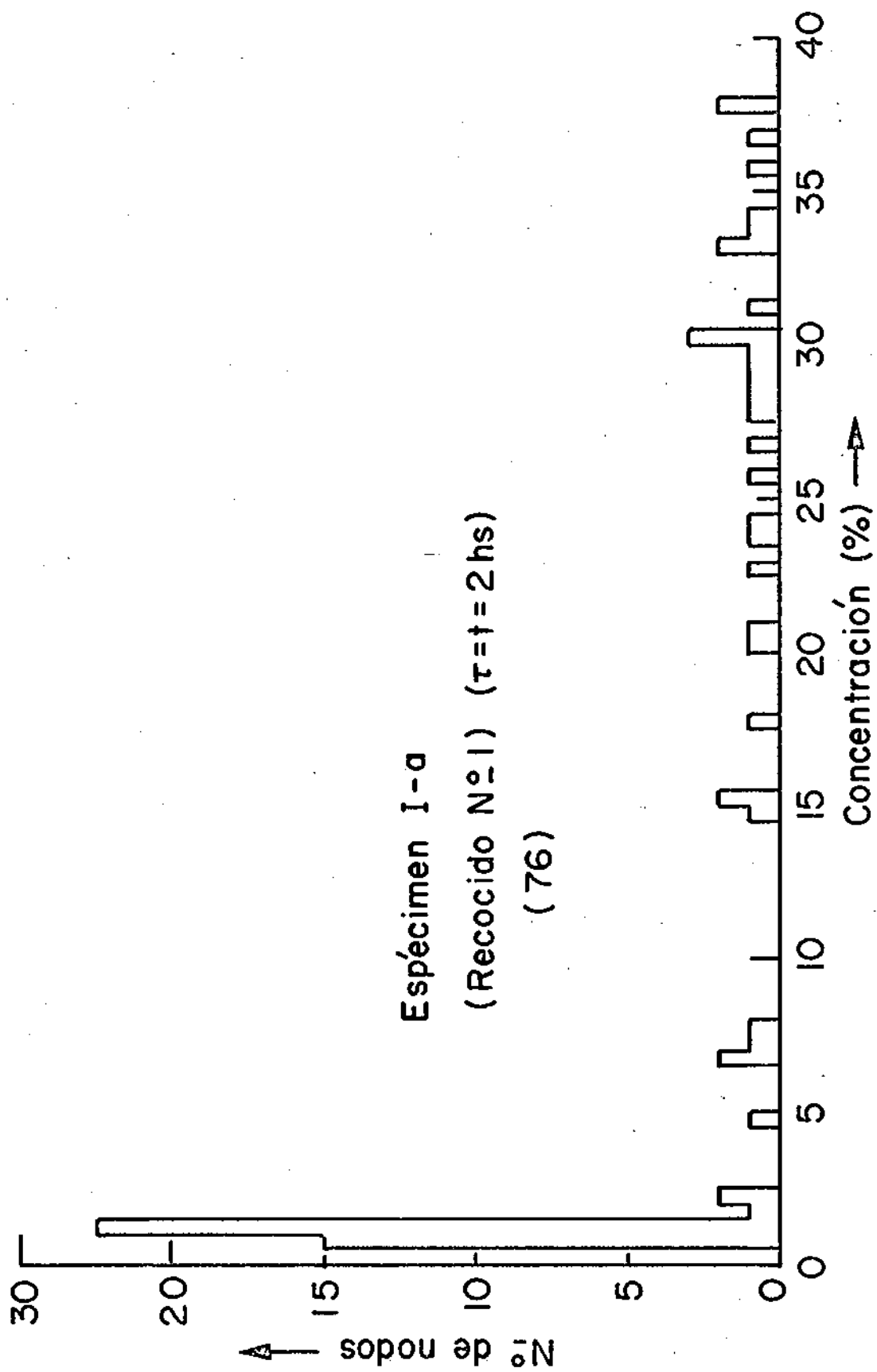


Fig. 4

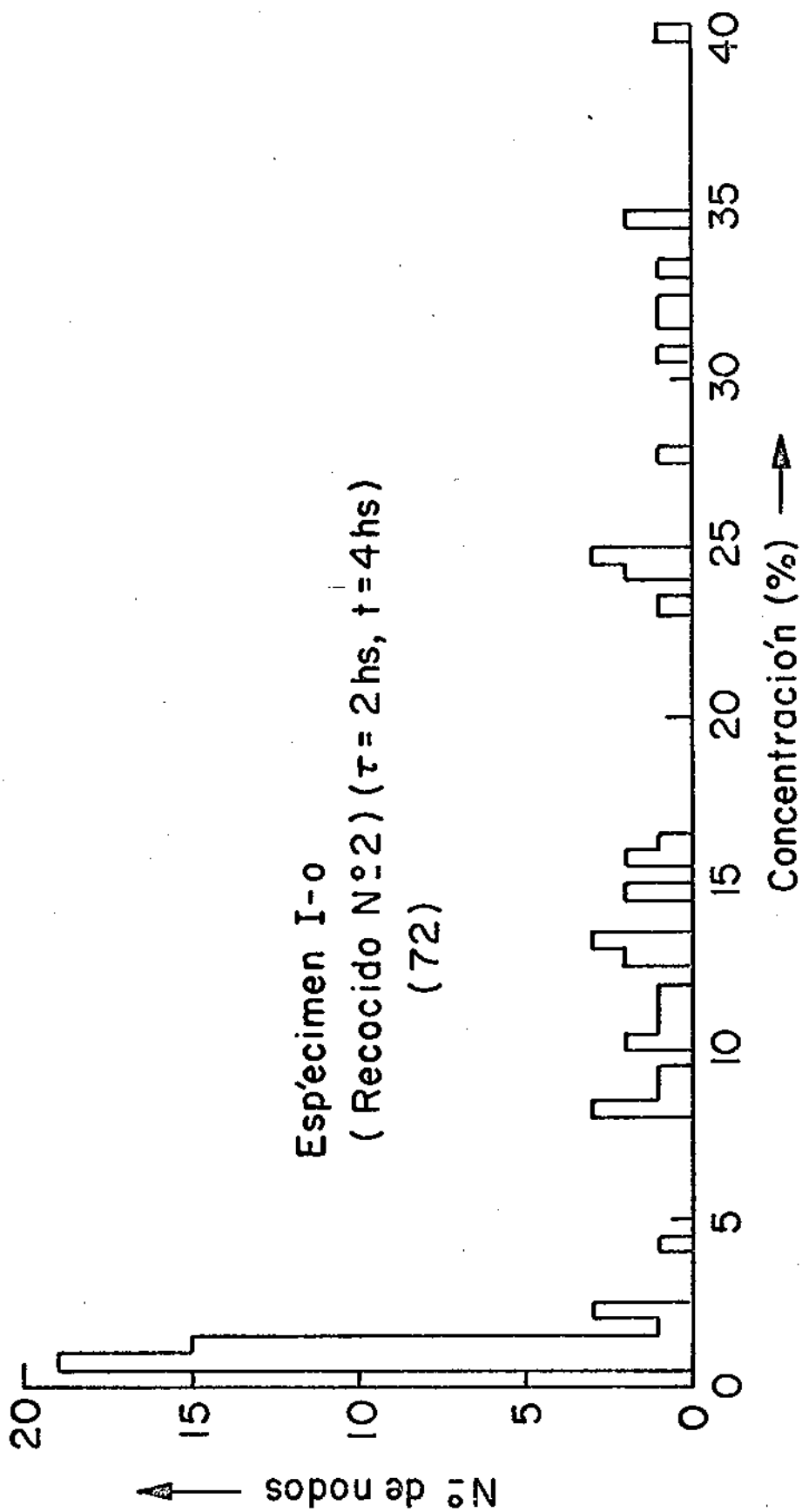


Fig. 5

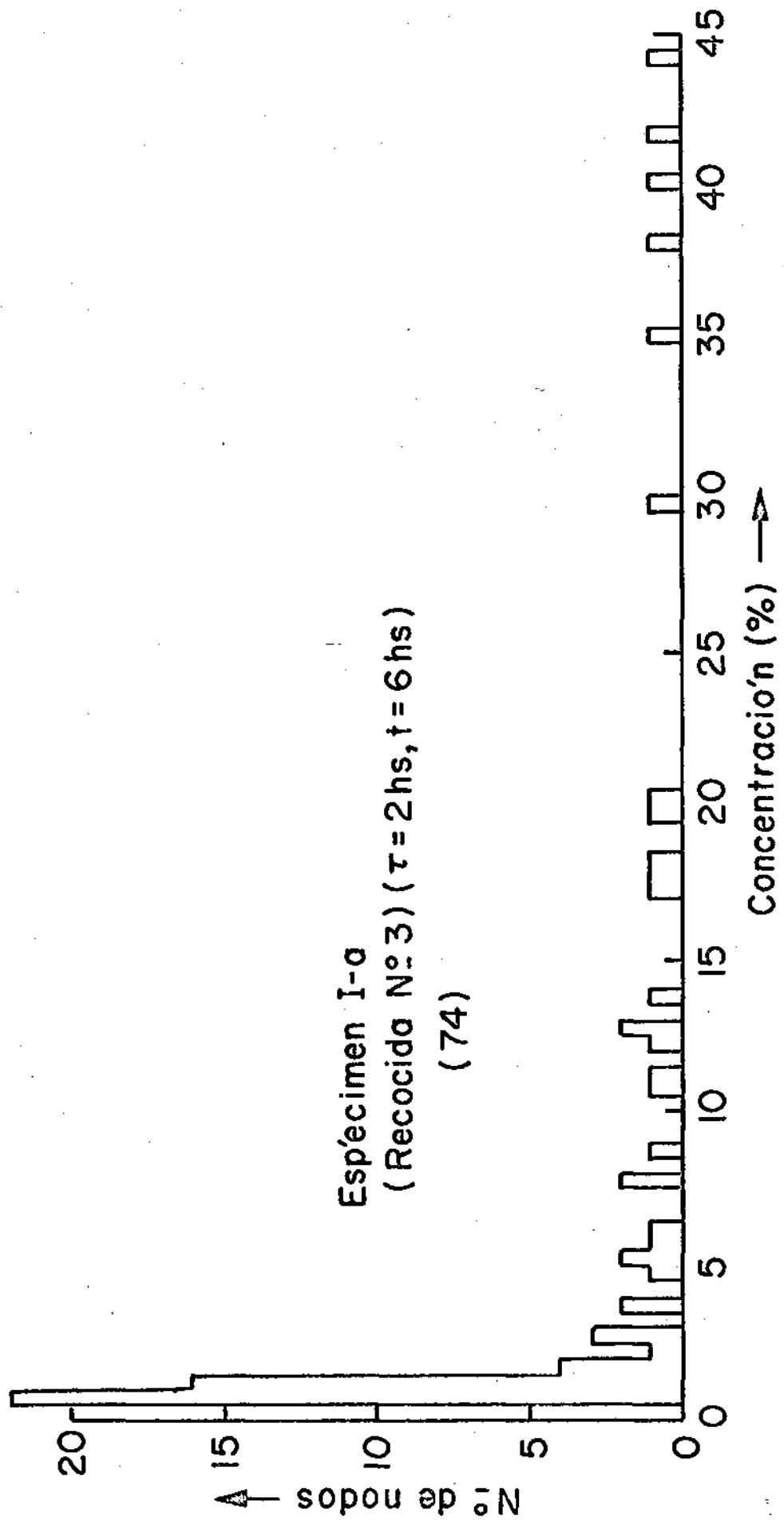


FIG. 6

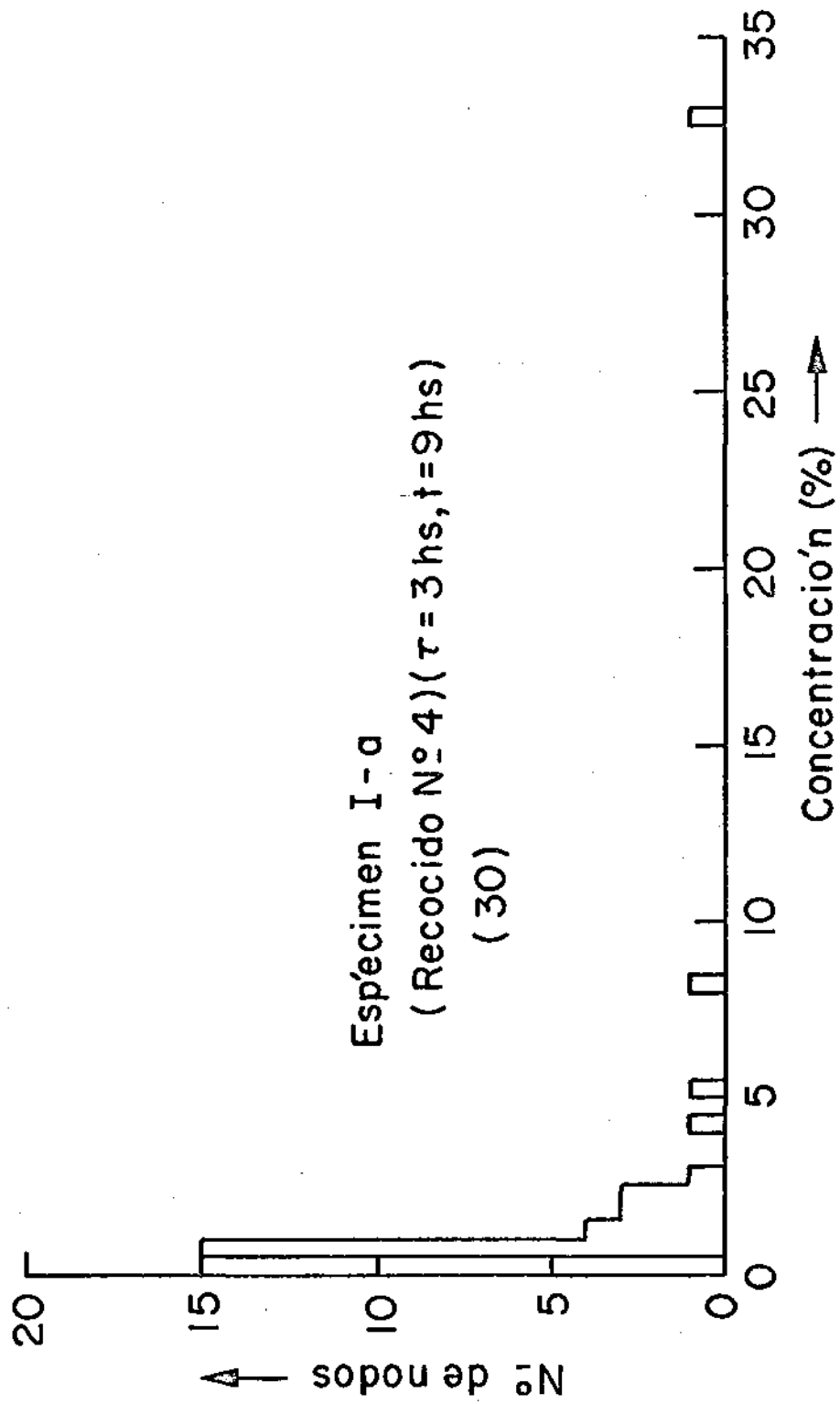


Fig. 7

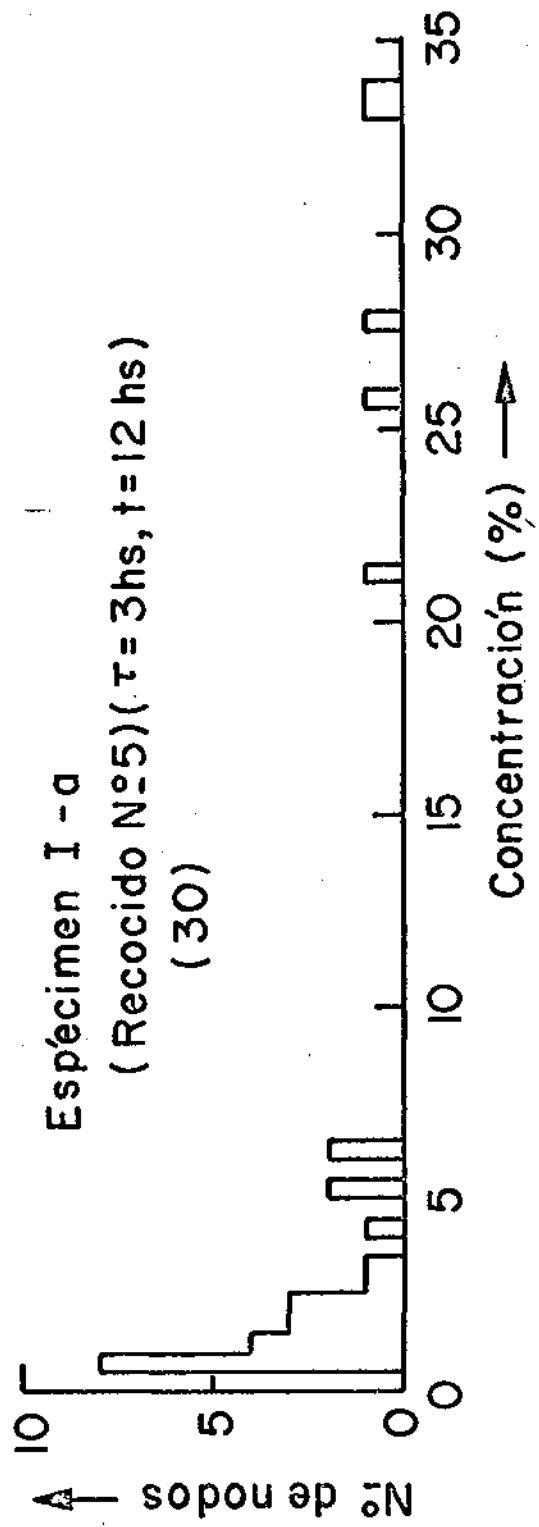


Fig. 8

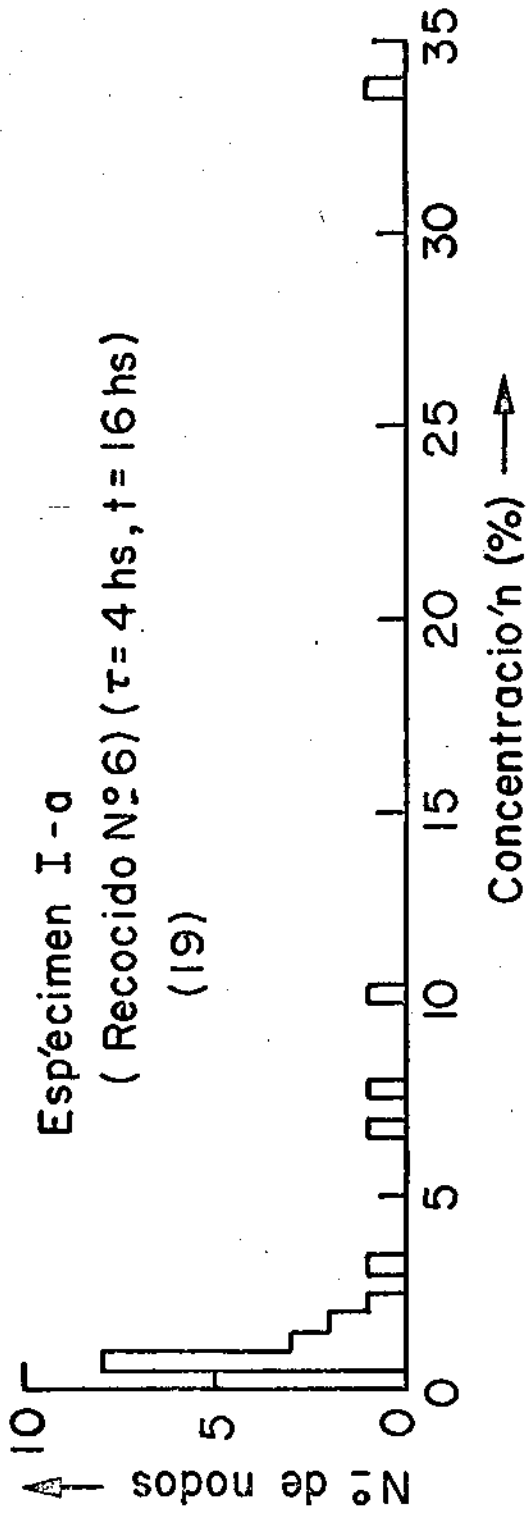


Fig. 9

Espécimen I-a
(Recocido N°7) (t = 5hs, t = 21 hs)
(14)

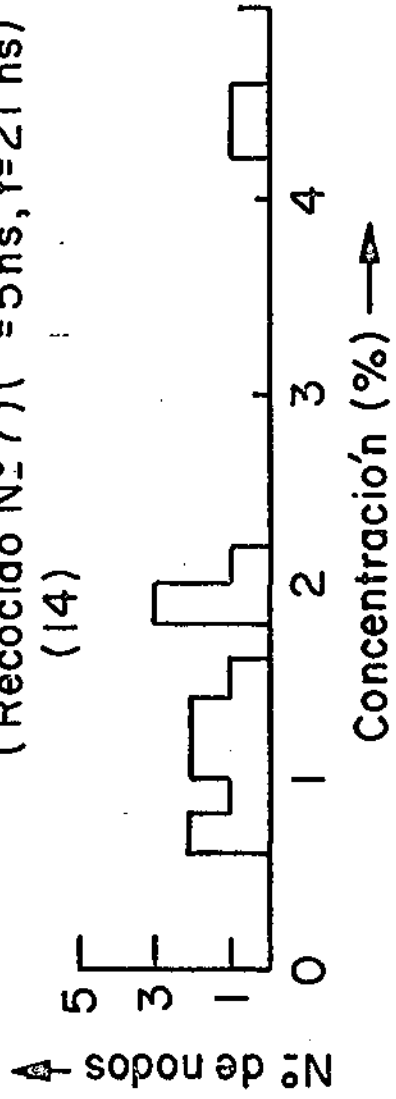
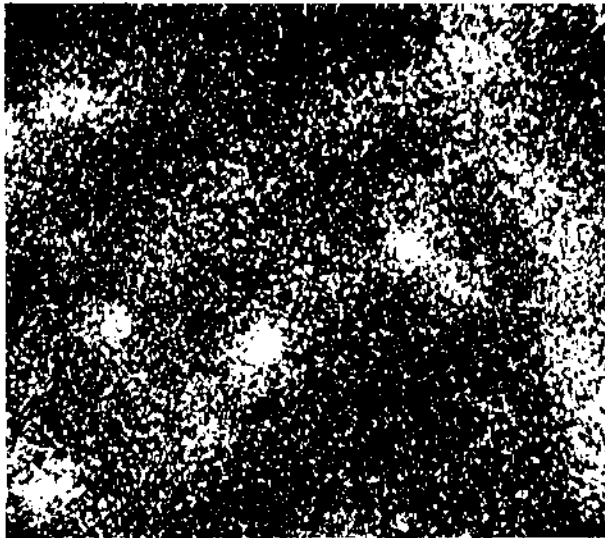
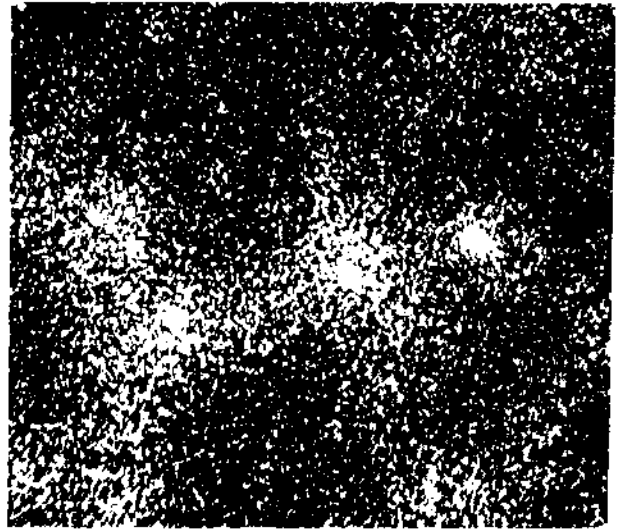


Fig. 10



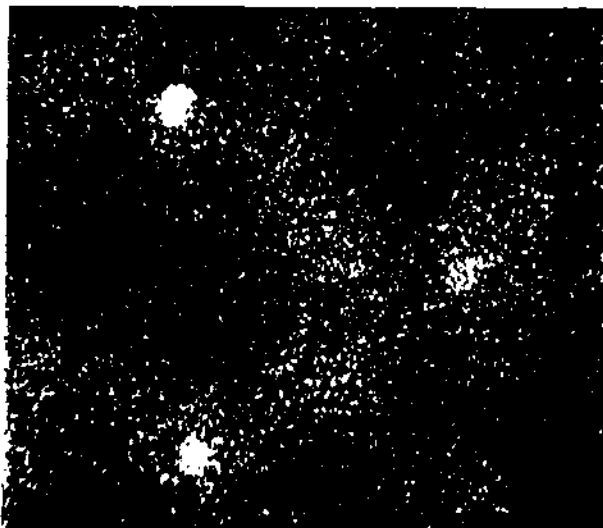
(a)

x 340



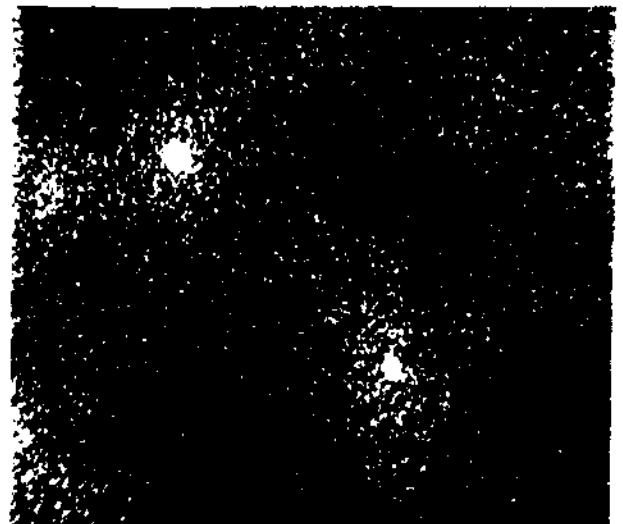
(b)

x 340



(c)

x 340

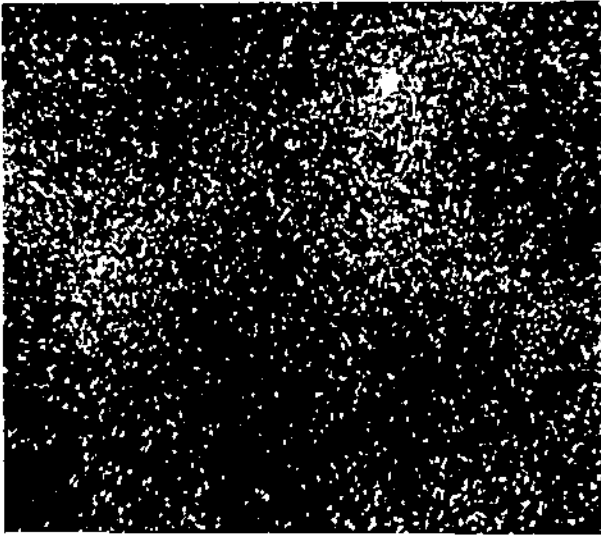


(d)

x 340

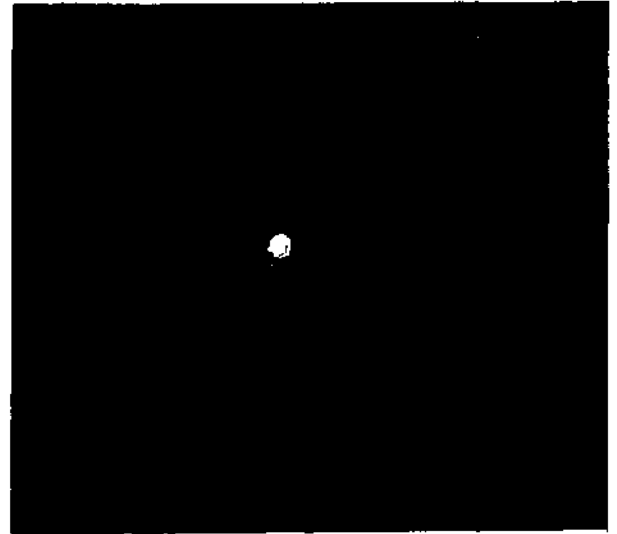
Fig. 11 - Imágenes X del espécimen I-a obtenidas en varias etapas de la evolución a 400 °C

- (a) Sin recocer
- (b) Recocido 2 hs.
- (c) Recocido 4 hs.
- (d) Recocido 6 hs.



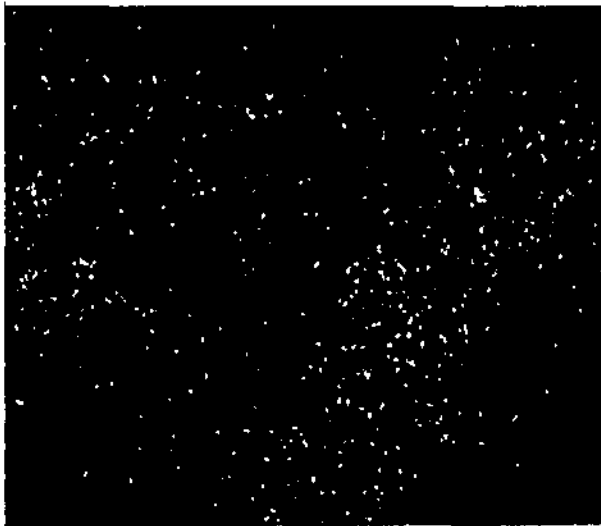
(e)

x 340



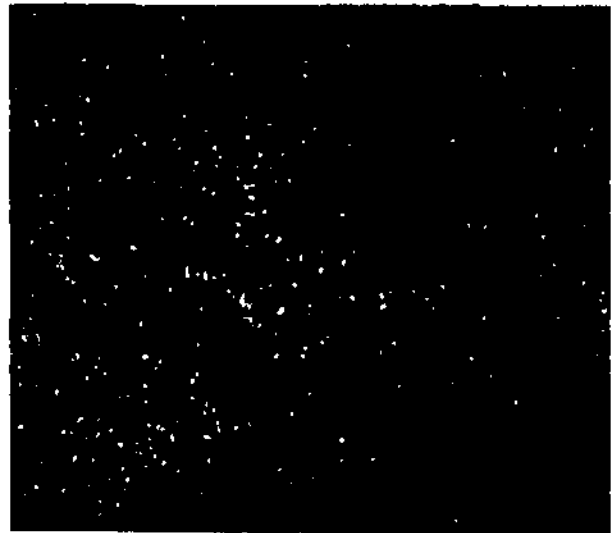
(f)

x 340



(g)

x 340



(h)

x 340

Fig. 11 - (e) Recocido 9 hs.
(f) Recocido 12 hs.
(g) Recocido 16 hs.
(h) Recocido 21 hs.

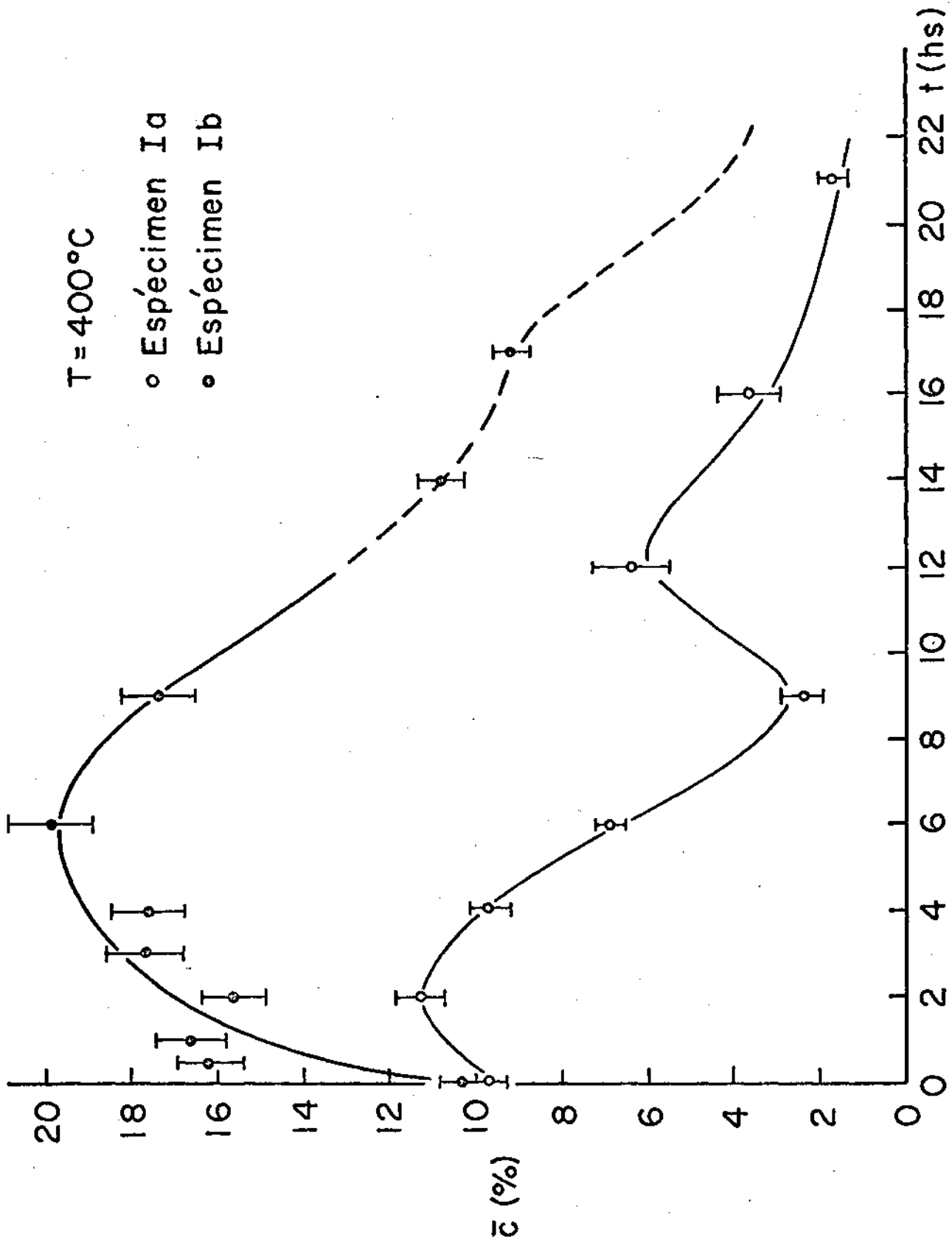


FIG. 12

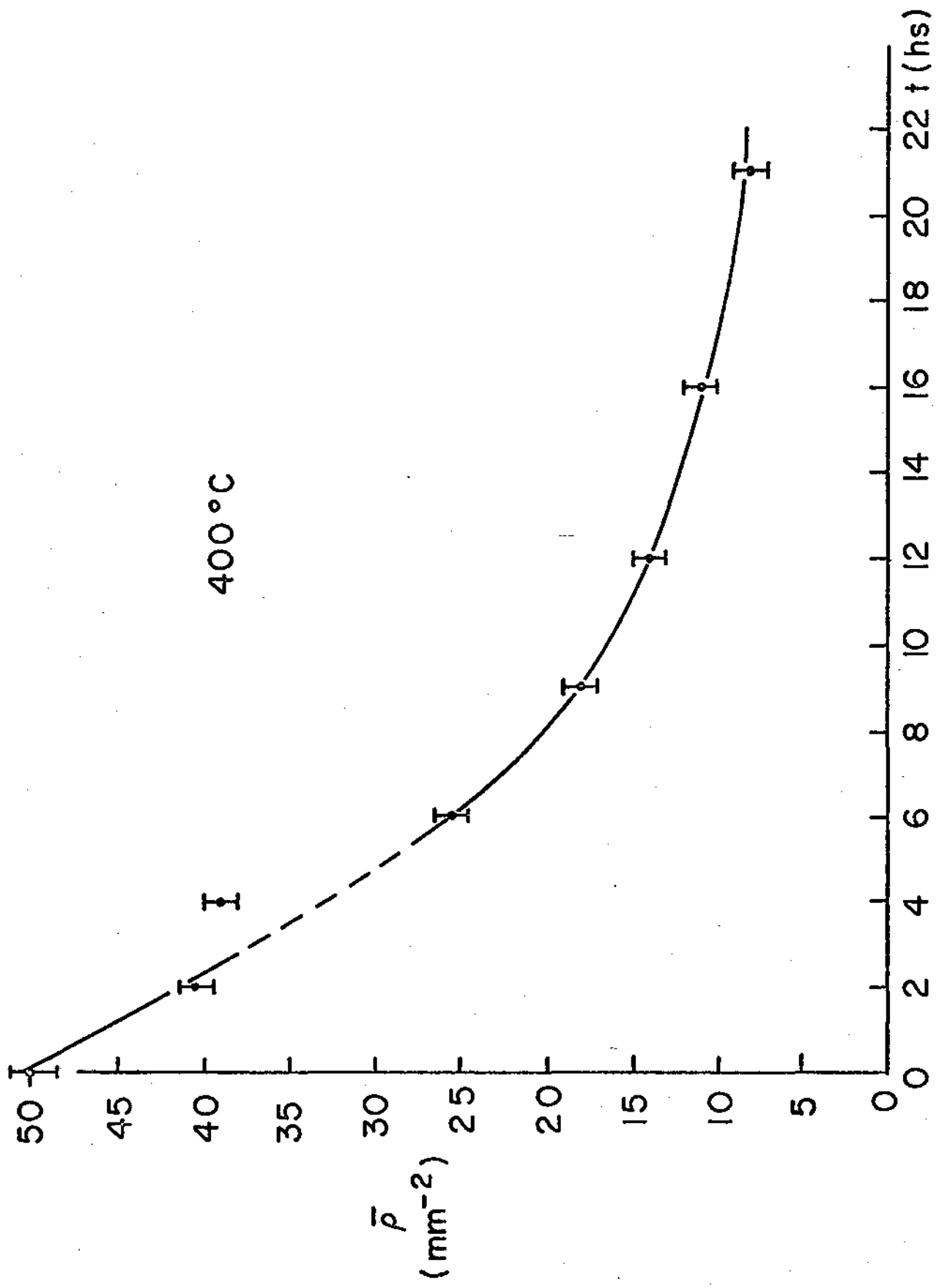


Fig. 12 bis

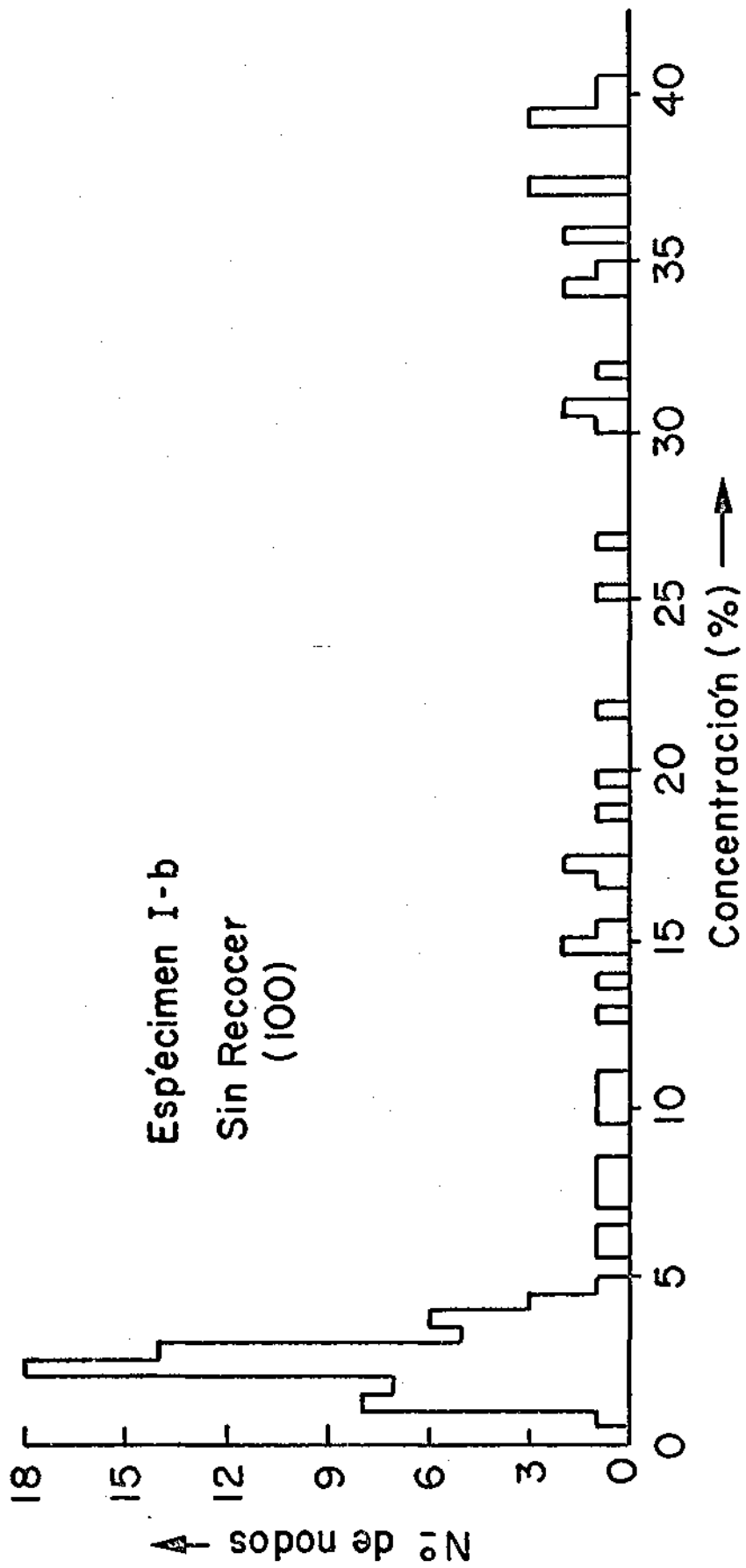


FIG. 13

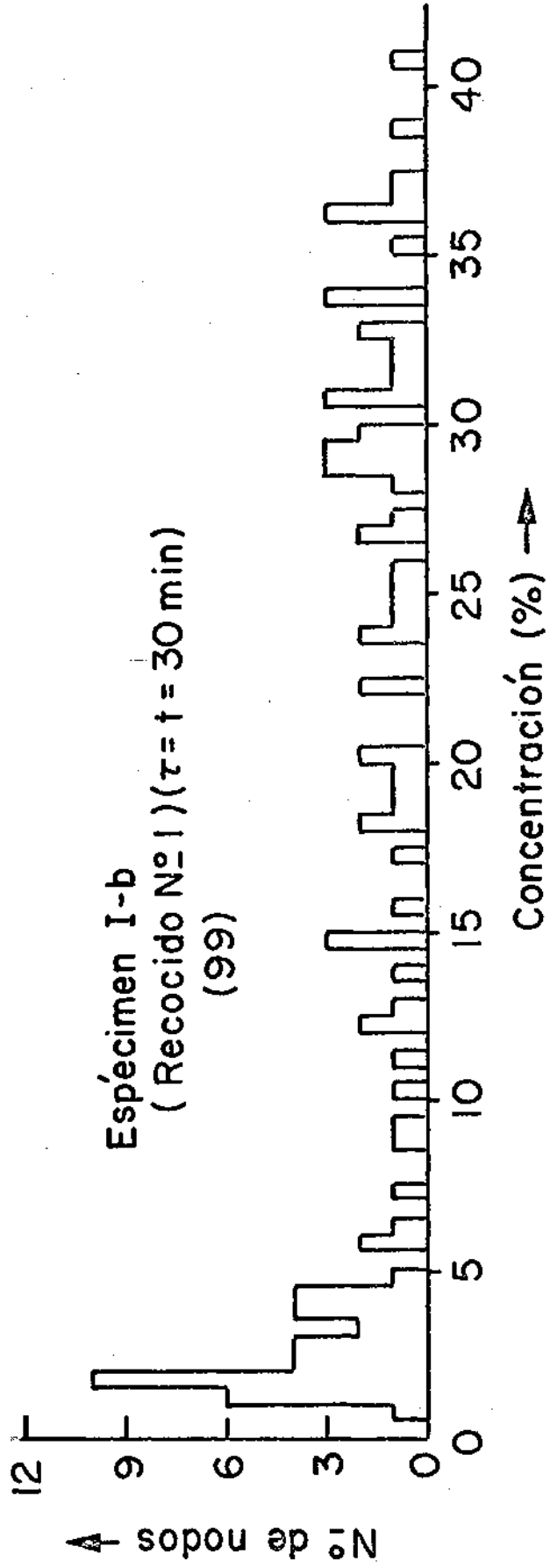


Fig. 14



Fig. 15

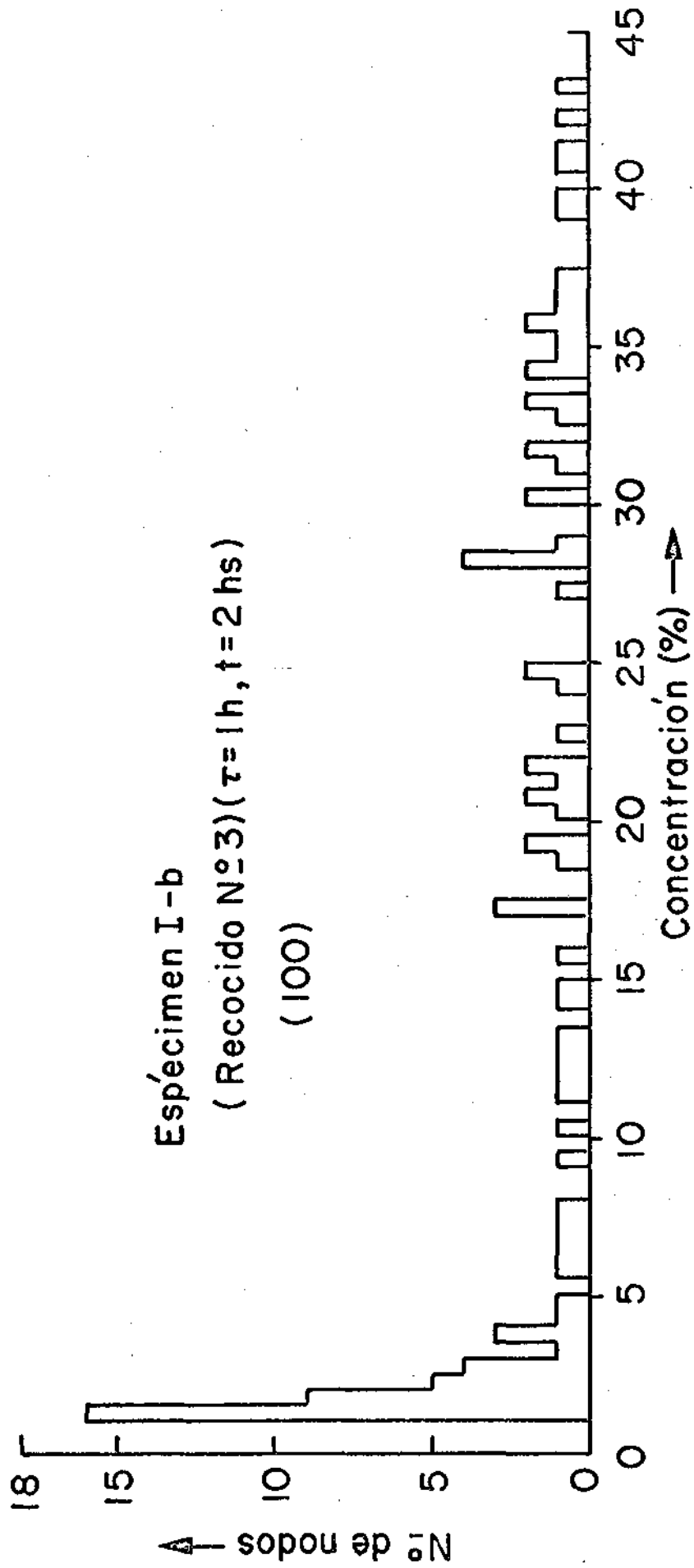


Fig. 16

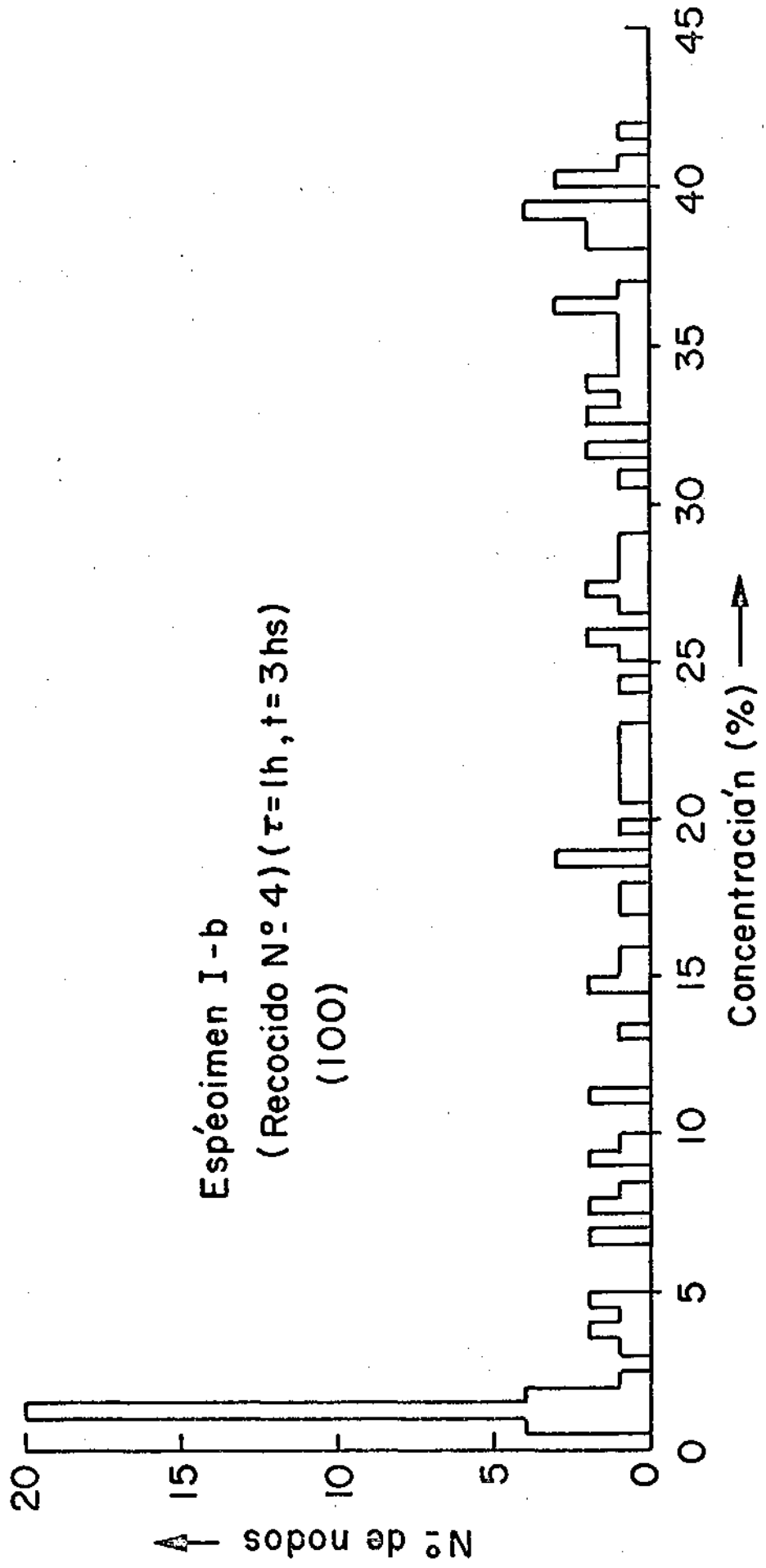


Fig. 17

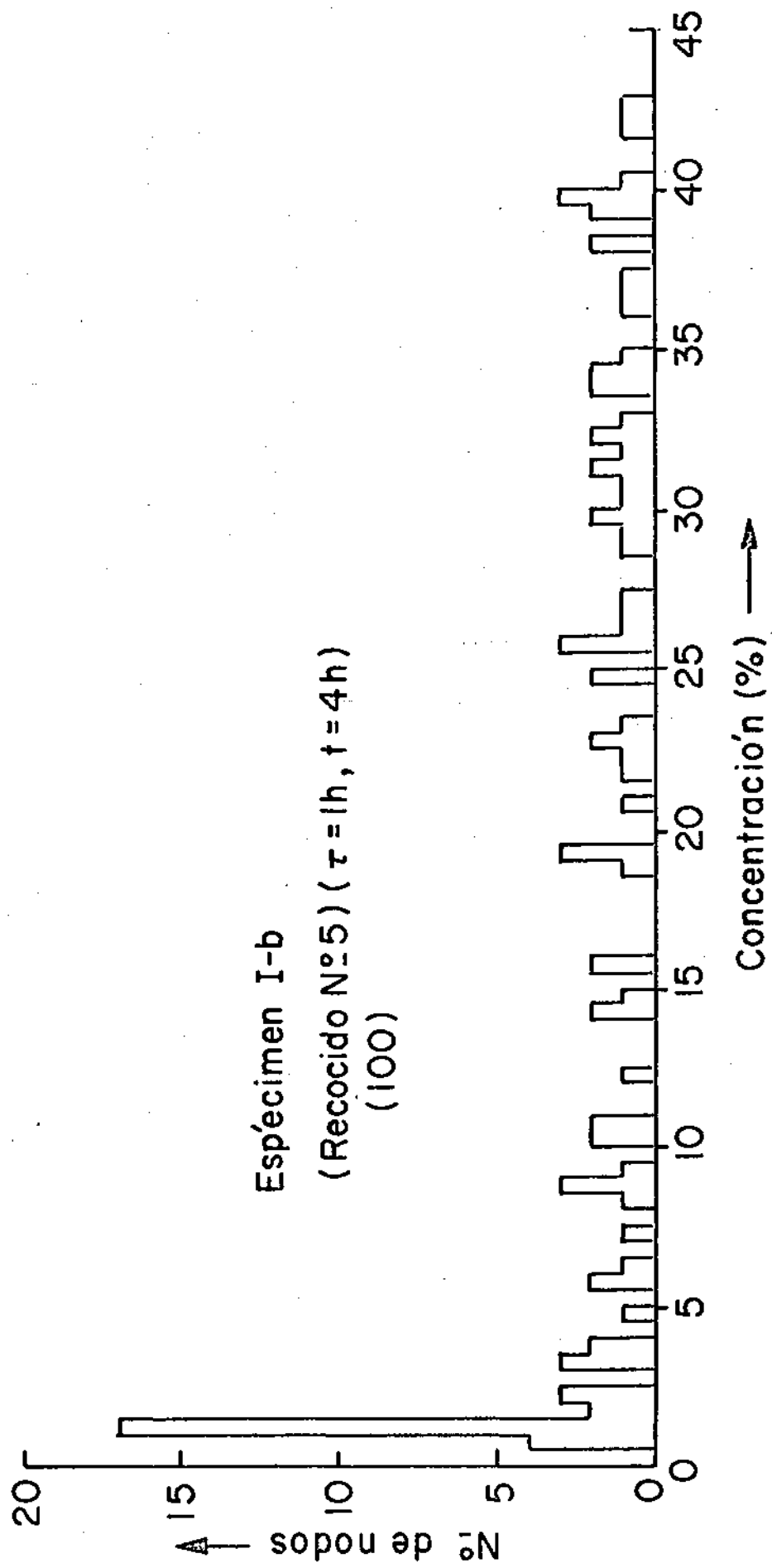


Fig. 16

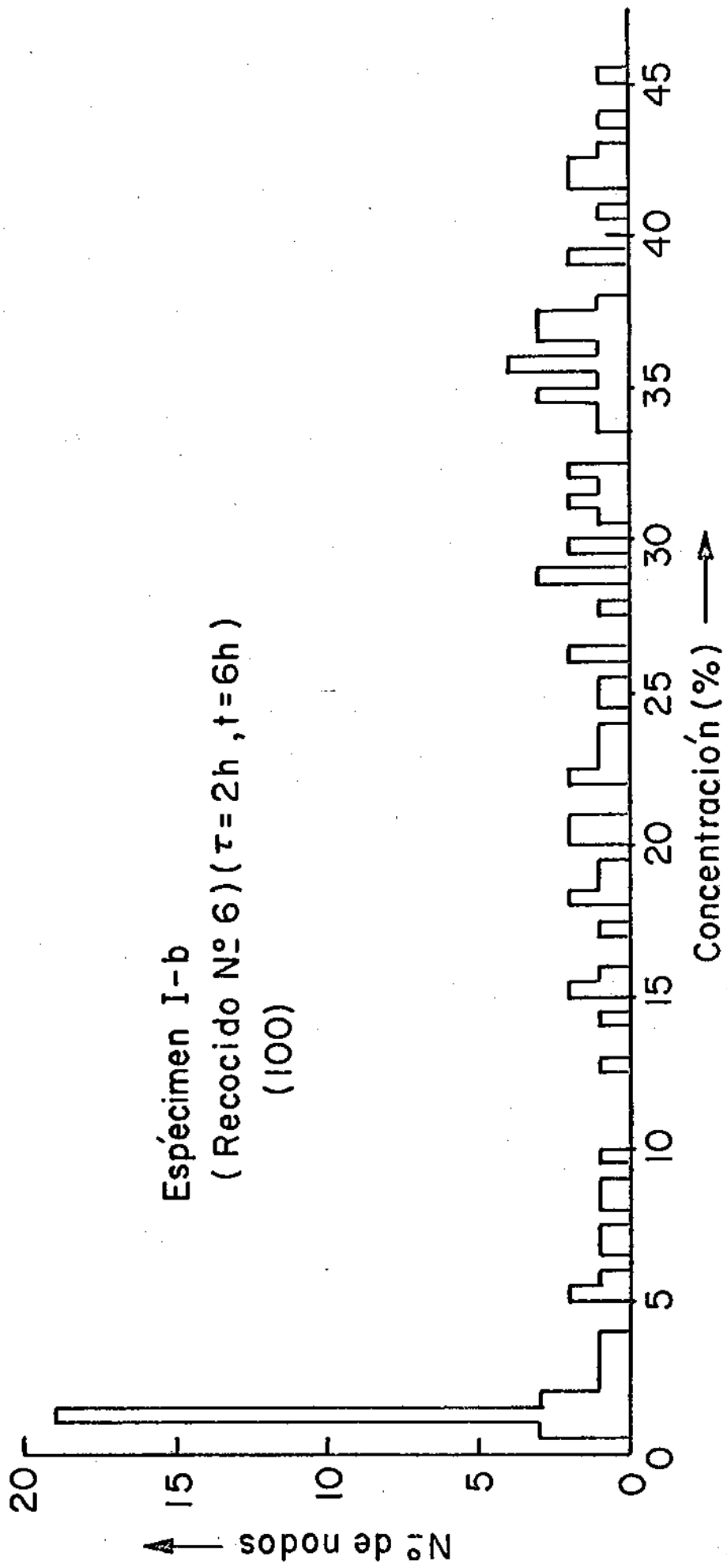


Fig. 19

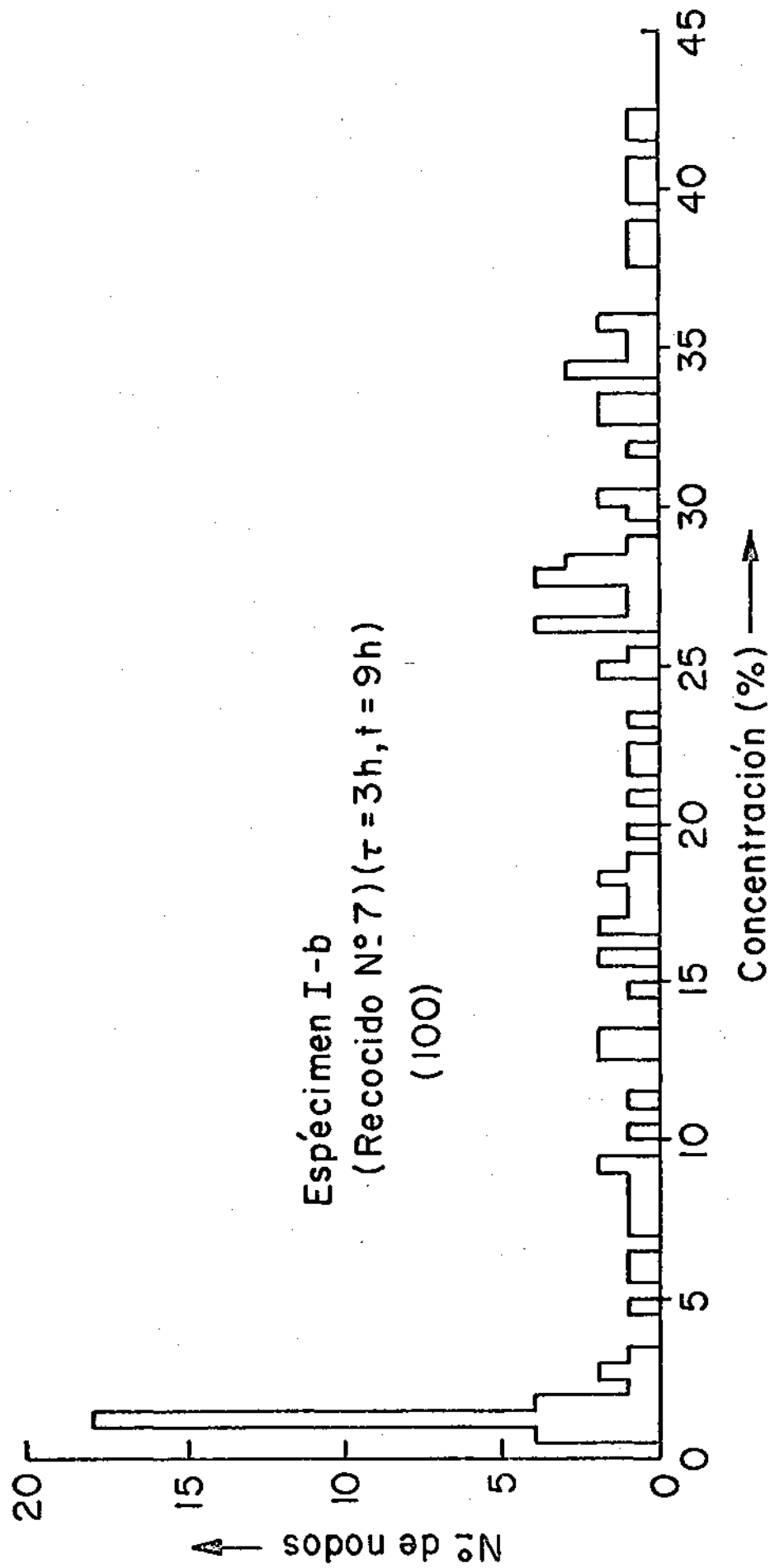


Fig. 20 *

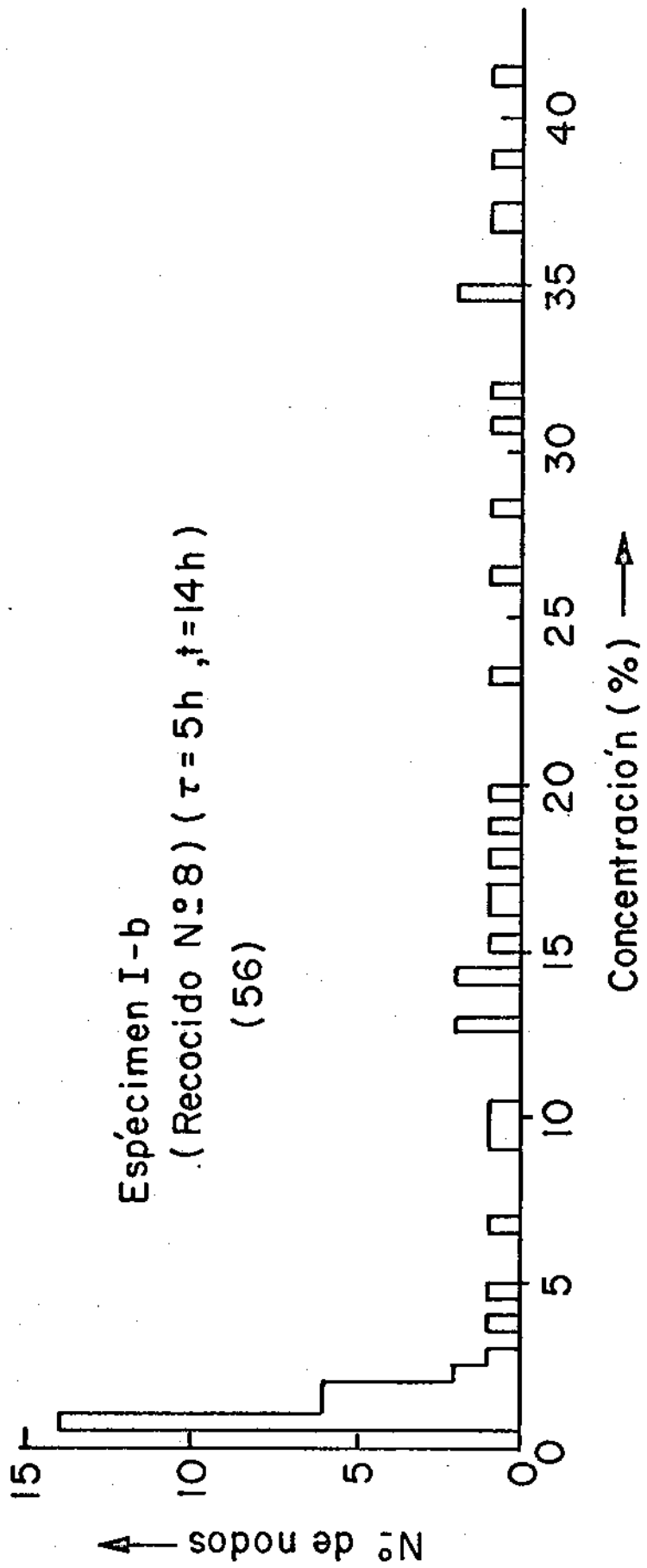


Fig. 21

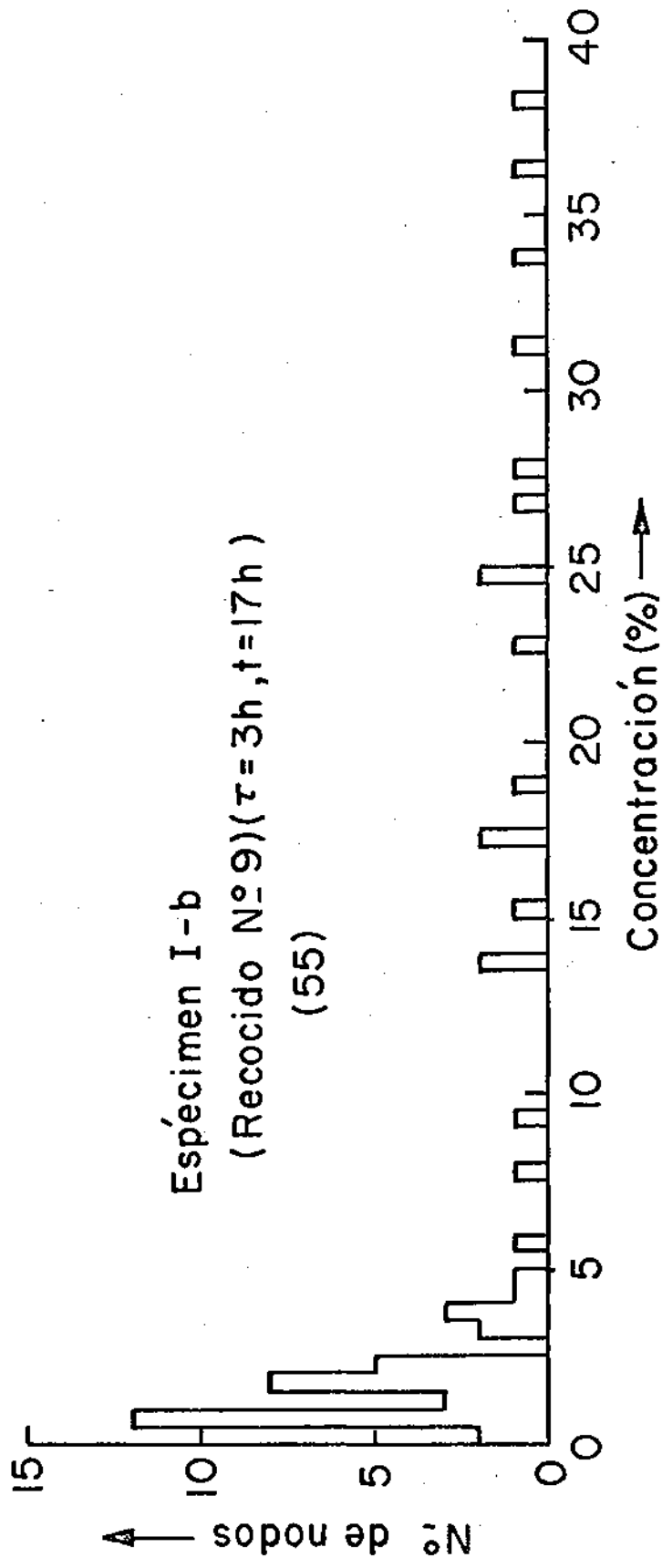


Fig. 22

Especimen I-b
(Recocido N° 10) ($\tau = 4h$, $t = 2lh$)
(91)

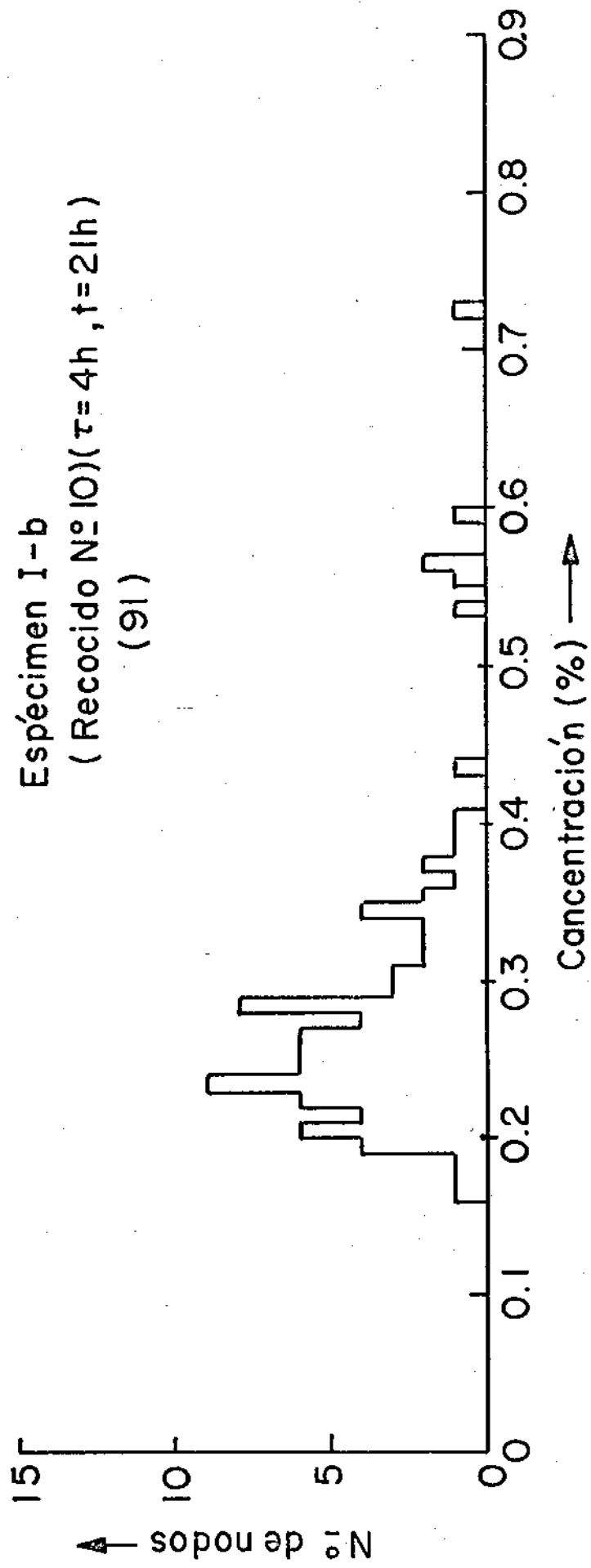
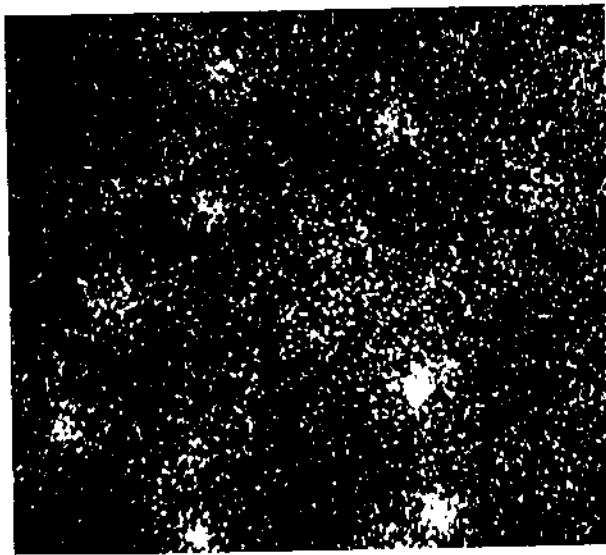
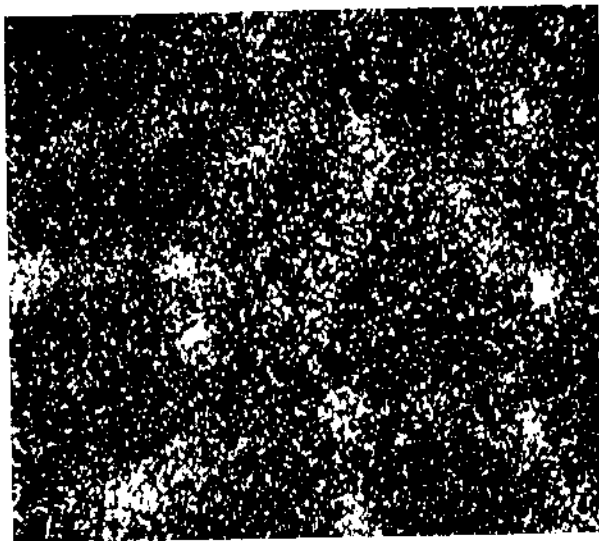


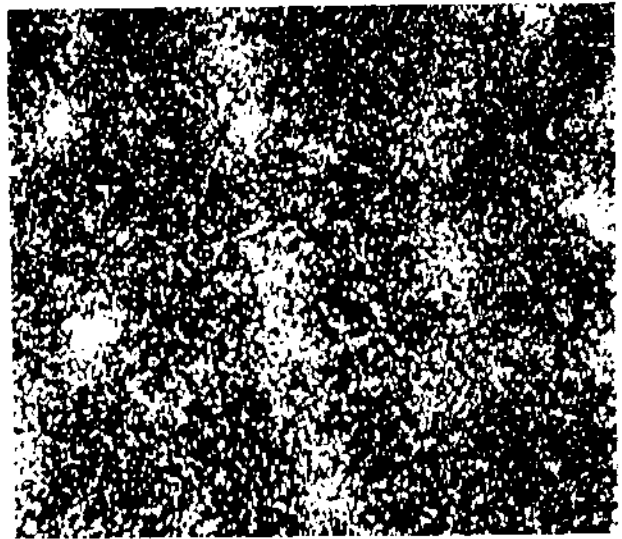
FIG. 23



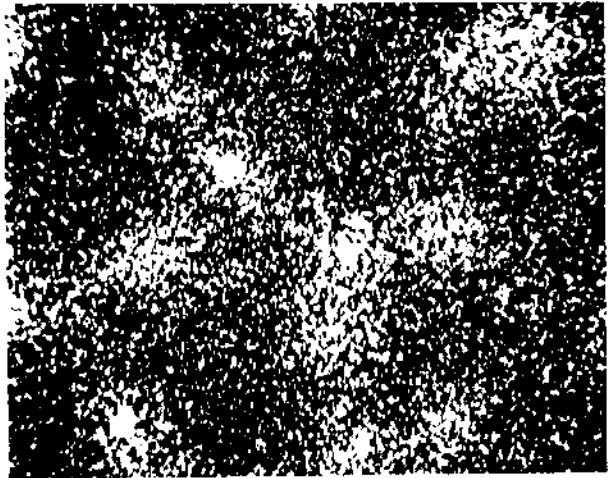
(a) x 340



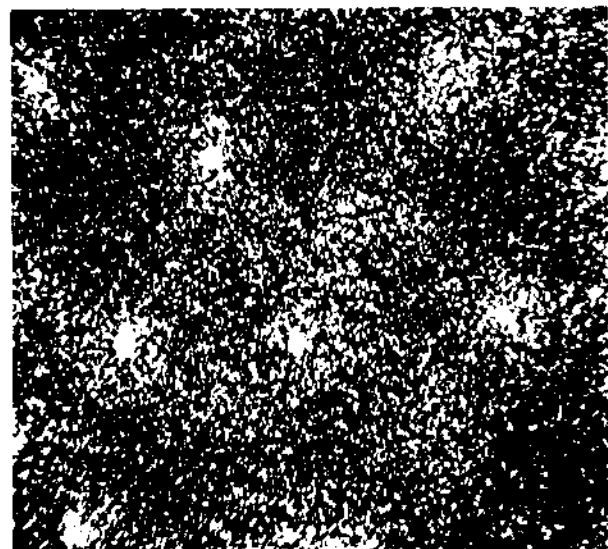
(b) x 340



(c) x 340



(d) x 340



(e) x 340

Fig. 23 bis - Imagenes X del espécimen I-b obtenidas en varias etapas de la evolución a 400 °C

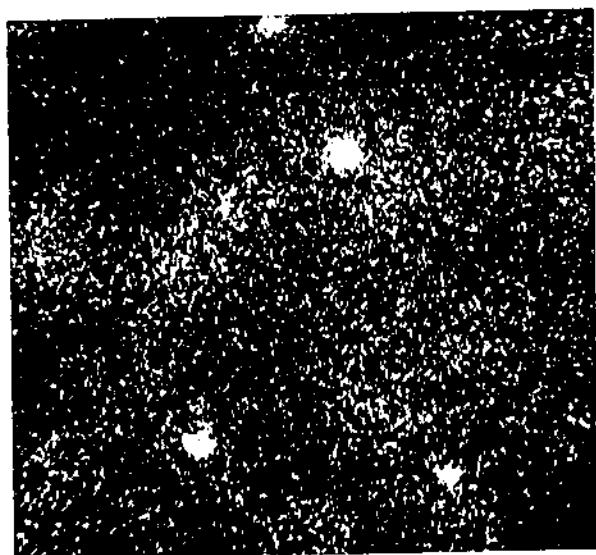
(a) Sin recocer

(b) Recocido 30 min.

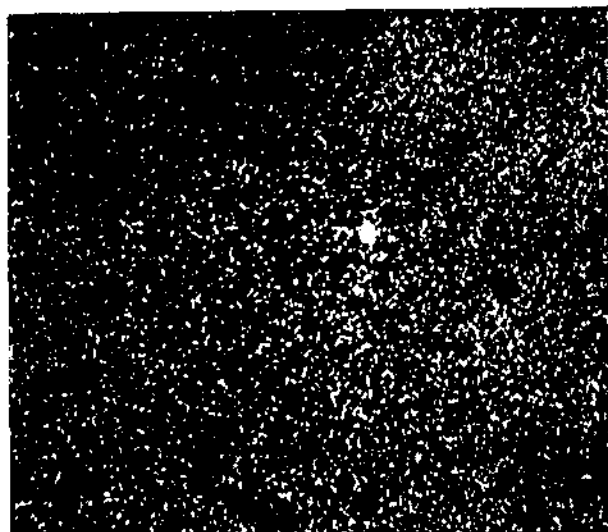
(c) Recocido 1 h.

(d) Recocido 2 hs.

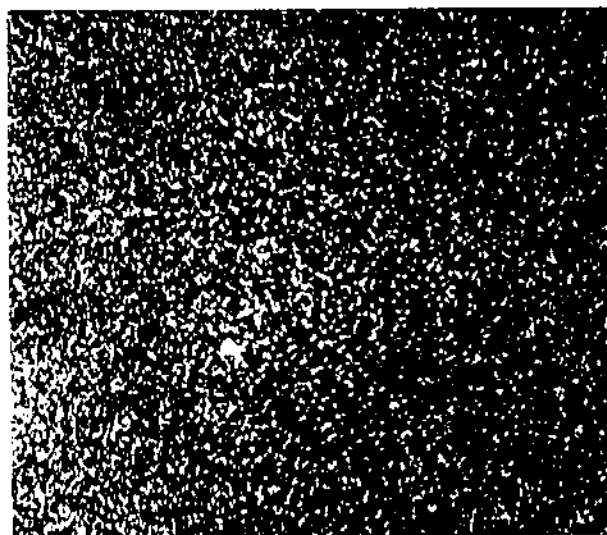
(e) Recocido 3 hs.



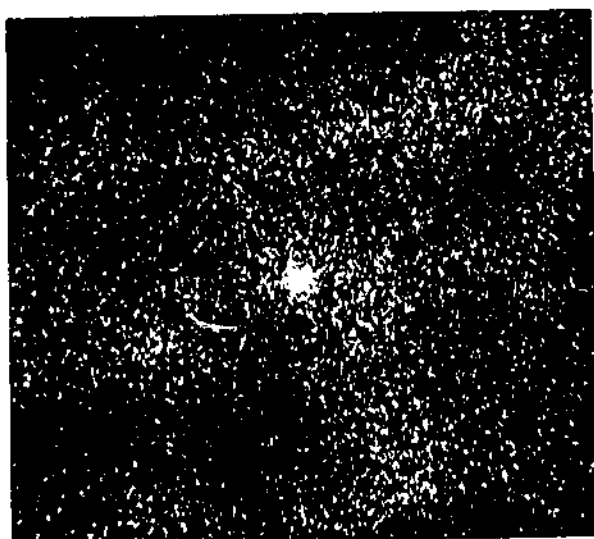
(f) x 340



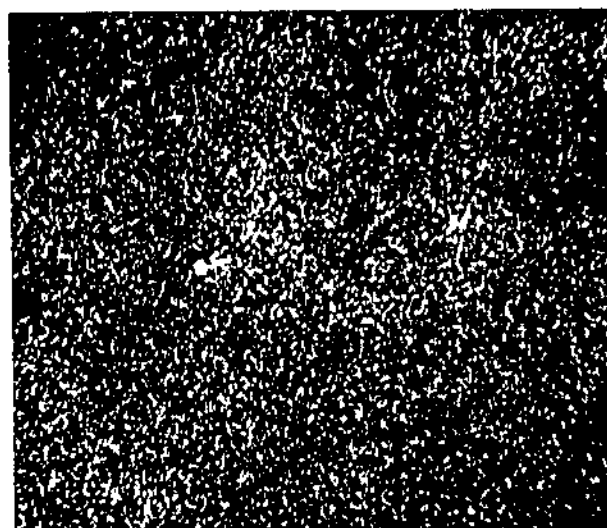
(h) x 340



(i) x 340



(g) x 340



(j) x 340

Fig. 23 bis - (f) Recocido 4 hs.
(g) Recocido 6 hs.
(h) Recocido 9 hs.
(i) Recocido 14 hs.
(j) Recocido 17 hs.

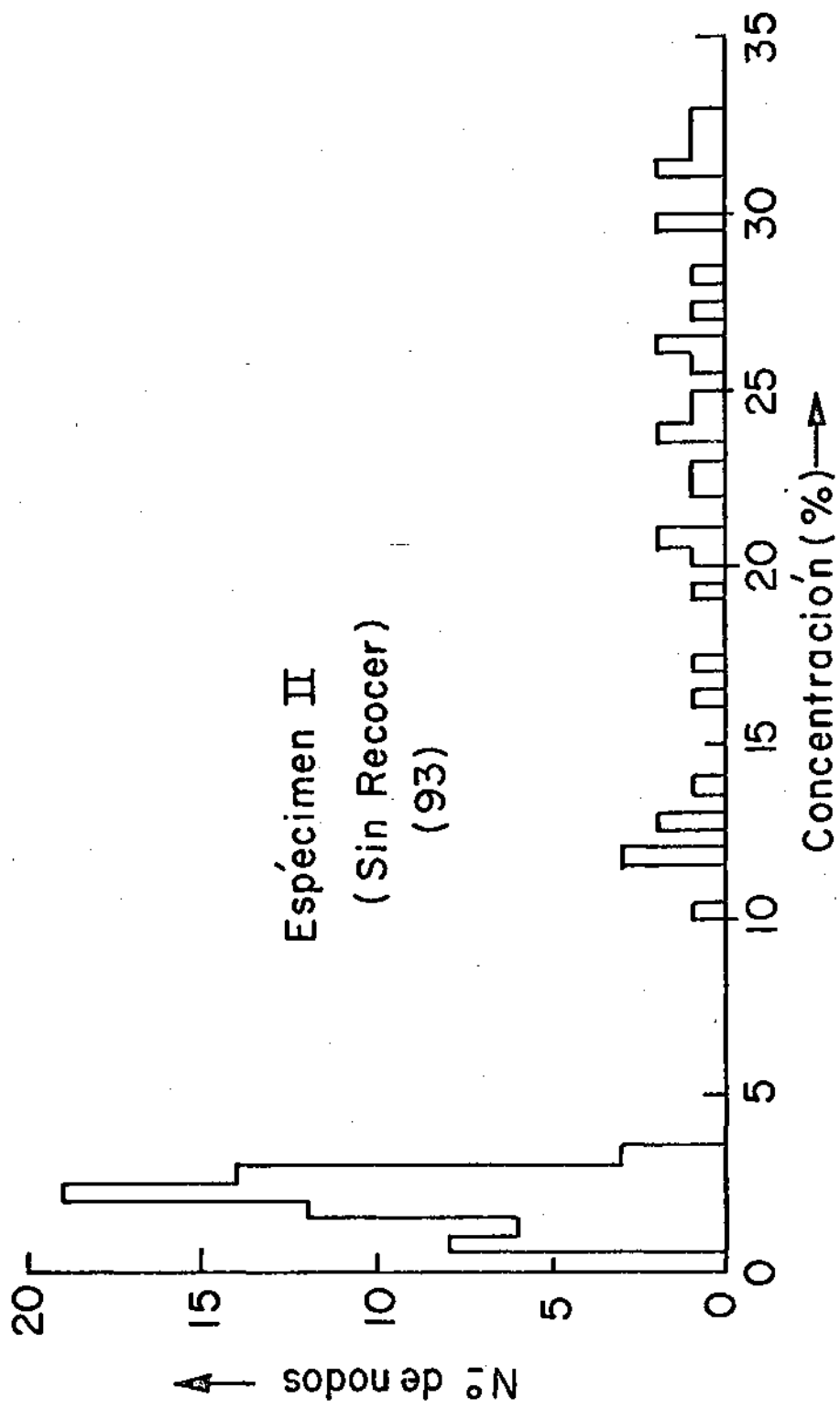


Fig. 24

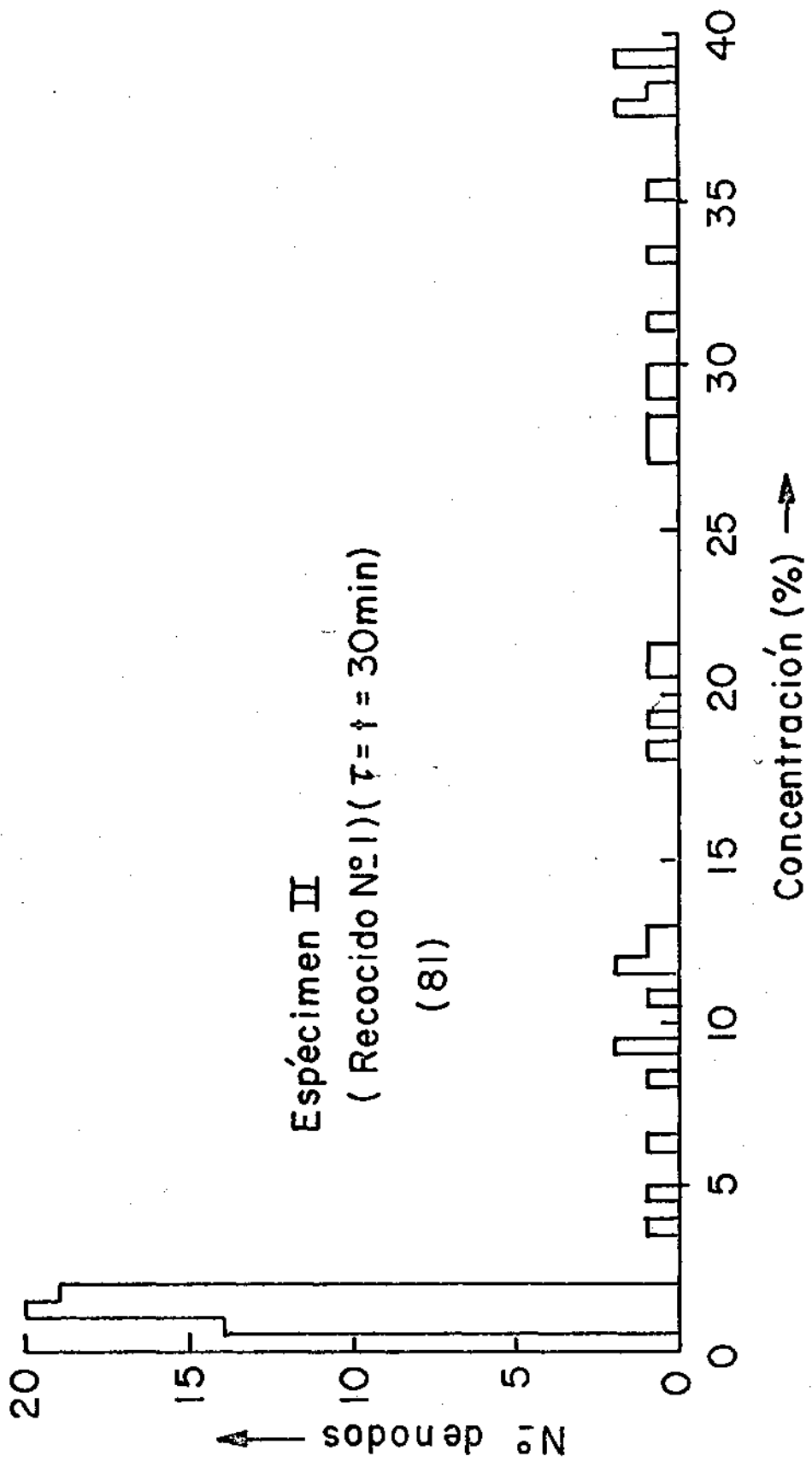


Fig. 25

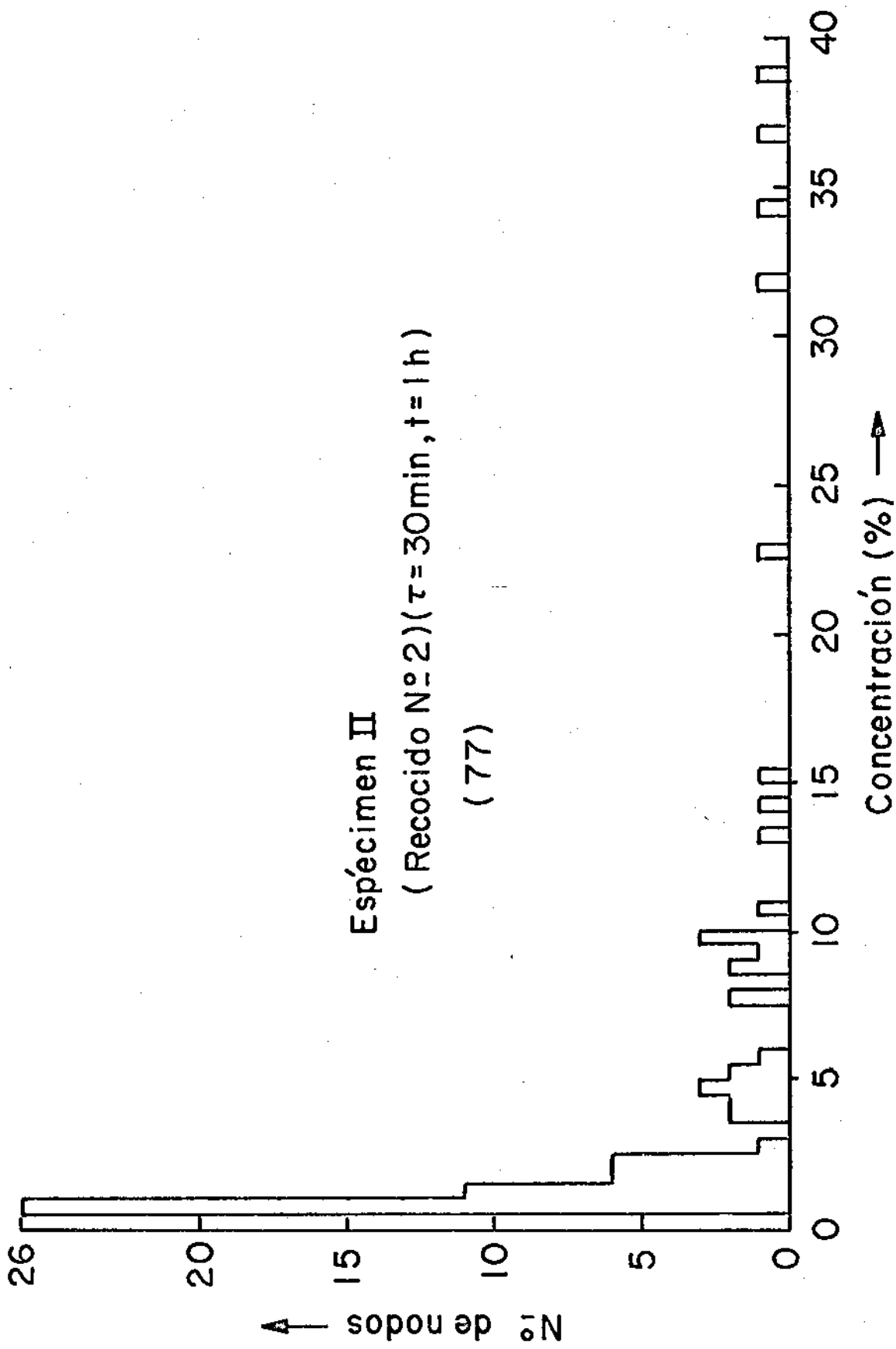


FIG. 26

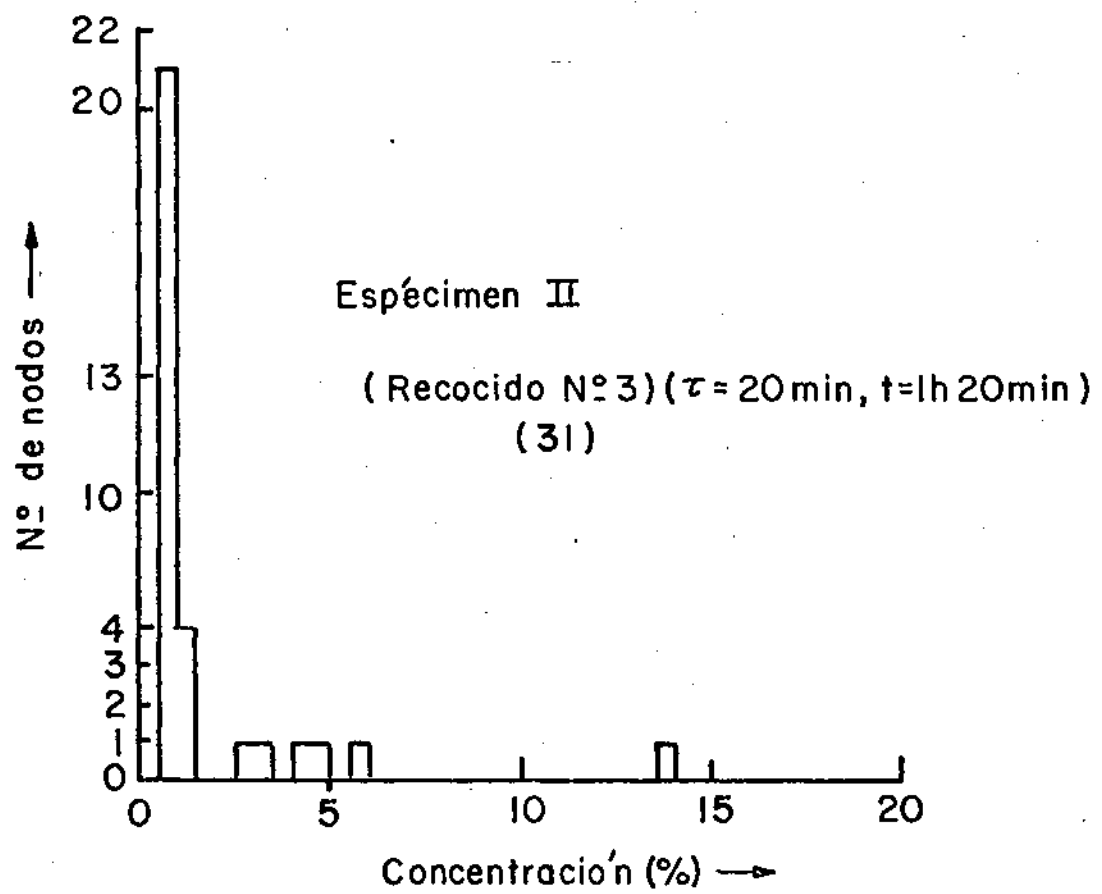


Fig. 27

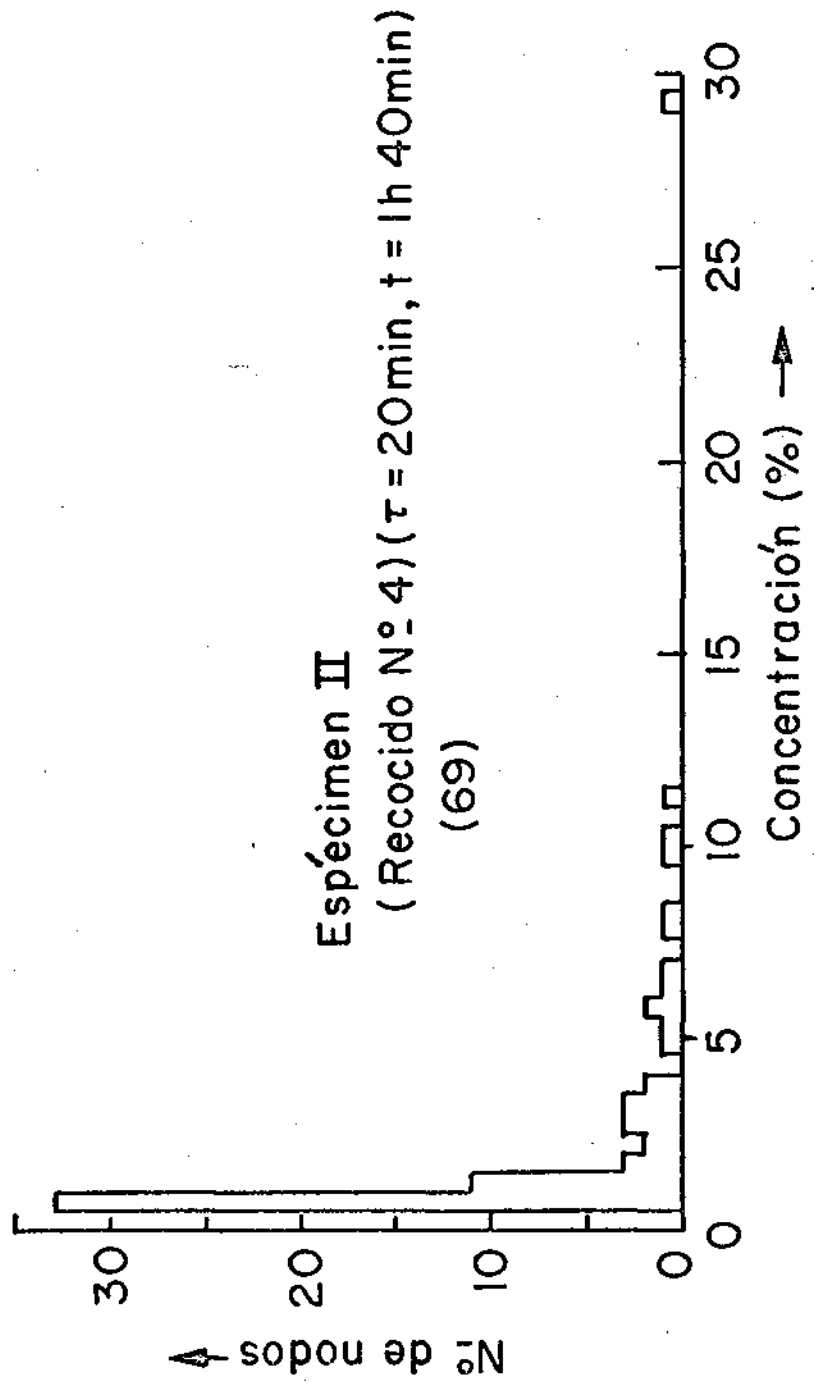


Fig. 26

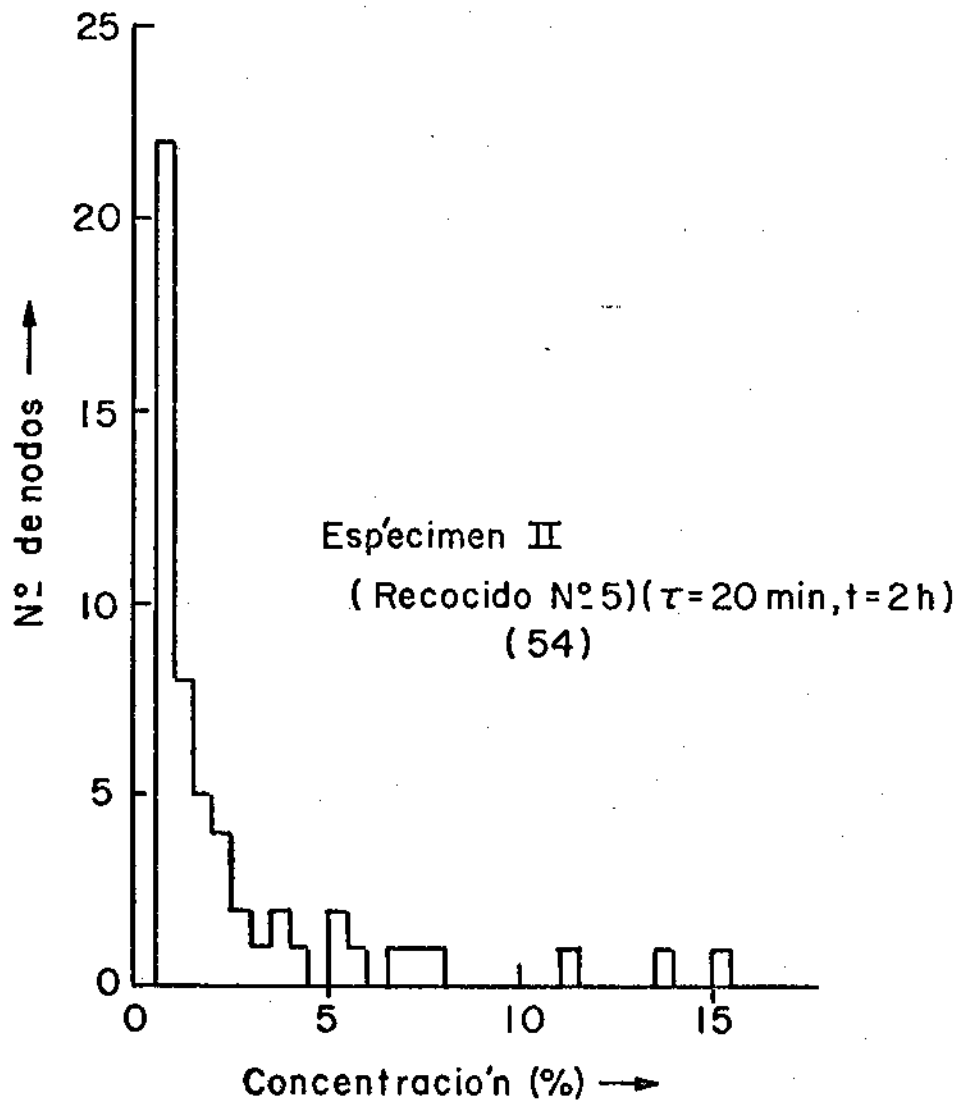


Fig. 29

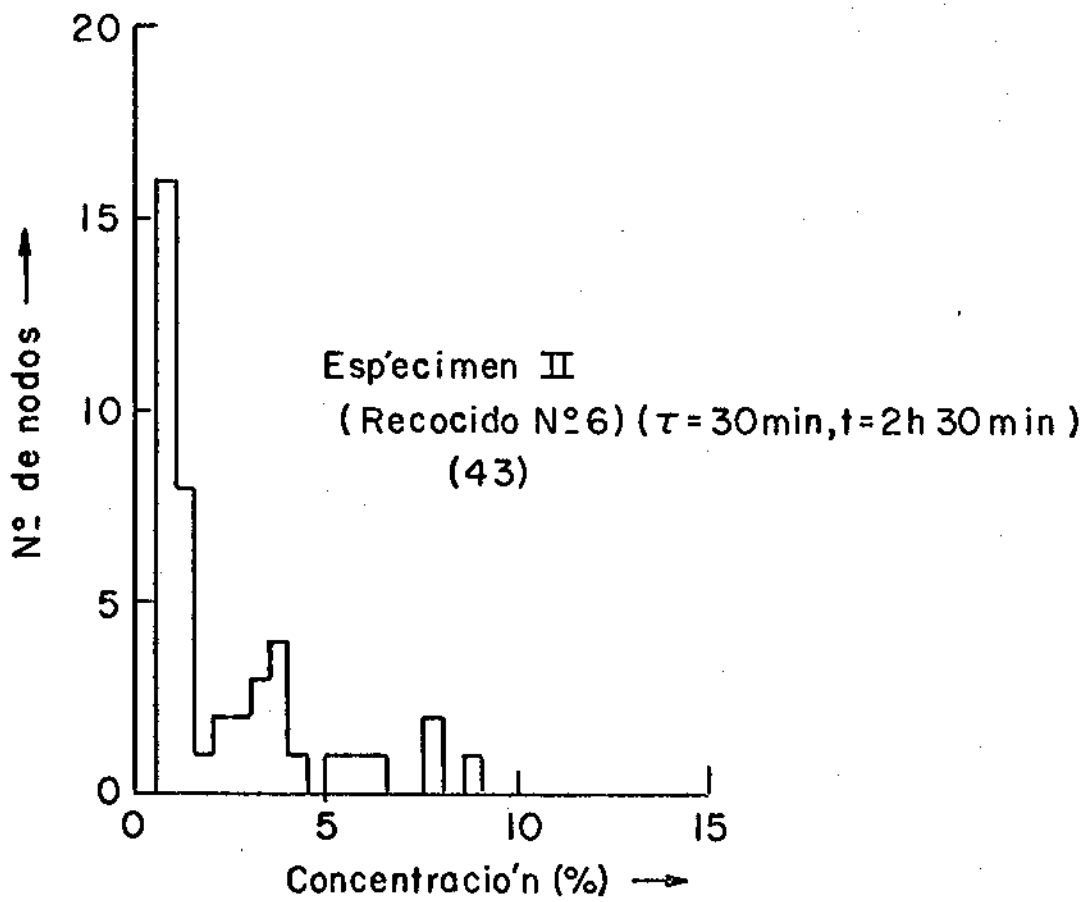


Fig. 30

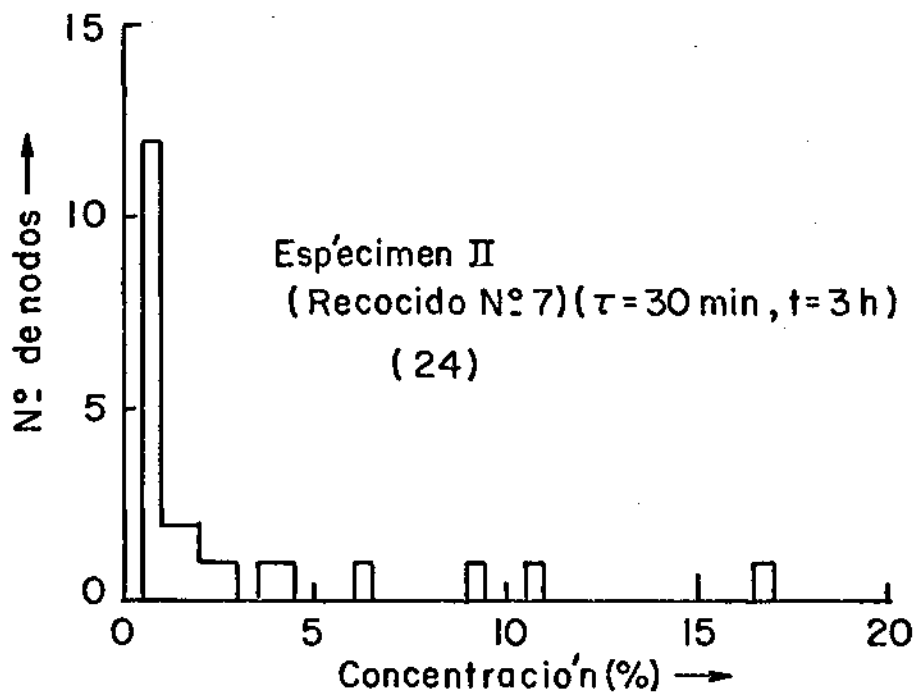


Fig. 31

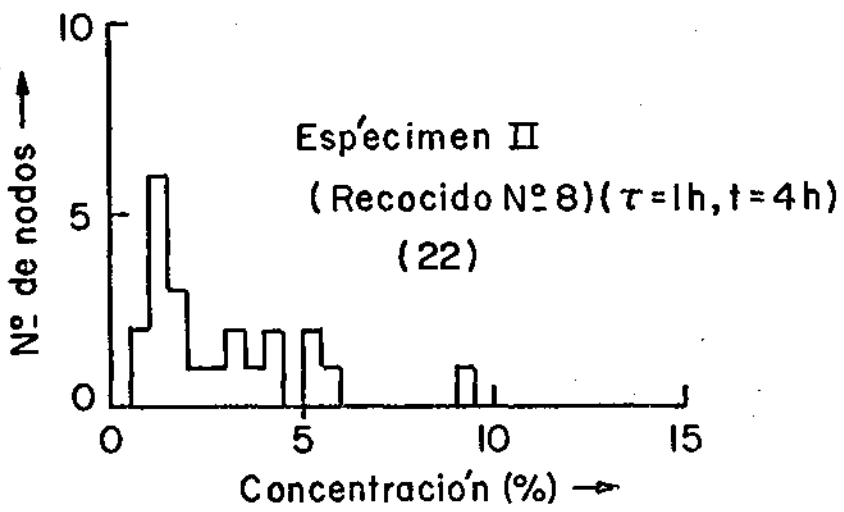


Fig. 32

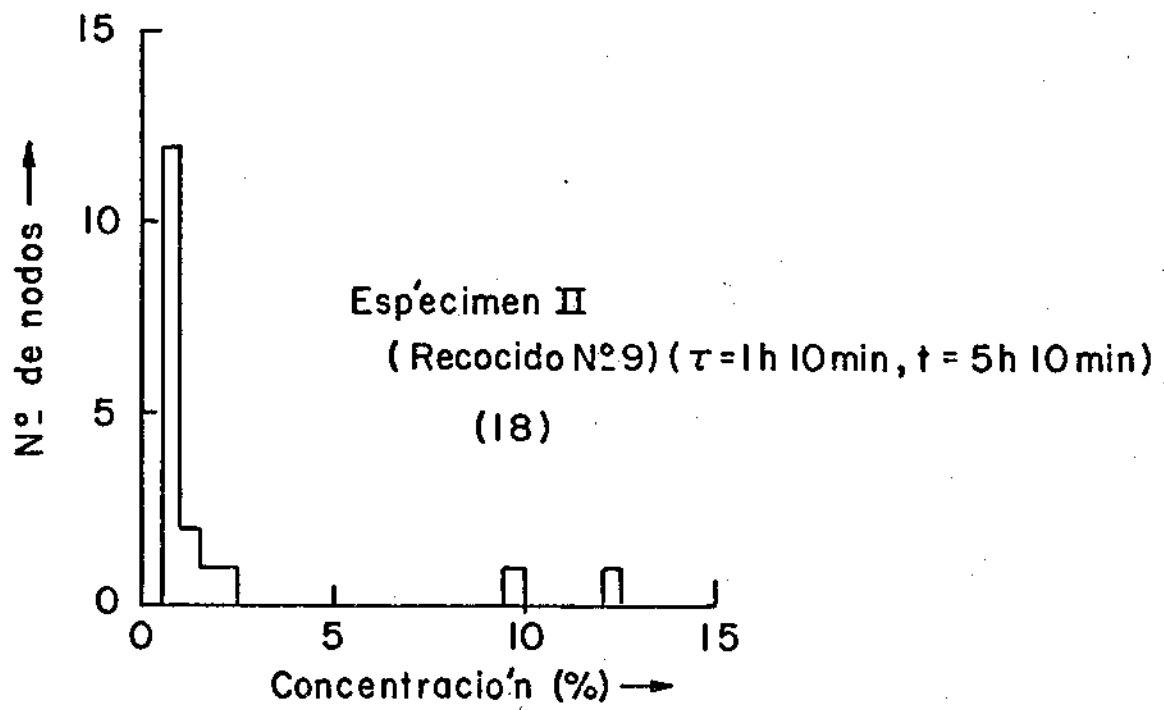


Fig. 33

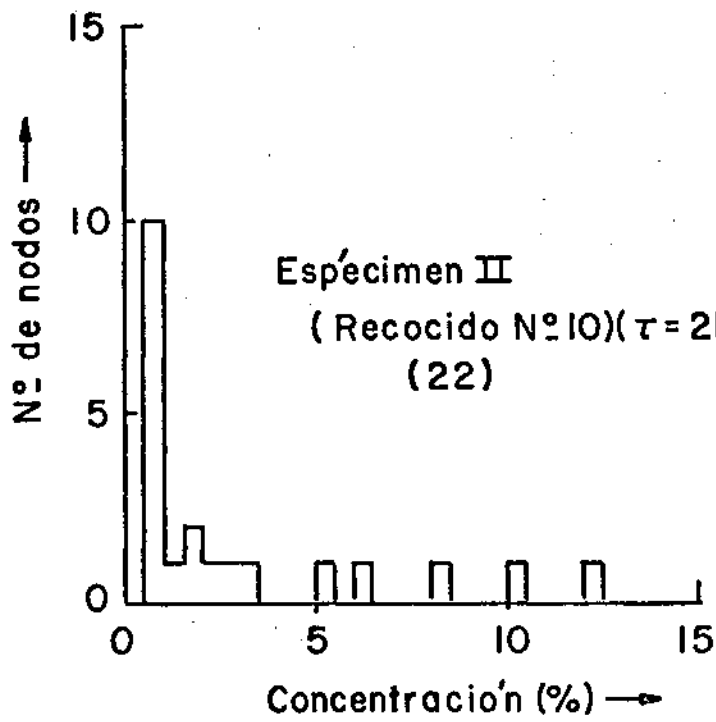
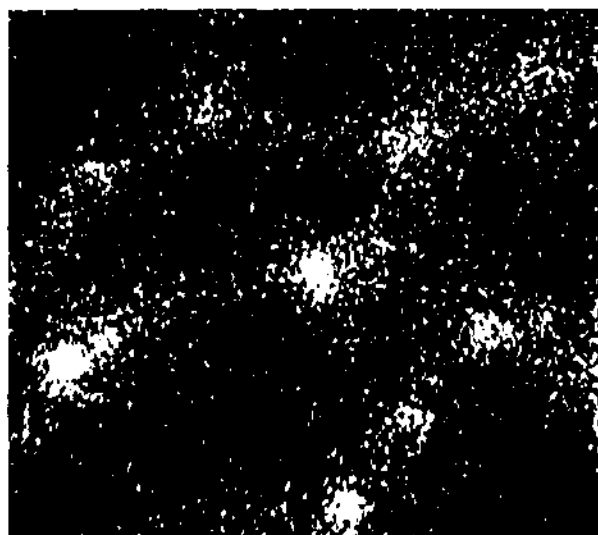
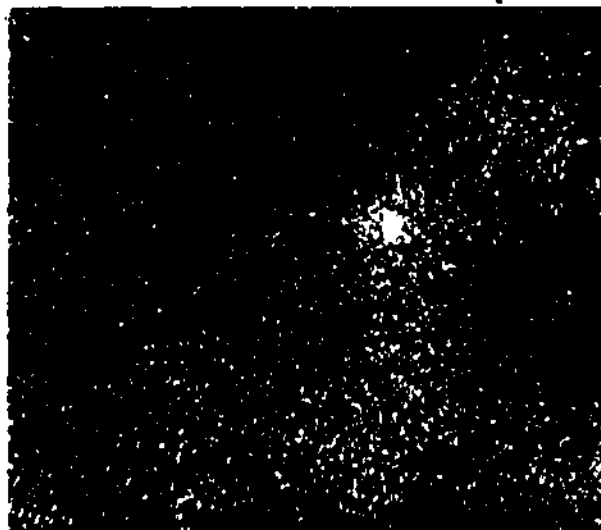


Fig. 34



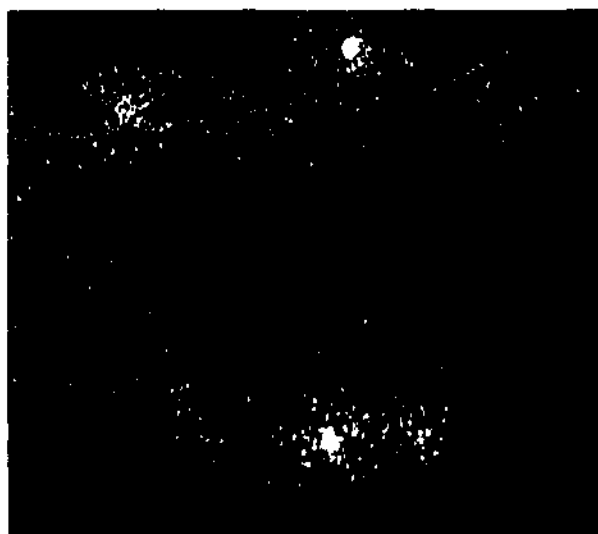
(a)

x 340



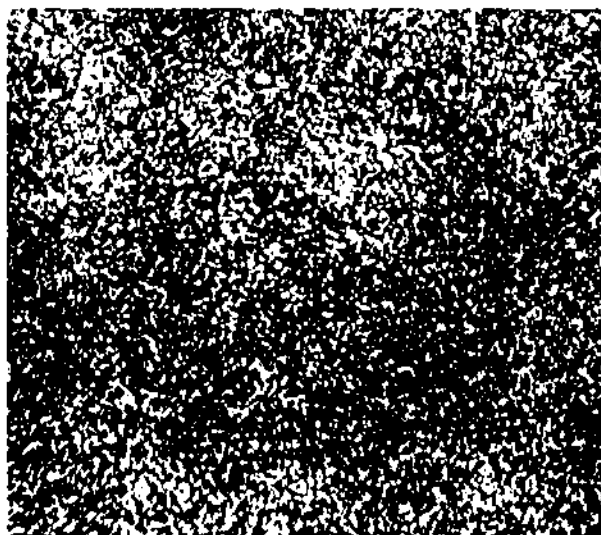
(c)

x 340



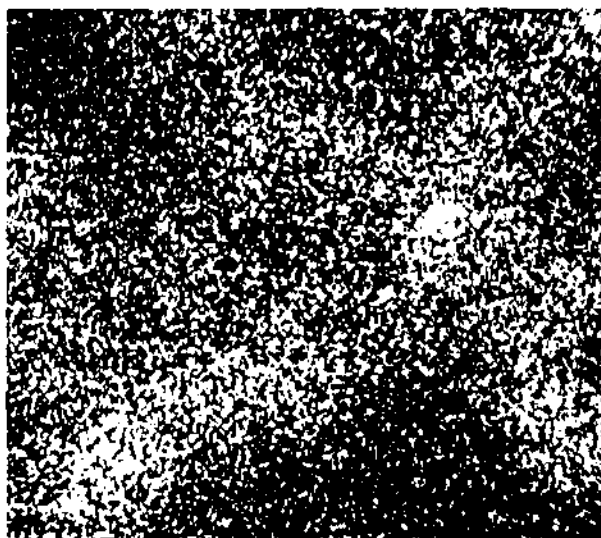
(b)

x 340



(d)

x 340

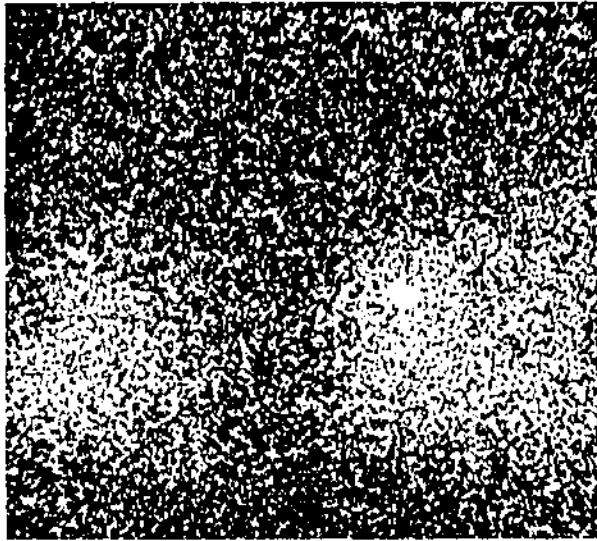


(e)

x 340

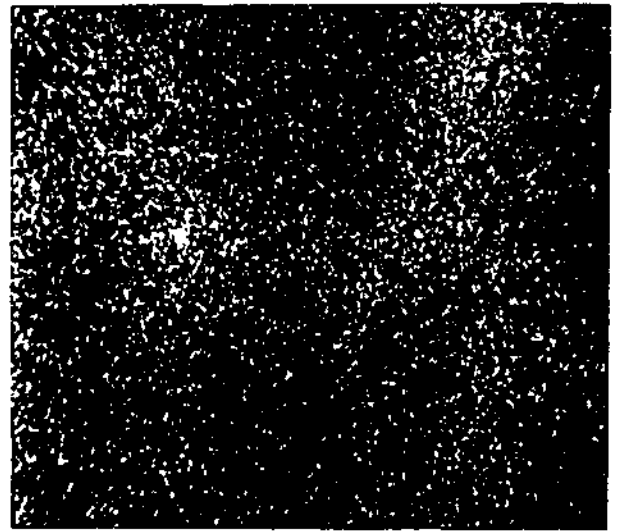
Fig. 35 - Imagenes X del espécimen II obtenidas en varias etapas de la evolución a 450 °C

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| (a) Sin recocer | (d) Recocido 1h. 20 min. |
| (b) Recocido 30 min. | (e) Recocido 1h. 40 min. |
| (c) Recocido 1 h. | |



(f)

x 340



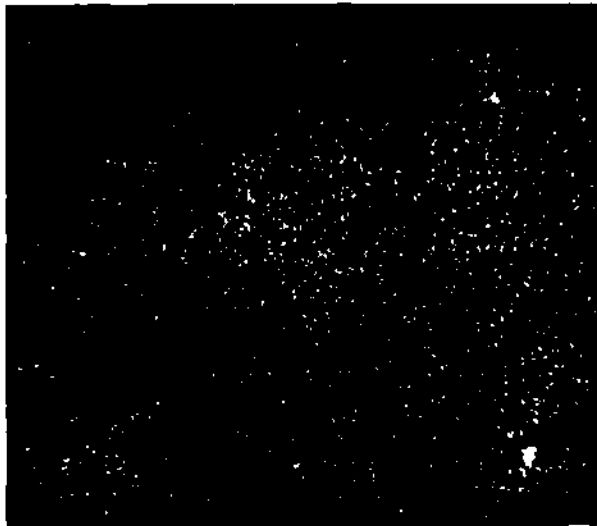
(g)

x 340



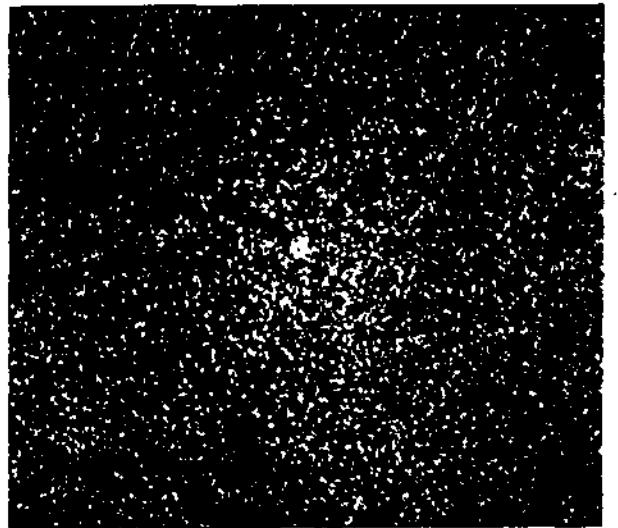
(i)

x 340



(h)

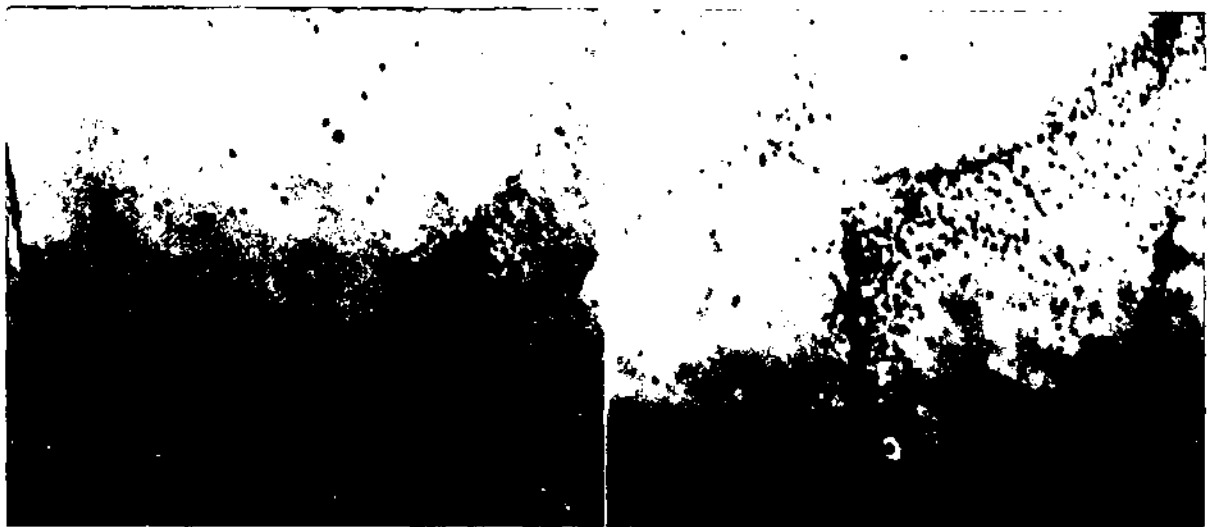
x 340



(j)

x 340

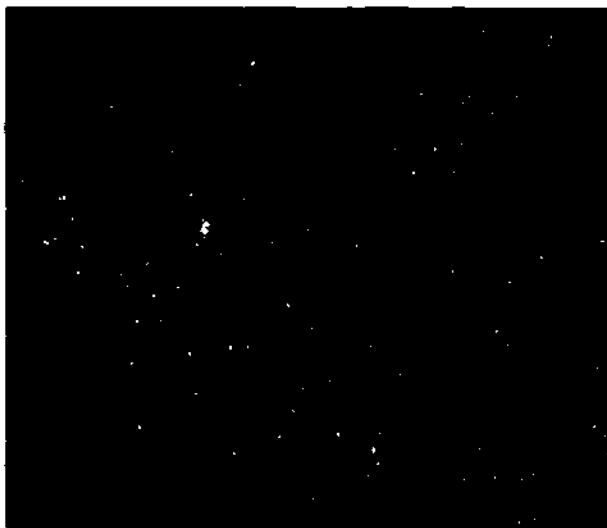
Fig. 35 - (f) Recocido 2 hs.
(g) Recocido 2 hs. 30 min.
(h) Recocido 3 hs.
(i) Recocido 4 hs.
(j) Recocido 5 hs. 10 min.



(k)

x 340

(l)



(m)

x 340

Fig. 35 - (k), (l) : imagenes electronicas obtenidas al cabo de 8 hs. de recocido

(m) : imagen X de la misma zona que (k)

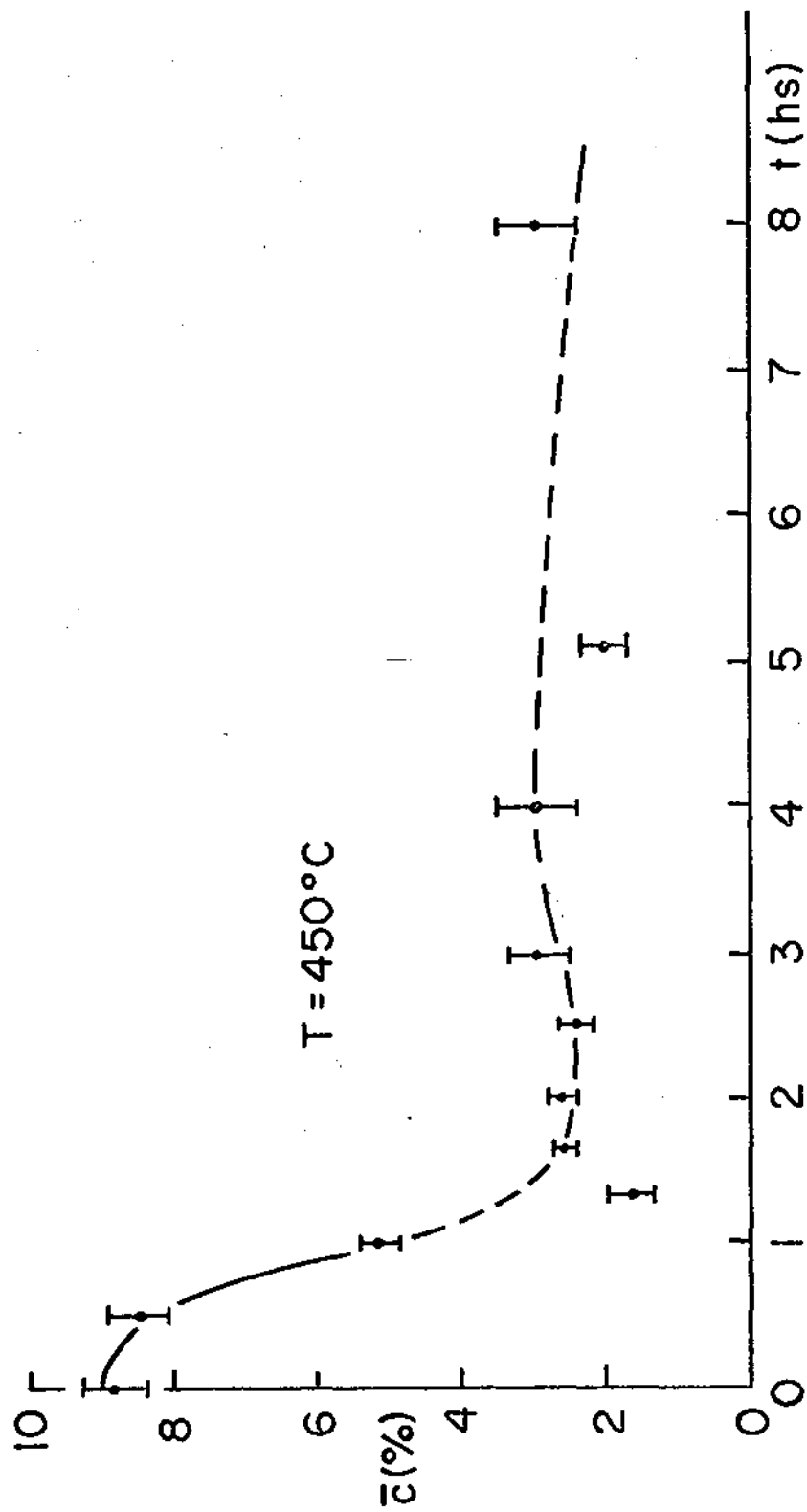


Fig. 36

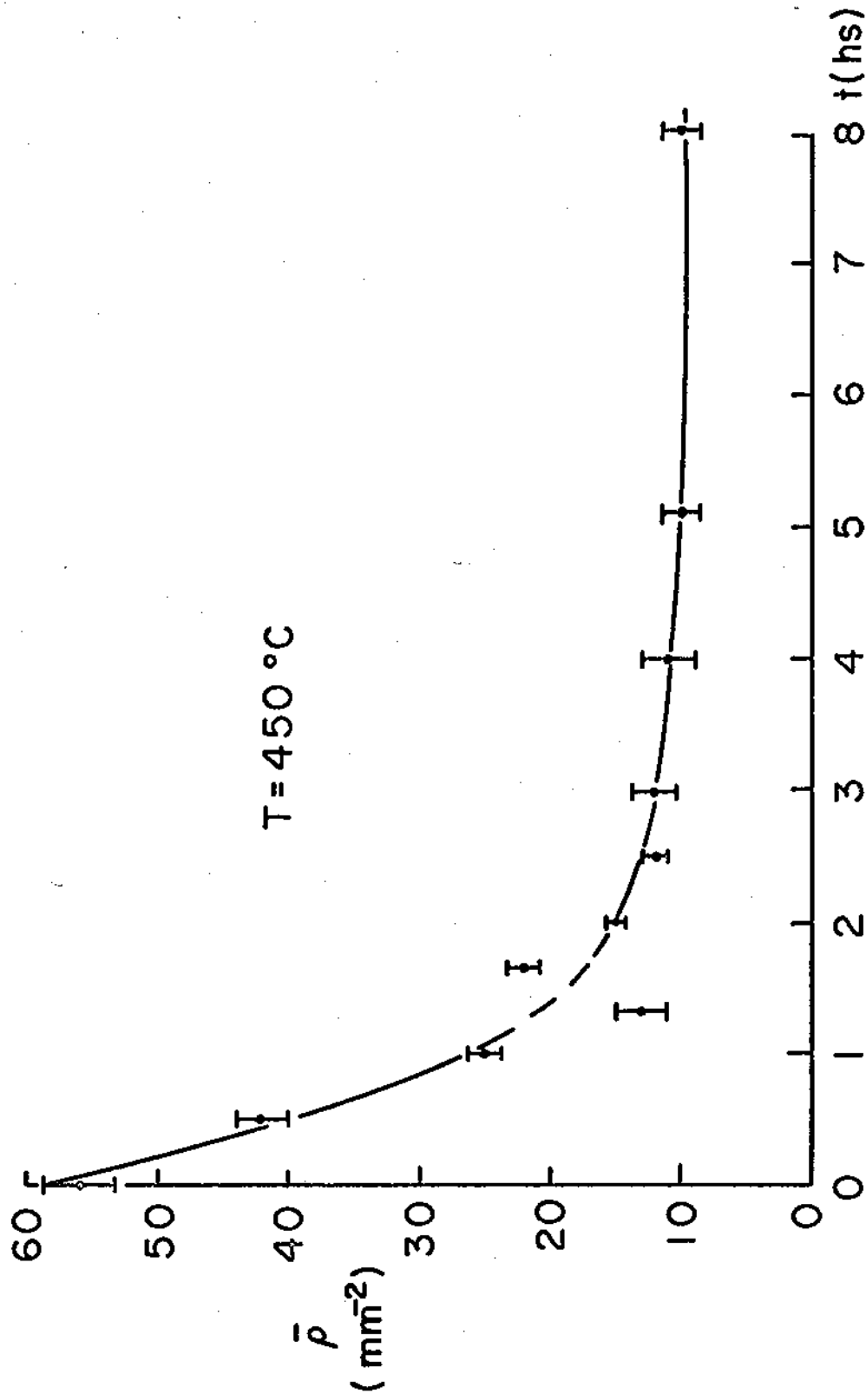


Fig. 37

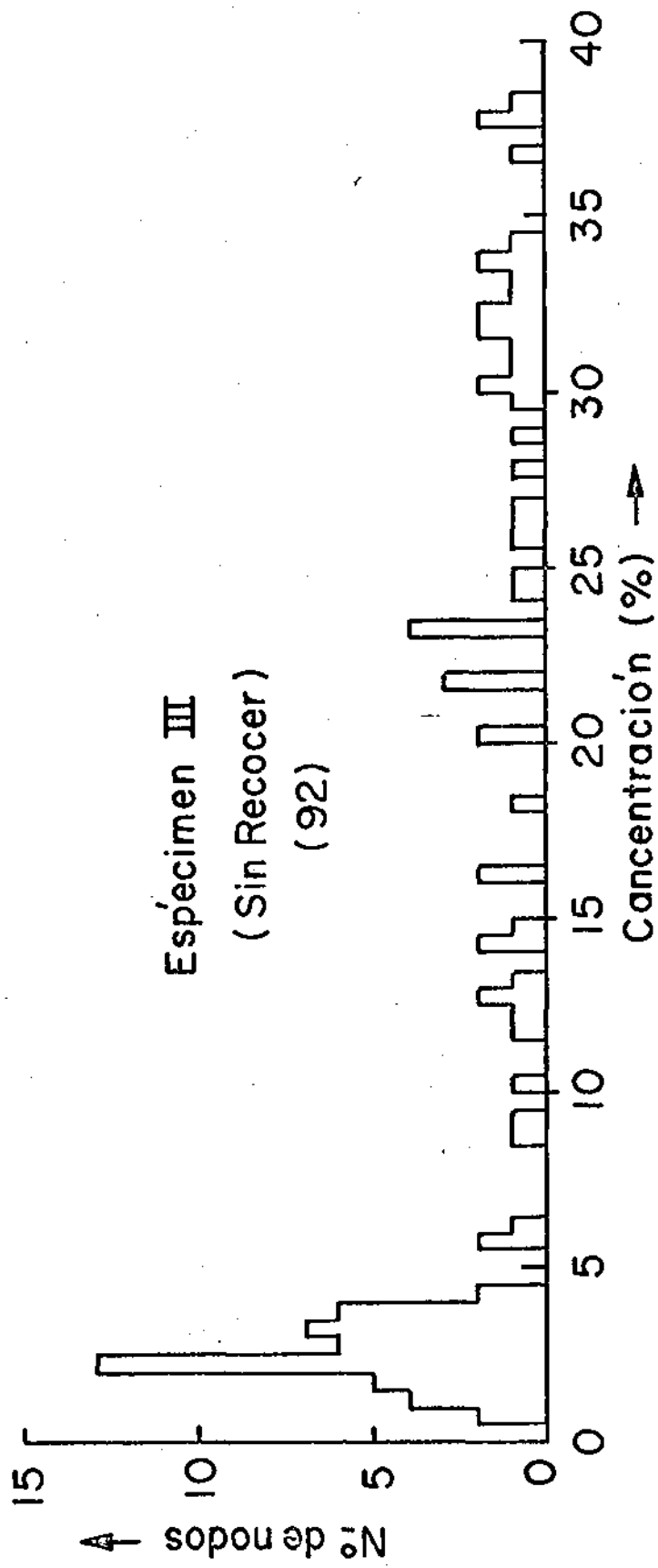


Fig. 36

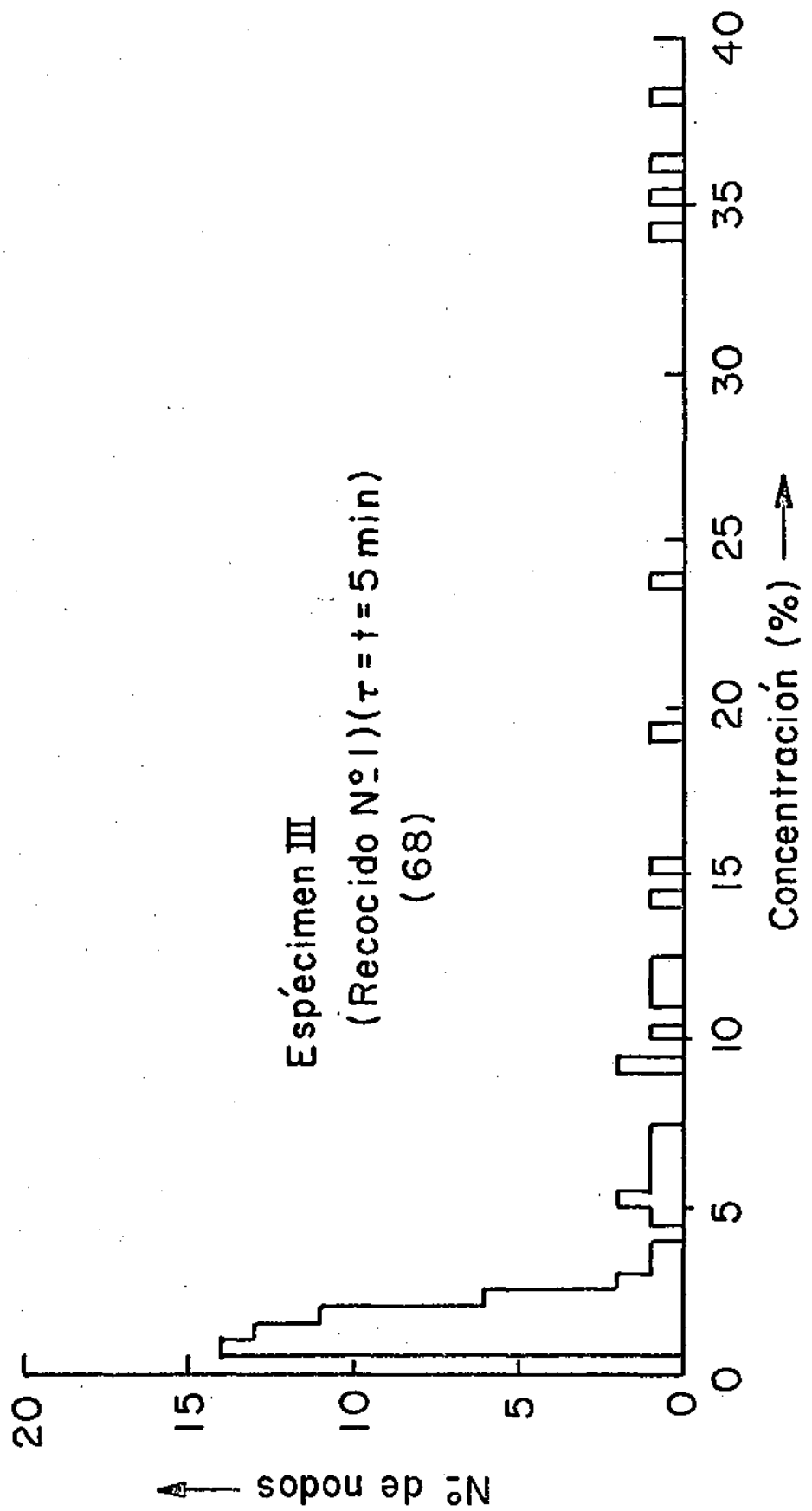


FIG. 39

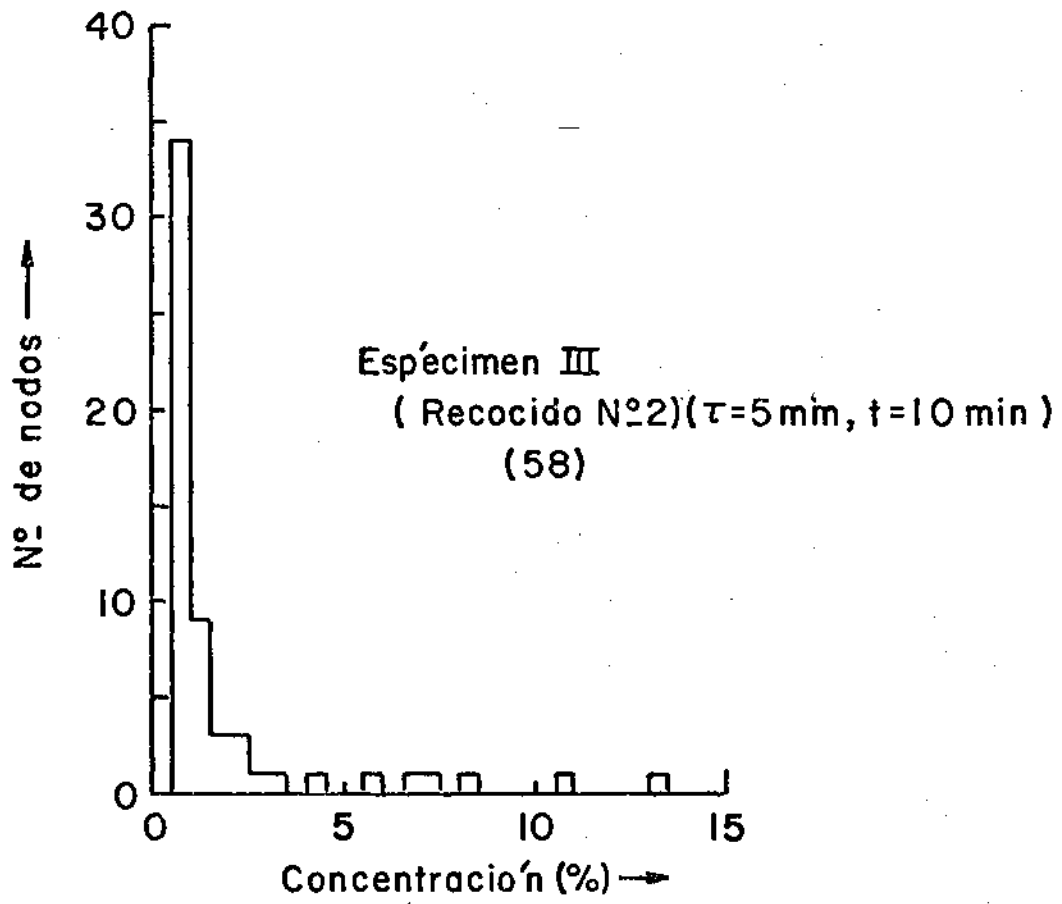


Fig. 40

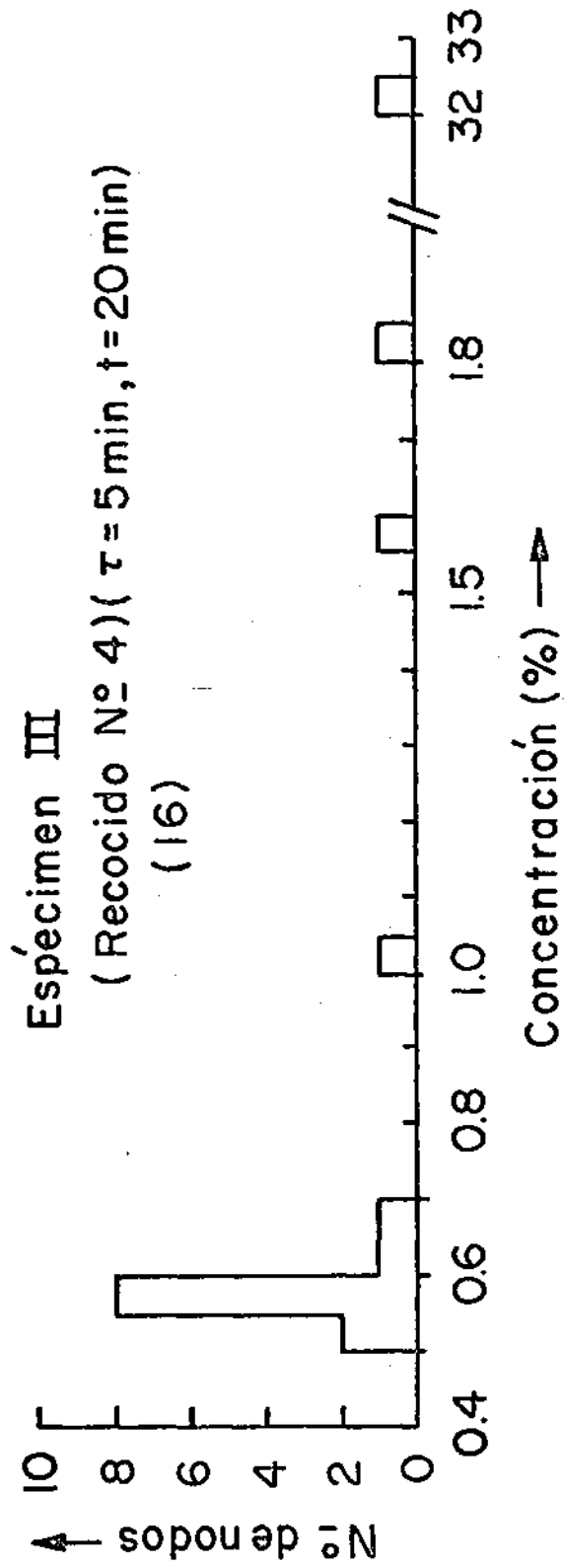
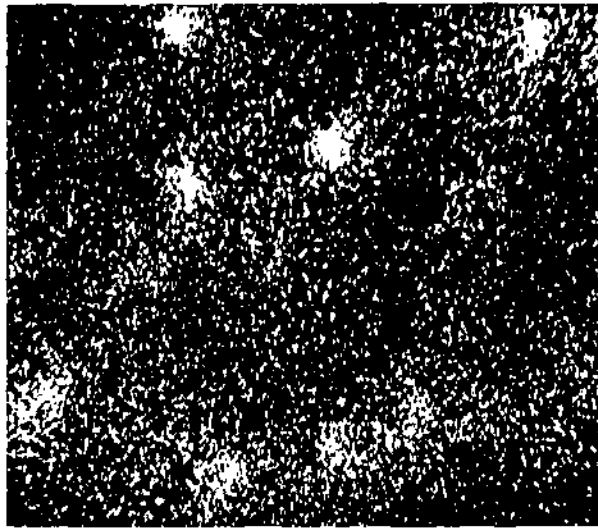
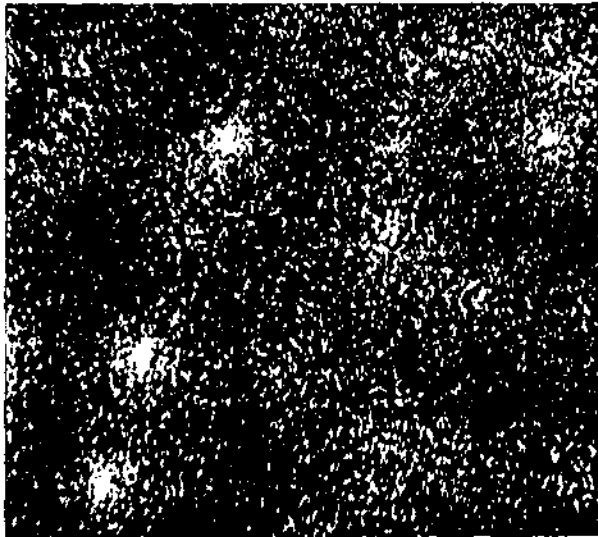


Fig. 41



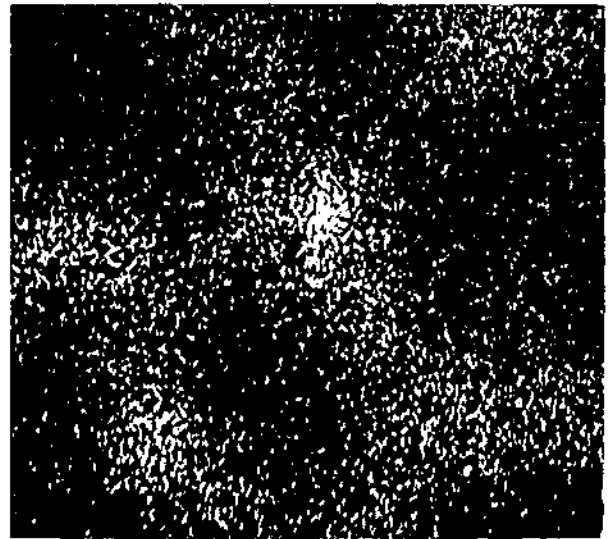
(a)

x 340



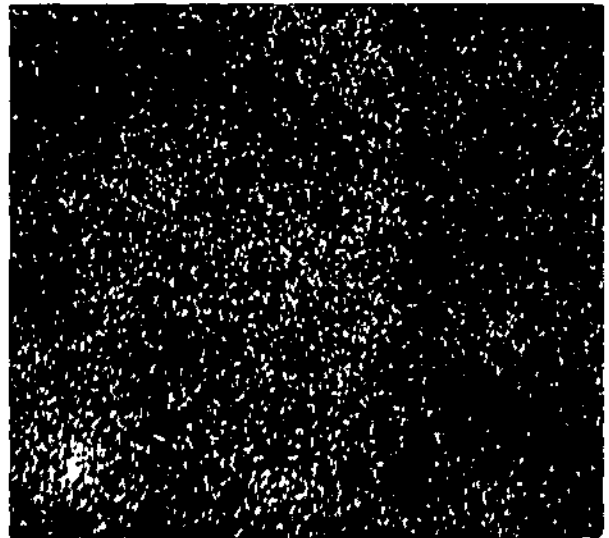
(b)

x 340



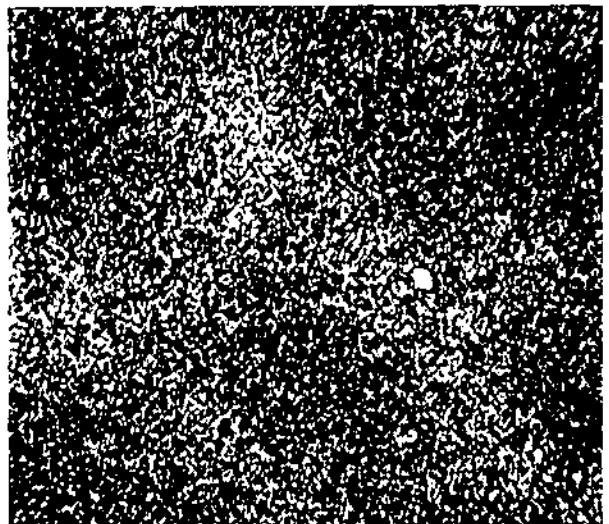
(c)

x 340



(d)

x 340



(e)

x 340

Fig. 42- Imagenes del especimen III obtenidas en varias etapas de la evolucion a 513 °C

(a) Sin recocer

(d) Recocido 15 min.

(b) Recocido 5 min.

(e) Recocido 20 min.

(c) Recocido 10 min.

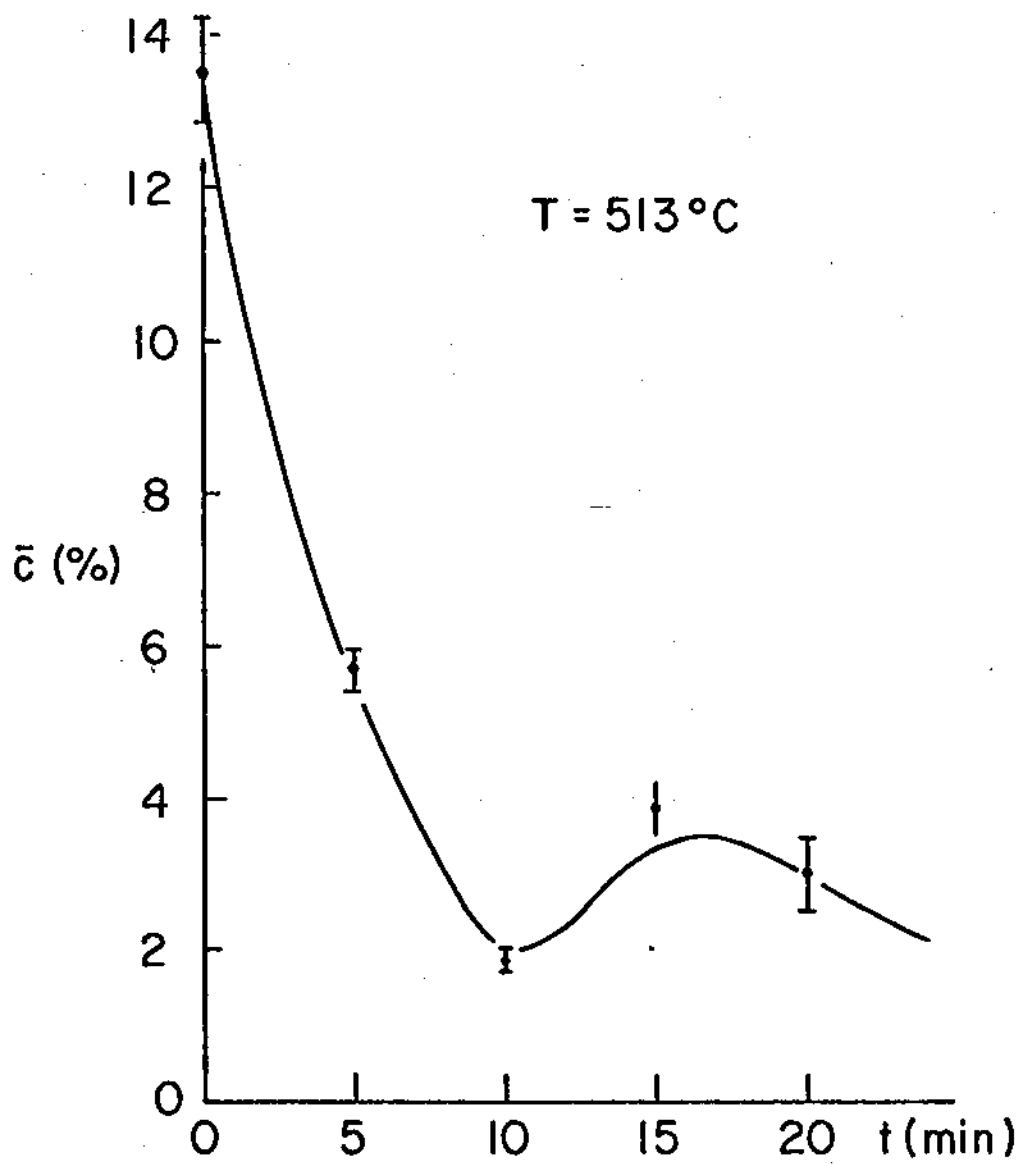


Fig. 43

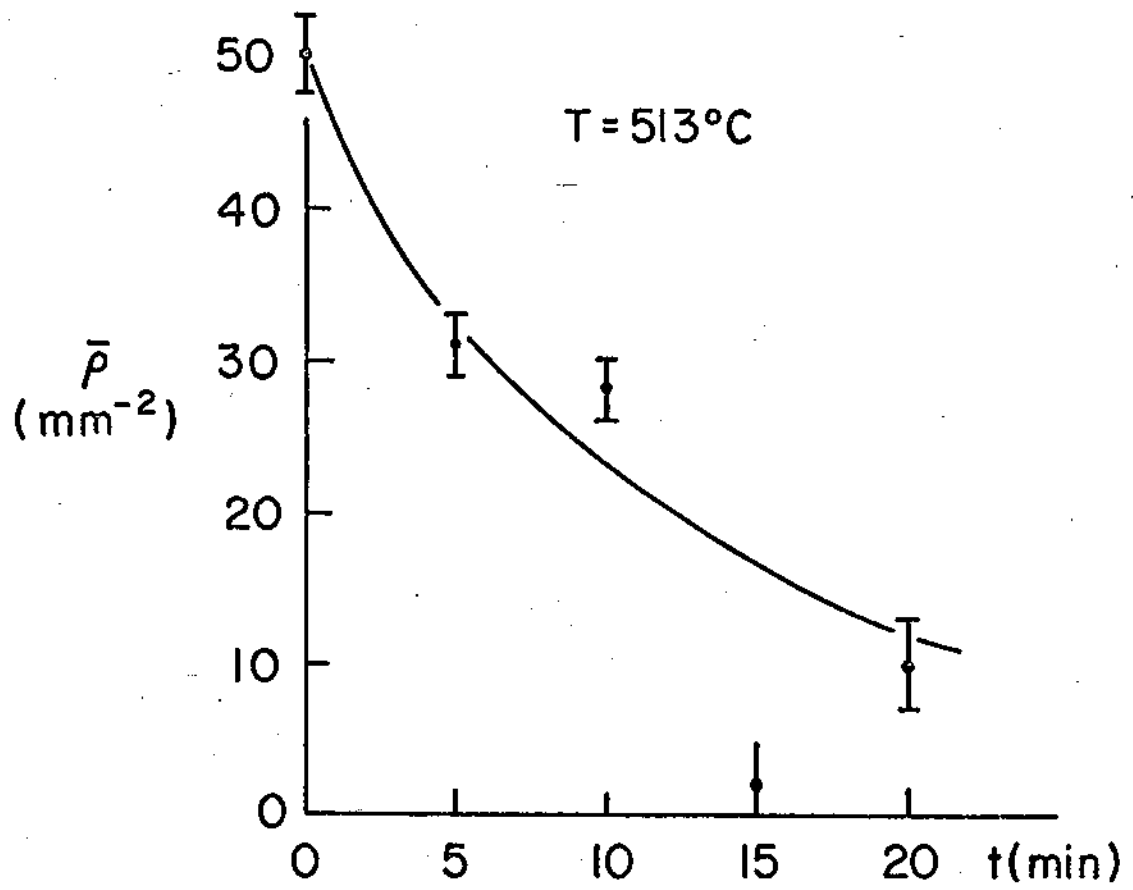
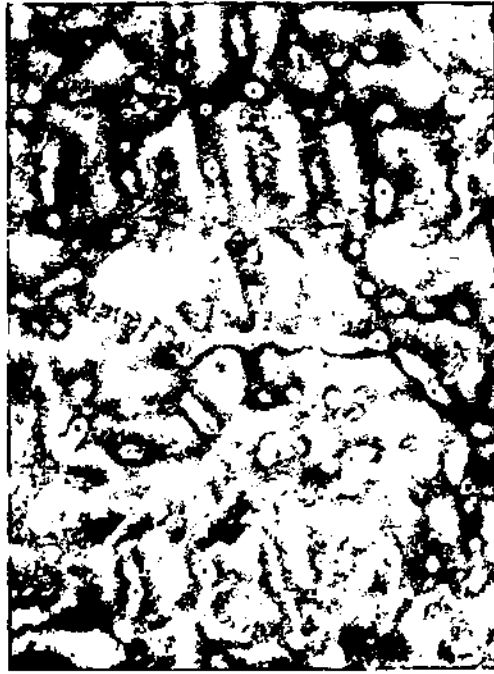
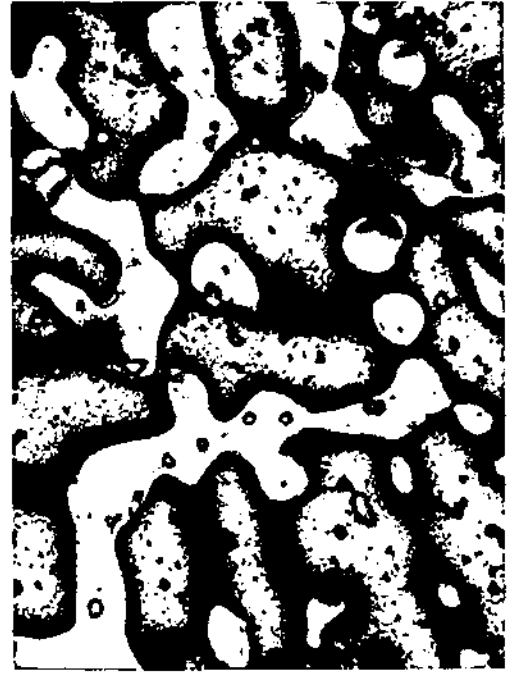


Fig. 44



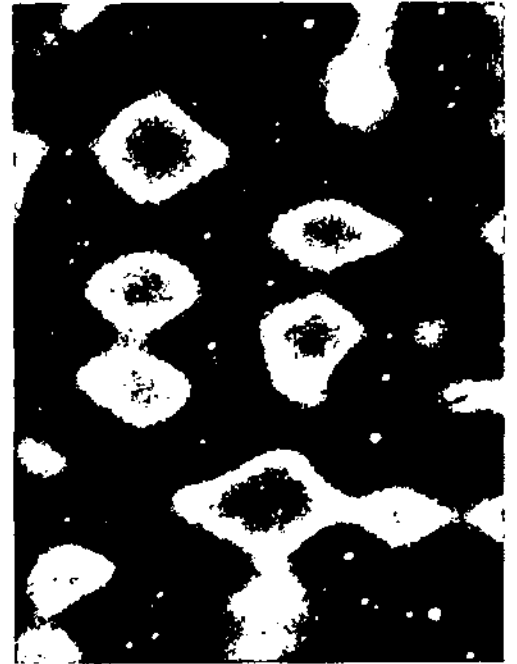
(a) x 100



(b) x 200



(c) x 200



(d) x 200

Fig. 45 - Fotomicrografias del espécimen I-a oxidado anódicamente, obtenidas en varias etapas de la evolución a 400 °C

- (a) Sin recocer
- (b) Recocido 2 hs.
- (c) Recocido 6 hs.
- (d) Recocido 9 hs.



(e)

x 200



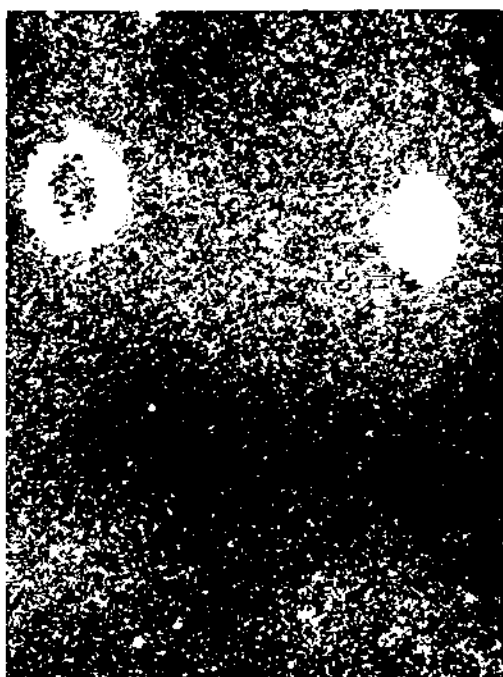
(f)

x 200



(g)

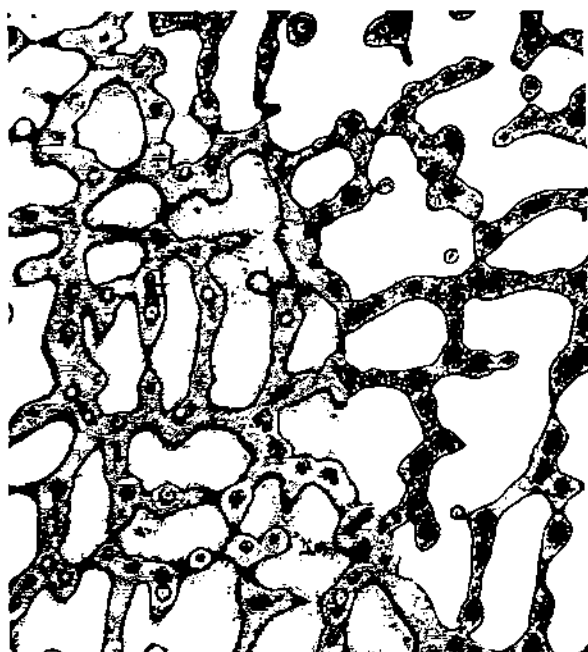
x 200



(h)

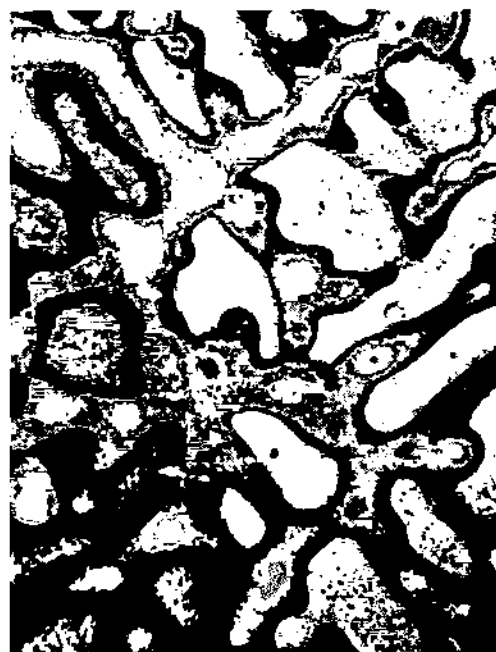
x 200

Fig. 45 - (e) Recocido 12 hs.
(f) Recocido 16 hs.
(g) Recocido 42 hs.
(h) Recocido 66 hs.



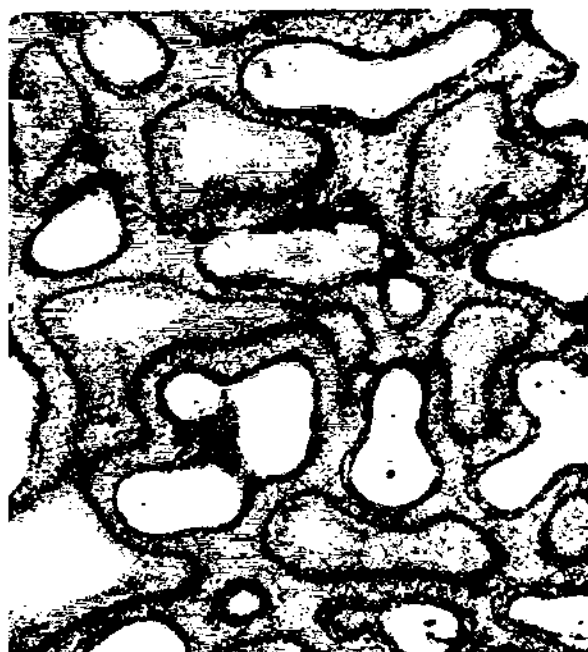
(a)

x 100



(b)

x 130



(d)

x 200

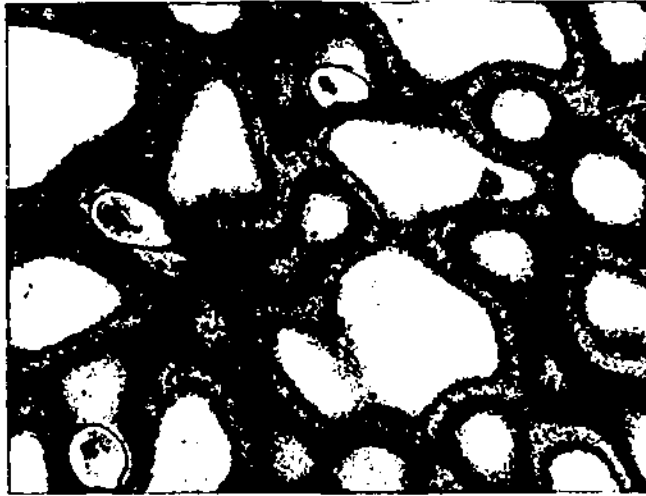


(c)

x 130

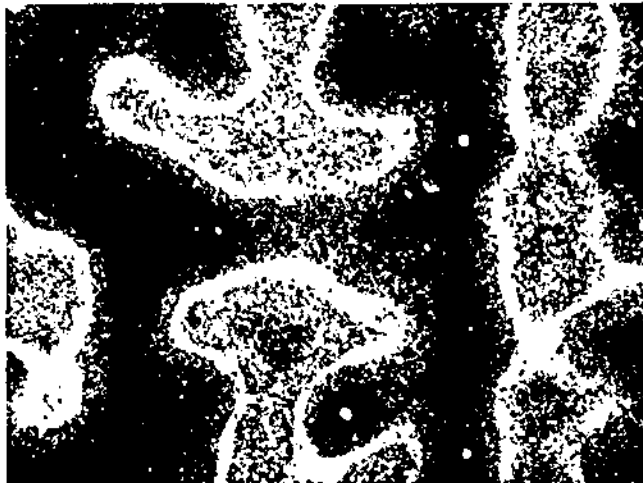
Fig. 46 - Fotomicrografias del espécimen II oxidado anódicamente, obtenidas en varias etapas de la evolución a 450 °C

- (a) Sin recocer
- (b) Recocido 30 min.
- (c) Recocido 1 h.
- (d) Recocido 1 h. 40 min.



(e)

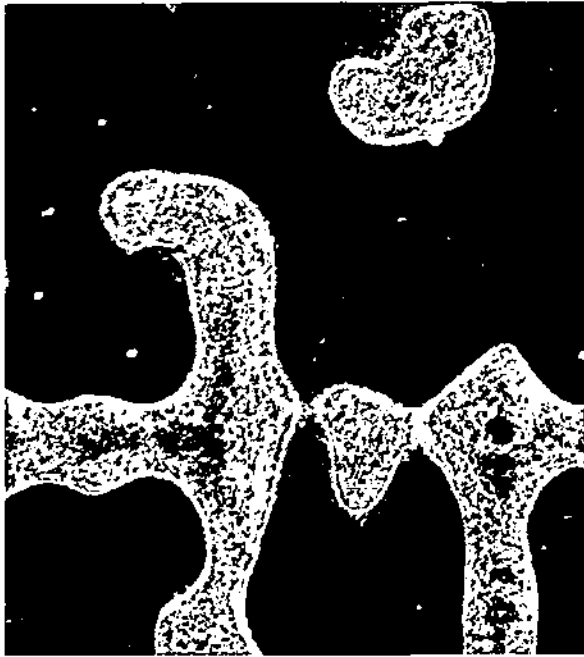
x 200



(f)

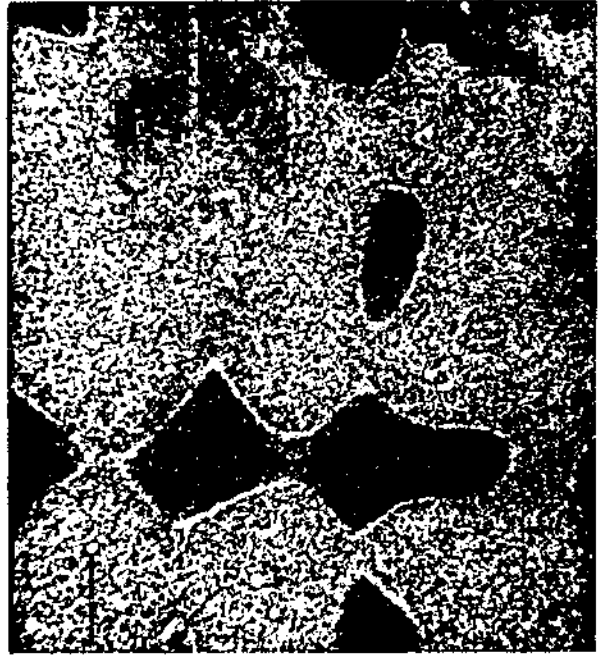
x 200

Fig. 46 - (e) Recocido 2 hs.
(f) Recocido 3 hs.



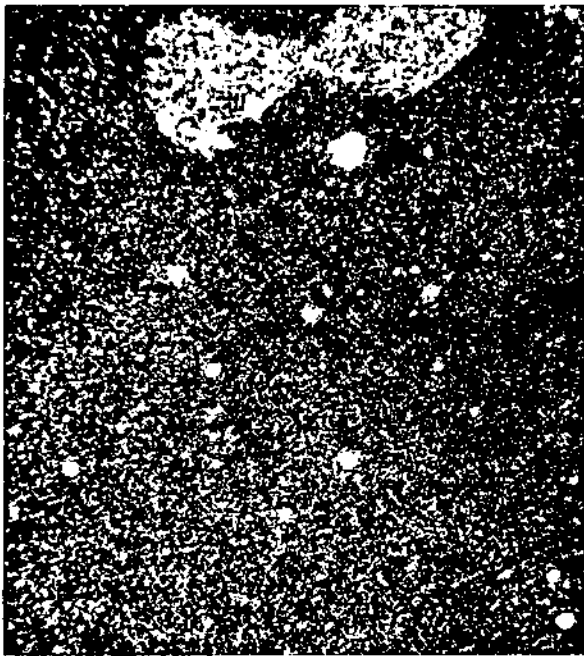
(g)

x 200



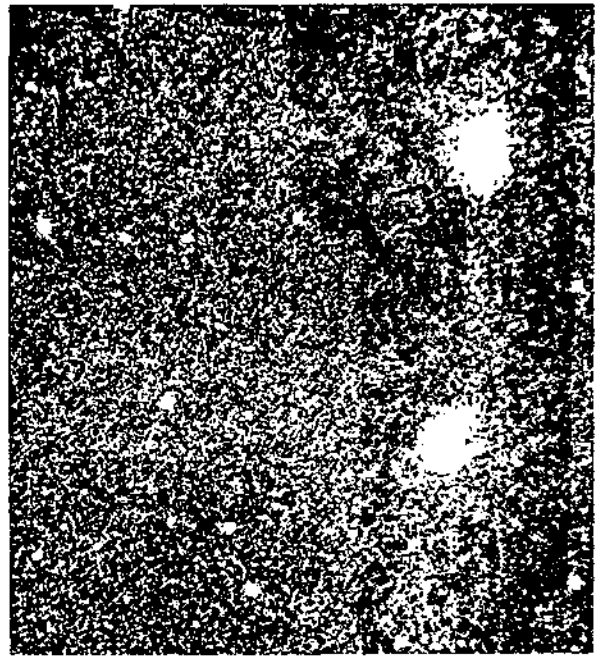
(h)

x 200



(i)

x 200



(j)

x 200

Fig. 46 - (g) Recocido 5 hs. 10 min.
(h) Recocido 8 hs.
(i) Recocido 16 hs.
(j) Recocido 33 hs.



(a)

x 100



(b)

x 130



(c)

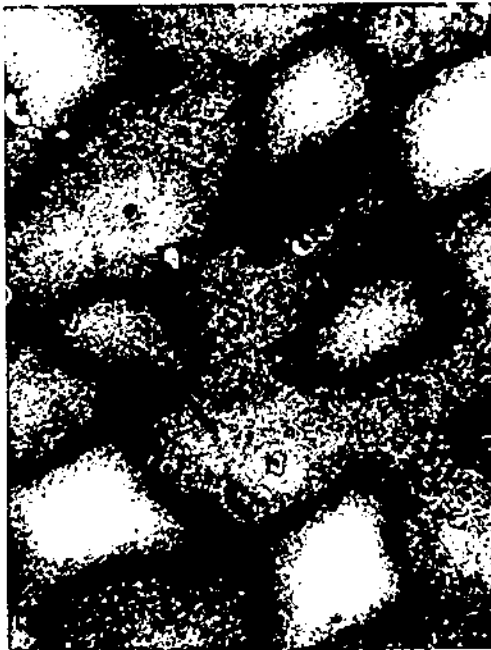
x 200

Fig. 47 - Fotomicrografías del espécimen III oxidado anódicamente, obtenidas en varias etapas de la evolución a 513 °C
(a) Sin recocer
(b) Recocido 10 min.
(c) Recocido 20 min.



(d)

x 200



(e)

x 200



(f)

x 200

Fig. 47 - (d) Recocido 40 min.
(e) Recocido 1 h.
(f) Recocido 1 h. 20 min.



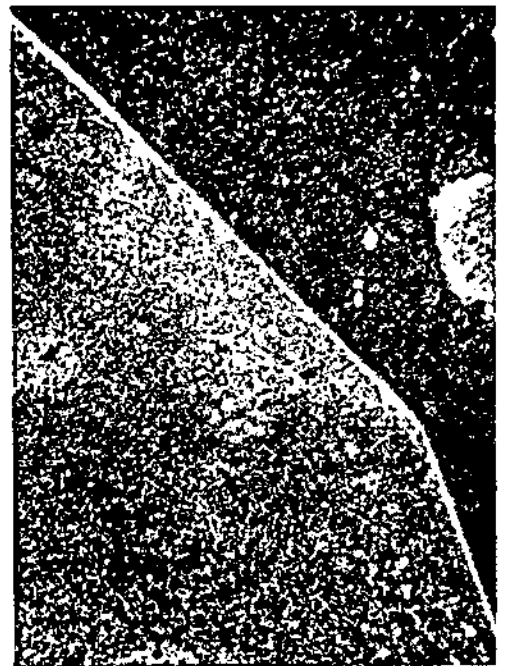
(g)

x 200



(h)

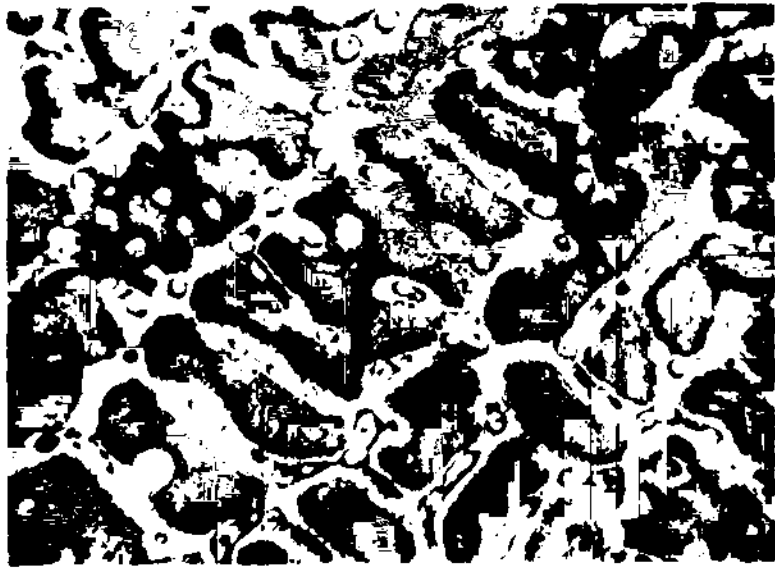
x 200



(i)

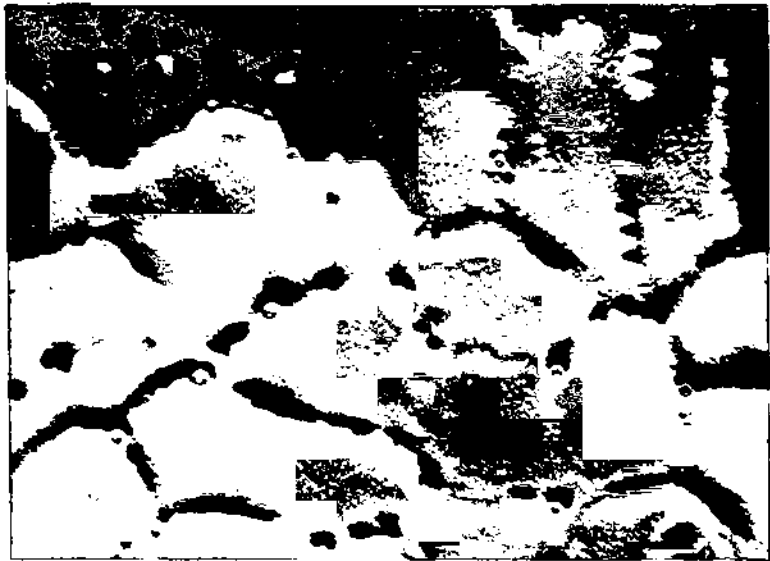
x 200

Fig. 47 - (g) Recocido 2 hs.
(h) Recocido 3 hs.
(i) Recocido 6 hs.



(a)

x 140



(b)

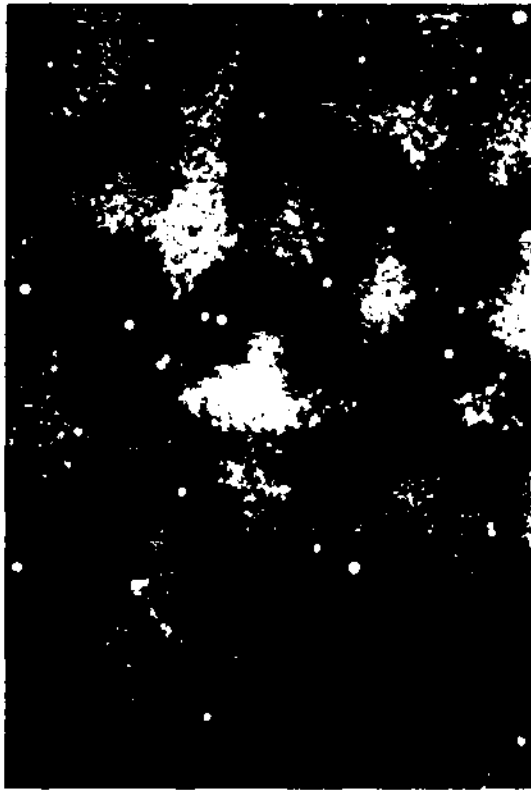
x 140

Fig. 48

Especimen VIII-a . Oxidado anódicamente.
Sin recocer.

(a) Campo claro

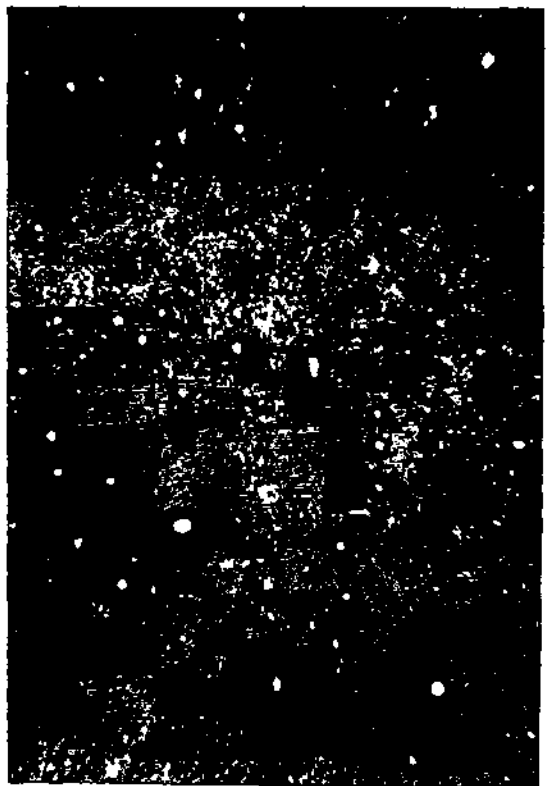
(b) Contraste de fase



(c) x 140



(d) x 140

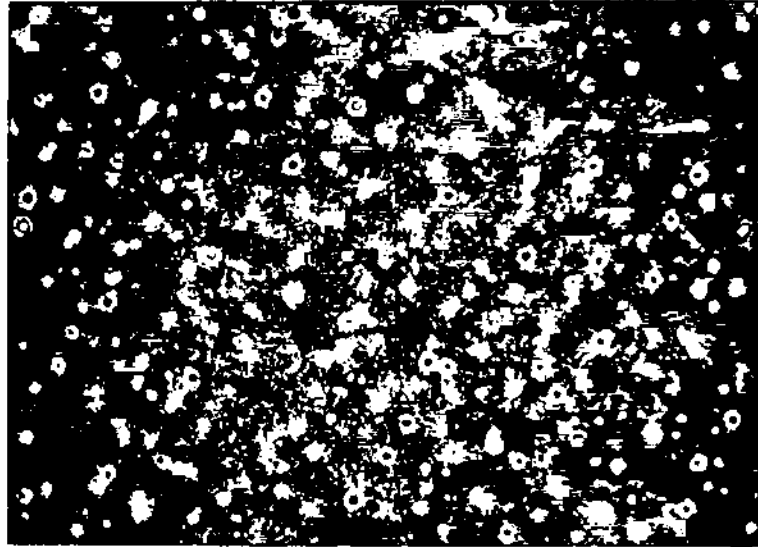


(e) x 140

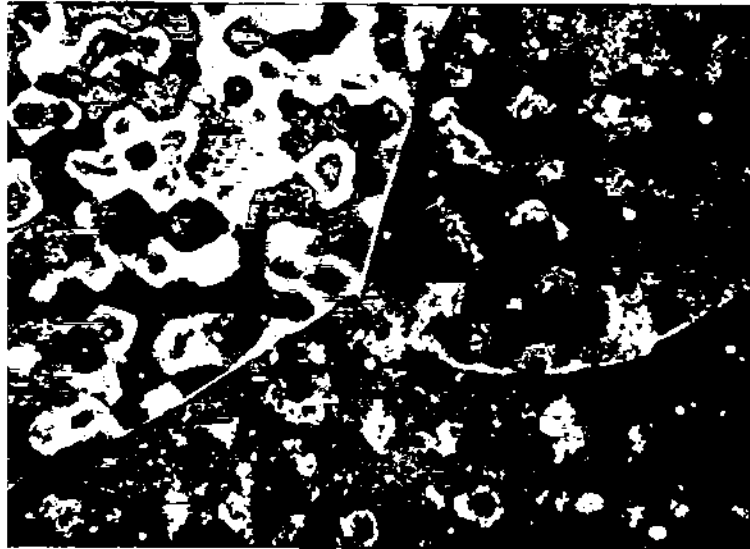
Fig. 48

Especímenes oxidados anódicamente
Campo claro
(c) VIII-c : recocido 5 min.
(d) VIII-b : recocido 15 min.
(e) VIII-a : recocido 30 min.

Temperatura de recocido
595 °C



(a) x 140



(b) x 140

Fig. 49

Espécimen VIII-d. Oxidado
anódicamente. Campo claro

(a) Sin recocer

(b) Recocido 5 min. a 595 °C

TABLA I

Especimen y Temp. de recocido	Tiempo de recocido	\bar{c} %	\hat{c} %	Densidad de nodos mm ⁻²	η	Sk	γ_1	γ_2
I-b 400 °C	-	10.27	3.10		2.35	-0.47	3.23	1.35
	30 min.	16.17	14.54		1.97	-0.16	1.54	0.25
	1 h.	16.64	13.75		2.14	-0.11	1.45	0.21
	2 hs.	15.62	12.33		2.07	-0.29	0.44	-1.30
	3 hs.	17.72	16.50		2.01	-0.12	0.22	-1.54
	4 hs.	17.60	15.80		2.09	-0.15	0.22	-1.47
	6 hs.	19.88	20.72		1.88	-0.08	1.49	-0.01
	9 hs.	17.39	17.18		1.90	-0.15	0.16	-1.49
	14 hs.	10.77	2.69		1.79	-0.67	1.10	-0.11
	21 hs.*	9.17	2.30		1.76	0.90	2.08	4.98
	0.30	0.24		0.84	0.69	4.76	30.90	
I-a 400 °C	-	9.71	2.46	50	2.32	-0.39	0.98	-0.62
	2 hs.	11.28	1.41	42	2.01	-0.27	0.79	-1.11
	4 hs.	9.66	2.15	38	1.90	-1.14	1.13	0.12
	6 hs.	6.90	1.37	26	1.68	-1.21	2.20	4.19
	9 hs.	2.39	1.18	18	1.91	-0.65	5.22	28.67
	12 hs.	6.42	2.15	14	2.49	-0.46	1.96	2.37
	16 hs.	3.64	1.17	11	1.10	-0.87	3.72	15.07
	21 hs.	1.69	1.40	9	1.48	-1.51	1.60	2.00
II 450 °C	-	8.79	2.20	56	2.12	-0.39	1.12	-0.36
	30 min.	8.46	1.71	42	1.64	-0.52	1.51	0.82
	1 h.	5.14	1.63	25	2.00	-1.50	2.83	7.91
	80 min.	1.65	0.66	13	2.27	-3.18	3.73	16.06
	100 min.	2.54	1.01	24	2.11	0.97	4.46	26.03
	2 hs.	2.61	1.33	15	1.55	-4.07	2.48	6.21
	150 min.	2.41	1.13	12	1.34	-9.54	1.47	1.46
	3 hs.	2.92	0.83	12	1.06	-1.74	2.39	5.76
	4 hs.	2.95	2.09	11	1.40	1.13	1.43	1.93
	310 min.	2.06	0.79	10	2.31	-0.47	2.69	6.31
	8 hs.	2.91	1.36	10	2.27	-0.89	1.75	2.22
III 513 °C	-	13.54	5.83	50	1.80	-0.29	0.53	-1.23
	5 min.	5.69	1.77	31	1.99	-1.06	2.55	6.00
	10 min.	1.86	0.81	30	2.16	-1.38	2.93	8.66
	15 min.	3.83 (0.31)⊗						
	20 min.	2.98 (1.12)⊗	0.40	10	1.05	-0.49	6.88	47.53

* Valores obtenidos de mediciones en la matriz.

⊗ Concentraciones medias de mediciones efectuadas en los nodos y la matriz.

TABLA II

1. Análisis de medianas de las distribuciones de nodos en I-a y I-b antes de recocer.

	I-b	I-a	
Inferior	45	46	91
Superior	55	35	90
	100	81	181

$$\chi^2 = 2.05$$

$$\chi^2_{0.95} = 3.84 \text{ (1 g.l.)}$$

2. Test U de Mann y Whitney.

A) Antes de recocer

$$N = 81$$

$$N_2 = 100$$

$$U = 4664$$

$$\sigma_u = 351$$

$$z = 1.74$$

$$p = 0.0818$$

B) Después de 6 hs.

$$N = 74$$

$$N_2 = 100$$

$$U = 5650$$

$$= 329$$

$$z = 5.92$$

$$p < 0.00003$$

TABLA III

ANALISIS DE MEDIANAS DE LAS DISTRIBUCIONESCORRESPONDIENTES AL ESPECIMEN II

		Recocidos		
		0	1	
Sup.		59	28	87
Inf.		34	53	87
		93	81	174

$\chi^2=13.3$

		Recocidos		
		1	2	
Sup.		41	38	79
Inf.		40	39	79
		81	77	158

$\chi^2=0$

		Recocidos		
		2	3	
Sup.		45	9	54
Inf.		32	22	54
		77	31	108

$\chi^2=6.51$

		Recocidos		
		3	4	
Sup.		11	39	50
Inf.		20	30	50
		31	69	100

$\chi^2=2.9$

		Recocidos		
		2	4	
Sup.		43	30	73
Inf.		34	39	73
		77	69	146

$\chi^2=0$

		Recocidos		
		3	5	
Sup.		10	32	42
Inf.		21	22	43
		31	54	85

$\chi^2=4.08$

		Recocidos		
		4	5	
Sup.		32	29	61
Inf.		37	25	62
		69	54	123

$\chi^2=0.13$

		Recocidos		
		5	6	
Sup.		27	21	48
Inf.		27	22	49
		54	43	97

$\chi^2=0$

		Recocidos		
		6	7	
Sup.		22	11	33
Inf.		21	13	34
		43	24	67

$\chi^2=0$

		Recocidos		
		7	8	
Sup.		9	14	23
Inf.		15	8	23
		24	22	66

$\chi^2=2.17$

		Recocidos		
		8	9	
Sup.		15	5	20
Inf.		7	13	20
		22	18	40

$\chi^2=4.95$

		Recocidos		
		9	10	
Sup.		7	13	20
Inf.		11	9	20
		18	22	40

$\chi^2=1$

$$\chi_{0.95}^2 = 3.84 \text{ (1 g.l.)}$$

CAPITULO V

ANÁLISIS E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS1. Análisis de las distribuciones y cinéticas observadas.

Las características comunes de las cuatro cinéticas estudiadas han sido descriptas en el capítulo precedente.

La asimetría que presentan las distribuciones de nodos en concentraciones antes de los recocidos, se mantiene a lo largo de estos. Esto se debe a que las cinéticas son más lentas a medida que el gradiente químico disminuye, de modo que la evolución más rápida de nodos desde las concentraciones mayores mantiene esta asimetría.

La presencia de máximos y mínimos en las curvas de \bar{c} vs. t que ha sido señalada, se debe esencialmente a la existencia de una segunda fase en los nodos. En efecto, una parte de éstos contiene, previamente a los recocidos, fase intermetálica en distintas proporciones, mientras que otra parte de la población contiene fase α (solución sólida) sobresaturada. Nodos con fase θ se detectan hasta etapas avanzadas del proceso de homogeneización.

Las cinéticas de disolución de los nodos que contienen intermetálico y de los que presentan fase α son diferentes. La distribución en tamaños, en proporción de fase θ y los diversos perfiles de concentración -aún

en nodos cuya concentración máxima es la misma- no encubre esa diferencia. Esta se manifiesta por la presencia de máximos y mínimos, si se considera que los nodos de concentraciones más bajas que se disuelven primero son removidos de la población.

Este fenómeno se observa en forma notable a 400°C, en que el sistema evoluciona más lentamente; a 450°C los máximos y mínimos se insinúan. A 513°C la cinética es demasiado rápida como para detectarlos en el comienzo de la evolución, si bien también es aparente en una etapa ulterior.

La posibilidad de observar esa evolución inhomogénea de la población es una consecuencia de la estadística utilizada. Los promedios \bar{c} obtenidos a partir de las distribuciones de nodos en concentraciones son una medida absoluta de concentración media en el sentido de que no incluyen la variación en la densidad de población, \bar{p} (Figs 12bis, 37 y 44, capítulo IV), en función del tiempo de recocido.

Una medida de la cinética de disolución de los nodos que toma en cuenta esa variación está dada por el comportamiento del producto $\bar{c}\bar{p}$ a medida que se avanza en los recocidos. Las curvas correspondientes (Figs 1, 2 y 3) decrecen en forma continua, como es esperable, ya que $\bar{c}\bar{p}$ expresa la evolución de la concentración media en los nodos incluida la variación espacial de los

mismos explícitamente*.

Representando $\bar{\rho}(t)$ en escala semilogarítmica se ponen de manifiesto las características siguientes.

En la variación de $\log \bar{\rho}$ se pueden distinguir -en los casos de 400°C y 450°C- dos estadios, indicados en las Figs 4 y 5; en el estadio I (primeras etapas de la disolución), $\log \bar{\rho}$ decrece linealmente apartándose luego en forma radical de esa recta para disminuir en forma más lenta (estadio II).

El estadio I se extiende hasta 12 hs. 20 min. de recocido a 400°C y 2 hs. 30 min. a 450°C -La desviación ulterior de $\log \bar{\rho}$ de la recta inicial coincide con cambios morfológicos observados metalográficamente- En efecto, la observación cuidadosa de las Figs 45 y 46 (capítulo IV) muestra que la subestructura evoluciona sin cambios apreciables en la morfología hasta 12 hs. de recocido en el caso del espécimen I-a y 2 hs. de recocido en el caso del espécimen II. Cambios notorios se producen con posterioridad a esos tiempos; una observación similar puede hacerse con respecto al espécimen

*La curva representada por segmentos en la Fig 1 (cinética a 400°C) muestra que ese comportamiento no es del todo claro. Sin embargo podría aducirse que ello se debe a una sub-estimación de los errores experimentales. En vista de la ausencia de ese tipo de variación en las otras cinéticas, la curva dibujada en forma continua ha sido considerada a fin de facilitar la comparación entre cinéticas.

III observando la Fig 47 (capítulo IV) donde se ve que al cabo de 20 min. de recocido la estructura ha alterado su morfología con respecto al aspecto anterior. Es por lo tanto posible predecir un cambio en $\log \bar{\rho}$ vs. t a 513°C similar al observado en los casos mencionados más arriba (a 400°C y a 450°C). El estudio metalográfico del espécimen III posterior a los 20 min. de recocido no ha permitido determinar con certeza densidad de nodos. La disminución radical en la concentración de soluto en los nodos impuso al mismo tiempo dificultades en el estudio cuantitativo que, en consecuencia, fue interrumpido en esa etapa. Por lo tanto, sólo puede afirmarse que la transición del estadio I al II tuvo lugar con anterioridad a los 20 min. y con posterioridad a los 15 min.

La densidad de nodos es, dentro del error experimental del muestreo, la misma en los tres casos, y la transición del estadio I al II tiene lugar para el mismo valor de $\bar{\rho}$ a 400°C y a 450°C . La transición a 513°C ocurriría para un valor análogo y así ha sido indicado en la Fig 6. A 595°C sólo se realizó el estudio metalográfico por la rapidez de la evolución que, como ya se señaló, trae aparejada la dificultad de medir con certeza tiempos de recocido muy breves. La observación de las fotomicrografías correspondientes a este caso permiten, sin embargo, sugerir que en este caso una transición similar habría ocurrido con anterioridad a los

5 min. de recocido, posiblemente alrededor de los 2 min. de recocido. La Fig 6 muestra una recta muy plausible de $\log \bar{\rho}$ vs. t a 595°C . La Fig 7 muestra en forma simultánea en una escala porcentual la variación de $\bar{\rho}\bar{c}$ vs. t y en ella se ha indicado con flechas el tiempo aproximado de la transición observada en $\log \bar{\rho}$.

Puede observarse que, dentro de la zona de transición del estadio I al estadio II señalada en las Figs 4, 5 y 6, los valores de $\bar{\rho}\bar{c}$ coinciden dentro del error de medición, si bien el comportamiento de $\bar{\rho}\bar{c}$ es mucho más errático que el de $\bar{\rho}$ por cuanto las incertezas son mayores. No es de extrañar entonces que la transición en $\bar{\rho}\bar{c}$ se defina para tiempos diferentes a los señalados para $\bar{\rho}$. La evolución estudiada a 400°C , 450°C y 513°C sugiere un comportamiento similar a 595°C que se presenta en la curva de la Fig 7 mostrando una variación aproximada de $\bar{\rho}\bar{c}$ vs. t a esta temperatura.

2. Estimación de energías de activación.

Las características según las cuales varían $\bar{\rho}\bar{c}$ y $\bar{\rho}$ en función del tiempo permiten determinar el coeficiente de difusión durante el estadio I. En efecto, la disminución de $\bar{\rho}$ al mismo valor desde un valor inicial común para las cinéticas coincide con la misma disminución relativa en $\bar{\rho}\bar{c}$ dentro del error del método experimental y de la certeza con que se puede definir el cambio al estadio II (zona de transición).

Este hecho señala la existencia de una trayectoria

que es funcionalmente la misma para las cuatro cinéticas. La validez de esta afirmación, mostrada por las mediciones efectuadas con la microsonda y su relación con el proceso general tal como es revelado metalográficamente, apoya la consistencia de la inclusión de la cinética sugerida a 595°C .

La función de la trayectoria es, en un proceso cinético, proporcional al tiempo transcurrido en recorrer la distancia comprendida entre dos puntos en el espacio de difusión. La constante de proporcionalidad es, en el caso presente, salvo una constante, el coeficiente de difusión. Luego, las cinéticas estudiadas proveen los coeficientes de difusión; estos coeficientes han sido extraídos de la evolución observada en $\bar{\rho}$ y están representados en la Fig 8. A partir de la pendiente puede determinarse la energía de activación del proceso; el valor obtenido es $Q \approx 34$ Kcal. que concuerda dentro de un 10% con el referido en la literatura ($Q = 31$ Kcal, (1)) para el coeficiente de activación de la difusión en volumen del Cu en aleaciones diluídas de Al-Cu. Este valor señala que la evolución es efectivamente controlada por un proceso de difusión en volumen que debe ser, en consecuencia, el proceso más lento.

3. Interpretación Física.

Pueden resumirse las observaciones siguientes:

- 1) La disolución de nodos procede en forma inhomogénea

debido a la presencia de una segunda fase en una cierta parte de la población de nodos;

- ii) Se distinguen dos estadios en la disolución de nodos; en el estadio I, que corresponde a las primeras etapas de recocido, la disolución relativa progresa rápidamente, mientras que en el estadio II el proceso es más lento. Ese comportamiento es evidenciado por la variación de la concentración media (\bar{c}_p) y por la evolución de la densidad de nodos ($\bar{\rho}$) en función del tiempo.
- iii) Durante el estadio I la observación metalográfica indica que la subestructura es morfológicamente estable, produciéndose alteraciones notables en el curso del estadio II en que las células dendríticas van desapareciendo lentamente en el proceso de homogeneización.

Estas observaciones permiten sugerir la siguiente interpretación física. La estabilidad morfológica coincidente con un estadio dado (I) conduce a concluir que los nodos se disuelven preferencialmente hacia las paredes durante ese estadio de la evolución. Este hecho indica, considerando además que el gradiente químico es más pronunciado hacia la matriz, la existencia de caminos más rápidos de difusión a lo largo de las paredes de la estructura. La presencia de una alta densidad de dislocaciones distribuidas alrededor de los nodos y a lo largo de esas paredes, c.f. sección 4, proveen de una vía fácil de difusión de soluto desde los nodos.

El valor obtenido para la energía de activación du-

rante la etapa I señala que los nodos participan de un proceso colectivo de homogeneización controlado por la difusión en volumen. O sea que si bien las dislocaciones presentes en las paredes proveen de un camino para la migración de soluto, la solubilización de los nodos es controlada, en definitiva, por la velocidad con que el soluto difunde desde las paredes hacia la matriz a través de una superficie mucho mayor. La existencia de nodos en un amplio rango de concentraciones confirma esta conclusión. En efecto, pese a que la disolución tiene lugar en forma inhomogénea, el número de nodos y la concentración en ellos disminuye a valores comunes a todas las cinéticas.

La asimetría manifiesta y constante a lo largo de los recocidos en todas las distribuciones, que se debe muy probablemente a la presencia de la fase Θ , es consistente con un papel regulador de las dislocaciones en la migración del soluto hacia la matriz. Ese papel se debe a las interacciones complicadas que pueden existir entre los defectos y el soluto, pero es la difusión en volumen la que en definitiva controla el proceso.

La inestabilidad morfológica durante el estadio II puede explicarse consistentemente por la disminución en el número de nodos y en la concentración en ellos; el flujo de soluto desde los nodos no alcanza a compensar la pérdida desde los bordes hacia la matriz que progresa en razón del gradiente químico existente.

Si bien ha sido posible a partir de esta investigación comprobar la presencia de dislocaciones y el rol que desempeñan durante las primeras etapas de la evolución, no es posible arribar a una conclusión única en lo que a la evolución misma de la subestructura de defectos se refiere.

4. Características de la subestructura de dislocaciones.

La distribución de dislocaciones con respecto a la subestructura de microsegregación ha sido investigada en los últimos años (2,3) por medio de la observación directa. Los estudios fueron hechos por microscopía electrónica en diversas aleaciones de Al solidificadas rápidamente. Las características de las aleaciones y las de Al-Cu están dadas en la tabla I.

En dichos trabajos se observaron los siguientes tipos de relación entre la subestructura celular y la distribución espacial de dislocaciones:

i) Los bordes celulares no contienen dislocaciones. Este

tipo de borde se observó en los siguientes sistemas

(C_0 : concentración global):

a) Al-Si, $k_0 = 0.11$, $m_L = -6^\circ\text{C}/\%$ en peso, $T_e = 517^\circ\text{C}$,

$C_0 < 0.05\%$ estructura celular, radio atómico

$r_A = 1.57 \text{ \AA}$.

b) Al-Ag, $k_0 = 0.3$, $m_L = -3.3^\circ\text{C}/\%$ en peso, $T_e = 566^\circ\text{C}$,

$C_0 < 4\%$, $r_A = 1.44 \text{ \AA}$, estructura dendrítico-celular.

c) Al-Mg, $k_0 = 0.3$, $m_L = -5.7^\circ\text{C}/\%$ en peso, $T_e = 450^\circ\text{C}$,

$C_0 < 0.5\%$, $r_A = 1.60 \text{ \AA}$, estructura celular.

En ningún caso se detectó la presencia de partículas o nodos conteniendo una segunda fase.

- ii) Las dislocaciones están distribuidas a lo largo de las paredes de la subestructura en forma desordenada, siendo su densidad muy elevada, no detectándose dislocaciones en la matriz.

Estas estructuras fueron observadas para contenidos de soluto superiores. En las aleaciones Al-Si, la aparición de dislocaciones en las paredes está asociada con la aparición de una segunda fase, siendo la densidad de dislocaciones uniforme a lo largo de los bordes. En Al-Mg se observó la presencia de una segunda fase para $C_0 > 3\% \text{ Mg}$; sin embargo la existencia de dislocaciones fue detectada para $C_0 \geq 0.5\%$ alrededor de los nodos, y para $C_0 \geq 1\%$ también a lo largo de los bordes celulares.

- iii) Los bordes de las células contienen redes bidimensionales regulares de dislocaciones. Esta disposición se observó sólo en Al-Si con $C_0 > 0.3\%$.

De las conclusiones a que arribaron estos investigadores se pueden extraer las siguientes:

- 1) La existencia de una segunda fase en los nodos es condición suficiente, si bien no necesaria, para la existencia de dislocaciones en y alrededor de los mismos.
- 2) En las paredes de la subestructura puede haber una distribución preferencial de dislocaciones con res-

pecto a la matriz. La existencia y disposición espacial de las mismas dependen del grado de segregación, del valor de k_0 , de la relación $\frac{k_0}{C_0}$, del factor de tamaño del soluto con respecto al solvente, pero no depende, en principio, del tipo de subestructura.

- 3) La presencia de dislocaciones se debería, por lo tanto, a que las mismas se producen para relajar las tensiones constitucionales creadas por cambios bruscos de composición que dan lugar a cambios en el parámetro de red (4).
- 4) En los nodos que presentan una segunda fase, las dislocaciones aparecerían para relajar las fuertes tensiones locales.

La subestructura de segregación de los especímenes utilizados en esta investigación, de tipo dendrítico-celular y con nodos fuertemente segregados que presentan en general una segunda fase, es evidencia de gran número de dislocaciones en los nodos y en las paredes.

El número de dislocaciones que intersectan una sección transversal a la dirección de crecimiento por unidad de área en las paredes puede estimarse, para una estructura celular regular (4), por la expresión

$$\rho \sim 2 \times 10^{10} \Delta C \text{ cm}^{-2}$$

suponiendo un diámetro celular de $\sim 100 \mu$, ΔC puede estimarse (5) por la relación

$$\Delta C = \frac{k_0 G_{sd}}{2|m_1|}$$

donde G_s es el gradiente en el sólido y d es la profundidad de la pared en la interface sólido-líquido. $\Delta C \sim 2.5\%$ atómico, si se tiene en cuenta que $G_s d \sim T_e$ (diferencia entre la temperatura de solidificación de la aleación nominal y la del eutéctico) por lo que

$$\rho \sim 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

Este valor es un límite inferior ya que la subestructura es celular dendrítica siendo, por lo tanto, las condiciones de crecimiento más severas que las necesarias para el desarrollo de células regulares.

Estos resultados confirman la existencia de dislocaciones en las paredes de la subestructura de la aleación estudiada.

La existencia de dislocaciones en zonas de microsegregación elevada podría dar lugar a diversos análisis. Sin embargo, una discusión de ese tipo no agregaría nada al resultado que dan los cálculos en cuanto al orden de magnitud de ρ , que es correcto.

Aún así, es obvio que la investigación por microscopía electrónica sobre el contenido y distribución de dislocaciones, encarada desde el punto de vista de la solidificación, contribuiría a una comprensión fundamental de esos aspectos.

En el apéndice IV se presenta un breve análisis en base a los trabajos mencionados (2,3).

REFERENCIAS

1. Murphy J.B., Acta Met. 9, 563 (1961).
2. Obinata I., Oelschlagel D., Takenchi Y., J. Inst. Metals 95, 158 (1967).
3. Obinata I., Izumi O., Oelschlagel D., Nagata A., Trans. JIM 10, 107 (1969).
4. Tiller W.A., J. Appl. Phys. 29, 611 (1958).
5. Kramer J.J., Bolling G.F., Tiller W.A., Trans. AIME 227, 374 (1963).

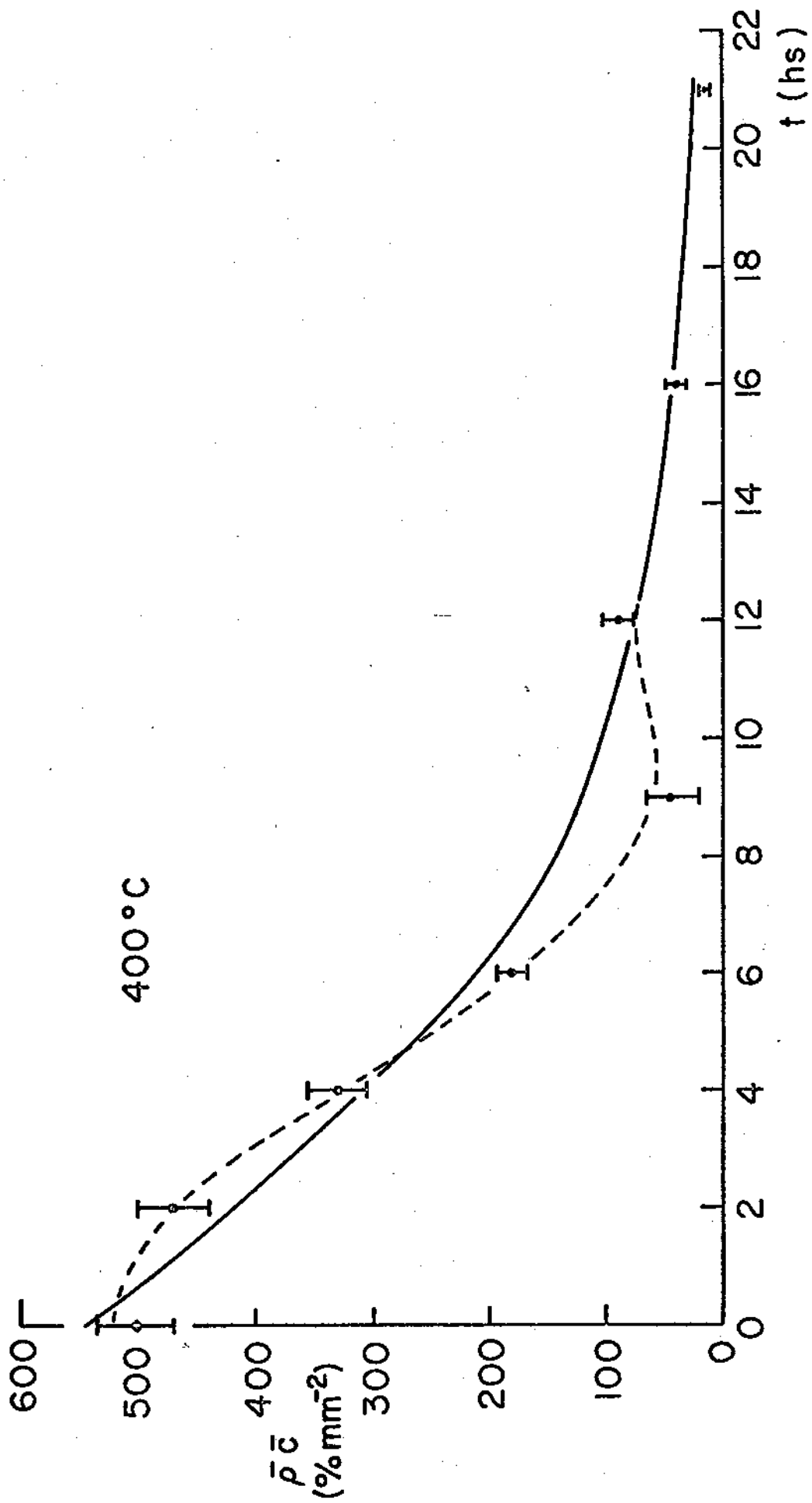


Fig. 1

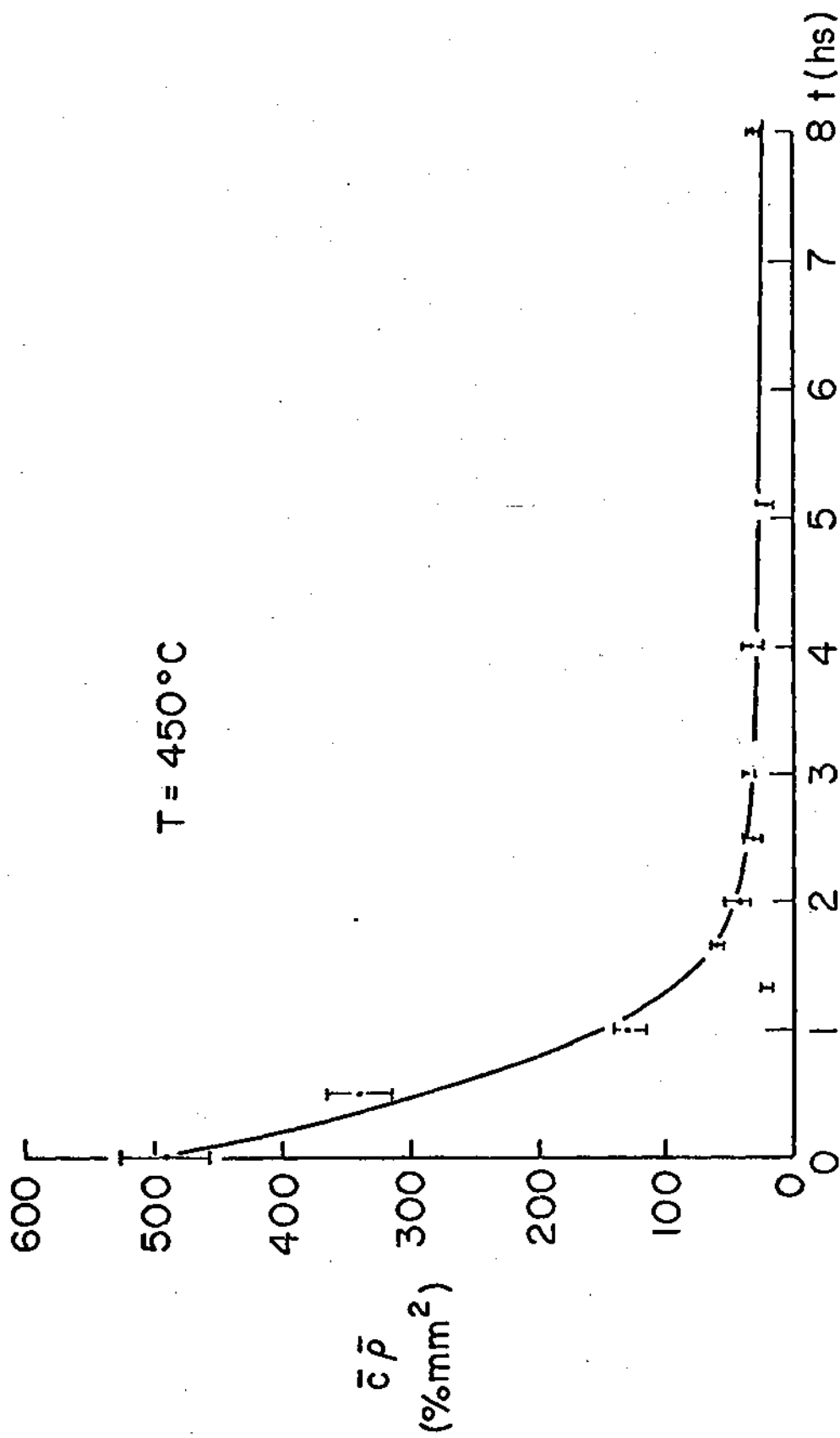


Fig. 2

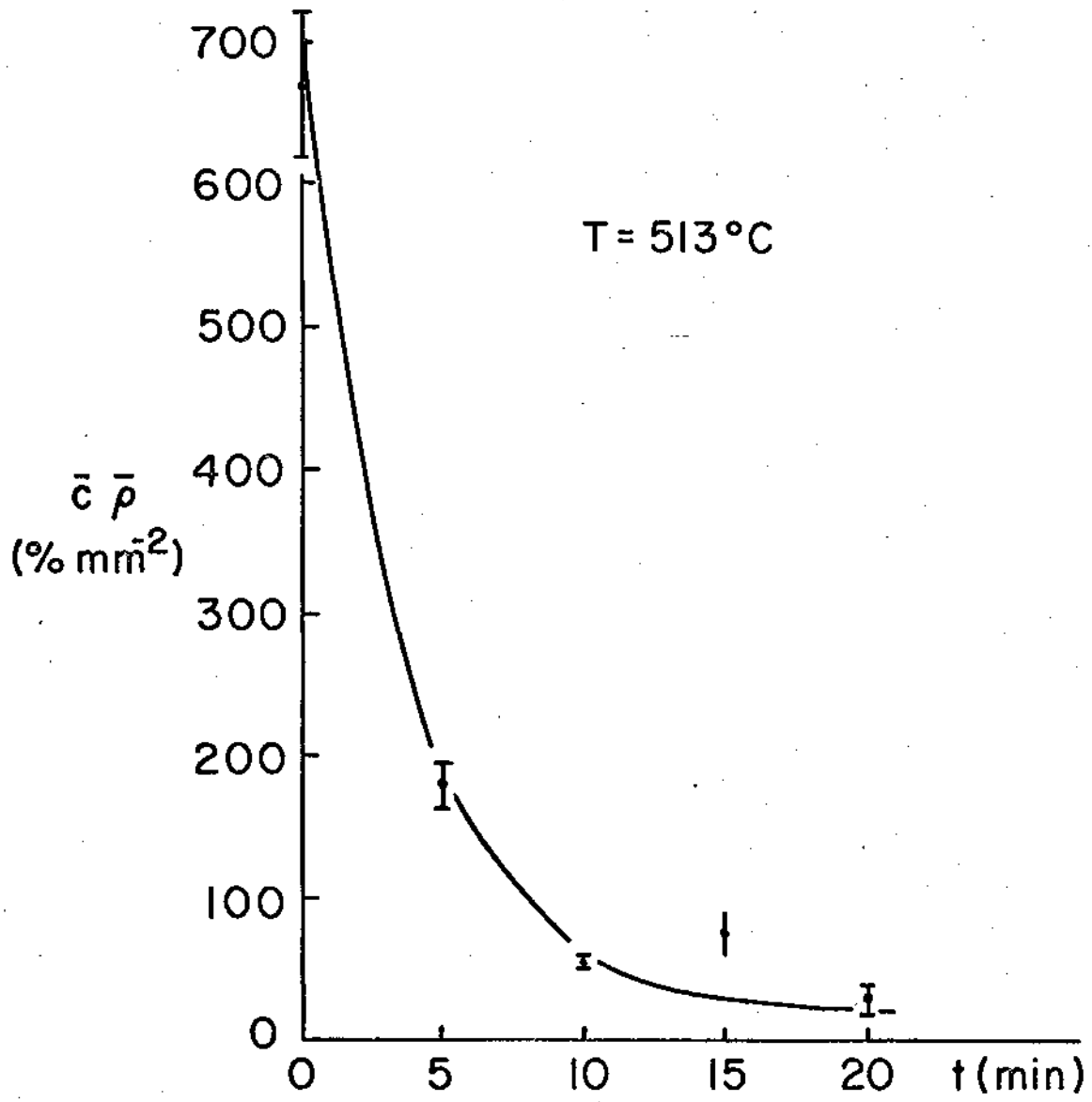


Fig. 3

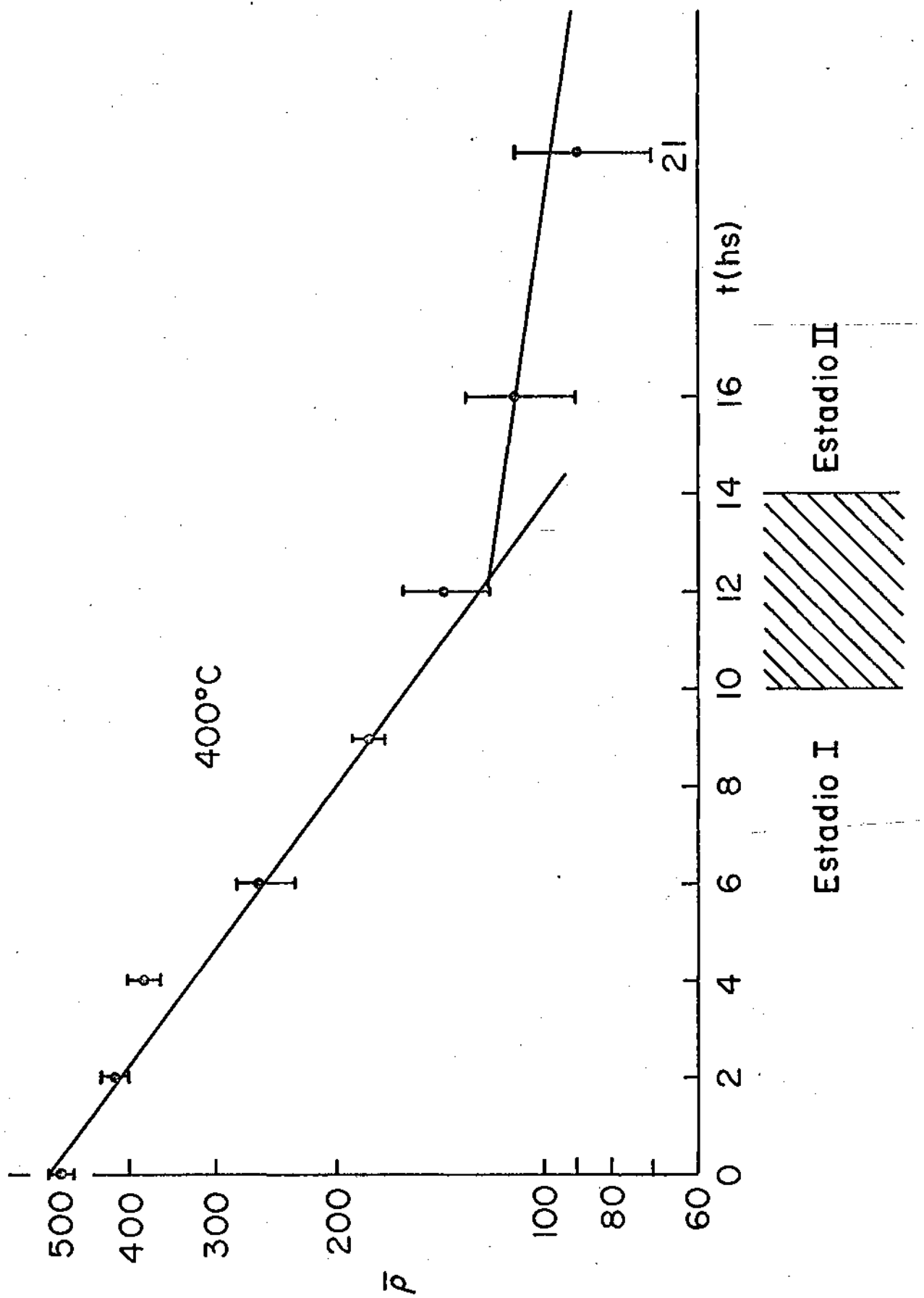


Fig. 4

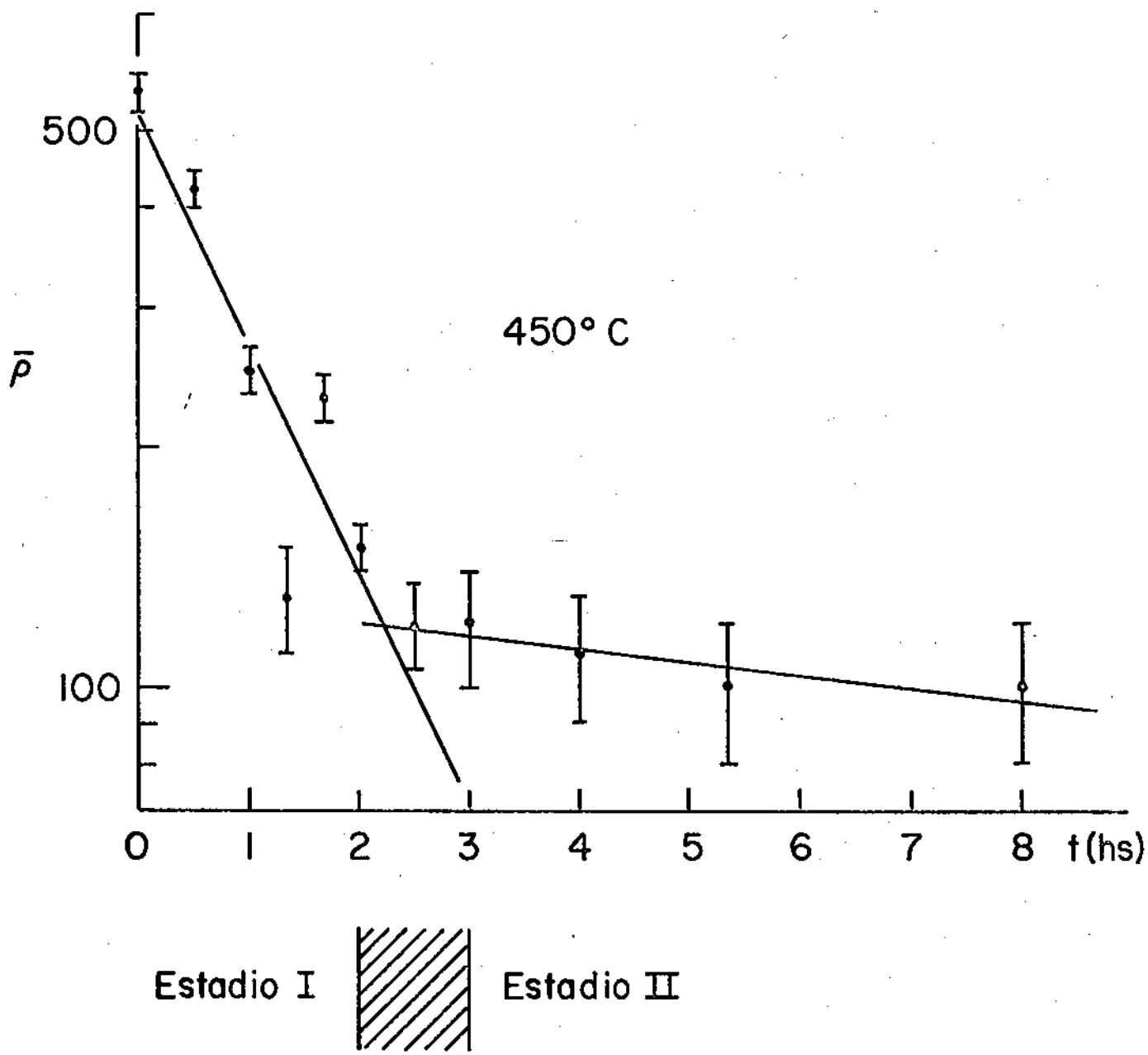


Fig. 5

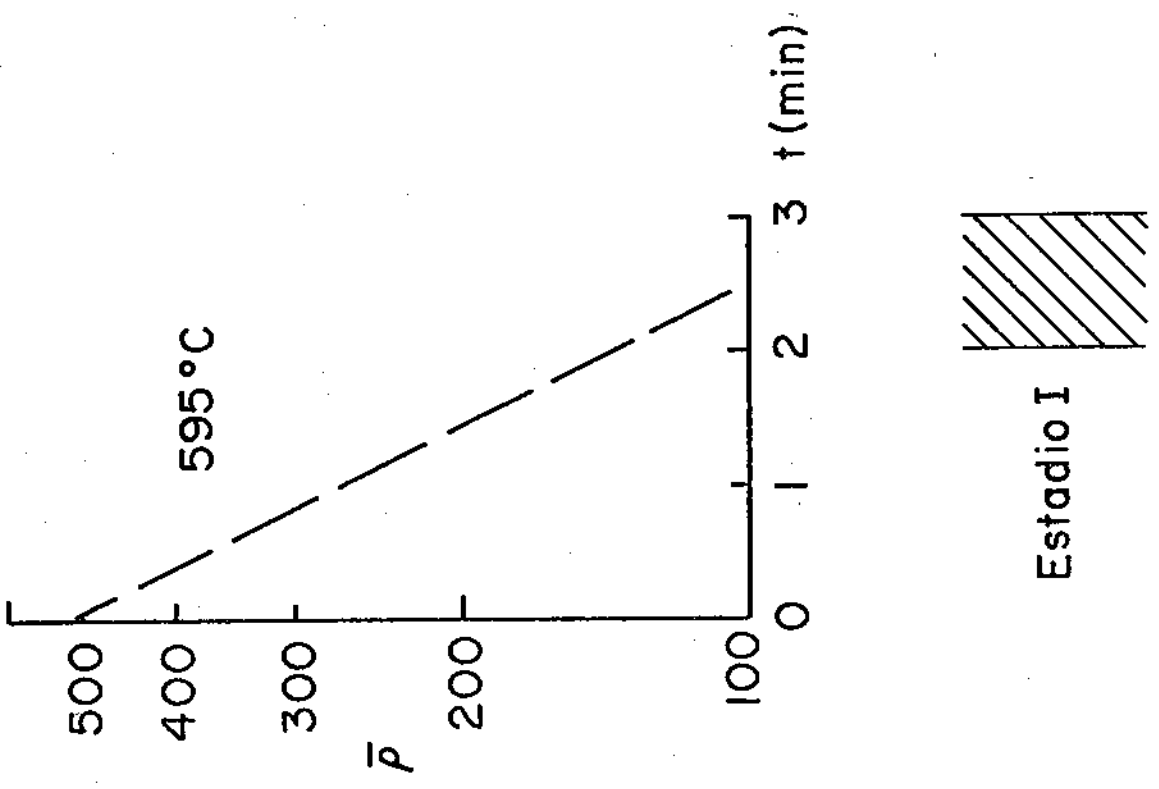
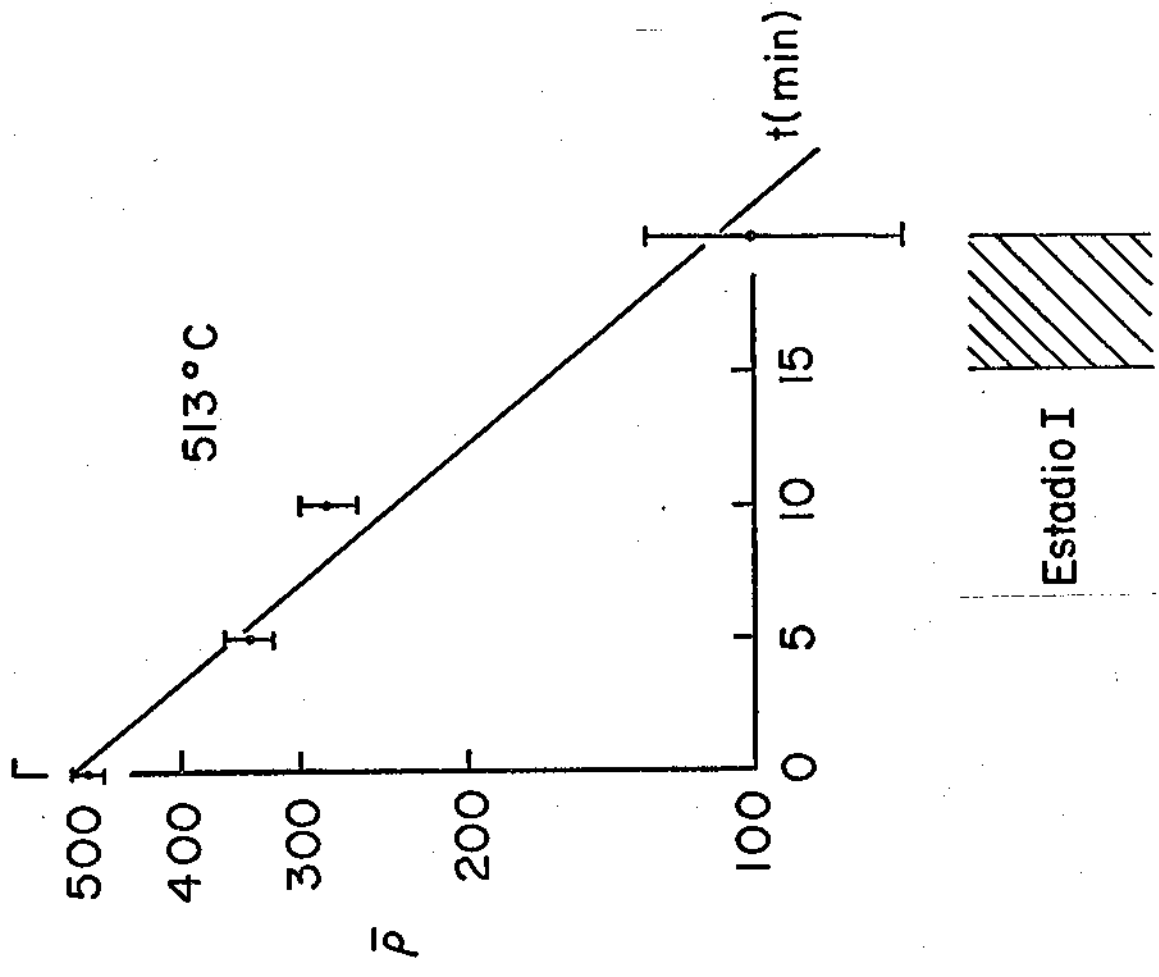


FIG. 6

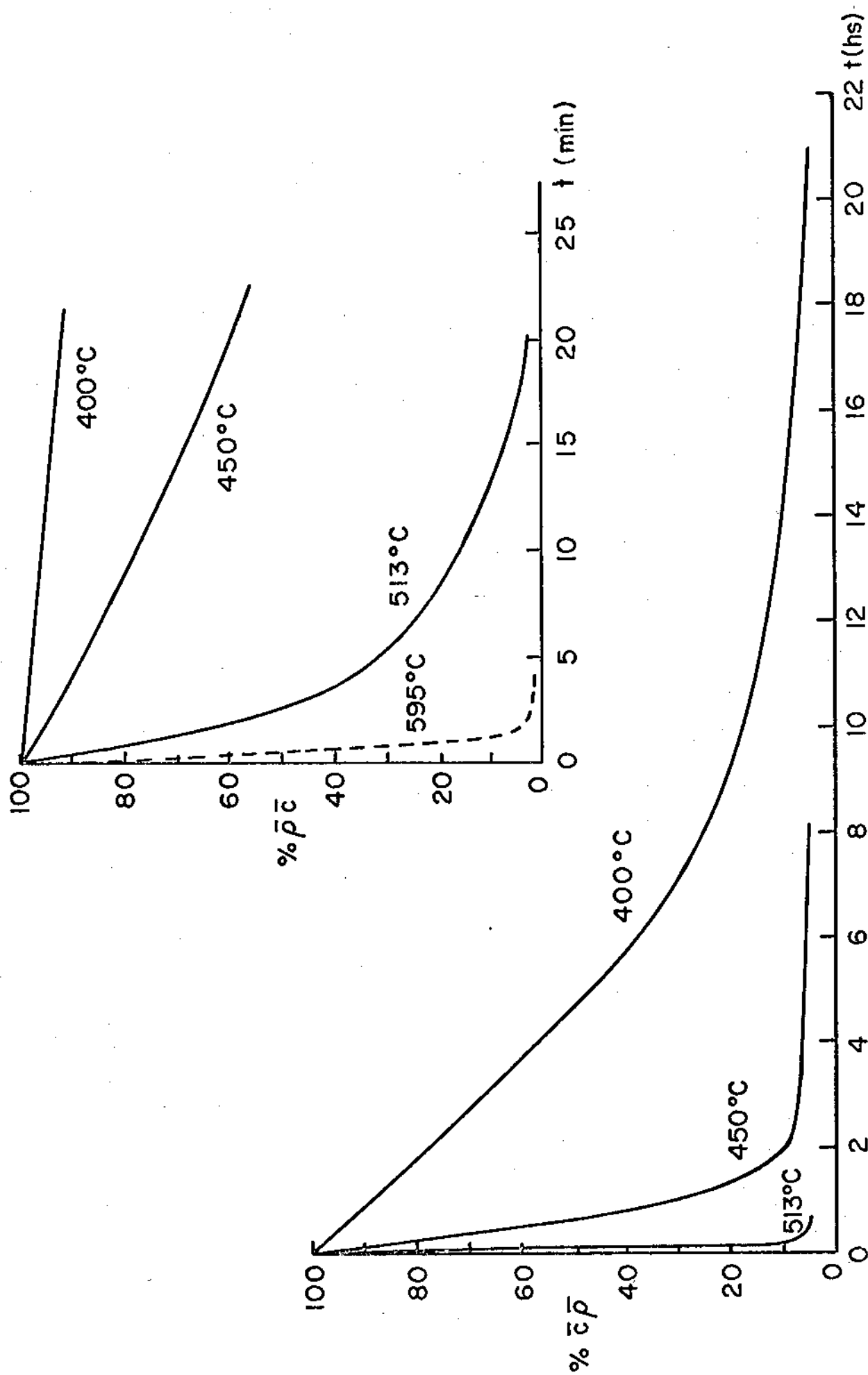


Fig. 7

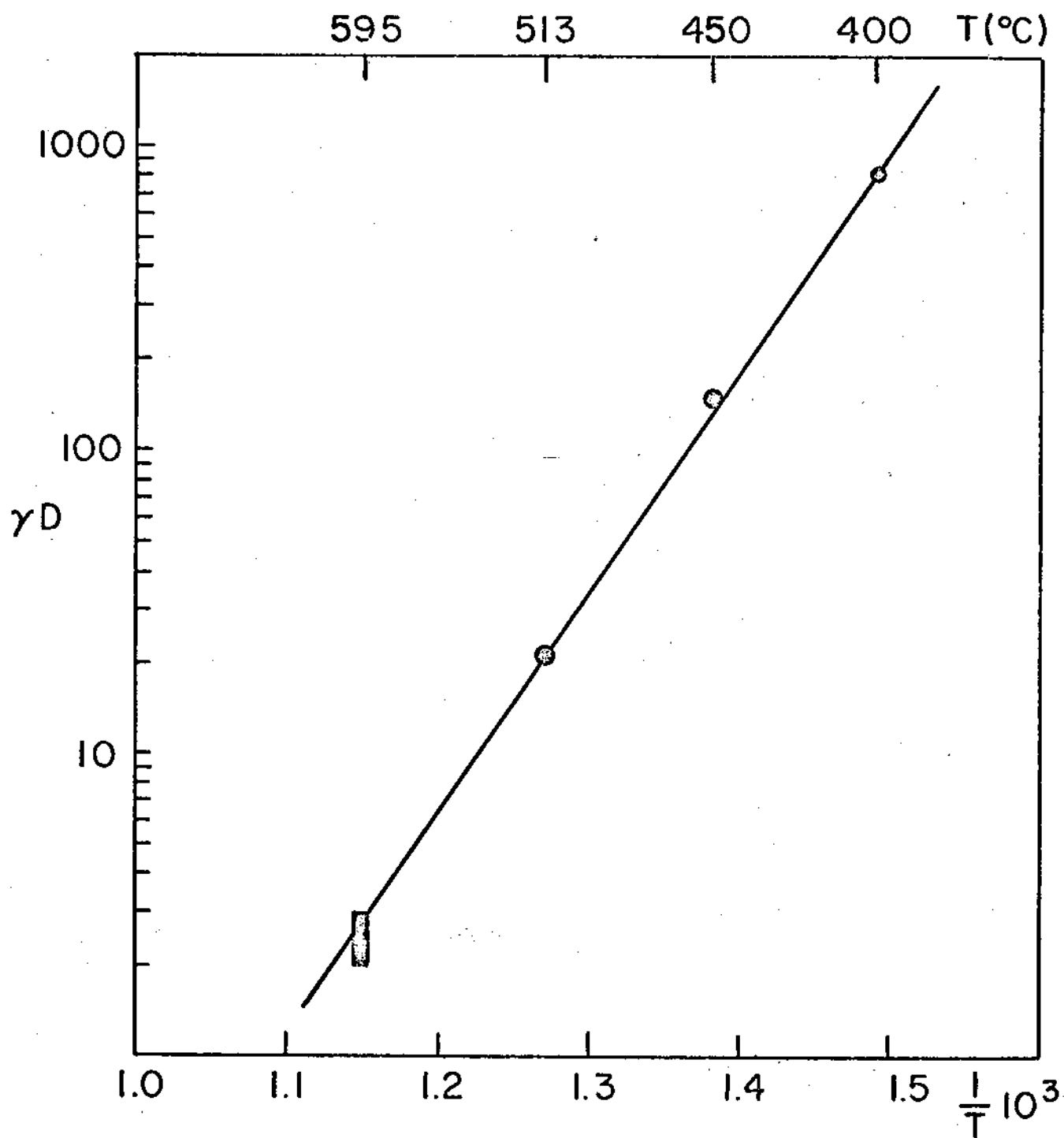


Fig. 8

CAPITULO VI

ANALISIS Y COMPARACION CON OTRAS INVESTIGACIONES

En el capítulo anterior el fenómeno de disolución de nodos fue analizado, y una interpretación física ha sido sugerida en términos de dislocaciones distribuidas preferencialmente a lo largo de las paredes de la subestructura durante las primeras etapas de la evolución.

La energía de activación obtenida ha mostrado que el proceso es controlado por la difusión en volumen, que es el proceso más lento.

El papel que desempeñan las dislocaciones, tal como ha sido propuesto aquí, puede ponerse en evidencia por diversos estudios. La difusión de trazadores radioactivos tanto en una dirección paralela como en una normal a la de crecimiento ofrece la posibilidad de observar y medir la velocidad de difusión en las paredes. En ese aspecto, es interesante mencionar un estudio (1) realizado para mostrar que la difusión de Ni es más rápida en las paredes de poligonización de monocristales de Zn que en su volumen. El resultado fue negativo, pero en cambio las auto-radiografías revelaron claramente la subestructura de solidificación. Una variación de la densidad de dislocaciones tal como la que provoca el trabajo mecánico debería acelerar la cinética durante las primeras etapas por lo menos, sin variar la energía de activación del proceso. En esa dirección algunos traba-

jos (1,2,3,4), de los cuales se analizará uno de ellos, han sido realizados en distintas aleaciones.

Singh y Flemings (3) estudiaron la cinética de disolución de una aleación de aluminio 7075 (1.35% Cu) sometida a tratamientos termomecánicos. La temperatura de tratamiento fue 460°C, dentro de la fase α para esa composición en el diagrama binario Al-Cu y muy cerca del límite de solubilidad sólida. Se observó que los otros solutos presentes en cantidades nominales apreciables (5.70% Zn, 2.28% Mg) difundían muy rápidamente de la segunda fase presente, estando las partículas residuales constituidas por Al_2Cu . El estudio se centró entonces en la medición de la segunda fase remanente, $\frac{g}{g_0}$ (g_0 : cantidad inicial de Al_2Cu por unidad de volumen), al cabo de cada tratamiento térmico -cuando la fase se encontraba en cantidades de 0.1% o mayores. Se observó una disminución exponencial de la fracción observada, en función del tiempo, tanto para los especímenes sin trabajar como para los reducidos mecánicamente, siendo la energía de activación del proceso la de difusión en volumen.

En esta investigación un comportamiento similar fue observado para $\log \bar{c}$ en que se tomaron en cuenta todos los nodos de la distribución en concentraciones.

Considerando que la disolución de nodos procede en forma inhomogénea, tal como se observó en la variación de

\bar{c} vs. t , esta observación apoya la conclusión de que las paredes son un "pasaje" obligado del soluto que migra.

Los especímenes recocidos previamente al tratamiento mecánico, mostraron una proporción de segunda fase en una zona ubicada a 3.75 cm. del chill muy inferior a la proporción medida a 13.75 del chill. Esta observación puede seguirse del hecho de que el espaciado entre nodos es inferior en la región que solidificó primero por lo que la densidad de dislocaciones sería mayor que en la región más alejada. En consecuencia, la proporción de segunda fase debe ser inferior al cabo de un cierto tiempo de recocido ya que la cinética es más rápida.

La aceleración de la cinética cuanto mayor fue el trabajado mecánico y más breve el recocido previo, puede explicarse como sigue.

En general se observa que el trabajado mecánico acelera la cinética de homogeneización de una aleación. Quanto más breve el recocido previo a la deformación, mayor es la cantidad de fase θ residual. Luego, de acuerdo con el mecanismo sugerido, puede argumentarse que ello es debido a que las dislocaciones introducidas por la deformación encuentran mayor cantidad de puntos de anclaje cuanto mayor es la proporción de fase θ presente. El efecto es incrementar la veloci-

dad de disolución en todas sus etapas.

Comentarios

La experiencia ganada en este trabajo contiene varias observaciones y ofrece un marco de referencia para trabajos futuros. La interpretación física sugerida es compatible con otros experimentos, pero es obvio que son necesarios trabajos críticos y sistemáticos que completen el panorama.

La predicción de cinéticas para otros sistemas, binarios y más complejos, necesita de un modelo razonable y sencillo que permita calcular tiempos de disolución parcial y total.

Para desarrollar un modelo de ese tipo es deseable precisar los factores que afectan el fenómeno en forma relevante. Es con ese criterio, que la cinética de disolución de nodos se ha encarado en una subestructura complicada, remarcando la característica singular de los nodos desde el punto de vista de la solidificación.

Sin pretender hacer una enumeración completa, se señalan algunos aspectos cuyo estudio podría interesar a los efectos mencionados:

1) tipo de soluto según el valor de k_0 y del parámetro

$$\beta = - \frac{m_1 (1 - k_0)}{D_1 k_0}$$

2) distintas subestructuras (nodos aislados, células bidimensionales y regulares, células dendríticas, dendritas).

3) influencia de las condiciones de crecimiento

- 4) deformación mecánica.
- 5) difusión de radiotrazadores.

La aplicación directa al caso de los lingotes, unidireccionales y convencionales, de manera de acelerar el proceso de homogeneización señala un objetivo preciso que apunta en forma directa a progresos en el campo de la tecnología.

REFERENCIAS

1. Singh S.N., Flemings M. C., Trans. AIME 245, 1803 (1969).
2. Singh S.N., Bardes B.P., Flemings M. C., a publicar.
3. Cahoon J.R., Paxton H.W., Trans. AIME 245, 1401 (1969).
4. Weinberg F., Buhr R.K., J. Iron and Steel Inst., 207,
1114 (1969).

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

El panorama complicado que, en principio, presenta el estudio del fenómeno de homogeneización de una aleación ha sido encarado en base a los conocimientos fundamentales provenientes del campo de la solidificación. De acuerdo con ese conocimiento es que la cinética de disolución de los nodos, característicos de las subestructuras de microsegregación, ha sido encarada.

La conclusión fundamental alcanzada en este trabajo, fundada en el valor de la energía de activación obtenido, es que el proceso de homogeneización es de carácter colectivo. Esto es, los nodos no se disuelven independientemente del resto de la subestructura a la que pertenecen sino que participan de la disolución general de la microsegregación.

La estabilidad morfológica observada metalográficamente, la variación de la concentración media en los nodos y de la densidad de nodos han mostrado que en la evolución pueden distinguirse dos estadios: durante las primeras etapas de recocido (estadio I) la cinética es más rápida que durante el estadio siguiente (etapas finales, II).

En base a esas observaciones, se ha sugerido un mecanismo de disolución de nodos a través de las paredes de la subestructura durante el estadio I.

La existencia de una alta densidad de dislocaciones en las zonas microsegregadas es compatible con observaciones directas hechas por otros investigadores en varios sistemas binarios de base Al. Son esos defectos los que regulan el fenómeno durante las primeras etapas al proveer de caminos de difusión rápida, pero no lo controlan ya que es el proceso más lento, el de difusión en volumen, el que rige la homogeneización a lo largo de todas las etapas.

La cinética medida durante el estadio II no permite formular ninguna sugerencia irrefutable acerca de una probable redistribución de defectos. El progreso prominente de toda la subestructura que ya no presenta ninguna característica constante a través de los recorridos muestra un comportamiento que es, estadísticamente, uniforme.

El mecanismo sugerido ha sido aplicado con éxito para explicar experimentos realizados por otros investigadores.

En resumen, una serie de conclusiones derivadas directamente de los datos experimentales, ha conlucido a la conclusión central derivada de este estudio. Esas conclusiones fueron:

- 1) la disolución de nodos progresa en forma inhomogénea (la curva \bar{c} vs. t presenta máximos y mínimos relativos);
- 2) la asimetría de las distribuciones en concentra-

- ciones de los nodos, mantenida a lo largo de todo el proceso, es indudablemente una consecuencia de la presencia de una segunda fase en los mismos;
- 3) pueden distinguirse dos estadios en la evolución del sistema; durante el estadio I (primeras etapas) la cinética es mas rápida que en el estadio II (últimas etapas);
 - 4) al cabo del estadio I las concentraciones medias \bar{c}_i y la densidad media de nodos $\bar{\rho}$ han disminuído a la misma fracción del valor original; ello ha permitido el cálculo de una energía de activación;
 - 5) el valor de esa energía de activación coincide con el de la difusión en volumen; este resultado considerado conjuntamente con las características de variación en composición y en número de los nodos, y su relación con la subestructura, ha establecido que el proceso es colectivo y está controlado por la difusión en volumen.

APENDICE I

MICROSONDA ELECTRONICA1. Análisis Cuantitativo.

Este apéndice tiene por objeto reseñar en forma sucinta aquellos aspectos del análisis cuantitativo y del cálculo de correcciones a los datos experimentales que se han aplicado en el presente trabajo.

La teoría del análisis cuantitativo fué desarrollada por Castaing (1) quien en 1955 presentó el prototipo de un instrumento provisto de un microscopio que permitía la observación continua del espécimen durante el análisis puntual de la muestra (2). Al mismo tiempo, Cosslett y Duncumb (3) desarrollaron un analizador de barrido que permitía la formación de una imagen de los rayos X emitidos en la superficie del espécimen sobre la pantalla de un osciloscopio - Ambos instrumentos han sido combinados en uno único que es el que actualmente se utiliza.

En la microsonda electrónica, un haz de electrones cuyo diámetro puede ser regulado y medido por diversos métodos (4) incide en una zona elegida de la superficie de un espécimen. La región bombardeada emite rayos X, cuyo análisis espectrográfico conduce a una determinación de la composición química local (si el haz incidente tiene 1μ de diámetro, el volumen analizado es del orden de $1 \mu^3$).

Para determinar en forma cuantitativa la concentración de un elemento A en el espécimen, deben compararse

las intensidades primarias I_A e $I(A)$ de una línea característica del elemento generadas en el espécimen y un patrón de composición conocida, respectivamente, y en las mismas condiciones de operación.

Si el patrón utilizado es el elemento puro A, se tiene en primera aproximación (1)

$$c = \frac{I_A}{I(A)} \quad (1)$$

Las intensidades emergentes difieren de las primarias debido a los distintos procesos que tienen lugar en la muestra -Parte de la radiación primaria es absorbida, y también se produce emisión X secundaria como consecuencia de ionizaciones provocadas por la radiación X primaria característica y continua.

El problema del análisis cuantitativo consiste en determinar, a partir de las radiaciones emergentes, las intensidades generadas y calcular las concentraciones máxicas locales C .

2. Descripción somera del cálculo de correcciones.

La concentración máxica de un elemento dado A en una zona (cuyo volumen depende del diámetro del haz incidente y de la tensión de aceleración del mismo) se obtiene mediante un cálculo de correcciones que toma en cuenta errores experimentales y diversos efectos.

a) Errores experimentales

1) Tiempo muerto del contador

ii) Ruido de fondo

Hechas las correcciones por los errores experimentales, se obtiene la relación K_A^\oplus entre las intensidades emergentes a un ángulo θ , del espécimen y del patrón.

b) Correcciones debidas a

- i) efectos de fluorescencia
- ii) efectos de absorción
- iii) efectos de número atómico

El resultado de la primera corrección es la relación k_A^\oplus de las intensidades primarias emergentes, el de la segunda es k_A , relación de las intensidades primarias generadas, y el de la tercera es C_A , concentración másica que se desea determinar. El orden de las correcciones se simboliza por la sigla FAZ (fluorescencia, absorción, número atómico), o ZAF según sea el punto de partida. Este método de correcciones tiene ciertas limitaciones ya que no siempre resulta adecuado y además no existen datos experimentales precisos de ciertos parámetros que aparecen en las fórmulas usadas. La propagación de errores es importante (5), de modo que las condiciones experimentales deben ser tales que minimicen las correcciones.

El uso de otros métodos numéricos (método de Monte Carlo, resolución de la ecuación de transporte de Boltzman) exige un tiempo de computación excesivo que limita su aplicación.

3. Métodos del cálculo de correcciones.

El esquema FAZ supone tres tipos de correcciones, como se ha visto más arriba. Desde que Castaing (1) esta-

bleciera un método para calcular estas correcciones, muchos otros métodos han sido desarrollados y pueden encontrarse en la literatura especializada (6,7).

En esta breve revisión se considerarán sólo los métodos que han sido aplicados en este trabajo.

1°) Corrección de fluorescencia (método de Castaing (1))

Como se ha mencionado anteriormente, no toda la radiación X emergente del elemento A que se analiza es primaria. Parte de esa radiación es secundaria y se debe a ionizaciones producidas por el espectro continuo, o por radiaciones características de otros elementos si sus energías de ionización son mayores que las de la capa K de los átomos A. El método de Castaing aplicado a muestras homogéneas permite calcular la relación k_A^0 de intensidades primarias emergentes a partir de las intensidades medidas (una vez hechas las correcciones por errores experimentales).

a) Fluorescencia debida a las líneas características

Considérese el caso sencillo en que se desea determinar la concentración de un elemento A en una aleación binaria AB midiendo la radiación correspondiente a la línea $K_{\alpha}(A)$. Si la radiación $K_{\alpha}(B)$ puede excitar la línea $K_{\alpha}(A)$, el número de ionizaciones K(A) producidas por fluorescencia está dado por (6):

$$n_A = \frac{1}{2} I_0^B C_A \frac{\mu_b^A}{\mu_0^{AA}} \left(\frac{r-1}{r} \right)_A \quad (2)$$

donde I_0^B es la intensidad proveniente de los átomos B, in-

tegrada sobre 4π , μ_a^A y μ_b^{AB} son los coeficientes másicos de absorción de la radiación $K_\alpha(B)$ en el elemento A y en la aleación AB, respectivamente. r es la relación entre los límites de los coeficientes de absorción en la discontinuidad K cuando $E \rightarrow E_k$ para $E - E_k > 0$ y para $E - E_k < 0$ ($r > 1$).

La intensidad debida a fluorescencia está dada por la expresión:

$$I_f^A \text{ emergente} = \frac{1}{2} I_0^B Z_A(K_\alpha) \omega_k^A \left(\frac{r-1}{r} \right)_A C_A \frac{\mu_b^A}{\mu_b^{AB}} L \quad (3)$$

donde $Z_A(K_\alpha)$ es el peso relativo de la línea K_α en la serie K, ω_k^A es el rendimiento de fluorescencia y $L=L_1+L_2$.

El término

$$L_1 = \frac{(\log(1+u))}{u}$$

con $u = \frac{\mu_a^A}{\mu_b^{AB}} \sin\theta$, se debe al hecho de que la radiación $K_\alpha(B)$ es absorbida en forma continua en la muestra. El factor

$$L_2 = \frac{(\log(1+v))}{v}$$

con $v = \frac{\sigma}{\mu_b^{AB}}$, siendo σ un coeficiente de Lenard, toma en cuenta el hecho de que la radiación $K_\alpha(B)$ es generada sobre un cierto volumen del espécimen.

Castaing (3) obtuvo la siguiente expresión aproximada para la relación existente entre la intensidad emergente debida a fluorescencia excitada por el espectro K total del elemento B y la intensidad total emergente debida a la raya $K_\alpha(A)$:

$$\left(\frac{I_f^A}{I_A} \right) \text{ emerg.} = \frac{1}{2} C_B \omega_k^B \left(\frac{r-1}{r} \right)_A \frac{A}{B} \frac{E_k^A}{E_k^B} \frac{\mu_b^B}{\mu_b^{AB}} L \quad (4)$$

donde μ_a es el coeficiente másico de absorción de la radiación $K_{\alpha}(B)$ en el elemento B puro, A y B son los pesos atómicos de los elementos A y B respectivamente, y E_K^A y E_K^B son las energías de ionización de las capas K de los elementos A y B.

La ecuación (4) puede modificarse reemplazando $\frac{E_K^A}{E_K^B}$ por $\left(\frac{U_B - 1}{U_A - 1}\right)^{1.67}$ donde las U son las tasas de excitación $\frac{E_0}{E_K}$ (E_0 : energía de los electrones incidentes), según fué sugerido por Reed (8).

Los efectos de fluorescencia aumentan con el ángulo θ de recepción de la radiación*.

Como

$$k_A^{\theta} = \frac{I^A + I_f^A}{I(A)} = \frac{1 + \left(\frac{I_f^A}{I^A}\right)}{\frac{I(A)}{I^A}} \quad (5)$$

se tiene

$$k_A^{\theta} = K_A^{\theta} \left(1 + \frac{I_f^A}{I^A}\right)^{-1} \quad (6)$$

El rendimiento de fluorescencia ω_K aumenta con el número atómico Z y no siempre se conoce; puede calcularse según la fórmula (9):

$$\left(\frac{\omega_K}{1 - \omega_K}\right)^{1/3} = -0.1019 + 0.03377Z + 1.177 \cdot 10^{-6} Z^3 \quad (7)$$

b) Fluorescencia debida al espectro continuo

La intensidad de la radiación de fluorescencia excitada por el espectro continuo es proporcional al número

*Esta conclusión puede obtenerse a partir de una fórmula más exacta que contiene el ángulo θ .

atómico medio, por lo cual las correcciones deben hacerse por separado para el patrón y el espécimen analizado.

La relación de intensidades secundarias emergentes está dada por:

$$k_f = \frac{I_f^A}{I(A)} = C_A \frac{\bar{Z}}{Z_A} \frac{\mu_{\lambda_0}^A}{\mu_{\lambda_0}^{A_0}} \frac{(\phi(\lambda_k) - \phi(\lambda_c))_{\text{espécimen AB}}}{(\phi(\lambda_k) - \phi(\lambda_c))_{\text{patrón A}}} \quad (8)$$

donde $\bar{Z} = C_A Z_A + C_B Z_B$, es el umbral cuántico para el espectro continuo, $\lambda_0 = \frac{eV_0}{hc}$, y $\phi(\lambda)$ es una función analítica complicada (6,10).

Como

$$K_A^0 = \frac{I^A + I_f^A}{I(A) + I_f(A)} \quad (9)$$

se tiene que

$$K_A^0 = \frac{\frac{I^A}{I(A)} + \left(\frac{I_f^A}{I(A)}\right) \left(\frac{I_f(A)}{I(A)}\right)}{1 + \left(\frac{I_f(A)}{I(A)}\right)} = \frac{k_A^0 + k_f F^A}{1 + F^A} \quad (10)$$

El factor de corrección aumenta a medida que la relación $\frac{k_f}{C_A}$ se hace mayor.

2° Corrección de absorción (método de Philibert (4)).

Sea I la intensidad emergente en ausencia de absorción de radiación X por el espécimen, y dI la fracción de esta radiación emitida por una capa de espesor dZ situada a una profundidad z de la superficie. Se tiene que

$$dI = \varphi_A(\rho z) \rho dz \quad (11)$$

donde ρ es la densidad de la muestra y $\varphi_A(\rho z)$ es la fun-

ción de distribución de intensidades de la radiación característica $K_{\alpha}(A)$, generada a una profundidad z por un espécimen de A puro, para un haz que incide normalmente con una tensión de aceleración V .

La función φ_{μ} puede calcularse por diversos métodos (11,12,13) o bien determinarse experimentalmente (2).

Como la radiación generada es absorbida parcialmente en el espécimen siendo μ el coeficiente de atenuación, se tiene que la radiación emergente I' (corregida por efectos de fluorescencia) es:

$$\begin{aligned} I' &= \int dI \exp(-\chi \rho z) = \\ &= \int \varphi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d(\rho z) = F(\chi) \end{aligned} \quad (12)$$

donde $\chi = \mu \operatorname{cosec} \theta$, y $F(\chi)$ es la transformada de Laplace de $\varphi(\rho z)$.

Evidentemente

$$I = F(0) \quad (13)$$

y en consecuencia

$$f(\chi) = \frac{I'}{I} = \frac{F(\chi)}{F(0)} \quad (14)$$

es, por definición, la relación entre la intensidad emergente y la generada.

Se tiene, por lo tanto, que

$$\begin{aligned} k_A &= \left(\frac{I_A}{I(A)} \right)_{\text{generada}} = \frac{I'_A}{I'(A)} \frac{(f(\chi_A))_{\text{patrón}}}{(f(\bar{\chi}_A))_{\text{especimen}}} \\ &= k_A^e \frac{(f(\chi_A))_{\text{patrón}}}{(f(\bar{\chi}_A))_{\text{especimen}}} \end{aligned} \quad (15)$$

donde $\chi_A = \mu_A^A \operatorname{cosec} \vartheta$ y $\bar{\chi}_A = \sum_{i=A, B, \dots} c_i \mu_A^i \operatorname{cosec} \vartheta$, siendo μ_A^i los coeficientes másicos de absorción de la radiación K (A) por el elemento i puro.

Las curvas de $f(\chi)$ pueden obtenerse experimentalmente (14,15) o bien a partir de las curvas de $\varphi(\rho z)$.

La función $\varphi(\rho z)$ puede calcularse analíticamente mediante el uso del modelo colectivo de dispersión de electrones basado en la ley de absorción de Lenard y en la ley de dispersión de Bothe. A partir de $\varphi(\rho z)$ así calculada, se obtiene para $f(\chi)$ la expresión (11)

$$f(\chi) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \frac{\chi}{\sigma}\right)} \quad (16)$$

donde $\sigma(E_0)$ es la sección eficaz de ionización y depende sólo de la energía E_0 del electrón incidente

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{E_0^n - E_x^n} \quad (17)$$

siendo (15)

$$\sigma_0 = 4.5 \cdot 10^5 \quad \text{y} \quad n = 1.65$$

los valores utilizados en este trabajo (E_0 y E_x deben expresarse en keV), y $h = 1.2 \frac{A}{Z^2}$ (para aleaciones h es reemplazado por el valor medio $\bar{h} = \sum_i c_i h_i$).

El valor de $f(\chi)$ depende obviamente del valor de μ -Heinrich (17) propuso, basándose en datos experimentales existentes, la expresión

$$\mu = C \lambda^n \quad (18)$$

donde n y C dependen de Z y del rango de absorción (K,L,..)

Los valores aquí adoptados fueron

$$\left. \frac{\mu}{\rho} \right)_{C_u} = 53.7 \quad \text{y} \quad \left. \frac{\mu}{\rho} \right)_{C_{Al}} = 49.6$$

3° Corrección de número atómico (método de Philibert-Tixier (18)).

La primera aproximación de Castaing, ec. (1), desprecia dos factores que se hacen importantes a medida que la diferencia entre los números atómicos de los elementos presentes en el espécimen aumenta. Estos factores toman en cuenta

- i) los electrones retrodifundidos en el anticátodo, efecto que depende de los números atómicos y concentraciones de los elementos constituyentes; la radiación emitida resulta, en consecuencia, disminuída en un factor R que depende además de la línea característica analizada.
- ii) la penetración de los electrones en la muestra, que depende de E_0 y del material analizado; para una longitud de onda dada, el volumen de material analizado varía según la naturaleza del anticátodo. Este efecto se caracteriza por una función $\frac{1}{S}$, donde S se denomina factor de deceleración.

Tanto R como S dependen de la sección eficaz de ionización y de la energía de ionización del elemento A analizado.

Así, se tiene para la corrección de número atómico la expresión

$$\frac{k_A}{C_A} = \frac{\left(\frac{R}{S}\right)_{\text{espécimen}}}{\left(\frac{R}{S}\right)_{\text{patrón}}} \quad (19)$$

Se consideran a continuación los dos efectos por separado.

i) Término de retrodifusión

Si $\psi_A^k(E)$ es la sección eficaz de ionización para el nivel K del elemento A, puede mostrarse que

$$1 - R(A) = \frac{\int_{E_0}^{E_k} n^-(E) \frac{\psi_A^k(E)}{dE/d(ps)} dE}{\int_{E_0}^{E_k} \frac{\psi_A^k(E)}{dE/d(ps)} dE} \quad (20)$$

donde $n(E)$ es la fracción de electrones retrodifundidos con energías mayores que E , $\frac{dE}{d(ps)}$ es la ley de frenado de los electrones en el anticátodo (s longitud de la trayectoria de los electrones) y E_0 la energía de aceleración de los electrones.

Dadas las curvas de $R(A)$ en función de Z para diversos valores de la tasa de excitación $U_0 = \frac{E_0}{E_k}$ puede calcularse

$$\bar{R}_A = \sum_i C_i R_A(Z_i) \quad (21)$$

para la emisión de A en una aleación con una tasa U_0 dada.

ii) Factor de deceleración

El factor de deceleración está dado por

$$\frac{1}{S} = \int_{E_0}^{E_k} \frac{\psi_A^k(E) dE}{dE / d(\rho s)} \quad (22)$$

La expresión para $\psi_A^k(E)$ derivada originalmente por Bethe (19) y modificada por Worthington y Tomlin (20) es

$$\psi_A^k(E) = \frac{0.71 e^4 \pi}{E_k^2} \frac{1}{U} \log U \quad (23)$$

donde $U = \frac{E}{E_k}$.

La ley de frenado para un anticátodo compuesto es (21)

$$\frac{dE}{d(\rho s)} = - \frac{2\pi e^4 N}{UE_k} \sum_i c_i \frac{Z_i}{A_i} \log \frac{1.166 UE_k}{J_i} \quad (24)$$

donde J_i es el potencial medio de ionización de los átomos i , y N es el número de Avogadro.

Usando las fórmulas (22) y (23), y efectuando la integral en (21) se obtiene

$$\frac{1}{S} = \frac{0.35}{N} \frac{1}{M} \left\{ (U_0^A - 1) - \frac{1}{W} \log W (li(U_0^A W) - li(W)) \right\} \quad (25)$$

donde

$$M = \sum_i c_i \frac{Z_i}{A_i} \quad (26)$$

$$\log W = \frac{1}{M} \sum_i c_i \frac{Z_i}{A_i} \log \frac{1.166 E_k^A}{J_i} \quad (27)$$

y li es la integral logaritmo cuya expresión es

$$li(x) = C + \ln|\ln x| + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(\ln x)^s}{s! s}$$

siendo C la constante de Euler.

La función $\frac{M}{S'} = \frac{N}{0.35} \frac{M}{S}$ se halla tabulada (18) para

diversos valores de W y U.

4. Errores experimentales.

El objeto del cálculo de correcciones es obtener la concentración másica C_A de un elemento A en un espécimen a partir de la relación de intensidades $\frac{I_A}{I(A)}$. Es necesario pues, obtener mediciones correctas de las intensidades emergentes, para lo cual deben tomarse en cuenta los errores experimentales o instrumentales que se consideran a continuación.

A. Errores del contador

Se considerara solo el tiempo muerto del contador. Este tiempo es el lapso mínimo que transcurre entre dos cuentas sucesivas durante el cual el contador no puede registrar pulsos. Por lo tanto, un cierto número de señales no es registrado y el contaje resulta inferior al número de fotones X emitido.

Si el contador ha registrado N' pulsos por segundo, el número de fotones que ha sido realmente recibido es

$$N = \frac{N'}{1 - N'\tau} \quad (28)$$

El instrumento utilizado en este trabajo posee contadores proporcionales cuyo tiempo muerto es $\tau = 10^{-5}$ seg.

B. Errores asociados con el espectro de línea

Estos errores son los correspondientes a superposición de líneas, desplazamiento de línea y ruido de fondo.

El primero de ellos no se considerará ya que se ha usado la línea K_{α} (Cu) monocromatizada con un cristal de

cuarzo $[11\bar{2}0]$ para analizar Cu en Al. Las líneas características del Al están suficientemente alejadas de la K_{α_1} (Cu) ($E_{K_{\alpha_1}}^{Cu} = 8.04778$ keV, $E_{K_{\alpha_1}}^{Al} = 1.48670$ keV (22)) como para que no haya superposición alguna.

En cuanto al segundo, puede ser apreciable cuando se compara la misma línea en muestras metálicas y no metálicas, lo que no corresponde al caso presente.

El ruido de fondo consiste en radiación espúrea proveniente de diversas fuentes, v.g. radiación debida al espectro continuo, electrones secundarios, rayos X excitados en diversos sitios por los electrones retrodifundidos, radiación cósmica. El nivel de ruido, es bajo en contadores proporcionales.

El ruido de fondo se mide desplazando el contador en un ángulo pequeño a ambos lados de la línea que se analiza y tomando el promedio de ambas lecturas. Es diferente en el espécimen y en el patrón, por lo cual debe ser medido en ambos.

C. Errores estadísticos.

La emisión de fotones es un fenómeno estadístico; los contajes registrados tomando un intervalo fijo en una serie de mediciones están distribuidos según una ley de Poisson. Si el promedio de número de cuentas es \bar{N} , la desviación standard está dada por

$$\sigma = \sqrt{\bar{N}} \quad (29)$$

y el error en el contaje puede definirse por σ , lo cual significa que un 68% de las mediciones están contenidas

en el intervalo $\bar{N} \pm \sigma$.

Toda determinación de concentraciones implica cuatro mediciones:

- i) número de cuentas en el espécimen N_e' durante un intervalo t_e
- ii) número de cuentas en el patrón N_p' durante t_p
- iii) ruido de fondo en el espécimen F_e durante t_f
- iv) ruido de fondo en el patrón F_p durante t_f

La relación de intensidades emergentes está dada por

$$K_A^\theta = \frac{\frac{N_e'}{1 - N_e' z_e} - F_e t_{ef}}{\frac{N_p' t_{ep}}{1 - N_p' z_p} - F_p t_{ef}} \quad (30)$$

donde

$$\begin{aligned} z_e &= \frac{z}{t_e} & t_{ef} &= \frac{t_e}{t_f} \\ z_p &= \frac{z}{t_p} & t_{ep} &= \frac{t_e}{t_p} \end{aligned} \quad (31)$$

z : tiempo muerto del contador

En (30) se ha omitido la corrección por tiempo muerto de los ruidos de fondo ya que siendo el nivel de ruido muy bajo, la corrección es totalmente despreciable.

Teniendo en cuenta que las desviaciones standard están dadas por (29), el error absoluto en K obtenido a partir de la fórmula clásica

$$\sigma [f(x, y, \dots)] = \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)^2 \sigma_y^2 + \dots \right\}^{1/2} \quad (32)$$

es

$$\sigma(K_A^\theta) = \left\{ \frac{N_e^4}{N_e^2} + t_{ef}^2 F_e + \frac{(N_e - F_e t_{ef})^2 \left[\frac{N_p^4}{N_p^2 t_{ep}^2} + t_{ef}^2 F_p \right]}{(N_p - F_p t_{ep})^2} \right\}^{1/2} / (N_p - F_p t_{ep}) \quad (33)$$

donde

$$N_e = \frac{N_e^t}{1 - N_e^t Z_e} \quad \text{y} \quad N_p = \frac{N_p^t t_{ep}}{1 - N_p^t Z_p}$$

La corrección por tiempo muerto en el espécimen depende del nivel de contaje, así como también la importancia relativa de los distintos términos que contribuyen en (33).

D. Errores asociados con el haz electrónico

Dos tipos de errores asociados con el haz electrónico deben considerarse. Uno es la variación de corriente del haz que puede producirse fundamentalmente por variaciones en la punta del filamento con respecto al ánodo Wehnelt o a un calentamiento deficiente. Es preciso repetir el contaje en el patrón en forma periódica durante la experiencia con el objeto de verificar la estabilidad de la corriente de la sonda. También debe verificarse la posición del haz y su tamaño.

El otro error es el producido por la contaminación. La mancha de contaminación que se produce en el punto de impacto del haz y que tiene un diámetro levemente mayor que el mismo (la mancha puede usarse para medir el tamaño del haz), consiste en una capa delgada (el espesor aumenta en el orden de varios angstroms por segundo) de carbono amorfo que se produce por la descomposición de moléculas orgánicas del gas residual en la columna del analizador. La capa provoca un frenado de los electrones incidentes, y como consecuencia, una disminución en el contaje que se hace apreciable para tiempos prolongados de

medición (o potenciales aceleradores inferiores a 10 keV) .

E. Errores asociados con el espécimen.

i) Orientación de la superficie.

Las superficies del espécimen y el patrón deben estar correctamente orientadas, de modo tal que ambas deben ubicarse en el mismo plano en la columna electrónica y la fuente de rayos X esté en el círculo de foco del espectrómetro.

Esta operación se realiza fácilmente con la ayuda del microscopio óptico que posee el instrumento. Las superficies de las muestras deben estar rigurosamente horizontales para que el ángulo de recepción de la radiación sea siempre el mismo. La pequeña profundidad de campo del microscopio permite controlar la horizontalidad. Esta última es importante para evitar errores en la corrección de absorción.

ii) Estado de la superficie.

La superficie debe ser lo más plana y limpia posible para evitar efectos secundarios que puedan enmascarar la medida verdadera. Por esa razón se aconseja un pulido a espejo con pasta de diamante y un pulido químico o electrolítico mínimo compatible con la observación de la microestructura evitando microrelieves y la presencia de depósitos de reacciones de la superficie.

REFERENCIAS

1. Castaing R., Tesis, publicacion CNERA n° 55 (1951)
2. Castaing R., Descamps J., J. Phys. Rad. 16, 304 (1955)
3. Cosslett V.E., Duncumb P., Nature 177, 1172 (1956)
4. Philibert J., Electron Microprobe Analysis, publicacion DRSID (1968)
5. Heinrich K.F.J., Advances in X-Ray Analysis. Proceed. Denver Conf. 6, 291 (1962) y 7, 382 (1963) ed. G.R. Mallet, M.J. Fay, W.M. Mueller, Plenum Press, New York
6. Philibert J., Metaux 40, 157 (1964)
7. Tong M., J. de Microscopie 8, 276 (1969)-A.N.R.T. Francia
8. Reed S.J.B., Brit. J. Appl. Phys. 16, 913 (1965)
9. Bailey L.E., Swedlund J.B., Phys. Rev. 158, (1967)
10. Henoc J., Quantitative electron probe Microanalysis, Proc. Seminar N.B.S. June 1967, K.F.J. Heinrich editor. National Bureau of Standards Special Publication 298, Washington 1968, p. 197.
11. Philibert J., X-Ray Optics and Microanalysis, Proc. 3rd. Int. Symp., Stanford 1962, edited by H.H. Pattee, V.E. Cosslett, A. Engstrom, Academic Press, New York (1963), p. 379
12. Green M., Proc. Phys. Soc. 82, 204, 1963
13. Ogilvie R.E., Brown D.B., Optique des Rayons X et Microanalyse, 4^{eme} Cong. International, Orsay 1965, publie par R. Castaing, P. Descamps, J. Philibert, Hermann, Paris (1966), p. 139.

14. Castaing R., Henoc J., *ib.* 12, p. 120
15. Chapman P.F.
16. Heinrich K.F.J., *ib.* 9, p. 5
17. Heinrich K.F.J., *The Electron Microprobe*, Proc. Symp. Electrochem. Soc. Washington 1964, edited by T.D. McKinley, K.F.J. Heinrich, D.B. Wittry; J. Wiley, New York (1966) p. 296.
18. Philibert J., Tixier R., *Brit. J. Appl. Phys. Ser 2*, 1, 685 (1968).
19. Bethe H.A., *Am. Phys. Lpz*, 5, 325 (1930).
20. Worthington C.R., Tomlin S.G., *Proc. Phys. Soc.* 59, 401 (1956).
21. Bethe H.A., Rose M.E., Smith L.P., *Proc. Amer. Phil. Soc.* 78, 573 (1938).
22. Bearden J.A., *Rev. Mod. Phys.* 39, 78 (1967)

APENDICE II

PROGRAMA PARA EL CALCULO NUMERICO DE
CONCENTRACIONES EN LOS NODOS

LISTA DE SIMBOLOS

$C(k), CT(k)$: Tabla de pares de valores; $C(k)$ corresponde a un valor de concentración tal como se obtendría experimentalmente; $CT(k)$ es el valor corregido por efectos de fluorescencia, absorción y número atómico según el esquema FAZ descrito en el Apéndice I.

$C(k)$ se varió de 0.10% en 0.10% desde 0.10% hasta 57%.

$T = 10$ seg. : Tiempo muerto del contador proporcional.

FS : ruido de fondo medido en el patrón de Cu puro

FP : ruido de fondo medido en el espécimen

M : número de mediciones realizadas entre dos controles de condiciones de operación del instrumento.

$KK + 1$: número total de mediciones realizadas.

NUM : número de identificación de la experiencia.

TEMP: temperatura de recocido del espécimen.

$A(L)$: promedio de intensidades medidas en el patrón en dos controles sucesivos de condiciones de operación.

$N(L)$: número de grupos de mediciones realizadas entre

dos controles sucesivos.

FE : corrección por tiempo muerto de la intensidad medida en el patrón.

X(I) : intensidad medida en un nodo

FT : corrección por tiempo muerto de la intensidad medida en un nodo.

CE(I) : concentración porcentual experimental de Cu en un nodo.

E(I) : error estadístico absoluto de CE(I).

EPC(I) : error estadístico relativo porcentual de CE(I).

CITO(I) : concentración porcentual corregida por efectos secundarios.

CUM1, CUM2, CUM3, CUM4, CUM5, CUM6 : cumulantes de la distribución de concentraciones obtenidas desde el 1° hasta el 6° orden.

CMOM1, CMOM2, CMOM3, CMOM4, CMOM5, CMOM6 : momentos de la distribución de 1^{er} orden (promedio) y de órdenes superiores, hasta el 6° con respecto al promedio.

SKEW : asimetría de la distribución.

GAMA1 : asimetría de la distribución.

GAMA2 : curtosis de la distribución.

DELTA : Promedio de los cuadrados de las diferencias entre dos mediciones sucesivas (análisis de aleatoriedad).

```

C ----- CALCULO DE CONCENTRACIONES PROMEDIO EN MODOS -----
DIMENSION C(570),CT(570),A(15),N(15),X(40),CE(40),E(40),CIT(40),
CITO(150),ETO(150),EPC(40),EPCT(150)
CALL DEFIO (0,5,8)
CALL DEFIO (0,6,5)
READ (05,1) (C(K),CT(K), K=1,570)
1 FORMAT (16E5,2)
2000 READ(05,2) T,FS,FP,M,KK,NUM,TEMP
2 FORMAT (E8.0,2F5.0,3I4,F6.0)
IF(M) 4000,3000,4000
4000 READ (05,3) (A(L),N(L),L=1,M)
3 FORMAT (8(F6.0,I4))
II = 0
1000 DO 4 L=1,M
FE=5.*A(L)/(1.-(A(L)*T*0.05))
J = N(L)
READ (05,5)(X(I),I=1,J)
5 FORMAT (12F6,0)
DO 6 I=1,J
II=II+1
FI=X(I)/(1.-(X(I)*T*0.01))
CE(I)=100.*(FI-FP)/(FE-FS)
E(I)=100.*(FI**4/X(I)**3+FP+(FE**4/(A(L)**3*25.)*FS)*(FI-FP)**2/
1(FE-FS)**2)/(FI-FS)**2
E(I)=SQRT(100.*E(I))
EPC(I)=E(I)*(FE-FS)/(FI-FP)
DO 7 K=1,570
IF(CE(I)-C(K))7,8,9
8 CIT(I) = CT(K)
CITO(II) = CIT(I)
ETO(II) = E(I)
EPCT(II)=EPC(I)
GO TO 6
9 CIT(I)=CT(K+1)-(((CT(K+1)-CT(K))*(C(K+1)-CE(I)))/(C(K+1)-C(K)))
CITO(II) = CIT(I)
ETO(II) = E(I)
EPCT(II)=EPC(I)
GO TO 6
7 CONTINUE
6 CONTINUE
4 CONTINUE
NN=1
SUM1=0.
SUM2=0.
SUM3=0.
SUM4=0.
SUM5=0.
SUM6=0.
KKK=KK+1
DO 10 NN=1,KKK
SUM1=SUM1+CITO(NN)
SUM2=SUM2+(CITO(NN)**2)
SUM3=SUM3+(CITO(NN)**3)
SUM4=SUM4+(CITO(NN)**4)
SUM5=SUM5+(CITO(NN)**5)
SUM6=SUM6+(CITO(NN)**6)
10 CONTINUE

```

```

Y=KKK
CUM1=SUM1/Y
CUM2=(Y*SUM2-(SUM1**2))/(Y*(Y-1))
CUM3=(Y**2*SUM3-(3.*Y*SUM2+SUM1)+(SUM1**3+2.))/ (Y*(Y-1.)*(Y-2.))
CUM4=((Y**3+Y**2)*SUM4-4.*(Y**2+Y)*SUM1*SUM3-3.*(Y**2-Y)*SUM2**2+
112.*Y*SUM2*SUM1**2-6.*SUM1**4)/(Y*(Y-1.)*(Y-2.)*(Y-3.))
CUM5=((Y**4+5.*Y**3)*SUM5-5.*SUM4*SUM1*(Y**3+5.*Y**2)-10.*(Y**3-
1Y**2)*SUM3*SUM2+20.*(Y**2+2.*Y)*SUM3*SUM1**2+30.*(Y**2-Y)*SUM2**2
2*SUM1-60.*Y*SUM2*SUM1**3+24.*SUM1**5)/(Y*(Y-1.)*(Y-2.)*(Y-3.)*
3(Y-4.))
CUM6=((Y**5+16.*Y**4+11.*Y**3-4.*Y**2)*SUM6+6.*SUM5*SUM1*(Y**4+16.
1*Y**3+11.*Y**2-4.*Y)-15.*Y*SUM4*SUM2*(Y-1.)*2*(Y+4.))-10.*SUM3**2*
2(Y**4-2.*Y**3+5.*Y**2-4.*Y)+30.*SUM4*SUM1**2*(Y**3+9.*Y**2+2.*Y)+
3120.*SUM3*SUM2*SUM1*(Y**3-Y)+30.*SUM2**3*(Y**3-3.*Y**2+2.*Y)-120.*
4SUM3*SUM1**3*(Y**2+3.*Y)-270.*SUM2**2*SUM1**2*(Y**2-Y)+360.*SUM2*
5SUM1**4*Y-120.*SUM1**6)/(Y*(Y-1.)*(Y-2.)*(Y-3.)*(Y-4.)*(Y-5.))
CMOM1=CUM1
CMOM2=(Y-1.)*CUM2/Y
CMOM3=(Y-1.)*(Y-2.)*CUM3/Y**2
CMOM4=((Y-1.)*(Y-2.)*(Y-3.)*CUM4/Y**2+3.*CMOM2**2*(Y-1.))/(Y+1.)
CMOM5=((Y-1.)*(Y-2.)*(Y-3.)*(Y-4.)*CUM5/Y**3+10.*CMOM2*CMOM3*(Y-
11.))/ (Y+5.)
CMOM6=((Y-1.)*(Y-2.)*(Y-3.)*(Y-4.)*(Y-5.)*CUM6/Y**2+15.*(Y-1.)*2
1*(Y+4.)*CMOM4+CMOM2+10.*CMOM3**2*(Y**3-2.*Y**2+5.*Y-4.))-30.*(Y**3
2-3.*Y**2+2.*Y)*CMOM2**3)/(Y**3+16.*Y**2+11.*Y-4.)
BETA1=CMOM3**2/CMOM2**3
BETA2=CMOM4/CMOM2**2
SKEW=SQRT(BETA1+(BETA2+3.))/(2.*(5.*BETA2-(6.*BETA1)-9.))
GAMA1=CUM3/SQRT(CUM2**3)
GAMA2=CUM4/(CUM2**2)
VAR3=CUM2**3*6.*Y/(Y-1.)*(Y-2.)
VAR4=CUM2**4*24.*Y/(Y-3.)*(Y-2.)
VT1=GAMA1*SQRT(Y/6.)
VT2=GAMA2*SQRT(Y/24.)
DELT=0
DO 13 II=1, KK
DELT=DELT+(CITO(II+1)-CITO(II))**2
13 CONTINUE
DELTA=DELT/(Y-1.)
ETA=DELTA/CMOM2
WRITE (06,310)
310 FORMAT(///4X,27HRECOCIDO NUMERO TEMPERATURA)
WRITE (06,366) NUM,TEMP
366 FORMAT(/8X,I4,9X,F6.0)
DO 320 II=1, KKK
320 WRITE(06,311) CITO(II),ETO(II),EPCT(II)
311 FORMAT(///4X,3(F6.3,2X))
WRITE (06,350) CUM1,CUM2,CUM3,CUM4,CUM5,CUM6
WRITE (06,350) CMOM1,CMOM2,CMOM3,CMOM4,CMOM5,CMOM6
350 FORMAT(///2X,6(F17.3,2X))
WRITE(06,360) BETA1,BETA2,GAMA1,GAMA2,VT1,VT2,ETA
360 FORMAT(///2X,7(F7.3,2X))
WRITE (06,370) DELTA,VAR3,VAR4,SKEW
370 FORMAT(/2X,F8.3,2X,F15.3,2X,F22.3,2X,F12.3)
200 NP=0
DO 100 II=1, KK
IF (CITO(II+1)-CITO(II))101,103,103

```

```
101 D=CITO(II)
    CITO(II) = CITO(II+1)
    CITO(II+1)=D
    F=ETO(II)
    ETO(II)=ETO(II+1)
    ETO(II+1)=F
    EAN=EPCT(II)
    EPCT(II)=EPCT(II+1)
    EPCT(II+1)=EAN
    GO TO 100
103 NP=NP+1
100 CONTINUE
    IF(NP-KK)200,300,300
300 DO 400 II=1,KKK
400 WRITE(06,311) CITO(II),ETO(II),EPCT(II)
    GO TO 200
3000 STOP
    END
```

RECOCIDO NUMERO TEMPERATURA

102 400,

1,041 0,032 3,431

27,562 0,227 0,966

28,725 0,234 0,898

6,317 0,082 1,438

1,192 0,034 3,181

0,677 0,027 4,413

1,163 0,034 3,225

30,097 0,243 0,889

20,215 0,179 0,976

7,985 0,095 1,311

4,985 0,072 1,583

0,796 0,029 4,007

0,870 0,030 3,803

35,623 0,278 0,860

15,395 0,147 1,052

0,717 0,027 4,262

36,692 0,285 0,855

17,967 0,164 1,087

12,540 0,194 0,949

1,279 0,035 3,061

29,327 0,238 0,894

30,275 0,244 0,888

37,675 0,292 0,851

14,528 0,141 1,071

1,093 0,033 3,339

0,995 0,032 3,524

1,005 0,032 3,505

0,717 0,027 4,269

29,856 0,242 0,892

0,960 0,031 3,597

7,217 0,089 1,364

0,673 0,027 4,437

15,385 0,147 1,054

1,197 0,034 3,179

0,865 0,030 3,820

1,215 0,035 3,152

1,130 0,033 3,281

0,004 0,030 3,723

2,727 0,051 2,082

23,789 0,203 0,938

1,249 0,035 3,105

6,242 0,082 1,444

1,071 0,033 3,380

33,027 0,262 0,874

1,310 0,036 3,025

1,444 0,037 2,872

37,876 0,292 0,849

1,081 0,033 3,352

1,371 0,036 2,942

31,061 0,249 0,882

1,279 0,035 3,054

33,592 0,265 0,868

1,227 0,035 3,125

1,351 0,036 2,965

0,894 0,030 3,735

1,172 0,034 3,204

1,262 0,035 3,077

1,439 0,037 2,867

33,179 0,262 0,870

25,991 0,216 0,916

28,223 0,231 0,900

1,193 0,034 3,174

0,853 0,029 3,838

30,035 0,242 0,888

24,059 0,204 0,933

1,089 0,033 3,337

0,980 0,031 3,542

0,641 0,026 4,555

20,728 0,182 0,968

2,185 0,046 2,312

2,696 0,051 2,087

34,405 0,270 0,864

1,025 0,032 3,453

0,731 0,028 4,204

1,050 0,032 3,444

26,552 0,220 0,912

11,275

177,313

1861,419

234778,156

11,275

174,980

1788,587

57787,138

0.597 1,887 0,788 -1,106 2,806 =1,968 2,007

51,234 458032,960 333761892,406 -0,272

0,641 0,026 4,555

0,673 0,027 4,437

0,677 0,027 4,413

0,717 0,027 4,269

0,717 0,027 4,262

0,731 0,028 4,284

0,796 0,029 4,007

0,853 0,029 3,838

0,865 0,030 3,820

0,870 0,030 3,803

0,894 0,030 3,735

0,904 0,030 3,723

0,960 0,031 3,597

0,980 0,031 3,542

0,995 0,032 3,524

1,005 0,032 3,505

1,025 0,032 3,453

1,030 0,032 3,444

1,041 0,032 3,431

1,071 0,033 3,380

1,081 0,033 3,352

1,089 0,033 3,337

1,093 0,033 3,339

1,130 0,033 3,281

1,163 0,034 3,225

1,172 0,034 3,204

1,192 0,034 3,181

1,193 0,034 3,174

1,197 0,034 3,172

1,215 0,035 3,152

1,227 0,035 3,125

1,249 0,035 3,105

1,262 0,035 3,077

1,279 0,035 3,054

1,279 0,035 3,061

1,310 0,036 3,025

1,351 0,036 2,965

1,371 0,036 2,942

1,439 0,037 2,867

1,444 0,037 2,872

2,185 0,046 2,312

2,696 0,051 2,087

2,727 0,051 2,082

4,985 0,072 1,583

6,242 0,082 1,444

6,317 0,082 1,436

7,217 0,089 1,364

7,985 0,095 1,311

14,528 0,141 1,071

15,385 0,147 1,054

15,395 0,147 1,052

17,967 0,164 1,007

20,215 0,179 0,976

20,728 0,182 0,968

22,540 0,194 0,949

23,789 0,203 0,938

24,059 0,204 0,933

25,991 0,216 0,916

26,552 0,220 0,912

27,582 0,227 0,906

28,223 0,231 0,900

28,725 0,234 0,898

29,327 0,238 0,894

29,856 0,242 0,892

30,035 0,242 0,888

30,097 0,243 0,889

30,275 0,244 0,888

31,061 0,249 0,882

33,027 0,262 0,874

33,179 0,262 0,870

33,592 0,265 0,868

34,405 0,270 0,864

35,623 0,278 0,860

36,692 0,285 0,855

37,675 0,292 0,851

37,876 0,292 0,849

APENDICE III

CONCEPTOS ESTADISTICOS

1. Muestras, estadísticas y muestreos.

Una muestra es un conjunto de individuos tomados de una población dada. El tamaño de la muestra N es el número de individuos que la constituyen. Las mediciones hechas sobre los individuos de la muestra tienen un promedio \bar{x} y una variancia s^2 que deberían proveer información acerca del promedio μ y la variancia σ^2 de la población.

Un valor computado enteramente a partir de una muestra se denomina estadística. El método de elegir una muestra se denomina diseño de un experimento. Un muestreo al azar significa que todos los individuos de una población tienen una probabilidad igual e independiente de ser elegidos para una muestra.

Si la población se divide en conjuntos o estratos constituídos por un cierto número de individuos, el muestreo puede hacerse ya sea tomando una proporción dada de individuos elegidos al azar en cada estrato, o un estrato completo tomado al azar.

2. Empleo de análisis estadísticos.

El método que se emplea para comprobar la validez de una hipótesis determinada implica los siguientes pasos:

1) Hipótesis de diferencia nula (H_0). Es una hipóte-

sis opuesta a la hipótesis cuya validez se quiere probar -Esta última se designa por H_1 .

- ii) Elección del test estadístico -Depende del tipo de hipótesis cuya validez se quiere probar.
- iii) Nivel de significación (α) y tamaño de la muestra (N). Antes de efectuar mediciones, se especifica el conjunto de todas las muestras posibles bajo H_0 . De éstas se especifica un subconjunto tal que la probabilidad de que la muestra este contenida en él es muy pequeña si H_0 es verdadera. Si la muestra observada esta incluida en ese subconjunto, H_0 es rechazada. Esto es, H_1 es aceptada si un test estadístico da un valor cuya probabilidad asociada de ocurrencia bajo H_0 es igual o menor que un valor pequeño α - α se denomina nivel de significación. α es pues la probabilidad de rechazar H_0 cuando es verdadera. N puede obtenerse; en general se fija a priori.
- iv) Distribución del muestreo. Es la distribución que se obtendría si se tomaran todas las muestras posibles, de igual tamaño y de la misma población, elegidas al azar. Esto es, es la distribución, bajo H_0 , de todos los valores posibles de una estadística dada calculada a partir de muestras de igual tamaño elegidas al azar. La distribución de muestreo de una estadística da la probabilidad, bajo H_0 , asociada con varios valores numéricos posibles de

la estadística.

- v) Región de rechazo. Consiste en un subconjunto de los valores posibles que un test estadístico puede tener bajo H_0 y se define como la probabilidad bajo H_0 de que un test estadístico tenga un valor contenido en ese subconjunto.

3. Desigualdad de Tchebicheff.

Esta desigualdad es independiente de la distribución. Establece que el área de la superficie subtendida por una distribución para valores superiores a k veces la desviación standard es menor que $1/k^2$. La desigualdad de Tchebicheff puede aplicarse a la distribución de muestreo del promedio; esta distribución tiene una desviación standard $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$. Por lo tanto, la probabilidad de que el promedio de una muestra cuya distribución tiene una desviación standard σ difiera del promedio de la población en un valor mayor que $\frac{k\sigma}{\sqrt{N}}$ es menor que $\frac{1}{k^2}$. Sea $d = \frac{k\sigma}{\sqrt{N}}$; la probabilidad de que el promedio de la muestra difiera del promedio de la población en más de d unidades el promedio de la población es menor que $\frac{\sigma^2}{d^2 N}$. Supóngase, por ejemplo, el caso en que se desea determinar N con una probabilidad del 95% de que \bar{x} no difiera del promedio de la población en más de 0.5σ . Esa probabilidad es

$$\frac{\sigma^2}{d^2 N} = \frac{1}{0.25N} = 0.05$$

Luego

$$N = 80$$

es el menor tamaño de muestra que se puede emplear.

4. Análisis de χ^2 para dos muestras independientes.

Quando los datos experimentales consisten en frecuencias distribuídas en categorías discretas, el análisis de χ^2 puede utilizarse para determinar la significación de las diferencias entre dos grupos independientes. La hipótesis propuesta es que los dos grupos difieren con respecto a una característica determinada. La hipótesis nula puede ser comprobada por

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^k \frac{(O_{ij} - E_{ij})^2}{E_{ij}}$$

donde O_{ij} es el número de casos observados en la categoría i del grupo j , y E_{ij} es el número de casos esperado en esa categoría y grupo, bajo H_0 . Los valores de χ^2 están distribuídos según una distribución conocida (ji cuadrado) con $n = (r-1)(k-1)$ grados de libertad.

El valor esperado se obtiene por la expresión

$$E_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^r O_{ij} \sum_{j=1}^k O_{ij}}{\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^k O_{ij}}$$

La significación de χ^2 con n grados de libertad está tabulada para diversos valores de n . Si el valor de χ^2 es mayor que el de la distribución ji cuadrado para el nivel de significación fijado, H_0 se rechaza. Los valo-

res observados se anotan en tablas de i filas por j columnas; estas tablas se denominan tablas de contingencia. El caso más común es $i = 2$, la tabla es de la forma

	Categoría 1	Categoría 2	
Grupo 1	A	B	A + B
Grupo 2	C	D	C + D
	A + C	B + D	N = A+B+C+D

χ^2 puede calcularse por la expresión

$$\chi^2 = \frac{N(|AD - BC| - \frac{N}{2})^2}{(A+B)(C+D)(A+C)(B+D)}$$

y tiene 1 grado de libertad.

5. Análisis de medianas.

Este análisis tiene por objeto comprobar si dos distribuciones independientes difieren en tendencias centrales.

Para efectuar el análisis, se determina la mediana conjunta (m.c.) de las dos distribuciones y se construye la siguiente tabla de contingencia

	Grupo I	Grupo II	
s: N° de observaciones cuyo valor es superior a la m.c.	A	B	A+B
i: N° de observaciones cuyo valor es inferior a la m.c.	C	D	C+D
Total	A+C	B+D	N

De acuerdo al método descrito en 1, se tiene:

- i) Hipótesis nula H_0 : las medianas de las dos distribuciones son iguales.
- ii) Test estadístico : análisis de medianas.
- iii) Nivel de significación : α
- iv) Distribución del muestreo : Si $N > 40$, el análisis de χ^2 puede utilizarse.
- v) Región de rechazo : Si H_1 predice la dirección de la diferencia, está constituida por todos los valores de χ^2 cuya probabilidad asociada bajo H_0 es igual o menor que α . Si la dirección de la diferencia no está establecida, la región está limitada por $\frac{\alpha}{2}$.

6. Análisis U de Mann y Whitney.

Se usa para determinar si dos grupos independientes han sido extraídos de la misma distribución de población.

Sean A y B dos poblaciones. Entonces,

- 1) Hipótesis nula : A y B tienen la misma distribución.
- ii) Test estadístico : U : número de veces que las observaciones del grupo A preceden a las del grupo B. Sea el tamaño de A, N_1 y el de B, N_2 . Ordenando todas las observaciones en orden creciente, se asigna el rango 1 a la de menor valor, 2 a la siguiente, etc. Si $N_1 + N_2$ es muy grande, el valor de U puede calcularse por la expresión

$$U = N_1 N_2 + \frac{N_1 (N_1 + 1)}{2} - R_1$$

o bien

$$U = N_1 N_2 + \frac{N_2 (N_2 + 1)}{2} - R_2$$

donde R_1 es la suma de los rangos asignados al grupo A y R_2 la correspondiente a B.

Para valores grandes de N_1 y N_2 , la distribución U tiende a la distribución normal con promedio

$$\mu_u = \frac{N_1 N_2}{2} \text{ y variancia}$$

$$\sigma_u^2 = \frac{N_1 N_2 (N_1 + N_2 + 1)}{12}$$

La significación de un valor observado de U puede determinarse por

$$z = \frac{U - \mu_u}{\sigma_u}$$

z está normalmente distribuída con promedio 0 y variancia 1.

La probabilidad asociada con H_0 de valores tan extremos como el de z observado está tabulada.

- iii) Nivel de significación : α
- iv) Distribución del muestreo : z
- v) Zona de rechazo: Aquellos valores de z cuya probabilidad asociada bajo H_0 es menor o igual que α (cuando la dirección de la diferencia se predice) o $\frac{\alpha}{2}$ cuando no se predice.

5. Análisis de aleatoriedad (promedio de diferencias cuadráticas sucesivas).

Sean N valores x_i observados. El promedio de las diferencias cuadráticas sucesivas es

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} (x_{i+1} - x_i)^2}{N-1}$$

Si la variancia de la distribución de x_i es σ^2 , la cantidad

$$\eta = s^2 / \sigma^2$$

puede usarse para comprobar la existencia de tendencias en la obtención de datos.

Este análisis es estrictamente válido para distribuciones normales. Los valores límites de η están tabulados para distintos niveles de significación y distintos tamaños de muestra.

REFERENCIAS

1. Bennett C.A., Franklin N.L., "Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry", John Wiley & Sons, New York, 1963.
2. Siegel S., "Non-parametric Statistics for the behavioral sciences", Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1956.
3. Dixon W.J., Massey F.J., "Introduction to Statistical Analysis", Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1957.

APENDICE IV

RELACION ENTRE SUBESTRUCTURAS DE MICROSEGREGACION

Y DISLOCACIONES

La presencia de dislocaciones en nodos y paredes de subestructuras de microsegregación ha sido revelada por observación directa a través del microscopio electrónico (1,2,3). Como se ha detallado en el Capítulo V, las dislocaciones aparecen relacionadas con la subestructura, en aleaciones ricas en Al, bajo determinadas condiciones en cada caso. Los autores de esos trabajos han relacionado la elevada concentración de dislocaciones y su aparición con el factor de tamaño del soluto en las aleaciones solidificadas rápidamente.

Algunas características de los sistemas desde el punto de vista de la solidificación, podrían desempeñar un rol importante en la determinación de un valor o rango crítico para la aparición de dislocaciones asociadas a la subestructura.

La tabla I muestra las características de esas aleaciones en el rango de concentraciones en que fueron estudiadas y de la aleación Al-Cu estudiada en este trabajo.

Si bien no ha podido incluirse la importante relación $\frac{G_L}{R}$ (R : velocidad de crecimiento, G_L : gradiente en el líquido), ésta debe tener también relevancia ya que es su valor frente a βC_0 el que determina

las condiciones de sobreenfriamiento constitucional.

Esta relación no se conoce en los trabajos referidos, única razón por la que no ha sido considerada aquí.

Otra variable que debe tomarse en cuenta es la velocidad de enfriamiento después que el material ha solidificado ya que las tensiones térmicas pueden dar origen a la formación de dislocaciones (4).

La tabla I muestra algunos aspectos interesantes. Para el sistema Al-Mg, la aparición de dislocaciones en las paredes aparece asociada a un valor $0.112 < \frac{\beta C_0}{S} 10^{-5} < 0.224$; para Al-Si ese valor aparece en el rango $0.098 < \frac{\beta C_0}{S} 10^{-5} < 0.49$; en Al-Ag sólo se midió hasta $C_0 = 4\%$ y lo único que se puede afirmar es que $0.186 < \frac{\beta C_0}{S} 10^{-5}$. De estos resultados parecería razonable estudiar si la transición puede relacionarse con un rango $0.136 < \frac{\beta C_0}{S} 10^{-5} < 0.224$ para sistemas cuyos diagramas de equilibrio presentan características análogas y en qué medida influye $\frac{G_t}{R}$ y la velocidad de enfriamiento.

Los resultados para Al-Mn no encajan en esta descripción, pero este sistema tiene un diagrama de características diferentes. Mientras que los otros sistemas -Al-Ou incluido- presentan diagramas esencialmente de tipo eutéctico hasta concentraciones muy altas (Al-Si es totalmente de ese tipo), Al-Mn es de tipo peritéc-

tico desde concentraciones del orden del 2%.

En este sistema se observó que una variación en composición entre 1% y 6% Mn no significó cambio en la densidad de dislocaciones en las paredes. Este hecho fue explicado por la ausencia de segunda fase en las paredes y una variación de composición muy pequeña en ellas en ese rango de C_0 .

Por otra parte, en Al-Si tuvo lugar un cambio a una distribución ordenada de dislocaciones en bordes para $C_0 > 0.3\%$ que no fue observado en otros sistemas. La tabla I muestra que el valor de $\frac{\rho C_0}{S}$ correspondiente es 2.97, superior a todos los valores observados. Esta transición podría ocurrir en las otras aleaciones y 2.97 podría ser un límite inferior para la misma. Si se toma en cuenta los valores extremos del parámetro ρ en el conjunto de sistemas analizados, el punto de vista adoptado aparece razonable.

REFERENCIAS

1. Obinata I., Oelschlagel D., Takenchi Y., J. Inst. Metals 25, 158 (1967).
2. Nagata A., Oelschlagel D., Takenchi Y., Obinata I., Trans. JIM 10, 52 (1969).
3. Obinata I., Izumi O., Delschlagel D., Nagata A., Trans. JIM 10, 107 (1969).
4. Friedel J., "Dislocations", Pergamon Press, 1964.

TABLA I

Sistema	Subestructura	radio atómico r_a (Å)	Temperatura eutéctica T_e (°C)	Solubilidad sólida a T_e S (%)	Pendiente de líquidos $-m_L$ C/%	Coef. de partición k_o	$\beta = \frac{-m_L(1-k_o)}{D_L k_o}$	C, %	C _o /S (10 ⁻⁵)	Dislocaciones en paredes
Al-Si	celular eoron- gada y hexág.	1.57	517	1.65	6	0.11	16.16	0.01	0.096	NO
	celular dendr.							0.05	0.49	SI
	celular dendr.							0.1	0.96	SI
	celular dendr.							0.3	2.97	SI
	celular dendr.							1.2	11.66	SI
Al-Cu	celular dendr.	1.27	546	5.7	2.6	0.12	6.35	0.34	0.36	SI
Al-Mg	celular reg.	1.60	450	17.4	5	0.3	3.89	0.1	0.022	NO
	celular reg.							0.5	0.112	sólo en nodos
	celular dendr.							1	0.224	SI
	celular dendr.							3	0.672	SI
	celular dendr.									
Al-As	celular dendr.	1.14	566	55.6	3.3	0.3	2.57	0.5	0.023	NO
	celular dendr.							1	0.045	NO
	celular dendr.							4	0.185	NO
	celular dendr.									
Al-Tm	celular dendr.	1.13	656.5	1.82	0.6	0.7	0.06	0.1	0.0044	NO
	celular dendr.							0.5	0.022	NO
	celular dendr.							1	0.044	SI
	celular dendr.							1.5	0.066	SI
	celular dendr.							3	0.132	SI
	celular dendr.							6	0.264	SI

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a algunas de las personas que me apoyaron en la realización de esta tesis.

A H. Biloni que me introdujo en el campo de la solidificación y me guió a lo largo de esta investigación.

A G. F. Bolling por su crítica constructiva que tanto contribuyó a ampliar el análisis del problema.

A J. Sabato por su aliento y entusiasmo constantes.

A H. Espejo el haber realizado con dedicación y seriedad casi todas las mediciones en la microsonda.

A S. Bermudez por su colaboración valiosa y eficaz en los trabajos metalográficos.

A C. Calvo por su ayuda en varios aspectos experimentales.

Al Laboratorio de Metalurgia de la CNEA por haberme brindado la oportunidad y las facilidades para llevar a cabo esta investigación.

A la Ford Motor Co. y su personal científico por el tiempo y las facilidades ilimitadas de que disfrute durante la concreción de las ideas que componen esta tesis.

A todos mis compañeros y miembros del Departamento de Metalurgia de la CNEA, cuyo aliento se manifestó en todo momento, y que comprenderán mi reconocimiento tácito.