

Competitividad cinética entre el ordenamiento y la segregación de soluto hacia las dislocaciones en Cu-20 % at. Mn^(*)

E. Donoso^(*) y A. Varschavsky^(*)

Resumen Utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC), se efectuaron medidas energéticas asociadas con los diferentes eventos térmicos desarrollados durante el calentamiento lineal de Cu-20 % at. Mn, empleando materiales templados y trabajados en frío. Contrariamente a la situación observada en la aleación templada, en la cual se desarrolla orden disperso, en la aleación deformada tal proceso es inhibido por la segregación de átomos de soluto hacia las dislocaciones parciales. Se utilizó un modelo para calcular la energía que se genera durante el proceso de anclaje, con el objeto de determinar la densidad de dislocaciones a partir del efecto exotérmico designado como etapa 4. El valor calculado, el cual está en excelente concordancia con el obtenido a partir de expresiones que gobiernan la energía liberada que acompaña la recristalización, permite verificar, conjuntamente con medidas de microdureza y análisis cinético, que el primer efecto térmico observado en el material deformado efectivamente corresponde a un proceso de segregación de soluto.

Palabras clave: **Cobre. Manganeso. Microcalorimetría. Dislocaciones. Segregación.**

Kinetic competitiveness between ordering and solute segregation to dislocations in Cu-20 % at. Mn

Abstract By using differential scanning calorimetry (DSC), energetic measurements associated with the different peaks displayed during linear heating of Cu-20 % at. Mn were made, employing quenched and cold-worked materials. Unlike to the situation observed in the quenched alloy in which disperse order is developed, in the deformed alloy such process is inhibited by the segregation of solute atoms to partial dislocations. An appropriate model for calculating the energy evolved during the pinning process was applied in order to determine the dislocation density from the exothermic peak designated as stage 4. The computed value, which is in excellent agreement with the one obtained from expressions governing the energy release accompanying recrystallization, allows to verify together with microhardness measurements and kinetic analysis that the first observed thermal effect in the deformed material effectively corresponds to a solute segregation process.

Keywords: **Copper. Manganese. Microcalorimetry. Dislocations. Segregation.**

1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de orden disperso (DO) es un buen ejemplo de un proceso que conduce a una microestructura estable y heterogénea (1-3), caracterizado por la presencia de partículas altamente ordenadas

dentro de una matriz. Este estado ha sido observado en aleaciones α Cu-Al (4-6), α Fe-Al (7) y α Cu-Zn (1 y 8-10), también se ha reportado en aleaciones α Cu-Mn (11-14). Además, se ha observado que en aleaciones α Cu-Al deformadas en frío (15 y 16), la segregación de átomos de soluto hacia las dislocaciones parciales ocurre simultáneamente con el desarrollo de orden disperso. Estos resultados son la razón por la cual se desea realizar este estudio en aleaciones α Cu-Mn, en donde la energía de enlace entre un átomo de manganeso y una dislocación

(*) Trabajo recibido el día 29 de enero de 1996.

(*) Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Instituto de Investigaciones y Ensayos de Materiales (IDIEM). Casilla 1420. Santiago (Chile).

parcial resulta ser 3,5 veces mayor que para un átomo de aluminio, como se calcula posteriormente. Así, el objetivo del presente trabajo es analizar, sobre la base de algunas consideraciones teóricas, los datos cinéticos y energéticos obtenidos a partir de los termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en una aleación de Cu-20 % at. Mn, tanto deformada como templada.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

La aleación empleada en este estudio, Cu-20 % at. Mn, se preparó al vacío en un horno de inducción Baltzer VSG 10, a partir de metales puros. Posteriormente, los lingotes fueron forjados a 1.123 K hasta un espesor de 20 mm, recocidos a 1.123 K durante 72 h a fin de homogeneizarlos y enfriados en el horno hasta la temperatura ambiente. Luego, el material fue laminado en frío hasta 2,0 mm de espesor con recocidos intermedios a 1.123 K por 1 h. Después del último recocido, el material fue deformado en frío hasta 1,0 mm de espesor (50 % reducción). La aleación en estado no deformado se trató térmicamente a 1.123 K durante 1 h, seguido de un temple. El análisis microcalorimétrico de las muestras se efectuó en un analizador térmico Dupont 2000. Se usaron discos de 1,0 mm de espesor y 6,0 mm de diámetro para cada estado del material. Las medidas DSC del flujo calórico se realizaron a velocidades de calentamiento lineal (Φ) de 0,333, 0,166, 0,083, 0,033 y 0,016 K/s, desde temperatura ambiente hasta 860 K. Como referencia se utilizó una muestra de cobre de alta pureza recocida durante un largo período. Las medidas de microdureza Vickers se efectuaron a temperatura ambiente después de haber calentado las muestras a la temperatura final de cada evento térmico, usando una carga de 50 gf durante 20 s.

3. RESULTADOS

3.1. Análisis calorimétrico

En la figura 1 se representan, en forma de capacidad calorífica diferencial, ΔC_p , frente a la temperatura, los termogramas típicos correspondientes al material en estado de temple, mientras que en la figura 2 se recogen los mismos termogramas para material deformado en frío. En el material templado, las curvas están caracterizadas por dos reacciones exotérmicas (etapas 1 y 2) y una endotérmica (etapa 3), mientras que en el material deformado solamente se observan dos reacciones exotérmicas (etapas 4 y 5).

De acuerdo con la bibliografía, y por analogía con otros sistemas de aleaciones templadas y defor-

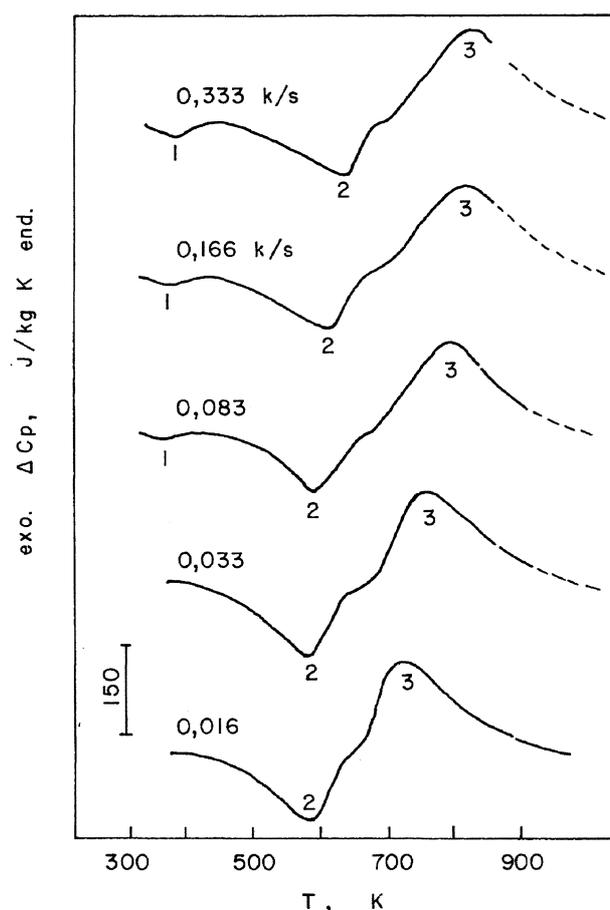


FIG. 1.— Termogramas DSC para Cu-20 % at. Mn templado, a las velocidades de calentamiento indicadas.

FIG. 1.— DSC thermograms for quenched Cu-20 % at. Mn, at the indicated heating rates.

madas (17 y 18), la etapa 1 se puede atribuir a la aniquilación de defectos puntuales y al desarrollo de orden de corto alcance (SRO) (15 y 19); la etapa 2 se asocia con el desarrollo de orden disperso (DO) (11); la etapa 3 se puede relacionar con un proceso de desordenamiento (11); la etapa 4 corresponde a un proceso no identificado, el cual es motivo de estudio en este trabajo; y la etapa 5 se atribuye inequívocamente a un proceso de recristalización (15 y 20). Las áreas bajo las curvas ΔC_p frente a T corresponden a las entalpías ΔH de las distintas reacciones, las que se muestran en la tabla I.

3.2. Medidas de microdureza

Un análisis de los termogramas DSC indica a primera vista que la etapa 4 no corresponde al desarrollo de orden disperso (DO), debido a la ausencia del pico endotérmico de alta temperatura, característico del desordenamiento. Esta conclusión puede ser respaldada por medidas de microdureza Vickers. Para ello, tanto en el material templado como en el

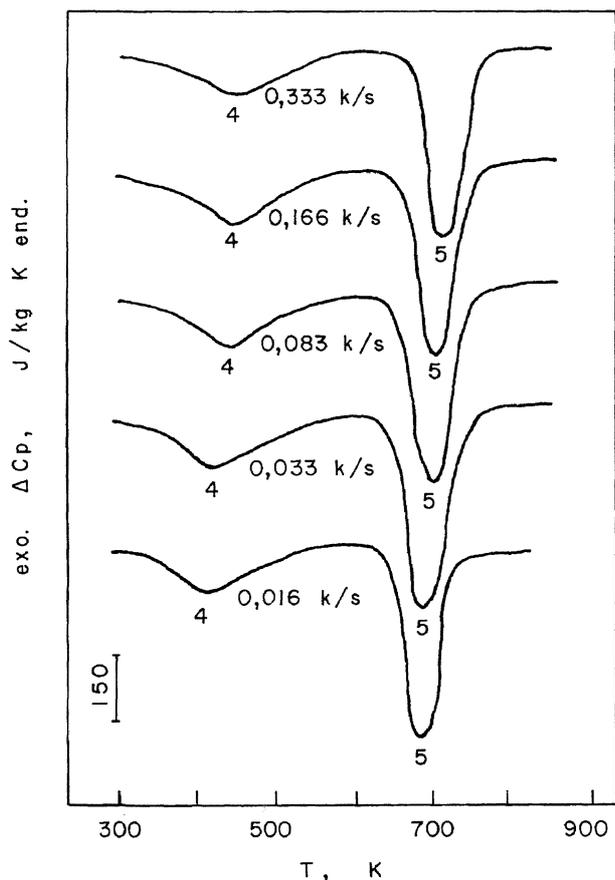


FIG. 2.— Termogramas DSC para Cu-20 % at. Mn deformado en frío 50 %, a las velocidades de calentamiento indicadas.

FIG. 2.— DSC thermograms for 50 % cold-rolled Cu-20 % at. Mn, at the indicated heating rates.

deformado, tres de las muestras fueron calentadas a 0,333 K/s, y extraídas a la temperatura final de cada pico para efectuar las medidas de microdureza a temperatura ambiente. En una cuarta muestra, se realizaron medidas después del temple y luego de la deformación en frío. Los valores de la microdureza, junto con la temperatura a la cual fue extraída cada muestra del calorímetro, aparecen en la figura 3. En

TABLA I.— Medidas energéticas asociadas a las diferentes etapas observadas en Cu-20 % at. Mn

TABLE I.— Energetic measurements associated with the different stages observed in Cu-20 % at. Mn

Φ , K/s	$-\Delta H$, J/mol				
	Etap 1	Etap 2	Etap 3	Etap 4	Etap 5
0,333	163	1.123	1.671	839	1.161
0,166	144	1.144	1.551	804	1.157
0,083	—	1.217	1.469	849	1.175
0,033	—	1.110	1.516	823	1.165
0,016	—	1.178	1.450	846	1.160

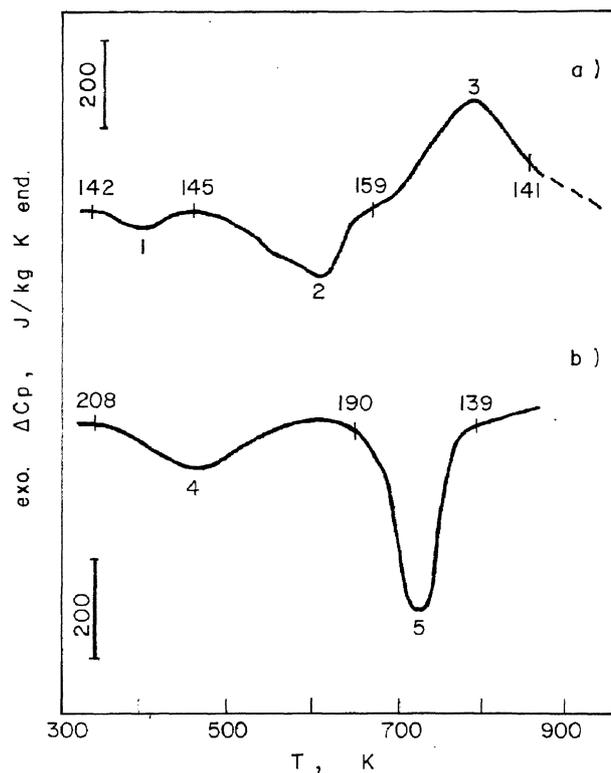


FIG. 3.— a) Trazas DSC para el material templado y b) deformado en frío 50 %, en donde se indican los valores de la microdureza a la temperatura ambiente después de haber calentado las muestras a las temperaturas indicadas. $\phi = 0,333$ K/s.

FIG. 3.— a) DSC traces for the quenched and b) for the 50 % cold-rolled alloys (b), showing room temperature microhardness values after samples had been heated to the temperatures indicated. $\phi = 0.333$ K/s.

estas curvas se observa claramente que la formación de DO, representada por la etapa 2, está asociada a un aumento en la dureza (desde 145 a 159 HV), lo cual se espera de un sistema que contiene partículas finamente ordenadas. Por el contrario, durante la etapa 4, se observa un leve ablandamiento (desde 208 a 190 HV) debido probablemente a una pequeña cantidad de recuperación del material. Con este resultado se descarta definitivamente la idea de que la etapa 4 corresponda a una reacción de ordenamiento.

3.3. Análisis cinético

La cinética de formación de DO en Cu-20 % at. Mn (etapa 2) está basada en los conceptos que conducen a los modelos teóricos de las transformaciones de fase en las que intervienen nucleación y crecimiento (21-23). En esta aproximación se asume que la formación de DO obedece a una cinética de

transformación asociada con nucleación homogénea (aleatoria). Esta suposición queda justificada, ya que el material fue suficientemente recocido antes del temple. Por tal motivo, la contribución de las dislocaciones o bordes de grano en el proceso de nucleación puede ser omitida. El análisis cinético de la etapa 4 se realizó bajo los mismos conceptos que el de la etapa 2, con fines comparativos.

En condiciones isotermas, la fracción de DO formada después de un tiempo t , está dada por la ecuación de Mehl-Johnson-Avrami:

$$Y = 1 - \exp[-(kt)^n] \tag{1}$$

donde $k = (k_0 \exp(-E/RT))$ es una constante de reacción verdadera que tiene dimensiones de tiempo⁻¹ (24).

Para condiciones no isotermas, el análisis cinético de las etapas 2 y 4 se efectuó mediante una aproximación usual de la ec. [1]. Bajo estas condiciones la fracción reaccionada está dada por:

$$Y = 1 - [\exp(-k_0\theta)^n] \tag{2}$$

donde n es una constante, k_0 es el factor de frecuencia del proceso y θ es el tiempo reducido, calculado a partir de (25):

$$\theta = (R/\Phi E) T^2 \exp(-E/RT) \tag{3}$$

en la que E es la energía de activación, Φ la velocidad de calentamiento lineal, T la temperatura y R la constante universal de los gases.

Las energías de activación fueron calculadas mediante el método de Kissinger (26) y computadas a partir de $d[\ln(\Phi/T_p^2)]/d(1/T_p) = -E/R$ en que T_p es la temperatura a la cual la velocidad de transformación es máxima para un cierto valor de Φ , obteniéndose una recta cuya pendiente es $-E/R$. Tales gráficos se pueden observar en la figura 4; los valores correspondientes a las energías de activación se muestran en la tabla II.

Introduciendo los valores de E en la ec. [3] y representado gráficamente $\ln \ln [1/(1-Y)]$ frente a $\ln \theta$, mostrados en la figura 5, se pueden evaluar los parámetros cinéticos n y k_0 , cuyos valores se recogen en la tabla II.

El valor de $n = 0,62$ que resulta para la etapa 4, es demasiado pequeño para ser compatible con un proceso en el que interviene nucleación y crecimiento (21). Por otra parte, el valor de la energía de activación para esta etapa ($E = 0,52$ eV/átomo) es mucho más bajo que el requerido para interdifusión, estimado en 1,74 eV/átomo (27 y 28). En la literatura se asocia un valor de $n = 0,66$ a un proceso de segregación de átomos de soluto hacia las dislocaciones (21).

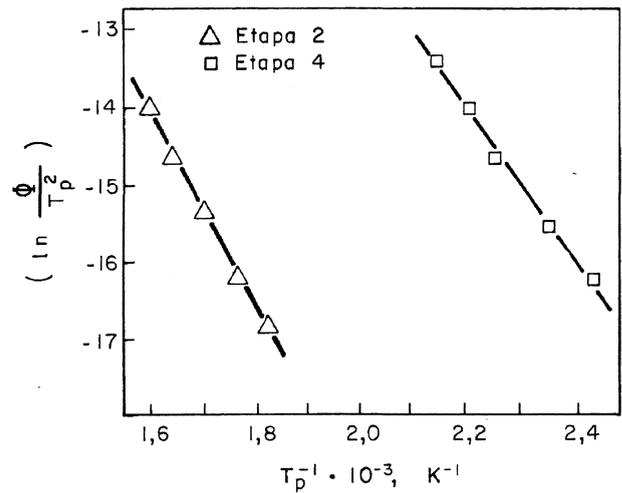


FIG. 4.— Gráficos de Kissinger para evaluar las energías de activación correspondientes a las etapas 2 y 4.

FIG. 4.— Kissinger plots for evaluating the activation energy for stages 2 and 4.

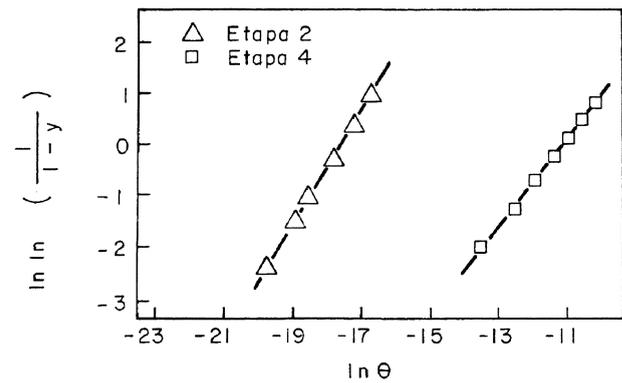


FIG. 5.— Curvas $\ln \ln [1/(1-Y)]$ frente a $\ln(\theta)$ para las etapas 2 y 4.

FIG. 5.— Graph of $\ln \ln [1/(1-Y)]$ against $\ln(\theta)$ for stages 2 and 4.

3.4. Segregación de soluto hacia las dislocaciones parciales

El calor generado debido a un proceso de segregación de soluto hacia las dislocaciones parciales,

TABLA II.— Parámetros cinéticos para las etapas 2 y 4

TABLE II.— Kinetic parameters for stages 2 and 4

Etapa	E , eV/átomo	n	K_0 , $10^7 s^{-1}$
2	1,47	1,01	2,38
4	0,52	0,62	4,00

con componente de borde b_e y helicoidal b_s es $\Delta H_d^{E,S} = (f^{E,S} \Delta H_a^{E,S})$ y está dado por (29):

$$\Delta H_d^{E,S} = 2\pi\rho b^2 \Delta H_a^{E,S} C_d^{E,S} / c \quad [4]$$

donde $f^{E,S}$ es la fracción de átomos de soluto segregado hacia las dislocaciones, $\Delta H_a^{E,S}$ es la energía de interacción de un átomo de soluto (localizado en $r = b$ y $\theta = -\pi/2$), con una dislocación debido al desajuste, ρ es la densidad de dislocaciones, c es la concentración de soluto en la aleación, b es el vector de Burger de la dislocación no disociada y $C_d^{E,S}$ es la concentración de átomos de soluto en las dislocaciones establecida por Barnett *et al.* (30), que a la temperatura final, T_f , de una reacción anisoterma está dada por:

$$E_d^{E,S} = \frac{c \exp(-\Delta H_a^{E,S} / RT_f)}{1 + c \exp(-\Delta H_a^{E,S} / RT_f)} \quad [5]$$

Si se admite que, en el material deformado, las dislocaciones de borde y helicoidales están presentes en igual cantidad, la energía ΔH_d asociada a la segregación de átomos de manganeso por mol de soluto puede ser calculada mediante la utilización de las ecs. [4] y [5], resultando:

$$\Delta H_d = \pi b^2 \rho \left[\Delta H_a^E \frac{\exp(-\Delta H_a^E / RT_f)}{1 + c \exp(-\Delta H_a^E / RT_f)} + \Delta H_a^S \frac{\exp(-\Delta H_a^S / RT_f)}{1 + c \exp(-\Delta H_a^S / RT_f)} \right] \quad [6]$$

donde ΔH_a^E y ΔH_a^S son las energías de interacción de un átomo de manganeso con las componentes parciales de borde pertenecientes a una dislocación disociada de borde y helicoidal respectivamente. El valor de T_f es 593 K.

Las energías de interacción de un átomo de soluto con una dislocación parcial debida al desajuste, con una componente de borde b_e , pueden calcularse a partir de (31 y 32):

$$\Delta H_a = \frac{2^{1/2}(1+\nu)}{2(1-\nu)} \cdot \frac{b_e}{r} Gb^3 e_a \sin\theta \quad [7]$$

donde b_e es igual a $3^{1/2} b/6$ para la componente parcial de borde correspondiente a una dislocación disociada helicoidal e igual a $0,5 b$ para la componente parcial de borde correspondiente a una dislocación disociada de borde. G es el módulo de cizalla y $e_a = (d \ln a / dc)$ es el cambio del logaritmo neperiano del parámetro de red con la concentración de soluto cuando $c \rightarrow 0$. La energía de interacción de un átomo de manganeso con las componen-

tes parciales helicoidales tanto para una dislocación disociada de borde o helicoidal es $\Delta H_a = 0$.

Para aleaciones Cu-20 % at. Mn, $e_a = (0,103)$ se calculó utilizando los datos de King (33), $b = (0,32 \text{ nm})$ fue determinado a partir del parámetro de red $a_0 = (2^{1/2} b/2)$ de la aleación, G se tomó como 45,4 GPa (34), obteniéndose mediante la ec. [7], valores para $\Delta H_a^E = -0,218 \text{ eV/átomo}$ y $\Delta H_a^S = -0,126 \text{ eV/átomo}$.

Si en la tabla I se toma el valor promedio de $\Delta H_4 = \Delta H_d = (-4.160 \text{ J/mol})$ y a partir de la ec. [6] se calcula la densidad de dislocaciones, resulta un valor $\rho = 7,85 \times 10^{11}/\text{cm}^2$. A fin de verificar dicho valor, éste también puede ser evaluado a partir del pico de recristalización (29):

$$\rho_s \Delta H_5 / \rho = \frac{Gb^2}{4\pi A} \ln \frac{m}{b\rho^{1/2}} + \frac{Gb^2}{10} \quad [8]$$

donde ΔH_5 es la energía asociada a la etapa 5, ρ_s es la densidad del material $= (8,68 \times 10^3 \text{ kg/m}^3)$; A y m son constantes cuyo valor se estima en 0,85 y 4 respectivamente. De la ec. [8] se calcula $\rho = 5,88 \times 10^{11}/\text{cm}^2$. Ambos valores están en perfecta concordancia con los aportados en la literatura para aleaciones altamente deformadas.

4. DISCUSIÓN

La densidad de dislocaciones calculada, conjuntamente con el análisis cinético y con las medidas de microdureza, permiten concluir que la etapa 4 corresponde a un proceso de segregación de átomos de manganeso a las dislocaciones parciales.

A fin de dilucidar el porqué la formación de orden disperso es inhibido en el material deformado y por tanto sustituido por segregación de soluto, se estimó la energía de enlace entre un átomo de manganeso y un dominio ordenado ΔE_b . Ya que:

$$\Delta E_b = \Delta H_3 / (c - c_M) \quad [9]$$

donde $c - c_M$ es la fracción molar de manganeso precipitado en los dominios y c_M es la concentración de soluto en la matriz, la cual puede ser calculada a partir de:

$$c_M = (c - fc_p) / (1 - f) \quad [10]$$

donde $c_p = 0,25$, asumiendo que la estructura del dominio es Cu_3Mn es la concentración de soluto en los dominios y f su fracción volumétrica.

La fracción volumétrica fue calculada a partir de técnicas metalográficas, usando la expresión de Hinata y Kinkwood (35):

$$f = (\pi/6)N_a d^3 / (t + d) \quad [11]$$

donde N_a es la concentración de partículas en la superficie observada, t es el espesor de la muestra y d es el diámetro del precipitado. Los valores de $N_a = 5,2 \times 10^{16}/\text{m}^2$ y $d = 15 \text{ nm}$ se dedujo a partir de las micrografías presentadas por Warlimont *et al.* (11), para Cu-25 % Mn. El valor de t se estimó en 120 nm. Así se obtuvo un valor de $f = 0,67$. Por comparación de las correspondientes áreas de los picos de disolución de los dominios de orden para 25 % y 20 % Mn, se estimó $f = 0,48$ para la aleación en estudio.

Con los datos anteriores, a partir de la ec. [10] se obtuvo $c_M = 0,154$ y mediante la ec. [9] se calculó para ΔE_b un valor de $-0,33 \text{ eV/átomo}$, el cual puede interpretarse como la energía necesaria para remover un átomo de manganeso desde un dominio. Sin embargo, $\Delta H_a^E = -0,218 \text{ eV/átomo}$ y $\Delta H_a^S = -0,126 \text{ eV/átomo}$, las cuales también pueden interpretarse como las energías necesarias para remover un átomo de soluto de una dislocación parcial. En consecuencia, la fuerza impulsora para el ordenamiento no es excesivamente mayor que aquella involucrada en un proceso de segregación.

Partiendo de los resultados anteriores, la diferencia de comportamiento entre el material templado y el deformado se puede atribuir a los valores relativos de la barrera cinética. De hecho, la energía de activación de la reacción de segregación es de $0,52 \text{ eV/átomo}$, valor más bajo que la energía para migración de vacantes ($= 0,87 \text{ eV/átomo}$). Entonces, la segregación se realiza con una energía de activación baja debido a que ella es asistida por el exceso de vacantes producidas durante la deformación. Por otra parte, la energía de activación para el desarrollo del orden disperso es de $1,4 \text{ eV/átomo}$, valor más bajo que la necesaria para interdifusión ($= 1,74 \text{ eV/átomo}$) (27 y 28). Como consecuencia de lo anterior, la reacción de segregación es más rápida que la de orden disperso. De hecho cuando el material presenta una alta densidad de dislocaciones, la segregación puede ser completamente dominante.

Además, la fracción f_d de átomos de soluto segregados a las dislocaciones puede evaluarse a partir de:

$$f_d = (\pi\rho b^2 / c)(C_d^E + C_d^S) \quad [12]$$

resultando un valor de $0,23$. Por lo tanto, al final del proceso de segregación, la concentración residual de soluto $c_r = c(1-f_d)$ disponible para el desarrollo de orden disperso, es $0,154$. Esta concentración c_r es lo suficientemente baja, de manera que prevalece solamente una solución sólida en la matriz deprimida en soluto. Esto se corrobora por la total ausencia

de efectos térmicos para $c \leq 0,15$ (11). Este resultado, junto a los valores obtenidos para las energías asociadas a las etapas 2 y 4 ($\Delta H_2 > \Delta H_4$), permiten afirmar que la formación de orden disperso es inhibido y sustituido por el fenómeno de segregación en el material deformado.

Por último, es interesante notar que ΔH_3 es mucho mayor que $\Delta H_1 + \Delta H_2$, lo cual significaría que $\Delta H_q = \Delta H_3 - (\Delta H_1 + \Delta H_2)$ correspondería a la energía asociada al grado de ordenamiento introducido durante el temple. Este se encuentra presumiblemente presente en el material templado como orden de corto alcance. De hecho, el crecimiento de los dominios puede producirse parcialmente en la etapa 1 asistido por vacantes fuera de equilibrio y en la etapa 2 por interdifusión. Contrariamente, el orden introducido por temple en el material deformado es destruido por la laminación en frío, como lo observaron Varschavsky y Donoso (16) en Cu-19 % at. Al. De este modo, conjuntamente con la argumentación previa, se puede concluir que el orden disperso no tiene ninguna opción de desarrollarse al calentar la aleación cuando ésta ha sido deformada.

Agradecimiento

Los autores agradecen al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONDECYT) Proyecto Núm. 1950566, y al Instituto de Investigaciones y Ensayos de Materiales (IDIEM), Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, el apoyo financiero y las facilidades otorgadas en relación a este proyecto de investigación.

REFERENCIAS

- (1) GAUDIG, W., OKAMOTO, P., SCHANZ, G., THOMAS, G. y WARLIMONT, W. Ordered Alloys. Proc. 3rd. Bolton Landing Conf. Sep., 1969. Clairtor's Publishing Division. Maton Rouge, LA (EE.UU.), 1970.
- (2) WARLIMONT, H. y AUBAUER, H.P. Z. Metallkd., 64, 1973: 484.
- (3) AUBAUER, H.P. y WARLIMONT, H. Z. Metallkd., 65, 1974: 297.
- (4) VARSCHAVSKY, A., PÉREZ, N.I. y LOBEL, T. Metall. Trans. A, 6, 1975: 577.
- (5) VARSCHAVSKY, A. y DONOSO, E. Metall. Trans. A, 15, 1984: 1.999.
- (6) MURRAY, J.L. Int. Metall. Rev., 30, 1985: 211.
- (7) WARLIMONT, H. y THOMAS, G. Met. Sci. J., 4, 1970: 47.
- (8) PFEILER, W. Acta Metall., 36, 1988: 2.417.
- (9) SCHÜLE, W. Mater. Sci. Forum, 97-99, 1992: 223.
- (10) REINHARD, L., SCHÖNFELD, B., KOSTORZ, G. y BÜHRER, W. Z. Metallkd., 84, 1993: 251.
- (11) WARLIMONT, H., BERNECKER, K. y LUCK, R. Z. Metallkd., 62, 1971: 816.

- (12) CLAD, R., KUENTZLER, R. y PFEILER, W. *J. Phys.: Condensed Matter.*, 2, 1990: 6.593.
- (13) GÖDECKE, T. *Z. Metallkd.*, 81, 1990: 826.
- (14) ROELOFS, H., SCHÖNFELD, B., KOSTORZ, G. y BÜHRER, W. *Phys. Sta. Sol. B.*, 187, 1995: 31.
- (15) POPPLEWELL, J.M. y CRANE, J. *Metall. Trans.*, 2, 1971: 3.411.
- (16) VARSCHAVSKY, A. y DONOSO, E. *Res Mech.*, 3, 1981: 195.
- (17) MATSUO, S. y CLAREBROUGH, L.M. *Acta Metall.*, 11, 1963: 1.195.
- (18) BROOKS, C.R. y STANSBURY, E.E. *Acta Metall.*, 11, 1963: 1.303.
- (19) TOMOKIYO, Y., KUWANO, N. y EGUCHI, T. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 16, 1975: 489.
- (20) VARSCHAVSKY, A. *J. Mater. Sci.*, 26, 1991: 3.603.
- (21) CHRISTIAN, J.W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. 2a. Ed. Pergamon. Oxford, 1975.
- (22) MEISEL, L.V. y COTE, P.J. *Acta Metall.*, 31, 1983: 1.053.
- (23) LUO, A., LLOYD, D.J., GUPTA, A. y YOUDELIS, W.V. *Acta Metall. Mater.*, 41, 1993: 769.
- (24) FRADE, J.R. *J. Mater. Sci.*, 28, 1993: 6.715.
- (25) SANDU, C. y SING, R. *Thermochim. Acta*, 159, 1990: 267.
- (26) KISSINGER, H.E. *Anal. Chem.*, 28, 1957: 1.702.
- (27) BROWN, A.M. y ASHBY, M.F. *Acta Metall.*, 28, 1980: 1.985.
- (28) BECKE, D.L., UZONYI, I. y KEDVES, F.J. *Philos. Mag. A*, 44, 1981: 983.
- (29) VARSCHAVSKY, A. y DONOSO, E. Copper 95. Intern. Conf. The Metallurgical Society of CIM. Santiago (Chile), 1, Nov. 1995: 541.
- (30) BARNETT, D.M., OLIVER, W.C. y NIX, W.D. *Acta Metall.*, 30, 1982: 673.
- (31) SAXL, I. *Czech. J. Phys.*, 148, 1964: 381.
- (32) ESHELBY, J.D. *Physics of Metals-Defects*. P.B. Hirsch, Ed. Univ. of Cambridge Press, 2, 1975: 1.
- (33) KING, H.W. *J. Mater. Sci.*, 1, 1966: 79.
- (34) HOPKIN, M.T., PERSEY, H. y MARKHAN, M.F. *Z. Metallkd.*, 61, 1970: 535.
- (35) HINATA, T. y KINKWOOD, D.H. *Acta Metall.*, 25, 1975: 1.425.