

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 3	AÑO 1972

01.72.13

TE 22/89

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

TRANSFORMACION $\xi \rightleftharpoons \zeta$ EN EL SISTEMA AG-GA

por

C. Rodríguez y J. Kittl

Presentado a las V Jornadas Metalúrgicas
de la S.A.M. - Setiembre de 1972

Buenos Aires - Argentina
1972

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

TRANSFORMACION $\zeta \rightleftharpoons \bar{\zeta}$ EN EL SISTEMA AG-GA

por

C. Rodríguez y J. Kittl

Presentado a las V Jornadas Metalúrgicas
de la S.A.M. - Setiembre de 1972

1.- Introducción.

Un gran número de fases binarias y ternarias pueden transformarse a alta temperatura mediante la nucleación de regiones con otra estructura cristalográfica, que luego crecen mediante un mecanismo de avance térmicamente activado, de una interfase que puede atravesar los bordes de grano de la fase original.

Este cambio no implica variación de composición en la fase producto ni producción de relieves superficiales.

Al proceso que caracteriza esta transformación se lo denomina transformación masiva y a las fases resultantes del mismo se ha acostumbrado a llamarlas fases masivas. (1), (2), (3).

Este tipo de transformación ocurre tanto durante enfriamiento como durante calentamiento, en general las velocidades de enfriamiento o calentamiento deben ser suficientemente grandes como para suprimir procesos competitivos que implican difusión de largo alcance, como por ejemplo la separación de fases en equilibrio.

Si se usan templados muy rápidos puede suprimirse la transformación masiva y retenerse la fase de alta temperatura, o bien puede transformar martensíticamente si se alcanza la temperatura M_s . (Temperatura de comienzo de la transformación martensítica).

La transformación masiva puede transformar fases presentes en el diagrama de equilibrio en otras fases de equilibrio del mismo, o en su extensión meta-estable.

En el caso límite cualquier cambio de fase no martensítico en una sustancia pura puede ser considerado como transformación masiva.

Desde el punto de vista cinético se caracteriza a la transformación masiva como un proceso térmicamente activado controlado en la interface que implica la transferencia no cooperativa de átomos a través de la misma. En consecuencia la velocidad de avance de la interface puede ser representada por una expresión del tipo de Arrhenius donde el término preexponencial depende linealmente con el sobreenfriamiento. (4) (5) Ver fórmula (3) Apéndice A).

Este trabajo está dedicado a estudiar una transformación de fase masiva que hemos verificado ocurre en el sistema Ag - Ga aproximadamente en el rango del 26% al 29% atómico de Ga.

El diagrama de fases de equilibrio fue determinado en este rango por F. Weibke en 1936 (6) y modificado cuidadosamente por Hume-Rothery y Andrews en 1959, (7) y por Prede y Stein en 1972. (8)

Hume-Rothery y Andrews verificaron que la transformación γ (hexagonal compacta) a γ' (grupo espacial $C3_2$, isomorfa con la γ de Ag-Zn), ocurre rápidamente durante el enfriamiento en el rango de composición que incluye al punto congruente situado al rededor del 27% atómico de Galio. Este punto congruente permite estudiar la transformación masiva en condiciones muy cercanas a la temperatura T_0 , (apéndice B), sin la presencia de reacciones competitivas.

En particular hemos puesto énfasis en mediciones de cinética realizadas mediante metalografía en platina caliente de crecimiento unidireccional en presencia de un gradiente de temperatura.

II) Materiales y métodos experimentales.

Las aleaciones utilizadas fueron preparadas a partir de Ag de alta pureza (99,999%) Ga de alta pureza (99,999%) provistos por American Smelting y Materials Research Corporation respectivamente.

La fundición de las aleaciones se realizó en atmósfera de Argón de alta pureza en tubos sellados de cuarzo, la aleación en estado líquido fue energicamente agitada para asegurar su homogenización y solidificada introduciendo el tubo de cuarzo en un baño de agua, hielo y sal para evitar segregaciones.

Posteriormente las aleaciones fueron homogeneizadas en vacío en el campo γ durante una semana, a 500°C.

Se aceptó la composición nominal de las aleaciones en el caso en que la pérdida de peso del lingote fuera menor que el 0,5%.

Las muestras para las experiencias de templado y mediciones de cinética fueron chapas de 0,1 a 0,2 mm. de espesor, por 2 de ancho, por 10 mm. de longitud, obtenidas por laminación en caliente en el campo γ de lingotes encerrados en "sandwiches" de latón.

Se utilizó para las observaciones metalográficas a temperatura una platina Reichert, con un montaje especial para obtener el gradiente adecuado para producir crecimiento unidireccional. En la Figura 2 puede verse un esquema del montaje de la muestra. El gradiente de temperatura se obtiene con este montaje calentando las muestras por uno de sus extremos permitiendo que el resto de las mismas disipen lateralmente en un recinto a temperatura menor. El gradiente de temperatura obtenido en la muestra varía aproximadamente desde 80°C/cm en el punto más caliente a 0°C/cm en el extremo libre presentando superficies isotermas transversales al eje longitudinal de la muestra.

Si se establece el gradiente de manera que un punto intermedio de la muestra tenga temperatura T_0 la transformación que nuclea en la parte sobreenfriada de la muestra crece hasta que la interface de la transformación γ/γ' se detiene a lo largo de la isoterma correspondiente a dicha temperatura T_0 . Figura 3-a.

Si ahora variamos la temperatura del extremo calefactor esta isoterma se desplaza a lo largo de la muestra produciendo a su vez el desplazamiento de la interface.

De esta manera produciendo un enfriamiento continuo en la muestra es posible medir la velocidad de avance de la interface y determinar la temperatura cuando ésta pasa sobre la termocupa ubicada en el campo de visión del microscopio. Figura 3-b. Esto da el sobreenfriamiento correspondiente a dicha velocidad de avance.

Dada la fuerte dependencia entre la velocidad de interface y el sobreenfriamiento, fue necesario desarrollar para estas experiencias un equipo regulador de temperatura de alta sensibilidad que permitiera asegurar una constancia de temperatura mejor que $0,1^{\circ}\text{C}$.

Las experiencias de templado se realizaron utilizando chapas de aproximadamente 5 mm de lado por 0,2 mm de espesor de composiciones 24, 26, 27, 28 y 29% atómica de Ga. El templado se realizó en distintos medios (aire, agua, solución saturada de cloruro de sodio en agua) con el objeto de obtener distintas velocidades de enfriamiento.

III- Resultados experimentales.

a) Experiencias de templado.

Se realizaron una serie de experiencias para determinar las características generales de las reacciones de transformación por enfriamiento.

Muestras del 24% atómica de Ga. templadas desde 480°C al aire y en medios más enérgicos, presentan una fase homogénea con granos de estructura regular que producen un contraste muy débil con luz polarizada. Figura 4-a. Esta fase ha sido identificada mediante Rayos X como la fase β (hcp). Por calentamiento en lo alto del campo ($\alpha + \beta$) estas muestras se transforman en una estructura consistente en placas paralelas de β' alineadas en distintas direcciones, que presentan buen contraste con luz polarizada. Figura 4-b.

Otras muestras enfriadas lentamente desde β y recocidas 2 minutos a 400°C en el campo ($\beta + \beta'$) y luego templadas, presentan retención de fase β sin vestigios de transformación o precipitados. Figura 4-c. Las muestras 26 y 27 % at Ga enfriadas al aire desde el campo β presentan una única fase de grano irregular. Figura 5-a. Esta estructura presenta un buen contraste con luz polarizada y fue identificada cristalográficamente con Rayos X como la fase β' .

Se comprobó la homogeneidad de las fases con diagramas de Rayos X, análisis de microsonda electrónica y ataque químico.

No se encontraron inhomogeneidades o segregación ni presencia de segunda fase.

Las muestras templadas desde β en agua, presentan pequeños granos β' nucleados en los bordes de grano de la fase β . Figura 5-b.

Las muestras templadas en agua con hielo y sal presentan una fracción menor de fase β' .

Cuando las muestras con fase β retenida son calentadas en el campo β' , transforman en β' con una estructura de grano chico. Figura 5-c.

Las muestras con 28% y 29% atómico de Ga templadas desde β transforman en β' con un tamaño de grano que disminuye al aumentar la velocidad de enfriamiento, siendo imposible retener la fase β aún en los templados más enérgicos. Figura 6 (a, b, c).

b) Morfología y cinéticas de crecimiento.

1.- Muestras de 27% at Ga. La medición de T_0 en muestras con 27% at de Galio se realizó con el dispositivo experimental utilizado en la platina.

Se comprobó que después de un par de calentamientos y enfriamientos a través del punto de transformación, es posible obtener una única interfase β/β' en la muestra. Fijando la temperatura del extremo calefactor en un nivel adecuado, es posible detener la interfase sobre la termocupla. Si producimos desplazamientos de la interfase, y la acercamos sucesivamente a este punto hasta detenerse, mediante calentamientos y enfriamientos, observamos que la lectura de temperatura en ambos casos difiere en aproximadamente $0,3^\circ\text{C}$. O sea que éste es el intervalo de temperatura mínimo en que es posible acotar la temperatura T_0 .

Mediciones de T_0 sobre diez muestras distintas permiten fijar como valor absoluto de esta temperatura $426,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Las experiencias en platina en condiciones isotérmicas sobre muestras de 27% at permitieron también, fijando la temperatura en T_0 , detener el avance de la interfase de transformación. Al producir pequeños calentamientos o enfriamientos ($\sim 0,5$ a 1°C) se observaba el crecimiento de β o β' respectivamente. Los frentes de distintas zonas avanzaban en forma discontinua debido a la preponderancia de fuerzas capilares y de anclaje sobre la pequeña fuerza impulsora del proceso. Este comportamiento hizo imposible medir la velocidad de avance de la interface en condiciones isotérmicas, pero indicó evidencia sobre una fuerte dependencia de la misma con el sobreenfriamiento (o sobrecalentamiento). Por lo tanto se intentó producir la transformación en presencia de un gradiente de temperatura.

Esto resultó ser muy fructífero en la medida que se obtuvo una única interfase β/β' perfectamente controlable, que avanzaba en forma uniforme siguiendo, a menos del sobreenfriamiento, el avance de la isoterma a T_0 , al producirse variaciones de temperatura de la muestra.

El frente de transformación tiende a formar secciones planas cuando se detiene. Aunque es posible observar también zonas planas en una interface en movimiento, ésta tiende en general a tomar la forma de curvas amplias.

Para producir el arranque de una interface inmóvil en la muestra de 27% at Ga. es necesario un sobreenfriamiento o sobrecalentamiento del orden de 0,1 a 0,3°C.

La interface se pone en movimiento casi inmediatamente con la velocidad estacionaria a que la obliga a moverse el avance del gradiente de temperatura.

Desde que la interface comienza a moverse no se observa cambio de carácter en la morfología de crecimiento hasta el máximo sobreenfriamiento o sobrecalentamiento obtenido (2°C).

Las mediciones de cinética para las muestras de 27% at de Ga fueron representadas en un gráfico de $\ln v$ vs ΔT . Figura 7. Este gráfico mostró una dependencia no lineal de $\ln v$ con ΔT . Para encontrar el tipo de relación de dependencia entre v y ΔT se graficaron los datos en $\ln v$ vs $\ln \Delta T$. Esta última representación dio una pendiente 2 que corresponde a una dependencia de v proporcional a $(\Delta T)^2$. Figura 8.

- 2.- Muestras de 26% at Ga. Para velocidades altas, en el rango estudiado, la morfología del frente de transformación es similar al observado en el caso del 27% at. Para velocidades lentas (10^{-1} cm/min) el crecimiento se hace discontinuo, la interface se quiebra formando bloques de lados paralelos que avanza en forma independiente, produciéndose en algunos de estos bordes una deformación pronunciada de la superficie.

Los resultados de medición de velocidades Vs Temperatura se muestran en la figura 9.

Puede observarse que las transformaciones $\gamma' \rightarrow \gamma$ y $\gamma \rightarrow \gamma'$ tienden en el límite de bajas velocidades a 427 y 422°C respectivamente.

Para velocidades menores que $10 \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$ no es posible obtener una buena correlación entre la temperatura de transformación y la velocidad de crecimiento debido a que éste se hace irregular, no obstante puede darse un valor estimado indicado en la figura.

Los resultados no se graficaron en función de ΔT dado el hecho de presentarse un intervalo de temperatura de aproximadamente 7°C entre la transformación $\gamma' \rightarrow \gamma$ y $\gamma \rightarrow \gamma'$ que no permite una evaluación precisa de la temperatura lo para esta composición.

IV.- Discusión

Las experiencias de templado comprueban que la transformación $\zeta \rightarrow \zeta'$ tiene una cinética más rápida al aumentar el contenido de Ga, en el rango del 26 a 29% atómico de Ga. La fase producto de estas transformaciones es homogénea. No hay evidencia de producción de relieve superficial.

La microestructura de la fase ζ' , constituida por zonas transformadas de borde irregular, con un tamaño de grano decreciente al aumentar la velocidad de enfriamiento indican conjuntamente con las características mencionadas una morfología y un comportamiento de la transformación típicamente masivos.

Las observaciones en platina caliente permitieron obtener mayor evidencia sobre el carácter de la transformación ya que es posible observar el pasaje del frente de transformación a través de los bordes de grano de la fase ζ .

Si bien el rango de temperatura en el que son realizadas las observaciones es pequeño (0,1 a 2°C), la precisión con que fue posible efectuar las mediciones permite asegurar la validez de los resultados obtenidos.

Además en esta zona de pequeño sobreenfriamiento la velocidad de avance está controlada por la dependencia de la misma con la fuerza impulsora siendo despreciable el efecto de variaciones debidas al factor de activación térmica.

La dependencia encontrada, proporcional a $(\Delta T)^2$ para las muestras de 27% at Ga no está de acuerdo con el mecanismo aceptado para este tipo de transformaciones donde se supone una dependencia lineal con ΔT (Apéndice A).

Con respecto a las muestras de 26% at de Ga la dependencia de V con ΔT no pudo ser obtenida directamente debido a la imposibilidad de acotar el valor de T_0 en un rango menor que 7°C. Si tomamos como criterio que la cinética transformación es simétrica respecto de T_0 puede estimarse para ésta un valor de 425°C. Con respecto a este valor se tiene para los datos de velocidad una dependencia con la temperatura más fuerte que la cuadrática que tiende a $(\Delta T)^2$ para sobreenfriamientos grandes.

La dependencia de la velocidad con ΔT no ha sido medida en las experiencias de cinética realizadas en trabajos previos en transformaciones masivas. Estas medidas se realizaron en intervalos de temperatura en los que las variaciones de la fuerza impulsora son pequeñas. En los sistemas Ag-Cd (4), Ag-Zn (10) y Cu-Zn (5) no se puede trabajar con ΔT pequeños dado que los diagramas de equilibrio respectivos no lo permiten. En dichos sistemas se trabajó para $\Delta T > 50-100^\circ\text{C}$ y esto permitía una medición de energías de activación.

El único caso donde se ha trabajado previamente en un rango de ΔT pequeños es la transformación en estaño de fase blanca a gris $\text{Sn}^\alpha \rightarrow \text{Sn}^\beta$. En esta transformación J.H. Becker (11) mi-

dió la variación de velocidad con la temperatura e interpretó los resultados utilizando una expresión (ver apéndice A) que supone un proceso de transferencia de átomos por saltos independientes térmicamente activados. La interpretación de Becker incluye un parámetro ajustable para explicar el comportamiento en el rango de ΔT pequeño y el máximo de la velocidad. Este parámetro (A) supone que una fracción variable de átomos son capaces de tomar parte en el proceso de activación térmica.

Löhberg y Presche (12) obtuvieron nuevos datos experimentales y reanalizaron el trabajo de Becker concluyendo que la dependencia de la velocidad con la temperatura puede explicarse por la hipótesis de un crecimiento por nucleación bidimensional o saltos cooperativos. Löhberg y Presche obtuvieron un buen acuerdo entre la expresión teórica y sus datos experimentales utilizando las ecuaciones derivadas por Stranski y Kaishev (13) o por Volmer (12) para crecimiento por nucleación bidimensional.

Los resultados del presente trabajo dan una dependencia proporcional con $(\Delta T)^2$, esto indica que el proceso no responde a un modelo de crecimiento por saltos independientes térmicamente activados como en el caso del estaño. Sin embargo los datos obtenidos deben ser extendidos a un rango mayor de velocidades para poder analizarlos y compararlos con modelos existentes de crecimiento cooperativo.

También se ha observado que en la aleación del 26% at de Ga es posible detectar un cambio morfológico en el modo de crecimiento para velocidades menores que $4 \times 10^{-1} \frac{\text{cm}}{\text{min}}$.

El comportamiento cinético y el cambio morfológico en el crecimiento pueden ser interpretados en función de un cambio de mecanismo debido a efectos de interacción con reacciones competitivas al penetrar en el campo de 2 fases.

La evidencia de que no se produce la transformación masiva dentro del campo de 2 fases ($\beta + \beta'$), explica porque para la muestra 24% at Ga es posible obtener aún con enfriamientos lentos retención completa de la fase β de alta temperatura.

V.- Agradecimientos

Este trabajo fue realizado en los Laboratorios del Departamento de Metalurgia de la CNEA y recibió apoyo del Programa Multinacional de Metalurgia (OEA).

Agradecemos a A. Pedraza, D. Arias y J.C. Caretti por las numerosas discusiones y sugerencias durante el curso del trabajo y S. Bermúdez por su ayuda en el trabajo metalográfico.

Bibliografía

- (1) A.B. Greninger, Trans. AIME, 133, 204 (1939)
- (2) A.J. Phillips, Trans. AIME, 89, 194, (1930)
- (3) T.B. Massalski, Acta Met., 6, 243, (1958)
- (4) J.E. Kittl, H. Serebrinsky y M.P. Gómez, Acta Met., 15, 1703, (1967)
- (5) T.B. Massalski, in Phase Transformations, Ed. ASM, Metals Park, Ohio, 464, (1970)
- (6) F. Weibke, K. Meisel y C. Wiegels, Z. Anorg. Chem., 226, 201, (1936)
- (7) W. Hume-Rothery y K. W. Andrews, Z. Metallk., 50, 661, (1958)
- (8) B. Predel y D.W. Stein, Acta Met., 20, 681, (1972)
- (9) A. Pedraza, C. Rodríguez y P. Boschi, a ser publicado.
- (10) J.E. Kittl y A. Cabo, en "The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids" Institute of Metals, London, 260, (1969)
- (11) J. H. Becker. J. Appl. Phys. 29, 1110, (1958)
- (12) K. Löhberg y P. Presche, Z. Metallk., 59, 75, 1968
- (13) I.N. Stranski y R. Kaishev, Z. Physikal. Chem. A 170, 295, (1934)
- (14) J.W. Christian, The Theory of Phase Transformations in Metals, and Alloys, Pergamon Press, London (1965)

Leyenda de las Figuras

- Figura 1 Parte del diagrama de equilibrio Ag-Ga según Hume-Rothery y Andrews.
- Figura 2 Esquema del dispositivo de calentamiento con gradiente en platina.
- Figura 3 Esquema de la distribución de temperaturas en la muestra con gradiente.
- Figura 4 Aleación 24% at de Galio
- a) Templada al aire desde fase ζ (fase ζ)
 - b) Templada en agua y revenida a 380°C 2 minutos (fases $\zeta + \alpha$)
 - c) Templada en agua y revenida en $\zeta + \zeta'$ a 400°C 2 minutos (fase ζ)
- Figura 5 Aleación 27% at de Galio
- a) Enfriada al aire desde ζ (fase ζ')
 - b) Templada desde ζ en agua (fases $\zeta + \zeta'$)
 - c) Templada desde ζ en agua hielo y sal y recocida a 300°C en el campo ζ' (fase ζ')
- Figura 6 Aleación 29% at de Galio
- a) Templada al aire desde ζ (fase ζ')
 - b) Templada en agua desde fase ζ (fase ζ')
 - c) Templada en agua con hielo y sal desde fase ζ (fase ζ')
- Figura 7 Correlación de velocidades de migración con sobreenfriamiento y sobrecalentamiento para aleación 27% at de Ga.
- Figura 8 Correlación de los datos de Figura 7 representados en escala en $\ln V$ vs $\ln \Delta T$
- Figura 9 Correlación de los datos de velocidades de migración con sobreenfriamiento y sobrecalentamiento para aleación 26% at de Ga.

Apéndice (A)

La expresión para la velocidad (V) de migración de un borde de grano de recristalización, fórmula (I) fue obtenida por Burke y Turnbull (5)(14) bajo la suposición de que el proceso está bajo la suposición de que el proceso está controlado en la interface por salto atómico independiente, térmicamente activado. Esta expresión fue extendida por Becker (6) para el caso de la Transformación α/β en Sn.

$$V = A \lambda \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta G^{\alpha\beta}}{RT}\right)\right) \quad (I)$$

Donde

V: Velocidad de la interface

A: Factor geométrico de aceptación cristalográfica (puede tomar 1 como valor máximo)

λ : Distancia media de avance de la interface por cada salto atómico (es del orden del parámetro de red)

ΔG^* : Energía libre de activación del proceso controlante.

$\Delta G^{\alpha\beta}$: Diferencia de energía libre entre la fase madre y producto (fuerza impulsora de la transformación).

Si $\Delta G^{\alpha\beta} \ll RT$

el término exponencia puede desarrollarse en serie obteniéndose en primera aproximación

$$V = A \lambda \frac{kT}{h} \frac{\Delta G^{\alpha\beta}}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$$

Para pequeños sobreenfriamientos puede ponerse

$$\Delta G^{\alpha\beta} = \Delta H^{\alpha\beta} \frac{\Delta T}{T_0} \quad (II)$$

Donde

T_0 : Temperatura de equilibrio

T: Temperatura de Transformación

Además como $\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$

Se tiene finalmente

$$V = \frac{A \lambda \Delta H^{\alpha\beta} \Delta T}{h N T_0} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (III)$$

Apéndice (B)

La temperatura T_0 se define para una composición dada co :
mo aquella en que las energías libres de formación de las dos
fases en contacto es igual $G^L(T_0) = G^S(T_0)$. T_0 tiene la propie-
dad, que por debajo de la misma son posibles transformaciones
de fase sin cambio de composición (como son la masiva y la mar-
tensítica).

En el diagrama de equilibrio se estima que esta tempera-
tura debe ocurrir un medio del campo de dos fases (5)(13)

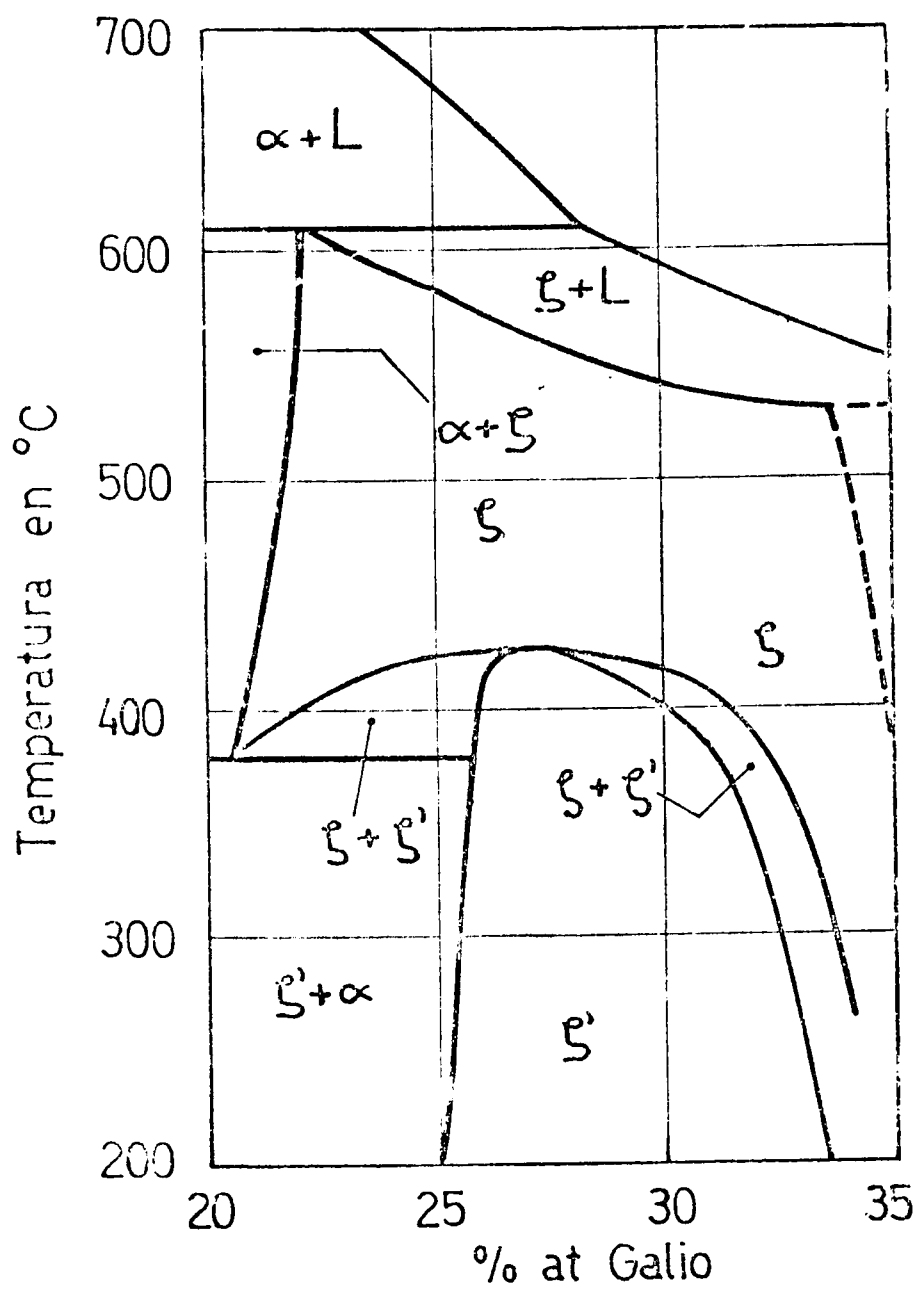


Figura I

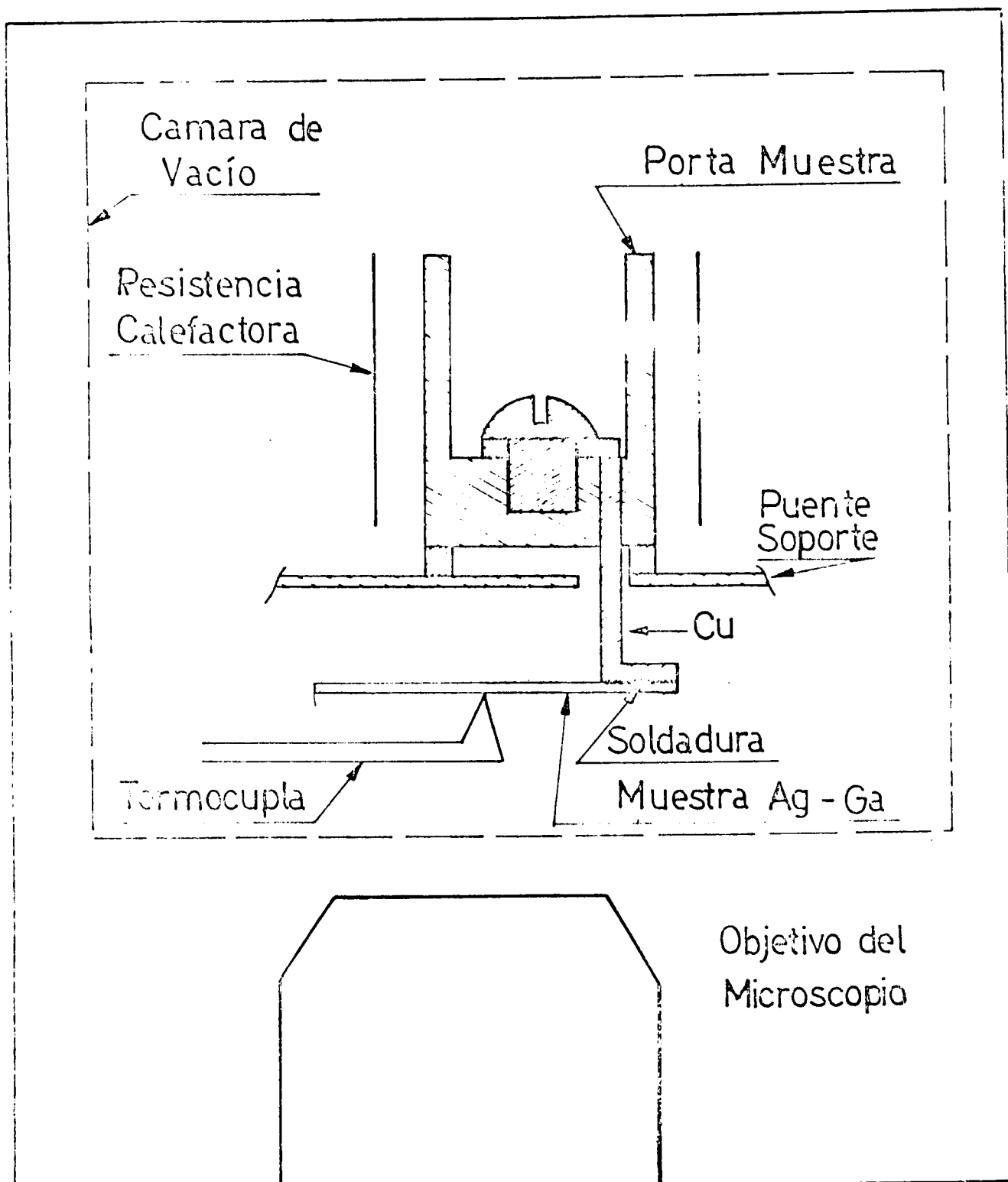


Figura 2

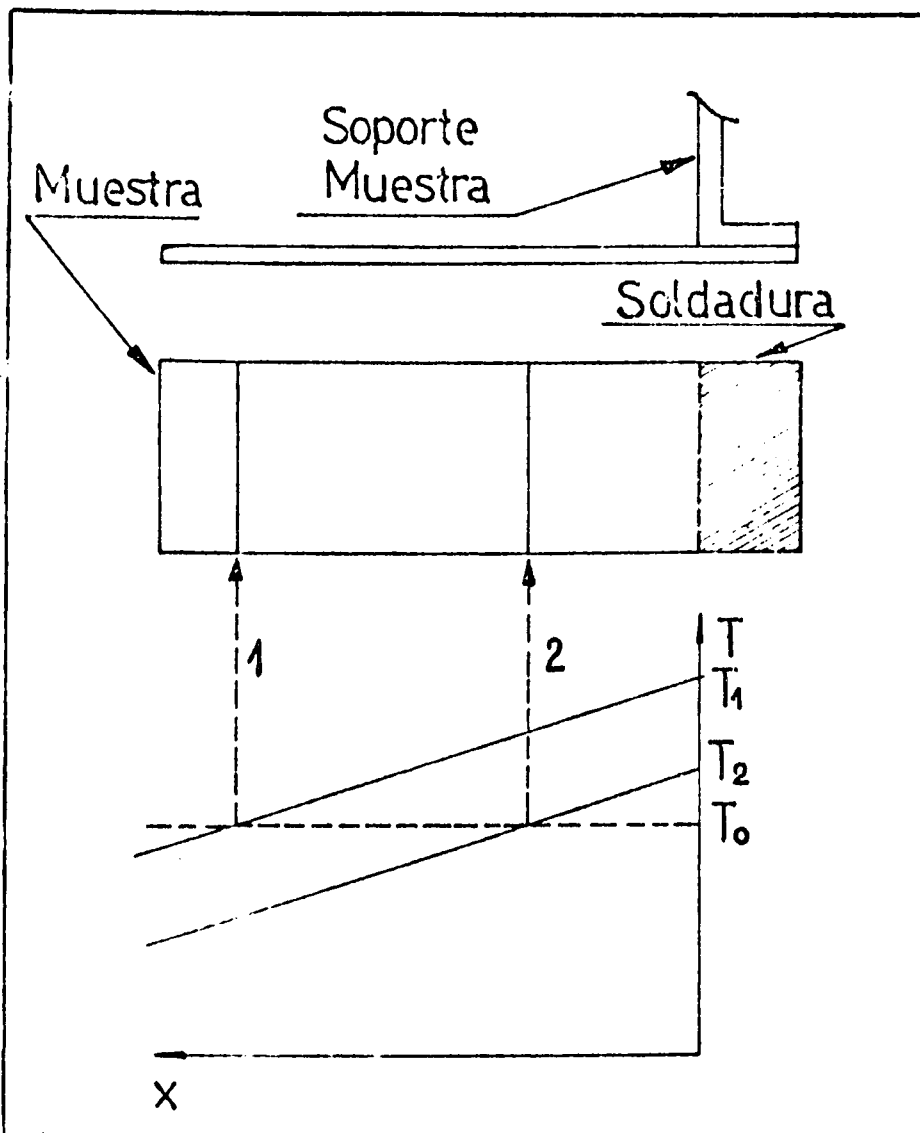


Figura 3-a

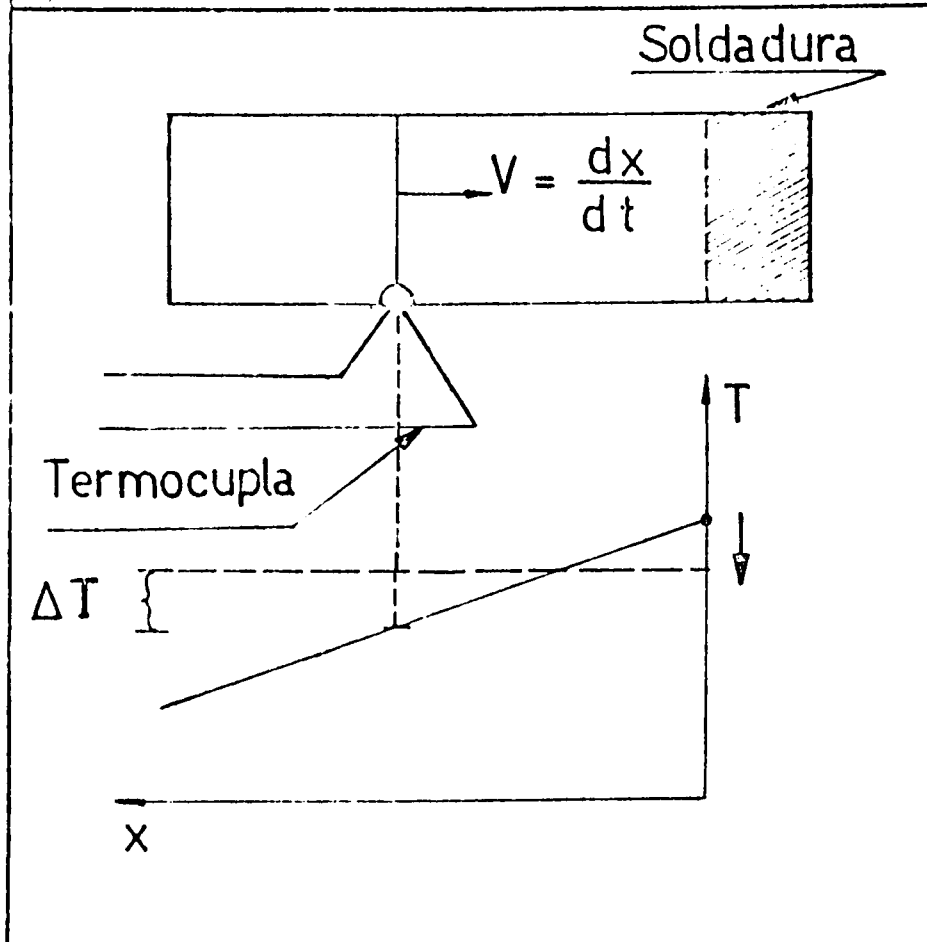


Figura 3-b

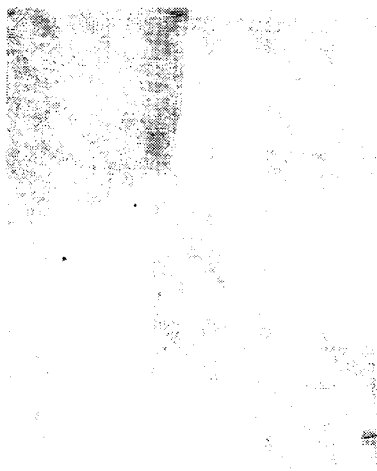


Figura 4-a 100X

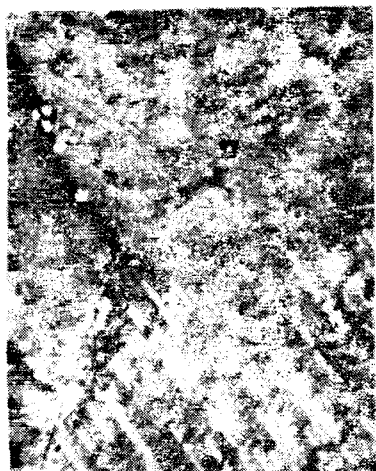


Figura 4-b 780 X



Figura 4-c 100 X



Figura 5-a 60X

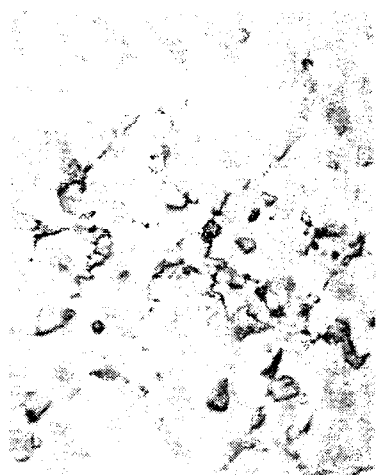


Figura 5-b 60X

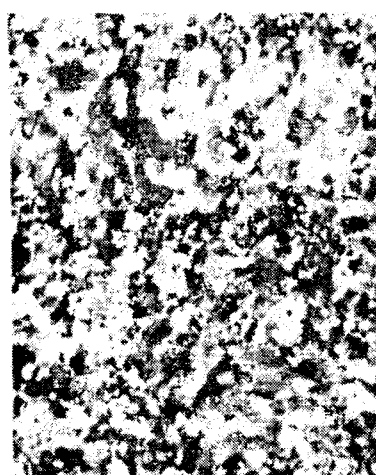


Figura 5-c 60 X



Figura 6-a 60 X

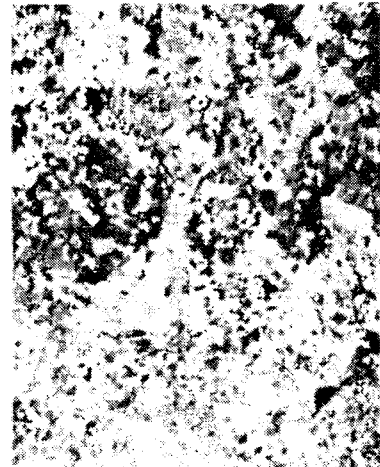


Figura 6-b 60 X

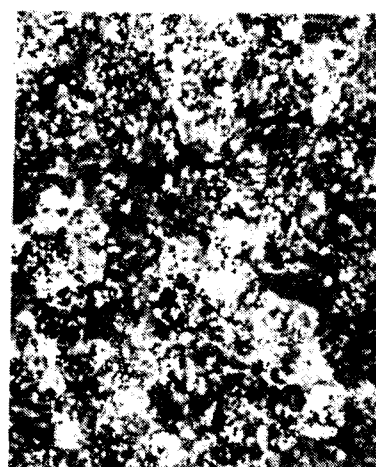


Figura 6-c 60 X

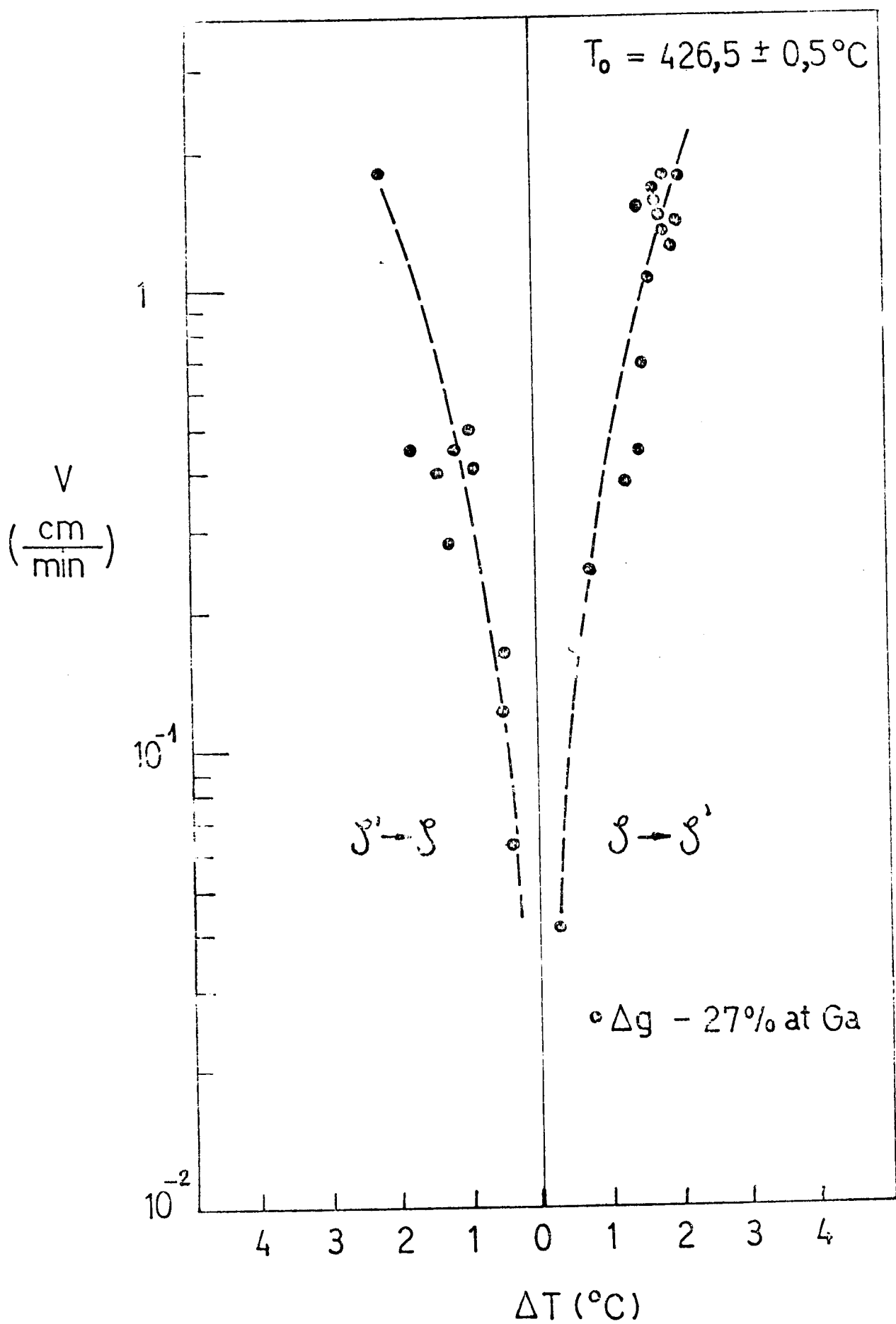


Fig. 7

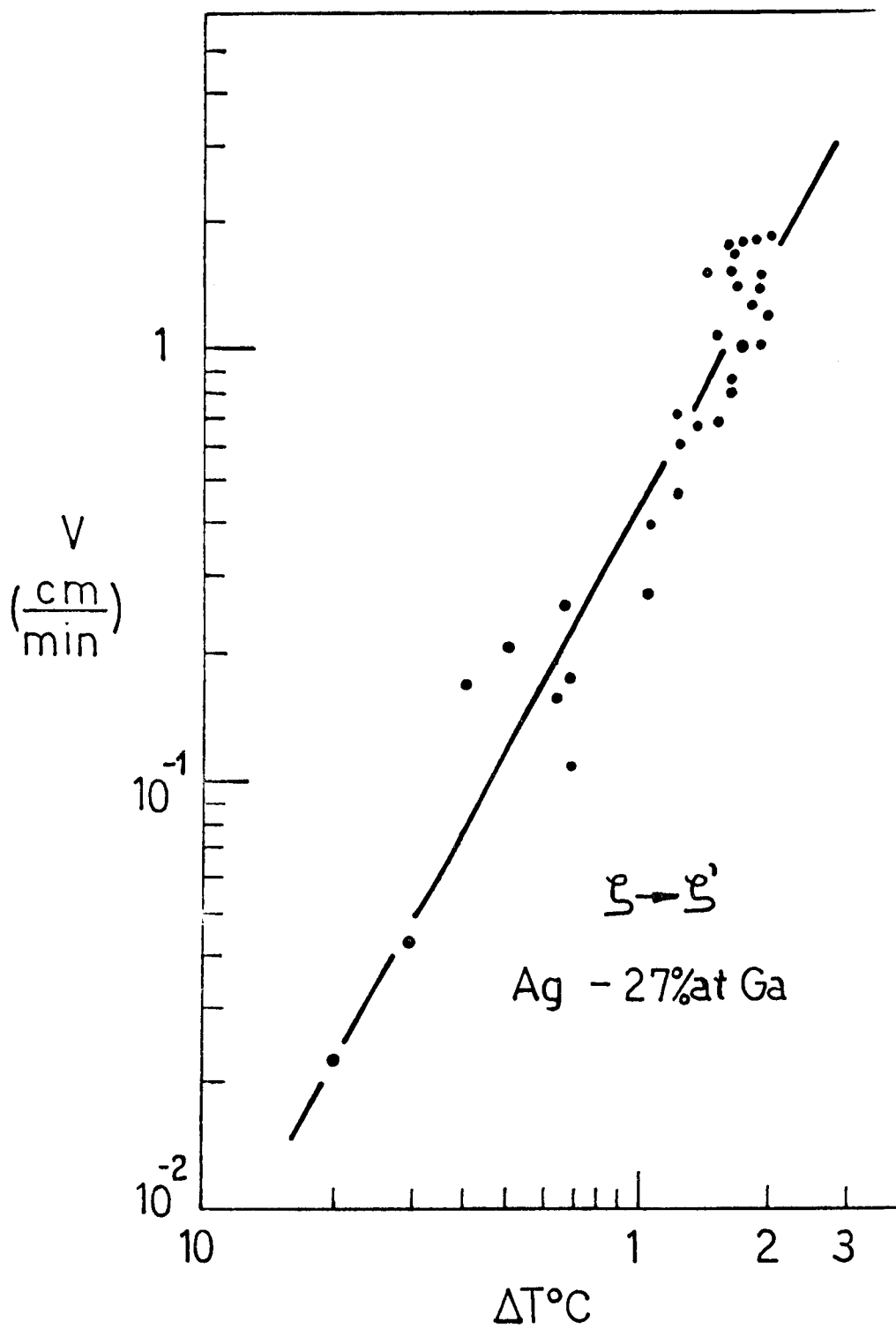


Fig. 8

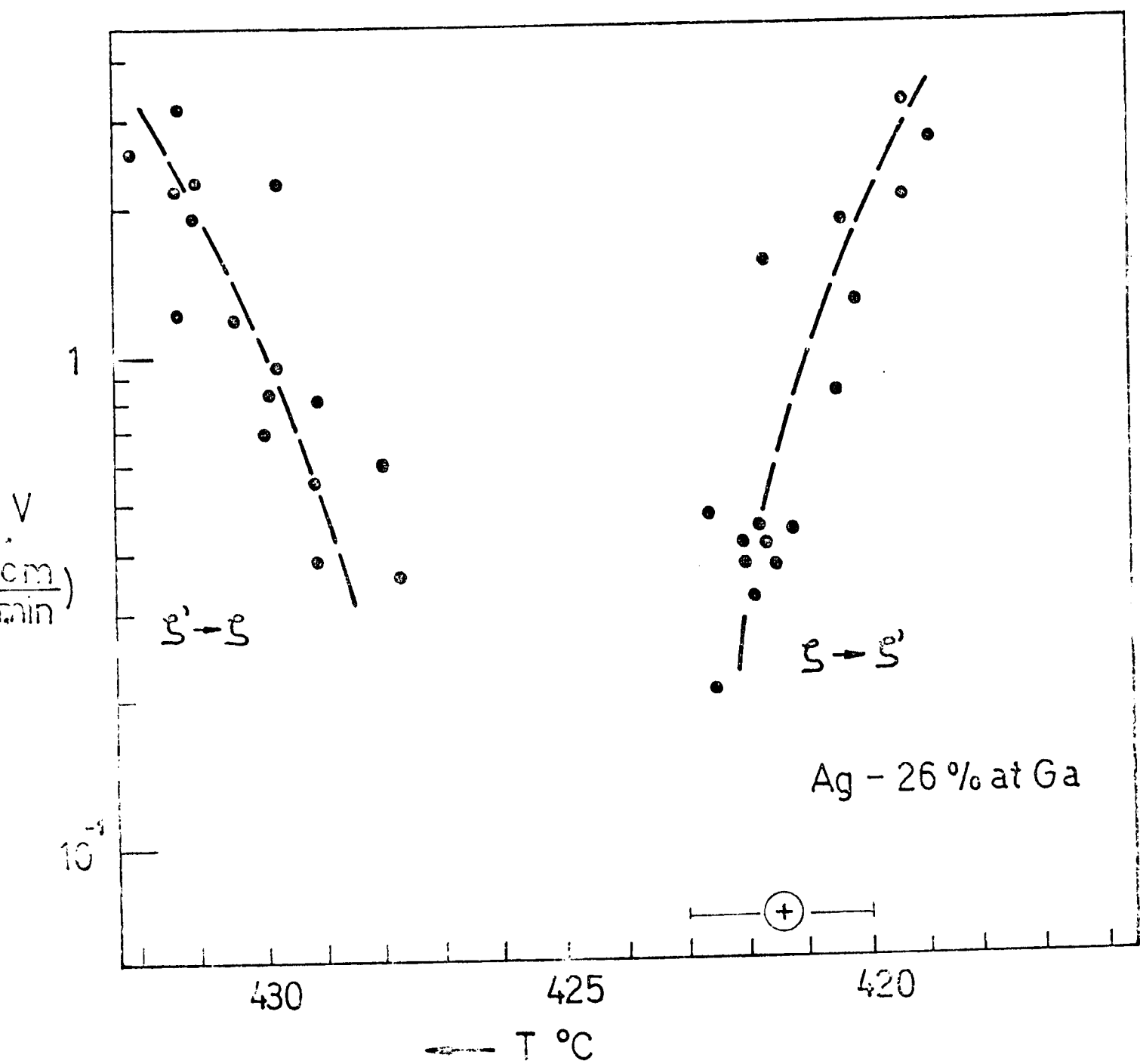


Fig. 9