

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1977

04.77.04

CNEA-NT 24/77

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

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA DE DESARROLLO

DIFUSION DE Ag¹¹⁰ EN LA FASE δ_2
DEL SISTEMA Cu-Al

S.KUROKAWA Y F.DYMENT

Departamento de Materiales
Buenos Aires-Argentina
1977

CNEA-NT 24/ 77

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

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA DE DESARROLLO

DIFUSION DE Ag^{110} EN LA FASE γ_2
DEL SISTEMA Cu-Al

S. KUROKAWA Y F. DYMENT

Departamento de Materiales
Buenos Aires-Argentina
1977

DIFUSION DE Ag^{110} EN LA FASE γ_2 DEL SISTEMA Cu-Al

S. Kurokawa, becaria del CONICET

F. Dymont, Departamento de Materiales, CNEA

RESUMEN

Para un estudio cuantitativo de la difusión en las interfases de separación de las fases β y γ_2 del sistema Cu 14,3 w/o Al es necesario conocer los parámetros que rigen la difusión en volumen en cada una de las fases involucradas.

En este trabajo se determinaron los correspondientes a la fase γ_2 .

Se estableció que la difusión de Ag en la fase γ_2 es del mismo orden de magnitud que en la fase β - determinada previamente - lo que contradice una hipótesis de trabajo de Aaron y Weinberg, quienes explicaron sus resultados de difusión de Ag^{110} en muestras de fases $\beta + \gamma_2$ en base a suponer la difusión de Ag en fase γ_2 mucho menor que en fase β .

DIFUSION DE Ag^{110} EN LA FASE γ_2 DEL SISTEMA Cu-Al

I. INTRODUCCION

La hipótesis de una difusión rápida en metales puros y aleaciones monofásicas a lo largo de ciertos defectos cristalinos, como dislocaciones y bordes de grano, ha sido confirmada por un gran número de resultados experimentales.

Los caminos rápidos, o cortocircuitos, juegan un rol muy importante en muchos procesos metalúrgicos y, en especial, en el dominio de las transformaciones al estado sólido.

Los límites de fase son, en cierto modo, parecidos a los bordes de grano y por ello parecería lógico que tuvieran un comportamiento similar con respecto a la velocidad de difusión.

A pesar de la importancia tecnológica que revisten, estudios directos de difusión en interfases se han realizado en épocas muy recientes y son poco numerosos, debido a dificultades experimentales (obtención de sistemas aptos para tales estudios) y teóricas (formulación de modelos adecuados que no resulten de una complejidad que los haga inaplicables).

El primer trabajo que se conoce sobre el tema es de 1968. Gruzin y Mural (1) explicaron la rápida homogeneización del P a baja temperatura en ciertos tipos de aceros debido a la existencia de interfases entre la ferrita y la cementita presentes en la estructura obtenida, ferrita-perlita.

En 1971 A. Bondy y colaboradores (2) estudiaron la difusión de Ag^{110} y Sb^{124} en la interfase artificial lograda soldando una muestra de Fe a otra de Ag. Esta situación difiere mucho de una interfase natural puesto que contiene una gran cantidad de defectos y coexiste con bordes de grano que dan lugar a mecanismos de difusión competitivos. Para una evaluación cuantitativa, A. Bondy adaptó el método de Fisher para determinar coeficientes de difusión en borde de grano, a las condiciones correspondientes a una interfase. No pudo resolver, sin embargo, la dificultad que encierra adoptar la hipótesis que supone continuidad de la concentración del trazador a través del borde de grano - lícita en este caso pero no en las interfases.

En 1972 Aaron y Weinberg (3) mostraron cualitativamente mediante autoradiografías que algunas de las interfases de separación de las fases β y γ_2 del sistema Cu 14,3 w/o Al son caminos rápidos para la difusión de Ag^{110} .

Entre los pocos trabajos restantes se pueden mencionar: el de Dirks y Meijering (4) quienes encontraron en el sistema ternario Fe-Ni-N un efecto muy marcado en la difusión de N y de C debido a la presencia de límites de fase ferrita-austenita; el de Jackson y colaboradores (5) quienes sugirieron que la penetración muy rápida del Zn observada en las láminas de eutéctico orientado Al-Al₂Cu se debía a la difusión en interfase; más recientemente, el de Job y colaboradores (6) quienes estudiaron la difusión de Fe⁵⁹ en la interfase artificial Ag-Fe lograda por fusión de la Ag alrededor de láminas de Fe, llegando a conclusiones similares a las obtenidas en (2) para la difusión de Ag en ese sistema y, finalmente, el de Ho y Weatherly (7) quienes llegan a las mismas conclusiones que Jackson (5) para la difusión de Cu en el citado eutéctico.

En relación a la difusión en interfases, interesa estudiar el sistema Cu-Al empleado por Aaron y Weinberg (3) desde un punto de vista cuantitativo por haberse logrado en él interfases naturales en oposición a las artificiales de (2) y (6).

En la fig. 1 se muestra un esquema de las interfases en dicho sistema de acuerdo al modelo sugerido en (3).

Con un tratamiento térmico adecuado, la fase γ_2 precipita llenando los bordes de grano, de modo que cada uno de estos es sustituido por dos interfases separadas por una delgada capa de γ_2 , evitando de esa manera la superposición de difusión por límite de grano.

Aaron y Weinberg explicaron la anisotropía observada en sus autoradiografías basándose en el modelo de interfases propuesto (fig. 1) y en la hipótesis de una difusión de Ag mucho menor en la fase γ_2 respecto a la fase β .

Por lo expuesto, y porque es necesario verificar que los espesores de las fases β y γ_2 de las muestras utilizadas constituyen un medio "semi-infinito" para la difusión en volumen a partir de las interfases, para los tiempos de difusión empleados, -hipótesis usada en los modelos matemáticos- se debe conocer cómo difunde la Ag en el volumen de cada una de las fases involucradas.

La medición de los parámetros que caracterizan la difusión de Ag¹¹⁰ en la fase β se efectuó en un trabajo previo (8) y en el presente se han determinado las correspondientes a la fase γ_1 . En esta fase se determinaron también, coeficientes de difusión en borde de grano para algunas temperaturas.

II. METODO EXPERIMENTAL

II.1 Materiales

La aleación de fase γ_2 - así como la de fase β - fue preparada en este laboratorio a partir de Cu 99,999% y Al 99,99%. Se la obtuvo con una composición de Cu 19 w/o Al (Cu 36 a/o Al). La fig.2 corresponde a una micrografía de dicha fase. Esta resultó ser sumamente frágil, motivo por el cual las probetas se obtuvieron seccionando la barra original con una máquina de electroerosión que, por el método de corte, aseguraba el paralelismo de las caras.

La fase γ_2 es de estructura cúbica compleja y es estable desde los 870°C hasta temperatura ambiente, lo que permitió preparar los pares de difusión a esta temperatura sin problemas posteriores de cambio de fase.

El trazador empleado fue el radioisótopo Ag^{110} que se obtuvo como solución de NO_3Ag . Este isótopo se caracteriza por una vida media de 249 días y es emisor de radiaciones β y γ .

II.2 Técnicas experimentales

Las muestras se pulieron a papel hasta el 3/0 y luego químicamente con un reactivo especial para aleaciones de Cu. Sobre la superficie así pulida se depositó Ag^{110} utilizando como medio para efectuar la electrólisis una solución de CNK y CO_3Na_2 . La homogeneidad y adherencia de los depósitos se controló con autoradiografías.

Los recocidos se efectuaron en atmósfera de Argón mantenido a ligera sobrepresión.

Las condiciones iniciales y de contorno de las experiencias llevadas a cabo permitieron utilizar la solución de la 2da. ley de Fick que corresponde a la difusión unidireccional en una probeta de geometría plana y semi-infinita.

Para hallar los perfiles de concentración se usó la técnica del seccionamiento directo, pero dada la fragilidad de la fase γ_2 no se pudo utilizar el torno de precisión y se debió recurrir a una máquina de abrasión que permite hacer los seccionamientos manteniendo el paralelismo de las caras. Se calcularon los tiempos de recocido de modo tal que la penetración no supere los 300 micrones ya que el espesor de las capas extraídas variaba entre 2 y 5 micrones llegando en las últimas etapas a ser de 15 a 20 micrones.

El espesor de las capas se determinó pesando la probeta antes y después de cada abrasión. La actividad se midió en el material de cada capa que fué cuidadosamente recogido junto con el papel esmeril que se renovó en cada abrasión. Estos fueron alojados en tubos de plástico adecuados con los que se reproducían fielmente las condiciones geométricas del contaje. Se utilizó un detector de pozo de INa(Tl) y un espectrómetro monocanal.

III. RESULTADOS

La difusividad de la Ag^{110} se estudió en el rango de temperatura de existencia de la zona de dos fases, $\beta + \gamma_2$; ver diagrama de fases, fig. 3.

La fase γ_2 , de estructura cúbica compleja, exigió cuidados especiales a lo largo de toda la experiencia para evitar la rotura de las probetas como consecuencia de su marcada fragilidad.

En la tabla I se dan los coeficientes de difusión en volumen obtenidos habiendo corregido previamente los tiempos de recocido en las experiencias en que éstos fueron breves.

TABLA I

Probeta nº	T(°C)	t (seg)	D (cm ² /seg)	E(%)
7	564	54180	$7,04 \times 10^{-10}$	2,2
3	600	73680	$1,67 \cdot 10^{-9}$	2,3
5	672	14580	$4,96 \cdot 10^{-9}$	1,9
1	720	26100	$2,19 \cdot 10^{-8}$	1,9
6	720	1800	$2,38 \cdot 10^{-8}$	5,3
4	790	1800	$5,59 \cdot 10^{-8}$	1,9

Factor de frecuencia: $D_0 = 1,50 \text{ cm}^2/\text{seg}$

Energía de activación: $Q = 35900 \pm 3000 \text{ cal/mol}$

La difusión de Ag^{110} resultó ser mucho más alta de lo esperado, de acuerdo a las hipótesis de Aaron y Weinberg (3). Debido a esto, los primeros recocidos que se efectuaron, usando un tiempo

basado en experiencias realizadas en la fase β , dieron por resultado probetas completamente homogeneizadas.

Con los coeficientes de difusión obtenidos fué posible verificar el cumplimiento de la ley de Arrhenius y calcular la energía de activación, Q , y el factor de frecuencia, D_0 , del proceso estudiado (Tabla I).

En aquellas experiencias que dieron gráficos de $\ln \text{ act.}$ vs penetración lineales en la zona de mayor penetración, se calculó el parámetro $D'\delta$ (D' : coeficiente de difusión en borde de grano, δ : ancho del borde de grano). Como valor de δ se tomó 5×10^{-8} cm. En todos los casos se encontró que la relación D'/D es de alrededor de 5 órdenes de magnitud (Tabla II), coincidente con los valores normalmente encontrados en la literatura.

TABLA II

Probeta nº	T(°C)	$D'\delta$ (cm ³ /seg)	$E(\%)$	D'/D
7	564	$1,21 \times 10^{-12}$	23,6	$3,4 \times 10^4$
3	600	$2,20 \times 10^{-11}$	4,8	$2,6 \times 10^5$
6	720	$9,16 \times 10^{-11}$	5,4	$7,7 \times 10^5$
4	790	$5,77 \times 10^{-10}$	8,0	$2,0 \times 10^5$

No se calcularon los parámetros Q y D_0 correspondientes al proceso de difusión por borde de grano debido a la dispersión de los valores de $D'\delta$ en el gráfico de Arrhenius.

Todos los cálculos se efectuaron con una computadora IBM/370. Se utilizó el método de cuadrados mínimos considerando los errores en las dos variables; para ello se aplicaron programas desarrollados anteriormente (9).

En la fig. 4 están representados los perfiles de penetración, típicos de un proceso de difusión en volumen; en la fig. 5, la verificación de la ley de Arrhenius para la difusión en volumen y en la fig. 6 están representados algunos perfiles de penetración correspondientes a la difusión por borde de grano.

Con los valores de coeficientes de difusión en volumen hallados en este trabajo se puede calcular el tiempo de recocido apro-

piado para que la capa de fase γ_2 que separa las interfases en las muestras usadas en (3) constituya un medio "semi-infinito" para la difusión de Ag^{110} desde aquéllas.

Así se puede establecer que para los recocidos realizados por Aaron y Weinberg (3) de 6 horas a 600°C , dicha capa no constituye un medio "semi-infinito". La penetración media es, aproximadamente

$$x \approx 2\sqrt{Dt} \approx 90 \text{ micrones}$$

y el espesor de la capa de fase γ_2 (fig. 1) es de alrededor de 40 micrones. Este error proviene de suponer que la difusión de Ag es mucho menor en la fase γ_2 respecto a la fase β .

Los resultados obtenidos en los trabajos realizados en este laboratorio, en las fases β y γ_2 puras mostraron, por el contrario, que la difusividad de la Ag es ligeramente menor en la fase γ_2 pero dentro del mismo orden de magnitud que en la fase β .

Por otra parte, esta comprobación invalida también la explicación dada por Aaron y Weinberg a la anisotropía observada en sus autoradiografías al suponer que la capa de fase γ_2 actúa como un material "impermeable" para la difusión de Ag.

IV. CONCLUSIONES

Se determinaron los parámetros Q y D_0 que rigen el proceso de difusión en volumen en la fase γ_2 del sistema Cu-Al. Además se determinaron los coeficientes de difusión en borde de grano para algunas de las temperaturas estudiadas, los que guardan una relación con el correspondiente coeficiente de difusión en volumen de aproximadamente 5 órdenes de magnitud, coincidiendo con los valores normalmente encontrados en la literatura. No fue posible determinar los parámetros Q y D_0 que corresponden a la difusión por borde de grano pues los pocos valores de D' calculados están muy dispersos en el gráfico de Arrhenius.

Los resultados obtenidos muestran que la hipótesis utilizada por Aaron y Weinberg (3) para descartar que la rápida difusión observada en sus autoradiografías haya ocurrido en la fase γ_2 no fue correcta. La difusividad de la Ag en dicha fase resulta ser comparable en magnitud a la de la fase β . Además, por los valores calculados, se puede establecer que el espesor de la capa de fase γ_2 que separa las interfases (fig. 1) en las muestras usadas en (3) no constituye un medio "semi-infinito" para la difusión de Ag desde aquéllas, en las condiciones de recocido empleadas por dichos

autores.

Asimismo, la anisotropía observada en las autoradiografías en (3) no admite la explicación dada por Aaron y Weinberg basada en una difusión muy lenta de Ag en la fase γ_2 .

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Ing. Müller y a la Dra. D. Fainstein por la preparación de la aleación de fase γ_2 que se utilizó en este trabajo.

S. Kurokawa desea, asimismo, agradecer al Departamento de Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica por haberle brindado sus facilidades para realizar el trabajo de seminario.

BIBLIOGRAFIA

1. P.Gruzin y V.Mural Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, n° 2, 13, 1968 (UDC 66.063.2:669.15'74-194'26'779).
2. A.Bondy, P.Regnier y V.Levy Scripta Met. 5, 345, 1971.
3. H.Aaron y F.Weinberg Acta Met. 20, 339, 1972.
4. A.Dirks y J.L.Meijering Acta Met.20, 1101, 1972.
5. M.R.Jackson, J.I.Goldstein y R.W.Kraft Met.Trans.4, 2145, 1973.
6. B.Job, J.Mathie y P.Regnier Acta Met.22, 1197, 1974.
7. E.Ho y G.C.Weatherly Acta Met.23, 1451, 1975.
8. J.E.Ruzzante y F.Dyment CNEA-IN 5/146 1974.
9. E.Santos, E.Marengo y F.Dyment CNEA TE 28/120 1973.

LEYENDAS DE LAS FIGURAS

1. Esquema de un par de interfases.
2. Micrografía de una probeta de fase γ_2 .
3. Diagrama de equilibrio de la aleación Cu-Al.
4. Perfiles de penetración correspondientes a la difusión en volumen.
5. Dependencia con la temperatura de los coeficientes de difusión en volumen de Ag^{110} en la fase γ_2 .
6. Perfiles de penetración correspondientes a la difusión en borde de grano.

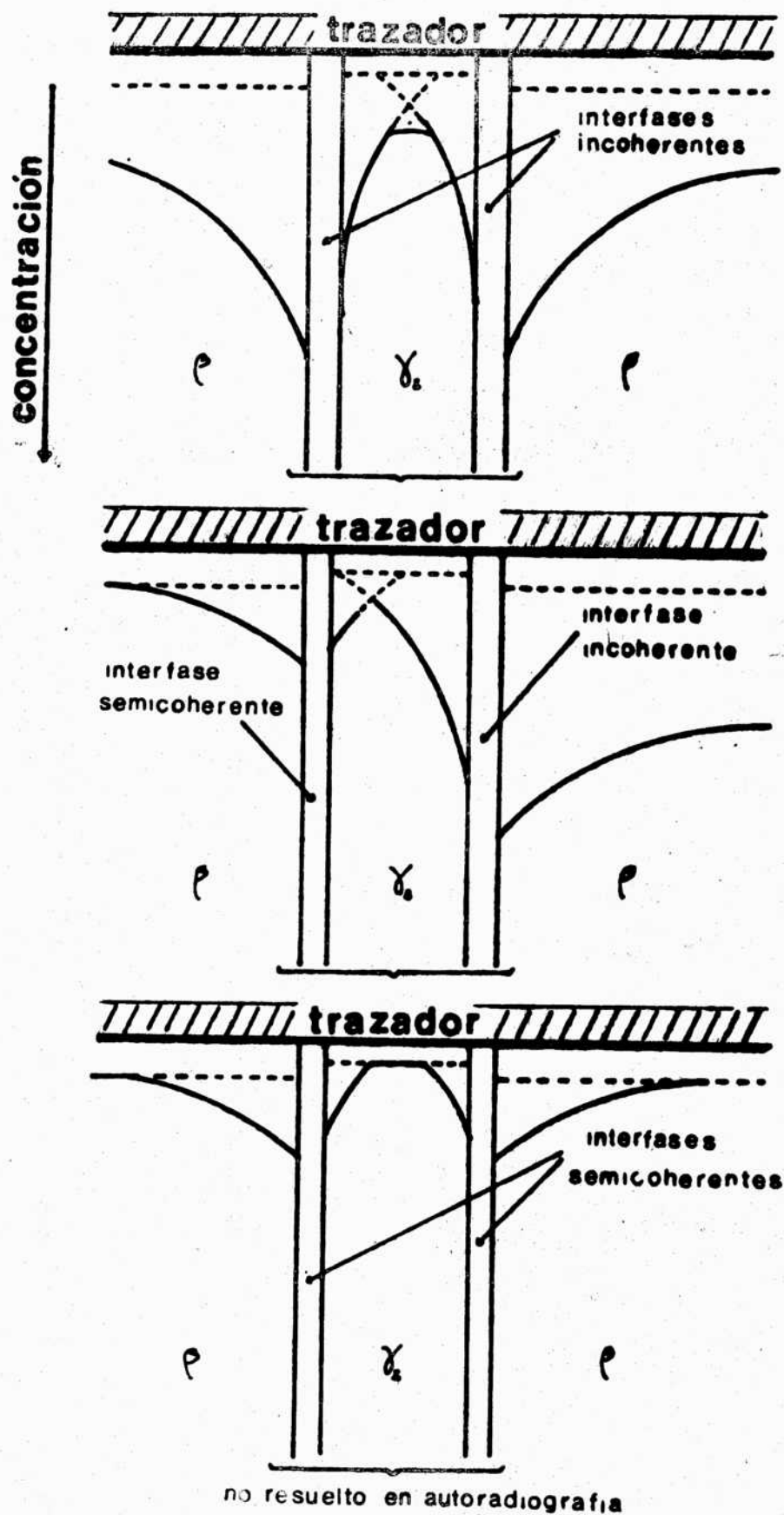


FIGURA 1

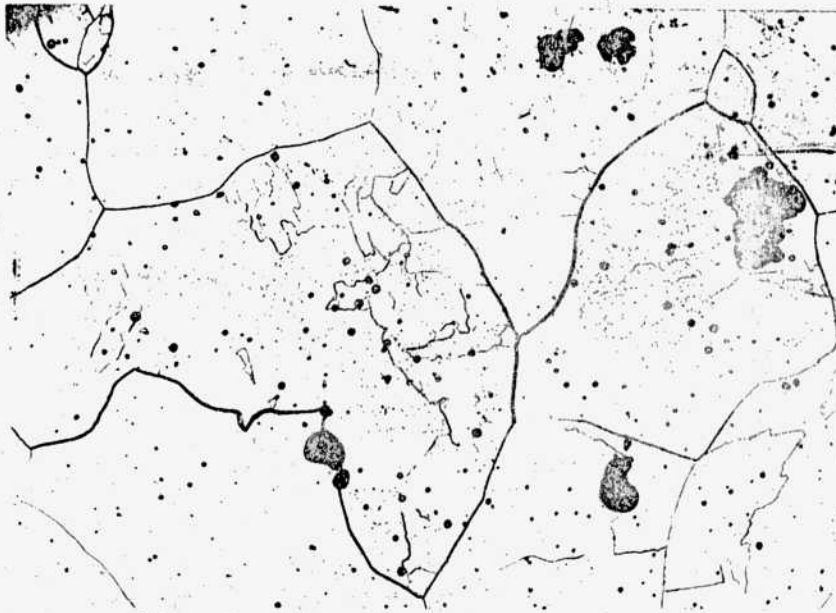


FIGURA 2

X 100

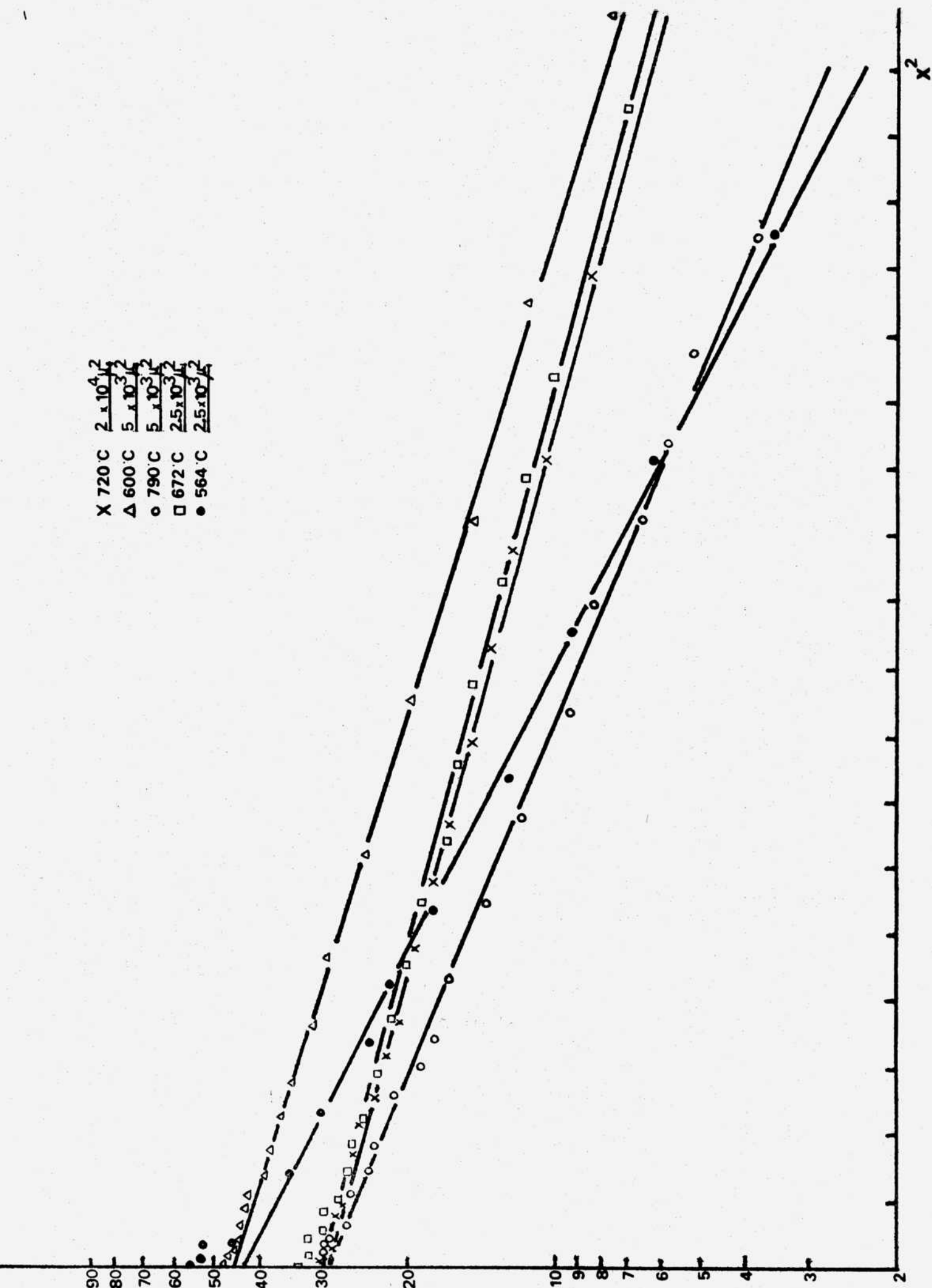


FIGURA 3

actividad específica

FIGURA 4

X 720°C 2×10^{-4}
 Δ 600°C 5×10^{-3}
 ○ 790°C 5×10^{-3}
 □ 672°C 2.5×10^{-3}
 ● 564°C 2.5×10^{-3}



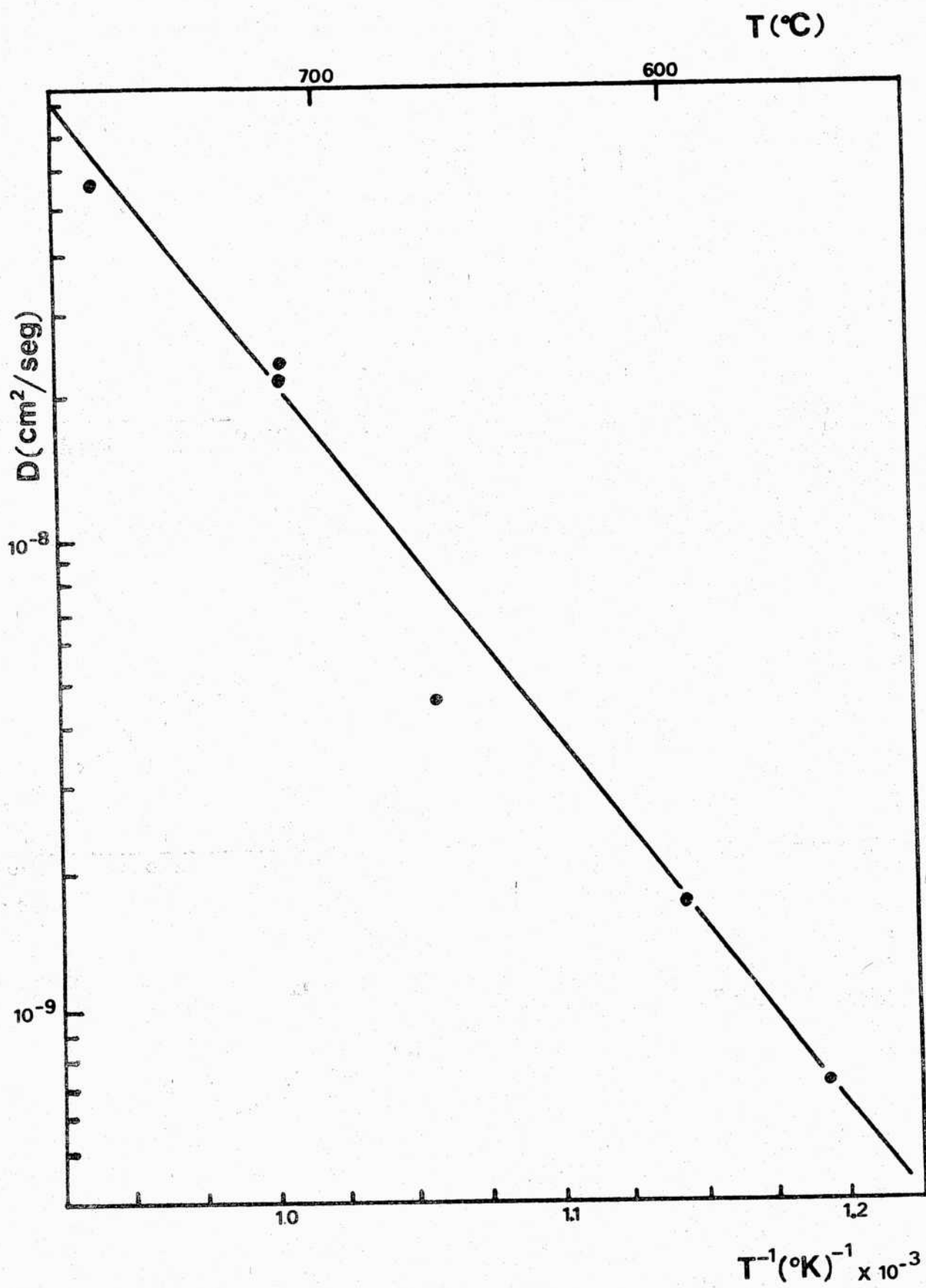


FIGURA 5

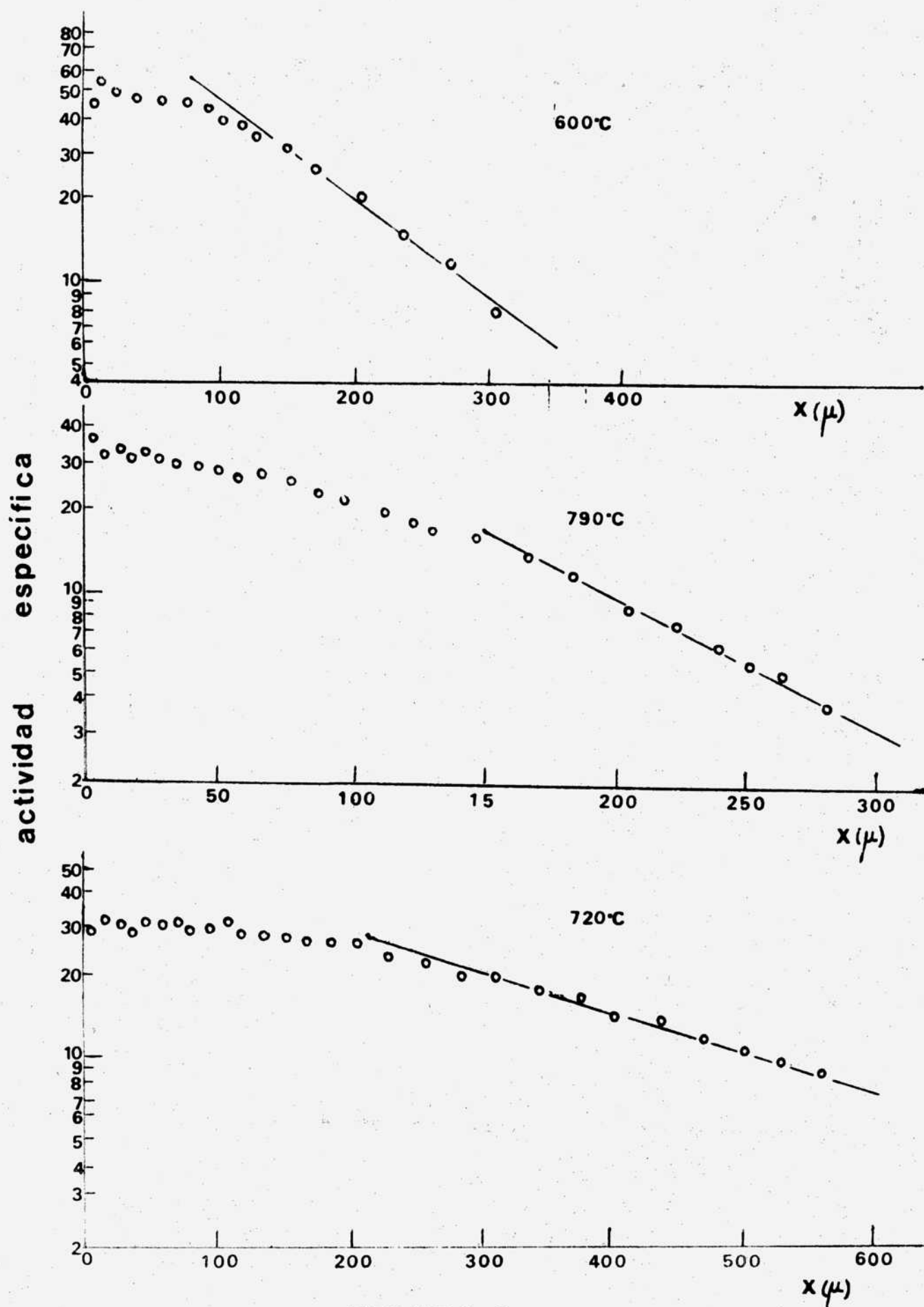


FIGURA 6