

## Tesis de Posgrado

# Interfase dseta/beta' del sistema Ag-Cd

Sarce, Alicia Luisa

1975

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Sarce, Alicia Luisa. (1975). Interfase dseta/beta' del sistema Ag-Cd. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1487\\_Sarce.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1487_Sarce.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Sarce, Alicia Luisa. "Interfase dseta/beta' del sistema Ag-Cd". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1975.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1487\\_Sarce.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1487_Sarce.pdf)

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

"INTERFASE  $\epsilon/\beta$ ' DEL SISTEMA Ag-Cd"

Alicia Luisa Sarce

Trabajo de tesis para la obtención del título de Doctor en Física ,  
presentado en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la  
Universidad de Buenos Aires, dentro de los propósitos del Programa  
Multinacional de Metalurgia del Programa Regional de Desarrollo  
Científico y Tecnológico de la O.E.A.

Departamento de Metalurgia  
Buenos Aires - Argentina

1975

Reg. N.º 1487

*a mis padres*

Expreso mi agradecimiento...

... al Ing. Jorge E. Kittl, director de esta tesis, por haber sugerido esta investigación, y por la orientación y apoyo que me brindó durante su realización.

... a mis compañeros del grupo de Transformaciones de Fase y de la ex gerencia de Tecnología por la colaboración que me prestaron.

... a la señorita Susana Bermudez por el trabajo metalográfico de los cortes transversales de las probetas.

... al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas del que fui becaria durante la primera parte del trabajo.

## INDICE

	pág.
I. OBJETO DEL TRABAJO	1
II. INTRODUCCION - INTERFASES	2
1 - Características generales	2
2 - Observaciones sobre macro y microestructura de las interfases	5
3 - Modelos de borde de grano	7
3a - Borde de grano "promedio"	7
3b - Modelos atómicos	9
i. Modelos de coincidencia	9
a) Bajo ángulo	9
b) Gran ángulo	10
ii. Modelo de islas	13
4 - Interfases de transformación masiva	14
5 - Mecanismos de migración de las interfases	16
Bibliografía	20
III. ESTUDIOS EN LA ALEACION Ag-Cd	21
Bibliografía	23
IV. TECNICAS EXPERIMENTALES	24
1 - Preparación de aleaciones	24
2 - Mediciones en platina caliente	24
2a - Preparación de las muestras para platina caliente	25
2b - Experiencias en platina caliente	26
2c - Errores en las medidas de Q	27
3 - Experiencias de microscopía óptica a alto aumento	28
4 - Experiencias de rayos X	29
5 - Observaciones en el microscopio de barrido	30
6 - Observaciones en el microscopio electrónico convencional	31
6a - Fabricación de réplicas	31
i. indirectas	31
ii. directas	32
6b - Fabricación de láminas delgadas	32
i. "Jet"	32
ii. Pulido final	33
7 - Corte transversal de probetas	35
Bibliografía	35

V. RESULTADOS EXPERIMENTALES	36
1 - Características generales de las experiencias de platina caliente. Cálculo de energías de activación	36
2 - Caracterización de las interfases por microscopía electrónica en muestras parcialmente transformadas	37
3 - Características de crecimiento de las interfases	37
4 - Experiencias de rayos X	41
5 - Observaciones en películas delgadas	43
6 - Resumen de los resultados experimentales	44
Bibliografía	45
VI. DISCUSION	46
1 - Interfases	46
2 - Análisis de la forma de crecimiento según la teoría de Cahn-Hilling	48
3 - Energía de activación	49
Bibliografía	53
VII. CONCLUSIONES	54
VIII. SUGERENCIAS PARA NUEVOS ESTUDIOS SOBRE LAS INTERFASES EN Ag-Cd	55
IX. A P E N D I C E S	56
APENDICE I - TRANSFORMACIONES MASIVAS	56
1 - Características generales	56
2 - Estudios de transformaciones masivas	56
Bibliografía	59
APENDICE II	60
1 - Teoría del cuasi-equilibrio	60
2 - Velocidad de procesos térmicamente activados	62
3 - Energía de activación y factor de frecuencia empíricos	63
Bibliografía	64

	pág.
APENDICE III	65
1 - Orientación de cristales	65
2 - Medida de los granos de un policristal	67
Bibliografía	67
APENDICE IV	68
1 - Efecto de las impurezas sobre el movimiento del borde de grano	68
Bibliografía	70

## I - OBJETO DEL TRABAJO

Basados en los principios introducidos por Burton, Cabrera y Frank<sup>(1)</sup> en 1949, se han realizado en los últimos años varios estudios<sup>(2,3,4,5)</sup> sobre transformaciones en estado sólido en los que se ha discutido la morfología de las interfaces de transformación, se ha comprobado la existencia de macroescalones en las mismas y se han hecho algunas hipótesis sobre su formación. Estos estudios, sin embargo, no dan resultados concluyentes sobre la frecuencia y alto de los escalones, sobre la forma en que se mueven, ni sobre la influencia que las orientaciones relativas de las fases pueden tener sobre las características de una dada interfase.

Algunos de estos aspectos se resuelven en el presente trabajo, mediante un análisis exhaustivo de las morfologías y formas de crecimiento de las interfaces  $\zeta/\beta'$ , desarrolladas durante la transformación  $\zeta$  (hcp)  $\rightarrow$   $\beta'$  (bcc) del sistema Ag-Cd alrededor del 50% at.

Los resultados experimentales dan la posibilidad, además, de calcular las energías de activación (Q) y los factores de frecuencia (A) para cada una de las interfaces. La comparación con los correspondientes Q y A obtenidos por resistividad, permite discutir el significado de los valores de las energías de activación calculadas a partir de la variación de cualquier magnitud volumétrica.

Si bien son todavía muchos los problemas sobre interfaces que hay que resolver, se tiene ya una idea más clara de las experiencias que deberán hacerse en lo sucesivo para conseguir un avance efectivo en los conocimientos presentes.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Crystal growth - Discussions of the Faraday Society - N° 5, 1949.
- (2) H.Aaronson - Decomposition of Austenite by diffusional processes. Zackay, Aaronson - Interscience publishers - a division of John Wiley & Sons - New York, London, 1962.
- (3) J.E.Kittl and T.B.Massalski - Acta Met. 15, 161, 1967.
- (4) J.E.Kittl, H.Serebrinsky and M.P.Gómez - Acta Met. 15, 1703, 1967.
- (5) Informe presentado al C.N.I.C. y T. en mayo de 1969 - A.Sarce.



## II - INTRODUCCION - INTERFASES

### 1. Características generales

Un borde de grano es la superficie de contacto de dos monocristales de diferente orientación. Lejos del borde, en el monocristal, los átomos ocupan las posiciones correspondientes al cristal no perturbado. En el borde en cambio, los átomos están desplazados de esas posiciones, y tienen una mayor energía. Al borde de grano puede asociarse, por lo tanto, una cantidad definida de energía libre por unidad de área. Esta energía es denominada energía del borde de grano.

La naturaleza del borde de grano ha sido objeto de numerosos análisis en los últimos años. Uno de los primeros trabajos realizados al respecto fue el de Rosenhain y Beilby que apoyaba la idea de la existencia de una película amorfa de aproximadamente 100 átomos de espesor entre los granos. Más tarde, Hargreaves y Hills y Chalmers, han propuesto una teoría en la cual el borde de grano era considerado como una región de transición de sólo unos pocos átomos de ancho, a través de la cual, la posición de los átomos cambia de un cristal a otro.

Esos dos modelos fueron discutidos en detalle por King y Chalmers<sup>(1)</sup>, quienes sugirieron que si el borde de grano era una región angosta, algunas de sus propiedades dependerían de su inclinación respecto de una dada dirección cristalográfica de los granos, y de la relación de orientación (ángulo que forma una dirección (plano) de un cristal con la (el) correspondiente del adyacente) de los cristales que separa. Actualmente se tienen evidencias de tal efecto a través, por ejemplo, de mediciones de la energía de borde de grano como función de la inclinación del mismo hechas por Gleiter<sup>(2)</sup>. Usó para ello una solución sólida de Al-Cu (0.46% wt. Cu) que fue laminada y sometida a un recocido durante el cual aparecían subgranos en el material deformado de aproximadamente  $1\mu$  de diámetro. Los límites entre ellos eran de pequeño ángulo (los granos que uno tienen una pequeña desorientación). En varios lugares aparecían además granos recristalizados de aproximadamente  $10\mu$ , separados de la matriz por bordes de grano de gran ángulo (los granos que uno tienen una desorientación mayor que  $20^\circ$ ). La Fig. 1 muestra un punto triple, en el que 1 y 2 son subgranos y 0 un grano recristalizado.  $\alpha_0\beta_0$  es el borde de gran ángulo y  $\gamma_0$  el de pequeño ángulo. El borde de los subgranos ejerce sobre el otro una fuerza en la dirección  $t$ , que lleva a la migración del borde  $\alpha_0\beta_0$ . Si se supone que este proceso de migración se produce en condiciones estacionarias resulta

$$\frac{\epsilon_1}{\sin \psi_1} = \frac{\epsilon_2}{\sin \psi_2} = \frac{\epsilon_3}{\sin \psi_3}$$

donde  $\epsilon_i$  es la energía libre por unidad de área del borde  $i$ . De esta forma, el problema de medir las energías de los bordes  $\alpha_0A$  y  $AB_0$  se reduce al problema de medir los ángulos  $\psi_i$  y la energía  $\epsilon_1$  del borde de pequeño ángulo. Los primeros se obtienen a partir de medidas directas en películas delgadas y la segunda se calcula a partir de las diferencias de orientación entre los subgranos

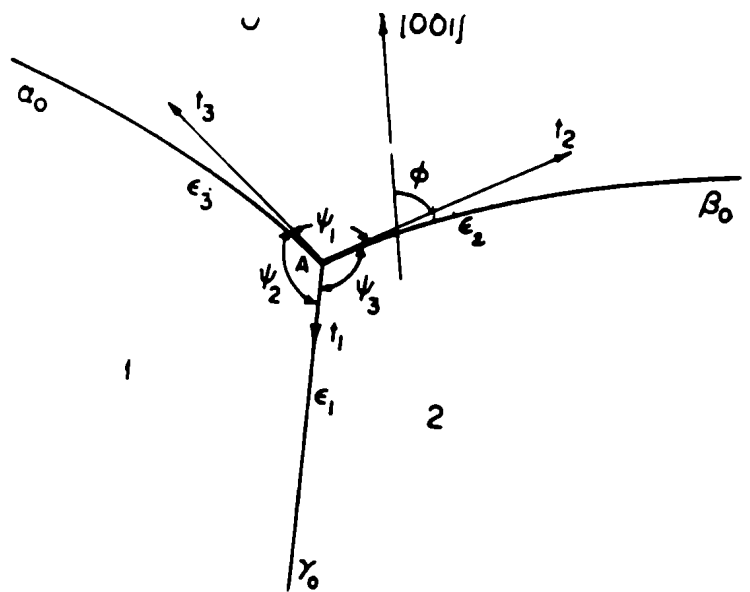


Fig.1 - Unión de un borde de grano de pequeño ángulo  $\gamma_0$  con dos bordes de grano de gran ángulo  $\alpha_0$  y  $\beta_0$ .

1 y 2 medidas por técnicas de difracción con el microscopio electrónico. Considerando los distintos pares de subgranos que están en contacto con los distintos bordes de uno de los granos recristalizados se obtiene la energía del borde de gran ángulo, como función de la orientación.

Resultados típicos son los mostrados en la Fig.2, donde  $\phi$  es definido como

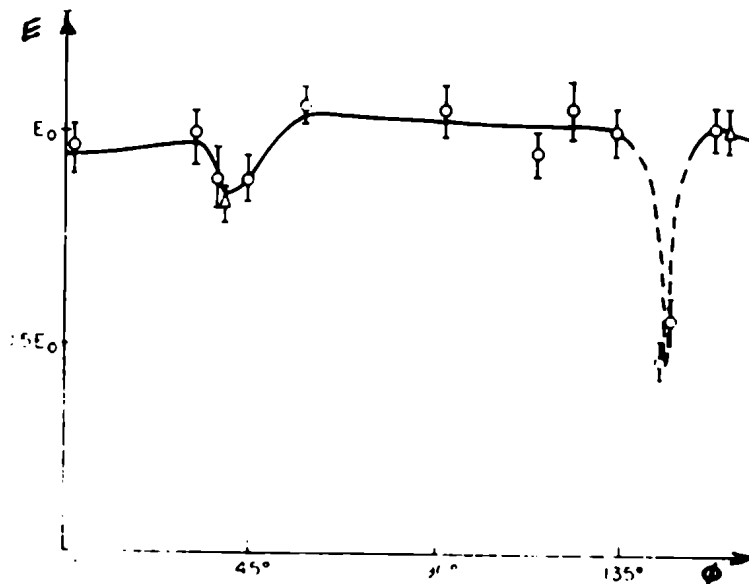


Fig.2 - Medida de la energía de un borde de grano de pequeño ángulo como función de la inclinación.  $\phi$  es el ángulo entre el borde y la dirección [100] del grano recristalizado.

el ángulo entre la tangente del borde de gran ángulo en la juntura con el borde de grano de pequeño ángulo, y la dirección  $[100]$  del grano. En esta figura se ve que los átomos en el borde de grano forman, para ciertas inclinaciones, configuraciones que tienen una baja energía, mientras que para las restantes se mantiene prácticamente constante.

Varios trabajos(3)(4) se han hecho también para determinar la influencia de la relación de orientación de los granos adyacentes y de la orientación del borde de grano sobre la velocidad de migración del mismo, al igual que para estudiar la dependencia de la velocidad con la temperatura. Medidas de energía de activación en función de la orientación relativa de bicristales de plomo crecidos con orientaciones controladas (Fig.3) dieron resultados que varían entre 6 y 20 kcal/mol.

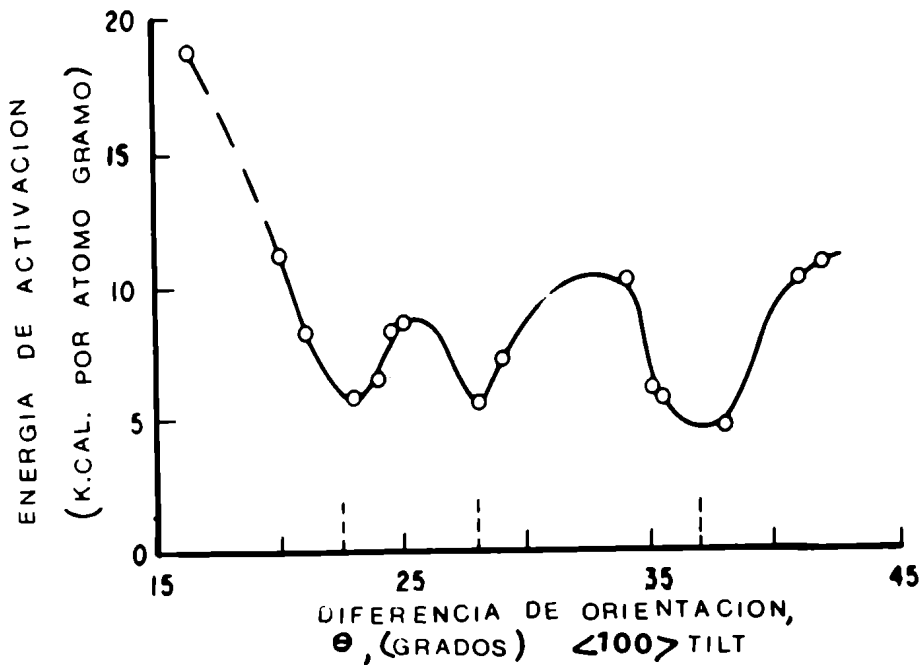


Fig.3 - Medida de la energía de activación vs. diferencia de orientación para un borde de macla  $\langle 100 \rangle$  en plomo.

La baja energía de activación medida (6 kcal/mol) se cree que representa la energía de activación real del proceso de transferencia atómica. Confirmación de esto sería el hecho de que los bajos valores obtenidos para los bordes especiales, fueron independientes del contenido de soluto en el rango estudiado. Las

altas energías de activación estarían relacionadas a la presencia de átomos de soluto, y pueden ser consideradas no representativas de los procesos elementales de migración. Serían, en efecto, el resultado de al menos dos procesos dependientes de la temperatura: uno, el fundamental, de transferencia atómica en el borde, y el otro de la interacción borde-soluto.

Las impurezas tienen un efecto muy importante sobre la movilidad del borde de grano. En experiencias realizadas por Aust y Rutter<sup>(5)(6)</sup> en bicristales de plomo, se encontró que un incremento en el contenido de soluto (estaño) de aproximadamente 50 ppm. decrecía la velocidad de movimiento a 300°C en tres órdenes de magnitud para los bordes de grano de gran ángulo al azar (bordes de grano que separan cristales que tienen diferencias de orientación entre 15 y 60°) y la aumentaba en 100 veces para los llamados bordes de grano de gran ángulo "especiales" (separan cristales con diferencias de orientación cercanas a 40° y 23° alrededor de  $\langle 111 \rangle$  y 28° alrededor de  $\langle 100 \rangle$ ).

## 2. Observaciones sobre macro y microestructura de las interfases

La morfología de las interfases es muy variada. Al nivel de microscopía óptica, las interfases generalmente presentan algunas partes curvas y otras rectas. En numerosas experiencias se ha confirmado que estas interfases rectas presentan macroescalones (entre 6 y 30 $\mu$  de altura) que tienen una velocidad de avance lateral mayor que la correspondiente a la dirección perpendicular.

En el dominio microscópico se han hecho observaciones con el microscopio electrónico que muestran también la existencia de escalones en el borde de grano, cuya altura está comprendida entre 3 Å y 25 Å. Debido a que los escalones pueden "coagularse", se supone que los de mayor altura son en realidad un conjunto de los otros más pequeños. La observación de micrografías de borde de grano llevó a Gleiter<sup>(7)</sup> a la conclusión de que los escalones pueden ser formados sólo por un grupo especial de planos de la red. Los bordes de grano de una estructura fcc están constituidos, por ejemplo, por escalones formados por uno o más planos  $\{111\}$  de los granos adyacentes. Si la altura del escalón es mayor que el ancho del borde de grano, entonces todo el borde de grano tiene un escalón, pero si la altura es menor que el espesor del borde de grano, entonces sólo un lado del borde de grano (uno de los granos adyacentes) contiene un escalón mientras que el otro lado no está perturbado.

G.C.Weatherly<sup>(8)</sup> ha analizado el origen de los escalones, la altura y morfología y la movilidad mediante técnicas de microscopía electrónica sobre tres precipitados en aleaciones de aluminio. De las observaciones realizadas descarta la posibilidad de existencia de escalones en interfases incoherentes.

La forma de los escalones depende de la velocidad relativa de los distintos segmentos que lo forman (unos ubicados en direcciones compactas y otros en no compactas). Escalones circulares son encontrados sólo en interfases donde las movilidades son isotrópicas, mientras que en las interfases coherentes o semicoherentes son esperadas significativas variaciones de la velocidad del escalón con la orientación.

Experimentos sobre crecimiento de cristales, por depósito desde fase vapor (7) mostraron que estos cristales tienen exactamente la misma estructura en la superficie que los bordes de grano antes analizados. Esta analogía sugiere que ambos, movimiento de bordes de grano y crecimiento de cristales desde vapor se producen, en principio, por el mismo proceso. El crecimiento de cristales con dislocaciones desde la fase líquida o vapor fue propuesto por Frank<sup>(9)</sup>(10). En el punto en el cual una línea de dislocación llega a la superficie se forma un escalón que no desaparece durante el crecimiento. El escalón rodea la línea de dislocación dejando abajo un plano atómico helicoidal. Si el cristal no contiene dislocaciones en la superficie, los escalones se forman por la nucleación de un nuevo plano. Por analogía con este mecanismo, Gleiter supone que en el crecimiento de un grano, los nuevos átomos se van depositando también en los escalones. La fuente de los nuevos átomos depositados en el borde de grano del grano que crece es el grano que desaparece. Hay dos posibilidades para la emisión de un grano a otro. Pueden ser emitidos estadísticamente desde cualquier punto de la superficie del grano que desaparece, o desde algunos puntos especiales de éste. Continuando con la analogía de crecimiento de cristales desde vapor, se supone que la emisión y absorción de los átomos se produce en los cantos de los escalones que es una zona de mayor energía superficial que el resto del escalón.

El microscopio iónico, que posee una resolución de  $2-3 \text{ \AA}$ , es un arma poderosísima en el estudio de la estructura del borde de grano. De los pocos estudios que se han podido hacer debido a las grandes dificultades prácticas se han podido obtener algunos resultados muy importantes.

- i) el ancho del borde de grano en el cual hay gran desajuste es siempre menor que 3 átomos.
- ii) En algunas áreas el desajuste es muy difícil de ver. Esas áreas han sido identificadas con las "islas" de buen ajuste propuestas por Mott (ver modelos de borde de grano).

- iii) Las irregularidades del borde de grano tienen un tamaño comprendido entre 10 y 100 distancias atómicas.
- iv) Ocasionalmente están presentes dislocaciones en el borde de grano.

### 3. Modelos de borde de grano (bdg)

Un modelo de bdg debe reunir una serie de requisitos como para responder satisfactoriamente a los resultados teóricos y experimentales.

- a) debe describir el cambio desde la orientación de un grano hasta la correspondiente del otro, en términos que permitan a los átomos estar ubicados en las posiciones que determinen las leyes de fuerza. La descripción de esta transición debe ser suficientemente general como para aplicarla a cualquier par de granos y como para dar cualquier variación de la posición del plano del bdg.
- b) el modelo debe dar la magnitud y la dependencia correcta de la energía libre con la orientación.
- c) debe dar un ancho del bdg menor que 3 diámetros atómicos.
- d) hay todo un rango de propiedades, algunas de las cuales deben poder ser descritas en forma cuantitativa por el modelo: por ejemplo migración, deslizamiento, comportamiento frente a la segregación, picos de fricción interna, precipitación en bdg, etc.

En general se pueden distinguir dos clases de modelos: una, que intenta dar una descripción termodinámica y la segunda que intenta dar una descripción de la probable topografía de grupos de átomos.

Un ejemplo de la primera es el modelo propuesto recientemente por Bolling<sup>(11)</sup> y denominado "descripción de un borde promedio de gran ángulo".

La segunda clase de modelos trabaja en una escala atómica, o molecular, o a lo sumo que involucra algunos cientos de átomos.

#### 3a. Borde de grano "promedio"

En este modelo el bdg es considerado una región perturbada con una energía libre igual a la correspondiente al líquido sobreenfriado a la temperatura de la

situación considerada. Entre el líquido y sólido están presentes dos interfases. Así,  $\gamma$ , el exceso de energía libre por unidad de área del bdg está formada por tres términos.

- a) la energía libre del líquido  $nL_a (1 - \frac{T}{T_m})$
- b) la energía libre de dos interfases líquido-sólido,  $2\gamma_{SL}$
- c) un término de interacción  $\phi(n)$

La expresión completa para  $\gamma$  es

$$\gamma = 2 \gamma_{SL} + nL_a (1 - \frac{T}{T_m}) V^{-2/3} + \phi(n) V^{-2/3} \quad (1)$$

donde  $L_a$  es el calor latente de fusión por volumen atómico  $V$ , y  $n$  el número de átomos en el ancho del borde. Toda la información real sobre el bdg está en el término  $\phi(n)$ . Bolling postula para  $\phi(n)$  la forma simple

$$\phi(n) = k L_a / n^p \quad (2)$$

donde  $k$  y  $p$  son constantes. La manipulación de las ecuaciones (1) y (2) lleva a

$$\gamma_0 = 2 \gamma_{SL} + n_0 \alpha_0 L_a (1 - \frac{T}{T_m}) \quad (3)$$

donde  $\alpha_0$  es una constante que depende de  $\phi(n)$  en equilibrio. Teniendo en cuenta que las estructuras de corto alcance del líquido y las compactas de los metales son similares y están relacionadas a la entropía de fusión  $L/RT_m$ , Bolling toma para  $\alpha_0$  este valor. Con esta suposición, se tiene con la ecuación (3) una evaluación de la energía superficial de equilibrio como suma de dos términos, el primero la energía interfacial líquido-sólido y el segundo la energía libre de un líquido sobreenfriado, cuyas propiedades termodinámicas quedan fijadas por la búsqueda de  $\phi(n)$  y  $\alpha_0$ .

Usando la ecuación (3) ha verificado la validez de su modelo en diferentes experiencias obteniendo, en general, buen acuerdo.

La forma general de la ecuación (3) es común a muchos modelos para bdg, en los cuales la energía libre  $\gamma$  es expresada como la suma de dos términos: uno surgiendo de la energía libre de las regiones de buen ajuste y el otro de aquellas de mal ajuste. La razón de esto es relativamente fácil de ver; las áreas de buen ajuste pueden ser tratadas usando aproximaciones continuas, mientras que las

de mal ajuste demandan una examinación detallada de los desplazamientos en relación a las fuerzas atómicas (en el modelo precedente se supuso la existencia de orden de corto alcance).

### 3b. Modelos atómicos

#### i) Modelos de coincidencia

Aproximaciones basadas en la minimización de energía libre del bdg llevan al desarrollo de modelos en los cuales átomos del bdg ocupan sitios comunes a los dos cristales que separa (sitios de coincidencia). Esos modelos usan simplemente dislocaciones individualizables cuando la desorientación es suficientemente pequeña, o el concepto de red de coincidencia para mayores desorientaciones.

#### a) bajo ángulo

Cuando las diferencias de orientación de los granos que unen un bdg son pequeñas, éste puede describirse en términos de un conjunto de dislocaciones. Este modelo fue primero propuesto por Burgers<sup>(12)</sup> y Bragg<sup>(13)</sup> y después desarrollado por Shockley y Read<sup>(14)</sup> y van der Merwe<sup>(15)</sup>. La Fig.4 presenta el borde de grano más sencillo (borde de macla) en el cual dos cristales cúbicos se unen uno con otro en  $x = 0$ , estando rotados cantidades iguales y opuestas alrededor del eje  $z$ . El bdg es un plano que contiene dislocaciones de borde del mismo signo, cuyas líneas son paralelas al eje  $z$  y están espaciadas un intervalo  $h$  a lo largo del eje  $y$ . Los dos cristales difieren en orientación un ángulo  $\theta = 2 \operatorname{tg}^{-1} \left( \frac{b}{2h} \right)$  (1) donde  $b$  es el vector de Burgers de la dislocación.

Dos grillas superpuestas de dislocaciones de hélice (Fig.5) dan un bdg donde un cristal está rotado alrededor del eje  $x$  respecto del otro (twist boundary).

La descripción de un bdg más general en términos de un modelo de dislocaciones es más complejo, ya que tienen que ser considerados como formados en general por un conjunto de grillas de dislocaciones mixtas (de borde y de hélice) que se intersectan.

La validez del modelo de dislocaciones depende de que éstas estén suficientemente separadas como para que puedan ser claramente reconocidas y descritas. Esto puede ser hecho si la separación correspondiente es aproximadamente de cuatro espaciamentos atómicos, lo que implica que  $\theta$  debe ser menor que  $15^\circ$ . Para ángulos de desorientación mayores es necesario usar otro tipo de modelos.



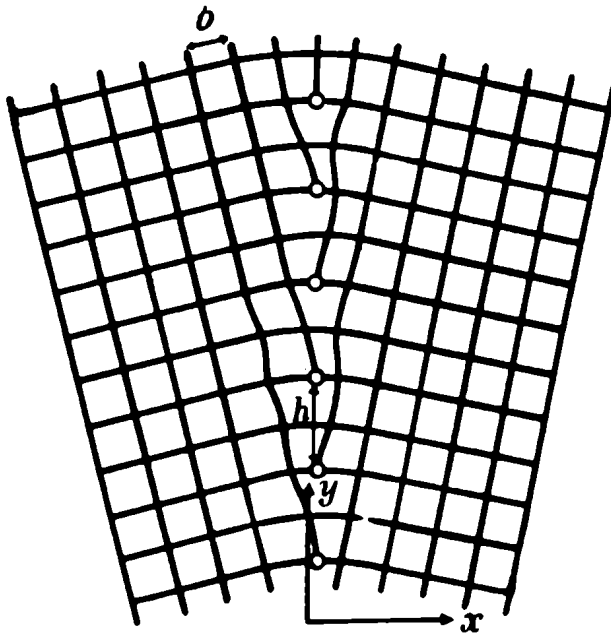


Fig.4 - Borde de grano simétrico formado por líneas de dislocación paralelas.

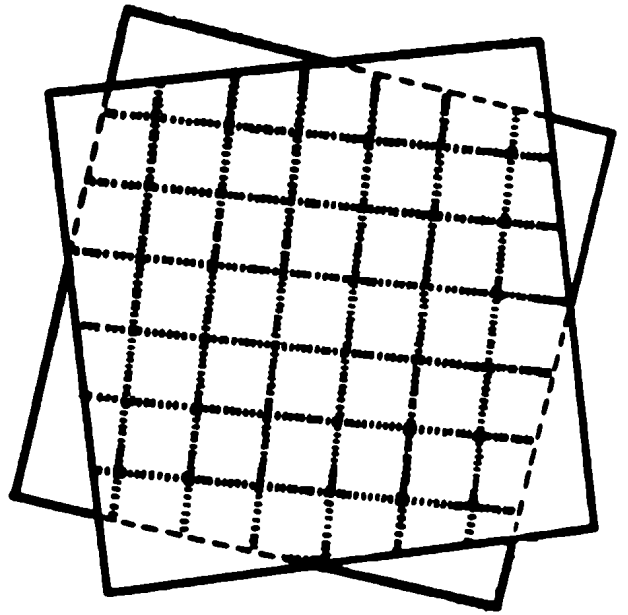


Fig.5 - Borde de grano formado por la superposición de dos grillas de dislocaciones de hélice.

b) Gran ángulo

Un concepto muy útil en el tratamiento de bordes de grano es el de la red de coincidencia. Supongamos dos cristales de estructura y relación de orientación definidas que se interpenetran llenando todo el espacio. Si se lleva a un punto de la red de uno de los cristales a coincidir con un punto de la red del otro, se generará, en general, un arreglo tridimensional de sitios de coincidencia que se denomina red de coincidencia para el problema. El grado de ajuste entre dos cristales puede ser medido por la densidad de sitios de coincidencia respecto a sitios de la red en las redes individuales. La densidad de sitios de coincidencia sólo depende de la relación de orientación de los granos contiguos, mientras que la densidad de sitios de coincidencia en un bdg depende del plano de intersección del borde con la red de coincidencia. Si la orientación de los dos cristales es fija, y la posición del bdg está fijada por consideraciones de mínima energía, resultará que el bdg estará ubicado a lo largo de un plano compacto de la red de coincidencia. Si, por alguna razón el bdg está obligado a formar un pequeño ángulo con ese plano compacto de la red de coincidencia, tendrá una estructura con escalones, tal que su máxima superficie está sobre los

planos compactos. Los pequeños escalones tienen un ancho relacionado con el espaciamiento entre esos planos más densamente poblados de la red de coincidencia. Tal estructura se ve en la Fig.6. La densidad de escalones depende del ángulo entre los planos densos y el plano del bdg. Los escalones pueden ser descriptos en términos de dislocaciones ubicadas en su canto (BC). Pequeñas desviaciones de las simples relaciones de las redes de coincidencia entre los cristales, pueden ser descriptas por dislocaciones parciales en la red de coincidencia. Estas introducen un borde de subgrano dentro de esta red, análogo a un borde de subgrano en un monocristal. Este borde de subgrano se ubica en el mismo plano que el borde de sitios de coincidencia y modifica el tipo de estructura observada.

Un borde de grano al azar difiere de un borde de coincidencia no sólo en la ausencia de átomos comunes a ambos granos, sino en la presencia de un exceso de dislocaciones formando un borde de subgrano superpuesto a él. Por lo tanto, cualquier borde de grano puede ser considerado como la suma de un bdg de coincidencia y un borde de subgrano superpuesto a él.

El resultado de Aust y Rutter obtenido en las experiencias con bicristales de plomo con adición de soluto puede ser explicado en base al modelo de sitios de coincidencia, ya que, justamente los bordes de grano "especiales", son los que están en relación ideal de coincidencia. Cuando esto ocurre, hay una pequeña, sino nula, deformación elástica fuera del bdg. La difusión de los átomos de soluto sería relativamente fácil y podrían migrar con el borde sin retardarlo. Sin embargo, el apartamiento de la relación de orientación ideal es equivalente a la adición de un arreglo extra de dislocaciones que hace surgir un campo de de

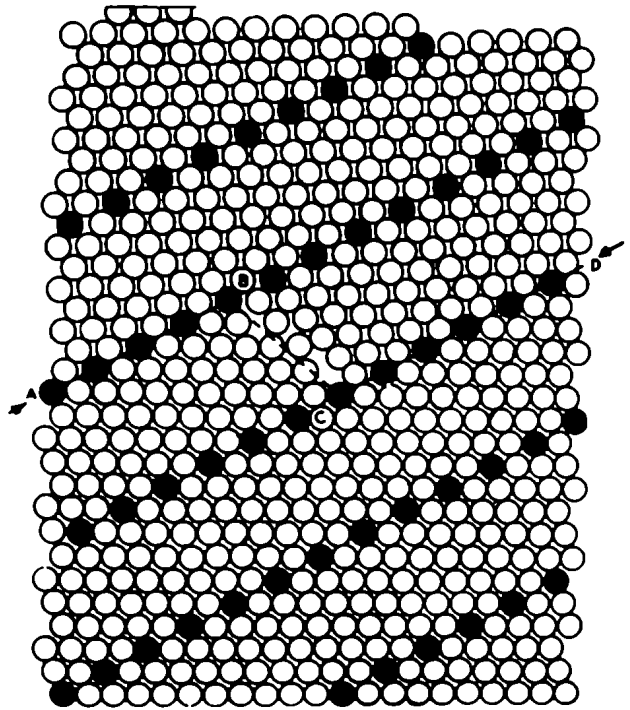


Fig.6 - Modelo bidimensional para un bicristal bcc con una densidad de sitios de coincidencia de 1 en 11.

formación que se extiende dentro de los cristales. Este campo de deformación interactuaría con los solutos, y la más lenta difusión de los átomos de soluto llevaría a un retardo en el movimiento del bdg, especialmente para bajas "driving-forces".

El otro resultado obtenido por Rutter y Aust de los estudios de la movilidad del borde de grano para orientaciones controladas de bicristales de plomo sin adición de soluto puede también explicarse en base al modelo de coincidencia. Los bordes de grano con una diferencia de orientación de aproximadamente  $37^\circ$  alrededor de  $\langle 100 \rangle$  están en relación ideal de coincidencia y pueden, bajo la aplicación de una adecuada "driving-force", migrar más rápidamente que los bordes de grano varios grados fuera de la relación ideal de coincidencia a temperatura debajo de  $300^\circ\text{C}$ . Además (Fig.3), las más bajas energías de activación para el movimiento del borde de grano corresponderían a los bordes de grano con relaciones de coincidencia predichas ( $23^\circ$ ,  $28^\circ$  y  $37^\circ$  alrededor de  $\langle 100 \rangle$ ), lo que es un fuerte soporte para la interpretación de los bdg de gran ángulo en términos del modelo de coincidencia. Es decir, tendrían no sólo una mayor velocidad, sino una menor sensibilidad a cambios de temperatura.

La curva de la energía de un borde de grano en función del ángulo entre el borde y la dirección  $[100]$  de un grano recristalizado se mostró en la Fig.2. Una explicación de la misma puede darse utilizando nuevamente el modelo de sitios de coincidencia. Las inclinaciones a las que corresponden mínimos pronunciados en la curva de energía son aquellas a las cuales se tienen bdg con el mayor número de sitios de coincidencia. Los bordes a  $\phi = 144^\circ$  tienen aproximadamente la estructura de macla, es decir, en esos bdg se tiene el mejor ajuste posible en estructuras fcc. La parte de la curva entre los picos puede interpretarse si se supone que los bdg de inclinación al azar están en realidad formados por una serie de segmentos que contienen sitios de coincidencia simétricos respecto de ambos cristales (Fig.7 - segmentos AB y BC). Este modelo supone que la energía de un borde de coincidencia asimétrico es la suma de las energías de los segmentos AB y BC que forman este bdg. La curva obtenida de esta forma se ajusta bien a la experimental en la zona de mínimo, pero está por encima de ella para las otras inclinaciones. Esta diferencia (en exceso o defecto) podría ser debida a la interacción de los campos de tensión de los segmentos que han sido despreciados en el cálculo.

Recientes medidas de la energía del bdg han sugerido que la energía puede depender no sólo de la inclinación del bdg, sino también de la relación de orientación.

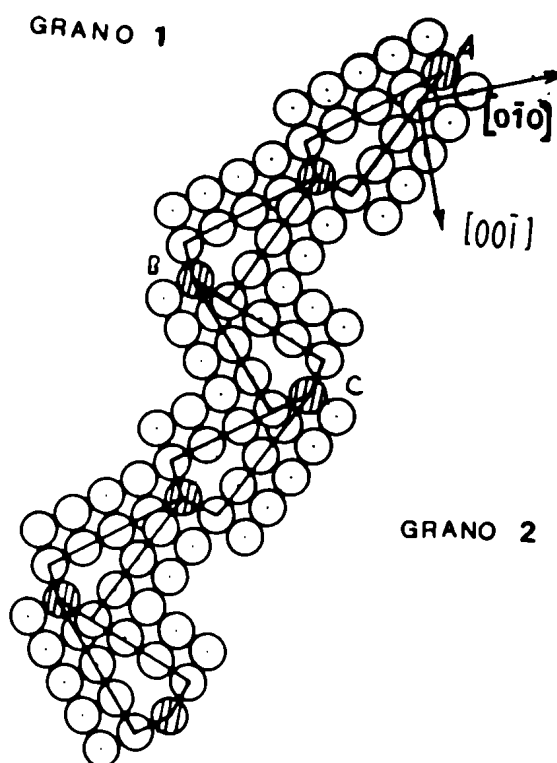


Fig.7 - Modelo de esferas rígidas de un borde de pequeño ángulo.

ii) Modelo de islas

Este modelo marcó un notable descenso de la importancia de los modelos de coincidencia.

Se desarrolló fundamentalmente en base a dos observaciones hechas con el microscopio iónico.

- 1) raramente aparecen en el borde de grano dislocaciones que pueden ser identificadas como parte de su estructura.
- 2) Ogilvi(16) ha observado continuidad de las líneas de deslizamiento a través de bordes de grano en metales fcc.

Gifkins(17) ha sugerido que las áreas de buen ajuste vistas en el microscopio iónico pueden identificarse con partes del bdg para las cuales vale el criterio de continuidad de Ogilvi. Esas regiones de buen ajuste fueron llamadas microfacetas. Esta sugerencia es similar a la hecha por Brandon, quien identificó las microfacetas con partes de buen ajuste en los bordes de coincidencia. Las áreas de mal ajuste están localizadas entre esas microfacetas, y de acuerdo con los resultados del microscopio iónico son regiones angostas de unos pocos átomos de ancho llamadas canales.

En todos los otros modelos, estos canales han sido identificados con núcleos

de alguna clase de dislocaciones. El modelo de islas, por el contrario, considera los canales como líneas de vacancias o divacancias. Numerosas aplicaciones de este modelo a simples cálculos permiten obtener resultados que se ajustan bien a los datos experimentales.

Durante el crecimiento de grano, se esperaría que los canales fueran los lugares donde los átomos se transferirían para incrementar la medida de las islas de buen ajuste, moviendo el plano del borde hacia la posición de mínima energía. Pequeña cantidad de impurezas por segregación a los canales, retardaría marcadamente el crecimiento. Cálculos de la concentración de una impureza que saturaría los canales dan resultados coherentes con los obtenidos por Lucke y Deter<sup>(26)</sup> para la concentración crítica de impurezas en Al.

#### 4. Interfases de transformación masiva

En los estudios sobre transformaciones masivas hechos en diferentes sistemas metálicos, se han hecho observaciones sobre las características de las interfases de transformación. La interfase de los cristales formados durante la transformación masiva  $\beta \rightarrow \alpha_m$  de Cu-Zn y Ag-Zn fue estudiada utilizando el microscopio electrónico de barrido por Ayers y Joy<sup>(18)</sup>. Han encontrado que sólo los núcleos de ciertos precipitados presentan una relación de orientación con la matriz en que se forman, mientras que ese tipo de relación de orientación no se mantiene durante el crecimiento de los cristales.

Mediante la comparación con un trabajo de Ryder et al.<sup>(19)</sup> en el que estudiaron los bordes de grano en precipitados de una aleación Co-20% Fe, Ayers y Joy llegan a la conclusión de que la estructura de la interfase es mucho menos importante en el caso de la transformación austenita  $\rightarrow$  ferrita controlada por difusión que en la muy rápida transformación masiva.

Aaranson, Laird y Kisman<sup>(20)</sup> (A.L.K.) han argumentado que las interfases planas precipitado/matriz observadas a menudo en precipitados masivos parecen ser no sólo fijas, sino también presentan orientaciones racionales. Esas interfases planas son probablemente semicoherentes (y podrían avanzar por el mecanismo de escalones), mientras que las interfases curvas se moverían más rápidamente por el mecanismo de migración atómica no coordinada a través de una interfase incoherente. A pesar de que en los resultados en Cu-Zn y Ag-Zn no se observa ningún arreglo regular de dislocaciones en las interfases planas y de que la estruc

tura no parecería ser tan rígida como la propuesta por A.L.K., permanece el hecho de que las interfases planas son menos móviles que las otras. Una explicación razonable es que ellas representarían superficies con más baja energía que un borde de grano completamente al azar, pero sin el ajuste aproximadamente perfecto necesario para formar una interfase semicoherente con dislocaciones. (Un ejemplo de esta situación sería aquella en la cual una de las dos fases está limitada por un plano cristalográfico de bajo índice y la otra por uno menos denso). Así, el precipitado podría crecer por un proceso de repetida nucleación bidimensional y crecimiento por escalones como fue descrito por Gleiter y Massalski(21).

J.Kittl y T.B.Massalski han señalado que las interfases de la transformación  $\beta$ (bcc)  $\rightarrow$   $\zeta$  (hcp) de Cu-Ga presentan partes curvas y rectas. Estas últimas poseen escalones, y el crecimiento por el movimiento lateral de estos escalones parece ser un hecho característico de algunas transformaciones masivas. Todos los escalones observados en las experiencias de enfriamiento continuo fueron paralelos al plano (0001); esto plantea el problema de si los planos densos (110) en  $\beta$  y (0001) en  $\zeta$  son paralelos, y si para ello se requiere una relación de orientación definida entre ambas fases.

Un trabajo reciente que aborda el estudio de las interfases en transformaciones masivas fue realizado por Perepezko y Massalski(22). El propósito del mismo es explorar una aproximación que parece fructífera para aclarar algunos hechos específicos sobre la naturaleza de la interfase de transformación. La aproximación está basada en el hecho de que, en muchos casos observados, un producto masivo monofásico se forma en un campo bifásico de equilibrio. Así, la transformación masiva puede llevar a una fase estable, pero también a una no estable, lo que sugiere la existencia de condiciones de no equilibrio en la interfase. Dentro de tales interfases de transformación habrá una gradual pérdida de la estructura de la fase original, seguida del rearrreglo de átomos dentro de la estructura masiva producto. Usando un lenguaje puramente descriptivo, la transformación puede ser vista como procediendo por la "fusión" de capas de la fase original que preceden la interfase que avanza y la reubicación de los átomos dentro de una diferente estructura cristalina detrás de la interfase.

En el estado inicial se supone la aparición de pequeñas regiones de estructura severamente perturbada que continúan ensanchándose hasta que alcanzan un ancho óptimo que depende de la velocidad de la interfase. La región efectiva de transformación puede así comprender varias capas atómicas, de modo tal, que las dos estructuras cristalinas involucradas se "sientan" relativamente poco una con

otra durante el proceso de transformación. Además, la forma rápida en que la fase masiva atraviesa los bordes de grano iniciales sugiere que las fuerzas interatómicas en la región de transición son relativamente poco afectadas por los campos cristalinos de ambos lados. Esto, junto con el hecho de la ausencia de relación de orientación cristalográfica entre las fases inicial y final son resultados que serían esperados si la interfase masiva tuviera características amorfas.

La existencia de regiones de solubilidad sólida fuera de la región monofásica y metaestable es comparable con el efecto observado en rápidos enfriamientos de aleaciones desde la fusión. En ambos casos la interfase de transformación se mueve rápidamente bajo la influencia de una gran "driving-force", generada a través de un gran sobreenfriamiento. Otra similitud es que, tanto esos procesos de solidificación como la transformación masiva se producen sin cambio de composición y las microestructuras resultantes (para una misma composición inicial), son prácticamente iguales. Otro punto de contacto entre ambas reacciones es la posibilidad de crecer monocristales a partir de reacciones masivas<sup>(23)</sup>. La correspondencia solidificación-transformación masiva puede aún ser intensificada si los eventos que se producen en la interfase masiva son vistos como hechos cinéticos que ocurren bajo condiciones de no equilibrio, más que bajo la suposición de equilibrio local en la interfase.

Examinando el movimiento de un líquido en el modelo de interfase cristal-líquido, Nason y Tiller proponen que el apartamiento de la estructura cristalina en la interfase ocurre progresivamente sobre varias capas atómicas (estimadas entre  $3a_0$  y  $7a_0$ ). Este modelo fue aplicado por Perepezco y Massalski<sup>(22)</sup> al caso de interfaces masivas. Así, proponen la existencia de una región severamente distorsionada extendida sobre 15-30 capas atómicas, que puede ir ensanchándose cuando la interfase se está moviendo. Un posible esquema de tal interfase se ve en la Fig. 8.

## 5. Mecanismos de migración de las interfaces

La teoría general de crecimiento de cristales distingue dos mecanismos principales.

- i) la superficie avanza por el movimiento lateral de escalones cuya altura es de una distancia atómica o un múltiplo de ella. Un elemento de la superficie no sufre cambio y no avanza normal a sí mismo, excepto cuando

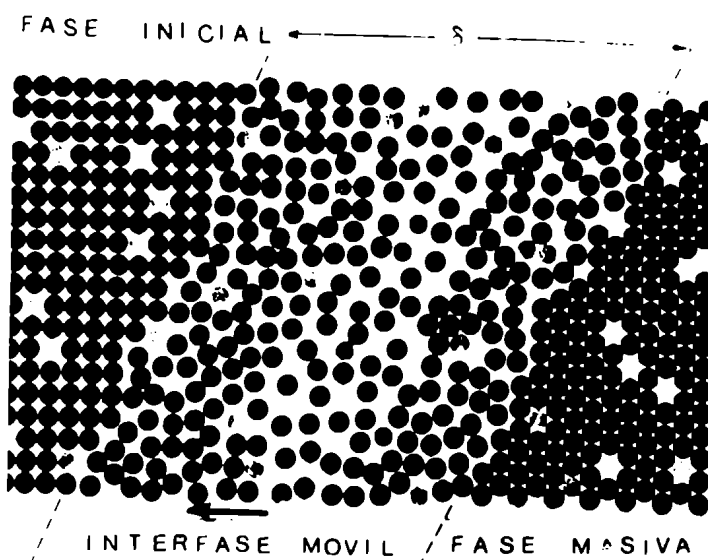


Fig.8 - Modelo atómico de una interfase masiva durante su movimiento en una transformación. El ancho  $\delta$  se extiende sobre varias capas atómicas.

pasa un escalón, y entonces avanza una distancia igual a la altura del mismo. El escalón se considera como una transición entre dos regiones paralelas de idéntica configuración, desplazada una de otra por un número entero de planos de la red.

ii) la superficie avanza normal a sí misma sin la formación de escalones.

Esto significa que en presencia de una "driving-force" cada elemento de superficie es capaz de cambiar continuamente.

La distinción entre esos mecanismos puede hacerse en base a:

- i) la interfase avanza por el movimiento geométrico-lateral de escalones vs. el movimiento de la superficie como un todo normal a sí misma.
- ii) no hay movimiento o cambio excepto cuando pasa un escalón vs. cambio continuo.

Dos criterios han sido usados para predecir cuál de los dos mecanismos es



el que opera. El primero se basa en el análisis de si la superficie es difusa o no (el cambio de una fase a otra es gradual o definida espacialmente, respectivamente). Se supone que una interfase difusa avanzaría normal a sí misma. El otro criterio está basado en si una superficie es o no singular. Una superficie singular es aquella para la cual la energía superficial como función de la orientación tiene un punto de mínimo. El crecimiento de una superficie singular requiere formación de escalones, mientras que superficies no singulares pueden crecer continuamente. Aplicados separadamente estos dos criterios no llevan a los mismos resultados. Además, una superficie no singular en ausencia de una "driving-force", podría pasar a ser singular cuando una "driving-force" es aplicada. Teniendo en cuenta esto, Cahn(24) ha desarrollado un nuevo criterio de clasificación de las interfases basado justamente en el valor de la "driving-force" aplicada. El considera que el mecanismo de crecimiento lateral será encontrado cuando parte de la superficie pueda alcanzar una configuración de equilibrio metaestable en la presencia de una "driving-force", y tienda a permanecer en esa configuración hasta el pasaje de un escalón. Después la configuración será idéntica excepto que cada parte de la superficie ha avanzado la altura del escalón. Si la superficie no puede alcanzar equilibrio en presencia de la "driving-force", continuará avanzando sin necesidad del movimiento lateral del escalón. La conclusión a la que llega Cahn es que, para cada interfase en un sólido cristalino, hay una "driving-force" crítica, la que, si es excedida hace que la interfase se mueva normal a sí misma y, si no es excedida hace que el movimiento sea lateral. Así, el mecanismo del movimiento de una interfase en un material cristalino depende de la "driving-force" más que de la naturaleza de la interfase.

Un análisis cuantitativo de este modelo fue hecho por el mismo autor(25). Si  $-\Delta F$  es la variación de energía libre que actúa como "driving-force" para un dado proceso, la variación por unidad de área de superficie de la energía libre total de un sistema debida al desplazamiento uniforme  $\delta\alpha$  de la interfase está dada aproximadamente por:

$$\delta F = (\Delta F_V + \sigma_0 \frac{dg}{d\alpha}) \delta\alpha \quad (1)$$

donde  $\sigma_0$  es el menor valor de la energía libre interfacial  $\sigma(\alpha)$  como función de la posición  $\alpha$  de la interfase y  $g(\alpha) \geq 0$  es una función periódica adimensional definida por  $\sigma(\alpha) = [1 + g(\alpha)] \sigma_0$ . El crecimiento lateral se produce sólo cuando existe un valor de  $\alpha$  para el cual  $(\Delta F_V + \sigma_0 \frac{dg}{d\alpha}) = 0$ . El máximo valor de  $\sigma_0 \frac{dg}{d\alpha}$

para un número grande de planos de la red es  $\frac{\pi\sigma_0 g_{\text{máx}}}{a}$  ( $a$  = distancia interplanar). Así,  $-\Delta F_V = \frac{\pi\sigma_0 g_{\text{máx}}}{a}$  representa la mínima "driving-force" necesaria para permitir el avance uniforme de una interfase sin la necesidad de la existencia de escalones. Los regímenes de crecimiento son, por lo tanto, cuantitativamente separables dentro de: crecimiento clásico (por escalones) para  $(-\Delta F_V < \frac{\sigma g}{a})$ , de transición  $(\frac{\sigma g}{a} < -\Delta F_V < \frac{\pi\sigma g}{a})$  y continuo  $(-\Delta F_V > \frac{\pi\sigma g}{a})$ . En ciertos casos, una superficie creciendo continuamente puede presentar algunas características de crecimiento lateral cuando el material presenta una gran anisotropía respecto de la velocidad de crecimiento. Supongamos que se considera el avance de una superficie en la dirección de su mínima velocidad de crecimiento. Pequeñas desviaciones en orientación de esa dirección harán que el crecimiento en la nueva dirección sea mucho más rápido que en la inicial, por lo que la superficie tendrá un "falso" (mock) crecimiento lateral y presentará el aspecto de la Fig.9b. La diferencia real entre el "verdadero" (Fig.9a) y el "falso" crecimiento lateral puede ser encontrada sobre las bases de si la velocidad de avance de las terrazas es cero o no. En el crecimiento lateral real no hay ningún crecimiento hasta que no pasa el escalón.

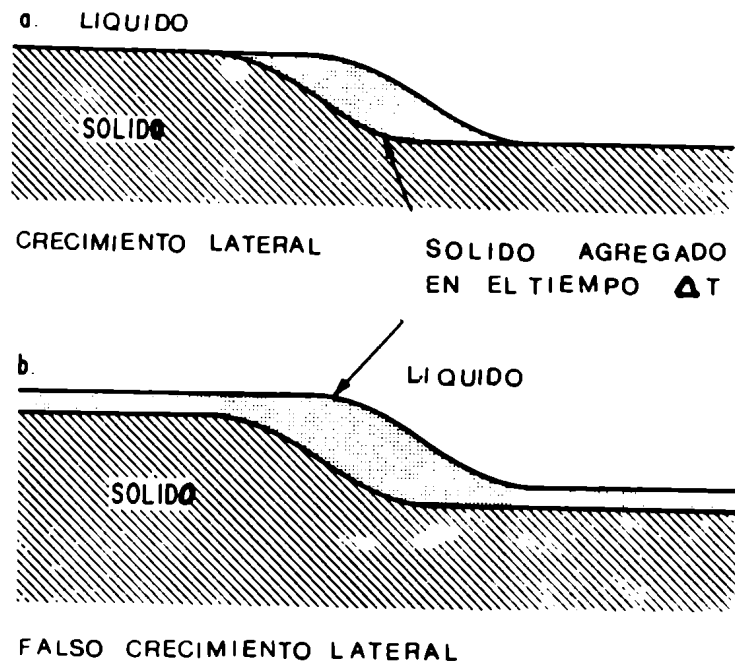


Fig.9 - Formas de crecimiento por escalones.  
 a) crecimiento real por escalones;  
 b) falso crecimiento por escalones.

BIBLIOGRAFIA

- (1) R.King and B.Chalmers - Progress in Metal Physics, I (chap.iii), Butterworth's scientific Publications: London (1949).
- (2) Gleiter - Acta Met. 18, 23, 1970.
- (3) K.T.Aust - Interface migration - Interface conference - Melbourne, 1969.
- (4) Graham,C.D. and Cahn, R.W. - Trans. AIME, 206, 517, 1956.
- (5) Aust.K.T. and Rutter,J.W., Trans. AIME, 215, 119, 1959.
- (6) Idem 17,820.
- (7) H.Gleiter - Acta Met. 17, 565, 1969.
- (8) G.C.Weatherly - Acta Met. 19, 1971.
- (9) W.K.Burton, N.Cabrera, and F.C.Frank - Nature, 163, 398, 1949.
- (10) Idem 9 - Discussion of the Faraday Society, Crystal Growth, 5, 1949.
- (11) F.Bolling - Acta Met. 16, 1147, 1968.
- (12) J.M.Burgers - Proc.Kon,Ned. Akad.Wet. 42, 293, 1939.
- (13) W.L.Bragg - Proc. Phys. Soc. 52, 54, 1940.
- (14) W.Shockley and W.T.Read - Phys.Rev. 75, 692, 1949. Ibid.78, 275, 1950.
- (15) J.H.van der Merwe - Proc. Phys. Soc. A 63, 616, 1950.
- (16) Ogilvi G.J. - J.Inst.Metals, 81, 491, 1952-53.
- (17) Gifkins, R.C. - Mater-Sci.Eng. 2, 181, 1967.
- (18) J.D.Ayers and D.C.Joy - Acta Met. 201,1371, 1972.
- (19) P.L.Ryder, W.Pitsch and R.F.Mehl - Acta Met. 15, 1431, 1967.
- (20) H.I.Aaranson, C.Laird and K.R.Kinsman - Scripta Met. 2, 259, 1968.
- (21) H.Gleiter and T.B.Massalski - Idem 2, 649.
- (22) J.H.Perepezco and T.B.Massalski - Scripta Met. 6, 743, 1972.
- (23) J.E.Kittl and T.B.Massalski - Acta Met. 15, 161, 1967.
- (24) J.W.Cahn - Acta Met. 8, 554, 1960.
- (25) J.W.Cahn, W.B.Hilling and G.W.Sears - Acta Met. 12, 1421, 1964.
- (26) K.Lucke and Deter - Acta Met. 5, 628, 1957.

### III - ESTUDIOS EN LA ALEACION Ag-Cd

La aleación Ag-Cd en el rango de composición estudiado (49% a 51% at. Cd) (Fig.1) presenta por encima de 440°C una fase estable cúbica de cuerpo centrado desordenada ( $\beta$ ) de parámetro de red  $a = 3.332 \text{ \AA}$  (49% at. Cd)<sup>(1)</sup>. Esta fase es ordenada ( $\beta'$ ) por debajo de 240°C. Entre ambas regiones la fase estable es exagonal compacta desordenada ( $\zeta$ ) con  $a = 2.9867 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.8253 \text{ \AA}$  y  $c/a = 1.6156$  (50.72% Cd)<sup>(5)</sup>. La estabilidad de estas fases intermetálicas fue discutida por Massalski y King<sup>(2)</sup> y por Barret y Massalski<sup>(3)</sup>, en base fundamentalmente a la interacción entre la superficie de Fermi y las varias caras de las zonas de Brillouin.

La estabilidad de las fases en Ag-Cd es similar a la de las fases  $\beta/\zeta/\beta'$  del sistema Ag-Zn 50% at. estudiada por Abriata<sup>(4)</sup> a partir de datos termodinámicos.  $\beta'$  y  $\beta$  están relacionadas por una transformación de orden-desorden similar también a la correspondiente de Ag-Zn y pertenecen al grupo de fases tipo bronce  $\beta$ . Esta reacción de ordenamiento en Ag-Cd puede ocurrir por tres caminos:

- i)  $\zeta$  ordena y entonces transforma.
- ii)  $\zeta$  transforma a  $\beta$  y entonces ordena.
- iii) la transformación de  $\zeta$  y el ordenamiento ocurren simultáneamente.

Según Kittl, Serebrinsky y Gomez<sup>(9)</sup> la tercera posibilidad sería la que tendría lugar en la reacción  $\zeta \rightarrow \beta'$ .

La variación de los parámetros de red de la fase exagonal como función de la concentración de electrones (relación del número total de electrones de valencia al número de átomos) fue estudiada por King y Massalski<sup>(5)</sup> usando rayos X, e interpretada a través de la teoría electrónica.

Experimentalmente las tres fases pueden ser fácilmente identificadas debido a las distintas coloraciones que presentan las muestras: dorada cuando está en fase  $\beta$  y  $\zeta$ , rosada cuando está en  $\beta'$ . La actividad óptica que tiene  $\zeta$ , por otra parte, es tal, que cuando se examina en un microscopio con luz polarizada presenta tonos que varían de amarillo a azul brillante según sea la orientación.

Fraenkel y Wolf<sup>(6)</sup> estudiaron por dilatometría la transformación  $\zeta \rightarrow \beta'$  y determinaron el cambio de volumen asociado a ella ( $\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_{\zeta} - V_{\beta'}}{V_{\zeta}} = 3 \times 10^{-3}$ ).

Tomando como dato los parámetros de red, y suponiendo la relación cristalográfica  $(110)//(0001)$  y  $[111] // [11\bar{2}0]$ , se produciría con la transformación una contracción de la arista del plano basal de 1.7% para dar la diagonal del cubo  $\beta'$ , y una contracción de 2.3% del eje exagonal para dar la diagonal de la cara del cubo.

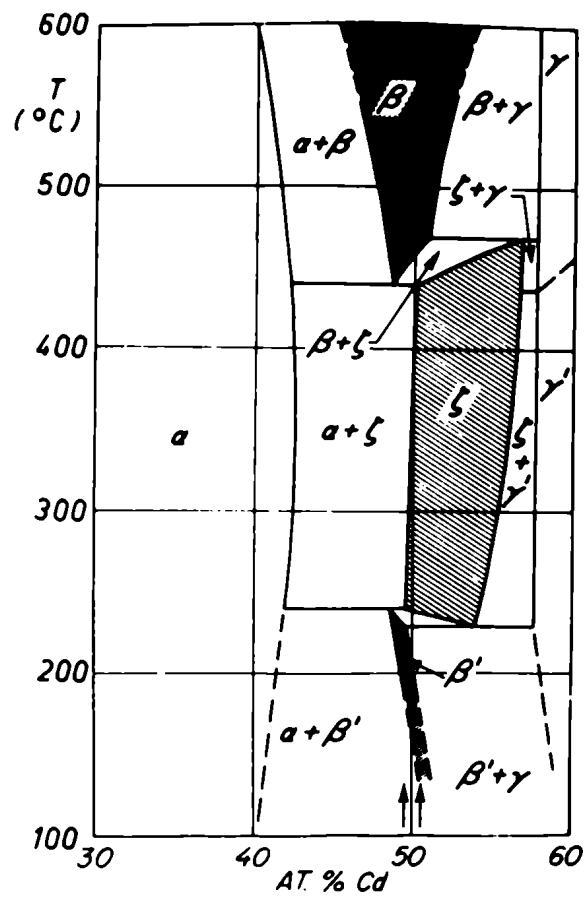


Fig.1- Parte del diagrama de equilibrio de la aleación Ag-Cd.

A partir de los volúmenes de las celdas y de los pesos atómicos es posible calcular el peso específico de cada una de las fases.

$$(\rho_{\beta'})_T = \frac{\overline{(PM)}_{\text{aleación}}}{(V.M)_{\beta'}} = \frac{110.145g}{36.992 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \times \frac{6.02}{2} \times 10^{23}} = 9.888 \text{ g/cm}^3$$

$$(\rho_{\zeta})_T = \frac{\overline{(PM)}_{\text{aleación}}}{(V.M)_{\zeta}} = \frac{110.145g}{37.253 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \times \frac{6.02}{2} \times 10^{23}} = 9.818 \text{ g/cm}^3$$

Los datos teóricos se aproximan bastante a los experimentales: 9.832 g/cm<sup>3</sup> y 9.788 g/cm<sup>3</sup> respectivamente<sup>(6)</sup>.

La transformación  $\zeta \rightarrow \beta'$  fue también analizada por Masson<sup>(7)</sup>. Este autor ha observado que la fase exagonal  $\zeta^d$  inducida por deformación de la  $\beta'$  revierte gradualmente a la fase original  $\beta'$  a temperatura ambiente. La cinética de reversión fue seguida por técnicas de rayos X para aleaciones de composición próximas a 50% at.; el proceso parece ser térmicamente activado con una energía de activación de 22.9 kcal/mol para la composición estequiométrica y aumenta a medida que aumenta o disminuye el tenor de Cd.

J.Kittl, H.Serebrinsky<sup>(8)</sup> y J.Kittl, H.Serebrinsky y M.P.Gomez<sup>(9)</sup> estudiaron la misma transformación  $\zeta \rightarrow \beta'$ . Midieron las cinéticas por resistividad y en platina caliente. Por ambos métodos han encontrado una energía experimental de activación para el proceso  $\zeta \rightarrow \beta'$  de 16 kcal/mol, que no es función de la fracción transformada ni de la temperatura en el rango 80°C-150°C. Han analizado también la morfología de las interfases y las han clasificado como: i) interfases rectas, ii) interfases curvas. Estas últimas parecen moverse continuamente. El desplazamiento de las primeras ocurre en general por el movimiento de escalones paralelos a ellas. Estos escalones están presentes tanto en la superficie como en el interior de la muestra.

Ciertos segmentos rectos dejan marcas sobre la superficie cuando se mueven después de estar estacionados. Este relieve puede ser explicado usando un modelo que involucra condensación heterogénea de vacancias en la superficie.

Por las características que presenta la transformación la han clasificado como masiva, en la que la reacción se produce por un proceso térmicamente activado en la interfase.

BIBLIOGRAFIA

- (1) M.Hansen - Constitution of Binary Alloys - Mc Graw-Hill, 1958.
- (2) T.B.Massalski and H.W.King - Progress in materials Science, 10,3, Pergamon Press (1961).
- (3) C.Barret and T.B.Massalski - Structure of metals, pag. 338 - Mc Graw-Hill, 1966.
- (4) J.P.Abriata - Tesis doctoral - Universidad Nacional de Cuyo, República Argentina, 1970.
- (5) H.King and T.B.Massalski - Phil.Mag. 6, 669, 1961.
- (6) W.Fraenkel and A.Wolf - Z.anorg.allg. Chem. 189, 145, 1930.
- (7) D.B.Masson - Acta Met. 8, 71, 1960.
- (8) H.Serebrinsky y J.Kittl - Metalurgia, J.A.B.M. 22, 961, 1966.
- (9) J.Kittl, H.Serebrinsky and M.P.Gomez - Acta Met. 15, 1703, 1967.

#### IV - TECNICAS EXPERIMENTALES

##### 1. Preparación de aleaciones

Las aleaciones utilizadas en el trabajo fueron preparadas empleando Ag y Cd provistos por la United Mineral and Chemical Corp. - Silver shot 99.999% - lote 4718 y por Asarco, Lote 4-16-99.999% respectivamente.

Ambos elementos, cortados en pequeños dados, fueron pesados en una balanza Mettler e introducidos en tubos de cuarzo Vycor de 10 mm de diámetro previamente limpiados con sulfocrómica y con agua regia, que finalmente se sellaron bajo una presión de Argón (de alta pureza) de 200 mmHg. Se fundieron en un horno a 1000°C durante 10 minutos, siendo agitados enérgicamente varias veces para asegurar el total mezclado de los elementos, y se templaron en agua a temperatura ambiente. Se obtuvieron así lingotes de aproximadamente 50 g que se homogeneizaron en atmósfera de Argón durante 24 horas a 620°C.

Se prepararon aleaciones de 49%, 50%, 51% y 52% at. Cd. Las composiciones fueron aceptadas sin análisis químico siempre que el cambio de peso ocurrido durante la fundición, y atribuido a pérdida de Cd, representara un cambio de composición menor que 0.1%.

##### 2. Mediciones en platina caliente

Uno de los propósitos de este trabajo fue, como ya se mencionó anteriormente, calcular la energía de activación experimental para la transformación  $\zeta \rightarrow \beta'$  del sistema Ag-Cd (49% a 51%), a partir del estudio del movimiento de las distintas interfases de transformación. Las experiencias cinéticas fueron realizadas en una platina caliente montada directamente sobre un microscopio metalográfico C.Reitcher, Mef, Fig.1a, lo que permitió registrar fotográficamente el avance de la transformación. Esto fue hecho en película Kodak, Plus X, 135-125 ASA-22 Din usada en cámara de 35 mm adosada al microscopio. Se sacaron fotos a intervalos regulares de tiempo usando un objetivo de 16X o 40X de gran distancia focal y un ocular 5X, que permitían registros con aumentos de 40X y 100X respectivamente. En otras experiencias se filmó directamente la transformación usando una cámara Paillar Bolex de 16 mm con película blanco y negro Duppont Superior 4. El intervalo de tiempo era controlado con un disparador electrónico. Se usó siempre iluminación normal con luz de mercurio.

La platina (Fig.1 ) fue calentada por medio de un variac Livequoz - Laboratorios Variotron y estabilizada a la temperatura deseada ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) usando un regulador



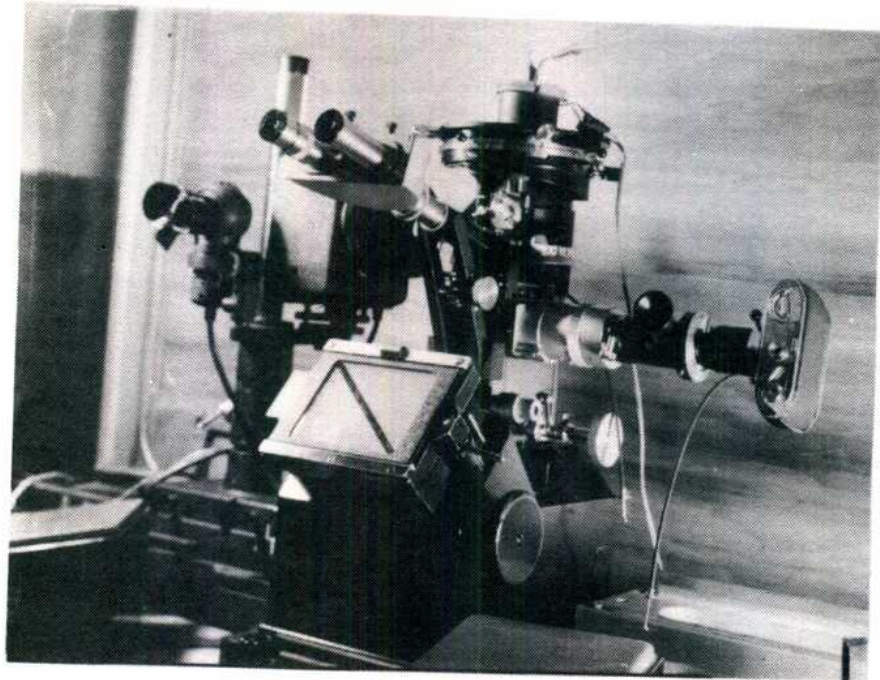


Fig.1a - Montaje de la platina caliente sobre el microscopio.

Wheelco - Modelo 402 Barker-Colman Co. Rockford-Illinois U.S.A., serial N°56 C 3565 Type J. Ext. Res. 15. La temperatura de la muestra fue medida en un registrador Renca de dos canales Modelo R-602 - E - Serie 650487 y en un potenciómetro Thermospannung Kompensator AEG-0,01-111,11 mV, a través de una termocupla Cu - Constantan.

2a. Preparación de las muestras para la platina caliente

Las muestras usadas fueron cilindros de 10 mm de diámetro y aproximadamente 3 mm de altura cortados de los lingotes fabricados. Se pulieron

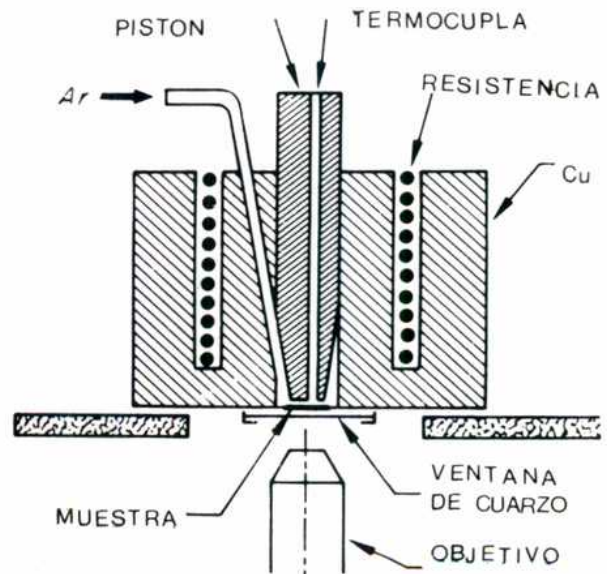


Fig.1b - Detalle de la platina caliente.

electrolíticamente con KCN al 10% en agua a temperatura ambiente, a aproximadamente 25 Volt con corriente alterna. Para conseguir que la fase inicial fuera  $\zeta$  se las sometió a un recocido en un horno de aceite de siliconas a 290°C durante 30 minutos seguido de un templado en tetracloruro de carbono rodeado de agua, nielo y sal. Con este tratamiento se obtuvieron granos de fase  $\zeta$  suficientemente grandes como para permitir registrar fotográficamente la transformación.

## 2b. Experiencias en platina caliente

Una vez estabilizada la platina caliente a una temperatura entre 100 y 120°C se retiraba el pistón que tenía la termocupla y a través del cual llegaba Argón, se depositaba la muestra sobre la ventana de cuarzo y el pistón se volvía a colocar. Todo el manipuleo se hacía en menos de medio minuto y el espécimen alcanzaba el 95% de la temperatura de la platina en menos de ese tiempo. Para poder comenzar rápidamente las observaciones se tenía el microscopio pre-enfocado, y tan pronto como se introducía la muestra se seleccionaban los granos en los cuales se iban a hacer las mediciones. Se preferían los granos  $\zeta$  que con luz polarizada se observaban de coloración amarilla o violeta, lo que daba un mayor contraste con la  $\beta'$  que crecía.

Conseguido un grado adecuado de transformación (aproximadamente 30%) se variaba la temperatura en un  $\Delta T$  entre 10 y 15°C que era lo suficientemente pequeño como para no provocar cambios en el mecanismo de transformación. Se seguía la experiencia a esta nueva temperatura hasta un porcentaje de transformación de aproximadamente 70% y se retiraba luego la muestra de la platina. Las sucesivas posiciones de la interfase eran obtenidas proyectando cada uno de los cuadros de 35 mm con una ampliadora sobre un papel. Los negativos de 16 mm fueron medidos en un analizador de movimientos Vanguard con una precisión de  $1/10^4$ . Conociendo además el instante en el que las interfases estaban en una dada posición fue posible calcular la velocidad de avance de cada una de ellas para cada experiencia.

Tal como fue analizado en el apéndice II, vale:

$$v = A e^{-Q/RT}$$

donde A es el factor de frecuencia que puede considerarse constante y que incluye la "driving-force" y Q la energía experimental de activación.

Del cociente de dos medidas de v para dos distintas temperaturas puede calcularse Q. En efecto

$$\frac{v_1}{v_2} = e^{-Q/R (T_2 - T_1) / T_1 T_2}$$

y

$$Q = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right)$$

2c. Errores en las medidas de Q

Aplicando el método de propagación de errores resulta para el error relativo en Q:

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{1}{\ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right)} \left[ \frac{\Delta v_1}{v_1} + \frac{\Delta v_2}{v_2} \right] + \underbrace{\frac{T_2}{(T_2 - T_1)} \frac{\Delta T_1}{T_1}}_a + \underbrace{\frac{T_1}{(T_2 - T_1)} \frac{\Delta T_2}{T_2}}_b$$

Las temperaturas usadas fueron aproximadamente

$$T_1 = 100^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C} = (373 \pm 1)^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 115^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C} = (388 \pm 1)^\circ\text{K}$$

$$\Delta T = 15^\circ\text{C}$$

Los valores de los términos a y b son respectivamente

$$\frac{T_2}{T_2 - T_1} \times \frac{\Delta T_1}{T_1} \simeq 7 \times 10^{-2}$$

$$\frac{T_1}{T_2 - T_1} \times \frac{\Delta T_2}{T_2} \simeq 6.5 \times 10^{-2}$$

Tomando los valores de velocidades para una experiencia típica resulta  $\ln \frac{v_2}{v_1} \simeq 0.7$ . Los errores para cada lectura en x y t son  $\Delta x = \pm 0.5\mu$  y  $\Delta t = \pm 1$  seg. La velocidad v se determina con un recorrido total de la interfa-

se de aproximadamente  $20\mu$  en 300 seg, por lo tanto

$$\frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta t}{t} = \frac{0.5\mu}{20\mu} + \frac{1 \text{ seg}}{300 \text{ seg}} \approx 3\%$$

y

$$\frac{1}{\ln \frac{v_1}{v_2}} \left( \frac{\Delta v_1}{v_1} + \frac{\Delta v_2}{v_2} \right) \approx 8\%$$

por lo tanto, el error relativo total en la energía de activación es de aproximadamente 20%.

### 3. Experiencias de microscopía óptica a alto aumento

El problema que presentan las experiencias cinéticas de platina caliente es que sólo se pueden efectuar a bajo aumento, debido a que no se dispone de más objetivos de gran distancia focal que los ya mencionados.

Para poder analizar en detalle el movimiento de la interfase durante la transformación, se realizó otro tipo de ensayo que permitió sacar fotografías fuera de la platina caliente usando el objetivo de inmersión de 140x y apertura numérica 1.3 que posee el microscopio metalográfico C. Reitcher, Mef. La resolución que se consiguió fue de aproximadamente  $0.4 \mu$ . Las experiencias se realizaron de la siguiente manera: muestras de Ag-Cd 49% at. Cd parcialmente transformadas se sometían a un recocido de 4 horas en un horno de aceite de siliconas a  $50^\circ\text{C}$ . Se templaban en tetracloruro de C a temperatura ambiente y se fotografiaban luego las distintas interfases que crecían en un grano inicialmente  $\zeta$ , en placas Ferrania P33-9x12 a 1680x. Se pulían posteriormente las muestras con KCN y se realizaba un segundo recocido en las mismas condiciones, que era seguido de una nueva serie de fotos de las mismas interfases. Después de un conjunto de experiencias de este tipo se varió la temperatura a  $70^\circ\text{C}$  continuándose las mismas con recocidos de 90 y 30 minutos y sin pulidos intermedios que pueden tener algún efecto sobre las características de avance de la interfase.

Finalmente los recocidos de las probetas se hicieron en aire. Para ello se las introducía en un pequeño tubo de metal que se colocaba en el agua de un ter-

mostato Gebruder Haake - modelo F.T., que regula hasta la centésima de grado. Los ensayos fueron iguales a los anteriores. Después de cada recocido las probetas eran templadas en agua a temperatura ambiente y después de obtenida la serie fotográfica, y sin pulido previo, se repetía la experiencia. De esta forma se pudieron observar con gran detalle las interfases de transformación y analizar las distintas formas en que se produce el movimiento de las mismas.

#### 4. Experiencias de rayos X

Uno de los caminos para tratar de explicar las fuertes anisotropías observadas en los valores de  $Q$  es a través de la posible existencia de una relación de orientación entre las fases inicial ( $\zeta$ ) y final ( $\beta'$ ). Para determinarla se recurrió a técnicas de rayos X que permiten conocer la orientación del grano  $\zeta$  y de los de la fase final que crecen en él. Debido al pequeño tamaño de los granos iniciales de las muestras preparadas para el uso en la platina caliente, que no permitía afirmar que el haz de rayos X de la cámara de Laue convencional incidiera sólo sobre un grano, se recurrió al empleo de una cabeza goniométrica (Fig.2) que permite trabajar con muestras muy pequeñas (aproximadamente  $1 \text{ mm}^2$ ). Estas eran monocristales (granos) de  $\zeta$  que se obtenían de los lingotes iniciales cortando con la máquina de electroerosión discos de aproximadamente  $0.3 \text{ mm}$  de espesor y del diámetro original. Se recocían a  $290^\circ\text{C}$  en horno de aceite de siliconas durante 30 minutos y se templaban en tetracloruro de carbono rodeado de hielo, agua y sal. El tamaño de los granos  $\zeta$  obtenidos era variable, habiendo algunos de aproximadamente  $1 \text{ mm}^2$  que, debido a lo

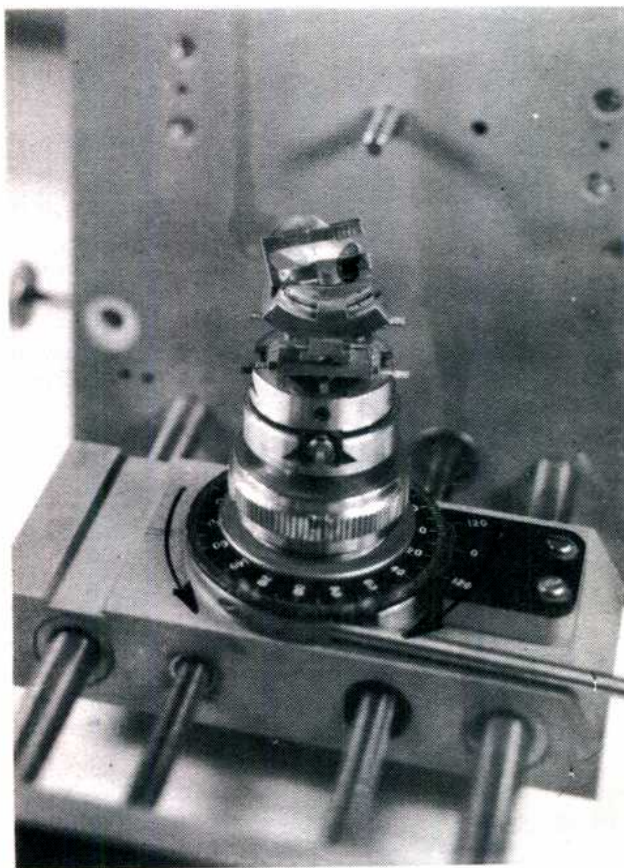


Fig.2 - Cabeza goniométrica. Las flechas indican el sentido de las rotaciones.

delgado de la muestra aparecían por ambas caras. Seleccionados éstos se los cubría con una pintura fácilmente despegable con alcohol, al igual que el resto del disco, dejando un surco entre ambos sin cubrir como se ve en la Fig.3. La muestra así preparada se pulía electrolíticamente con KCN al 10% en agua para "comer" el surco no pintado, lo que permitía la separación del monocristal elegido. Despegada la pintura se verificaba metalográficamente que era un monocristal. Se sujetaba éste en la cabeza goniométrica, y se lo rotaba en los tres sentidos hasta obtener un diagrama de Laue fácilmente identificable. Se conocía de esta forma la orientación del monocristal inicial.

Sin sacar el monocristal de la cabeza goniométrica se lo transformaba calentándolo con aire caliente hasta obtener distintos grados de transformación.

Después de cada recocido se sacaba un nuevo diagrama de Laue, lo que permitía, mediante rayos X, observar el avance de la transformación.

Una vez obtenido un porcentaje alto de transformación, y sin volver a calentar, se hicieron rotaciones de  $10^\circ$  en la forma indicada en la Fig.2, obteniéndose un Laue en cada una de las distintas posiciones.

En todas las experiencias se usó un tubo de rayos X de Cobalto.

##### 5. Observaciones en el microscopio de barrido (2)

Con el fin de obtener mayor información sobre la morfología de muestras parcialmente transformadas en la platina caliente se recurrió al empleo del microscopio electrónico de barrido. Se usó el M.E.B. (SEM) JSM-U3-Jeol que posee el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas en el Instituto de Neurobiología. En él se puede trabajar hasta aumentos de aproximadamente

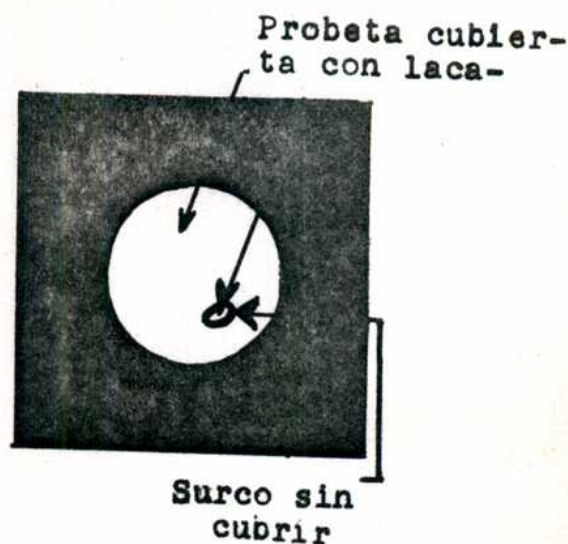


Fig.3 - Probeta cubierta con laca para separar un grano exagonal.

150000 x con una resolución de aproximadamente 200 Å. Se observaron las interfaces de las muestras tal como se sacaron de la platina caliente después de las experiencias cinéticas. La película fotográfica usada fue Agfa Isopan - ISS-21 Din-100 ASA - Pancromática.

La ventaja de la utilización de SEM frente a la observación de réplicas en el microscopio electrónico convencional, es la posibilidad de observación directa del material a estudiar.

## 6. Observaciones en el microscopio electrónico convencional(1)

Todos los estudios de microscopía electrónica fueron realizados en el microscopio Philips E.M.300 (resolución máxima 3.5 Å) que posee el departamento de Metalurgia de la C.N.E.A. Se hicieron a través de réplicas (directas e indirectas) y de láminas delgadas. Esto requirió una puesta a punto de los métodos de fabricación, ya que, para la aleación estudiada no se tenía ninguna experiencia previa.

### 6.a Fabricación de réplicas

#### i) indirectas

La muestra cuya superficie se quería replicar se cubría con un barniz (nitrocelulosa) que tardaba aproximadamente una hora en secar. Se sumergía luego la muestra más el barniz en agua con detergente hasta que aquél se separaba de la primera. Se sujetaba el plástico en un porta-objeto, y, sobre la cara que había estado en contacto con la superficie se realizaban sombreados (recubrimientos) con oro y carbón en una metalizadora Speedvac-Coating-Unit-Model 12 E 6/1229 Edwards High Vacuum-LFD-Manor Royal Crawley Sussex. Debido a que el porta-muestra del microscopio tiene un diámetro de 3 mm se hacía un reticulado de esas dimensiones sobre la réplica de una profundidad tal que cortara a los depósitos de Au y C pero no al barniz. Este era finalmente disuelto con los vapores de Acetato de Butilo en ebullición. Se obtenían así, pequeños rectángulos de los depósitos de Au y C que habían "copiado" la superficie del barniz que reproducía, a su vez, la superficie de la muestra. Finalmente eran recogidos en las grillas que

se colocaban en el porta-muestra del microscopio.

Debido a la "copia" indirecta de la morfología de la muestra hecha a través del barniz, la resolución que permiten obtener estas réplicas es baja (aproximadamente 250 Å).

## ii) directas

En este tipo de réplicas (que dan una resolución aproximada de 100 Å), el depósito de Au y C se hace directamente sobre la superficie de la muestra. El despegue de la misma, previo reticulado, se consigue mediante un pulido con tampón con una solución de ácido nítrico 20% en agua a 6 Volt.

La desventaja que presenta este tipo de réplica directa frente a la indirecta es que, cada vez que se hace una se destruye la superficie y es necesario repulir la muestra para nuevas observaciones.

Ambos tipos de réplicas se usaron en las experiencias (decidiéndose por uno u otro según las necesidades de posterior utilización de la muestra), para observar las interfases de probetas parcialmente transformadas en experiencias de platina caliente.

## 6.b Fabricación de láminas delgadas

La dificultad experimental más grande durante toda la realización del trabajo fue la de poner a punto la técnica de fabricación de láminas delgadas, ya que hubo que decidir entre distintos métodos posibles y, elegido éste, poner a punto las condiciones de pulido.

Después de numerosas pruebas se decidió por el método de Jet, seguido de pulido electrolítico con solución de KCN.

### i) Jet

De los lingotes inicialmente preparados se cortaron discos de 0.3 mm de espesor y de aproximadamente 10 mm de diámetro y de cada uno de ellos pequeños discos de 3 mm de diámetro con la máquina de electroerosión. Después de pulido mecánico hasta papel abrasivo 600 se hizo el recocido convencional (290°C durante 30 minutos en horno de aceite de siliconas) y templado posterior en tetraclo-



ruro de carbono de los pequeños discos y luego un "jet" (Fig.4) de ambas caras con Butil cellosolve 90% - ácido perclórico 10% a 115 volt con corriente continua y 0.025 A, con el fin de conseguir un adelgazamiento en la zona central de los mismos (Fig.5).

## ii) Pulido final

Se pulió finalmente con KCN 10% en agua rodeado con una solución de alcohol y hielo seco a 6 volt con corriente continua hasta que la zona central, ya adelgazada, se perforaba. Se interrumpía inmediatamente el pulido, y la zona adyacente al agujero era lo suficientemente delgada como para permitir una observación por transparencia en el microscopio electrónico.

El lavado de la lámina para quitar totalmente la capa viscosa proveniente del pulido es también una cuestión crítica. Se adoptó el procedimiento de sumergir la lámina en cuatro baños sucesivos de alcohol etílico durante aproximadamente 20 minutos.

Un problema que se presentó a posteriori en la observación fue el calentamiento local que produce el haz electrónico al incidir sobre la lámina delgada. La temperatura a la que se llega cuando se trabaja a 100 kV y con intensidad de filamento al máximo (condiciones que se requieren para trabajar con láminas delgadas) es aproximadamente 130°C. Esta temperatura es suficiente para producir la transformación de la fase inestable  $\zeta$  a la estable  $\beta'$ . Para poder hacer un estudio de la fase inicial fue necesario usar el soporte de platina fría (Fig.6) que tiene el Philips 300. En enfriamiento se logra con N líquido.

Se podía conseguir así que la temperatura de la lámina se mantuviera algunos grados bajo cero, suficiente como para permitir la observación sin que se produzca el cambio de fase.

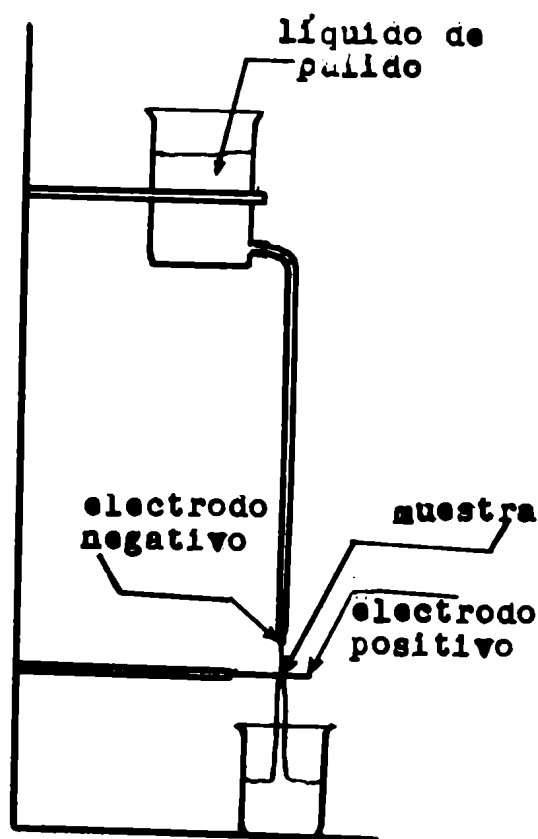


Fig.4 - Esquema del equipo de jet.

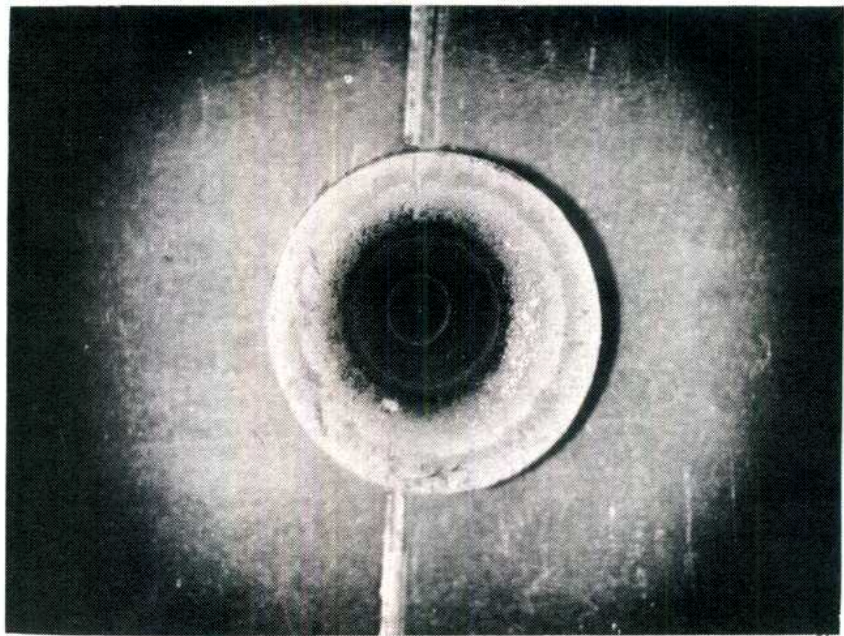
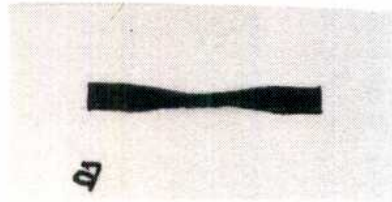


Fig.5 - a) esquema de una probeta después del pulido con jet.  
b) macrografía de la misma.

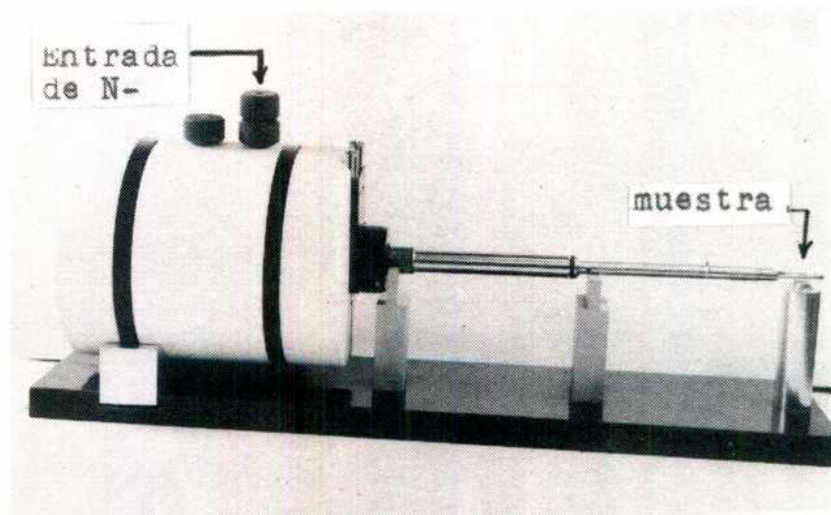


Fig.6 - Platina fría del microscopio electrónico.

## 7. Corte transversal de probetas

Uno de los problemas que interesa aclarar en el campo de las transformaciones masivas es el efecto que la superficie libre puede tener en el proceso de crecimiento de una nueva fase. Para ello se analizaron cortes transversales de muestras parcialmente transformadas. Elegida una zona adecuada en la que estaban presentes las dos fases se pulía el canto de la probeta con papel abrasivo grueso hasta que la cara transversal formada llegaba justo hasta la zona elegida. A partir de ese momento se hacían sucesivos pulidos cortos con diamante y con KCN a fin de penetrar en la zona. A cada uno de estos pulidos seguían fotos de las caras superior y transversal, lo que permitió tener una visión volumétrica de la muestra.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Microscopía electrónica - Dr. M. Ipohorski, 1971 - PMM/A-73 - Departamento de Metalurgia.
- (2) Microscopía electrónica de barrido - M. Ipohorski y M.R. Marrapodi. CNEA/TE 31/125 - Departamento de Metalurgia, 1973.

## V - RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 1. Características generales de las experiencias de platina caliente. Cálculo de energías de activación.

Las experiencias de platina caliente han permitido confirmar ciertas observaciones previas y obtener nuevos resultados sobre las características de crecimiento de la transformación  $\zeta \rightarrow \beta'$  y calcular la energía experimental de activación del proceso.

La Fig.1 muestra una secuencia de fotos obtenidas durante una experiencia de platina caliente a 110°C con una muestra de Ag-49% at. Cd templada desde 290°C en tetracloruro de carbono rodeado de agua con hielo y sal.

Se ve que los bordes de grano de la fase  $\zeta$  retenida actúan como centros de nucleación, al igual que las imperfecciones superficiales como la raya de pulido marcada con flechas en la Fig.1a, y que el crecimiento se produce sólo en determinadas regiones de esos sitios preferenciales de nucleación.

En la Fig.1b está señalada una macla. La interfase es continua a través de ella, modificando sólo ligeramente su dirección de crecimiento.

En general las interfases presentan algunas secciones planas y otras curvas, que varían de carácter durante el crecimiento. Puede notarse además que la superficie aparece "arrugada" luego de la transformación.

Más detalles de las interfases de transformación se ven en la Fig. 2b y 2c, que son fotografías de las interfases 1, 2, 3 y 4 (Fig.2a) a 1680 x (resolución = 0.4  $\mu$ ). La interfase 1 es muy definida y recta, mientras que las otras presentan irregularidades. A pesar de la aparente diferencia de la morfología de esas interfases, las energías de activación correspondientes, medidas a partir de sus desplazamientos (2d), son del mismo orden.

La representación de las sucesivas posiciones de la interfase, para las direcciones 1, 2, 3 y 4 indicadas en la Fig.3, en función del tiempo se muestra en la Fig.4. Se ve que el crecimiento es en algunas etapas continuo y en otras discontinuo. Esta característica se observó en la mayoría de las experiencias realizadas. Son pocas las interfases que se mueven en forma totalmente continua. A partir de la pendiente de las curvas posición vs. tiempo se calculó la energía experimental de activación Q. Los resultados obtenidos del movimiento de las interfases más regulares se muestran en la Tabla 1, indicándose para cada experiencia la composición de la aleación y las distintas direcciones en las que se ha determinado Q. El tratamiento inicial de las muestras fue el mismo para todas ellas: recocido a 290°C en un horno de aceite de siliconas durante 30 minutos y

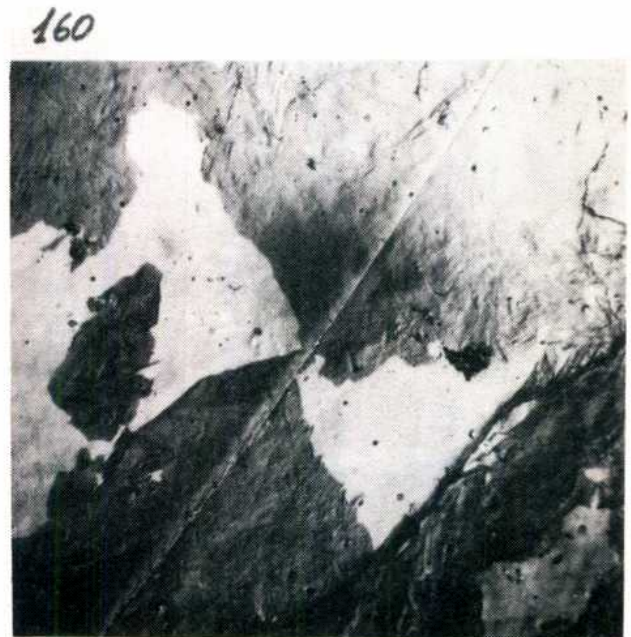
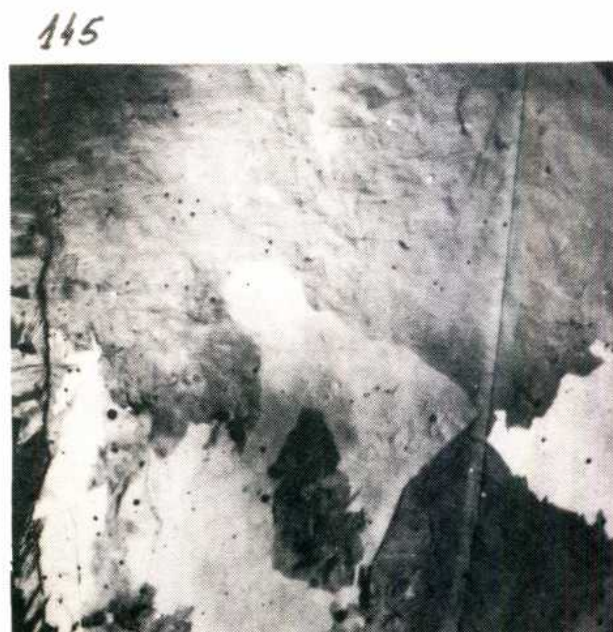
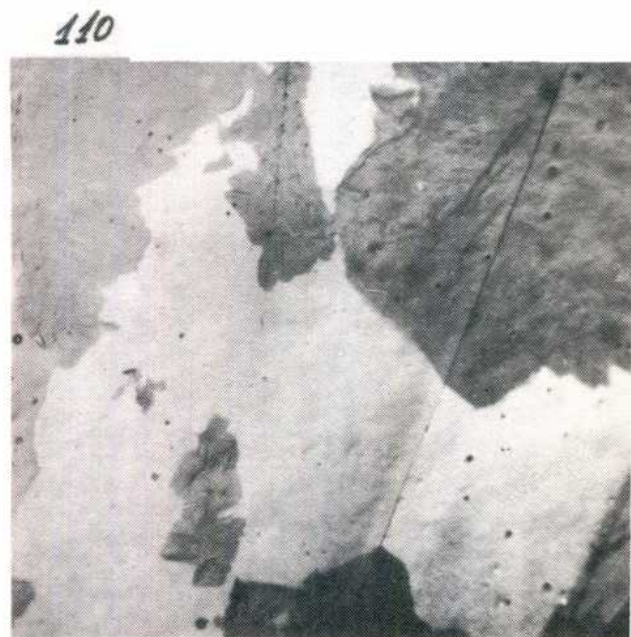
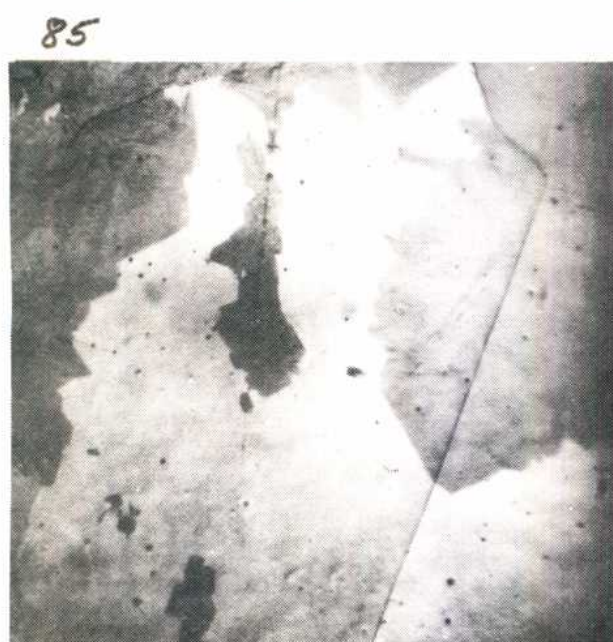
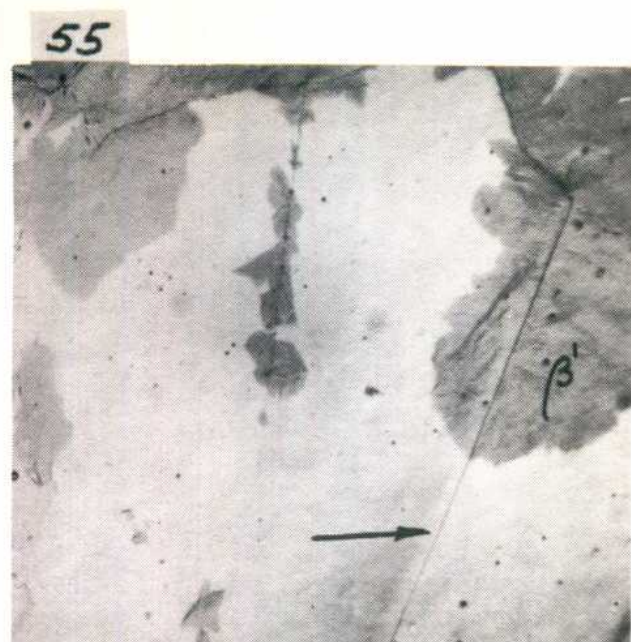
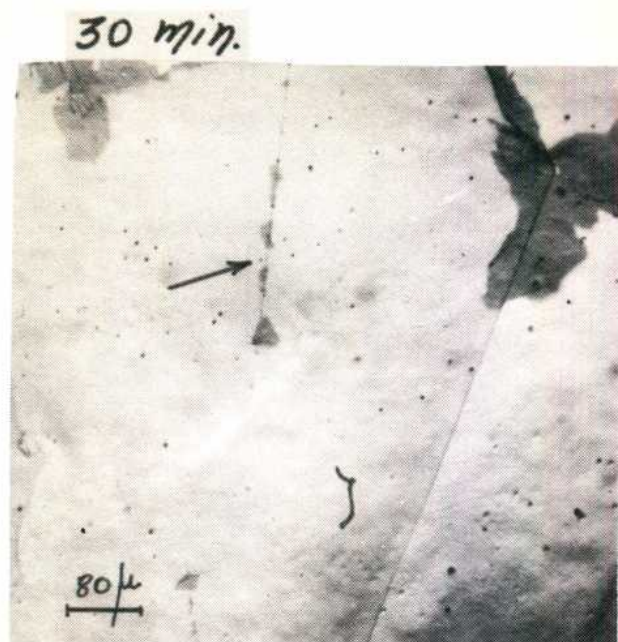


Fig. 1- Experiencia de platina caliente a 110°C en una muestra 49 % at. Cd templada desde 290°C. La fase  $\gamma$  transforma a  $\beta'$

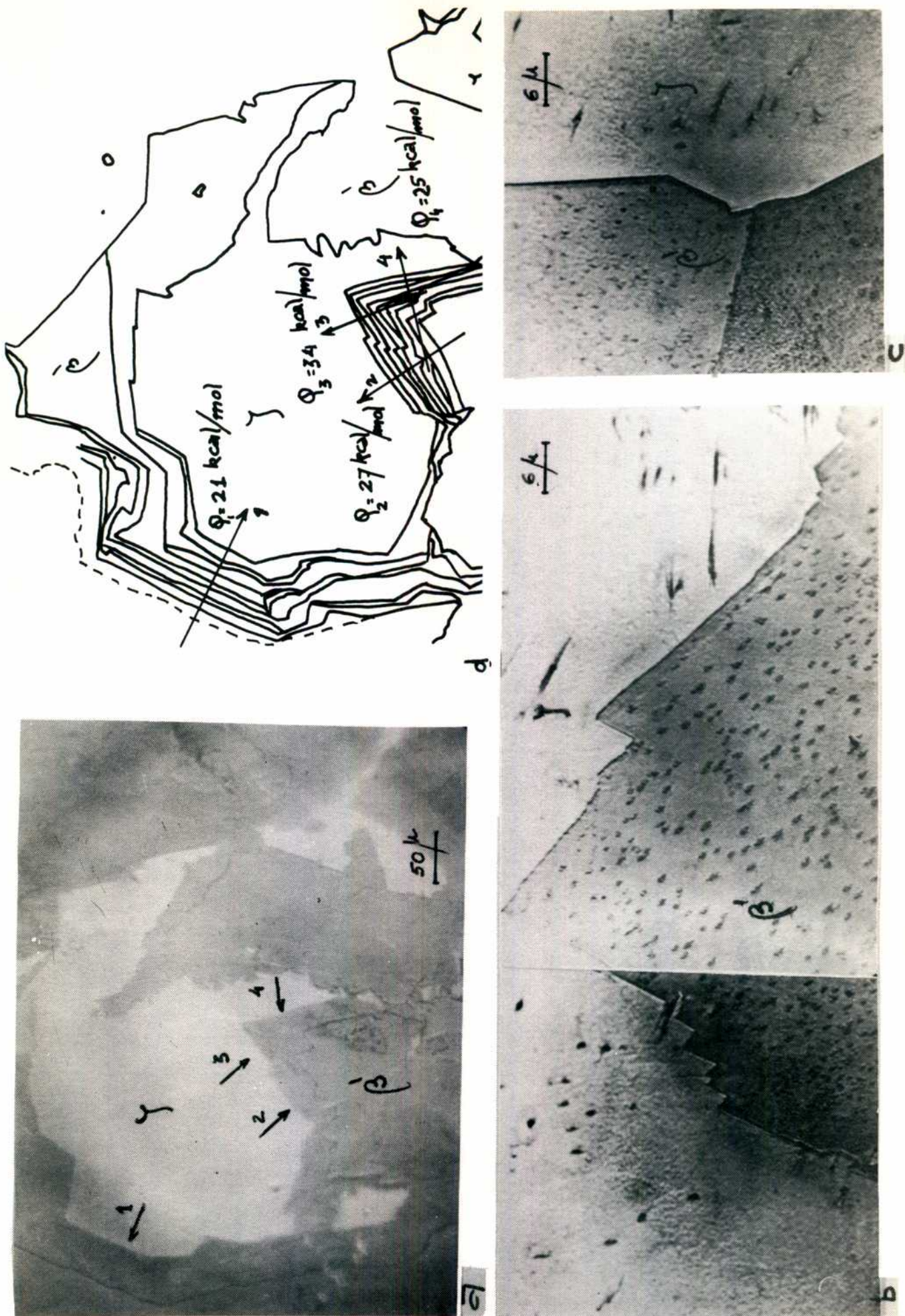
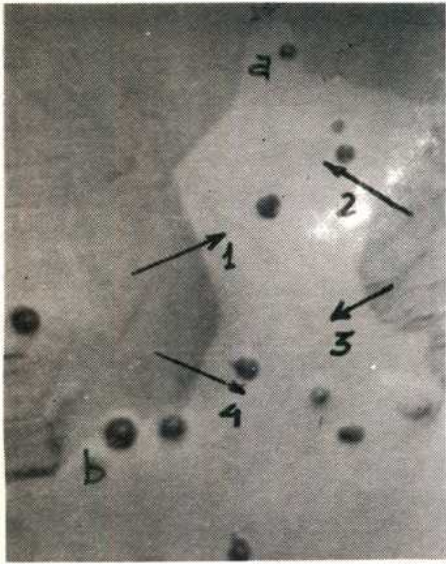
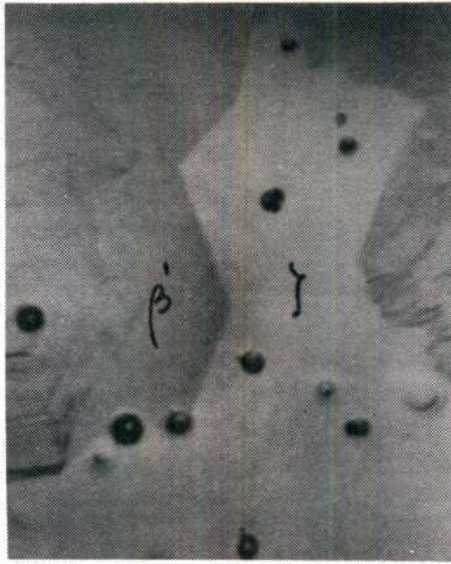


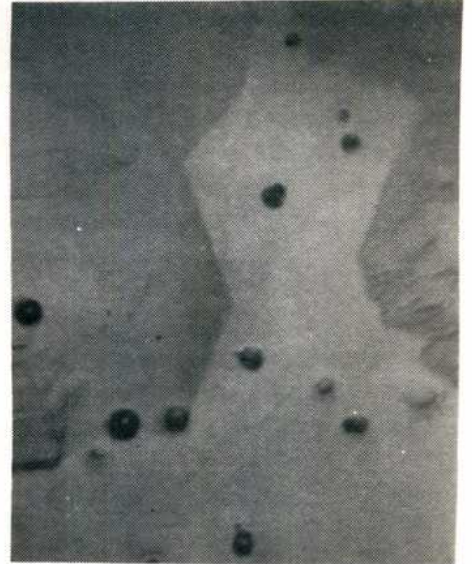
Fig. 2- a) Probeta parcialmente transformada. b) Detalle de las interfaces 2, 3 y 4. c) Interfase 1. d) Sucesivas posiciones de la interfase.



3 min.



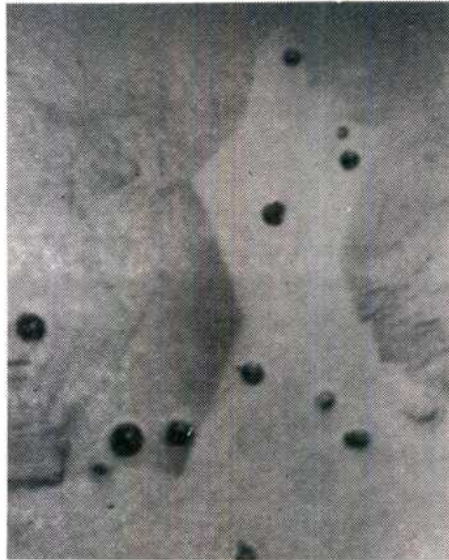
4 min.



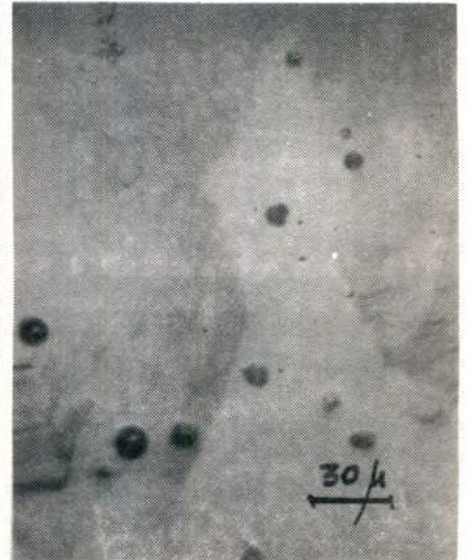
4 min. 30 seg.



5 min.



5 min. 30 seg.



6 min.

Fig. 3- Secuencia de una experiencia de platina caliente a 130°C-Probeta de 51 % Cd templada desde 290°C. La fase  $\beta'$  crece a expensas de la  $\gamma$ .

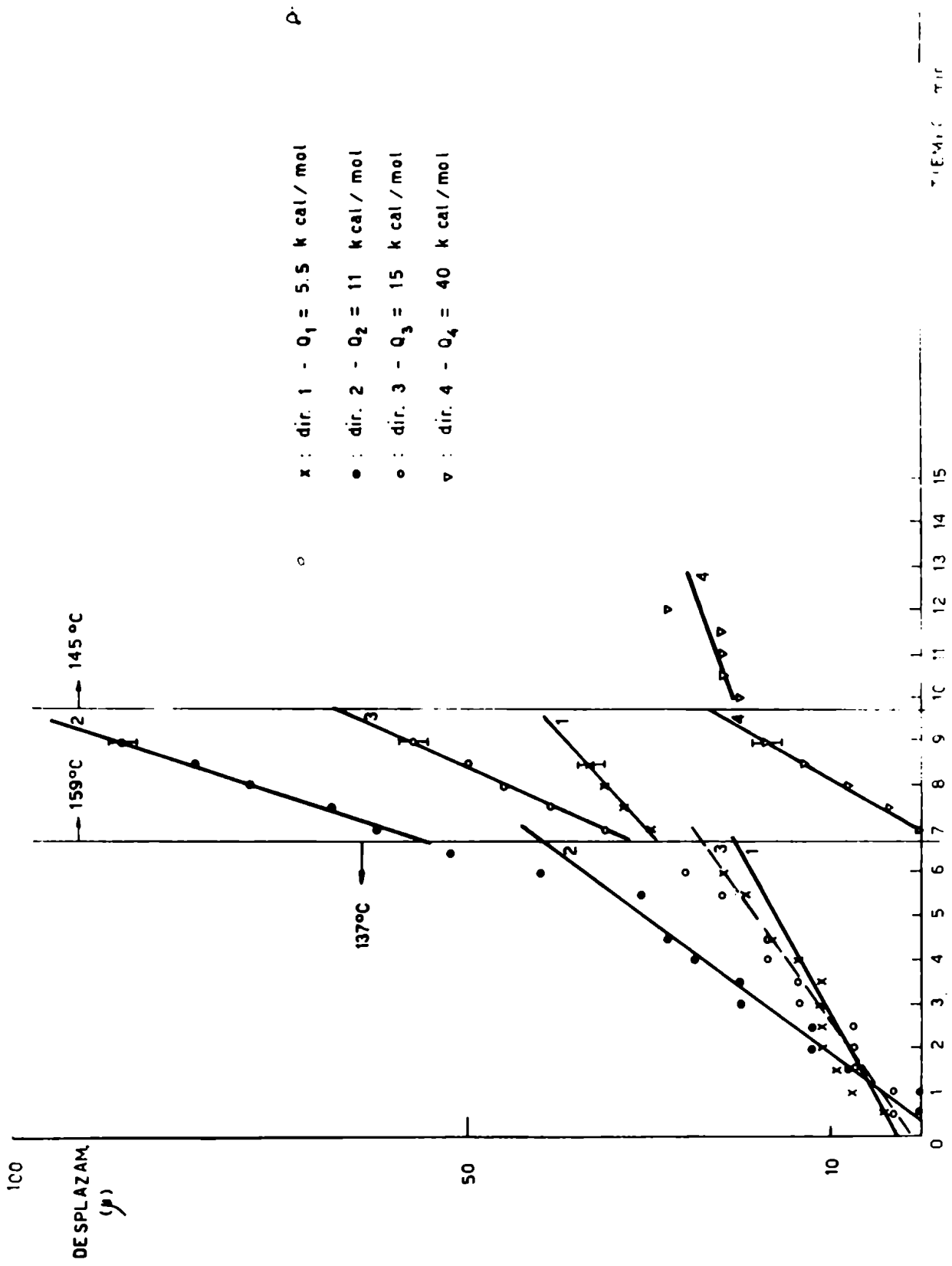


Fig. 4- Representación de las sucesivas posiciones de las interfases 1,2,3 y 4 de la fig. 3 en función del tiempo. Las posiciones de las interfases fueron medidas de la secuencia fotográfica de la fig. 3.



TABLA 1

EXPERIENCIA	COMPOSICION %A T.Cd.	DIRECCION	Q(Kcal/Mol) (+ 20%)
1	50	1	25
		2	29
		3	35
		4	25
2	50.2	1	34
		2	3
		3	39
3	49	1	26
		2	7
		3	12
		4	33
		5	18
4	51	1	11
5	49	1	16
		2	11
6	51	1	14
		2	6
		3	7
		4	15
		5	15
7	51	1	5
		2	10
		3	15
		4	16
		5	40

templado en tetracloruro de carbono rodeado de agua, sal y hielo. Los resultados obtenidos muestran la existencia de un amplio rango de valores de energía de activación.

El comportamiento de la interfase de transformación frente a la presencia de agujeros en la superficie de la muestra es muy variado. En la secuencia de la Fig.3, se ve que la interfase que enfrenta el agujero a, aparentemente se detiene, creciendo luego en dirección perpendicular a la primera. En la región b parecería que la interfase queda anclada en el agujero de la izquierda, y cuando rompe el anclaje crece más rápidamente, en forma similar a la observada por C.Rodríguez (referencia 7 de apéndice I), en el sistema Ag-Ga. Esto confirmaría, según Rodríguez, la existencia de escalones en la interfase.

## 2. Caracterización de las interfases por microscopía electrónica en muestras parcialmente transformadas

En varias probetas parcialmente transformadas en experiencias de platina caliente se hicieron estudios de las interfases por medio de réplicas y de observaciones en el microscopio electrónico de barrido. Las Figs.6a, b, c, d y e, son detalles obtenidos por intermedio de réplicas indirectas, de las interfases a, b, c, d y e de la Fig.5, respectivamente. Las mismas interfases fueron estudiadas también con el microscopio electrónico de barrido a un aumento de 5000 x (Fig.7).

Los resultados obtenidos no fueron muy fructíferos y sólo permiten concluir que, hasta los aumentos a los que se ha trabajado, las interfases continúan apareciendo muy irregulares.

## 3. Características de crecimiento de las interfases

Las experiencias de recocidos cortos a bajas temperaturas seguidos de series fotográficas a altos aumentos (1680 x) permitieron obtener importantes detalles de la morfología y del movimiento de las interfases durante la transformación desde la fase inestable  $\zeta$  retenida por templado a la estable  $\beta'$ .

La zona de una probeta parcialmente transformada en platina caliente se muestra en las Figs.8a, b y c. Las interfases marcadas son, de todas las observadas a alto aumento, las que presentan características más interesantes.

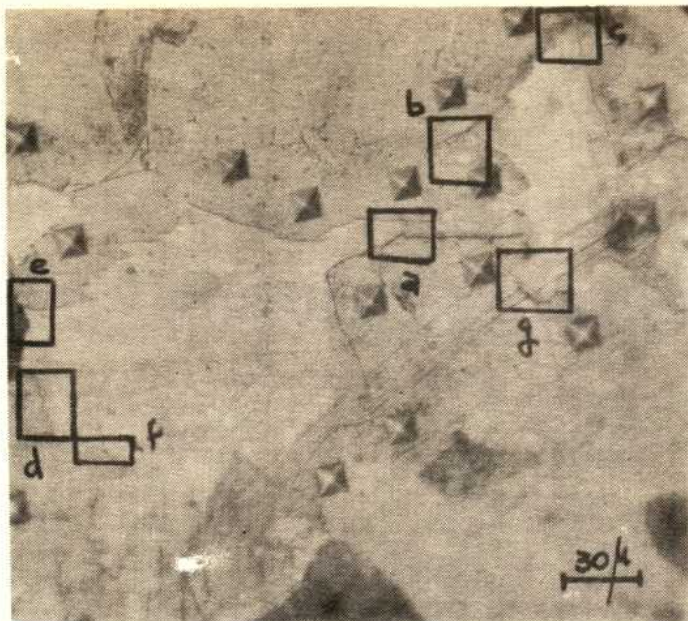
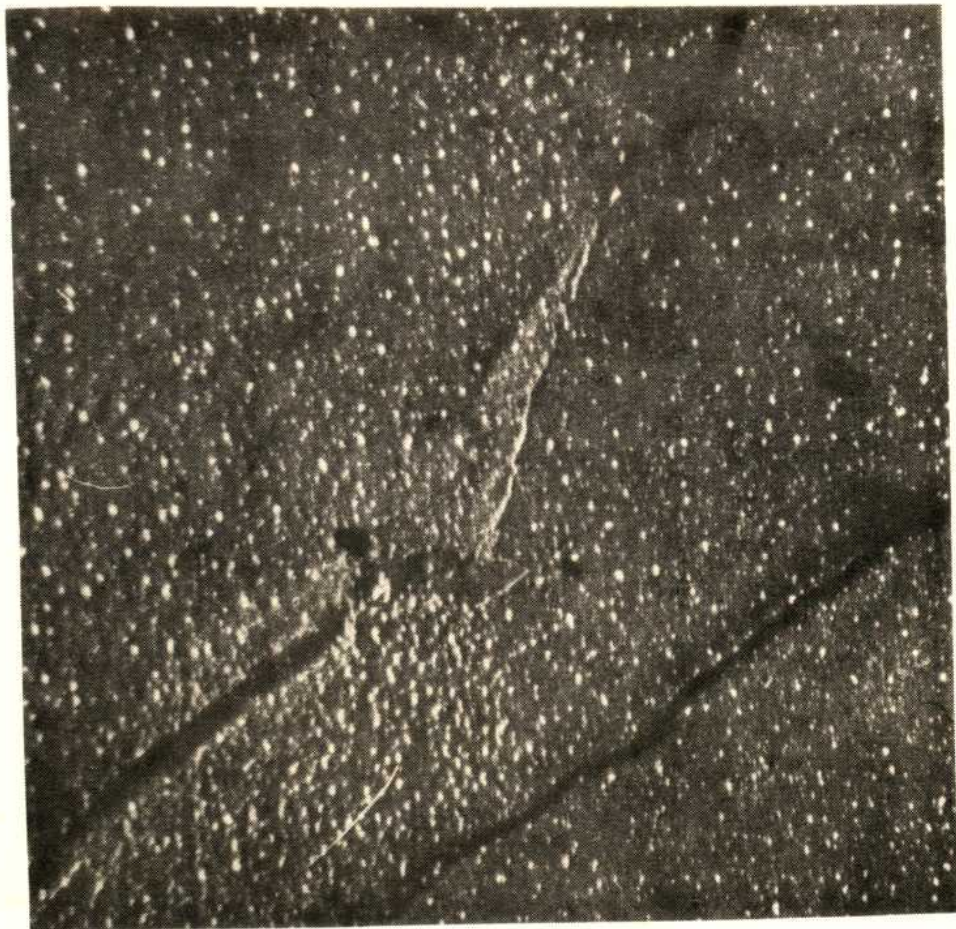
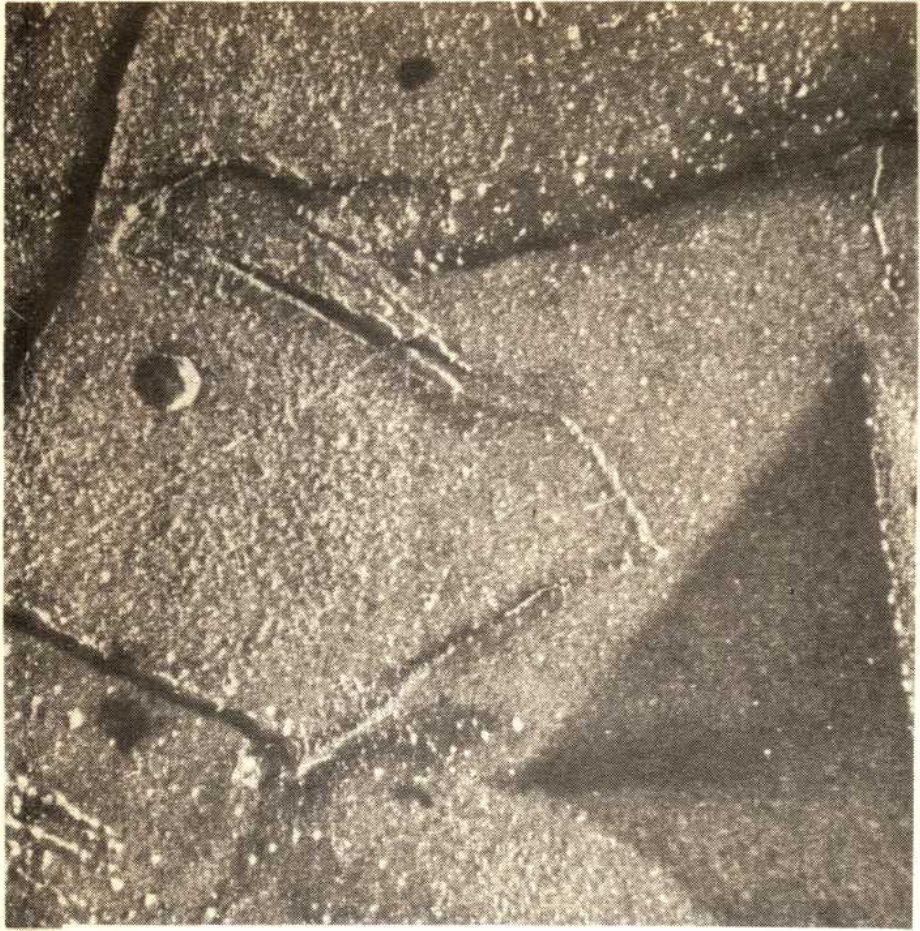


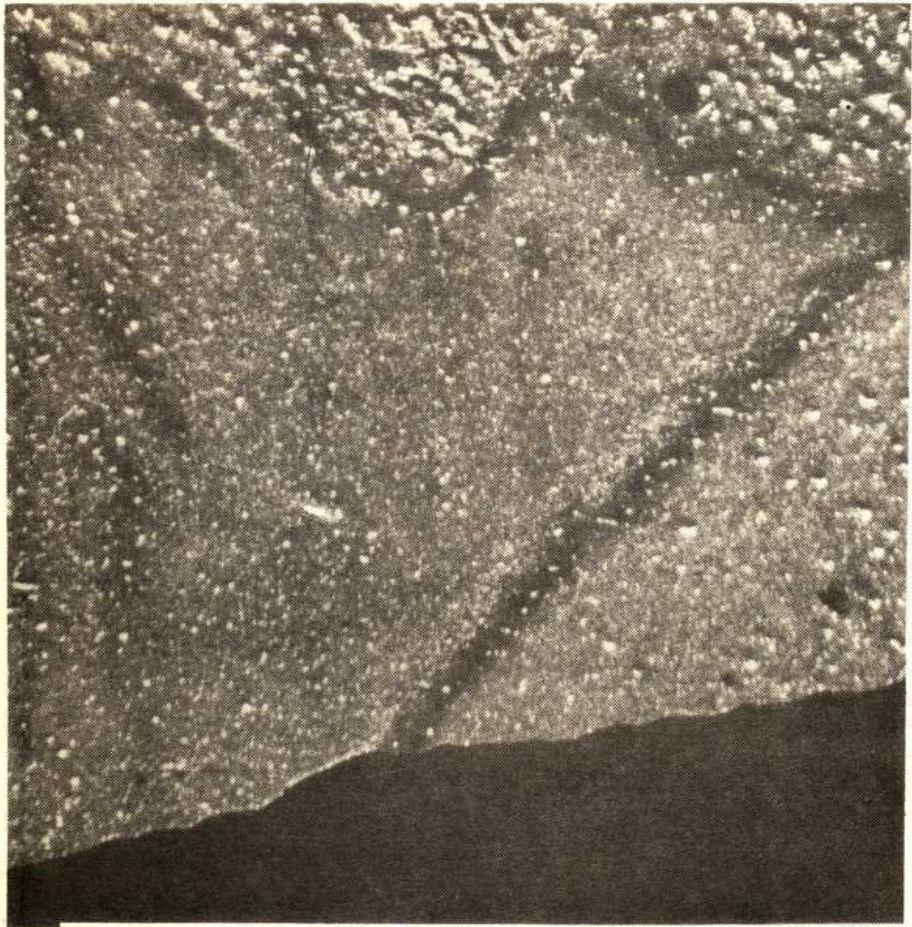
Fig. 5- Probeta parcialmente transformada en platina caliente. Las interfaces marcadas fueron estudiadas con réplicas y con el S.E.M.



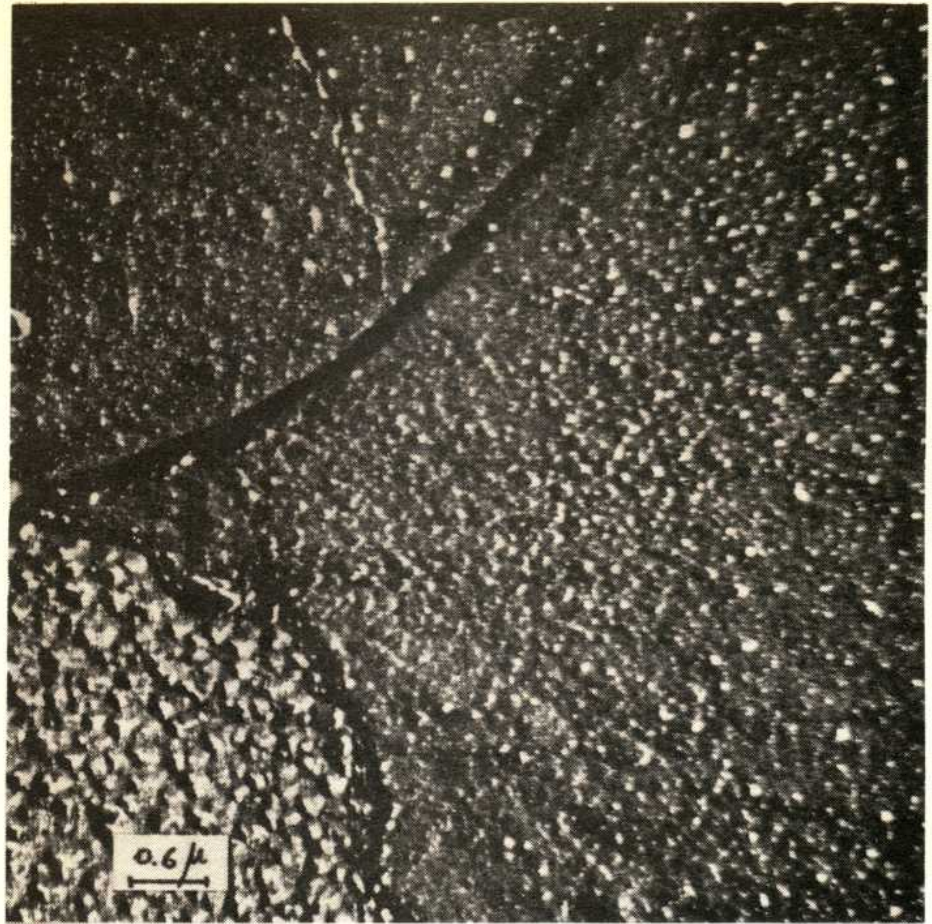
21



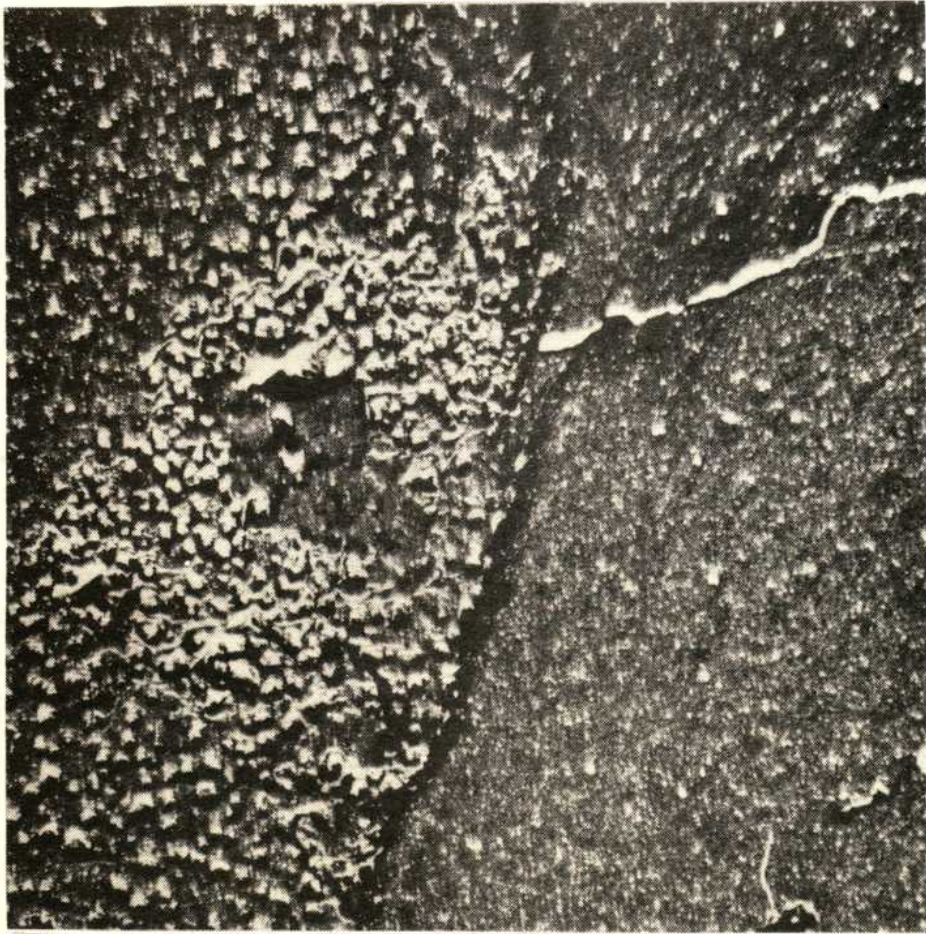
b



c



d

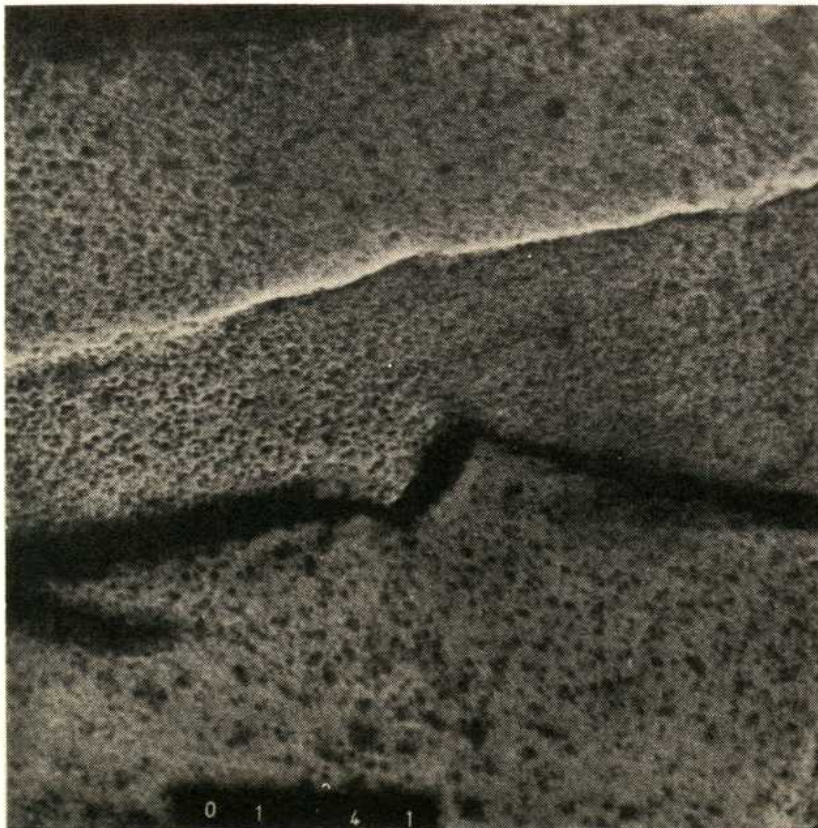


e

Fig. 6- Réplicas de las interfases de la Fig.5  
a) zona a. b) zona b. c) zona c. d) zona e. e) zona d.



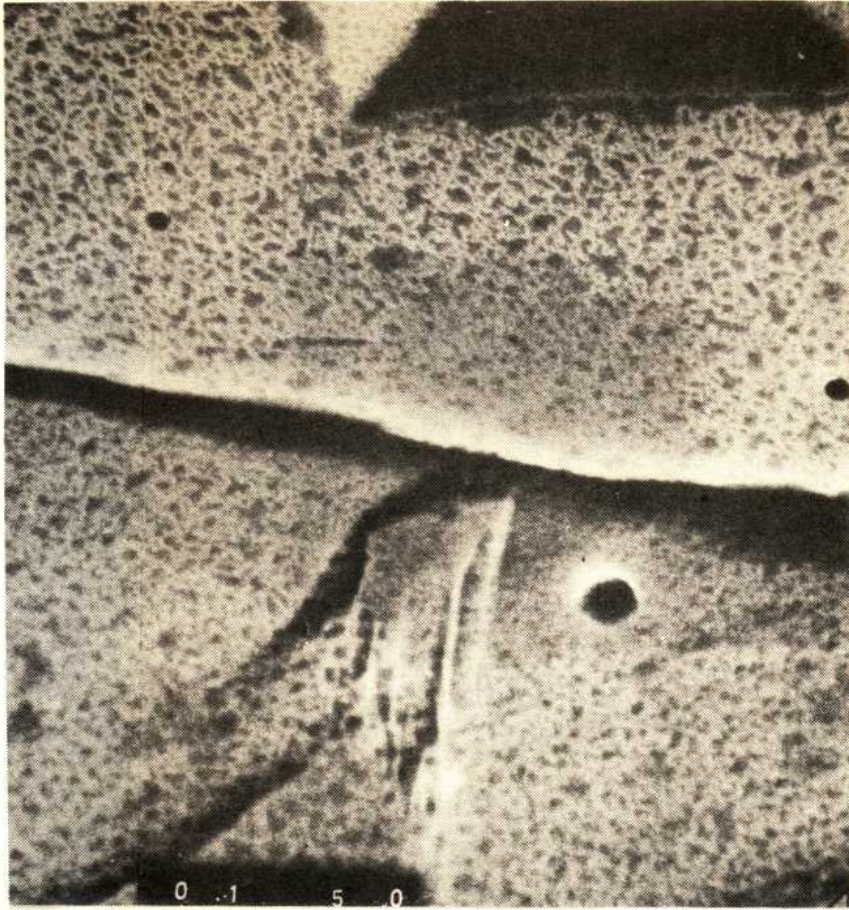
Fig. 7- Fotos de las mismas interfases de la fig. 5 obtenidas con el S.E.M. a) zona a. b) zona b. c) zona g d) zonas e y d. e) zonas d y f.



b



c



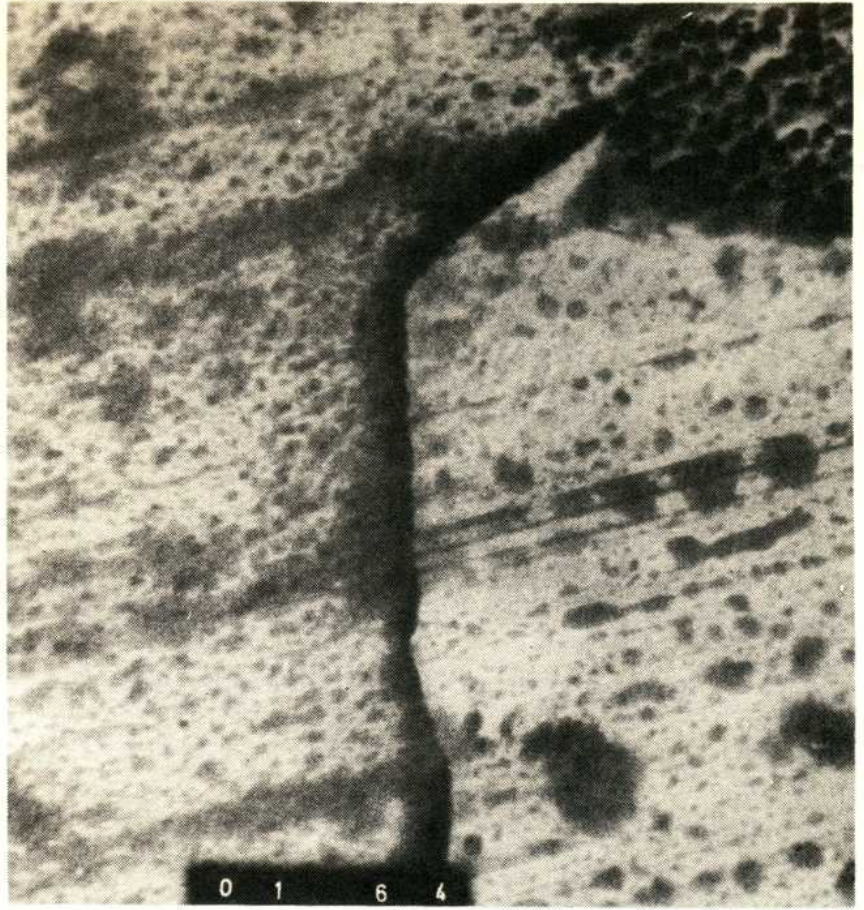
b



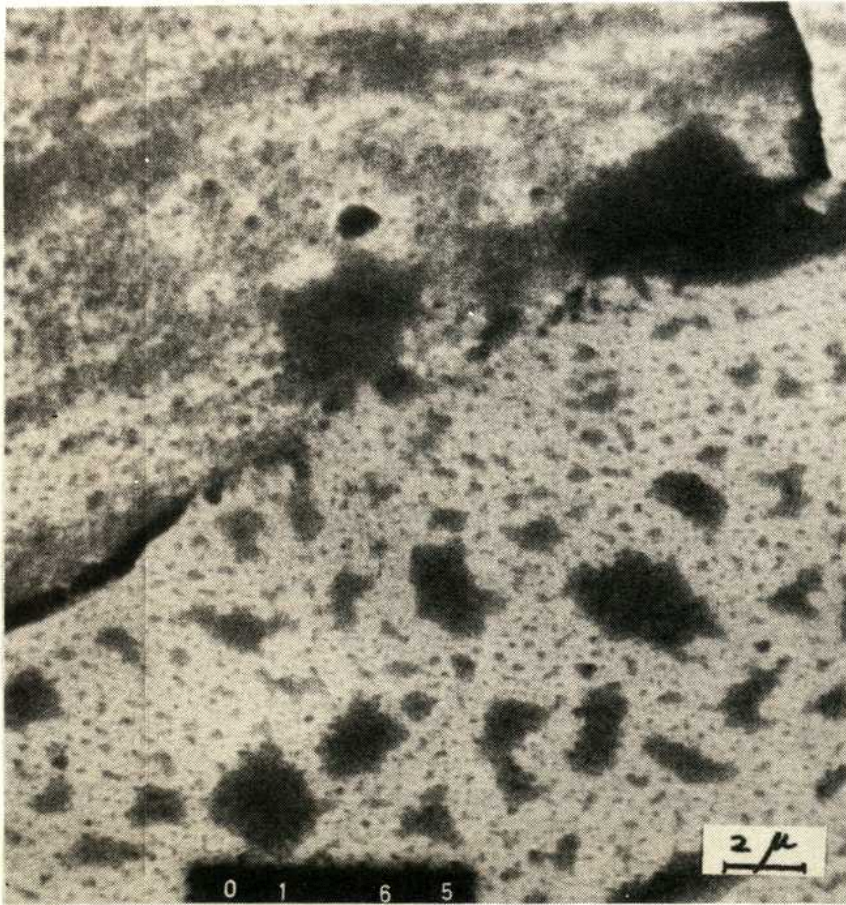
c



e



d



e



Las Figs.9a y 9b son detalles de la zona indicada en la Fig.8a, después de un recocido de 4 horas a 50°C a partir del estado inicial en el que la interfase estaba en la posición 1, para dos diferentes estados de polarización. La interfase se muestra continua a través de la macla, cambiando sólo de dirección. En ambos lados, aunque de distinto tamaño, se ven escalones.

Sin volver a calentar se pulió la muestra y la Fig.9c es la misma interfase después de este pulido. Con línea de puntos está marcada la interfase de la Fig. 9b. Se observa que el crecimiento en el interior es algo distinto que en la superficie, si bien la morfología de la interfase es similar.

En la Fig.9d se muestra un nuevo crecimiento después de otras 4 horas de recocido. Se ve que la interfase a la izquierda de la macla, a la vez que avanza, pasa de irregular a recta. Las fotos 9e y 9f corresponden al pulido y posterior recocido de 4 horas que siguió al representado en 9d.

La Fig.10a muestra una interfase muy irregular que prácticamente no se ha movido a lo largo de toda la serie de experiencias. Si se observa en detalle puede verse que aparece una zona inmediatamente detrás de la interfase que corresponde a un precipitado  $\alpha$  que inhibiría el movimiento de la interfase. Este mismo efecto se presenta en la interfase de la Fig.10b. La única región que avanza es aquélla que no tiene precipitado detrás, y crece en forma de punta.

Finalmente, en la Fig.11 se muestra una interfase en la que al pulir aparecen pequeños escalones del orden del micrón.

Por las razones expuestas en IV.3, se repitieron las experiencias anteriores pero sin pulidos intermedios. Los recocidos se hicieron a 70°C durante 90 minutos. Las características de crecimiento no difieren mucho de las observadas anteriormente, si bien pareciera haber una mayor continuidad en la forma de avance.

Muchas de las interfases observadas en estas condiciones presentan escalones aunque de distintas características. La interfase de la Fig.12 presenta, por ejemplo, escalones "triangulares", mientras que la de la Fig.13 tiene escalones "rectangulares".

Los escalones "triangulares" parecen nuclear y crecer independiente uno del otro a partir de una interfase  $\zeta/\beta'$  ya existente, mientras que la aparición de uno nuevo en los "rectangulares" dependería de que el inmediato inferior haya avanzado una cierta distancia. El carácter de crecimiento de una interfase se mantuvo a través de todas las experiencias realizadas. Esto se ve en la Fig.14 que corresponde a la interfase mostrada en la Fig.13, en una serie de recocidos posteriores de sólo 30 minutos a 70°C.

La Fig.16 muestra la misma interfase de la Fig.9 para estados más avanzados

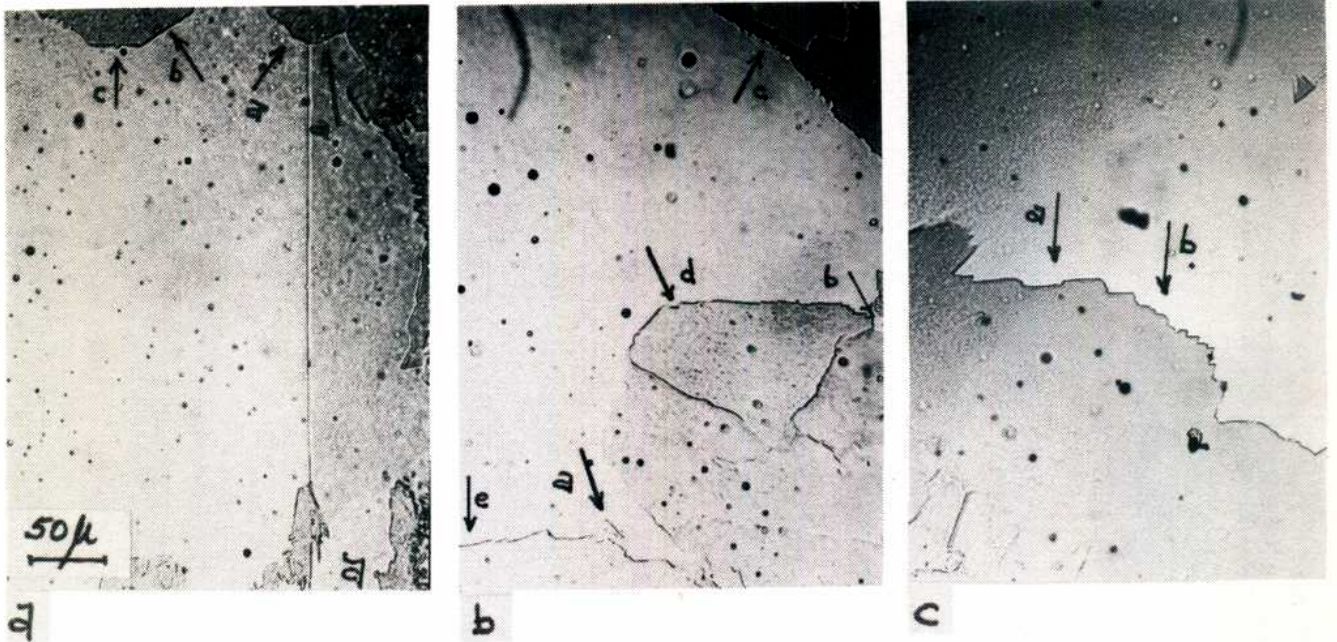


Fig. 8- Probeta 49 % at. Cd parcialmente transformada en platina ca  
 liente. Las flechas señalan las interfaces estudiadas a al-  
 tos aumentos.

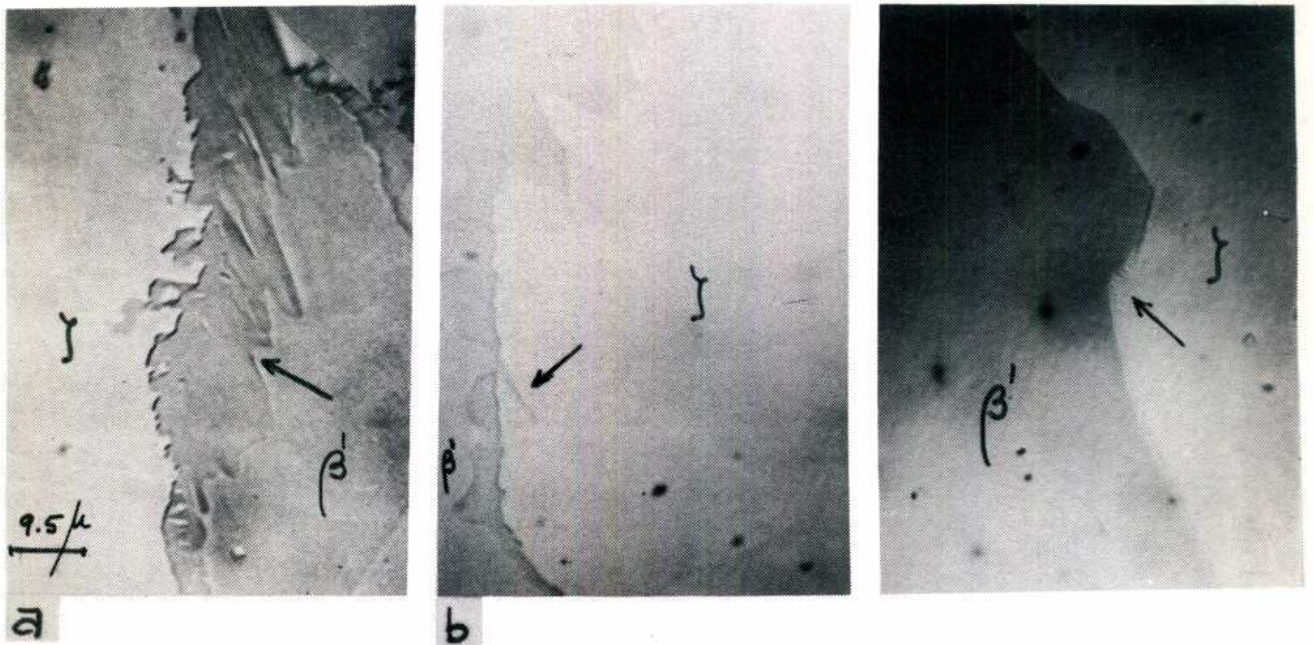


Fig. 10- a) detrás de la interfase se ve un  
 precipitado que inhibe su creci-  
 miento. b) Idem a. Sólo avanza la  
 punta detrás de la cual no hay pre-  
 cipitado.

Fig. 11- Al pulirse  
 la probeta aparecen  
 escalones en la in-  
 terfase.

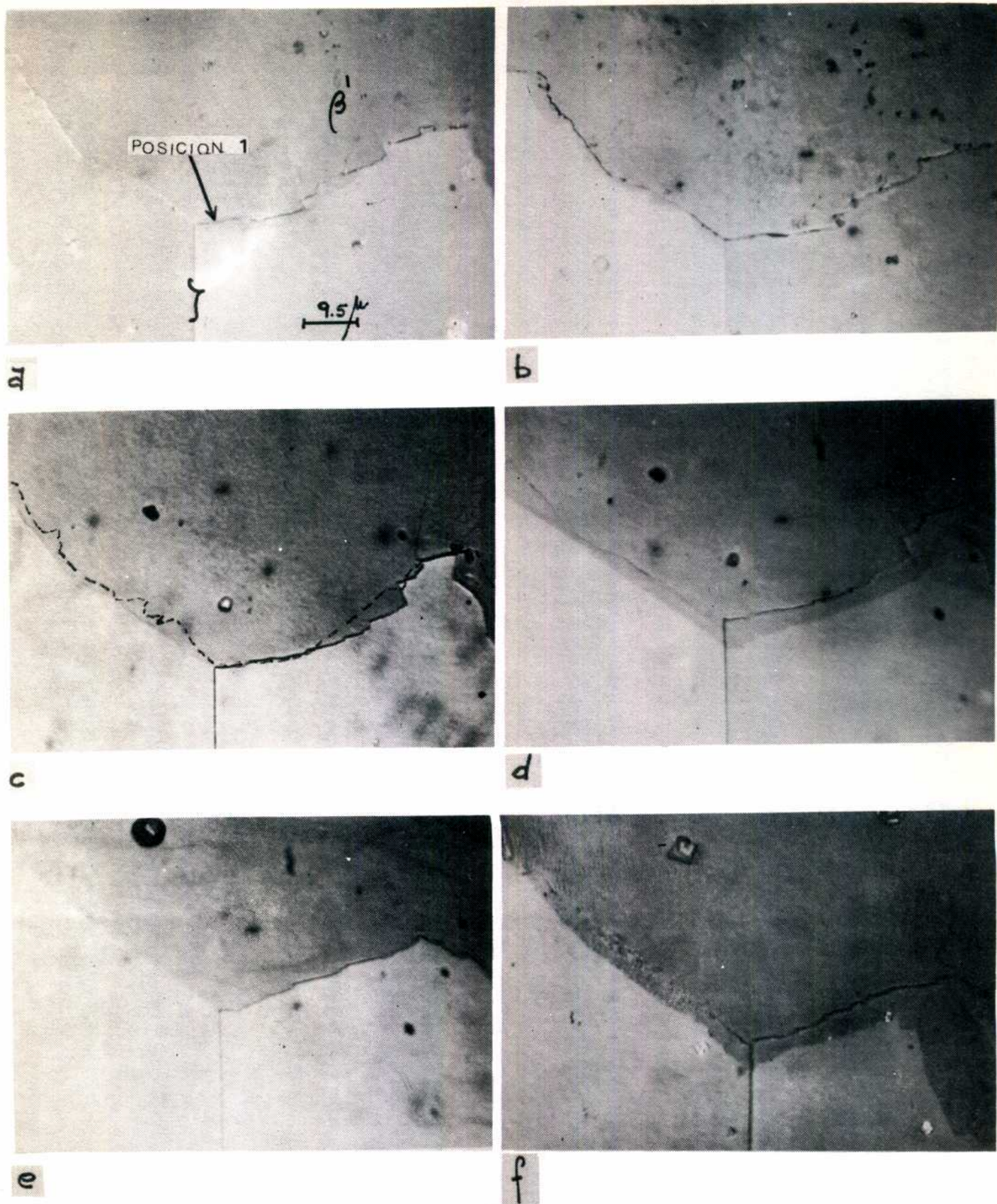


Fig. 9- Avance de la interfase a de la fig. 8a. a) crecimiento de  $\beta'$  a partir de la posición 1 de la interfase  $\gamma/\beta'$  después de 4 horas de recocido a 70°C. b) Idem a para otro estado de polarización. c) Probeta pulida sin otro recocido. La línea de puntos indica la posición de la interfase antes de este pulido (a y b). d) nuevo avance de la interfase después de 4 horas de recocido a 70°C. e) Probeta pulida sin otro recocido. f) crecimiento de  $\beta'$  después de otro recocido a 70°C durante 4 horas.

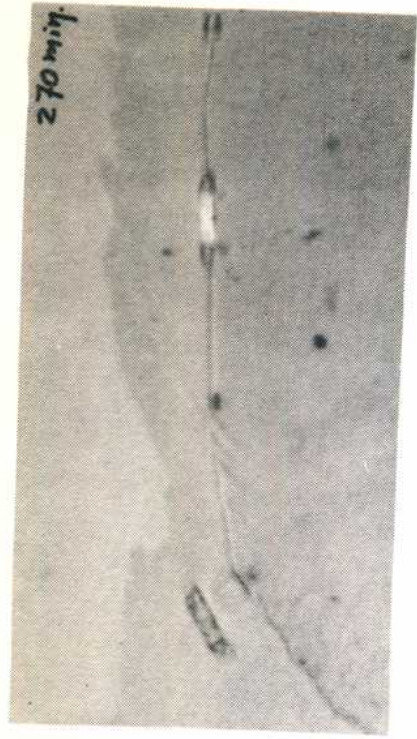
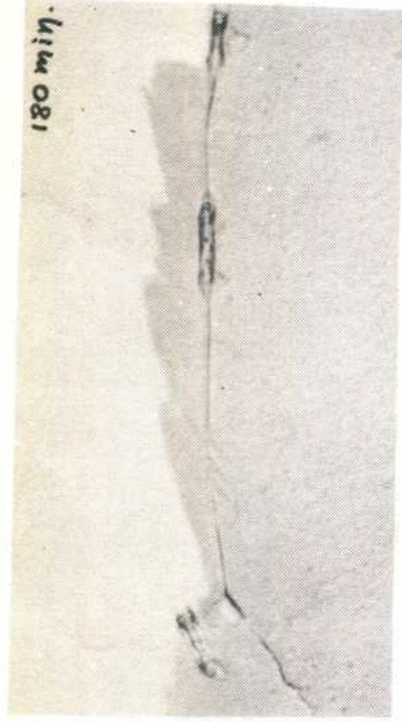
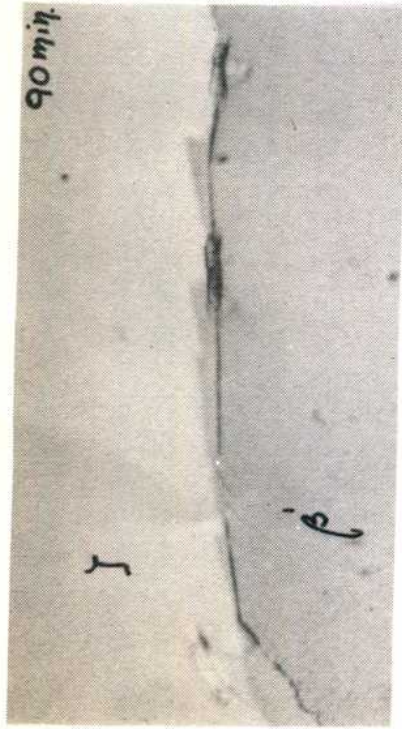


Fig. 12- Escalones "triangulares" en la interfase e de la fig. 8b.

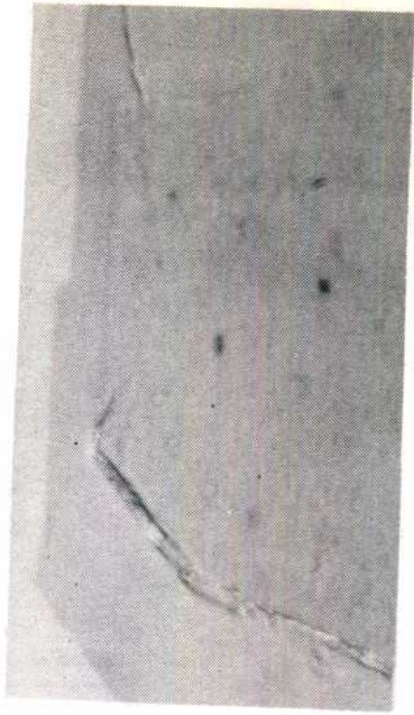
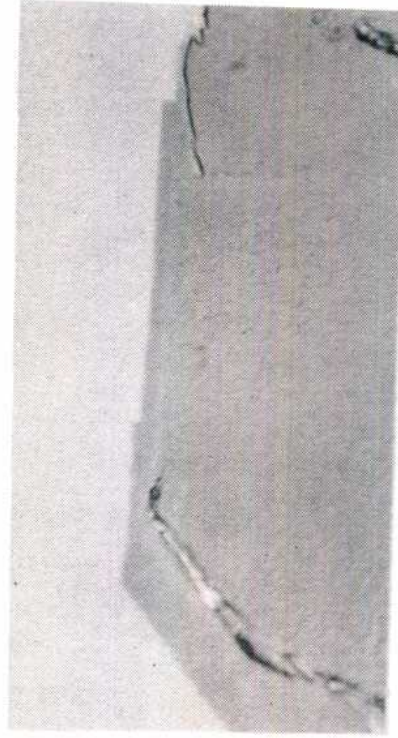


Fig. 13- Escalones "rectangulares" en la interfase d de la fig. 8b.

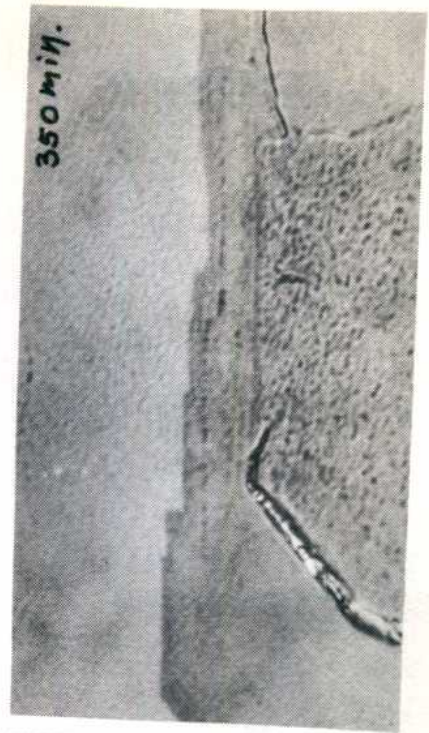
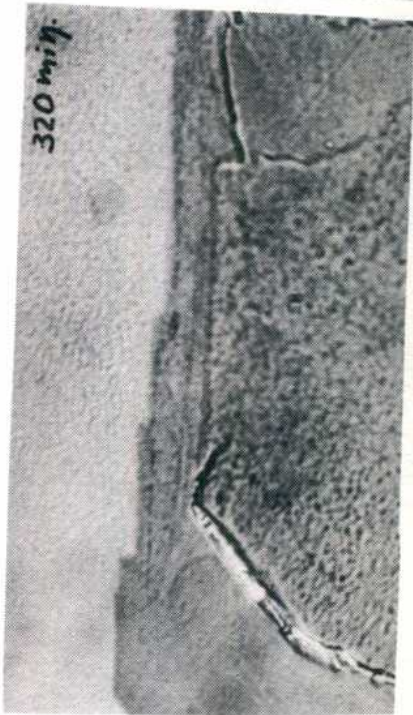
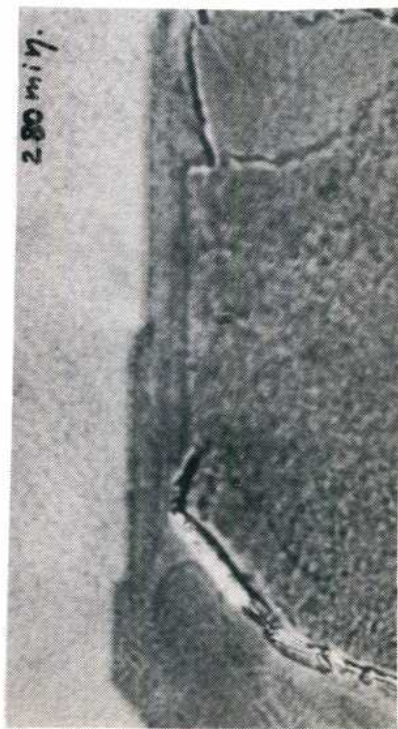


Fig. 14- Interfase de la fig. 13 para estados más avanzados de la transformación.

de la transformación a un lado de la macla. Pueden verse claramente las marcas dejadas por el sucesivo avance de escalones, y cómo el crecimiento de la zona indicada por la flecha parece estar interrumpido. La dificultad para el avance es sólo superficial ya que, en recocidos posteriores hechos después de pulida la probeta, se observó un crecimiento uniforme (Fig.17. La flecha señala el punto a de la Fig.16).

Tal como se dijo recién, las secuencias siguientes de interfases corresponden a series de recocidos - fotos a 50° y 70° C realizadas en termostato. De éstas pudieron extraerse las conclusiones más importantes respecto del movimiento de las interfases.

La serie a, b y c de la Fig.17, muestra el avance de un escalón. En el cuadro c se ve que antes del pasaje del escalón la "meseta" ha avanzado una cierta cantidad (falso crecimiento por escalones).

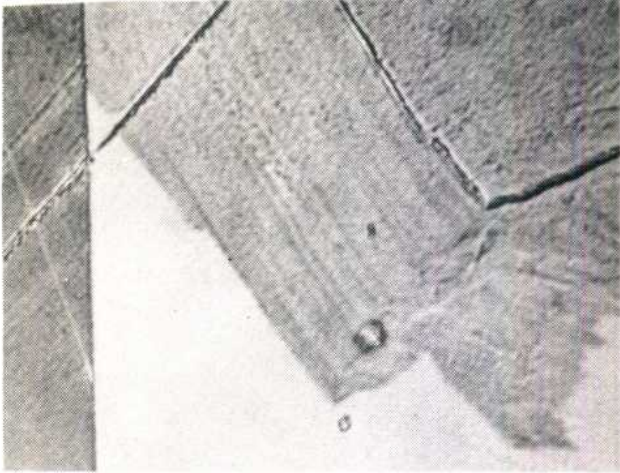
Una interfase en la que se presenta un típico crecimiento de escalones es la mostrada en las Figs.18 y 20. Se ve un ataque preferencial en el borde de cada escalón después de los sucesivos recocidos en el termostato, en los cuales la probeta estaba en aire, y que el movimiento de la interfase se produce sólo por el avance lateral de los escalones. Un detalle de la última foto de la secuencia de la Fig.18 muestra nítidamente este hecho (Fig.19).

De las experiencias con el termostato a 50°C y de la serie de recocidos largos sin pulido intermedio se ha determinado la energía de activación para el avance perpendicular de las interfases de las Figs.18 y 20. Se encontró  $Q = 19$  kcal/mol.

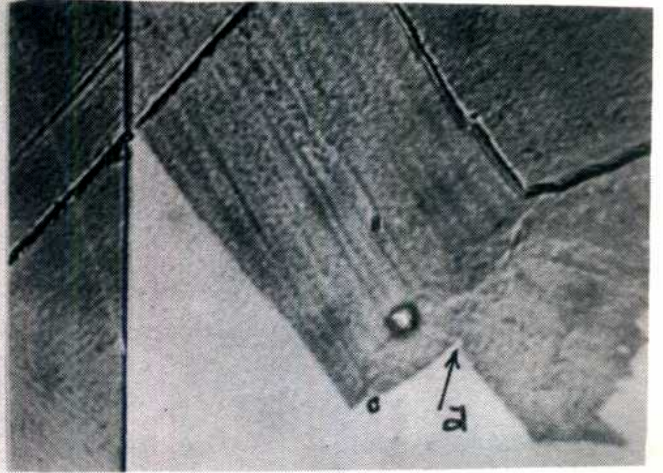
Utilizando los recocidos a 50° y 70° en el termostato se calculó la energía de activación de la interfase mostrada en la Fig.17 en las direcciones marcadas b y d. Las energías son de 25 y 23 kcal/mol respectivamente. Finalmente se calculó la energía de activación para la interfase de la Fig.13, que resultó ser de 19 kcal/mol.

A partir de las mismas experiencias se calculó la energía de activación para el movimiento lateral de uno de los escalones, y con ese dato se calculó el logaritmo del factor de frecuencia:  $\ln A = \ln v + Q/RT = 24.3$ . Este resultado se usó para determinar la energía de activación para el avance lateral de los otros escalones de las mismas interfases. El valor hallado es de 18 kcal/mol. En la Tabla 2 se muestra el movimiento de los distintos escalones y los valores de  $Q$  para cada uno de ellos. Esta energía experimental de activación, obtenida a partir del movimiento lateral de cada escalón, correspondería a la energía de activación del proceso más frecuente para el movimiento de la interfase.

175 min.



205 min.



235 min.

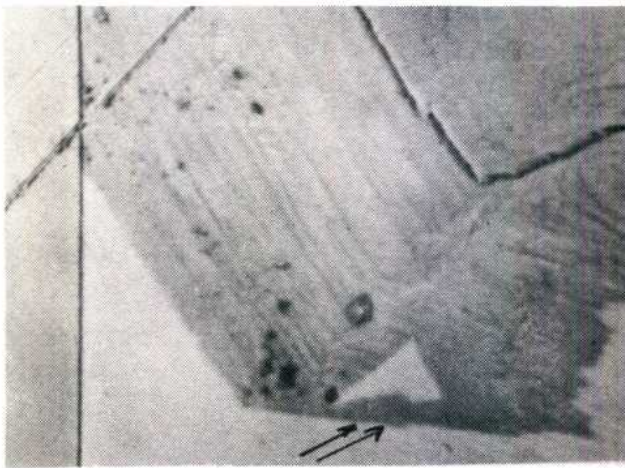
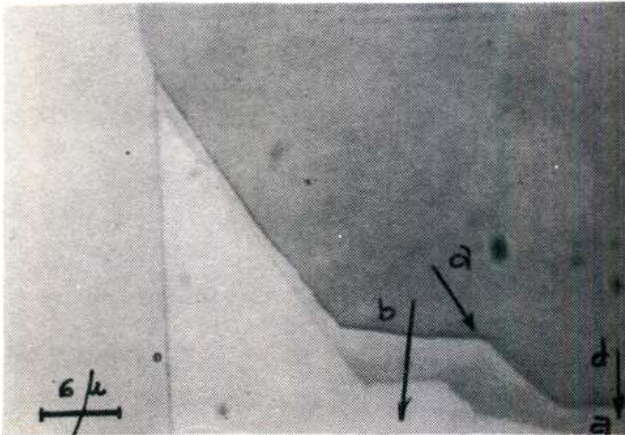
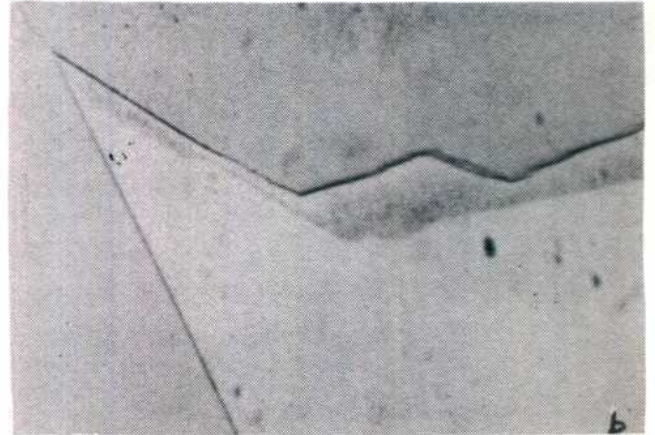


Fig. 16- Marcas de las sucesivas posiciones de la interfase de la fig. 9 durante un recocido a 70°C. La flecha señala un punto de anclaje superficial.

265 min.



275 min.



385 min.

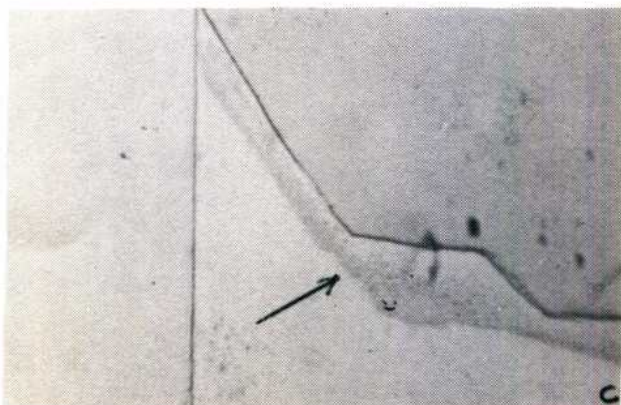


Fig. 17- Crecimiento en la misma interfase de la fig. 16. Después de pulida la probeta el punto a avanza normalmente. En c se observa falso crecimiento lateral.

325 MIN.

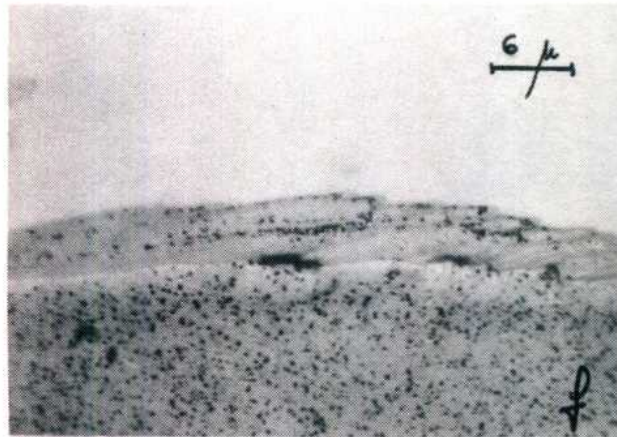
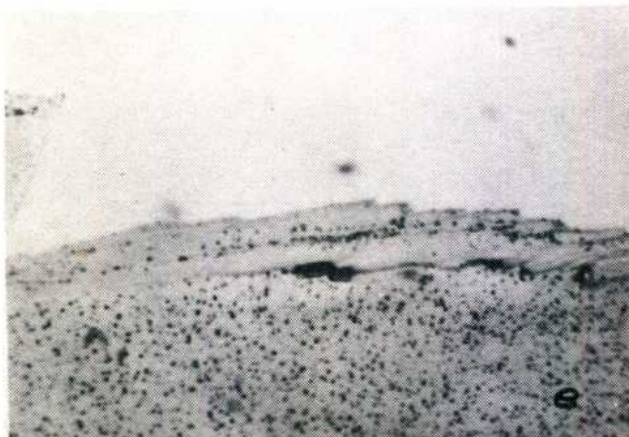
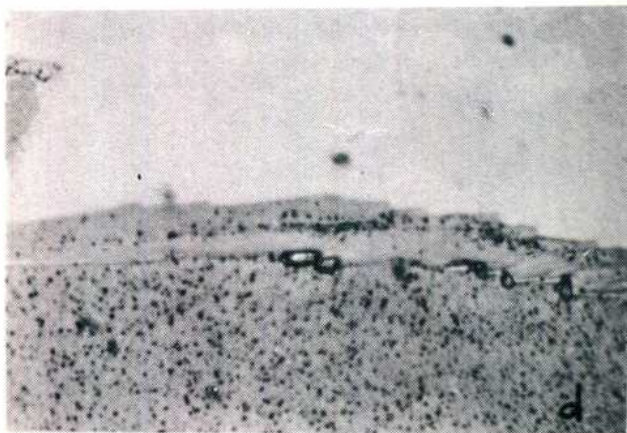
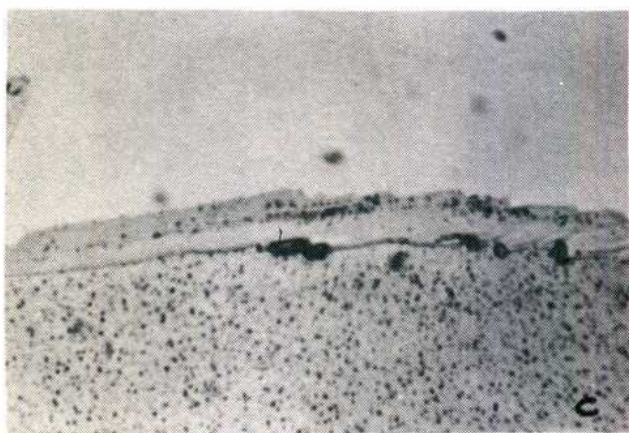
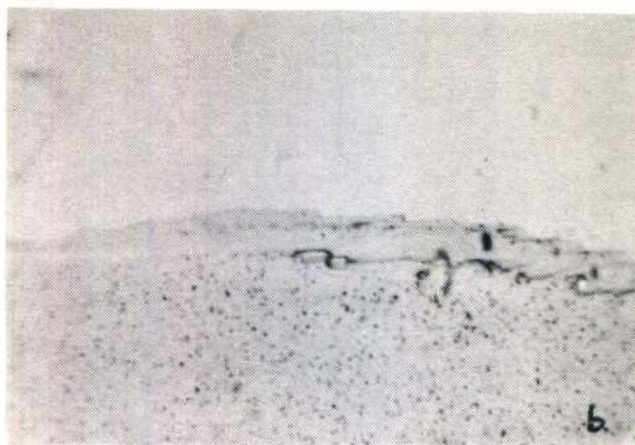
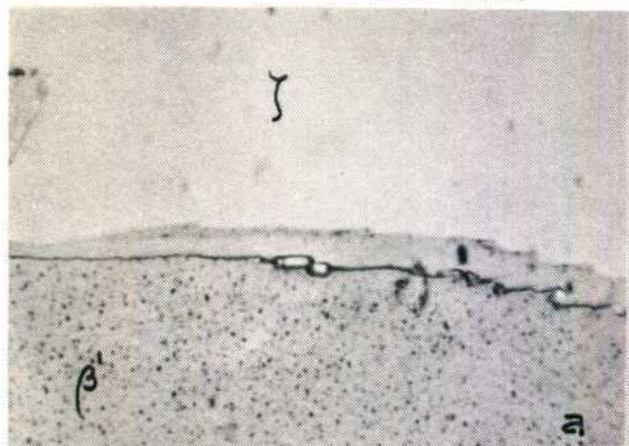


Fig. 18- Avance de la interfase a de la figura 8c por el movimiento lateral de escalones (recocidos a 70°C. Fotos cada 10 min).

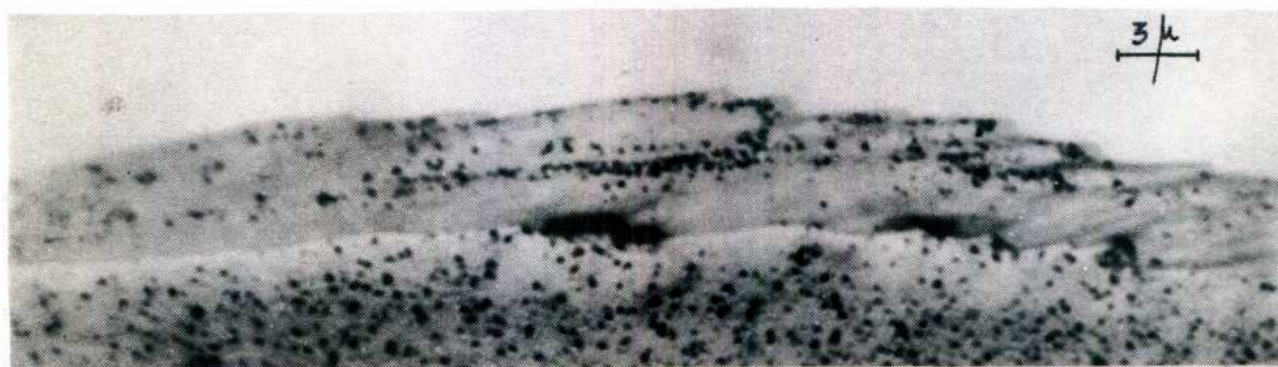


Fig. 19- Detalle de la foto 18 f.

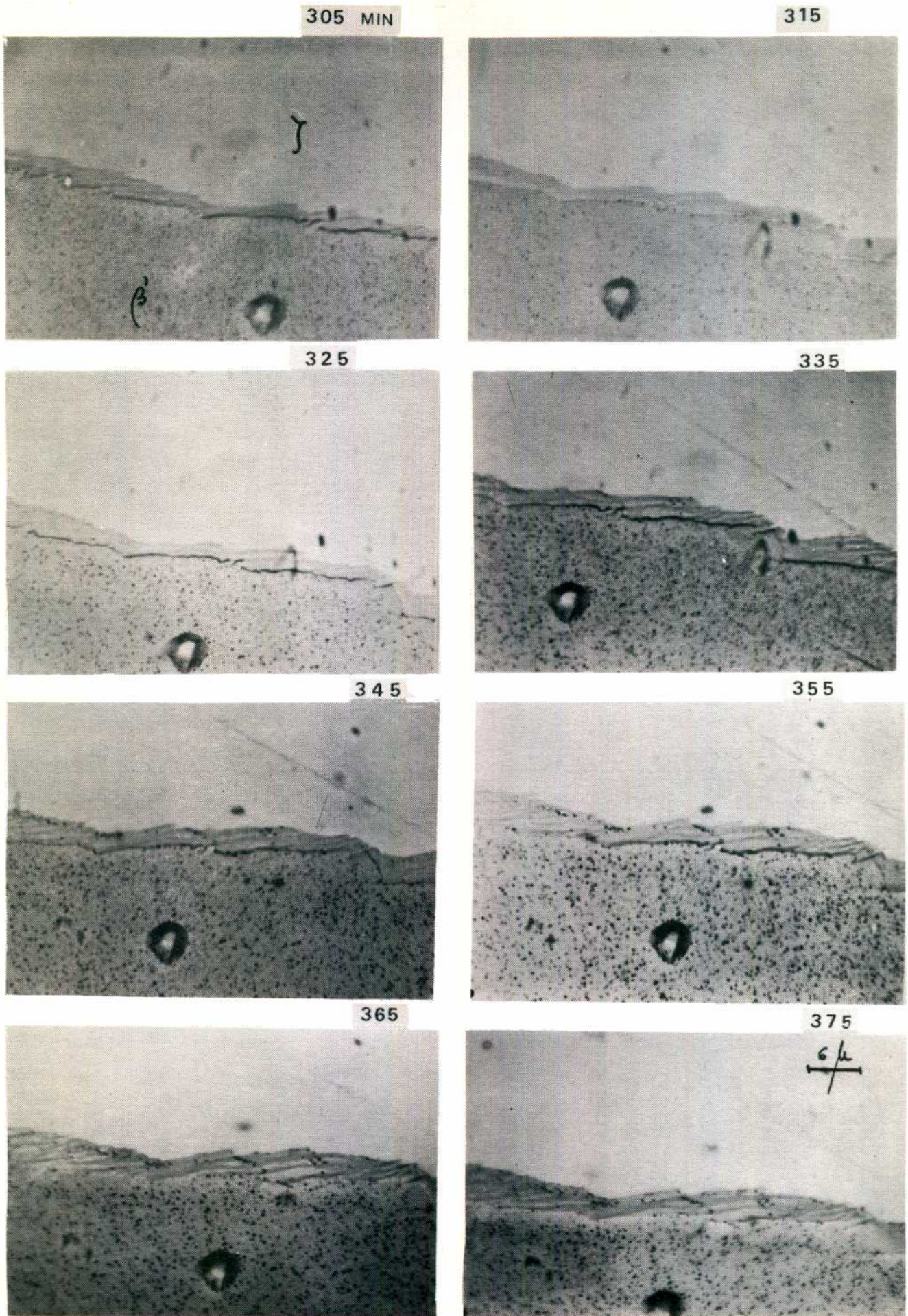
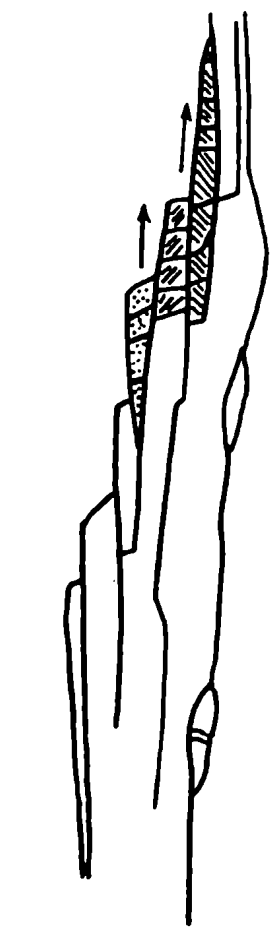
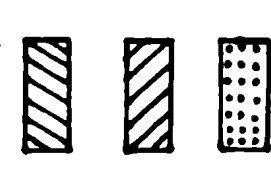
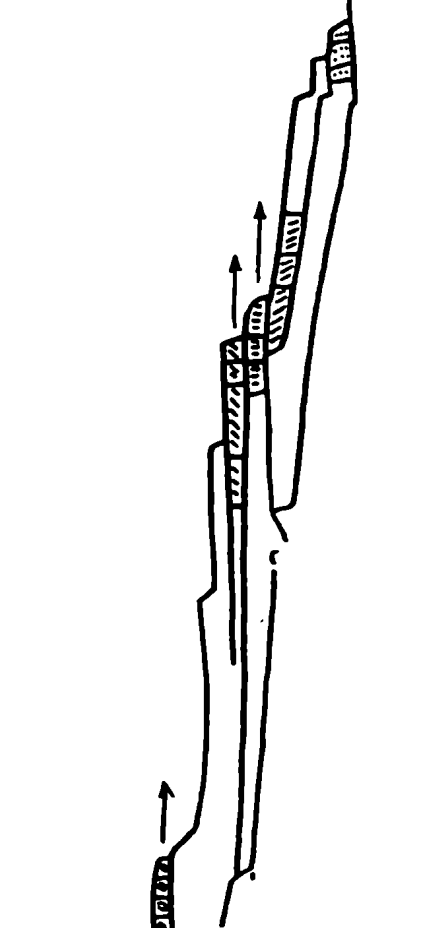
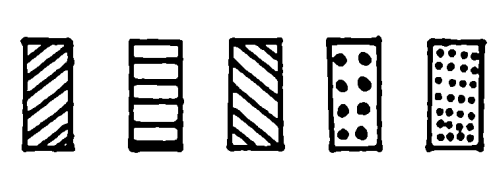


Fig. 20- Avance de la interfase b de la fig. 8c por el movimiento lateral de escalones (recocidos a 70 °C). Fotos cada 10 min.



TABLA 2

INTERFASE DE FIGURA ..		ESCALON	Q (K.CAL/MOL)
21			<p>18 ± 3</p> <p>18</p> <p>18</p>
22			<p>18</p> <p>18</p> <p>18</p> <p>18.5</p> <p>19</p>

En algunas experiencias aparecieron líneas de deslizamiento en la fase exagonal inicial. La fase  $\beta'$  "penetra" entre esas líneas tomando la muestra las características mostradas en las Figs. 21 y 22. Como el plano de deslizamiento es el (0001) para un cristal exagonal, se puede concluir que, en general, ni la interfase, ni la dirección de crecimiento son paralelas al plano basal. En la fase cúbica de cuerpo centrado no aparecieron líneas de deslizamiento.

#### 4. Experiencias de rayos X

La Fig. 23a muestra el diagrama de difracción del plano basal de uno de los monocristales estudiados en la cabeza goniométrica por el método de rayos X de Laue. Sin modificar la posición que daba ese diagrama se fueron haciendo sucesivos recocidos de 30 minutos a aproximadamente 80°C, obteniéndose la secuencia mostrada en la Fig. 23b, c y d. Se observa cómo empiezan a aparecer los sucesivos anillos de Debye (que pueden interpretarse como producidos por la difracción de las radiaciones características  $K_\alpha$  y  $K_\beta$ ) a medida que progresa la transformación. Coexisten entonces esos anillos con el diagrama inicial del monocristal exagonal, debilitándose éste cuando disminuye la fracción no transformada. En esta primera etapa de la transformación los anillos tienen una intensidad bastante uniforme. En la figura e, sin embargo, hay una zona de una intensidad mucho mayor que el resto. Esto indicaría una cierta textura (distribución preferencial de las orientaciones de los granos de un policristal) en contraposición con una distribución de granos al azar. Para tratar de realizar un estudio cualitativo de la posible textura de la transformación se hicieron las rotaciones mencionadas en IV.4. Las Figs. f, g y h corresponden a rotaciones de la cabeza goniométrica que sostiene la muestra de a 10° en el sentido de las agujas del reloj y las i, j y k en el sentido contrario a partir de e. La calidad de los diagramas obtenidos no fue lo suficientemente buena como para poder hacer ese análisis, pero dejaron ver claramente que no hay una relación cristalográfica definida entre la fase  $\zeta$  y la  $\beta'$ , es decir, en un monocristal  $\zeta$  original crecen muchos granos  $\beta'$  con una distribución prácticamente al azar. Midiendo el diámetro de los anillos de Debye en la foto e, y sabiendo que la distancia muestra-película es 3 cm, es posible obtener el ángulo de Bragg, y con él los índices hkl de los planos que difractan a partir de:

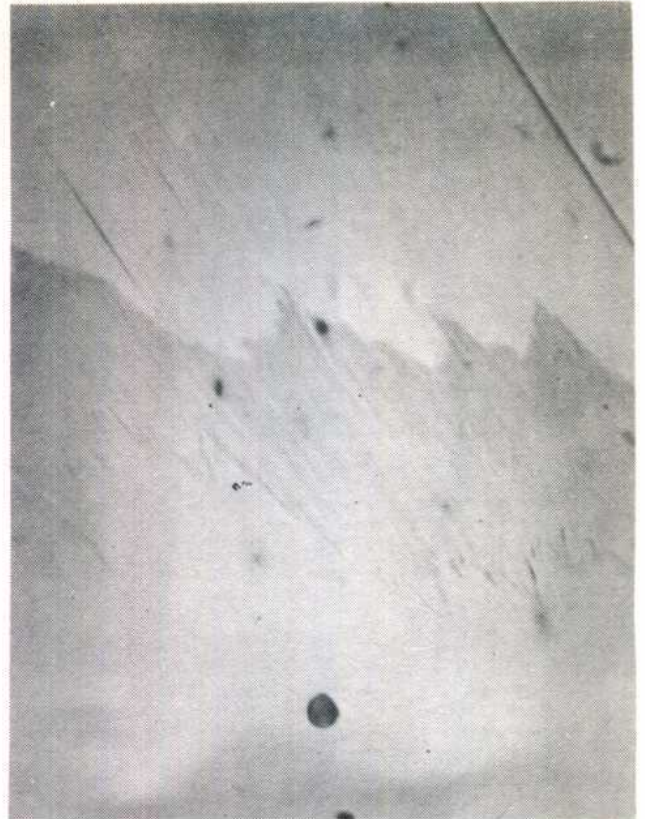
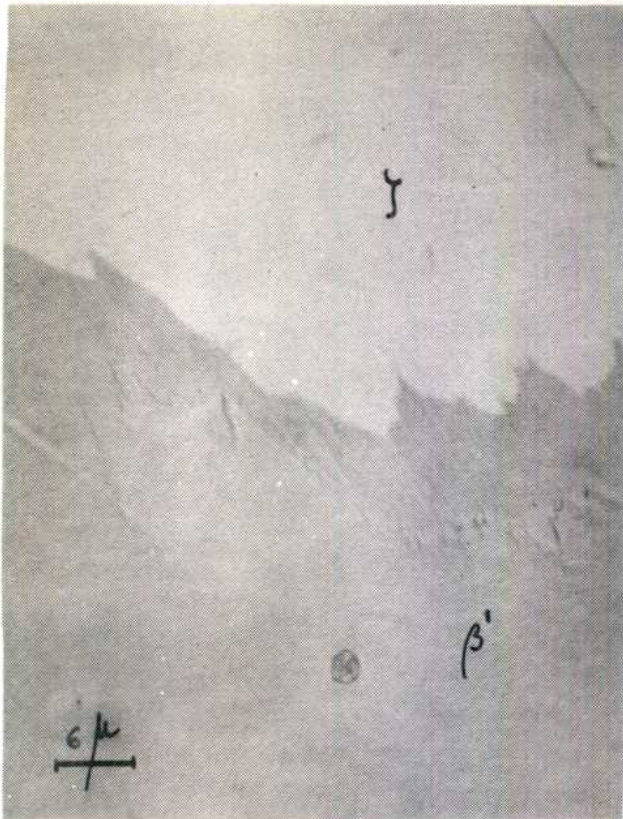


Fig. 21- Líneas de deslizamiento en la fase exagonal inicial-  
La fase  $\beta'$  que crece "penetra" entre las mismas.

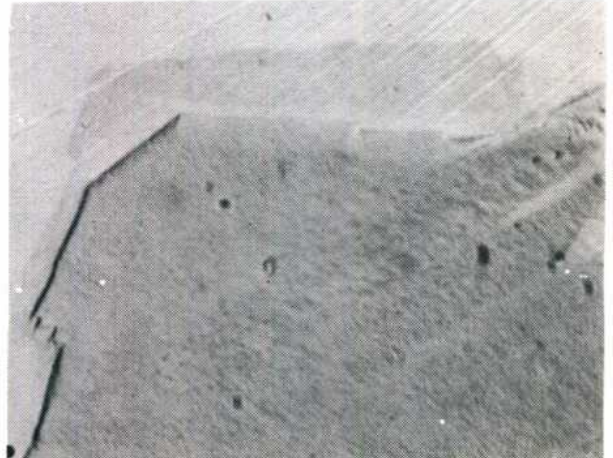
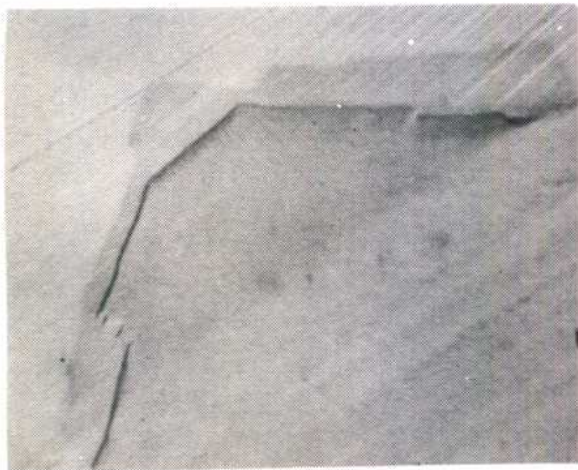
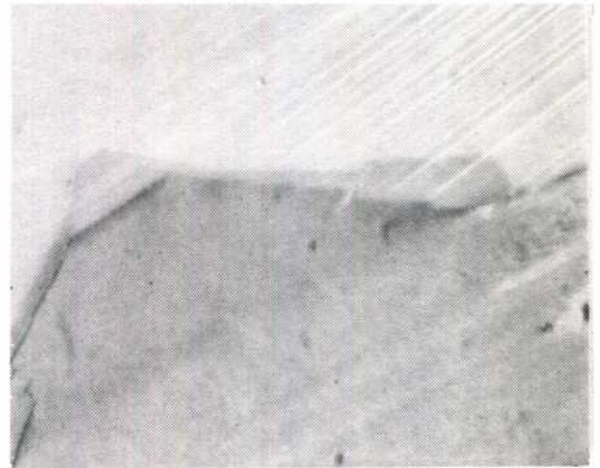
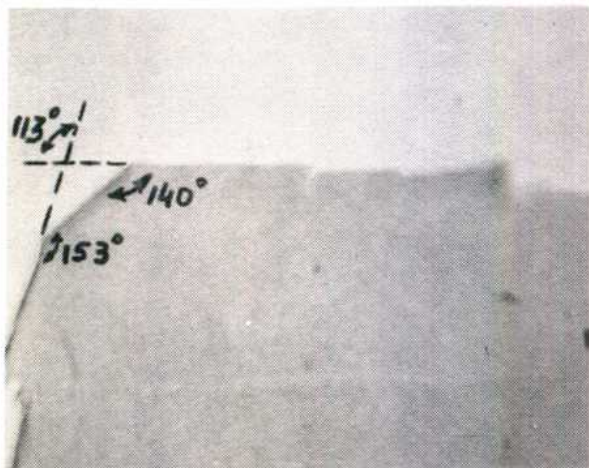


Fig. 22- El plano basal exagonal no es paralelo a la interfase.

$$\operatorname{tg} (\pi \cdot 2\theta) = \frac{V}{2D}$$

(V es el diámetro del círculo de Debye, D la distancia muestra-película)

$$y \quad (h^2 + k^2 + l^2) = \frac{4a^2 \operatorname{sen}^2 \theta}{\lambda^2}$$

(a es el parámetro de red)

Conocida la suma de los cuadrados, hay tablas que dan directamente los valores individuales de cada término para cada estructura. Considerando la línea  $\lambda_{K\alpha} = 1.79 \text{ \AA}$  para el cobalto, resulta, para los hkl correspondientes al primer y tercer círculo (222) y (310) respectivamente.

El segundo círculo corresponde a difracciones producidas por la  $K\beta$  del Co de  $\lambda_{K\beta} = 1.62 \text{ \AA}$ . Los índices hkl de los planos que difractan son (321).

En todas las experiencias realizadas se obtuvieron los mismos hkl independiente de la orientación inicial del monocristal, lo que confirma la distribución al azar supuesta para esas direcciones. Además, lo más probable es que, si existe una distribución al azar para la dirección  $[222]$  alrededor de la  $[0001]$  lo mismo ocurra para todas las otras direcciones.

Uno de los monocristales  $\zeta$ , que prácticamente transformó todo a la fase cúbica  $\beta'$  en las experiencias de rayos X, se calentó a  $294^\circ\text{C}$  durante 20 horas para ver si al templar se obtenía nuevamente el monocristal  $\zeta$  inicial, o si en su lugar aparecía un policristal exagonal. El Laue obtenido después del recocido se muestra en la Fig.24. El resultado indica que se está en presencia de un policristal de tamaño de grano de aproximadamente  $10\mu$  orientado totalmente al azar. La disminución del tamaño de grano a través de una transformación de este tipo fue encontrada ya por Speich<sup>(1)</sup> en otros materiales.

Una cosa interesante de señalar es que, a pesar del crecimiento al azar de  $\beta'$ , los ángulos (formados por las caras) bajo los cuales avanza esa fase tienen sólo los valores  $90^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $153^\circ$  y  $113^\circ$ . Este último se presenta cuando se produce el efecto (bastante frecuente) mostrado en la Fig.22. Allí la interfase que desaparece es paralela a las líneas de deformación y, por lo tanto, al plano (0001).

A lo largo de la presentación de los resultados experimentales se ha señalado en varias oportunidades que el crecimiento en la superficie es algo distinto al del interior de la probeta. Para decidir cuál es la influencia de la superfi



a



b



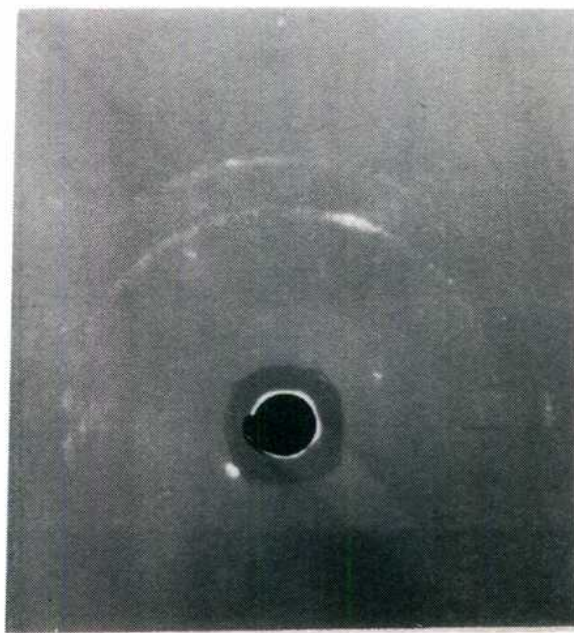
c



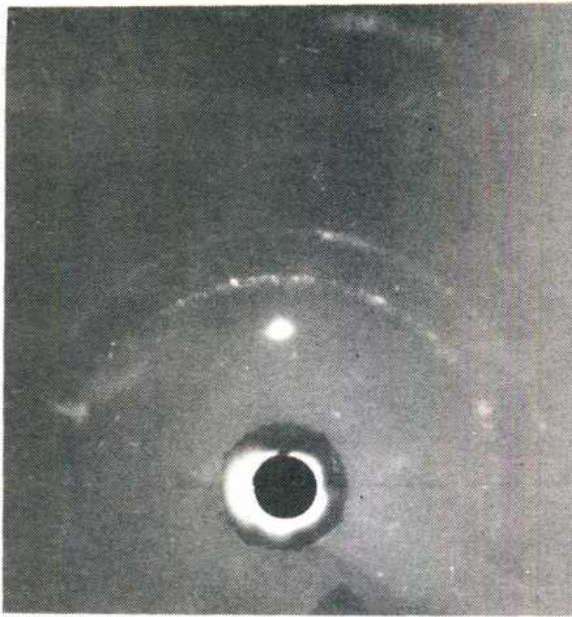
d



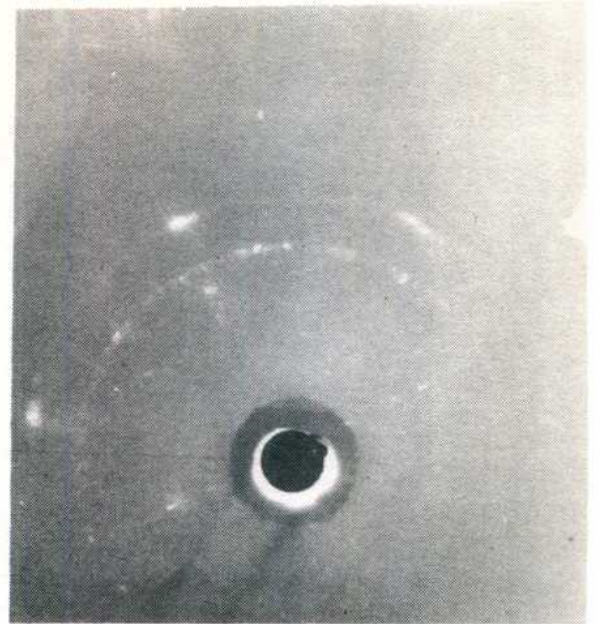
e



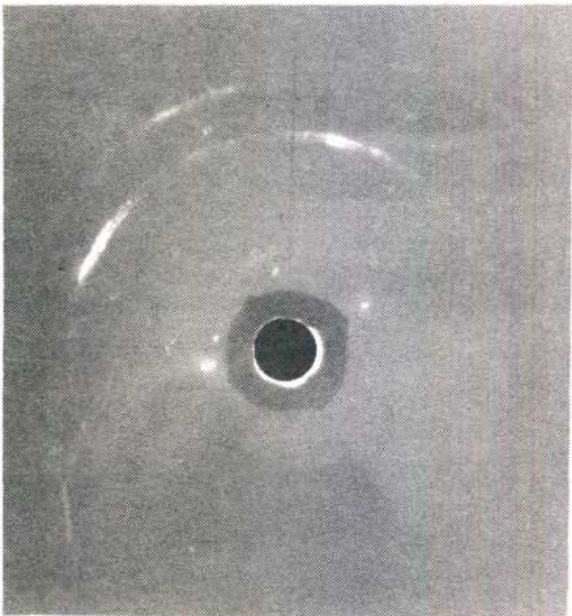
f



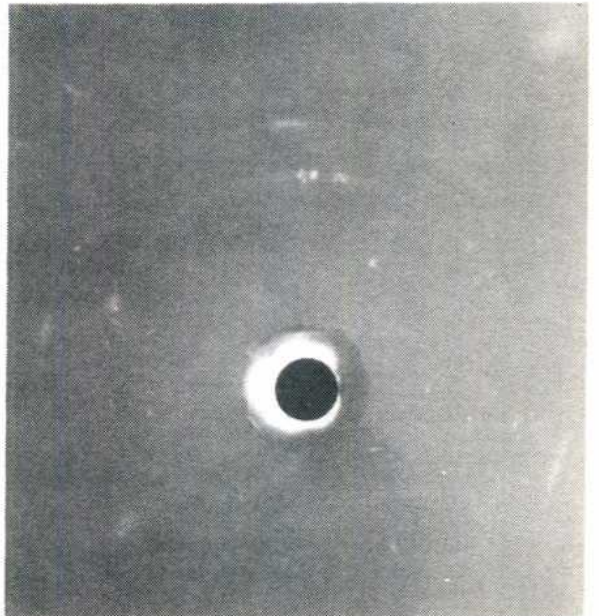
g



h



i



j



k

Fig. 23- a) diagrama de un mono cristal exagonal (plano basal a proximadamente perpendicular al haz de rayos X. b) Idem después de 20 min. de calentamiento a 80°C. c) después de 60 min. d) después de 100 min. e) después de 130 min. f) las mismas condiciones de e) rotada la muestra 10° en el sentido de las agujas del reloj. g) Idem 20° h) Idem 30°. i) las mismas condiciones de e) pero rotada 10° en sentido contrario a las agujas del reloj. J) Idem 20°. k) Idem 30°.

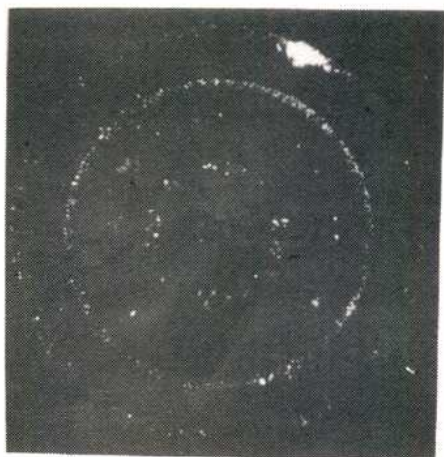


Fig. 24- Anillos de Debye producidos por el policristal exagonal obtenido del monocristal que da el Laue 23a después de producida la transformación.

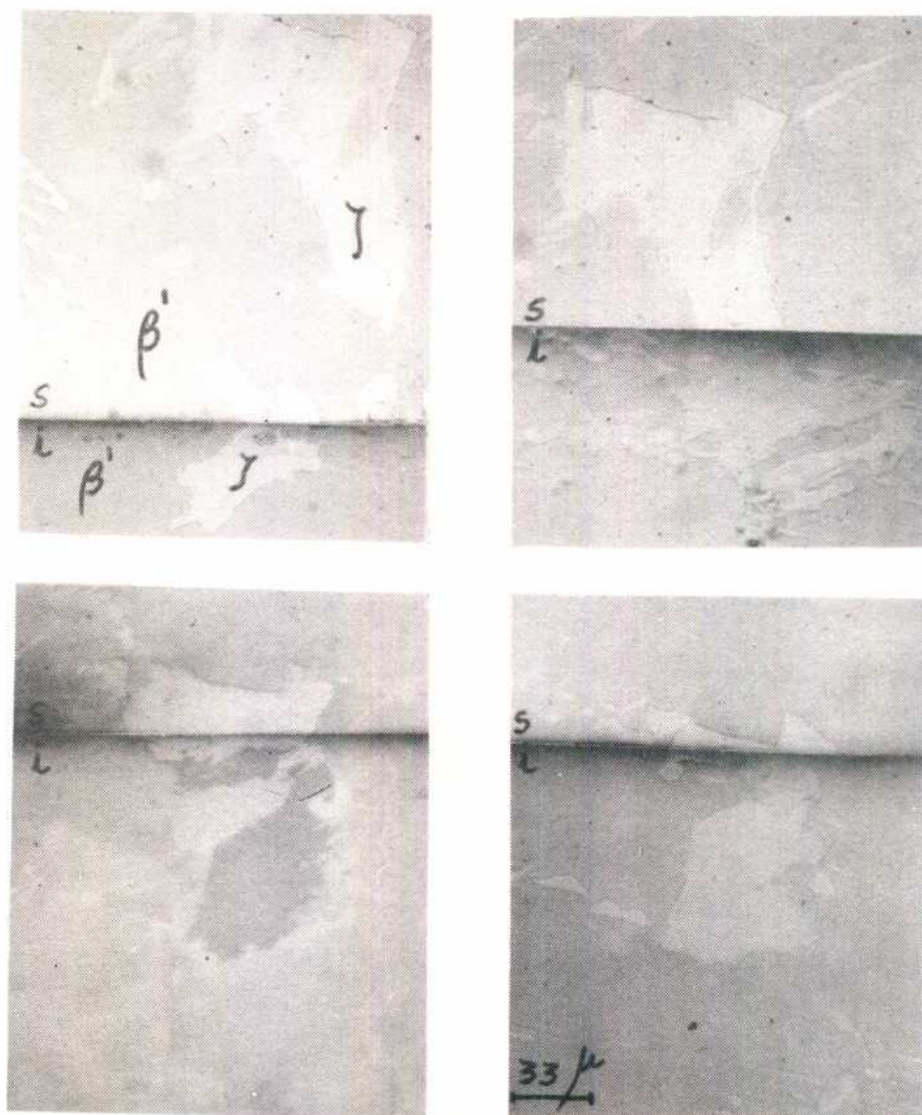


Fig. 25- Sucesivos cortes transversales de la zona de una probeta parcialmente transformada. Las fotos s corresponden a la superficie y las i a las caras transversales.

cie sobre la transformación, se realizaron sucesivos cortes transversales de probetas parcialmente transformadas. Las Figs.25a, b, c y d muestran una de las secuencias anteriormente mencionadas. Las características morfológicas que se observan son similares en el interior y en la superficie, lo que indicaría que en esta transformación la superficie no actúa como centro de crecimiento preferencial. Esto permite decir que, si bien las energías de activación fueron determinadas en base a observaciones superficiales, los valores hallados corresponden a la energía de activación del proceso que tiene lugar en el volumen.

Otra cosa que puede verse es que el plano de la interfase no es perpendicular a la superficie libre y que, además, tiene diferentes orientaciones según la posición en que se realice el corte de la interfase. Esto, con los datos experimentales que se tienen imposibilita la determinación de los planos de avance de la interfase, a partir de la medición de los ángulos de las trazas de los mismos sobre la superficie.

##### 5. Observaciones en películas delgadas

Las Figs.26a y 26b muestran una zona típica de una película delgada de Ag-Cd 51% at. Cd observado en el microscopio electrónico en un portamuestras común. Esto hace suponer que, debido al calentamiento del haz, la muestra pasó de la fase inicial metaestable  $\zeta$  a la estable  $\beta'$ , y las estructuras observadas corresponderían a esta última. En ambas fotos se ven dislocaciones en subgranos y agujas que podrían ser finos precipitados de fase  $\alpha$ .

Las Figs.27a y b son fotos de una misma zona de otra película delgada de las mismas características de la anterior, y corresponden a distintas inclinaciones respecto del haz electrónico. En a se ve un conjunto (pile-up) de dislocaciones (que desaparecen para otras posiciones de la película delgada) superpuestas a fallas de apilamiento. Al rotar  $7^\circ$  respecto de la posición a aparecen precipitados (probablemente de fase  $\alpha$ ) en la zona 4.

En la Fig.28a aparece otra zona de la misma muestra en la que se ve un grano dentro del cual hay varios subgranos. La Fig.28b es un detalle de la zona (1) donde pueden verse dislocaciones paralelas de borde, formando un borde de pequeño ángulo.

La Fig.29 es una foto de otra muestra de la misma aleación, estudiada en platina fría. Después de un tiempo en que la probeta estuvo a menos de  $0^\circ\text{C}$  se retiró el N líquido y la temperatura se mantuvo en aproximadamente  $130^\circ\text{C}$  por calenta



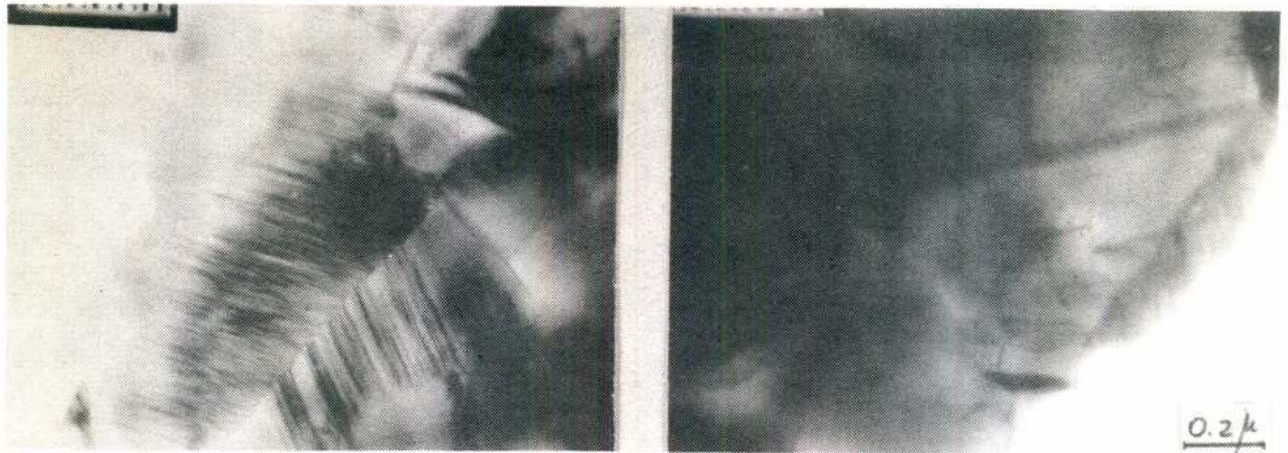


Fig. 26 a y b- Zona típica de una muestra 51 % at. Cd observada por transmisión en el microscopio electrónico.

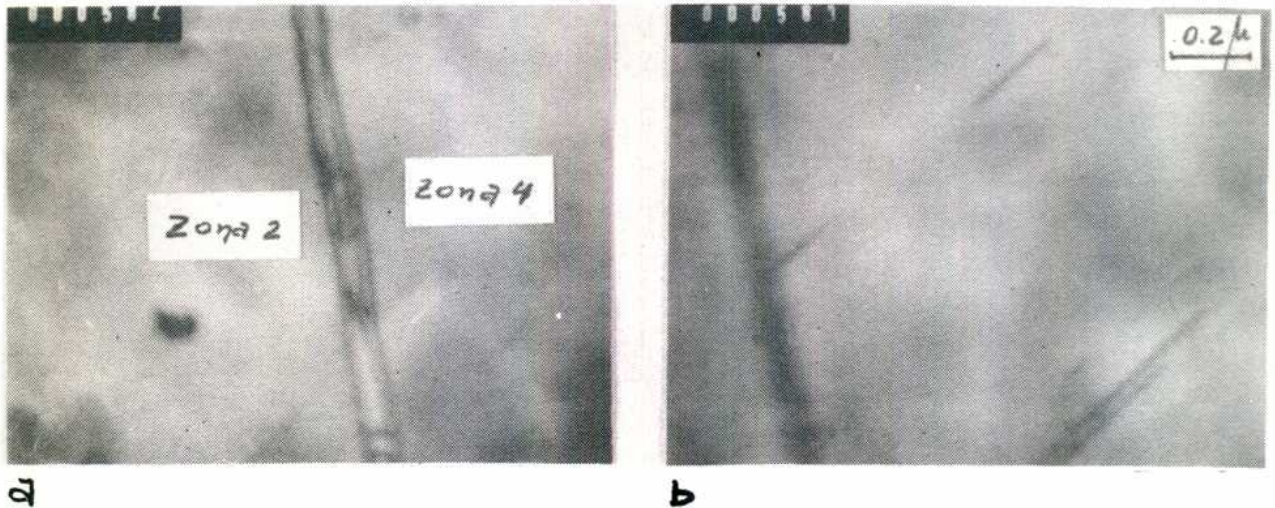


Fig. 27- a) conjunto de dislocaciones. b) Precipitados en la zona 4 de la muestra anterior.

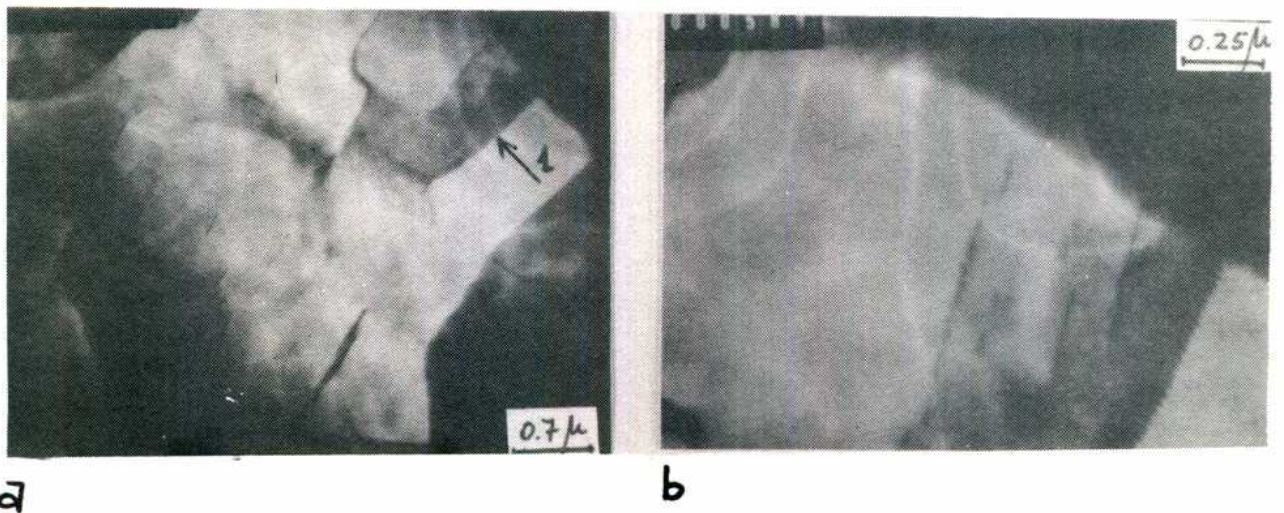
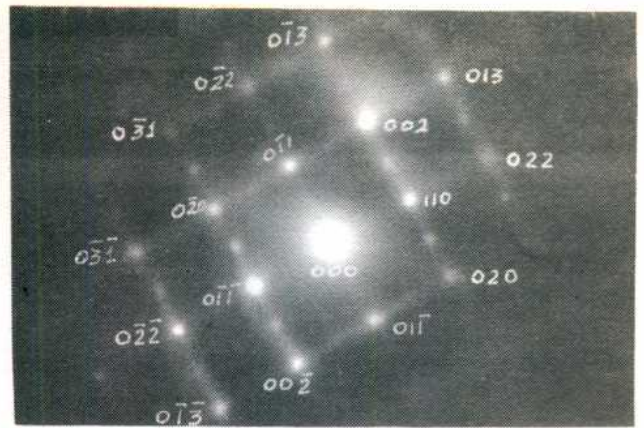
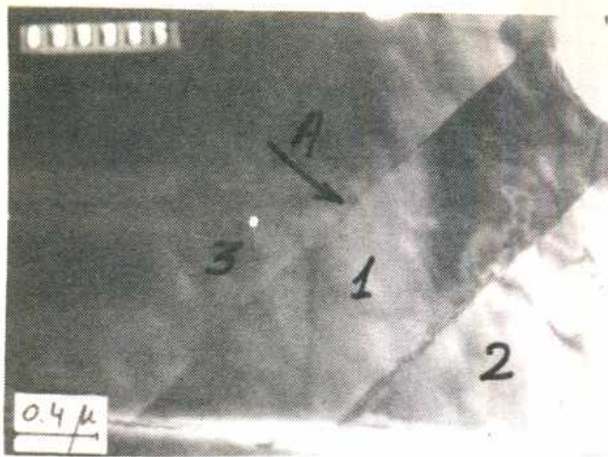
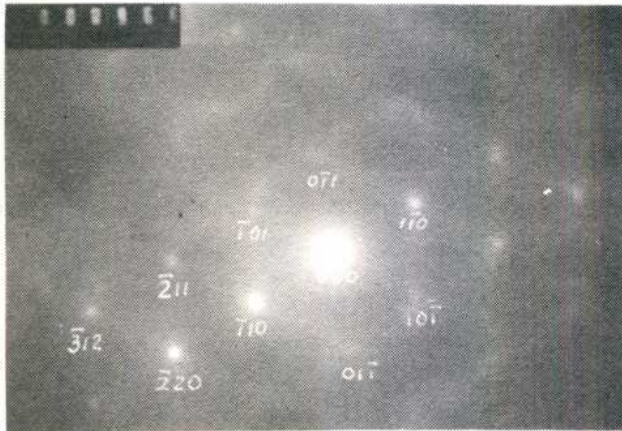


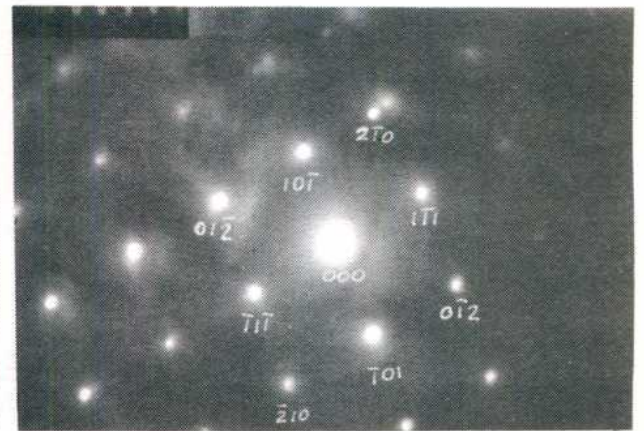
Fig. 28- a) zona de la muestra anterior. Subgranos dentro de un grano. b) detalle de la zona 1.



a) (100) fcc



b) (111) fcc



c) (121) hcp

Fig. 29- Muestra 51 % at. Cd estudiada por transmisión en la platina fría del microscopio electrónico y respectivos diagramas de difracción. a) diagrama de zona 1; b) diagrama zona 2; c) diagrama zona 3. A sería una interfase.

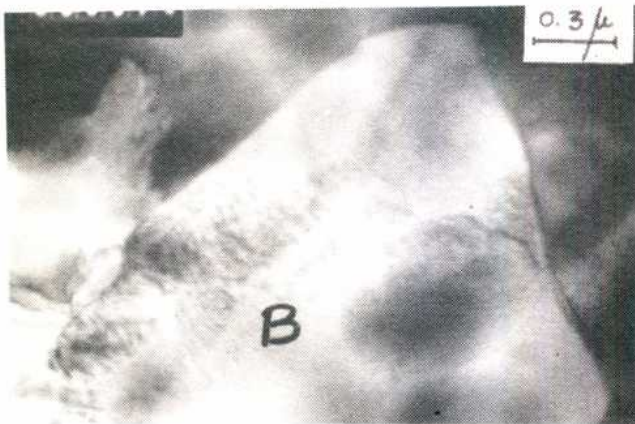


Fig. 30- La misma muestra de la fig. 29 y el correspondiente diagrama de difracción de la zona B. ((111) fcc)

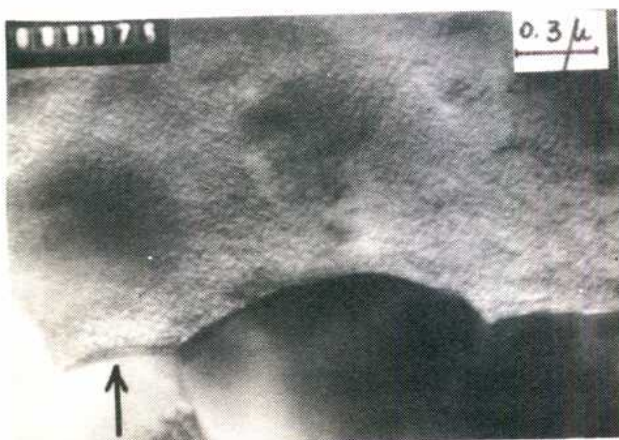


Fig. 31- Franjas de igual espesor en un borde de grano.

miento del haz. Los diagramas de difracción de las zonas 1, 2 y 3 se muestran en a, b y c, respectivamente. La identificación hecha de los mismos permite decir que la estructura de las zonas 2 y 3 es cúbica de cuerpo centrado, mientras que la estructura de la zona 1 es exagonal. De esto surge que A es una interfase de transformación  $\zeta/\beta'$  con un probable escalón. La región B de la Fig. 30a da el diagrama de difracción 30b. Esto permite afirmar que B es una zona bcc transformada y que su límite sería otra interfase  $\zeta/\beta'$  en la que también se tendría un escalón.

Finalmente, en la Fig. 31, se observan en el borde de grano franjas de igual espesor, lo que indica la existencia de relieve. Después de una hora de calentamiento de esa zona no se produjo ninguna modificación por lo que se supone que el borde de grano separa dos granos bcc ya transformados.

Para tener una caracterización real de la transformación sería necesario una sistematización de las observaciones, ya que de los resultados obtenidos no puede sacarse ninguna conclusión definitiva.

Nota: Los diagramas de difracción obtenidos con el microscopio electrónico son directamente los planos de la red recíproca de la estructura real.

## 6. Resumen de los resultados experimentales

1. La fase  $\beta'$  nuclea en los bordes de grano de la fase  $\zeta$  y en imperfecciones superficiales (rayas de pulido) (Fig. 1).
2. No hay relación de orientación entre la fase inicial  $\zeta$  y la final  $\beta'$  (Fig 23)
3. Existe un amplio rango de valores de energía de activación en una misma muestra y en muestras de distinta composición (Tabla 1).
4. Las interfases presentan secciones rectas y curvas que varían de carácter durante el crecimiento (Fig 1).
5. El plano de la interfase no es en general perpendicular a la superficie libre. La morfología de las muestras es similar en la superficie y en el interior.
6. Aparecen escalones en las interfases (Figs. 12, 13, 14, 18 y 20).
7. Aparecen marcas en la superficie dejadas por los sucesivos avances de los escalones (Fig. 16).

8. Hay un ataque preferencial en el borde de cada escalón durante los recidos en aire (Figs.18 y 20).
9. Las interfases con escalones sólo avanzan por el avance lateral de escalones (Figs.18, 19 y 20).
10. La energía de activación experimental para el movimiento lateral de escalones es 18 kcal/mol.
11. Ni la interfase, ni la dirección de movimiento son paralelas al plano basal exagonal (Fig.22).
12. Precipitados inhibirían el movimiento de las interfases (Figs.10a y b)

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) Speich, G.R. and Szirmai, A. - Trans. of the Metallurgical Society of AIME-245, 1063, 1969.

## VI - DISCUSION

### 1. Interfases

Tal como se dijo en el análisis de los resultados experimentales, algunas interfases  $\zeta/\beta'$  desarrolladas durante la transformación  $\zeta \rightarrow \beta'$ , presentan macroescalones perfectamente definidos de aproximadamente  $1\mu$ . Las marcas que aparecen en la superficie después del pasaje del escalón (Fig.16), el ataque preferencial en los límites de los mismos durante los recocidos en aire (Fig.18 y 21), y el avance lateral independiente de cada uno de ellos permitiría decir que los macroescalones son "capas" de fase bcc ordenada ( $\beta'$ ), que crecen por la incorporación de átomos en el canto, y que presentan una pequeña desorientación entre sí. Un modelo que trate de explicar esta morfología de crecimiento, debe proponer la existencia de barreras en la fase  $\zeta$  inicial, responsables del frenado del crecimiento perpendicular durante el tiempo en que se produce sólo el crecimiento lateral, o debe proponer mecanismos de crecimiento que expliquen las diferencias entre las velocidades de avance perpendicular y paralela a la interfase inicial. Para analizar el posible origen de una barrera de crecimiento paralela al lado plano de los escalones, puede considerarse lo siguiente:

- a) En el punto 12 del resumen de los resultados experimentales se ha señalado que los precipitados inhiben el movimiento de las interfases, por lo que podrían constituir una barrera de crecimiento. Si se observa el diagrama de equilibrio se ve que existe la posibilidad de precipitación de  $\alpha$  (que se produce en el plano basal de la  $\zeta$  inicial) o  $\gamma$  en el rango de temperatura y composición estudiados. Como la interfase de transformación no es paralela al plano basal exagonal (punto 11 del resumen de resultados experimentales), debe descartarse el rol de precipitados de  $\alpha$  en  $\zeta$  como origen de barreras que determinen la existencia de escalones. La observación de los macroescalones en muestras de composición inicial en las que no se produce precipitación de  $\gamma$  (49% at. Cd), descarta también la posibilidad de que precipitados  $\gamma$  sean la causa de la existencia de los mismos.
- b) Las observaciones realizadas en microscopía óptica y electrónica no revelan relaciones entre defectos en la fase  $\zeta$  y los lados planos de los escalones, por lo que la existencia de una barrera estructural al crecimiento (de la cual se tiene evidencias en aleaciones de Cu-Ga -ver apéndice I) en la fase  $\zeta$  puede también descartarse como origen de los mismos.

- c) Dado que las experiencias se realizaron isotérmicamente, y que la cantidad de calor liberada por unidad de tiempo es muy pequeña, no se puede atribuir a los efectos térmicos la existencia de una barrera de crecimiento que permita la formación de escalones.

En vista de estas consideraciones queda sólo por proponer que la existencia de escalones en algunas interfases  $\zeta/\beta'$  (que se traduce en una marcada anisotropía de crecimiento) se debe a que las mismas son paralelas a ciertas orientaciones cristalográficas de energía suficientemente baja como para constituir barreras primarias de crecimiento. Estas barreras primarias permitirían la formación de microescalones (altura del orden del parámetro de red), que, a partir de ese momento comenzarían su crecimiento lateral. Este crecimiento lateral se frenaría al encontrar el canto del microescalón un obstáculo (que podría ser un precipitado fino u otra configuración de baja energía  $\zeta/\beta'$ ) que formaría una barrera secundaria. Esta barrera secundaria detendría el crecimiento lateral de sucesivos microescalones hasta que el conjunto de los mismos alcanza un tamaño tal, a partir del cual se podría producir el avance del nuevo frente de transformación, a través de la barrera secundaria. La frecuencia y alto de los macroescalones dependería de la relación de energías entre las barreras primaria y secundaria.

Si  $E_p$  es sólo ligeramente menor que  $E_s$ , los escalones serían altos y aparecerían con poca frecuencia. Si, por el contrario,  $E_p \ll E_s$ , los escalones serían bajos (número de microescalones que lo forman menor que en el caso anterior) y más frecuentes.

Este modelo permitiría concluir que las sucesivas capas cristalinas (macroescalones de aproximadamente  $1\mu$ ) que se han visto crecer (Figs. 18, 19 y 20), estarían formadas por un conjunto de microcapas (microescalones cuya altura es del orden del parámetro de red), que avanzan simultáneamente después de romper una barrera secundaria.

La velocidad de avance total de la interfase con escalones, por lo tanto, estaría controlada por alguno de estos tres factores:

- a) velocidad de formación de escalones
- b) altura del canto del escalón
- c) velocidad lateral de migración del escalón.

dependiendo de las características propias de cada transformación.

La comprobación experimental de este modelo es difícil. Observaciones en el microscopio electrónico no pueden ser realizadas en condiciones adecuadas dado

que el calentamiento del haz de electrones introduce gradientes de temperatura importantes. Observaciones con rayos X sobre orientación son también difíciles debido al pequeño tamaño de los granos  $\beta'$  que crecen. Sin embargo, un modelo similar fue comprobado en el caso de cristalización a partir de líquidos, donde se observa con claridad la formación de interfases planas y con escalones, donde la frecuencia de éstos varía con el agregado de solutos que bloquean el crecimiento lateral.

## 2. Análisis de la forma de crecimiento de una interfase según la teoría de Cahn-Hilling.

Según lo analizado en la pág. 18 la comparación de  $\Delta F' = \frac{\sigma g}{a}$  con el valor de  $\Delta G_V$  (variación de energía libre que actúa como "driving-force" en una transformación) permitiría decidir qué forma de crecimiento (continua o por escalones) tendría una dada interfase.

Tomando de Tablas (1) el valor  $\Delta H_V$  (variación de entalpía entre las fases final e inicial) para la transformación  $\zeta \rightarrow \beta'$  de Ag-Cd 50% at. y considerando que las experiencias se hicieron a aproximadamente 100°C y que la temperatura de equilibrio entre ambas fases es 240°C, resulta:

$$\Delta G_V = \frac{\Delta H_V \Delta T}{T_0} = 330 \text{ cal/mol} \times \frac{\Delta T^{\circ}\text{K}}{513^{\circ}\text{K}} \times \frac{4.18 \times 10^7}{\frac{23.01 \text{ cm}^3}{2 \text{ mol}}} = 2.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2 \Delta T$$

Para el  $\Delta T = 140^{\circ}\text{C}$  de las experiencias:

$$\Delta G_V = 2.4 \times (-140) \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2 = -3.36 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2 \quad (\text{b})$$

Tomando la energía libre interfacial  $400 \text{ erg/cm}^2$  y  $g = 1$  (interfase bien definida), resultaría:

$$-\Delta G_V = \Delta F'$$

cuando la altura del escalón fuera:  $a = 0.012 \mu$ .

Si  $a < 0,012\mu$  resultaría  $-\Delta G_V < \Delta F'$  y se tendría un crecimiento por movimiento lateral de escalones.

Si  $a > 0.038\mu$  sería  $-AG_v \approx \Delta F'$  y la interfase tendría un crecimiento continuo.

Si se acepta el modelo propuesto de barrera primaria y secundaria para la formación y movimiento de escalones, y se tiene además en cuenta que, según la teoría desarrollada precedentemente, para que sea posible el crecimiento por movimiento lateral de microescalones la altura del microescalón debe ser menor que  $12 \times 10^{-3}\mu$ , se puede decir que los macroescalones observados en las interfases de las Figs. 18 y 20 están formados, por lo menos, por aproximadamente 1000 microescalones que constituyen el frente que se mueve en conjunto.

El cálculo anterior descarta la posibilidad de discernir a través de la microscopía óptica el movimiento real (continuo o por escalones) de una dada interfase.

El aumento mínimo necesario para detectar un microescalón ( $a = 0.012\mu$ ) es de 42000x, que sólo puede conseguirse en microscopía electrónica o iónica. Sin embargo, observaciones de réplicas o con el SEM, no constituyen tampoco una solución, dado el bajo poder de resolución que se consigue en ellas ( $\approx 0.020\mu$ ). Sólo las observaciones en películas delgadas van a permitir dictaminar sobre el modelo propuesto.

### 3. Energía de activación

Los resultados experimentales muestran que las energías de activación, calculadas a partir del desplazamiento individual de las interfases observadas a bajos aumentos en la platina caliente, caen dentro de un rango de valores que va desde 5 kcal/mol hasta 40 kcal/mol.

Las experiencias de rayos X en Ag-Cd 50% at. han indicado, por otra parte, que no existe relación de orientación en la transformación  $\zeta \rightarrow \beta'$ , es decir, en un grano exagonal crecen granos cúbicos de prácticamente cualquier orientación.

Por analogía con el trabajo de Aust (pág. 4), en el cual se encuentra una variación similar de los valores de energía de activación para el movimiento de bordes de grano, en función de la orientación relativa de los granos que separa, se puede pensar, en principio, que los diferentes valores de energía de activación encontrados en Ag-Cd para el crecimiento de distintos cristales  $\beta'$  en un mismo grano  $\zeta$ , se deben a que se han medido velocidades de avance de interfases  $\zeta/\beta'$ , que separan pares de granos  $\zeta - \beta'$  con distinta relación de orientación.

La anisotropía en Q, que se encuentra cuando se consideran distintas direc-



ciones de un único cristal  $\beta'$  que crece dentro de un único grano  $\alpha$ , tiene que estar relacionada con la estructura de la interfase  $\alpha/\beta'$  (mejor o peor acomodamiento de los átomos).

La comprobación experimental de lo antedicho usando técnicas de rayos X para determinar relaciones de orientación de cada grano  $\beta'$  respecto del grano  $\alpha$  dentro del cual crece, podría realizarse con un equipo de micro haz de rayos X. Dicho equipo aún no está disponible en el país.

Los estudios con el S.E.M. de probetas parcialmente transformadas son importantes para relacionar los valores de energías de activación, calculadas a partir del desplazamiento de las interfases en dirección perpendicular a una posición inicial, con las características morfológicas de las mismas interfases observadas a aumentos 100 veces mayores.

La Fig.1 (S.E.M. - 10000x) muestra, por ejemplo, una interfase con "escalones triangulares", donde el avance total resulta del avance individual de cada escalón en una dirección que forma un cierto ángulo con la interfase inicial. Esto implica que el valor de  $Q$  para esa interfase, calculado a partir de observaciones en platina caliente, no puede interpretarse como energía de activación del proceso básico de crecimiento (movimiento individual de escalones), sino como la energía de activación del movimiento de todo ese complejo. Si la estructura de la interfase cambiara al cambiar la temperatura, la energía calculada daría idea simplemente de la dificultad relativa de movimiento de las dos estructuras.

A partir de las medidas de la velocidad de avance de las distintas interfases, y de las respectivas energías de activación calculadas, se obtuvieron los correspondientes factores de frecuencia ( $A$ ) (Tabla 3). Puede verse que a energías de activación altas (30-40 kcal/mol) corresponden altos factores de frecuencia ( $10^{18}$  -  $10^{21}$   $\mu$ /min) y a bajas energías de activación (0-10 kcal/mol) bajos factores de frecuencia ( $10$ - $10^4$   $\mu$ /min). No puede decirse, sin embargo, que haya una relación directa entre energías de activación y factores de frecuencia, ya que éstos dependen también de la velocidad de la interfase. Debe tenerse en cuenta, por otra parte, que no puede asignarse al valor calculado del factor de frecuencia un significado físico real, ya que se obtiene como extrapolación en la curva  $v = f \left( \frac{1}{T} \right)$  para  $\frac{1}{T} = 0$ . Como el rango de temperaturas en el que se mide  $v$  es muy pequeño ( $2.4 \times 10^{-3} \frac{1}{^\circ K} \leq \frac{1}{T} \leq 2.8 \times 10^{-3} \frac{1}{^\circ K}$ ) y alejado del origen, una pequeña variación en la pendiente de la recta (el error en  $Q$ , por ejemplo), se amplifica notablemente sobre las ordenadas, lo que enmascara cualquier dependencia del fac



Fig. 1- Interfase  $\gamma/\beta$  observada en el SEM

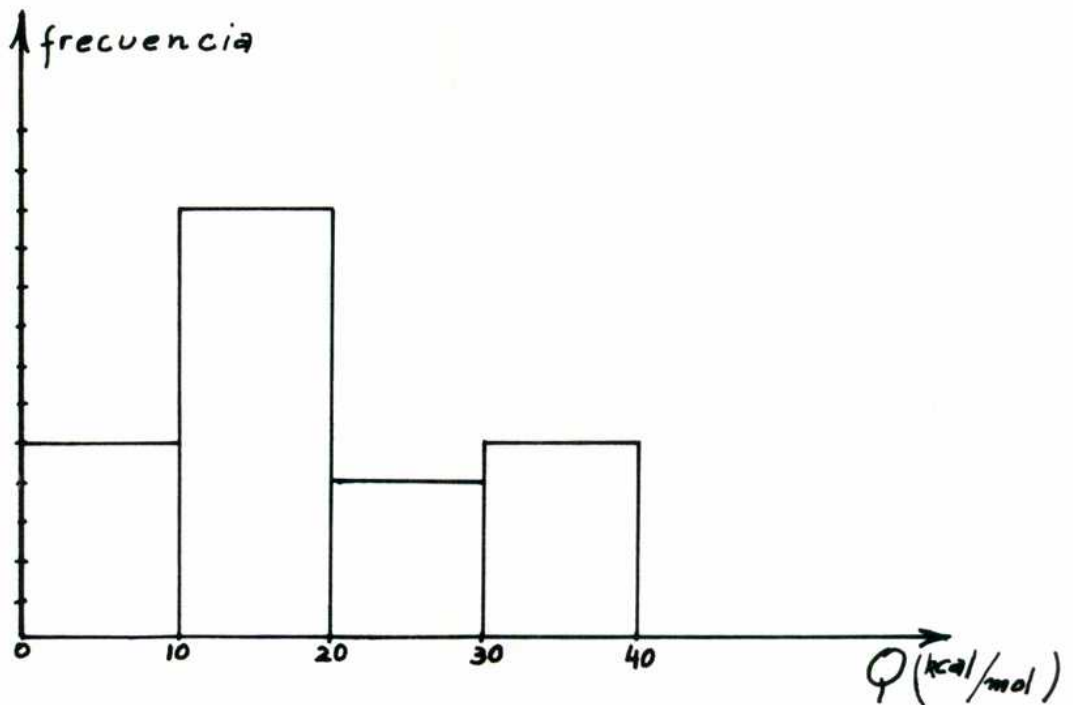


Fig. 2- Distribución de  $Q$ .

TABLA 3

Velocidad interfase/min	Temperatura °C	Q (kcal/mol)	A (w/min)
0.75	116	35	$2 \times 10^{19}$
0.019	101	39	$9 \times 10^{20}$
0.044	101	34	$3 \times 10^{18}$
0.58	94	33	$2 \times 10^{19}$
1.8	145	40	$1 \times 10^{21}$
0.8	116	25	$5 \times 10^{13}$
0.68	116	25	$9 \times 10^{13}$
0.65	116	29	$9 \times 10^{15}$
1.3	94	26	$2 \times 10^{15}$
1.45	94	12	$2 \times 10^7$
1.48	94	18	$7 \times 10^{10}$
0.66	110	11	$1.5 \times 10^6$
1.26	103	16	$4 \times 10^9$
1.23	103	11	$3 \times 10^6$
7.4	140	14	$2 \times 10^8$
14.7	140	15	$1 \times 10^9$
6.2	130	15	$7 \times 10^8$
13.8	159	10	$1.5 \times 10^6$
10.2	159	15	$4 \times 10^8$
14.4	159	16	$2 \times 10^9$
0.208	101	3	$1 \times 10$
1.89	94	7.5	$6 \times 10^4$
4.1	140	6	$6 \times 10^3$
2.5	140	7	$1 \times 10^4$
4.2	159	5	$1 \times 10^4$

tor de frecuencia con la velocidad de la correspondiente interfase.

La expresión analítica de A es:

$$A = \frac{kT}{h} (A' e^{\Delta S^*/R}) D \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\Delta G_v}{RT} \right) \right]$$

donde k y h son las constantes de Boltzmann y Planck respectivamente, A' la fracción de átomos en sitios reactivos sobre el total de átomos en la interfase,  $\Delta S^*$  la entropía de activación, D la distancia media de salto de los átomos en la transformación ( $\approx 10^{-8}$  cm) y  $\Delta G_v$  el cambio de energía libre de la transformación, tal que  $\left[ 1 - \exp \left( - \frac{\Delta G_v}{RT} \right) \right]$  es la "driving-force". Tomando el valor de A para Q = 16 kcal/mol, y aproximando la "driving-force" por  $\frac{\Delta G_v}{RT} = \frac{3.36}{RT} \times 10^8$  dyn/cm<sup>2</sup> puede calcularse:

$$(A' e^{\Delta S^*/R}) = \frac{A}{\frac{kT}{h} D \frac{\Delta G_v}{RT}} = 6 \times 10^{-1}$$

El resultado coincide con el calculado (referencia III-9) a partir de medidas de resistividad ( $4 \times 10^{-1}$ ).

Si se asocia a una energía de activación de 5 kcal/mol un factor de frecuencia del orden de  $10^3$ , a una de 15 kcal/mol un factor de frecuencia del orden de  $10^8$ , a una de 25 kcal/mol uno de  $10^{14}$  y a una de 35 kcal/mol un factor de frecuencia de  $10^{20}$ , la cantidad de material transformado por unidad de tiempo en una transformación  $\zeta \rightarrow \beta'$  realizada a 100°C puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \text{C.T.} &= A_1 e^{-Q/RT} + A_2 e^{-Q2/RT} + A_3 e^{-Q3/RT} + A_4 e^{-Q4/RT} = \\ &= 10^3 \times 1.3 \times 10^{-3} + 10^8 \times 20.25 \times 10^{-10} + 10^{14} \times 4.55 \times 10^{-15} + 10^{20} \times 8.2 \times 10^{-2} \\ &= 1.3 + 0.2 + 0.4 + 0.8 \quad (1) \end{aligned}$$

Para los valores de A asignados a cada intervalo de Q, se ve que todos los términos tienen el mismo peso.

Considerando ahora la frecuencia con que se obtuvieron los distintos Q en las experiencias de platina caliente (Fig.2), resulta que el valor esperado para

la energía experimental de activación de la transformación  $\zeta + \beta'$ , calculado a partir de la medida de la variación de una propiedad volumétrica es:

$$\overline{Q} = 5 \times 5 \text{ kcal/mol} + 11 \times 15 \text{ kcal/mol} + 4 \times 25 \text{ kcal/mol} + 5 \times 35 \text{ kcal/mol} = 18.6 \text{ kcal/mol}$$

(2)

Este resultado coincide, dentro del error, con el obtenido (referencia III-9) a partir de medidas de resistividad. (Este promedio puede variar fuertemente si alguno de los  $A$  asignados a los intervalos de energías de activación se cambia, por ejemplo, en un orden de magnitud (cosa que es razonable en virtud de los resultados de la tabla 3). Esto podría llevar a que uno de los términos en (1), y por consiguiente en (2), sea el único que contribuye).

La energía experimental de activación para el movimiento lateral de un escalón (Tabla 2) es, por otra parte, de 18 kcal/mol que coincide también, dentro del error, con el valor medido por resistividad.

Esto lleva a una indeterminación en el posible significado físico del resultado de la energía de activación calculada a partir de medidas de resistividad (o cualquier otra magnitud volumétrica):

- i) ese  $Q$  es un valor medio que resulta de un promedio pesado de los correspondientes  $Q_i$  para el movimiento de las distintas interfases.
- ii) ese  $Q$  puede interpretarse como la energía de activación del proceso básico de la transformación

Discernir realmente sobre alguna de las dos posibilidades es difícil, pero el hecho de que valores de  $Q$  coincidentes hayan sido encontrados por distintos autores a partir de distintas medidas volumétricas, y de que la energía de activación medida de los escalones individuales es del orden de magnitud de la energía de activación medida por resistividad, indicaría que la segunda alternativa es más probable.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) "Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys" Hultgren Orr-Anderson-Kelley - New York, London, J.Wiley and sons , 1963.

## VII - CONCLUSIONES

- 1) En la transformación  $\zeta \rightarrow \beta'$  seguida en platina caliente se observaron morfologías, similares a las encontradas anteriormente (referencia III-9), que permiten identificar un crecimiento térmicamente activado con ciertas características geométricas (predominancia de interfases planas).
- 2) Experiencias de rayos X mostraron que no existe una relación cristalo-gráfica definida entre la fase  $\zeta$  y la  $\beta'$ .
- 3) Se propone que los macroescalones observados pueden considerarse "capas" de fase  $\beta'$  con una pequeña desorientación entre sí. Cada capa estaría formada por microescalones (altura del orden del parámetro de red), desarrollados a lo largo de planos correspondientes a una interfase de baja energía, que constituye una barrera primaria de crecimiento. La formación de los macroescalones observados resultaría de la existencia de una barrera secundaria de crecimiento. La frecuencia y alto de los macroescalones depende de la relación de energía entre las barreras primaria y secundaria.  
La energía de activación para el movimiento lateral de los macroescalones resultó de 18 kcal/mol.
- 4) Las energías de activación experimental, calculadas a partir de medidas metalográficas de la velocidad de avance de cada interfase, tienen valores comprendidos entre 5 y 40 kcal/mol. Esta gama de valores correspondería a interfases de diferentes estructuras, si bien su significado en el presente no es claro.
- 5) Los factores de frecuencia mostraron una correlación con los valores de energía de activación. Se comprobó que esto es una consecuencia del tipo de medición realizada y el rango de temperaturas en que se trabajó. Carece, por lo tanto, de significación.

VIII - SUGERENCIAS PARA NUEVOS ESTUDIOS SOBRE  
LAS INTERFASES EN Ag-Cd

El tema del estudio de las interfases está abierto a nuevas investigaciones.

En el caso específico de la aleación Ag-Cd aproximadamente 50% at. sería de mucho interés, para ver la evolución de las interfases en forma continua, filmar la transformación a alto aumento (en el presente trabajo no pudo hacerse por no disponer de objetivos de gran distancia focal y, a la vez, de alto aumento), u observar la transformación en la platina caliente de un SEM.

Calculadas a partir de esas observaciones las energías de activación para distintas interfases, sería importante determinar las relaciones de orientación entre cada cristal cúbico que crece y la matriz exagonal, para ver si se pueden correlacionar ambos resultados y confirmar o no la suposición hecha en el párrafo 3 de la discusión, sobre el efecto de la geometría de la interfase. Debido al tamaño de grano resultante de la transformación sería necesario contar con un micro-haz (la sección del haz del orden del micrón).

Otra cosa interesante sería determinar si en esta aleación realmente existe una textura en los granos  $\beta'$  que crecen en un monocristal  $\alpha$ . Esto puede realizarse con la técnica de rayos X utilizada en el presente trabajo, o la de haz rasante con el microscopio electrónico convencional.

Dado el fuerte efecto que las impurezas tienen sobre el movimiento de las interfases sería importante estudiar el sistema con un pequeño contenido de aquellas. Esto permitiría identificar la energía de activación del proceso elemental de migración y conocer, por lo tanto, las características del mecanismo que opera.

Finalmente, habría que realizar un estudio sistemático de la transformación, utilizando técnicas de microscopía electrónica de transmisión.

## IX - A P E N D I C E S

### APENDICE I - TRANSFORMACIONES MASIVAS

#### 1. Características generales

Desde el año 1939 en que Greninger<sup>(1)</sup> usó el nombre de transformación masiva para designar el cambio de fase que ocurría en ciertas aleaciones templadas de cobre-aluminio, se han realizado numerosos estudios en otros sistemas que presentan un tipo de transformación similar. Se conocen así transformaciones masivas para determinadas composiciones en aleaciones de Fe, de Cu con Zn, Ga y Ge, Ag-Cd, Ag-Zn y en aleaciones ternarias de Cu-Zn-Ge y Cu-Ga-Ge, entre otras.

La transformación masiva es muy rápida y se produce por nucleación (en los bordes de grano iniciales o en imperfecciones de la superficie -rayas de pulido, por ejemplo-) y crecimiento, generalmente durante el templado desde altas temperaturas. Los granos de la nueva fase (que tiene la misma composición que la original), presentan formas irregulares y frecuentemente atraviesan los bordes de grano de la fase inicial no habiendo, en estos casos, relación cristalográfica entre ambas.

El mecanismo de crecimiento es térmicamente activado, y como no hay difusión de largo alcance, el movimiento individual de los átomos se produce en un pequeño número de distancias interatómicas a través de la interfase, que es la que controla la velocidad de crecimiento.

#### 2. Estudios de transformaciones masivas

Las técnicas de microscopía (óptica y electrónica) y de rayos X son las que se usaron fundamentalmente para el estudio y caracterización de las transformaciones masivas de sistemas sencillos como Cu-Ga<sup>(2)(3)(4)</sup>, Ag-Cd<sup>(6)</sup>, Ag-Ga<sup>(7)</sup>, Cu-Zn<sup>(8)</sup> y Ag-Zn<sup>(9)</sup>, en experiencias de enfriamiento (calentamiento) continuo o isotérmicas.

La transformación  $\beta$  (bcc)  $\rightleftharpoons$   $\zeta$  (hcp) del sistema Cu-Ga, que fue estudiado en un amplio rango de composición (20.50 - 25.0% at. Ga), permitió obtener algunos resultados importantes sobre la cinética y morfología de las reacciones masivas:

- i) La velocidad de transformación masiva es aproximadamente cien veces mayor que la del crecimiento de fases de equilibrio que involucran difusión de largo alcance.



- ii) La microestructura resultante varía fuertemente con la composición. Frecuentemente a bajos contenidos de Ga presenta una típica estructura duplex (fcc/hcp) masiva en forma de pluma (feather) asociada a maclas sobre el plano  $(10\bar{1}1)$ . Esta característica se presenta también en el sistema Ag-Cd para bajos contenidos de Cd.
- iii) Al producirse la transformación en Cu-Ga se observan marcas sobre la superficie que tienen la apariencia de líneas o bandas de deslizamiento que desaparecen por pulido, excepto en los casos en que se produce sobre ellas precipitación de  $\gamma$  (fcc). Estudios de rayos X y microdureza permitieron decir que esas marcas correspondían a deslizamiento producido en la fase inicial junto con la transformación, y que los planos  $\beta$  (enfriamiento) o  $\zeta$  (calentamiento) que deslizaban cerca de la superficie actuaban como barrera para la interfase, produciendo el momentáneo arresto de la misma.  
En Ag-Cd<sup>(6)</sup> se encontraron también marcas sobre la superficie pero fueron atribuidas a una aniquilación anisotrópica de vacancias.  
C. Rodríguez<sup>(7)</sup>, ha señalado que las marcas observadas en Ag-Ga podrían revelar movimiento discontinuo, pero sólo para ciertas posiciones de la interfase detectó anclaje.
- iv) Otro hecho que se ha observado<sup>(4)</sup>, y que parece ser una característica de las reacciones masivas, es que la temperatura de transformación masiva ( $M_a$ ) en Cu-Ga es independiente de la velocidad de enfriamiento, para velocidades mayores que 100°C/seg.  
La temperatura  $M_a$  es, dentro de un error de  $\pm 20\%$ , independiente de la composición.
- v) La cantidad de transformación masiva, así como la morfología final (como ya se dijo), son en general fuertemente dependientes de la composición de la aleación, ya que, junto con ella, tienen lugar diferentes transformaciones competitivas.

Un estudio comparativo en Ag-Cd, Ag-Zn y Cu-Zn<sup>(5)</sup> sobre los límites de temperatura y composición de la transformación masiva  $\beta$  (bcc)  $\rightarrow$   $\alpha$  (fcc) que se produce en esos sistemas binarios, indica que los límites de la  $\alpha_m$  difieren en los tres sistemas del límite de equilibrio  $\alpha/\alpha + \beta$ . En Ag-Cd y Cu-Zn lo exceden, mientras que en Ag-Zn está ubicado dentro del campo de  $\alpha$  (en particular en Ag-Cd las fases metaestables  $\zeta_m$  (hcp) y  $\alpha_m$  (fcc) han sido obtenidas a partir de  $\beta$  (bcc) por transformación masiva dentro del campo ( $\alpha + \beta$ ). Esto deja de lado la discu-

sión sobre si las reacciones masivas pueden o no producirse en un campo bifásico

El límite superior de temperatura de crecimiento masivo no parece tampoco estar relacionado en una forma simple al límite de solubilidad de la fase  $\alpha$  de equilibrio, o al límite de la fase  $\alpha$  metaestable. La interpretación dada por los autores es que ese límite, tanto como el de composición, depende de las cinéticas relativas de las transformaciones competitivas ( $\alpha$  bainita y  $\alpha$  widmanstätten), y no puede obtenerse sólo de consideraciones termodinámicas.

Algunos estudios fueron también hechos para evaluar parámetros relacionados con la cinética de las transformaciones masivas. Generalmente se hicieron experiencias isotérmicas, en las que la fase estable a baja temperatura crecía a partir de la de alta temperatura retenida por templado. En los sistemas Ag-Cd<sup>(6)</sup>, Cu-Zn<sup>(8)</sup> y Ag-Zn<sup>(9)</sup>, se determinaron en esa forma los factores pre-exponenciales (apéndice 2) y la energía experimental de activación para las transformaciones  $\zeta \rightarrow \beta_m$ ,  $\beta \rightarrow \alpha_m$  y  $\beta' \rightarrow \zeta_0$  respectivamente. Los datos, sacados de (9) son:

Sistema	$A' \exp(\Delta S^*/R)$	Q (cal/mol)
Ag-Cd	0.4	16
Cu-Zn	10	16
Ag-Zn	$10^3$	28
	$10^9$	37

Una cosa interesante de señalar es que sólo en el sistema Ag-Zn, en el que la transformación se produce entre dos fases ordenadas, se encuentra un factor pre-exponencial alto. En todos los otros sistemas una de las fases (inicial o final) es desordenada.

En Ag-Zn 50% at. se observó también una anisotropía en los valores de Q que podría estar relacionada con anisotropías de difusión en la interfase. Diferencias más marcadas en Q, según la interfase que se considerara se encontraron en el sistema Ag-Cd (49, 50 y 51% at.) para la transformación  $\zeta \rightarrow \beta'$  estudiada en el presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Greninger, A.B. - Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engn. 133, 204, 1939.  
Trans. Amer. Soc. Metals, 30, 1, 1942.
- (2) J. Kittl and T.B. Massalski - Acta Met. 15, 161, 1967.
- (3) G.A. Sargent, L. Delaey and T.B. Massalski - Acta Met. 16, 723, 1968.
- (4) J. Kittl and C. Rodriguez - Acta Met. 17, 925, 1969.
- (5) J.D. Ayers and T.B. Massalski - Metallurgical transactions 3, 261, 1972.
- (6) J. Kittl, H. Serebrinski and M.P. Gomez - Acta Met. 15, 1703, 1967.
- (7) C. Rodriguez - "Transformación de fase  $\zeta \rightleftharpoons \zeta'$  en el sistema Ag-Ga." Trabajo de tesis para la obtención del título de Dr. en Física. 1973.
- (8) D. Karling, J.W. Cahn, M. Cohen - Trans. AIME, 245, 197, 1969,
- (9) J. Kittl y A. Cabo - "The mechanism of phase transformations in crystalline solids" - International symposium held in the University of Manchester, (1968) - The Institute of Metals (London).

## APENDICE II

### 1. Teoría del cuasi-equilibrio

El hecho de que los estados inicial y final de una transformación sean de equilibrio, permite usar para describirlos la termodinámica y la mecánica estadística clásicas. Las configuraciones intermedias por las que pasa el sistema durante la transformación no pueden ser interpretadas por esas teorías. Una aproximación efectiva que las tiene en cuenta es la teoría del cuasi-equilibrio, que supone que uno de esos estados intermedios es de cuasi-equilibrio, y allí las funciones termodinámicas tienen valores únicos. Este estado de transición está asociado al máximo que separa los mínimos correspondientes al estado inicial y final de la curva de energía libre (Fig.1) que representa una transición.

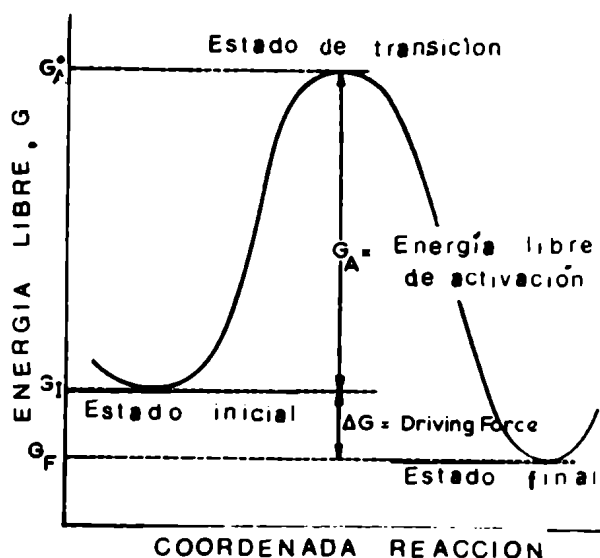


Fig.1 - Esquema de la energía de los átomos que intervienen en una reacción.

La condición necesaria para que un átomo tome parte en una reacción es que tenga disponible una energía libre no menor que  $G_A = (G_A^* - G_I)$ , donde  $G_A$  es llamada energía libre de activación para la transición. La energía adicional que necesita un átomo para pasar esa barrera proviene de fluctuaciones térmicas, por lo que el proceso se llama térmicamente activado.

La energía libre de activación puede expresarse, teniendo en cuenta que en las transformaciones en sólidos  $\Delta V \simeq 0$ , como:

$$G_a = U_A - TS_A$$

donde  $U_A$  es la energía de activación, definida como la diferencia de energía interna de un átomo en el estado activado y el inicial y,  $S_A$  es la diferencia de

entropía que puede expresarse por la ecuación de Boltzmann como:

$$S_A = k \ln \frac{W_A}{W_I}$$

donde  $W_A$  y  $W_I$  son las configuraciones asociadas con los estados activados e inicial respectivamente. Para  $N$  átomos a distribuir entre niveles de energía  $\epsilon_i$ ,  $W$  es:

$$W = \frac{N!}{n_0! n_1! \dots n_i!}$$

donde  $n_i$  es el número de átomos en el nivel  $i$  y  $N = \sum_i n_i$  ( $\sum_i n_i \epsilon_i = U_{\text{Total}}$ ). En el equilibrio  $S$ , y por lo tanto  $\ln W = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i$  deben ser un máximo. Efectuando las derivadas correspondientes  $(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}) = 0$  resulta

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/kT}} \quad (1)$$

Esta distribución, conocida como de Maxwell-Boltzmann, o simplemente como ley de distribución clásica, responde bien a los problemas de transformaciones de fase en sólidos. El denominador es la función de partición del problema.

El número de partículas que tienen una energía mayor que  $U_A$  puede obtenerse fácilmente a partir de (1), si se considera que en sólidos los átomos oscilan al rededor de sitios fijos y la energía térmica es sólo vibracional. Usando el modelo de Einstein, y considerando que los niveles de energía de un simple oscilador armónico están dados por  $(i + \frac{1}{2})h\nu$  donde  $\nu$  es la frecuencia de oscilación, la función de partición  $Q$  resulta:

$$Q = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-(1/2 + i) h\nu/kT} = e^{-1/2 h\nu/kT} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu/kT} \quad (2)$$

Como todos los niveles están igualmente espaciados  $U_A$  puede escribirse:

$$U_A = nh\nu$$

donde  $n$  es el número cuántico para el nivel correspondiente a  $U_A$ .

La fracción de átomos con energía igual o mayor que  $\epsilon_n$  es, por lo tanto

$$f = \frac{\left[ e^{-(n+1/2)h\nu/kT} + e^{-(n+3/2)h\nu/kT} + \dots \right]}{Q} = \frac{e^{-1/2 h\nu/kT} e^{-nh\nu/kT} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu/kT}}{Q} = e^{-nh\nu/kT} = e^{-U_A/kT}$$

Así, la fracción de partículas que tienen energía no menor que  $U_A$  es proporcional a  $e^{-U_A/kT}$ .

## 2. Velocidad de procesos térmicamente activados

A partir de las expresiones anteriores es posible obtener la expresión para la velocidad de una reacción (fracción de partículas que en la unidad de tiempo alcanza el estado final F a partir del estado inicial I) que se produce por un único proceso básico, caracterizado por una única energía de activación. Esa fracción es proporcional a:

- i) la frecuencia a la cual las partículas "intentan" transformar, que es equivalente a la frecuencia  $\nu$  de vibración.
- ii) la fracción de partículas que en el estado inicial tienen una energía mayor que  $U_A$ .
- iii) la probabilidad  $p$  de que las partículas que cumplen ii) satisfagan todas las condiciones necesarias para que se produzca el cambio (por ejemplo geométricas).

Así, a  $T = \text{cte.}$  la velocidad de la reacción es:

$$v_{I \rightarrow F} = M \nu e^{-U_A/kT}$$

donde  $M$  es un factor geométrico.

Por otra parte, átomos que están en el estado final F, pueden pasar al es-

tado I si tienen una energía disponible igual a :  $(G_A + \Delta G_V)$ . La velocidad con que lo hacen es

$$v_{F \rightarrow I} = M_p v e^{-(G_A + \Delta G_V)/kT}$$

La velocidad neta de la transformación es entonces

$$v = v_{I \rightarrow F} - v_{F \rightarrow I} = M_p v \left( e^{-G_A/kT} - e^{-\Delta G_V/kT} \right) \quad (3)$$

Generalmente (3) se escribe en la forma

$$v = A e^{-U_A/kT}$$

donde A es el factor de frecuencia.

Si A y  $U_A$  son independientes de T un gráfico del logaritmo de la velocidad en función de  $\frac{1}{T}$  permite determinar  $U_A$ .

### 3. Energías de activación y factor de frecuencia empíricos

En general, siempre que el rango de temperaturas no sea demasiado grande, la dependencia de la velocidad de una reacción con la temperatura sigue la ley de Arrhenius y existe una relación lineal entre el logaritmo de la velocidad y la recíproca de T. Independientemente de la complejidad del proceso, es posible siempre definir una energía experimental de activación Q tal que

$$v = A e^{-Q/kT}$$

Sólo cuando la reacción involucra un único proceso, la energía de activación y el factor de frecuencia experimental pueden identificarse con los obtenidos de la ecuación (3) que corresponden a un proceso atómico básico.

BIBLIOGRAFIA

- (1) "The kinetics of phase transformations in metals" J.Burke - Pergamon Press.
- (2) "The theory of transformations in metals and alloys" J.W.Christian - Pergamon Press.



### APENDICE III

#### 1. Orientación de cristales

Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, sólo se produce difracción para aquellos planos que satisfacen la ley de Bragg:  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , donde  $2\theta$  es el ángulo entre el rayo difractado y el incidente,  $\lambda$  la longitud de onda del haz,  $d$  la distancia entre los planos que difractan y  $n$  el orden de la reflexión.

El método de Laue (empleado en las experiencias para determinar la orientación inicial del monocristal exagonal) utiliza radiación blanca (el espectro continuo del tubo de rayos X) incidiendo sobre la muestra fija. Así, el ángulo  $\theta$  es fijo para cada juego de planos en el cristal, y cada uno de ellos difracta la longitud de onda que satisface la ley de Bragg para los valores de  $\theta$  y  $d$  involucrados. Si en vez de iluminar un monocristal con luz blanca, se hace incidir luz monocromática sobre un cristal reducido a polvo muy fino, cada partícula de polvo es un pequeño cristal orientado al azar respecto del haz incidente. De esta forma, cada juego de planos de la red podrá producir una reflexión.

Consideremos en particular la correspondiente al plano  $hkl$ . Algunas partículas de polvo estarán orientadas tal que sus planos  $hkl$  forman el ángulo de Bragg correcto para que se produzca reflexión (Fig.1a). Si este plano es rotado alrededor del haz incidente manteniendo  $\theta$  constante, el rayo reflejado se desplaza sobre la superficie de un cono (Fig.1b). Esta rotación no ocurre realmente, pe-

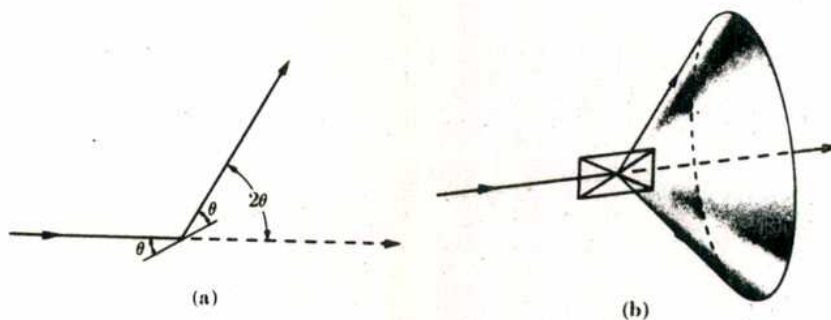


Fig.1- Cono de rayos difractados por un polvo cristalino

ro la presencia de un gran número de partículas cristalinas teniendo todas las orientaciones es equivalente a la misma. Se obtienen de esta manera conos separados para cada juego de planos (Fig.2a). Si se ubica una película como se ve

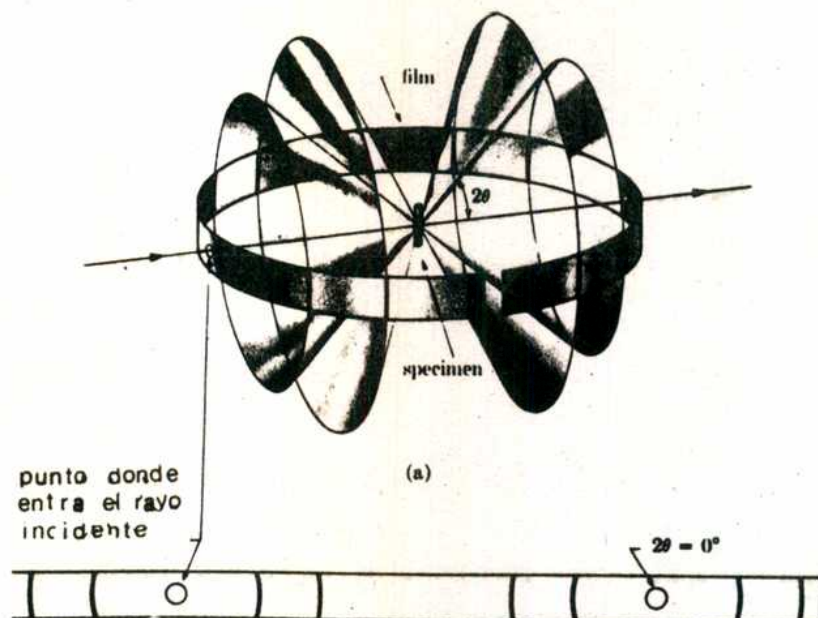


Fig.2: - a) Posiciones relativas de la película, muestra y rayo incidente en el método de polvos.  
b) Parte de los anillos de Debye sobre la película.

allí, el diagrama resultante tendrá la forma indicada en la Fig.2b. Midiendo las posiciones de las líneas sobre el film se puede determinar  $\theta$ , y, conociendo  $\lambda$  se pueden determinar los  $d_{hkl}$ .

Cuando una radiación monocromática (la  $K\alpha$  o  $K\beta$  del tubo de rayos X, por ejemplo) es usada para examinar un policristal en la cámara de Laue "back-reflection" se obtiene un diagrama de difracción en el que aparecen los anillos de Debye completos. Para una reflexión particular, el valor de  $\theta$  puede obtenerse de la relación

$$\operatorname{tg} (\pi - 2 \theta) = \frac{V}{2D} \quad (1)$$

donde  $V$  es el diámetro del anillo de Debye correspondiente y  $D$  la distancia muestra-película ( $\approx 3$  cm). Cada grano en un policristal real tiene generalmente una orientación diferente de la de sus vecinos. Considerado como un todo, las

orientaciones de todos los granos pueden estar distribuídas al azar o pueden tender a distribuirse alrededor de alguna o algunas direcciones particulares. Cualquier policristal caracterizado por esta última distribución se dice que tiene una orientación preferencial o textura. Cuando la distribución de granos es al azar, los anillos de Debye son continuos y tienen una intensidad constante. Si la muestra tiene una orientación preferencial la distribución de intensidades sobre los anillos es no uniforme, o es realmente discontinua (alto grado de orientación).

A partir de la medición de los diámetros de los anillos de Debye es posible, como ya se dijo, conocer  $\theta$ . Además para un cristal cúbico se cumple:

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2)$$

donde  $a$  es el parámetro de red.

Esta expresión permite obtener el factor  $(h^2 + k^2 + l^2)$ , y con él, de tablas (1) los valores individuales de  $h$ ,  $k$  y  $l$  que producen las reflexiones.

El método de Laue (por reflexión o transmisión) proporciona una información semi cuantitativa sobre la medida de los granos de un policristal.

Cuando se tiene un grano grande, sólo un número pequeño de cristales difractan y se obtiene un diagrama de Laue complejo, resultante de la superposición de los Laue de cada uno de los cristales debido a la radiación blanca presente. A medida que el grano disminuye de tamaño incrementa el número de puntos de los diagramas, y aquéllos que están ubicados sobre un potencial anillo de Debye son más intensos debido a que son producidos por la fuerte radiación característica.

Cuando el grano es aún menor, los puntos del diagrama se confunden con el fondo y sólo los anillos de Debye son visibles. Esos círculos son inicialmente punteados, (no hay suficiente número de cristales en el volumen irradiado como para conseguir un anillo continuo). Esto se obtiene cuando disminuye aún más el tamaño de los granos.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) "Elements of X-rays diffraction" D.B.Cullity - Addison-Wesley. Publishing Company, Inc.

#### APENDICE IV

#### Efecto de las impurezas sobre el movimiento del borde de grano<sup>(1)</sup>

Tal como ya se mencionó en el desarrollo de la introducción, las impurezas ejercen una influencia muy notable sobre el movimiento del borde de grano.

Lücke y Detert<sup>(2)</sup> fueron los primeros en presentar una teoría cuantitativa de la movilidad del borde de grano, en un proceso de recristalización en el que se tenía en cuenta la interacción entre el límite de grano y los átomos de impurezas. En este modelo, las impurezas "ven" el borde de grano como una región de menor potencial y tratan, por lo tanto, de difundir con él.

Cuando las impurezas quedan detrás del límite de grano ejercen sobre él una fuerza hacia atrás que disminuye la velocidad por órdenes de magnitud respecto de la del metal puro. Esto explica el hecho de que pequeños contenidos de impurezas puedan impedir la recristalización.

A altas velocidades, el borde de grano se separa de la atmósfera de impurezas y adquiere la movilidad que corresponde a un metal puro.

Para calcular el efecto de los átomos de impurezas sobre el movimiento del borde de grano es necesario considerar la difusión de esos átomos cerca del mismo. Supongamos que una impureza experimenta en sus proximidades un potencial adicional  $U(x)$ , donde  $x$  es la posición de la impureza medida desde el borde de grano. Si  $\Delta U$  es la diferencia de potencial entre dos planos atómicos contiguos 1 y 2 (Fig.1), la velocidad neta de difusión de la impureza desde 1 a 2 es:

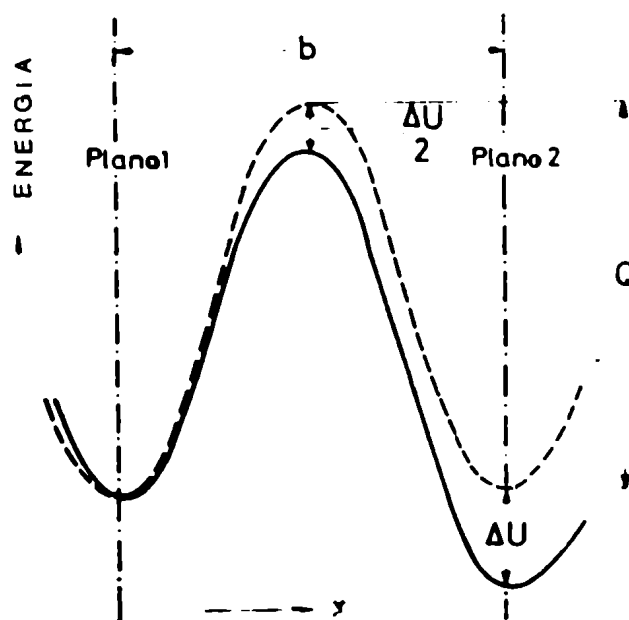


Fig.1 - Potencial para el salto de una impureza en una red perfecta (línea punteada) y cerca del borde de grano (línea llena).

$$j_D = bN \left[ C_1 (1 - C_2) \Gamma_1 - C_2 (1 - C_1) \Gamma_2 \right] =$$

$$= \frac{ND}{b} \left[ C_1 (1 - C_2) \exp(-\Delta U/2kT) - C_2 (1 - C_1) \exp(\Delta U/2kT) \right] \quad (1)$$

Los factores  $(1 - C_1)$  y  $(1 - C_2)$  consideran el hecho de que sólo el intercambio de una impureza con un átomo de la matriz contribuye a la velocidad de difusión y que cada sitio de la red puede ser ocupado sólo por una impureza.  $N$  es el número de átomos por unidad de volumen,  $b$  la distancia entre los planos 1 y 2 y  $D$  el coeficiente de difusión.  $C_1$  y  $C_2$  son las concentraciones de impurezas sobre los dos planos, y  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_2$  sus frecuencias de salto. El factor  $1/2$  en los exponentes surge debido a la suposición de variación lineal del potencial entre los dos planos atómicos.

Introduciendo las aproximaciones

$$\exp(\Delta U/2kT) \approx 1 + \Delta U/2kT, \quad \Delta U \approx b \left( \frac{dU}{dx} \right) \quad \text{y} \quad C_2 \approx C_1 + b \left( \frac{dC}{dx} \right)$$

se obtiene

$$j_D = N \left[ -D \left( \frac{dC}{dx} \right) + (1 - C) \frac{DC}{kT} \frac{dU}{dx} \right]$$

Finalmente poniendo  $C \ll 1$  queda:

$$j_D = ND \left[ \frac{dC}{dx} - \frac{C}{kT} \frac{dU}{dx} \right] \quad (2)$$

que es la velocidad neta de difusión de átomos extraños del plano 1 al 2.

Supongamos ahora que el límite de grano se mueve con una velocidad  $v$ . Se considerará el flujo de partículas en el sistema de coordenadas moviéndose con el borde de grano ( $x$  es la distancia desde el límite de grano). Esto hace aparecer un flujo convectivo de partículas.

$$j_C = -Nv \left[ C(x) - c \right]$$

donde  $c$  es la concentración macroscópica, es decir,  $j_C$  está normalizada en forma tal que a largas distancias del borde  $j_C = 0$ .

El estado estacionario está caracterizado por  $j = j_D + j_C = 0$ , es decir:

$$j_D - Nv \left[ C(x) - c \right] = 0 \quad (3)$$

Poniendo (3) en (2) se obtiene una ecuación diferencial cuya solución da  $C = C(xv)$ , que representa la distribución de impurezas alrededor del límite de grano moviéndose.

La fuerza ejercida sobre el borde de grano por la impureza resulta:

$$P_F(\dot{v}) = N \int_{-\infty}^{\infty} C(xv) \left( \frac{dU}{dx} \right) dx$$

(que depende de la concentración de impurezas) y la velocidad del borde de grano es:

$$v = m \left[ p - P_F(v) \right]$$

En estas últimas expresiones  $\left( \frac{dU}{dx} \right)$  es la fuerza ejercida por el borde de grano sobre una impureza y así,  $\left( \frac{dU}{dx} \right)$  es la ejercida por la impureza sobre el borde;  $p$  es la "driving-force" externa y  $m$  la movilidad intrínseca del borde de grano. Si se supone que el movimiento de éste ocurre por difusión (saltos a través del borde de grano), y  $D_m$  es el correspondiente coeficiente de difusión, la movilidad  $m$  se obtiene por la relación de Einstein

$$m = \frac{b^2 D_m}{kT}$$

Aquí la movilidad atómica  $\frac{D_m}{kT}$  aparece multiplicada por  $b^2$ , el área ocupada por un átomo, ya que la "driving-force"  $p$  está relacionada a la unidad de área.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) K.Lucke and H.P.Stuwe - Acta Met. 19, 1087, 1971.
- (2) Detert and K.Lucke - Acta Met. 5, 628, 1957.

