COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE EN EL SISTEMA

Au Ag Zn
1 49 50

Por: OSCAR HECTOR SERRA

TRABAJO DE SEMINARIO

Presentado ante la

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Para optar al título de Licenciado en Física

Directora

Dra. DELIA ERNESTINA ARIAS

DEPARTAMENTO DE MATERIALES

Buenos Aires - Argentina

1 9 7 6

ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE EN EL SISTEMA

Au Ag Zn
1 49 50

Por: OSCAR HECTOR SERRA

TRABAJO DE SEMINARIO

Presentado ante la FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Directora
Dra. DELIA ERNESTINA ARIAS
(CNEA-Dto.de Materiales)

Realizado en los laboratorios del Departamento de Materiales
de la Comisión Nacional de Energía Atómica

Buenos Aires - Argentina

1 9 7 6

A G R A D E C I M I E N T O S :

.... A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturale. y sus Profesores, por la formación recibida en el transcurso de la carrera.-

.... A la Comisión Nacional de Energía Atómica y a su Departamento de Materiales, por haber permitido y alentado la realización del presente trabaj.

.... A los Profesionales y Técnicos del Departamento de Materiales, por el asesoramiento y colaboración brindados.-

A TODOS, MUCHAS, MUCHISIMAS GRACIAS

I N D I C E

		Pág.
	OBJETO DEL TRABAJO	III
CAPITULO I -	INTRODUCCION TEORICA	1
	I-1 Fases en estado sólido	1
	I-1-1 Fases	1
	I-1-2 Soluciones sólidas	1
	I-1-3 Transformaciones de fase	2
	I-2 Transformaciones Isotérmicas	4
	I-2-1 Introducción	4
	I-2-2 Reacciones Homogéneas	4
	I-2-3 Transformaciones Heterogéneas	5
	I-2-4 Formación de Núcleos en sitios preferenciales	11
	I-2-5 Transformaciones con nucleación en borde, arista o esquina de grano	12
	I-3 Energia de Activación	16
	I-3-1 Introducción	16
	I-3-2 Teoría de la velocidad de reacción	18
	I-3-3 Energia de activación experimental	22
	I-4 Transformaciones de orden-desorden	24
	I-4-1 Transiciones de 1º) y 2º) especie	24
	I-4-2 Grado de ordenamiento de largo y corto alcance	25
	I-4-3 Efecto del orden en la resistividad eléctrica	27
CAPITULO II -	RESUMEN BIBLIOGRAFICO	30
	II-1 Sistema Ag-Zn	30
	II-1-1 Diagrama de fases Ag-Zn	30
	II-1-2 Trabajos experimentales Anteriores	31
	II-2 Sistema Ag-Zn-Au	33
	II-3 Otros sistemas Ternarios con base Ag-Zn	36
CAPITULO III -	TECNICAS EXPERIMENTALES	39
	III-1 Preparación de la Aleación	39
	III-2 Construcción de la Probeta para Resistividad	40
	III-3 Armado de los hornos	41
	III-4 Calibración del instrumental	44
	III-4-1 Termocuplas	44
	III-4-2 Registradores	44

III-5 Mediciones de resistividad 44
III-5-1 Generalidades 44
III-5-2 Temperatura de orden-desorden 45
III-5-3 Tratamientos isotérmicos-Nucleación y Crecimiento 45
III-6 Metalografía 46
III-6-1 Generalidades 46
III-6-2 Pulido 46
III-6-3 Observación con microscopio - fotografía 48

CAPITULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTALES 49
IV-1 Transformaciones $\beta', \zeta_o \rightarrow \beta$ y $\beta \longrightarrow \zeta_o, \beta'$ 49
IV-1-1 Calentamientos y enfriamientos 49
IV-1-2 Transformación $\beta \rightarrow \beta'$ -Temperatura de orden-desorden 50
IV-2 Nucleación y Crecimiento 54
IV-2-1 Transformación isotérmica $\beta' \longrightarrow \zeta_o$ 54
IV-2-2 Valor del exponente "n" de la ecuación de Johnson-Mehl y Avrami 54
IV-2-3 Energia de activación 70
IV-3 Observaciones Metalográficas 71
IV-4 Discusión de los resultados 81
IV-4-1 Transformaciones $\zeta_o \longrightarrow \beta$ y $\beta' \longrightarrow \zeta_o$ 81
IV-4-2 Temperatura crítica de orden-desorden 81
IV-4-3 Exponente "n" de la ecuación de Johnson - Mehl y Avrami 88
IV-4-4 Energia de activación 89
IV-4-5 Metalografía 89
IV-4-6 Análisis de las posibles causas de anormalidades encontradas en el trabajo 90

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 93

OBJETO DEL TRABAJO

A.

Estudio en el sistema $Ag_{49}\ Zn_{50}\ Au_1$ (% atómico) de las transformaciones $\beta \longrightarrow \zeta_0, \beta'$ y $\zeta_0, \beta' \longrightarrow \beta$, mediante técnicas de resistividad y metalografía.-

Determinación de la temperatura crítica de orden-desorden en la reacción $\beta \longrightarrow \beta'$.-

B.

Análisis en el mismo sistema de la transformación isotérmica $\beta' \longrightarrow \zeta_0$ utilizando medidas de resistividad y metalografía.-

Cálculo del valor de "n" de la ecuación de Johnson- Mehl y Avrami y de la energia de activación experimental "Q"

CAPITULO I

INTRODUCCION TEORICA

I-1 Fases en estado sólido

I-1-1 Fases

Fase es toda porción macroscópicamente homogénea de un sistema, vinculada al resto del mismo por superficies.- Una fase posee estructuras y composición distintivas, pero dentro de la misma son posibles fluctuaciones menores de estructura y composición.- La característica distintiva de una fase es que puede ser distinguida de otra por existir en la superficie de contacto un brusco cambio (dentro de una o dos capas atómicas) de primer órden en la composición y/o estructura, y por ende en las propiedades (1) .-

I-1-2 Soluciones sólidas

Se denomina solución sólida a toda mezcla homogénea en estado sólido que contiene mas de un componente puro, cuyas proporciones se pueden variar dentro de ciertos límites y en algunos casos en forma completamente continua (soluciones perfectas) .-

Solución sólida primaria o terminal es aquella en la cual su red cristalina es similar a la que presentan sus componentes por separado, soluciones sólidas intermedias o fases intermedias son las aleaciones en las cuales la estructura cristalina es distinta a la de cualquiera de sus componentes.- Cuando una determinada estructura cristalina o fase se obtiene únicamente para una relación fija entre los componentes, a la aleación se la denomina compuesto intermetálico.-

Por el lugar de colocación de los átomos en la red se distinguen dos tipos de soluciones sólidas: substitucionales o intersticiales, en el primer caso, átomos de una clase sustituyen directamente

a átomos de otra clase, mientras que en las soluciones intersticiales los átomos de un componente (soluto) ocupan los lugares intersticiales (agujeros) entre los átomos del restante componente (solvente), en este último caso la relación de tamaño entre los átomos de los componentes debe ser suficientemente grande..

Una solución sólida puede ser ordenada, de tal modo que cada clase de átomos se ubiquen en un predeterminado lugar de la red o por el contrario dichos átomos se pueden colocar totalmente al azar, constituyendo en este caso una solución desordenada, existiendo entre ambos casos distintos grados de ordenación (soluciones parcialmente ordenadas)..

I-1-3 Transformaciones de fase

Cuando se modifican las condiciones externas al sistema (por ejemplo al ocurrir una variación de la temperatura), se produce un cambio en la distribución de los átomos del sistema que se llevará a cabo desde una configuración metaestable a otra de menor energía libre.. Este proceso se denomina indistintamente transformación, reacción o transición de fase (2) ..

En el estado sólido puede ocurrir un reagrupamiento total o parcial de los átomos, pero las transformaciones de fase se entienden como aquellas en la cual ocurre un reordenamiento relativamente extenso de los átomos..

En una transición la fuerza impulsora es la diferencia de energía libre entre los estados final e inicial (en condiciones de presión comstante usualmente es la energía libre de Gibbs), estando determinada por adecuados parámetros termodinámicos de carácter macroscópico..

La manera en que se realiza la transformación resulta marcadamente dependiente de pequeñas fluctuaciones en las condiciones iniciales.. Para Gibbs existen dos tipos distintos de tales fluctuaciones: drásticas reagrupaciones en pequeños volúmenes localizados

o de lo contrario pequeñas redistribuciones atómicas en grandes volúmenes.-

Si el sistema es inestable ante el segundo tipo de fluctuaciones, la transformación es simultánea en todo el cristal y se la denomina reacción homogénea.- Para un estado metaestable la transformación debe pasar por estados de mayor enegía.-

La mayor parte de las transiciones son heterogéneas, en una etapa intermedia de la misma se pueden distinguir distintas zonas: unas transformadas y otras nó, correspondiéndose con el primer tipo de fluctuaciones.- La reacción comienza en pequeños centros de la fase original, llamándose a este proceso nucleación.-

Las transformaciones de fase heterogéneas se dividen en dos grandes grupos: i) transformaciones martensíticas, ii) transformaciones de nucleación y crecimiento; aunque en muchas reacciones se reconocen caracterísicas de ambas.-

El primer tipo de transformación utiliza el movimiento de muchos átomos en forma cooperativa (los mismos vecinos en las dos fases), las regiones son súbitamente transformadas sin que dependa de la temperatura la velocidad del proceso, mientras que la cantidad de material transformado depende de la temperatura y prácticamente no aumenta con el tiempo, siendo la reacción reversible y el volúmen del espécimen se mantiene generalmente constante.-

En el segundo tipo de transformación heterogénea la nueva fase crece a expensa de la vieja por un gradual movimiento del límite entre las fases (interfase), como si ocurriera una transferencia individual de átomos, la velocidad de la transformación depende fuertemente de la temperatura y la reacción llega a completarse, la forma del espécimen no sufre cambios fundamentales siendo una transformación irreversible.- El proceso del movimiento atómico se puede considerar similar al de una reacción química, pudiéndose aplicar el método estadístico de la velocidad de reacción.-

En la teoría de la nucleación se supone que la energía está constituída por dos términos: un término de volúmen que se debe a la disminución de energía al pasar de una fase metaestable a otra mas estable (y por consiguiente de menor energía) y un término de superficie positivo, a causa de la mayor energía de la interfase entre las dos fases.- Para volumenes transformados suficientemente pequeños la energía de superficie predomina sobre la de volumen y el cambio total de energía es positivo, hasta que la diferencia de energía no se haga negativa la nueva fase no podrá crecer, ésto determina la existencia de un tamaño crítico de núcleo a partir del cual la nueva fase crecerá, para este tamaño crítico la barrera de energía será máxima y determinará la velocidad clásica de nucleación.- Siendo este tratamiento de carácter macroscópico y no microscópico.-

Para energías de superficie muy pequeñas la barrera de energía es practicamente nula, resultando inestable la fase original y la transformación es por consiguiente homogénea.-

I-2 Transformaciones Isotérmicas

I-2-1 Introducción.

Se resume aquí la teoría que describe las transformaciones de fase realizadas a temperatura y composición constante, relacionando la fracción transformada con el tiempo.- Esta teoría es en principio independiente del modelo utilizado en la descripción de los mecanismos de la transformación.-

I-2-2 Reacciones Homogéneas

La probabilidad de nucleación es para este caso, la misma en cualquier parte no transformada del seno del sistema.- El volumen transformado en un corto tiempo será proporcional al volumen no transformado en el comienzo del intervalo.-

Denominando V al volumen total y V^{β} al volumen transformado de la fase α (inicial) a la fase β (final) resulta:

$$\frac{dV^{\beta}}{dt} = k \ (V - V^{\beta})$$

y en consecuencia

$$\frac{X = V^{\beta}}{V} = 1 - \exp (-kt) \qquad (I\text{-}1)$$

donde X es la fracción transformada y "k" es la constante de la reacción

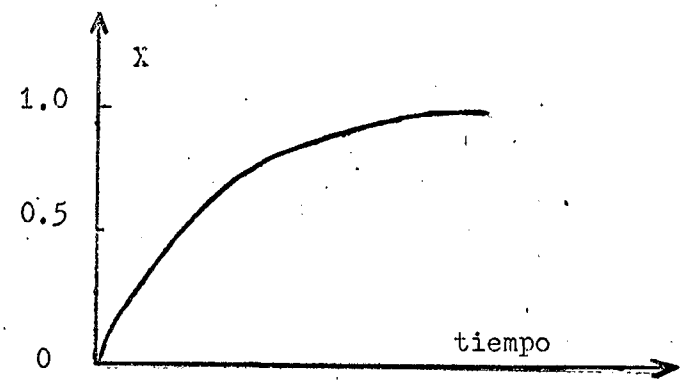


Figura I-1

Curva X vs. tiempo para una transformación homogénea.

I-2-3 Transformaciones Heterogéneas

Se tienen en cuenta ahora los procesos de nucleación y crecimiento. Primeramente se considera el tamaño de una región aislada ya transformada, formada en el tiempo "T" (tiempo de incubación), a partir de la cual crece en forma contínua..

Al analizar la variación para una dimensión de la región transformada se obtiene experimentalmente una función lineal del tiempo, de forma similar a la representada en la figura I-2 .. La disminución en la velocidad de crecimiento se debe a la superposición de regiones transformadas por diferentes núcleos.

Existen dos maneras distintas de interpretar el primer tramo de la transformación, una supone linealidad en la curva y se encuentra el período T por extrapolación, esto suele ser correcto en la mayoría de los casos. Otra hipótesis considera que la curva comienza en t = 0 pero con un crecimiento no lineal en el período de nucleación, en este caso se supone la previa existencia

de los núcleos y el crecimiento no lineal de los mismos posteriormente.- En la cinética de las transformaciones no tiene gran importancia la distinción entre los dos casos.-

Se adopta como definición de la velocidad de nucleación la cantidad de núcleos formados en unidad de tiempo por unidad de volumen, la cual está relacionada con la inversa del valor medio de T .-

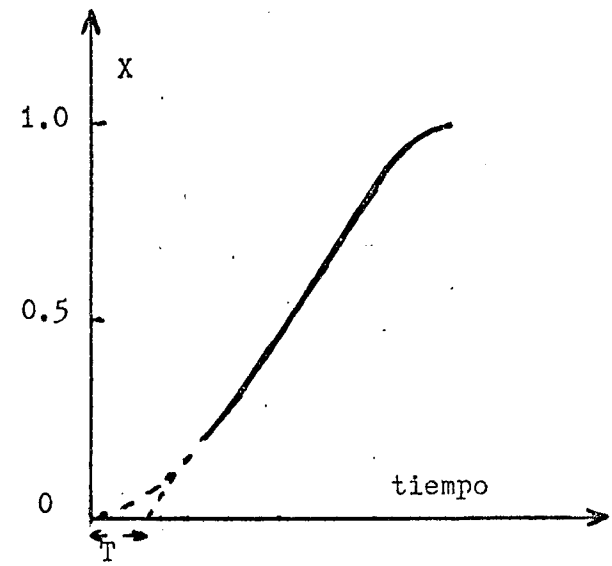


Figura I-2

Curva de crecimiento para una transformación heterogénea

En $t = T$ el volumen no transformado es V^{α}, y en el intervalo $(T+dT, T)$ se forman una nueva cantidad de núcleos dada por $I\ V^{\alpha}\ dT$, donde I es la velocidad de nucleación, en general se tendrá la relación $dT = n(T)\ dt$. donde n(T) es la probabilidad de nucleación.-

Si el crecimiento es isotrópico con velocidad Y (región de crecimiento esférica) y no habiendo interferencia entre los distintos núcleos se llega a la expresión:

$$V^{\beta} = 4/3\ \pi\ Y^3\ V \int_{T=0}^{T=t} I\ (t-T)^3\ dT \qquad (I-2)$$

Esto es válido inicialmente cuando se puede considerar $V \sim V^{\alpha}$

En el caso de tener $I = CTE$. la ecuación toma la forma:

$$X = \frac{V^{\beta}}{V} = 1/3\ \pi\ Y^3\ I\ t^4 \qquad (I-3)$$

Para tiempos posteriores se debe considerar un tratamiento mas exacto que tenga en cuenta la interferencia entre los distintos núcleos en crecimiento; generalmente se supone que cuando dos regiones en transformación se encuentran, el crecimiento cesa en el límite entre ambas continuando en las demás partes de las regiones. La forma de tener en cuenta este proceso de interferencia y el modo de contar las zonas transformadas fué desarrollada por Johson-Mehl (3) y por Avrami (4), siendo la solución de naturaleza fundalmentalmente geométrica.-

Se hace uso del concepto de volumen transformado extendido, se supone que en un tiempo dT se nuclean $I\ V^{\alpha}\ dT$ regiones en la zona no transformada y en el mismo tiempo se nuclean $I\ V^{\beta}\ dT$ regiones en la zona ya transformada, considerando en este último caso como si no hubiera ocurrido en ella transformación previa, Avrami denomina a estas regiones núcleos fantasmas.-

La diferencia entre el volumen V_e^{β} y el volumen real son dos: los núcleos fantasmas y el hecho de considerar que cada núcleo crece independientemente de los demás.-

La superficie límite de crecimiento es la misma para todos los núcleos, pero los elementos son contados 2,3 o mas veces resultando por lo tanto el volumen transformado extendido V_e^{β} mayor que el volumen real V .-

Cada elementos de volumen transformado extendido está relacionado con las leyes cinéticas de crecimiento y se lo puede separar del problema geométrica que surge al tener en cuenta la superposición, por lo tanto aplicando la ecuación (I-2) a V_e^{β} resulta:

$$V_e^{\beta} = 4/3\pi V \int_0^t Y^3\ I(t-T)^3\ dT \qquad (I-4)$$

Suponiendo nucleación al azar, en una pequeña región una franción $(1 - V^{\beta}/V)$ no está transformada al tiempo t , en un posterior dt el volumen transformado se incrementa en un dV^{β} y el exten-

dido en un dV_e^{β} , como parte del dV_e^{β} estará en la zona no transformada previamente y otra en la ya transformada, dV_e^{β} se puede considerar como un elemento de volumen tomado al azar..

Bajo estas condiciones se llega a:

$$dV^{\beta} = (1 - V^{\beta}/V)\ dV_e^{\beta} \qquad (I-5)$$

integrando

$$V_e^{\beta} = - V \ln\ (1-V^{\beta}/V) \qquad (I-6)$$

usando la ecuación (I-3) se obtiene:

$$\ln (1-X) = - 4/3\ \pi\ \dot{Y}^3 \int_0^t I\ (t-T)^3\ dT \qquad (I-7)$$

en el caso de ser $I =$ cte.

$$X = 1 - \exp\ (-\frac{\pi}{3}\ \dot{Y}^3\ I\ t^4\ ) \qquad (I-8)$$

si desarrollamos esta expresión y tomamos el primer término, se obtiene (I-3), lo cual resulta lógico dadas las aproximaciones hechas.

Avrami sostiene que la nucleación ocurre en lugares preferenciales, los cuales se van agotando como lugares posibles de nucleación.. Si inicialmente existen N_o sitios por unidad de volumen de la fase α , después de un tiempo t quedarán N, el número de sitios desaparecidos es: $dN = - N\ w\ dt$, donde "w" es la velocidad a la cual un sitio se convierte en núcleo, de lo anterior se deduce:

$$N = N_o \exp\ (-wt) \qquad (I-9)$$

considerando que el número de nuevos núcleos es igual al número de sitios desaparecidos, pero de signo opuesto, la velocidad de nucleación resulta:

$$I = -\frac{dN}{dt} = N_o\, w \exp(-wt) \qquad (I\text{-}10)$$

reemplazando este valor en la ecuación (I-7) con I (t= T) se obtiene

$$X = 1 - \exp\left(- \frac{8\pi Y^3 N_o}{w^3} (\exp(-wt) - 1 + wt - \frac{w^2t^2}{2} + \frac{w^3t^3}{6} \right) \qquad (I\text{-}11)$$

para valores muy pequeños de wt, desarrollando la expresión (I-11) hasta el primer término no nulo en wt queda:

$$X = 1 - \exp\left(- \frac{\pi Y^3 w\, No\, t^4}{3} \right) \qquad (I\text{-}12)$$

para estas mismas condiciones, la velocidad de nucleación es $I = w N_o$ = cte. y la ecuación anterior coincide con la (I-8)

Para valores grandes de wt se llega a la expresión límite

$$X = 1 - \exp(- 4/3\, \pi N_o\, Y^3\, t^3) \qquad (I\text{-}13)$$

este caso corresponde a una velocidad de nucleación que disminuye muy rapidamente con el tiempo.

Según Avrami la relación general para un crecimiento con nucleación es:

$$X = 1 - \exp(- k\, t^n) \qquad (I\text{-}14)$$

donde "n" debe cumplir : $3 \leq n \leq 4$

Esto debe contemplar todos los casos en los cuales la velocidad de nucleación sea una cierta función decreciente del tiempo con el límite $I = cte$.

El tratamiento anterior desprecia el efecto de la superficie libre, de este modo se puede tener el caso de una delgada lámina de material donde la dimensión media de la región transformada sea mucho mayor que el espesor, por lo tanto el crecimiento en esa dirección cesa rapidamente y el crecimiento posterior será bidimensional.-

Procediendo como en el caso tridimensional se llega a:

$$X = 1 - \exp\left(\frac{2\pi e Y^2 N_o}{W^2}\left(\exp(-wt) - 1 + wt - w^2t^2/2\right)\right) \qquad (I\text{-}15)$$

siendo "e" el espesor de la lámina

Para wt pequeños se tiene :

$$X = 1 - \exp\left(-1/3\,\pi e Y^2 N_o w t^3\right) \qquad (I\text{-}16)$$

Para wt grandes la expresión límite es:

$$X = 1 - \exp\left(-\pi Y^2 e N_o t^2\right) \qquad (I\text{-}17)$$

El caso bidimensional en la forma general es la misma expresión (I-14) con $2 \leq n \leq 3$

En forma totlamente similar se obtiene para un alambre de sección A, considerando crecimiento unidimensional:

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{2 A Y N_o}{W}\left(\exp(-wt) + wt - I\right)\right) \qquad (I\text{-}18)$$

Los casos límites para el caso unidimensional son:

$$X = 1 - \exp (- 2 AY N_o w t^2) \qquad (I-19)$$

para wt pequeños, y

$$X = 1 - \exp (- 2 A Y N_o t) \qquad (I-20)$$

para wt grandes

El caso general unidimensional está dado por la ecuación (I-14), con la condición para "n" : $1 \leq n \leq 2$

Finalmente en la misma ecuación de Avrami (I-14) se tiene para $n = 1$:

$$X = 1 - \exp (- k t) \qquad (I-21)$$

expresión que coincide con la ecuación (I-1) para el caso homogéneo.

I-2-4 Formación de núcleos en sitios preferenciales

En fases líquidas la nucleación es frecuentemente catalizada por impurezas sólidas las cuales reducen la energía libre necesaria para formar un núcleo de tamaño crítico, relacionando lo anterior con la nucleación heterogénea, en la formulación clásica de la teoría de nucleación se supone que la energía libre que proviene de la desaparición de una superficie previamente existente, suministra parte de la energía de creación del núcleo..

Esto se puede extender al estado sólido donde los núcleos se forman preferentemente en zonas de alta energía como bordos de grano o dislocaciones, suponiendo para estos casos que la energía

de superficie de un borde de grano o de un apilamiento de defectos reducen la energía necesaria para la formación del núcleo, siendo ésta energía aún menor para nucleación en arista o en esquina de grano (Debe tenerse en cuenta que la formación de núcleos en sitios preferenciales no necesariamente contribuyen en mayor medida a la velocidad total de nucleación, dado que el número de átomos que pueden intervenir en el proceso de nucleación disminuyen con la dimensionabilidad del sitio) ..

I-2-5 Transformaciones con nucleación en borde, arista o esquina de grano

Una de las teorías mas completas sobre nucleación y la correspondiente cinética de crecimiento se debe a J.W.Cahn (5), con especial referencia a la nucleación en borde, arista o esquina de grano..

En la nucleación en borde de grano, se define una velocidad de nucleación por unidad de área de borde de grano y se trabaja también con el concepto de región extendida, aplicada ahora a un área.. De este modo si se considera un plano arbitrario paralelo al contorno del borde de grano una superficie de área total A tiene un área A^{β} interceptada por regiones de fase β y una correspondiente área extendida A_e^{β} .., obteniéndose entre ambas una relación idéntica a la ya mencionada para volumenes..

La teoría primero toma en cuenta la interferencia entre regiones del mismo borde y luego la interferencia con regiones de otros bordes de grano con tal que tales regiones esten distribuidas al azar en el espacio..

Suponiendo crecimiento isotrópico y velocidad de nucleación constante, Cahn llega a la expresión :

$$X = 1 - \exp\left(- \left(b^{B} \right)^{-1/3} f\left(a^{B} \right) \right) \qquad \text{(I-22)}$$

Siendo b^B y f^B (a^B) funciones de I^B , A^B, Y, t , donde:
A^B es el área total de borde de grano por unidad de volumen .
I^B es la velocidad de nucleación en borde de grano por unidad de área de borde de grano.

Al comienzo de la transformación se llega por aproximación a:

$$X = 1 - \exp (- \pi \, I_V^B \, Y \, t^4/3) \qquad (I-23)$$

siendo $I_V^B = I^B \, A^B$ con I_V^B velocidad de nucleación por unidad de volumen.

Al final de la transformación corresponde la expresión:

$$X = 1 - \exp (- 2 \, A^B \, Y \, t) \qquad (I-24)$$

la ecuación (I-22) resulta similar a la expresión (I-8) donde se consideraba nucleación al azar con velocidad constante.

Para nucleación preferencial en arista (o sea en la unión de tres granos), basandose en los mismos conceptos se llega a:

$$X = I - \exp (- (b^E)^{-1} \, f^E (a^E)) \qquad (I-25)$$

siendo b^E y f^E (a^E) funciones de I^E , L^E, Y , t con :
I^E : velocidad de nucleación en arista por unidad de arista y :
L^E : longitud de arista por unidad de volumen..

En la primera parte de la transformación se tiene una expresión límite dada por la misma ecuación (I-23), y al final de la transformación se obtiene

$$X = I - \exp (- \pi \, L^E \, Y^2 \, t^2) \qquad (I-26)$$

Para la nucleación preferencial en esquina, que es equivalente a suponer un número limitado de lugaros de nucleación distribuídos al azar la expresión general es:

$$X = 1 - \exp (- (b^C)^{-3} f^C (a^C)) \qquad (I-27)$$

b^C y $f^C (a^C)$ son funciones de I^C , N^C , t , siendo I^{CC} la velocidad de nucleación en esquina por unidad de volumen y N^C número de esquinas por unidad de volumen..

En este caso la primera parte de la transformación tiene como expresión límite la ecuación (I-23), mientras que al final de la misma se llega a:

$$X = 1 - \exp (- 4/3 \pi N^C Y^3 t^3) \qquad (I-28)$$

esta última expresión es similar a la ecuación (I-13)

Al graficar ln ln (1/(1-X)) vs ln t para cada transformación existen siempre dos rectas con distintos valores de "n", correspondiéndose con los casos límites anteriores, entre ambos (cualquiera se la dimensionabilidad del sitio) existe una zona intermedia con velocidad de mucleación constante.. A esta transición se la denomina saturación de sitios y aparece para la nucleación en borde de grano por no existir una distribución al azar de sitios de nucleación, estando uno cerca del otro, en consecuencia la fracción de área de borde de grano transformada es mayor que la fracción de volumen transformado (y esto ocurre para todo instante en cualquier estado de la transformación), debido a esto la velocidad de nucleación decrece mas rapidanmente en el espécimen total que en el volumen no transformado..

Similar concepto se aplica a la nucleación en arista mientras que para el caso de nucleación en esquina la saturación ocurre porque existe un número limitado de sitios..

Antes de la saturación la fracción transformada es poco afectada por el hecho de estar los núcleos en el contorno y tienen validez en consecuencia la ecuación (I-23) , correspondiendo esto a un parámetro "a" de valor muy pequeño ($a \ll 1$) en las ecuaciones (I-22), (I-25) y (I-27) ..

La saturación ocurre para un valor de "a" muy próximo a la unidad ($a \simeq 1$) .

Después de la saturación la velocidad de nucleación es practicamente nula (para las tres tipos de sitios) y en el caso de nucleación en borde de grano la ecuación (I-22) tiende a la (I-24) Esto se interpreta como si el crecimiento fuera el de placas transformadas extendiendose desde los bordes hacia el grano, correspondiendose con el caso de crecimiento en una dirección según Johnson - Mehl y Avrami (ec. (I-20) ..

En la misma forma la saturación de aristas lleva a la ecuación (I-26), siendo similar a la expresión para el crecimiento en dos direcciones de Johnson-Mehl y Avrami, ec. (I-17) ..

La saturación de esquinas determina que la ecuación (I-27) tienda a la (I-28), correspondiendo al caso de crecimiento en tres direcciones de Johnson-Mehl y Avrami, ec. (I-13) .

En un caso real en el cual haya mas de un sitio activo simultáneamente, el problema es complejo y su análisis es extremadamente dificultoso.- Mientras no se sature ningún tipo de sitio valdrá la siguiente expresión:

$$X = 1 - \exp (- \pi I^{*} Y^{3} t^{4}/3) \qquad (I-29)$$

donde $I^{*} = \sum_{i} I_{i}$; e I_{i} representa todas las velocidades de nucleación participantes en el proceso; por razones de geometría al saturarse los bordes de grano se saturan tambien las aristas y las esquinas, sin importar el valor de la respectiva velocidad de nucleación..

En general la saturación de un sitio frena la nucleación en sitios de menor dimensión.

La tabla I-1 , da el significado del valor de "n" en la ecuación de Avrami (I-14), para las distintas condiciones de nucleación..

TABLA I-1

Condición	" n "
Velocidad de nucleación en aumento	> 4
Velocidad de nucleación constante	4
Velocidad de nucleación decreciente	$3 \leq n \leq 4$
Velocidad de nucleación nula (saturación de esquinas)	3
Velocidad de nucleación nula (saturación de aristas)	2
Velocidad de nucleación nula (saturación de borde de grano)	1

I-3 Energía de activación

I-3-1 Introducción

En el estudio de cierto número de transformaciones de fase, un problema típico es el movimiento de la interfase que separa dos zonas..

Si el término reacción química se usa con un sentido mucho mas amplio que el empleado en una reacción química básica, en la teoría de las transformaciones se puede considerar el crecimiento de una nueva fase como el resultado de la contribución de dos fenómenos distintos: un proceso de transporte o difusión atómica y una reacción química con la nueva fase como producto; el propio mecanismo de difusión puede tratarse como la combinación de sucesivas reacciones químicas.. Bajo condiciones apropiadas se pueden extender a estos procesos las teorias que describen las reacciones químicas..

La mayoría de las interpretaciones sobre aspectos de la cinética química estan basadas en la teoría desarrollada por Eyring y colaboradores, denominada "Teoría de la velocidad absoluta de reacción" (6)

Esta teoría de muy amplio uso en fenómenos químicos tiene un uso mas restringido pero de gran utilidad en el estado sólido, donde solo se aplica cuando después del análisis de los posibles mecanismos físicos del proceso, se encuentra consistencia entre éstos y los postulados de la teoría..

La suposición básica de Eyring consiste en considerar la reacción completa como una repetición de pasos o eventos unitarios fundamentales.. Cada uno de los eventos parte de la interacción de un pequeño número de átomos para formar la nueva configuración, después de ello el grupo pasa a través de situaciones intermedias con energías mayores que la de los estados inicial y final, existiendo una configuración crítica a la cual se debe llegar como condición necesaria pero no suficiente para alcanzar el estado final..

El aumento de energía libre requerido para obtener esta configuración implica una energía de activación que debe ser extraída de las fluctuaciones térmicas del sistema (de carácter local) ..

En el estado sólido existen dificultades para el cumplimiento de estas condiciones, pero los fundamentos ya mencionados sobre transformaciones de fase con nucleación y crecimiento (sección 2) indican que dicho proceso puede ser tratado como eventos sucesivos controlados por energías de activación de origen térmico (por lo menos en una primera aproximación).. La dificultad mayor no reside en el hecho de asegurar si un proceso tiene o no activación térmica, sino en decidir si las restrictivas suppsiciones de Eyring son válidas en el proceso a estudiar..

La mayor traba para la aplicación directa de la teo-

ría al estado sólido surge del hecho de que en sistemas gaseosos y líquidos la extensión a sistemas reales, se hace a través de suposiciones cuyo significado físico no es muy claro..

A posar de las limitaciones mencionadas, la mayoría de los tratamientos existentes sobre el tema estan basados en la teoria de Eyring la cual se considera válida salvo a bajas temperaturas..

I-3-2 Teoría de la velocidad de reacción

En el tratamiento estadístico de Eyring, las suposiciones fundamentales son:

1°) La reacción se caracteriza por una cierta configuración inicial que pasa a la configuración final mediante un cambio continuo de coordenadas.. Este cambio continuo constituye el evento unitario en el proceso y las mencionadas configuraciones son estados estables, situados en mínimos relativos del campo de energia..

2°) Existe una barrera de energía entre el estado inicial y final a lo largo de todos los caminos de reacción y de éstos aquel para el cual dicha barrera sea mínima será el más probable.

3°) Entre el estado inicial y final existe una configuración crítica intermedia correspondiente al máximo de energia libre del camino de reacción.. A esta configuración se la denomina "complejo activado" o "estado activado".. Una voz alcanzada esta posición existe una gran probabilidad de completar la reacción..

4°) Los sistemas reaccionantes en el estado inicial se consideran en equilibrio con el estado activado "$M^{\&}$", a pesar de no ser éste un estado de dquilibrio..

5°) Al complejo activado se lo trata como si poseyera todas las propiedades de una configuración normal de equilibrio, salvo en el hecho de no tener el grado de libertad correspondiente al movimiento vibracional a lo largo del camino de reacción, siendo estos movimientos vibracionales los que conducirían a la descomposición

del complejo activado para alcanzar la configuración final del sistema; en reemplazo do oste grado vibracional se considera que el complejo posee otro grado de libertad correspondiente a un movimiento traslacional a lo largo del camino de la reacción..

El experimento u otras consideraciones deciden en la mayoría de los casos la validez de las suposiciones anteriores.. Cuando se cumplen la 1°) y la 2°) se considera generalmente que las demás condiciones no son totalmente restrictivas, la principal limitación reside en el hecho de que el complejo se descomponga con tanta rapidez como los sistemas reaccionantes acumulen la suficiente energia térmica de tal modo que no exista equilibrio..

La velocidad de la reacción está determinada por la rapidez con que se forman los productos a partir del complejo activado (por la velocidad con que viaja el complejo a lo largo del camino de la reacción) ..

A partir de los postulados ya indicados, Eyring obtiene la siguiente expresión:

$$k_f = \frac{k\,T}{h}\; K_c^{\&} \qquad (I\text{-}30)$$

donde:

k_f : es la velocidad específica de reacción

k : es la constante de Boltzmann

h : es la constante de Planck

$K_c^{\&}$: es la constante de equilibrio entre el complejo activado y los reactantes, considerando que el sistema tiene un comportamiento ideal

Para poder aplicar la ecuación anterior a sistemas diluidos y reales generalmente se prefiere referir la constante de equilibrio en términos de fracciones atómicas , y dado que al complejo activado se lo interpreta como si estuviera formado por una sola molécula se tiene:

$$K^{\&} = c^{1-1} K_c^{\&} \qquad (I-31)$$

donde $K^{\&}$ es la constante de equilibrio para fracciones atómicas, "c" es la concentración total e "i" es la molecularidad del proceso

En consecuencia la ecuación (I-30) se convierte en:

$$k_f = k\ T\ /\ h\ c^{1-i}\ K^{\&} \qquad (I-32)$$

Esta ecuación vale unicamente para sistemas ideales, para sistemas no ideales se recurre a los coeficientes de actividad(γ), la ecuación (I-32) se transforma en :

$$k_f = k\ T\ /\ h\ \ (\gamma_a \gamma_b \ldots /\gamma^{\&})\ c^{1-i}\ K^{\&} \qquad (I-33)$$

La constante de equilibrio se puede expresar en términos de la energia libre del proceso mediante la relación:

$$R\ T\ \ln K^{\&} = -\ \Delta G^{\&} \quad \text{ó} \quad K^{\&} = \exp -\ (\Delta G^{\&}/R\ T) \qquad (I-34)$$

donde R es la constante universal de los gases y $\Delta G^{\&}$ es la energia libre molar.-

Usando esta relación en la ecuación (I-33) se llega a:

$$k_f = k\ T\ /h\ \frac{(\gamma_a \gamma_b \ldots \quad)}{\gamma^{\&}}\ \exp -\ (\Delta G^{\&}/RT) \qquad (I-35)$$

La energia libre $\Delta G^{\&}$ está dada por la diferencia entre las energias del complejo activado y la de los reactantes, cuando todos estan en sus estados normales (standard), dado que el estado normal del complejo activado está indefinido y además debe referirselo a un grado de libertad menor que los reactantes, no resulta del todo correcta la expresión (I-35) , sin embargo ésta es la forma mas útil de expresar con cierto significado físico los resultados obtenidos por la teoría.

Zener y Wert (7), obtuvieron para el caso de difusión la siguiente expresión:

$$k_f = k\,T/\,hZ_v \quad \exp - (\Delta G_a/RT) \qquad (I\text{-}36)$$

donde Z_v es la función de partición vibracional de los reactantes, ΔG_a representa el trabajo isotérmico (para un proceso lento) necesario para pasar de la configuración inicial a la posición crítica, con la restricción de vibrar unicamente en el plano perpendicular al camino de reacción, estando incluído en ΔG_a el efecto de los coeficientes de actividad, valiendo entonces la ecuación (I-36) tanto para sistemas ideales como para sistemas no ideales.-

Para muchos problemas en el esta sólido se puede hacer la aproximación $Z_v = k\,T\,/h\,\nu$ y reemplazando en la ecuación (I-36)

$$k_f = \nu \quad \exp - (\Delta G_a/RT) \qquad (I\text{-}37)$$

siendo ν una frecuencia de vibración característica del proceso respectivo.

Como $\Delta G_a = \Delta H_a - T\,\Delta S_a$, y dado que en muchas reacciones la entropia de activación no sufre cambios significativos, el proceso aparece en estos casos gobernado por el calor de activación (entalpia). Bajo estas condiciones la ecuación (I-37) se transforma en:

$$k_f = \nu \quad \exp (\Delta S_a/R) \quad \exp - (\Delta H_a/RT) \qquad (I\text{-}38)$$

Esta última expresión es del mismo tipo que la propuesta por Arrhenius para la velocidad específica de reacción, la cual está dada por:

$$k_f = A \exp - (E/RT) \qquad (I\text{-}39)$$

donde E es la energia de activación experimental y A es un factor que es independiente o varía muy poco con la temperatura.-

Diferenciando la ec. (I-38) respecto a la temperatura se obtiene:

$$E = \Delta H_a \qquad (I\text{-}40)$$

I-3-3 Energia de activación experimental

En cualquier fenómeno termicamente activado, generalmente resulta posible definir una energia de activación empirica desde una base puramente formal sin tener en cuenta el modelo empleado en dicho proceso, pero tal energia de activación no necesariamente tiene un claro significado físico y no se la puede relacionar con ningún mecanismo atómico en particular.-

Zener sostiene que una condición necesaria para evaluar la energia de activación es que la misma esté basada en una expresión cuya dimensión sea la inversa del tiempo o bien que las distintas expresiones que definen la misma energia de activación tengan iguales dimensiones.-

En general existe una relación entre las variables X,t,T, para un proceso de transformación isotérmica, donde X es la fracción transformada en el tiempo t y T es la temperatura de la transformación; dicha relación se expresa como (8) :

$$1/t = F(X,T) \qquad (I-41)$$

Para un rango no muy amplio de variación de la temperatura se tiene:

$$1/t = F_o\,(X)\ \exp -\,(\,Q(X)/RT\,) \qquad (I-42)$$

donde Q(X) es la energia de activación experimental, para un grado de la transformación tal que $X = X_1$ resulta :

$$Q(X_1)/R = -\left|\frac{\partial\ \ln\,(\,1/t\,)}{\partial(1/T)}\right|_{X_1} = \left|\partial \ln t/\,\partial(1/T)\right|_{X_1} \qquad (I-43)$$

Otro método utilizado en estado sólido para obtener la energia de activación es emplear la ecuación de la velocidad (rate equation) conduciendo a la definición de determinado Q usualmente defi.

nido por:

$$1/X \; \partial X/\partial t = W(X,t) = W_o \; (X) \exp - (Q^*(X) /RT) \qquad (I-44)$$

con:

$$Q^*(X_1)/R = - \left| \frac{\partial \ln \partial X/\partial t}{\partial (1/T)} \right|_{X_1} \qquad (I-45)$$

esta expresión es útil además por tener $W_o(X)$ similar al factor $F_o(X)$ de la ecuación (I-42)

La naturaleza de F_o y W_o no interesan por no intervenir en las fórmulas de evaluación de de la energia de activación.-

Cuando Q y Q^* son independientes do la fracción transformada ambos valores son coincidentes, de lo contrario Q es igual al valor medio de Q^* entre $X = 0$ y $X = X_1$

Otra expresión usada en estado sólido para determinar la energia de activación se obtiene a partir de la ecuación de Johson-Mehl y Avrami Ec. (I-14) resultando:

$$\frac{Q(X_1)}{R} = \left| \frac{\partial \ln \ln (1 - X)}{\partial (1/T)} \right| X_1 \qquad (I-46)$$

Para eludir los problemas que surgen ante la necesidad de conocer con exactitud $\partial X/\partial t$, se usa en general para evaluar la energia de activación la ecuación (I-42) o su expresión derivada, ec. (I-43).

I-4 - Transformaciones de orden-desorden

I-4-1. Transiciones de primera y segunda especie

En general los sólidos modifican su estructura de manera discontinua, con un cambio brusco de la simetría y también de los parámetros que definen el estado termodinámico del sistema.- De acuerdo a Ehrenfeld tienen un salto las derivadas primeras de la energía libre de Gibbs (entropía y volumen), con liberación o absorción del calor.-

En ciertos casos, la disposición de los átomos en el cristal cambia gradualmente, y lo mismo ocurre con los parámetros que definen el estado, correspondiendo a una variación continua del volumen y la entropía, no existiendo intercambio de calor, empero la simetría cambia siempre bruscamente.-

El primer tipo de transformación recibe el nombre de transiciones de 1°) especie, mientras que las del segundo tipo se las denomina transiciones de 2°) especie.-

En una aleación ordenada al aumentar la temperatura, los átomos de cada especie van abandonando gradualmente los lugares que ocupaban en sitios prefijados de la red a bajas temperaturas, produciéndose de este modo un desorden parcial.-

Para algunas aleaciones a partir de determinada temperatura To , los átomos se distribuyen en una forma totalmente aleatoria, llegándose a una fase totalmente desordenada, a este tipo de transformaciones se las denomina transformaciones de orden-desorden y la temperatura To, recibe el nombre de temperatura crítica de orden-desorden.

Para estas transformaciones cuando la probabilidad de sustitución de átomos de una especie por otra cambia bruscamente el proceso corresponde a transiciones de 1°) especie; si dicha probabilidad de sustitución varía en forma contínua se trata de una transición

de 2°) especie.-

I-4-2 Grado de ordenamiento de largo y corto alcance.

El estado de ordenamiento se caracteriza por el grado de largo alcance o bién por el grado de corto alcance.- El grado de orden de largo alcance está caracterizado por la distribución de átomos en todo el cristal y se puede describir por caminos formalmente distintos.- De acuerdo a Krivoglaz y Smirnov (9), el grado de largo alcance para una aleación binaria está definido por:

$$\eta = \frac{p_A^1 - c_A}{1 - \nu} = \frac{p_B^1 - c_B}{1 - \nu} \qquad (I\text{-}47)$$

Si N_A es el número total de átomos de la clase A , N_B es el número total de átomos de la clase B y $N = N_A + N_B$, es el número total de sitios en la red, la cual puede a su vez devidirse en dos subredes formadas en el caso de red cristalina perfecta por N^1 sitios de tipo uno correspondientes a átomos de clase A y N^2 sitios de átomos de clase B, valen las relaciones:

$\frac{N^1}{N} = \nu$ concentración relativa de sitios de tipo uno.

$c_A = \frac{N_A}{N}$ concentración relativa de átomos A

$c_B = \frac{N_B}{N}$ concentración relativa de átomos B

N_A^1 ; N_A^2 : números de átomos A en sitios uno y dos respectivamente.

N_B^1 ; N_B^2 : números de átomos B en sitios uno y dos respectivamente

$p_A^1 = N_A^1/N^1$ probabilidad de ocupación de sitios uno por átomos A

$p_B^1 = N_B^1/N^1$ probabilidad de ocupación de sitios uno por átomos B

De acuerdo a estas definiciones resulta que :

$\eta = 0$ para aleaciones completamente desordenadas

$\eta = 1$ " " " ordenadas estequiométrica

$\sqrt{}$ se determina en general a partir de la estructura cristalina.

Para aleaciones no estequiométricas , $c_A \neq \sqrt{}$ y η tomará valores tal que $\eta < 1$

Si $c_A \leq \sqrt{}$ y un estado en el mayor orden posible se obtiene:

$$\eta \text{ max} = c_A / \sqrt{} \qquad \text{(I-48)}$$

Si $c_A \geq \sqrt{}$ y máximo ordenamiento vale :

$$\eta \text{ max} = \frac{1 - c}{1 - \sqrt{}} A \qquad \text{(I-49)}$$

En ambos casos η max resulta función de la composición de la aleación. En aleaciones no estequimétricas η max es siempre menor que uno, debido a que no existe perioricidad perfecta en la red cristalina..

El grado de orden de corto alcance está caracterizado respecto a átomos y no a sitios de la red cristalina y se define en base al número de átomos promedio de distinto tipo que rodean a un átomo de determinado tipo.. El grado de corto alcance σ, para una aleación binaria está definido por:

$$\sigma = \frac{2 N_{AB} - N'}{N'} \qquad \text{(I-50)}$$

donde:

N_{AB} : números de pares de átomos vecinos A y B

N' : número total de pares de átomos vecinos

De acuerdo a esta definición resulta

$\sigma = 1$ para una aleación completamente ordenada ($N_{AB} = N$)

$\sigma = 0$ para desorden completo ($N_{AB} = N/2$)

I-4-3 Efecto del orden en la resistividad eléctrica

Si en una red cristalina existe una perturbación en la periodicidad del potencial, el metal o la aleación presenta una resistencia al pasaje de la corriente eléctrica.- En esta distorsión intervienen fundalmentalmente tres términos:

i) Movimientos térmicos de los átomos.

ii) Existencia de defectos de distintos tipos, como vacancias o átomos intersticiales.

iii) El desplazamiento de los centros de vibraciones atómicas de sus posiciones normales.

En los metales puros solo existen distorsiones del primer tipo y la resistencia será nula en el cero absoluto y función de la temperatura por encima del mismo.-

En un caso real, las distorsiones debidas a los términos restantes determinan que a 0°K la resistencia eléctrica no sea nula, a este valor se lo denomina resistencia residual.-

Para una aleación bimaria desordenada, la resistencia residual depende de la composición, alcanzando un valor máximo para la composición, estequiométrica ($c_A = 0.5$). Cuando la aleación está ordenada la periodicidad de la red aumenta disminuyendo por lo tanto la resistencia, llegando a un mínico para $c_A = 0.5$.

Para temperaturas mayores que la temperatura de Debya (Θ) , la resistividad eléctrica (ρ) aumenta linealmente con la temperatura (para aleaciones y metales puros), hasta las cercanías del

punto de ... fusión.-

En aleaciones ordenadas al aumentar la temperatura, aumenta el desorden (disminuye el parámetro de largo alcance), elevándose la resistencia en forma mas rápida que para aleaciones con desorden constante.- Para el caso de transiciones de 2°) especie, en el punto correspondiente a la temperatura crítica To , existe una inflexión en la curva de resistividad (ρ) vs temperatura (T)(figura I-3) .

A temperaturas bajas $\eta \simeq 1$ y la función ρ (T) es practicamente una linea recta, para temperaturas próximas a To la resistividad aumenta rapidamente (disminuye η) y para $T > To$, que corresponde a $\eta = 0$ la función vuelve a ser lineal.-

De acuerdo a la regla de Matthiessen, la resistividad de una aleación metálica puede aproximarse por la siguiente expresión:

$$\rho = \rho_0 + \rho_T \qquad (I-51)$$

donde:

ρ_0 : resistividad residual, debida a la perioricidad de la red y resulta practicamente independiente de la temperatura.

ρ_T : está en correspondencia con la variación de la resistividad con la temperatura y tiene en cuenta las vibraciones térmicas, resultando ser proporcional a la temperatura.-

Para una aleación del tipo β-brass, Krivoglaz (10) obtuvo la siguiente expresión para el término ρ_0 :

$$\rho_0 = A f (c, \eta, \sigma) \qquad (I-52)$$

siendo A una constante.

En las cercanías de To, tanto η como σ varian muy rapidamente, teniendo ambas su derivada primera respecto a la tempera-

tura máxima en $T = To$, resultando :.

$$\left.\frac{\partial \rho}{\partial T}\right|_{T = To} \quad \text{máxima}$$

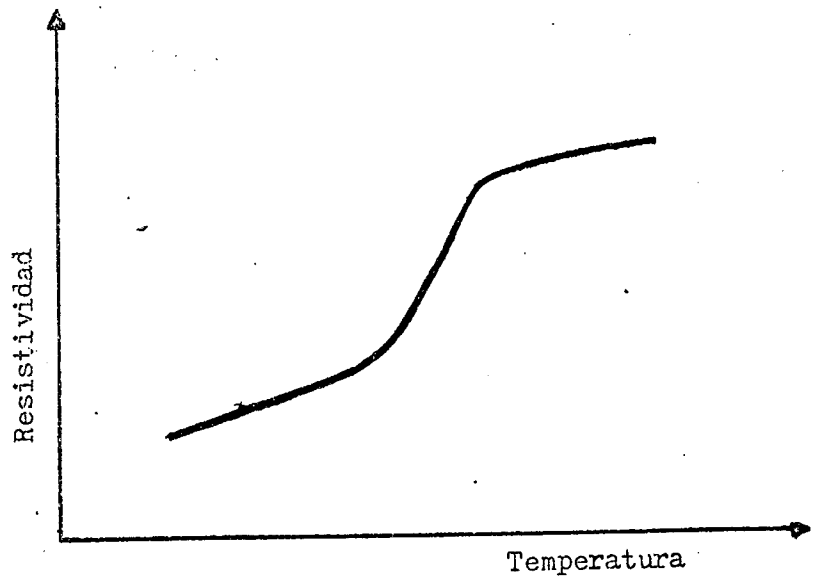


Figura I-3. Variación de la resistividad con la temperatura para una transformación de orden-desorden.

CAPITULO II

RESUMEN BIBLIOGRAFICO

II-1 Sistema Ag Zn

II-1-1 Diagrama de fases Ag Zn

El sistema Ag Zn para composiciones en las proximidades del 50% atómico, presenta a altas temperaturas una fase β de estructura b.c.c. desordenada.. Por enfriamientos lentos la fase β transforma en la fase ζ_0 de estructura trigonal parcialmente ordenada.. Al enfriar rapidamente queda suprimida la fase ζ_0 y se obtiene la fase β' (b.c.c. , ordenada), que calentada a temperaturas próximas a 80°C transforma en ζ_0 ..

Para el 50% atómico de Zn, no se ha obtenido transformación martensítica hasta temperatura de He líquido.. El diagrama de equilibrio según Hansen y Anderco (11) se observa en la figura II-1

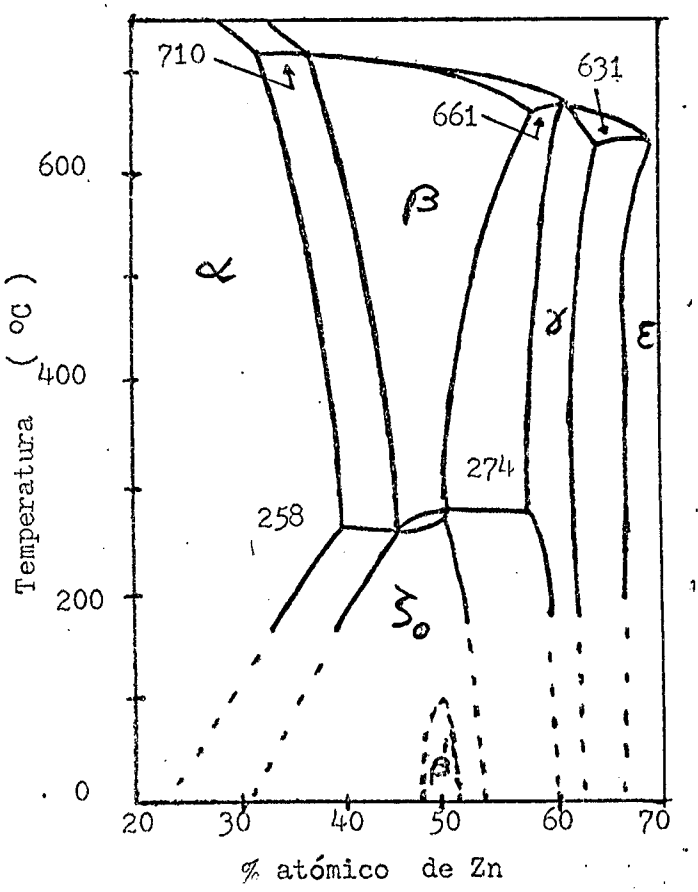


Figura II-1

Diagrama de Fases del sistema Ag Zn según Hansen y Anderco (1958)

II-I-2 Trabajos experimentales anteriores.

Clark, Merrman y Wayman (12) estudiaron las transformaciones $\beta \longrightarrow \zeta_o$ y $\beta' \longrightarrow \zeta_o$ para el 50% at,Zn , con técnicas de resistividad.. Para velocidades de enfriamiento elevadas obtuvieron el valor de To $\equiv$ (518 ± 5) ^oK, para la temperatura de orden-desorden..

Cabo (13) inventigó la transformación $\beta' \longrightarrow \zeta_o$, midiendo cinéticas por resistividad eléctrica y calculando el exponento "n" de la ecuación de Jonhson-Mehl y Avrami (ec. (I-14) y la energia de activación "Q" para composiciones del 45 al 50% at, Zn. Evaluó asimismo la energia de activación para difusión de Ag y Zn ..

Cabo sugiere que la transformación $\beta' \rightarrow \zeta_o$ está controlada por un mecanismo de difusión en borde de grano. Los valores de la energia de activación obtenidos se representan en la tabla II-1

TABLA II-1

% at. Zn	Q (Kcal/mol)
45	22 ± 2
47	21 ± 2
48	28 ± 2
49	34 ± 2
50	34 ± 2

Valores de la energia de activación, obtenidos por Cabo

Las energias de activación para difusión de Ag^{110}, en borde de grano resultó:

$$Q_{bg} = 26 \pm 2 \text{ Kcal/mol} \quad , \quad Ag$$

mientras que para difusión de Zn^{65} obtuvo:

$$Q_{bg} = 28 \pm 3 \text{ Kcal/mol} \quad , \quad Zn$$

El exponente "n" en las aleaciones de composición 49 y 50% at, Zn dió valores comprendidos entre .2 y 3, que de acuerdo a Cahn significa nucleación en borde de grano y en la matríz.

Abriata (14), analizó la termodinámica de las fases β, β', ζ_0 para el 50% at. Zn ; obtuvo un valor para la temperatura de orden-desorden de T_o= (503 ± 7) °K ($\beta \longrightarrow \beta'$)

Arias (15), estudió las transformaciones de fase para composiciones cercanas o en estequiometría, mediante técnicas de resistividad y metalografía. Algunos de los valores de "n" obtenidos para distintas composiciones y temperaturas están resumidos en la tabla II-2

TABLA II-2

% at. Ag	T (°C)	n
50	111	1.68 ± 0.07
50	113	1.94 ± 0.09
50	115	1.96 ± 0.05
50	120	2.20 ± 0.03
50	123	1.77 ± 0.04
50	132	2.39 ± 0.05
50	135	2.56 ± 0.05
50	149	2.74 ± 0.03
49	117	2.71 ± 0.12
49	121	2.46 ± 0.05
49	140	2.64 ± 0.10
49	150	2.51 ± 0.10

Valores del exponente "n" (obtenidos por Arias)

Para la energia de activación obtuvo los siguientes valores (Tabla II-3), para distintas composiciones y diferentes porcentajes de fracciones transformadas.

TABLA II-3

% at. Ag	Q (Kcal/mol) 30%	50%	70%
55	24.044 ± 0.852	23.848 ± 0.875	23.539 ± 0.861
53	21.949 ± 1.379	22.018 ± 1.547	22.117 ± 1.653
50	27.982 ± 1.122	29.256 ± 1.135	30.734 ± 1.265
49	31.521 ± 0.340	31.323 ± 0.342	31.298 ± 0.438
48	34.097 ± 1.844	33.893 ± 2.526	33.970 ± 3.207

Valores de la energia de activación obtenidos por Arias

Los valores hallados para la temperatura de orden-desorden To se encuentran en la tabla II-4

TABLA II-4

% at. Ag	T_o (°K)
55	493 ± 4
53	496 ± 3
52	498 ± 3
50	506 ± 3
49	503 ± 3

Valores obtenidos por Arias para la temperatura crítica de orden - desorden

II-2 Sistema Ag Zn Au

Muldawer (16), estudió por medio del cálculo del calor específico el comportamiento de aleaciones $Ag_{50-x}\ Zn_{50}\ Au_x$ con $x = 2.4$; 3.5 ; 5.0. Determinó que para un aumento en el porcentaje de Au se elevaba el valor de la temporatura de orden-desorden T_o y para el 3% de Au se eliminaba por completo la fase ζ_o.- Por extrapelación

en la curva de T_o (^oC) vs. % Au (figura II-2), calculó el valor de la temperatura do orden-desorden para $Ag_{50}\ Zn_{50}$,obteniendo :

$$T_o = 545\ ^oK$$

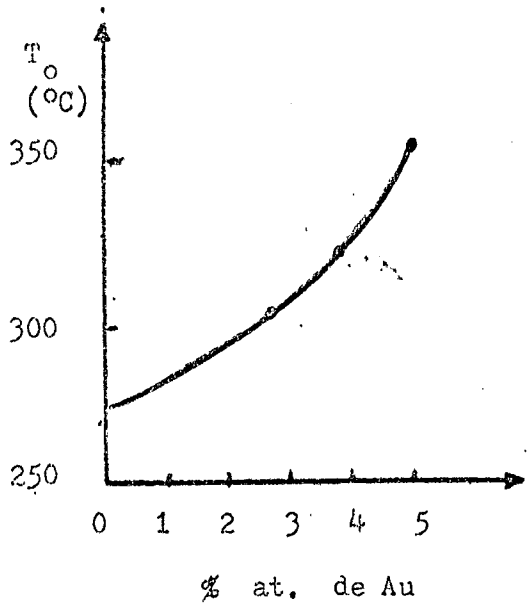


Figura II-2

Temperatura crítica de orden en función del % atómico de Au en aleaciones $Au_x\ Ag_{50-x}\ Zn_{50}$

Brokes y Smith (17) utilizando técnicas de resistividad en espécimenes cilindricas policristalinos de $Ag_{50-x}\ Zn_{50}\ Au_x$, determinaron que lá fase β' se retiene en templados desde alta temperatura y que la temperatura de transformación $\beta' \rightarrow \zeta_o$ decrece con la disminución del % at de Zn. Tambien observaron la variación de la temperatura de la transformación $\beta' \longrightarrow \zeta_o$ con el porcentaje de Au, para una velocidad de calentamiento de 1.5 ^oC/min. (figura II-3) , una de las curvas típicas de estos calentamientos está graficada en la figura II-4 . Así mismo midieron la temperatura crítica de orden-desorden T_o para distintas composiciones de la aleación.-

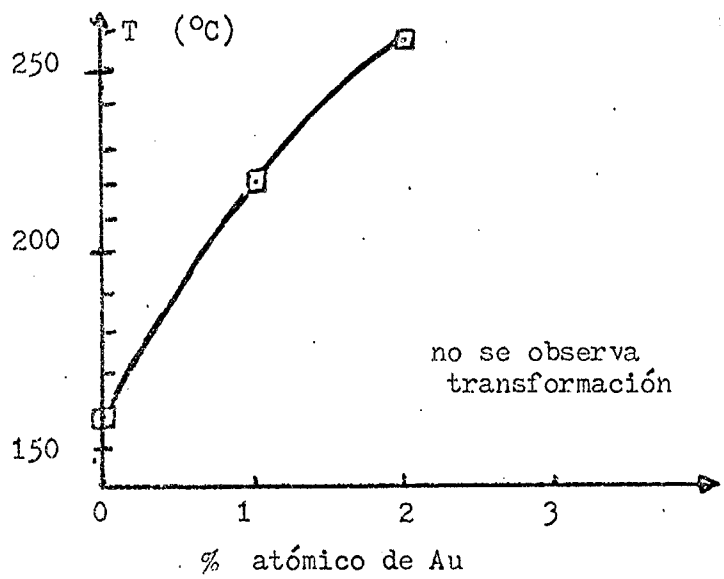
En la siguiente tabla (tabla II-5) se resumen todos los resultados obtenidos.

TABLA II-5

compo. % at Ag	Zn	Au	Temp. Transformación (°C)	T_o (°C)
50	50	0	158	272 (.)
49	50	1	221	284
48	50	2	260	297
47	50	3	no se observa transformac.	312

(.) valor obtenido del trabajo anteriormente mencionado de Muldawer (16)

Valores de la temperatura de transformación y de la temperatura de orden-desorden, obtenidos por Brookes y Smith



Fifura II-3

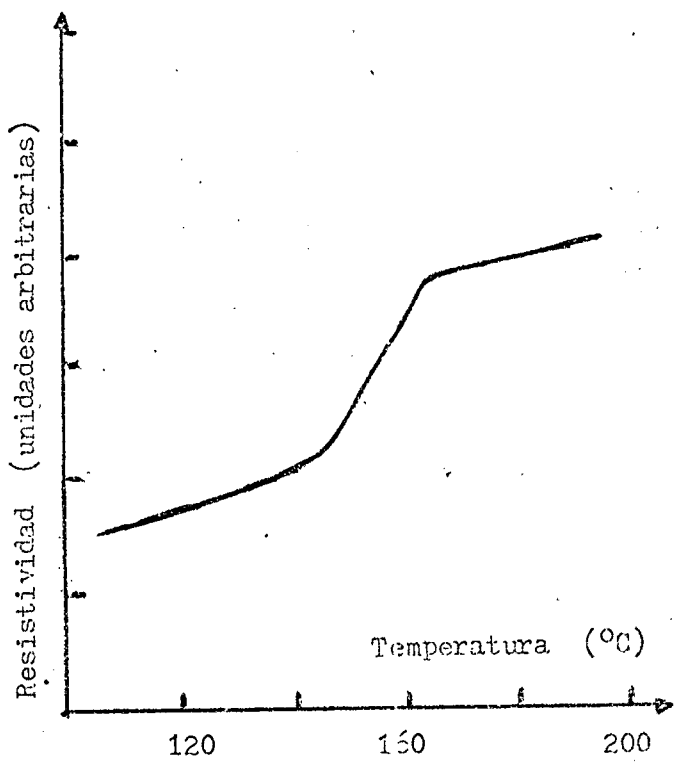
Variación de la temperatura de transformación en aleaciones Ag-Au-Zn_{50}

(V_c = 1.5 °C/min)

Figura II-4

Curva de la transformación para aleaciones Zn Ag-Au

(V_c = 1.5 °C/min)



Los mismos autores (18), estudiaron la temperatura de ordenamiento en el mismo sistema pero para un rango mas elevado de la concentración de Au.- Calcularon por extropolación a 0 % at. de Au . la temperatura crítica T_o en la aleación $Ag_{50}\ Zn_{50}$, obteniendo un valor de

$$T_o = 523\ ^oK$$

En la figura II-5 se muestra el diagrama de fases del sistema construído por los autores.

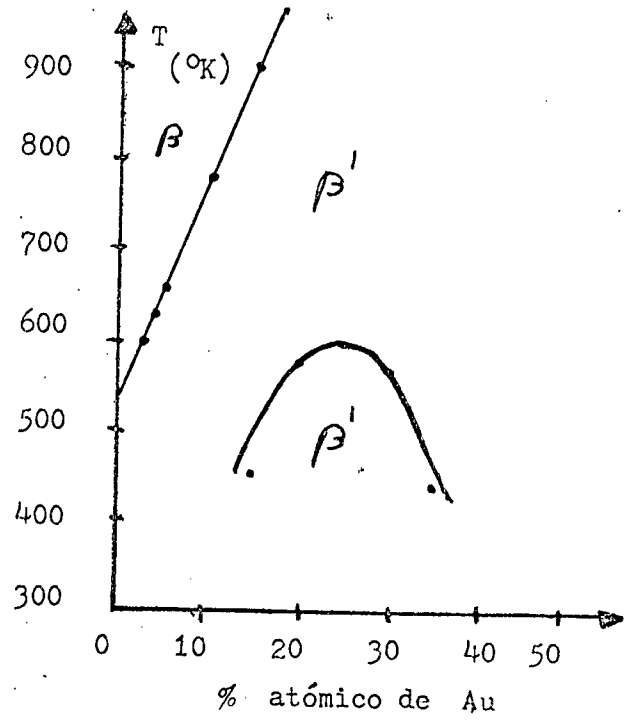


Figura II-5

Dependencia respecto a la composición , de la temperatura de orden en el sistema

$Ag\ Zn_{50}$ - $Au\ Zn_{50}$

II-3 Otros sistemas ternarios con base Ag Zn

Menendez, L (19) investigó el sistema $Ag_{49}\ Zn_{50}\ Cu_1$ con técnicas de resistividad y metalografía, midiendo la temperatura de orden-desorden y la energía de activación, calculando asimismo el exponente "n" de Johson-Mehl y Avrami .- Para la temperatura crítica de orden halló, mediantes curvas de enfriamiento de 30 °C/seg :

$$T_o = (521 \pm 5)\ ^oK$$

Algunos de los valores calculados del exponente "n" se representan en la tabla II-6 .-

Para la energia de activación obtuvo los valores que se resumen en la Tabla II-7

TABLA II-6

T (oC)	"n"	T (°C)	"n"
151	2.11 ± 0.05	175	2.57 ± 0.06
152	2.00 ± 0.03	185	2.97 ± 0.03
157	2.24 ± 0.06	191	2.94 ± 0.03
165	2.44 ± 0.06		

Valores del exponente "n" hallados por Menendez

TABLA II-7

X (fracción transformada)	Q (Kcal/mol)
0.05	29 ± 4
0.30	32 ± 4
0.50	33 ± 4
0.70	33 ± 4

Valores de la energia de activación obtenidos por Menendez

Resta Levi,M (20) analizó las transformaciones de fase en las alcaciones $Ag_{48}\ Zn_{50}\ Au_2$ y $Ag_{48}\ Zn_{50}\ Cu_2$, con técnicas idénticas a las del trabajo de Menendez ya citado.-

Para la temperatura de orden-desorden determinó los siguientes resultados:

$Ag_{48}\ Zn_{50}\ Au_2$ $\quad T_o = (569 \pm 5)\ ^oK$

$Ag_{48}\ Zn_{50}\ Cu_2$ $\quad T_o = (529 \pm 5)\ ^oK$

Los valores del exponente "n" se encuentran representados en la Tabla II-7, correspondiendo al sistema $Ag_{48}\ Zn_{50}\ Cu_2$

TABLA II-8

T (°C)	"n"	T (°C)	"n"
173	1.6	202	2.5
176	2.1	211	3.2
181	2.3	221	1.3
186	3.0	225	1.7
187	2.0	230 (a)	3.4
190	3.0	230 (b)	1.3
191	1.8	232	1.0
193	2.1		

Valores del exponente "n" obtenidos por Resta Levi

Para la energia de activación del sistema $Ag_{48}\ Zn_{50}\ Cu_2$ correspondiente al 10% de la transformación halló el siguiente valor:

$$Q = 22 \pm 4 \text{ Kxal/mol}$$

Resta Levi, considera que en el caso de la aleación $Ag_{48}\ Zn_{50}\ Cu_2$ se estaba ante un proceso de transformación con nucleación y crecimiento y simultáneamente ante un proceso de precipitación por difusión, de tal modo que ambos precesos compiten entre sí, prevaleciendo en los comienzos de la transformación el de nucleación y crecimiento.- Las observaciones con microsonda detectó la precipitación de Cu y la metalografía de las muestras sugirió lo mismo.-

CAPITULO III

TECNICAS EXPERIMENTALES

III-1 - Preparación de la aleación

En la preparación de la aleación se utilizó Ag,Zn y Au con un alto grado de pureza (99,999 %), suministrados por la American Smelting and Refining Company.. El material se cortó en pequeños trozos (no mayores de 3 mm) ..

El Zn se limpió en una solución de ácido clorhidrico al 10%, la Ag en ácido nítrico al 10% , posteriormente se lavaron en agua bidestilada y se secaron en estufa (aproximadamente a 70 ^{o}C) , se pesaron en una balanza Mettler (con una precisión de 0,1 mg.)

Se colocaron los metales puros en un tubo de cuarzo de 5 mm de diámetro interior, limpiado previamente con permanganato de potasio y agua bidestilada..

Una vez colocado el material en el tubo se realizó alternativamente vacio e introducción de Argón repetidas veces, por último se selló el tubo bajo una presión de Argón de alrededor de 300 mmHg , evitándose de este modo la presencia de gases extraños y disminuyendo la volatilización del Zn durante la fusión .

La fusion se hizo a 1070°c durante 20 minutos, el tubo se agitó longitudinalmente todo ese tiempo para favorecer la homogeneización de la aleación, luego se templó bruscamente en agua a 0 ^{o}C, rompiéndose el tubo para evitar segregaciones..

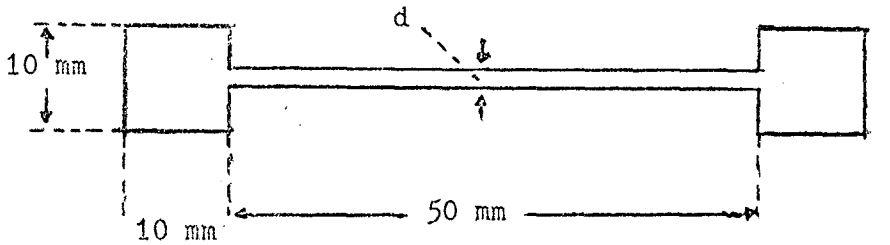
El lingote fué colocado nuevamente en un tubo de cuarzo, sellado bajo una presion de argon de 150 mm Hg y mantenido durante 8 dias a una temperatura de 560 ^{o}C, para lograr una completa homogenización, templándoselo finalmente en agua a 0 ^{o}C .

Del lingote así obtenido se cortaron varias rodajas y al resto se lo laminó en caliente (a 400 ^{o}C aproximadamente) donde

la fase β es estable permitiendo la deformación plástica, hasta obtener una chapa de o,1 mm de espesor.. Esta lámina se recoció a 450 °C y se la templó en agua fria..

III-2 Construcción de la probeta para resistividad.

En la preparación de las probetas para las experiencias de resitividad se usaron las láminas de o,1 mm, de la misma se recortaron de acuerdo con la matriz las probetas cuya forma y dimensiones muestra la figura III-1.



d: 1.0 ó 1.5 mm - espesor : 0.1 mm

Figura III-1

probeta empleada en las experiencias de resistividad

El ensanchamiento en ambos extremos de la probeta no contribuye mayormente a las medidas de resistividad, en los mismos se soldaron a punto los terminales de tensión y corriente. Para evitar la contaminación de la probeta y la existencia de potenciales extraños dichos terminales se construyeron con una aleación de Ag-Zn y a éstos se soldaron conductores de Ag (la soldadura se realizó con soplete a oxígeno) y los conductores de Ag se soldaron con estaño a los conductores externos de Cu .

En el centro de la probeta se soldó a punto (en forma muy cuidadosa para evitar diferencias de potencial que alteren la medida de la temperatura) una termocupla de Cu-Constantan, que permite conocer la temperatura en todo instante de la experiencia..

El conjunto de probeta y terminales se armó en un dispositivo de cuarzo para posibilitar el manipuleo de la probeta sin inconvenientes durante todas las experiencias..

III-3 - Armado de los Hornos

Las experiencias se realizaron en dos hornos diferentes Uno de ellos se usó para determinar la temperatura de orden-desorden, y en él se obtuvieron temperaturas hasta de 400 °C, dicho horno se trataba basicamente de un recipiente de vidrio pirex con un enrollado de alambre "Kantal" como müestra la figura III-2, armado todo el conjunto sobre una estructura que lo aislaba termicamente del exterior.-

La regulación de temperatura se hizo a traves de un regulador de corte marca Barber-Colman Capacitrol Modelo 472P con una termocupla de control de Cromel-Alumel colocada sobre la resistencia de calefacción para facilitar la regulación.- La tensión sobre el circuito de calefacción se podía variar arbitrariamente con un variac (Variostac)..

La probeta durante las experiencias estaba sumergida dentro del horno en un baño de aceite de silicomas (marca Midlan Silicones Limited, tipo KLS-550); un agitador funcionando permanentemente permitía obtener una temperatura homogénea sobre la probeta.-

Para los tratamientos isotérmicos se utilizó otro horno que alcanzaba temperaturas de hasta 250 °C, este horno fué construido en forma similar al anterior según la figura III-3 .-

La temperatura se regulaba con un regulador proporcional Barber Colman modelo 377D y una fuente de poder Barber Colman tipo 621A, la termocupla de control era de Cu-Constantan la cual estaba colocada en el interior del baño de aceite (dentro de un tubo de vidrio), el aceite de siliconas era del tipo AK 100 (Wacker Chemie), la temperatura se mantenía constante dentro de un error de 1°C .-

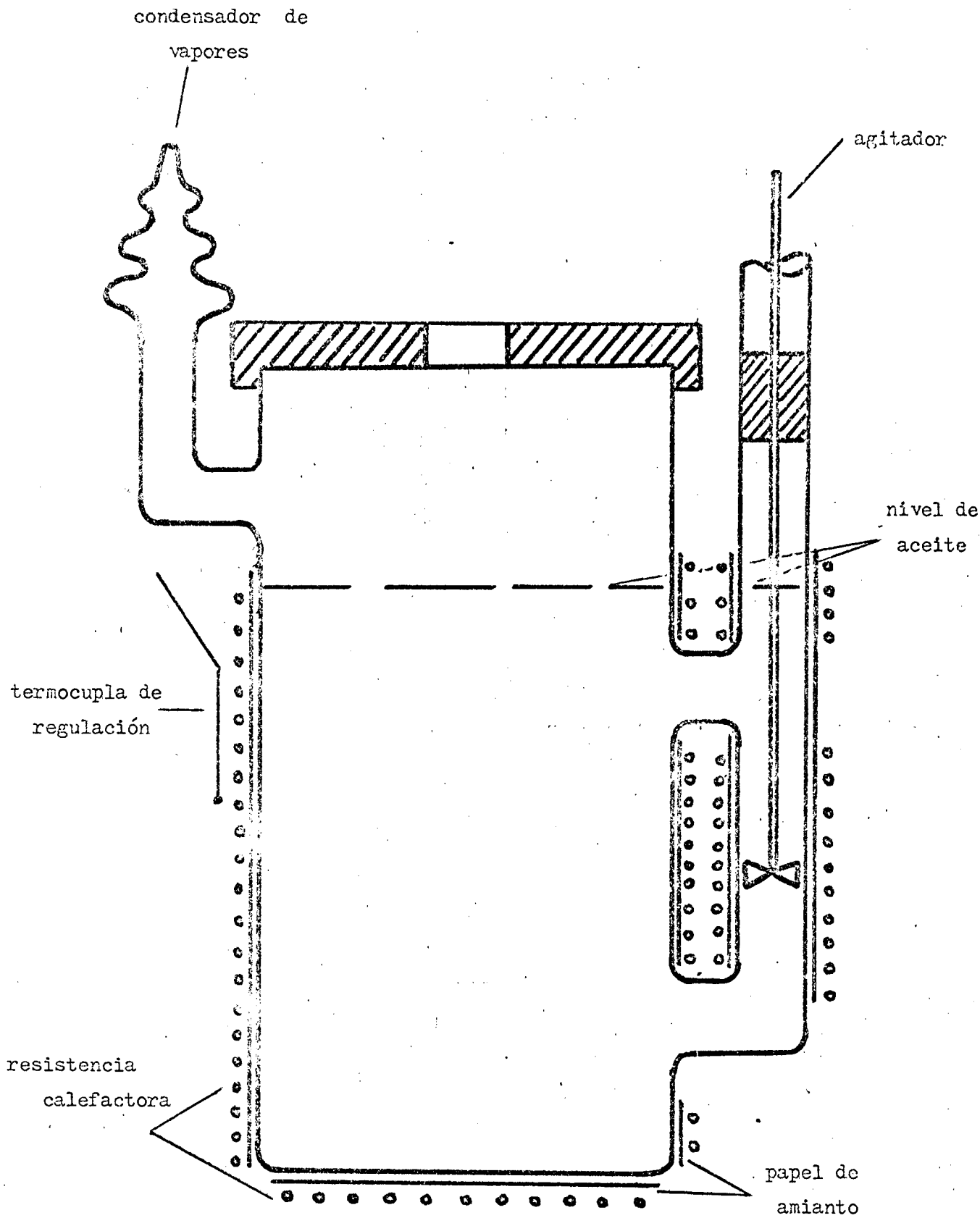


Figura III-2 . Esquema del horno utilizado en calentamientos y enfriamientos y en la determinación de T_o

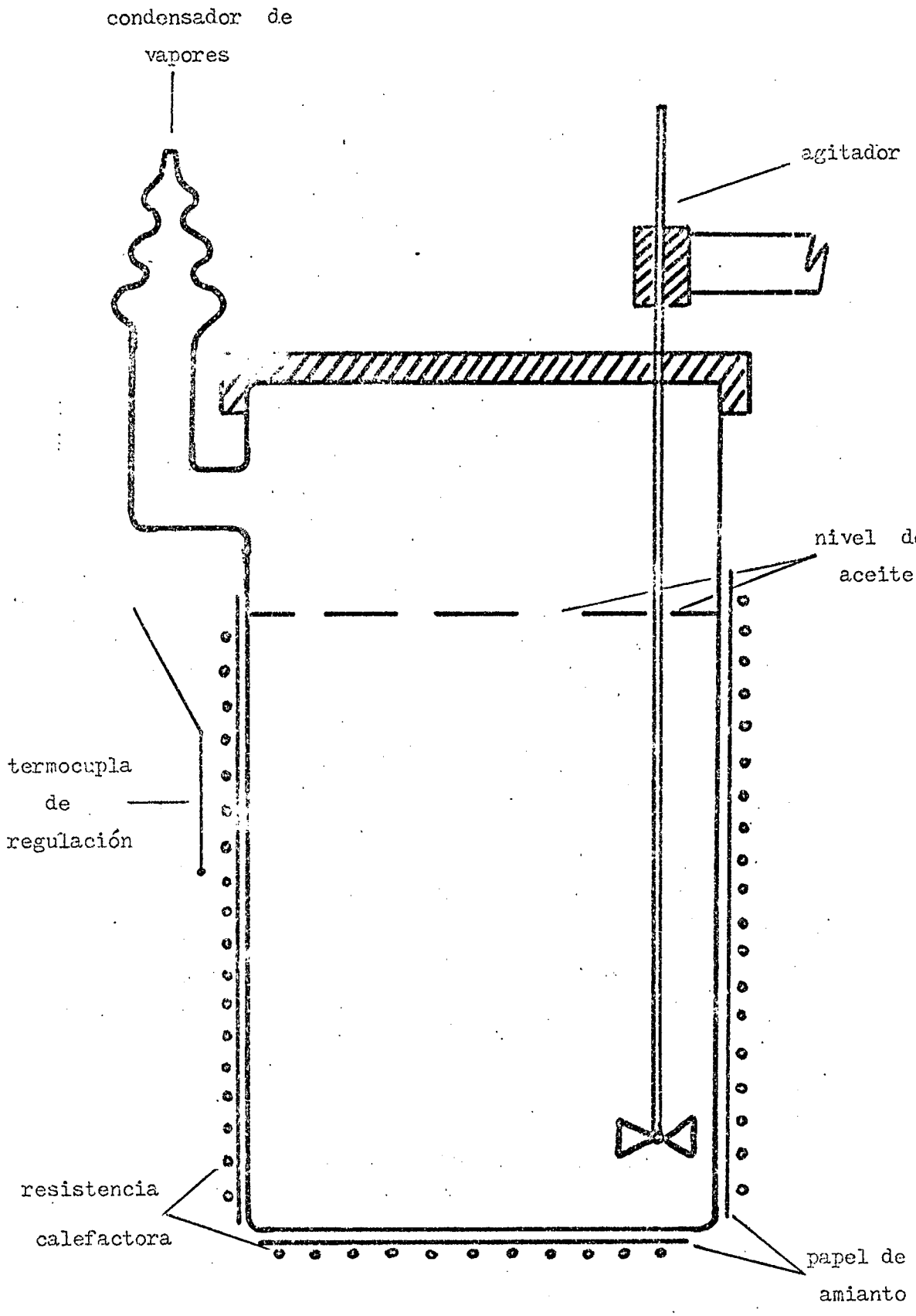


Figura III-3 . Esquema del horno empleado en los tratamientos isotérmicos (transformación $\beta' \rightarrow \gamma_o$)

III-4 Calibración del Instrumental

III-4-1 Termocuplas

Las termocuplas usadas en las experiencias fueron previamente calibradas por comparación con una termocupla patrón en un horno especial, la lectura se hizo con un potenciómetro que permitía apreciar hasta 0,01 mV, siendo esta exactitud superior a la de los registradores usados en las experiencias térmicas

III-4-2 Registradores

El registrador utilizado en las experiencias (Honeywell de dos canales tipo Electronik 19) se calibró con un potenciómetro AEG Nº 24107 una fuente de tensión regulada (Kepco modelo CK8-5M) y una resistencia patrón en décadas (Dekabox Modelo DB62).. Se obtuvo una tabulación para las distintas escalas y rangos del registrador..

III-5 - Mediciones de Resistividad

III-5-1 Generalidades

Con las probetas ya descriptas se hicieron todas las experiencias de resistividad. Para mantener la intensidad de corriente constante sobre la probeta, se intercaló en el circuito una resistencia patrón marca Decabox modelo DB62(dada la baja resistencia de la probeta), manteniendo el valor de la resistencia constante para todas las experiencias, la tensión se obtuvo de una fuente regulada (Kepco Modelo CK8-5M ..

III-5-2 - Temperatura de orden-desorden

En esta etapa se utilizó el horno esquematizado en la figura III-2.- La diferencia de potencial sobre la probeta en función de la temperatura se graficó directamente en un registrador Hewlett-Packard Modelo 2 FAM con ejes $X-Y_1-Y_2$.

Se realizaron calentamientos desde temperatura ambiente hasta los 350 °C aproximadamente.

Los enfriamientos se hicieron desde los 350 °C hasta temperatura ambiente, los mismos se llevaron a cabo en el mismo horno, con o sin descenso controlado de la temperatura, o bien en el aire para obtener diferentes velocidades de enfriamiento.-

Para la determinación de la temperatura de orden-desorden T_o se realizaban calentamientos desde temperatura ambiente o se introducía la probeta en el horno a 350 °C, ésto se hizo para detectar posibles diferencias en el valor de T_o , según el tipo de calentamiento.-

Para obtener T_o se utilizó un método gráfico de derivación hallando $d\rho/dT)_{max}$ correspondiente al caso $d^2\rho/dT^2) = 0$.

III-5-3 Tratamientos Isotérmicos - Nucleación y Crecimiento

Para esta parte del trabajo previamente se llevó la probeta a 350 °C (en el horno de determinación de T_o) para obtener la fase β y luego se templó rapidamente en tetracloruro de carbono a temperatura ambiente ó 0 °C , para retener β' .

Posteriormente se introdujo la probeta en un horno para su tratamiento isotérmico para analizar la transformación $\beta' \longrightarrow \zeta_o$

Para las medidas de diferencia de potencial se utilizó el registrador de dos canales, en uno de ellos se midió la diferencia de potencial y en el otro la temperatura, periodicamente durante la experiencia la temperatura de la probeta se controlaba con un potenciómetro AEG.-

La fracción transformada X era proporcional a la diferencia de potencial sobre la probeta (en Ag Zn se comprobó con experiencias de metalografía).

Todas las experiencias de este tipo se graficaron luego para obtener X vs. tiempo, y las respectivas fracciones transformadas para cada temperatura obteniéndose por computación los distintos valores de "n" de la ecuación de Johson-Mehl y Avrami, así como la energía de activación "Q" para distintos porcentajes de fracción transformada.-

III-6 Metalografía

III-6-1 Generalidades

En todas las experiencia térmicas realizadas se trataron junto con la probeta de resistividad, pequeñas muestras del material laminado o probetas preparadas del lingote original en forma de rodajas.-

Durante los tratamientos térmicos las probetas fueron colocadas lo más próximo posible a la probeta de resistividad, para asegurar que la temperatura fuera la misma en ambas probetas.-

Estas probetas fueron luego cuidadosamente analizadas metalograficamente, determinando cuando fué preciso la fase en la que se encontraban.-

III-6-2 Pulido

Las probetas así tratadas se cortaron en dos trozos para analizar la superficie y el volumen del material.

Luego se incluyeron en araldito para evitar inconvenientes durante el proceso de pulido y la posterior observación de la estructura del material.

Los papeles abrasivos eran de carburo de silicio, colocados sobre discos que giraban a una velocidad de 250 r.p.m.

El pulido se inició por papel número 220 y se siguió consecutivamente con números 320-400 y 600, estos papeles se encontraban permanentemente humedecidos durante todo el tiempo de pulido. Sobre la probeta se ejercía una relativa presión, manteniendola siempre en una misma dirección respecto al sentido de giro del papel, produciendole solamente un ligero movimiento oscilatorio con el fin de obtener un pulido homogéneo de la superficie.- El tiempo de pulido dependía de la probeta en cuestión y no se pasaba a la siguiente sin comprobar la desaparición de las rayas producidas por el papel anterior.- Al cambiar de papel se rotaba en 90° la posición de la probeta para comprobar con mayor facilidad la desaparición o no de las rayas anteriores.-

Una vez terminada la serie de papeles abrasivos se continuó el pulido en paños con alúmina gruesa (1 micrón) y fina(0,3 micrones) colocadas sobre discos giratorios a 250 r.p.m. , durante aproximadamente 5 minutos en cada paño.- La técnica de pulido fué en este caso similar a la anterior manteniéndose los mismos cuidados.

Luego de este pulido se limpiaron cuidadosamente las probetas en un vibrador ultrasónico con alcohol etílico durante alrededor de 15 minutos .-

El pulido continuó sobre paños con pasta de diamente, humedecidos periodicamente con alcohol etílico, los paños igual que antes estaban ubicados sobre platos giratorios a 250 r.p.m.; primero se utilizó diamante grueso (1 micrón) presionando la probeta sobre el paño con cierta intensidad tratando de eliminar todas las rayas anteriores.- La última etapa del pulido se hizo sobre diamante fino (0,25 micrones) por alrededor de 5 minutos.-

Al finalizar cada etapa del pulido se mojaba ligeramente con alcohol (arrojado con un pulverizador) la probeta y luego se la secaba con un secador manual, evitándose con esto la formación

de manchas sobre la superficie de la muestra, y luego se observaba al microscopio para determinar la eficacia del pulido hasta ese momento, se utilizaba un microscopio de banco Reichert .

III-6-3 Observacion con microscopio - Fotografía

Para la observación se utilizó un microscopio Mef Reichert, preparado especialmente para el análisis directo o para fotografía, iluminado con luz de Na .-

Con este procedimiento se seleccionaron las muestras mas características, fotografiándose las mismas para distintos aumentos y para varios ángulos de incidencia (dado que la fase Σ_0 polariza la luz) , tanto para superficies externas como para internas.-

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV-1 - Transformaciones $\beta', \zeta_o \longrightarrow \beta$ y $\beta \longrightarrow \zeta_o, \beta'$

IV-1-1 Calentamientos y Enfriamientos

En esta parte del trabajo se llevaron a cabo alrededor de treinta experiencias, consistentes en calentamientos o enfriamientos desde distintas fases, realizados con diferentes velocidades de calentamientos o enfriamientos, utilizando el horno de siliconas descripto en la sección III-3 (figura III-2) ..

En el gráfico de la figura IV-1 se registran varias curvas de resistividad vs. temperatura, obtenidas según lo mencionado en la sección III-5-2. El detalle de las mismas es el siguiente: Las curvas (a) a (f) , corresponden a la transformación $\zeta_o \longrightarrow \beta$ obtenidas por calentamientos a distintas velocidades desde temperatura ambiente (ζ_o) hasta los 350 °C aproximadamente (β), notándose en todos los casos la zona de cambio de fase (marcada en el gráfico con una flecha)

La curva (g) muestra la transformación $\beta \longrightarrow \beta' \longrightarrow \zeta_o$ para un enfriamiento lento (velocidad de enfriamiento 0.8 °C/min)

Las curvas (h), (i) y (j) corresponden a la transformación $\beta' \longrightarrow \zeta_o \longrightarrow \beta$, para distintas velocidades.

En la figuras IV-2 y IV-3, se representan las curvas de calentamientos o enfriamientos (Temperatura vs. tiempo), correspondientes a algunas de las experiencias mencionadas ..

El valor obtenido para la temperatura de transformación en cada caso es el siguiente:

Transformación $\zeta_o \longrightarrow \beta$

$$T = (261 \pm 4) \ ^oC$$

Transformación $\beta' \longrightarrow \zeta_o$

$$T = (220 \pm 3) \ ^oC \qquad Vc = 0.8 \ ^oC/min$$

$$T = (225 \pm 3) \ ^oC \qquad V_c = 1.5 \ ^oC/min$$

IV-1-2 Transformación $\beta \longrightarrow \beta'$ Temperatura de orden-desorden

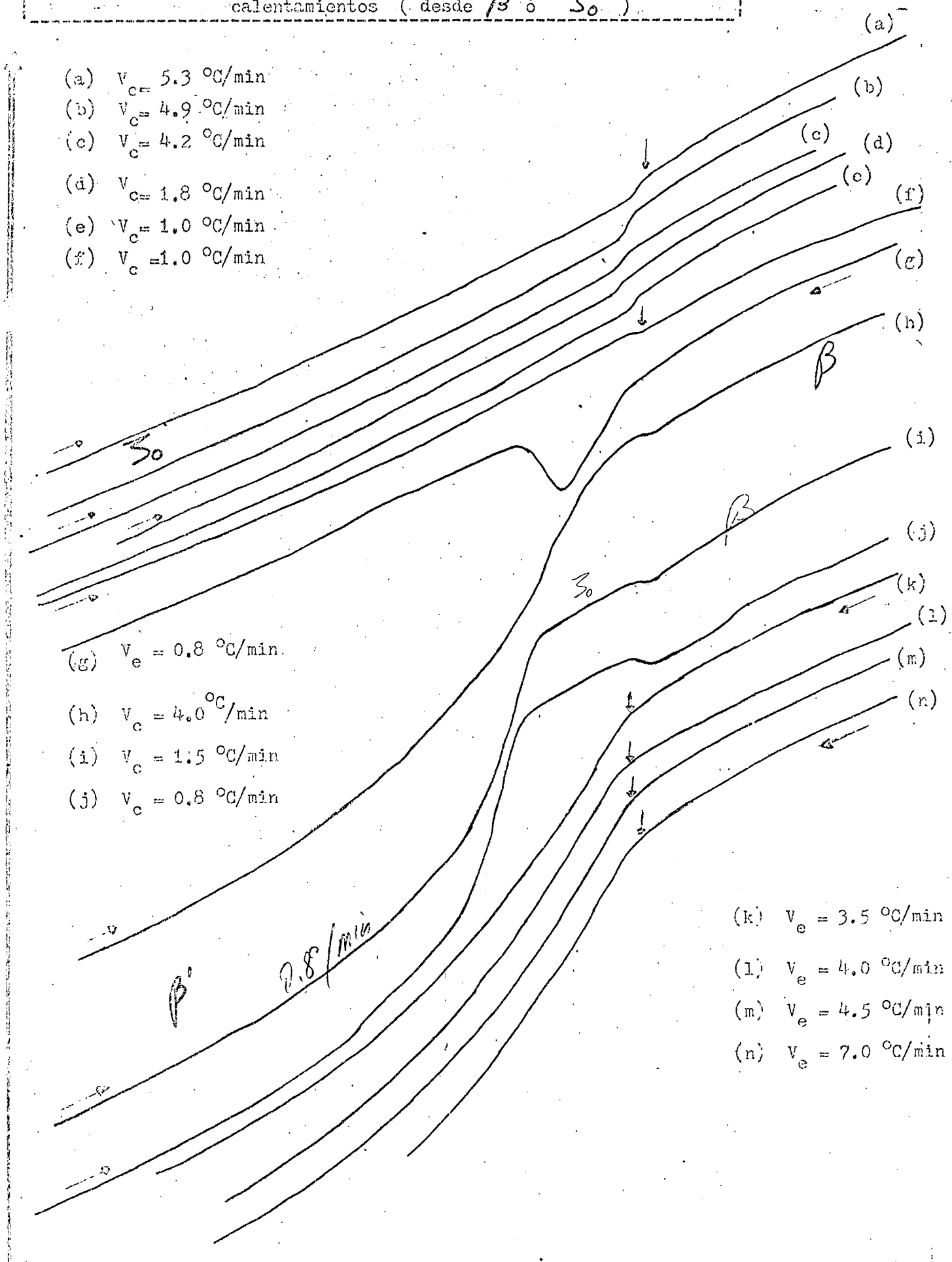
En el gráfico ya mencionado de la figura IV-1, las curvas (k) a (n), corresponden a enfriamientos rápidos donde queda suprimido el pasaje por la fase ζ_o . Estos enfriamientos se realizaron con la probeta de resistividad colocada dentro del horno de siliconas. La flecha sobre cada curva indica el punto donde $\partial\rho/\partial T$ es máxima, correspondiendo al valor $T = T_o$. El valor promedio hallado para T_o es el siguiente:

$$T_o = (258 \pm 4) \ ^oC$$

$$T_o = (531 \pm 4) \ ^oK$$

Tambien se realizaron cerca de 20 experiencias de enfriamientos en aire desde la fase β , pero debido a la dispersión en los valores hallados de la temperatura de orden-desorden no se tuvieron en cuenta para calcular el promedio T_o ..

Figura IV-1 . Curvas de enfriamientos (desde β) y calentamientos (desde β' ó ζ_o)



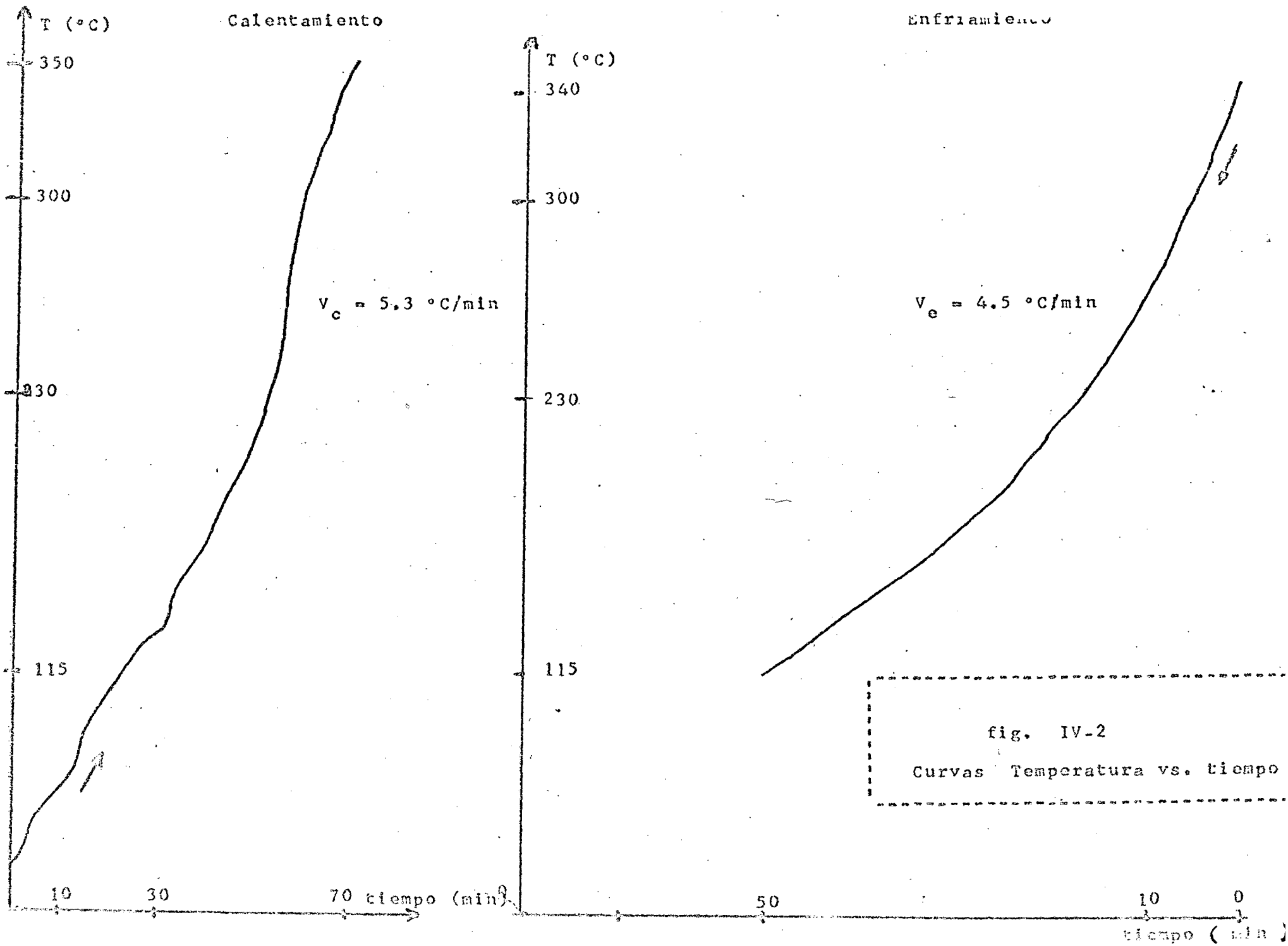


fig. IV-2

Curvas Temperatura vs. tiempo

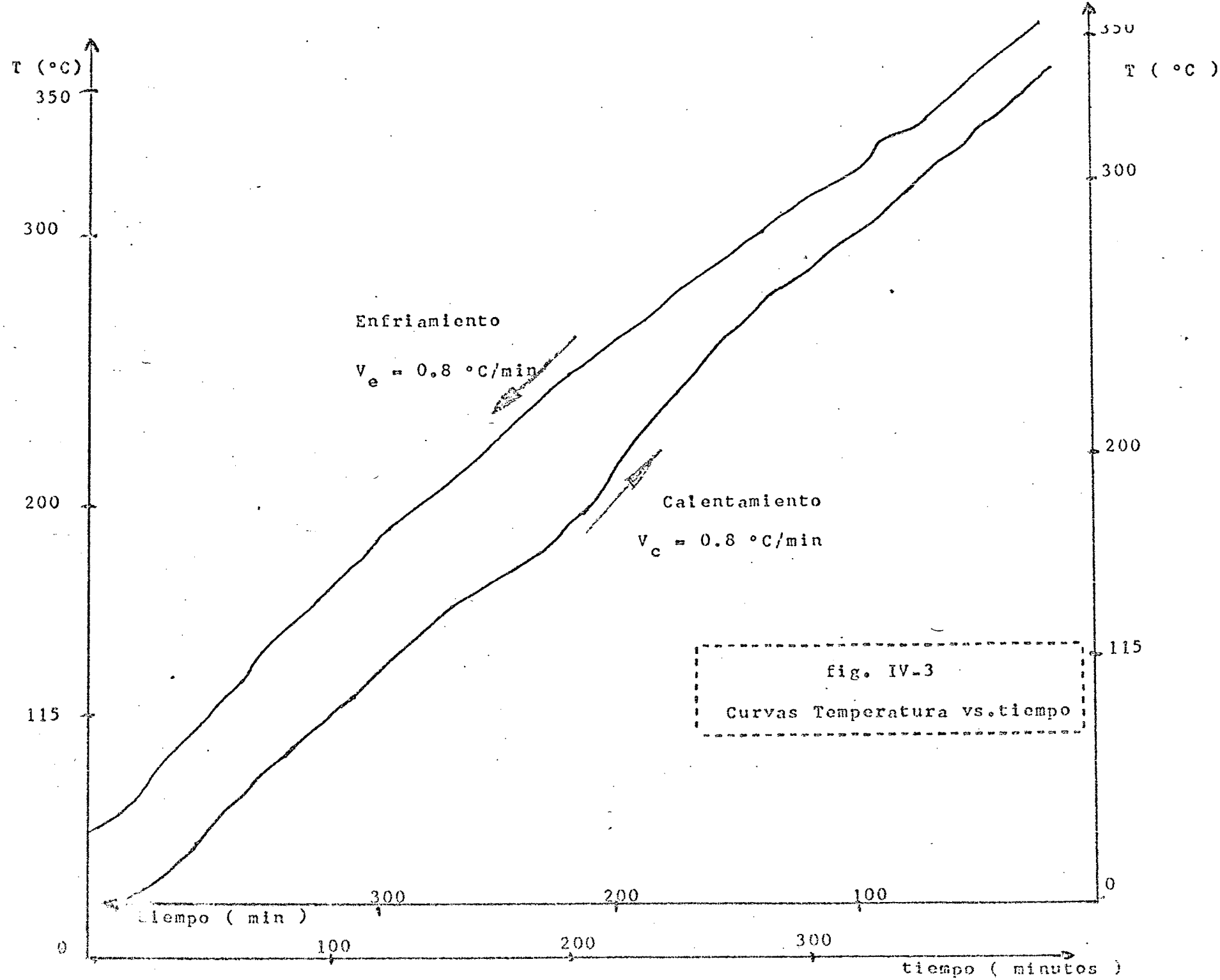


fig. IV-3

Curvas Temperatura vs. tiempo

IV-2 - Nucleación y Crecimiento

IV-2-1 Transformación Isotérmica $\beta' \longrightarrow \zeta_o$

Para la transformación isotérmica $\beta' \longrightarrow \zeta_o$, se siguió la técnica descripta en la sección III-5-3 . Para llevar la probeta a la fase β , a partir de la cual por templado se obtiene la fase β' , se llevaba la misma desde temperatura ambiente hasta temperaturas siempre mayores que 330 °C , o bien se introducía la probeta en el horno a temperaturas similares.

Se realizaron tres series de mediciones, las dos primeras con la misma probeta empleada en los calentamientos y enfriamientos mencionados en la sección anterior y la última serie se utilizó una probeta de características similares, salvo que el ancho de la zona útil para la medición de la resistividad era de 1.0 mm (la probeta anterior tenía un ancho de 1.5 mm).

En la primera serie la fase β' se obtuvo preferentemente por calentamientos a velocidades entre 1°C/min y 9°C/min, con un templado posterior desde los 330-350 °C hasta temperatura ambiente

En la segunda y en la tercera serie la mayoría de los tratamientos empleados en la obtención de β' consistieron en colocar la probeta en el horno a temperaturas entre 350-360 °C, durante 5 a 10 minutos y un templado similar a los anteriores.

En las figuras IV-4 a IV-6, se representa la resistividad (ρ) vs. tiempo para temperaturas aproximadamente iguales en cada caso y cuya cinética resulta marcadamente diferente, particularmente en el tiempo total de la transformación.

IV-2-2 Valor del exponente "n" de la ecuación de Johnson-Mehl y Avrami

Con los valores de la fracción transformada (X) y el respectivo tiempo de transformación, calculados a partir de los valo-

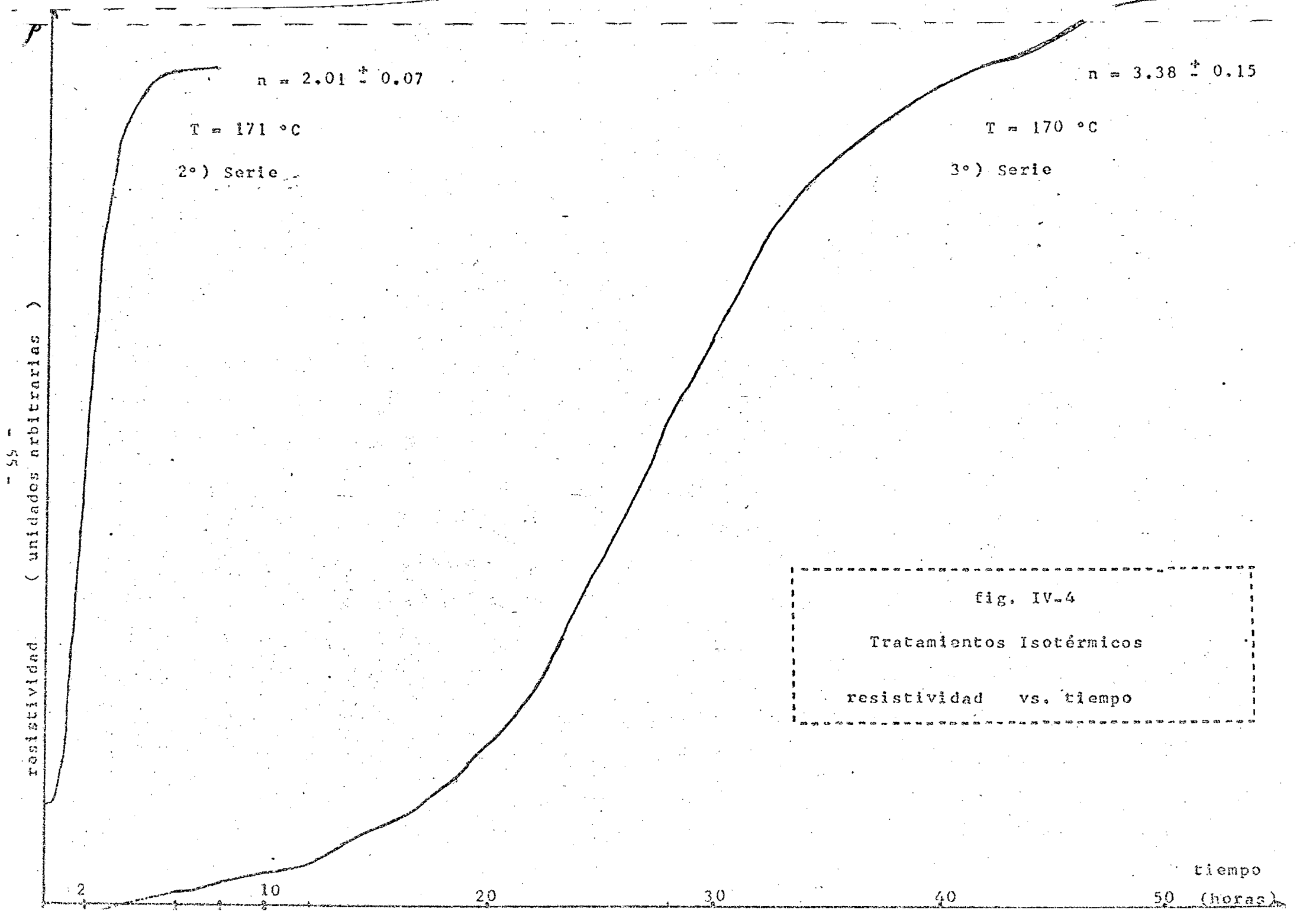


fig. IV-4

Tratamientos Isotérmicos

resistividad vs. tiempo

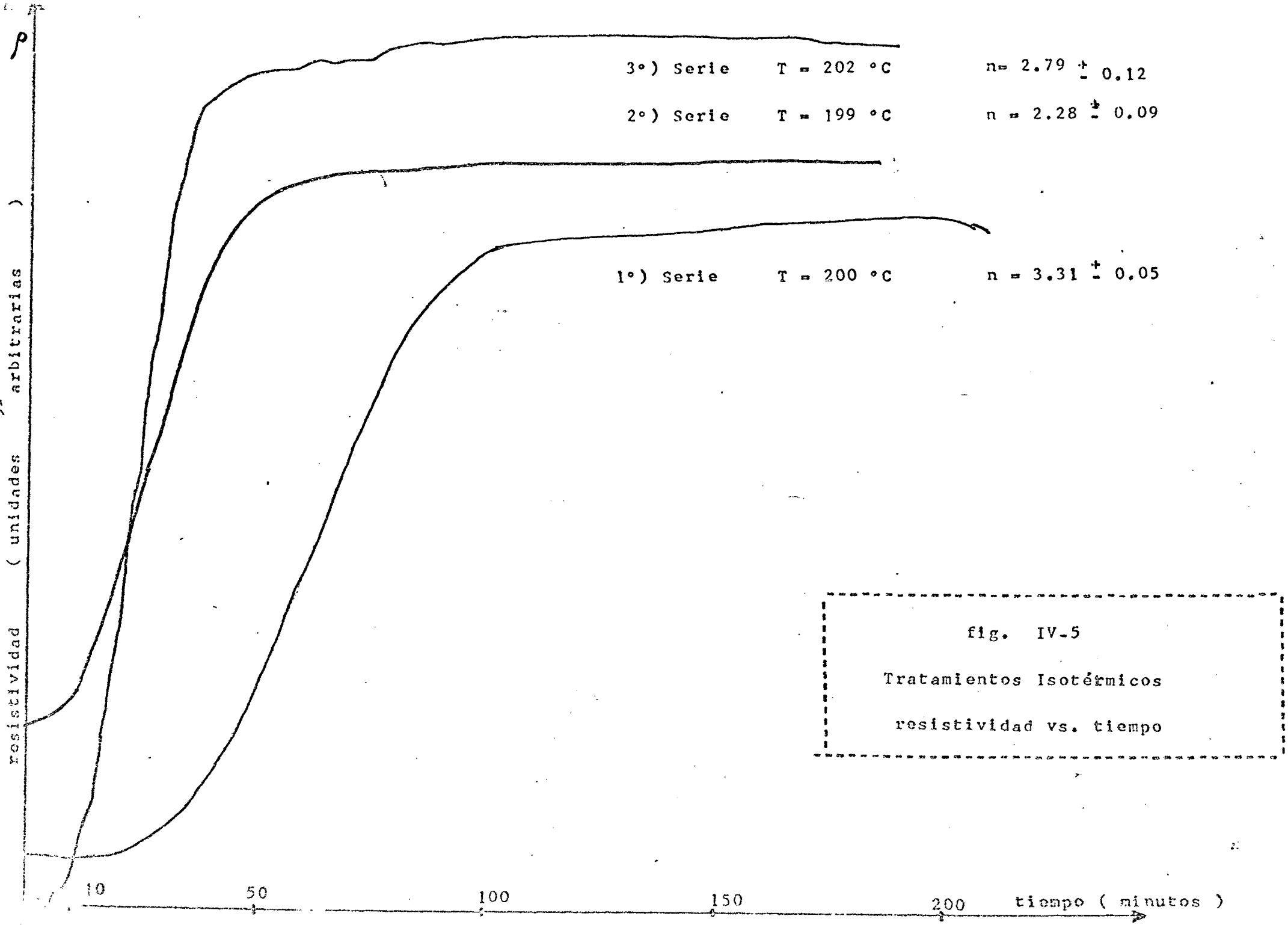


fig. IV-5

Tratamientos Isotérmicos

resistividad vs. tiempo

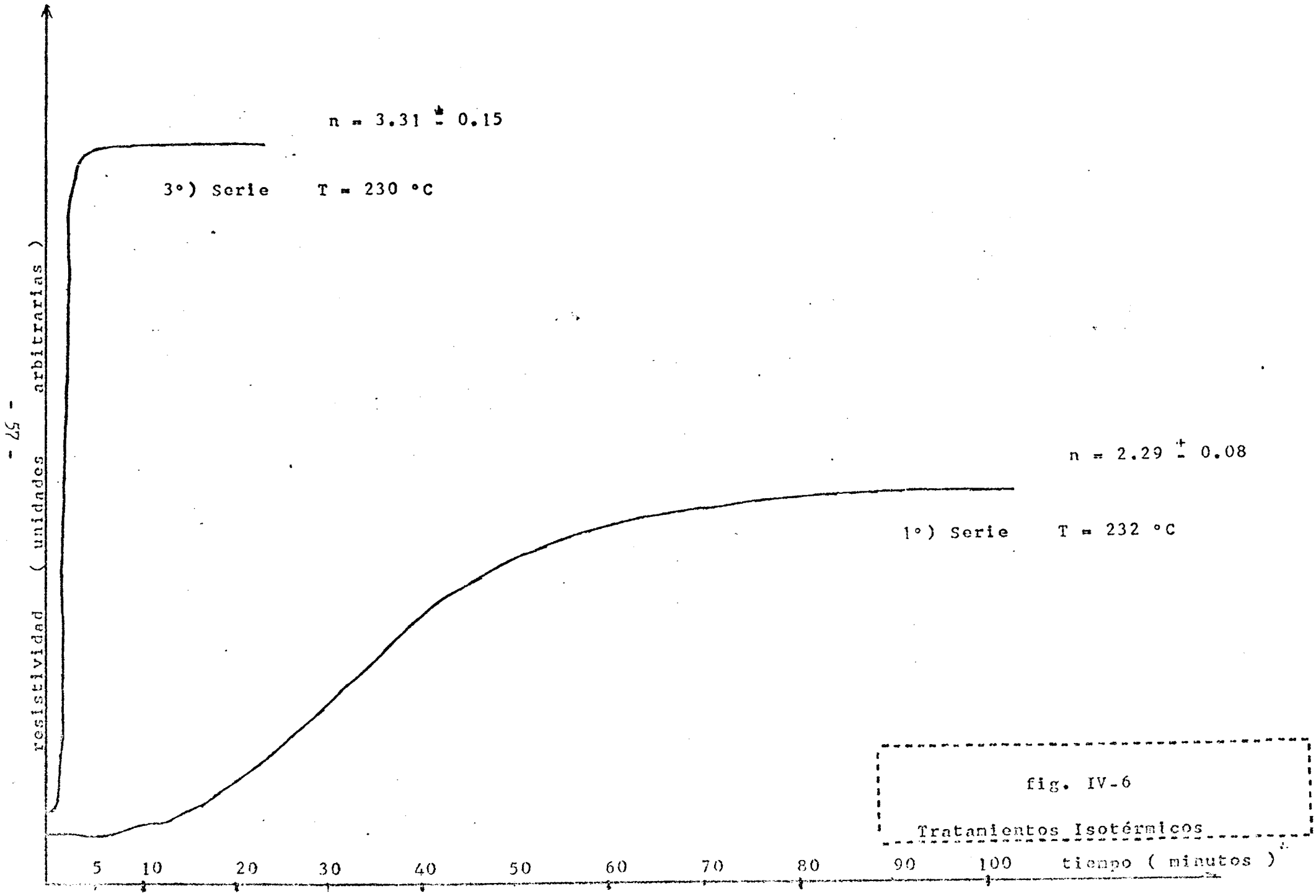


fig. IV-6

Tratamientos Isotérmicos

res experimentales, se evaluó la pendiente de la recta resultante de graficar ln ln (1/1-X) vs. ln t , este valor corresponde al exponente "n" de la ecuación de Johson-Mehl y Avrami (ecuación I-14); para este fin se empleó un programa de cuadrados mínimos (21) .-

En las figuras IV-7 a.IV-16 se representan las rectas obtenidas para distintas temperaturas y para cada serie de mediciones, estando agrupadas por temperaturas similares.- En estos gráficos los puntos señalados con (+) corresponden a los valores experimentales, los puntos (•) son los valores ajustados por cuadrados mínimos y los puntos (✱) son aquellos donde coinciden ambos valores.-

En la tabla IV-1, se resumen todos los valores hallados del exponente "n" para distintas temperaturas correspondientes a la primera serie:

TABLA IV-1

T (°C)	"n"
184	2.13±0.04
190	2.59±0.05
200	3.31±0.05
210	3.56±0.11
218	2.94±0.13
225	2.85±0.05
232	2.09±0.15
232	2.29±0.08

Valores del exponente "n" para la 1º serie

Los valores obtenidos del exponente "n" se detallan en la tabla IV-2 para la segunda serie:

TABLA IV-2

T (°C)	"n"
144	1.59 ± 0.11
155	1.88 ± 0.06
156	1.93 ± 0.03
170	1.68 ± 0.01
171	2.01 ± 0.07
199	2.28 ± 0.09

Valores para el exponente "n" para la 2° serie

En la tabla IV-3 se detallan los válores obtenidos para la tercera serie:

TABLA IV-3

T (°C)	"n"
170	3.38 ± 0.15
180	2.84 ± 0.10
183	3.71 ± 0.04
188	2.61 ± 0.05
202	2.79 ± 0.12
210	3.61 ± 0.20
213	3.26 ± 0.12
216	3.28 ± 0.09
222	3.26 ± 0.22
224	2.79 ± 0.25
226	3.36 ± 0.10
226	3.19 ± 0.12
230	3.31 ± 0.15

Valores del exponentes "n" para la 3° Serie

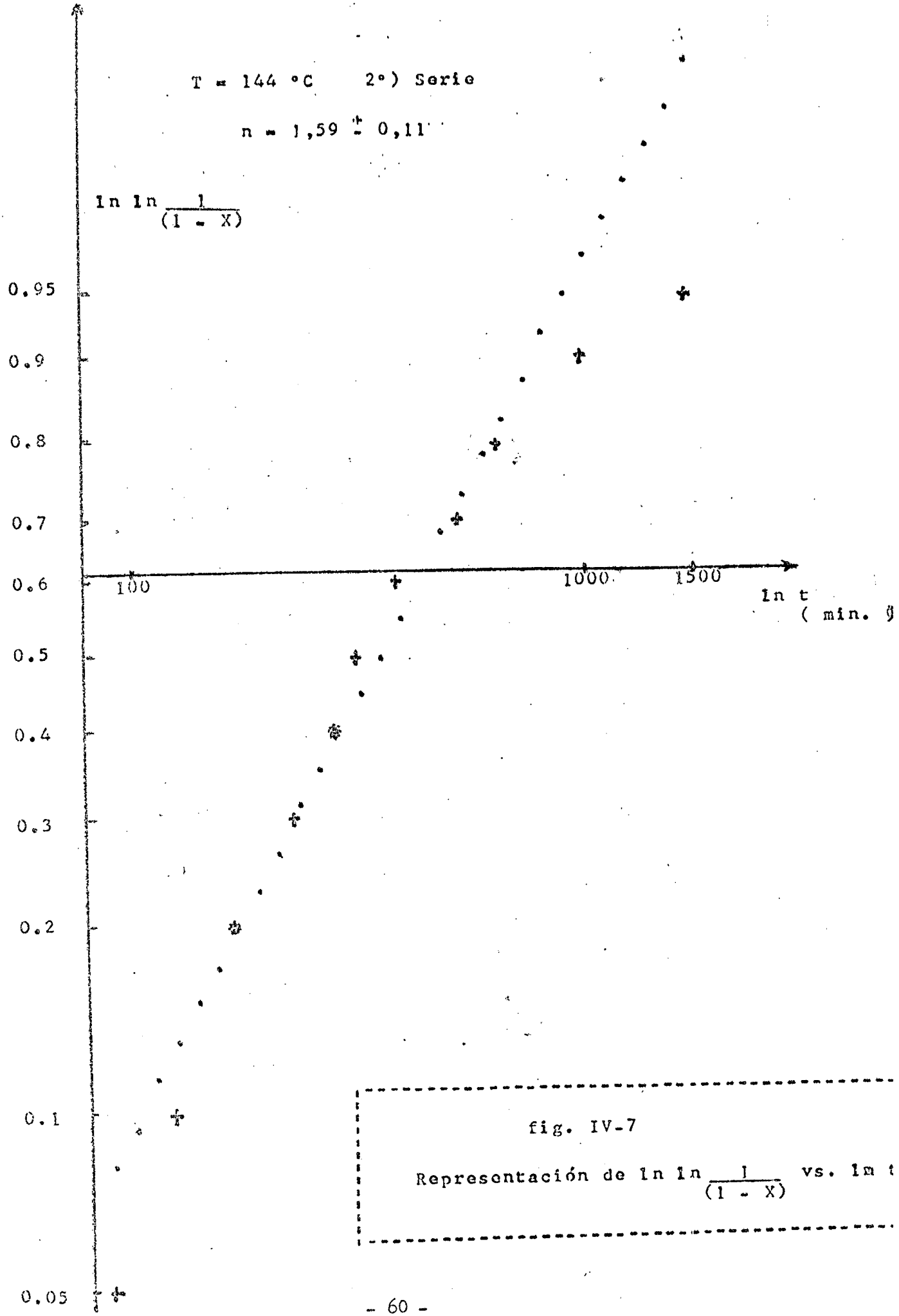


fig. IV-7

Representación de $\ln \ln \frac{1}{(1 - X)}$ vs. $\ln t$

fig. IV-8 Representación de $\ln \ln \frac{1}{(1 - X)}$ vs. ln t

T = 156 °C 2°) Serie

n = 1.93 ± 0.03

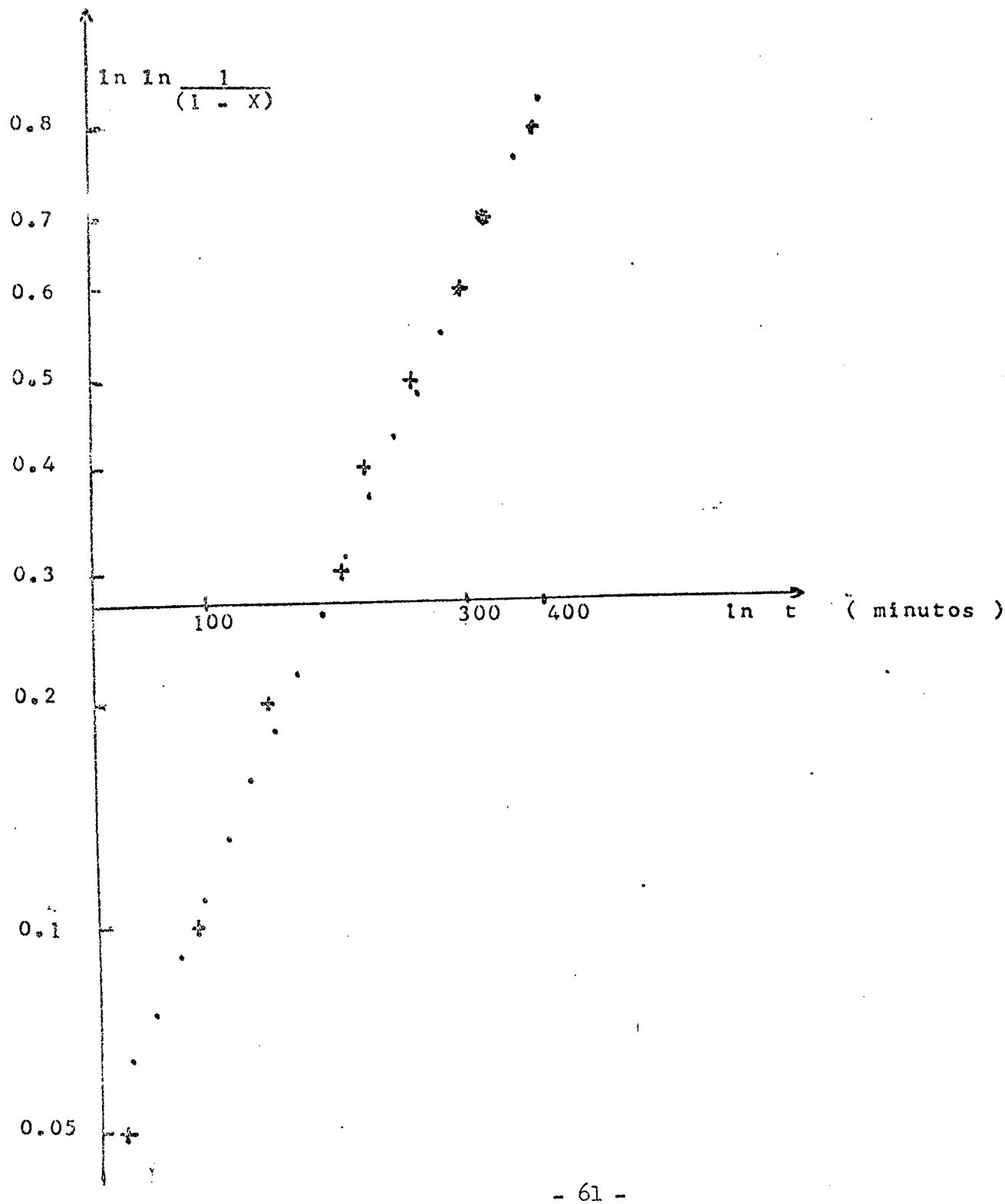


fig. IV-9. Representación de $\ln \ln \frac{1}{(1-X)}$ vs. $\ln t$

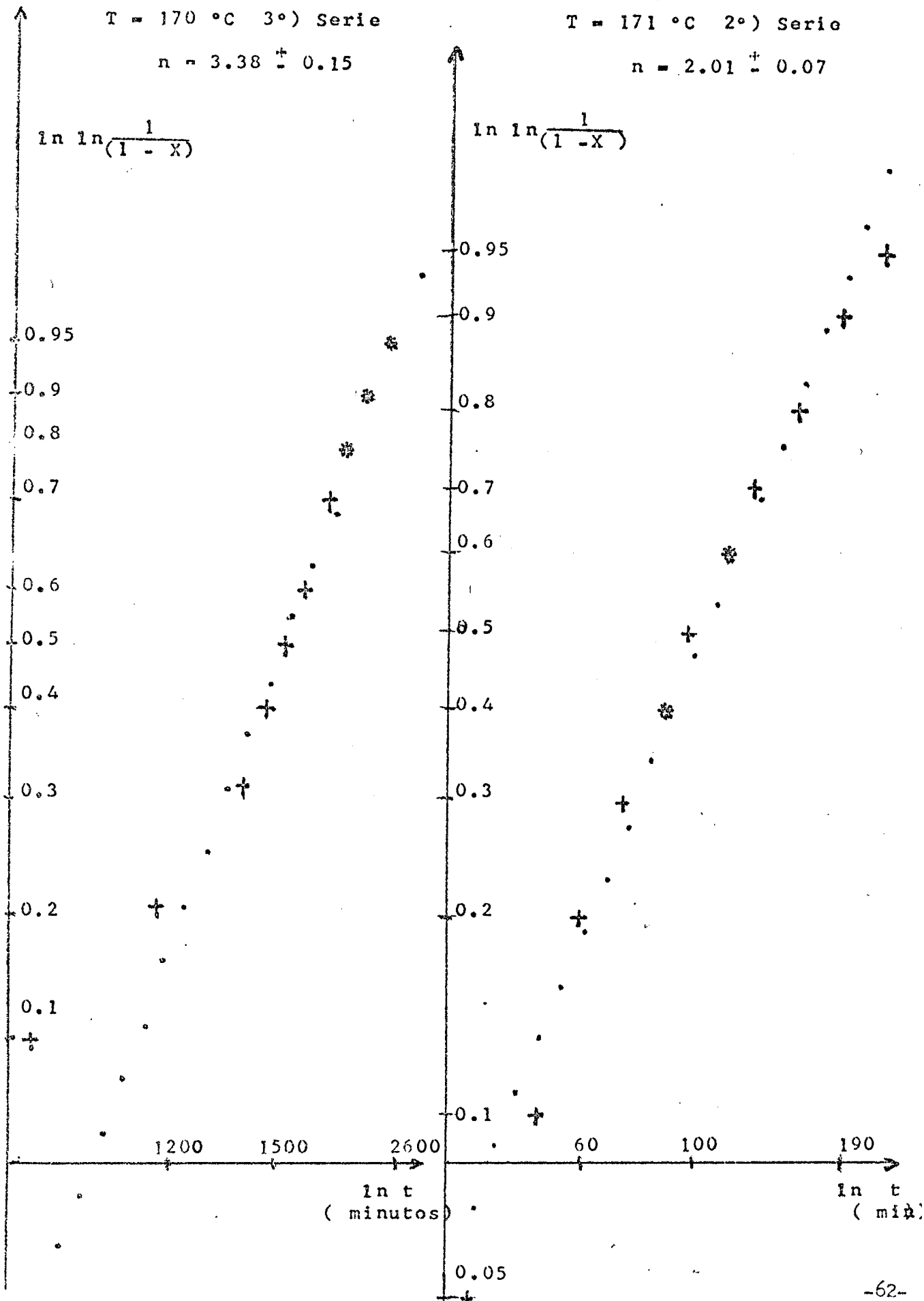


Fig. IV-10. Representación de $\ln \ln \frac{1}{(1 - X)}$ vs. $\ln t$

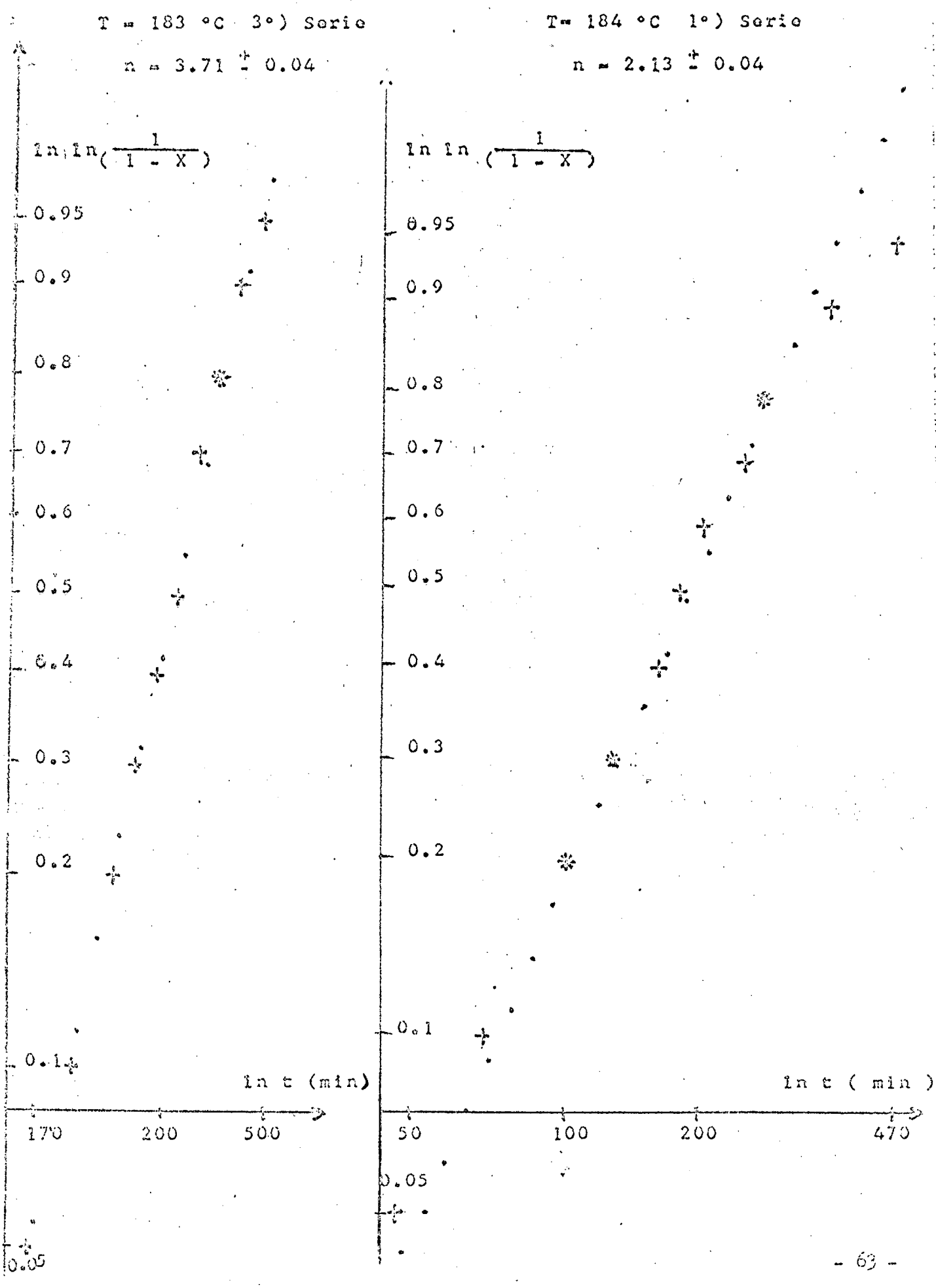


fig. IV-11 Representación de $\ln \ln \frac{1}{(1-X)}$ vs. $\ln t$

T = 190 °C 1°) Serie

n = 2.59 ± 0.05

T = 188 °C 3) Serie

n = 2.61 ± 0.05

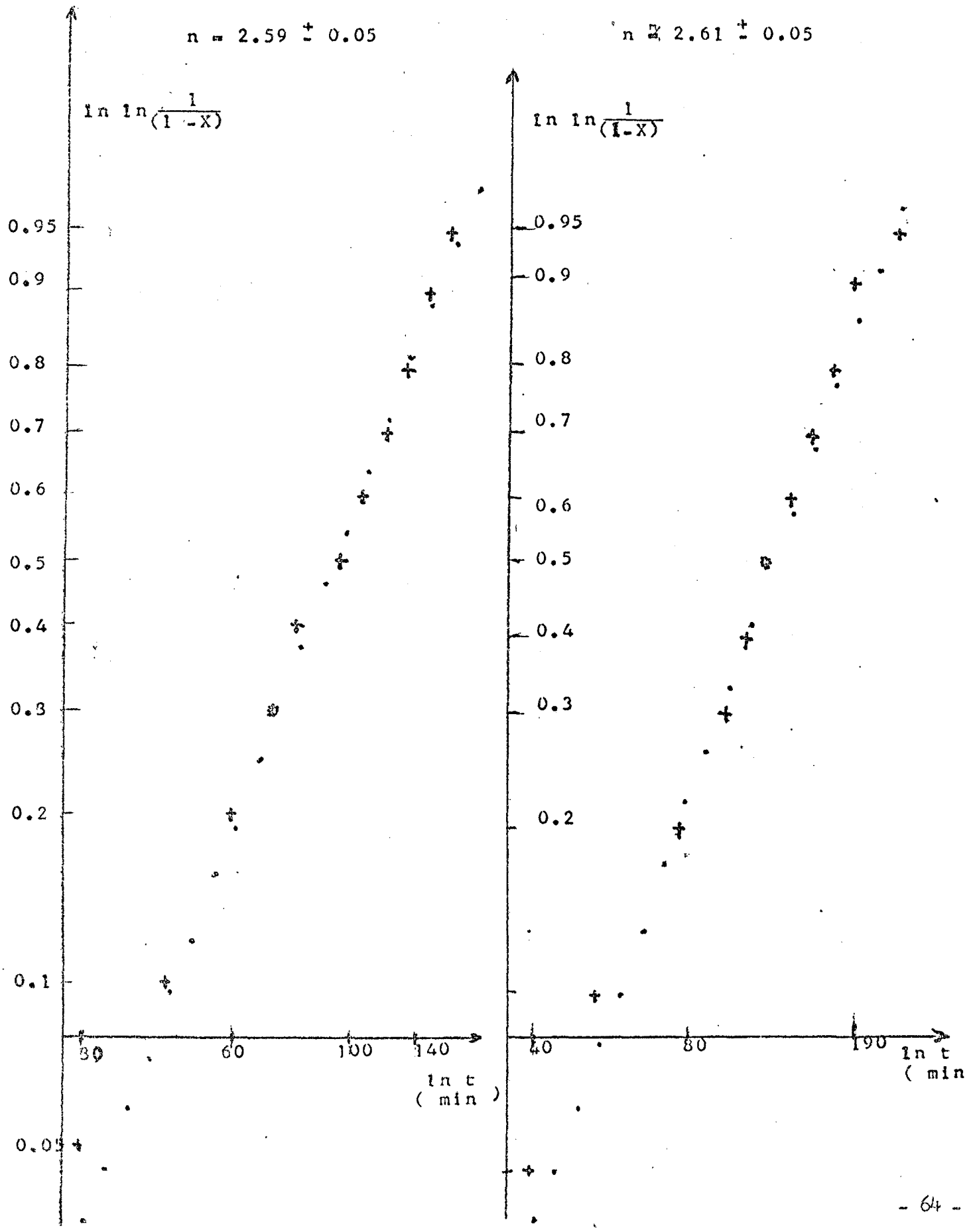


fig. IV-12 Representación de $\ln \ln \frac{1}{(1-X)}$ vs. $\ln t$

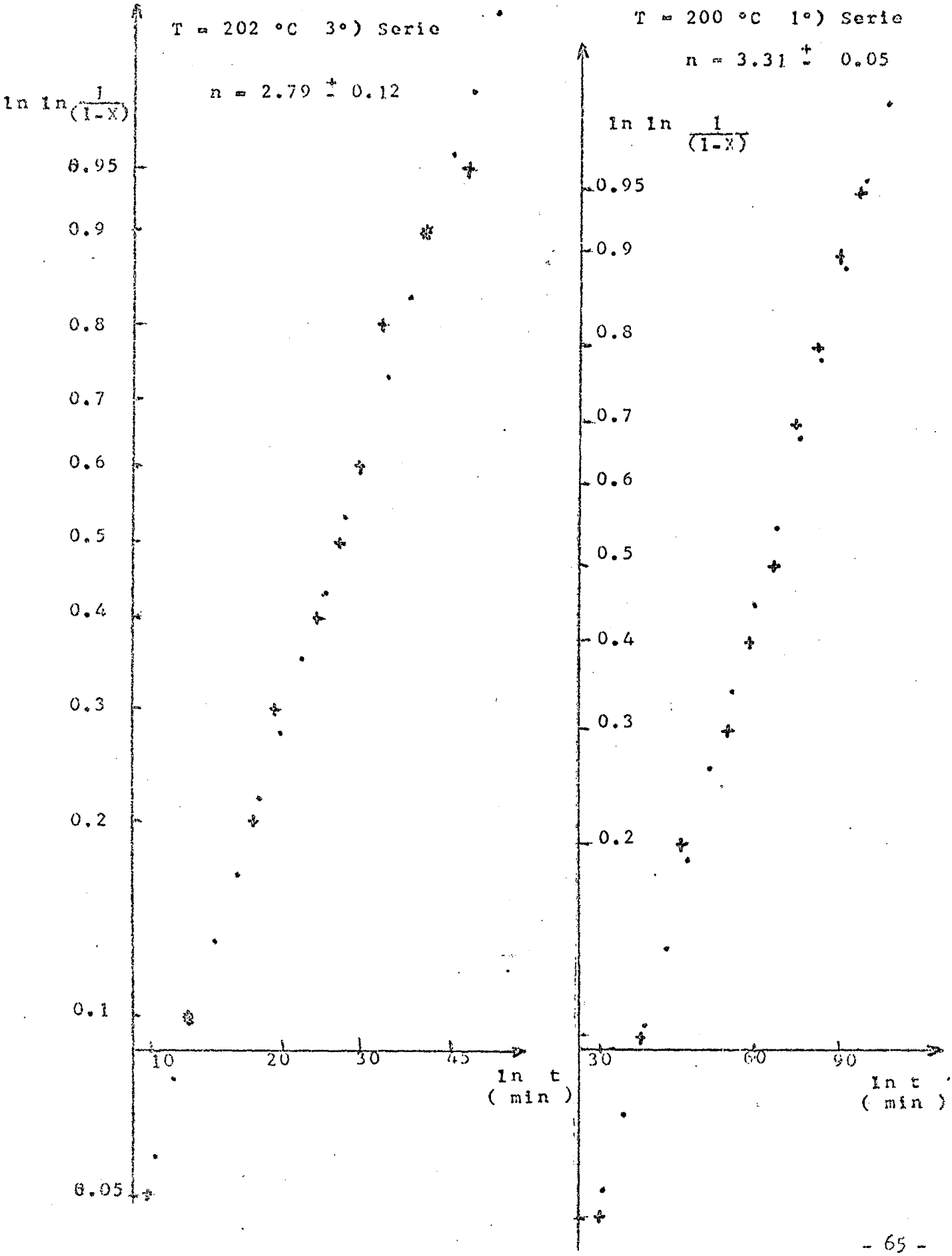
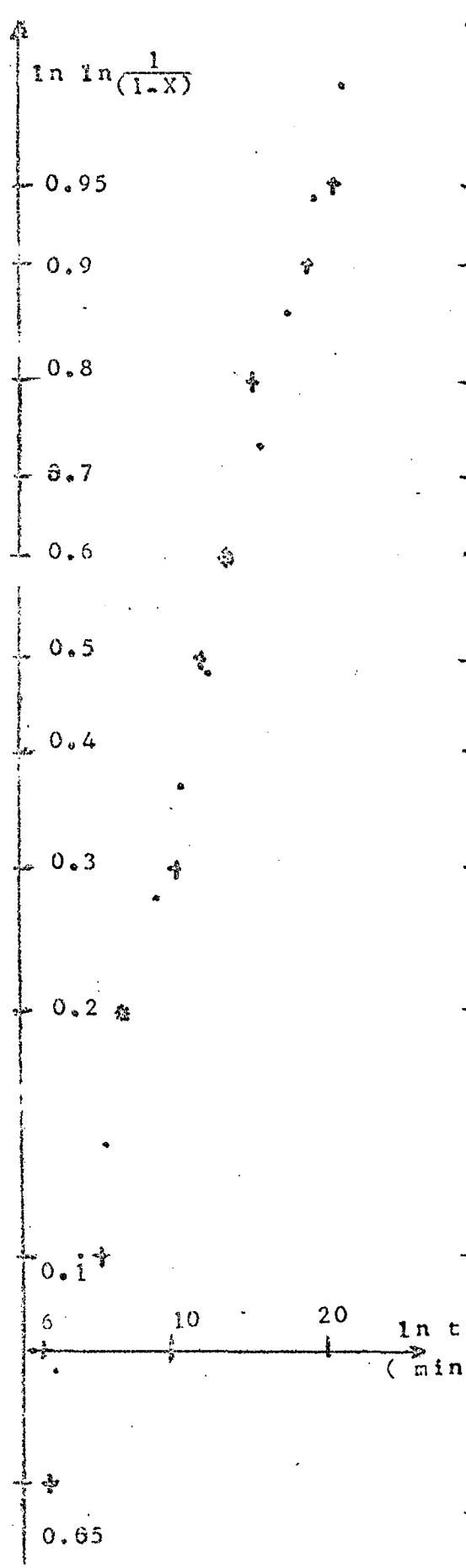


fig. IV-13 Representación de $\ln \ln \frac{1}{(1-X)}$ vs. $\ln t$

T = 210 °C 3°) Serie

n = 3.61 ± 0.20



T = 210 °C 1°) Serie

n = 3.56 ± 0.11

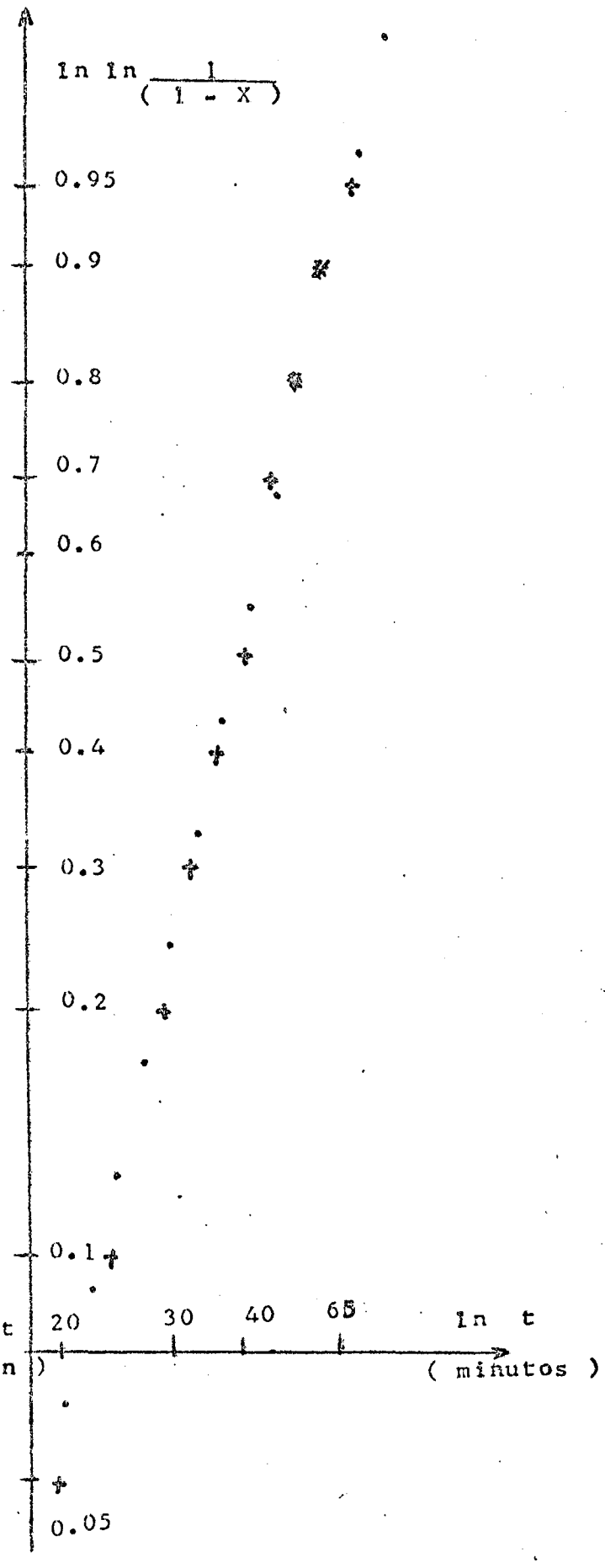


fig. IV-14. Representación de $\ln \ln \frac{1}{(1 - X)}$ vs. $\ln t$

T = 222 °C 3°) Serie

n = 3.26 ± 0.22

T = 218 °C 1°) Serie

n = 2.94 ± 0.13

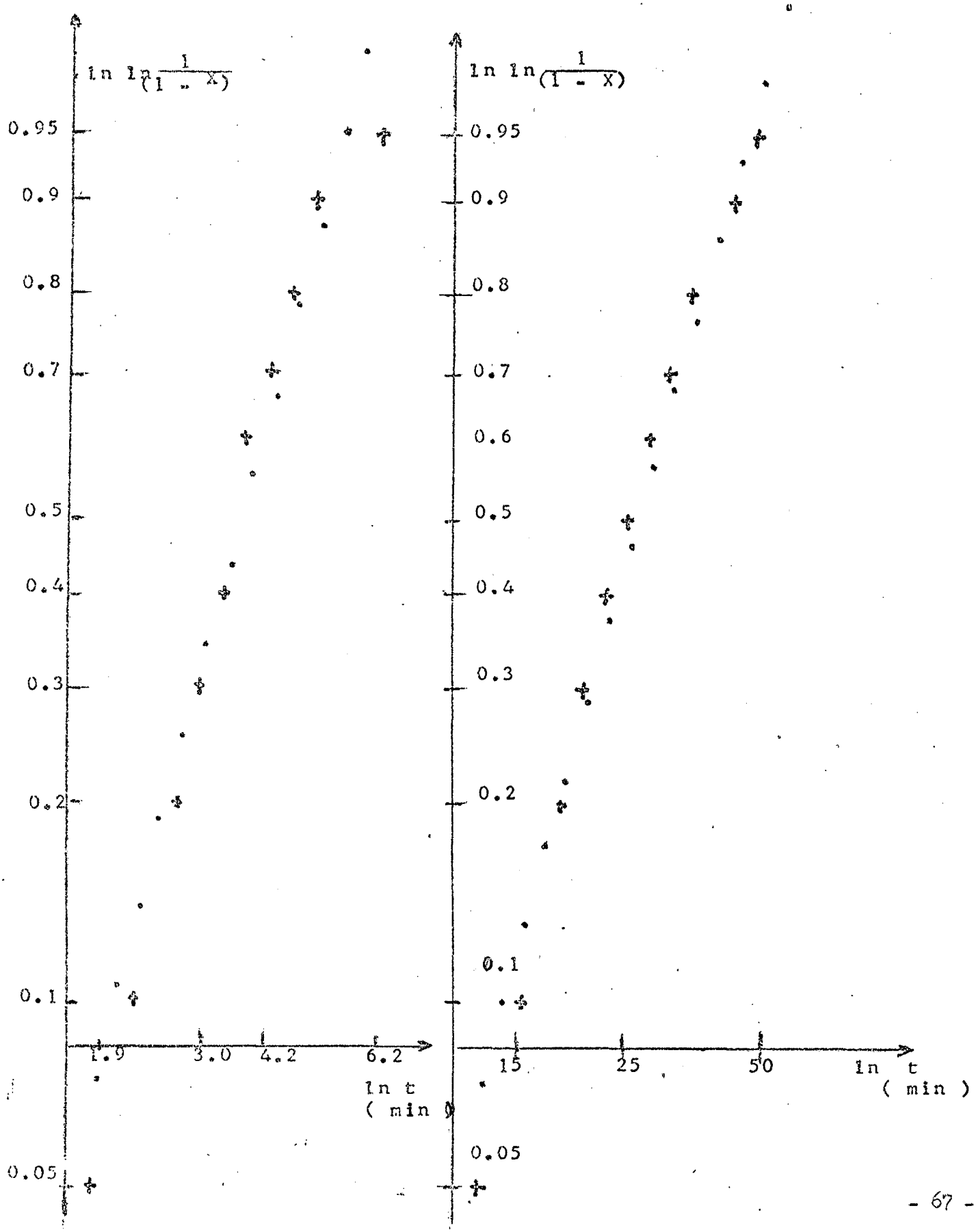


fig. IV-15. Representación de $\ln \ln \frac{1}{(1 - X)}$ vs. $\ln t$

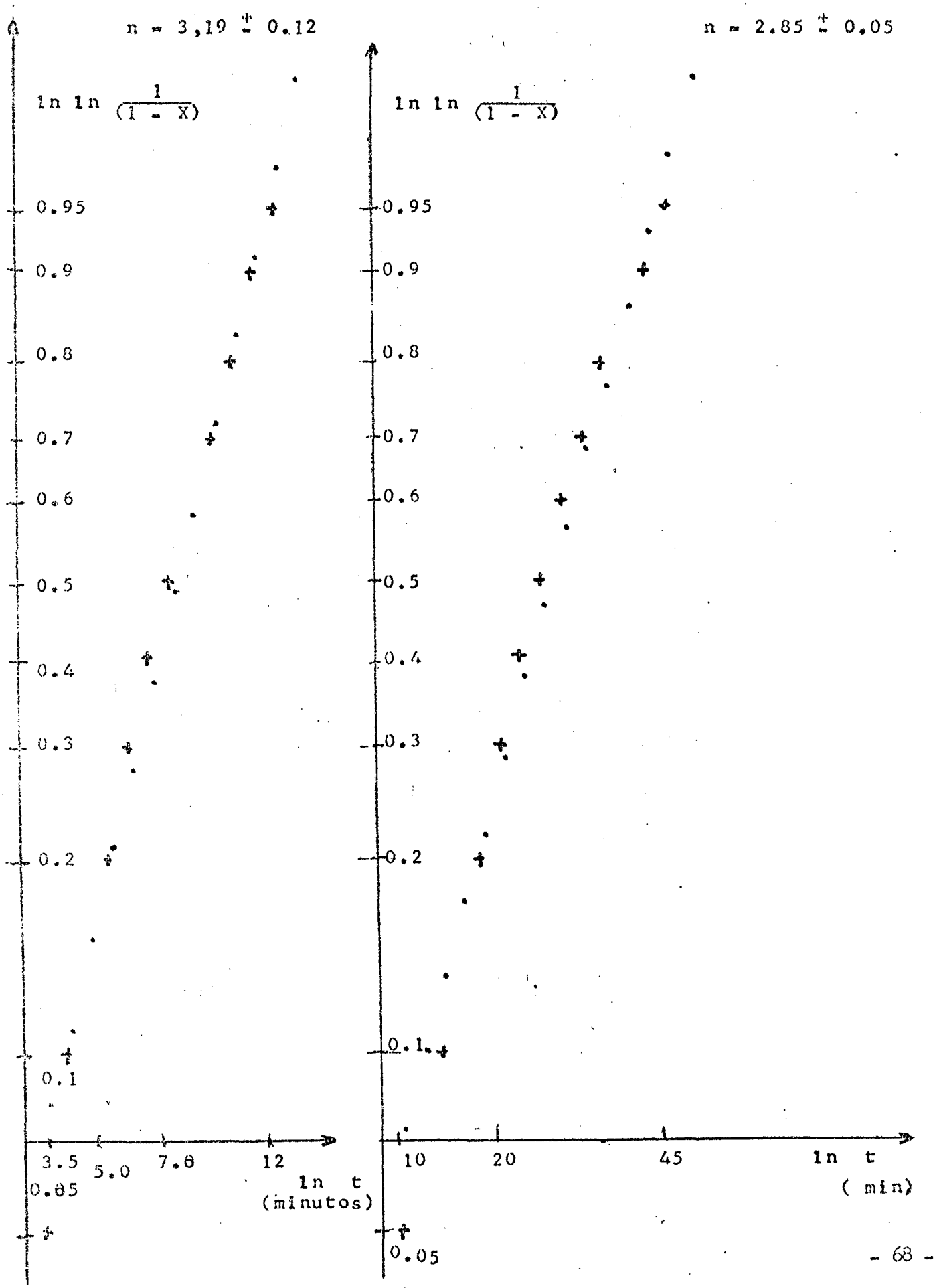
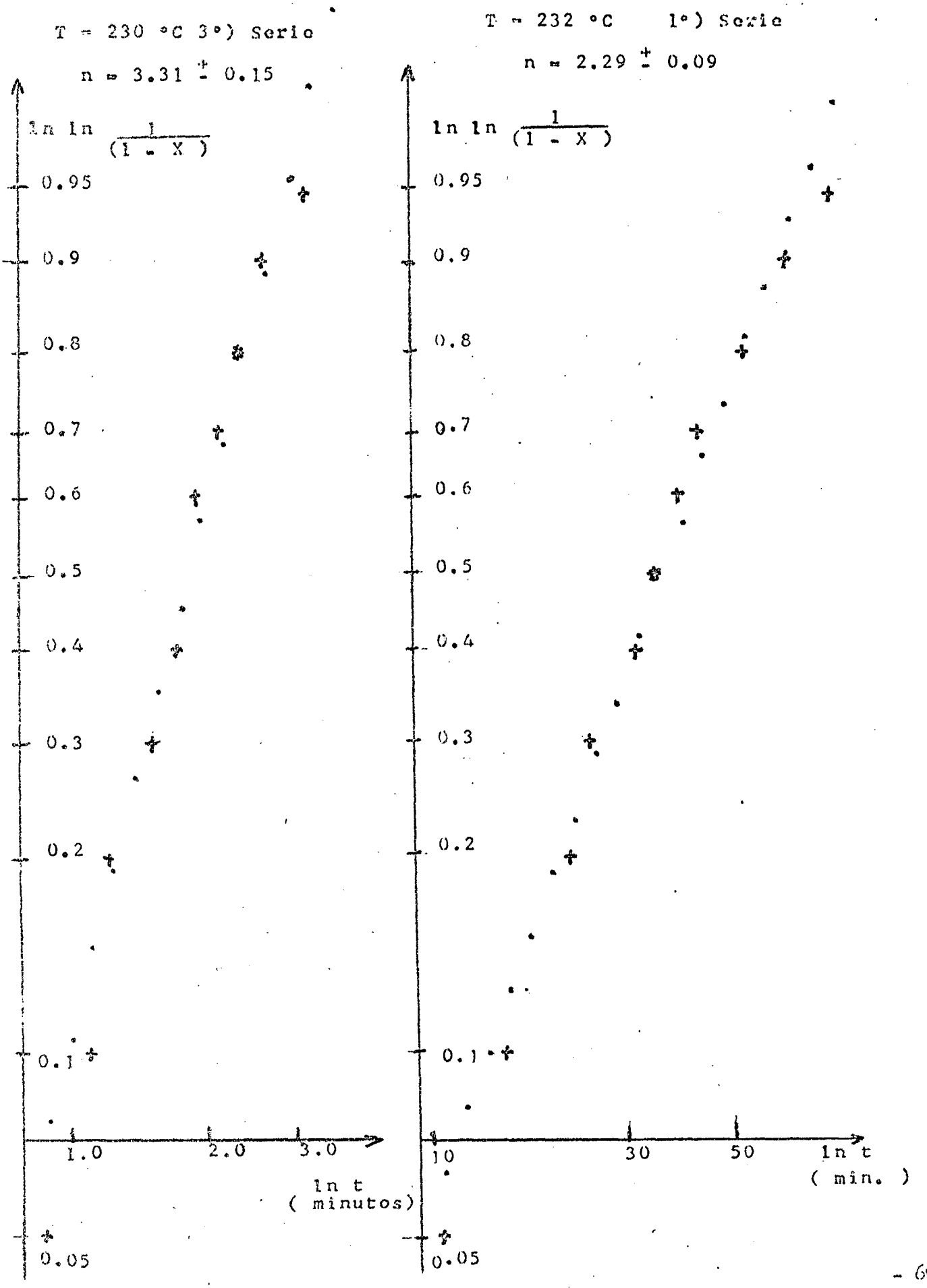


fig. IV-16 . Representación de $\ln \ln \frac{1}{1-X}$ vs. $\ln t$



En la tabla IV-4 se encuentran agrupados por órden creciente de la temperatura los valores del exponente "n" correspondientes a las dos primeras series, realizados con la misma probeta:

TABLA IV-4

T (°C)	"n"
144	1.59 ± 0.11
155	1.88 ± 0.06
156	1.93 ± 0.03
170	1.68 ± 0.01
171	2.01 ± 0.07
184	2.13 ± 0.04
190	2.59 ± 0.05
199	2.28 ± 0.09
200	3.31 ± 0.05
210	3.56 ± 0.11
218	2.94 ± 0.13
225	2.85 ± 0.05
232	2.09 ± 0.15
232	2.29 ± 0.08

Valores del exponente "n" para la probeta de ancho 1.5 mm

IV-2-3 Energia de Activación:

En base a los resultados obtenidos de X vs. tiempo, se calculó la energia de activación experimental "Q" , por medio de la ecuación (I-43) Se utilizó un programa de cuadrados mínimos equivalente al empleado en el cálculo del exponente "n".- Mediante dicho programa se evaluó la pendiente del gráfico ln vs.1/T (temperatura en °K), para determinadas fracciones de transformación.-

En las figuras IV-17 a IV-23 se encuentran graficadas varias de estas curvas correspondiendo a las distintas fracciones de transformación y para cada series de experiencias.- En dichos gráficos la interpretación de los puntos es la misma que la anteriormente indicada en el caso del exponente "n".

En la tabla IV-5 se resumen los valores obtenidos para la energia de activación en cada caso.-

TABLA IV-5

X (fracción transformada)	Q (kcal/mol)		
	1º) Serie	2º) Serie	3º Serie
0.30	18.8 ± 3.1	18.0 ± 1.2	46.7 ± 3.4
0.50	19.8 ± 3.6	18.9 ± 1.3	46.9 ± 3.4
0.70	20.6 ± 4.1	19.7 ± 1.1	47.0 ± 3.4

Valores de la energia de activación para cada serie y distintas fracciones transformadas

IV-3 - Observaciones Metalográficas:

En la mayor parte de las experiencias realizadas tanto en los calentamientos y enfriamientos, como en los tratamientos isotérmicos se trabajó simultaneamente con probetas testigo para hacer un posterior estudio metalográfico según la técnica mencionada en la sección III-6

De todas las muestras analizadas se seleccionaron las mas representativas y se obtuvieron fotos de las mismas según el siguiente detalle:

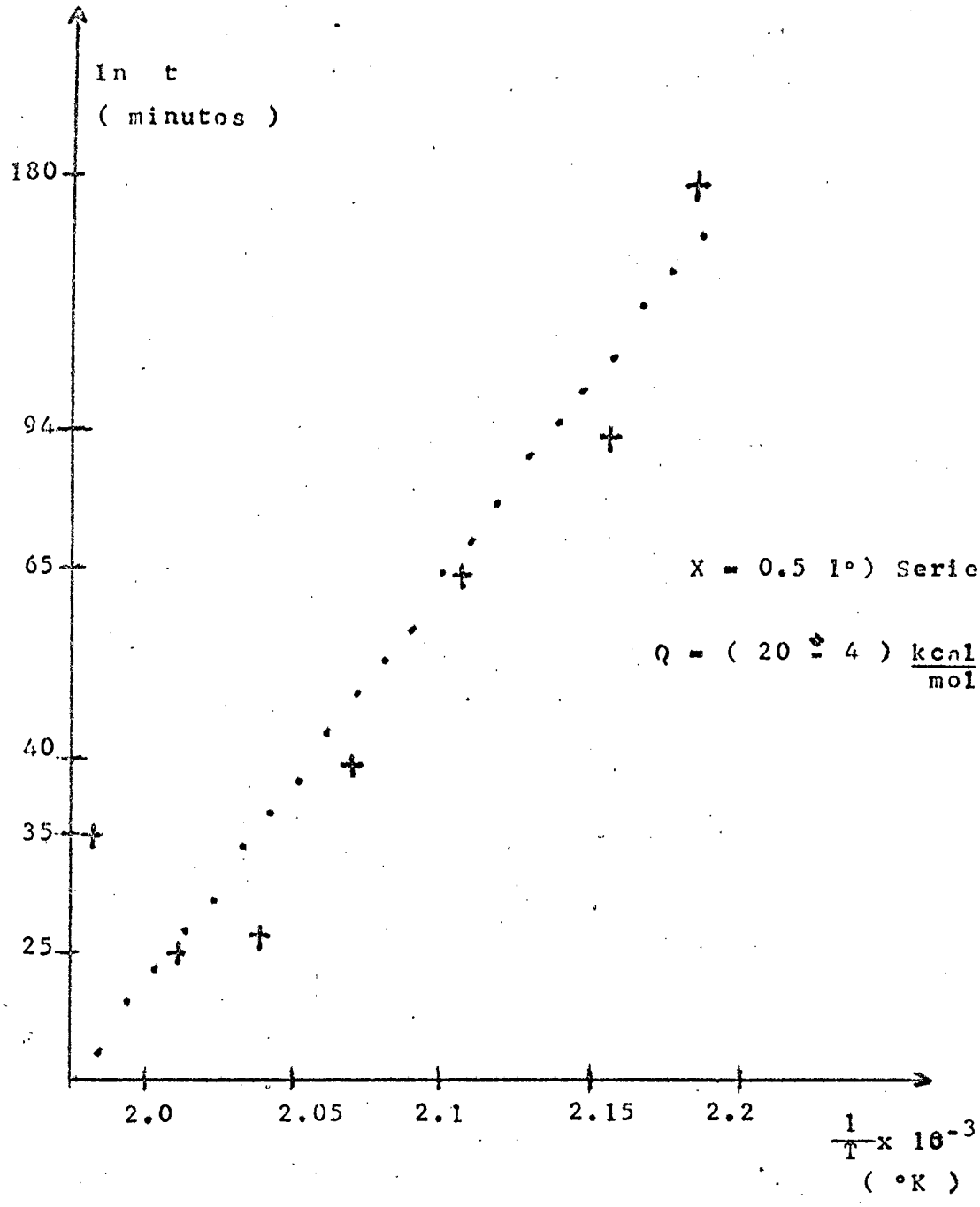


fig. IV-17.

Representación de ln t vs. 1/T
(cuya pendiente es Q/R)

1°) Serie 50% de transformación

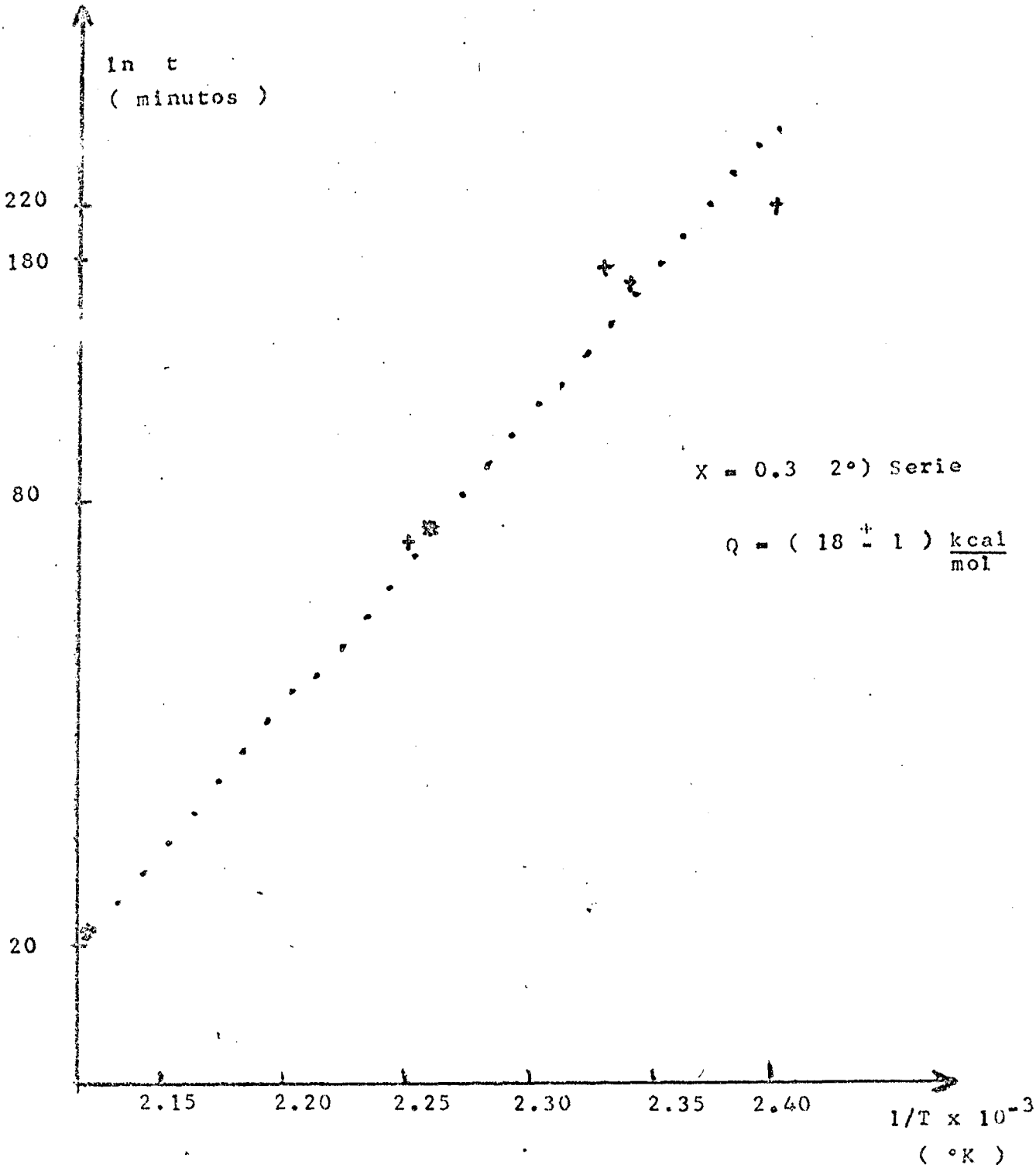


fig. IV-18
Representación de ln t vs. 1/T
2°) Serie 30% de transformación

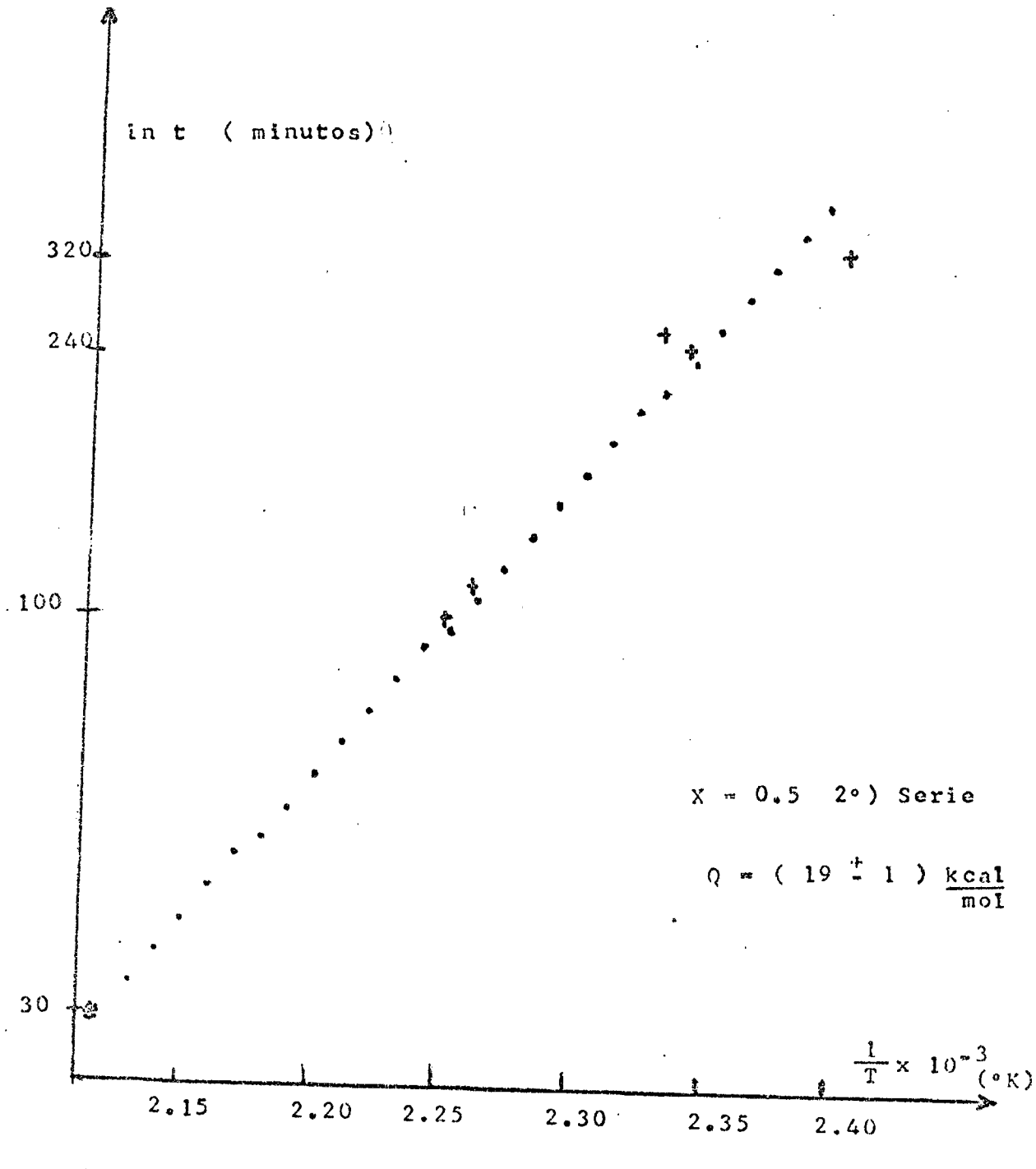


fig. IV-19.

Representación de ln t vs. $\frac{1}{T}$

2°) Serie 50% de transformación

Energía de Activación

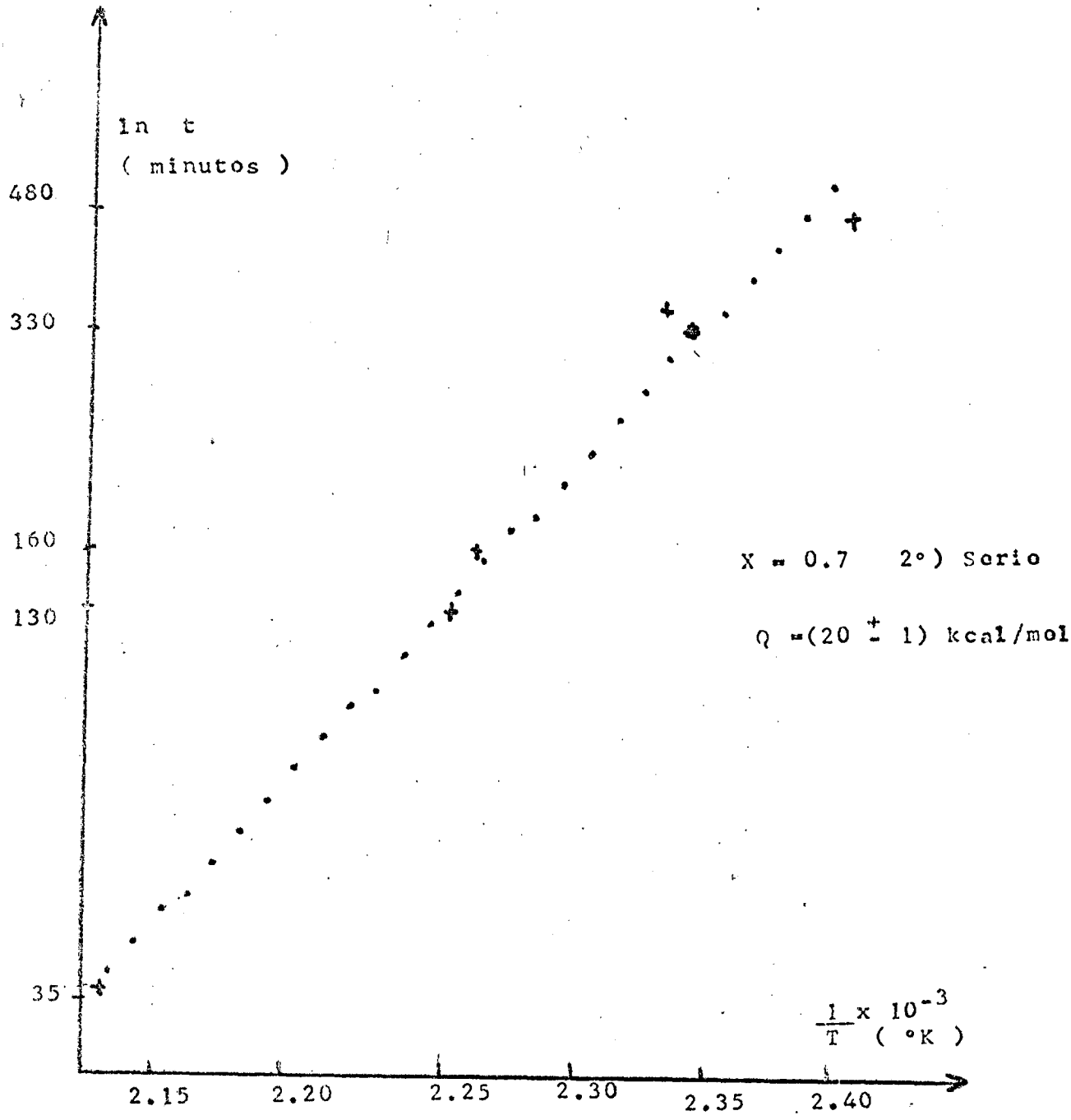


fig. IV-20
Representación de ln t vs. $\frac{1}{T}$
2°) Serio 70% de transformación

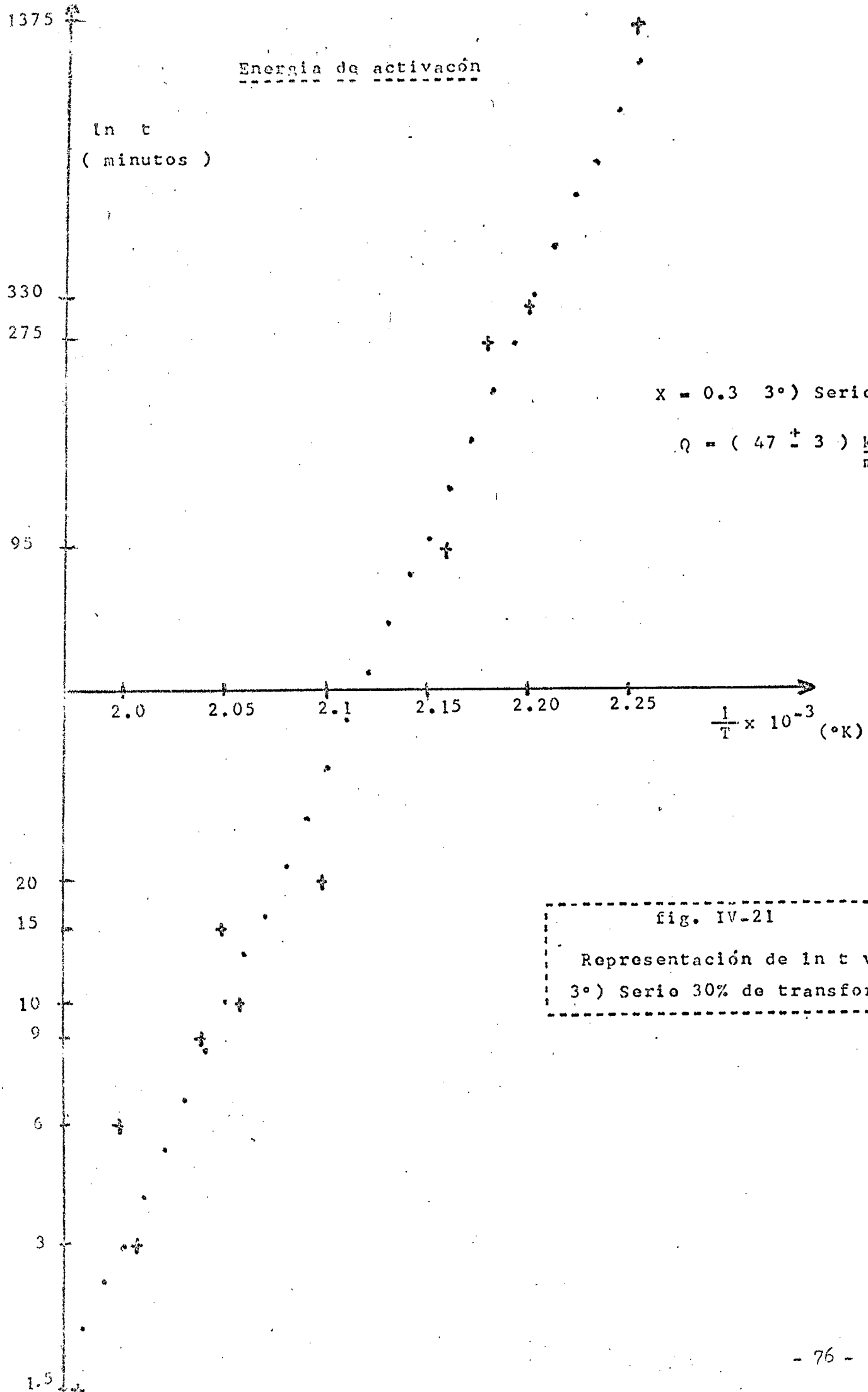


fig. IV-21

Representación de ln t vs $\frac{1}{T}$

3°) Serio 30% de transformació

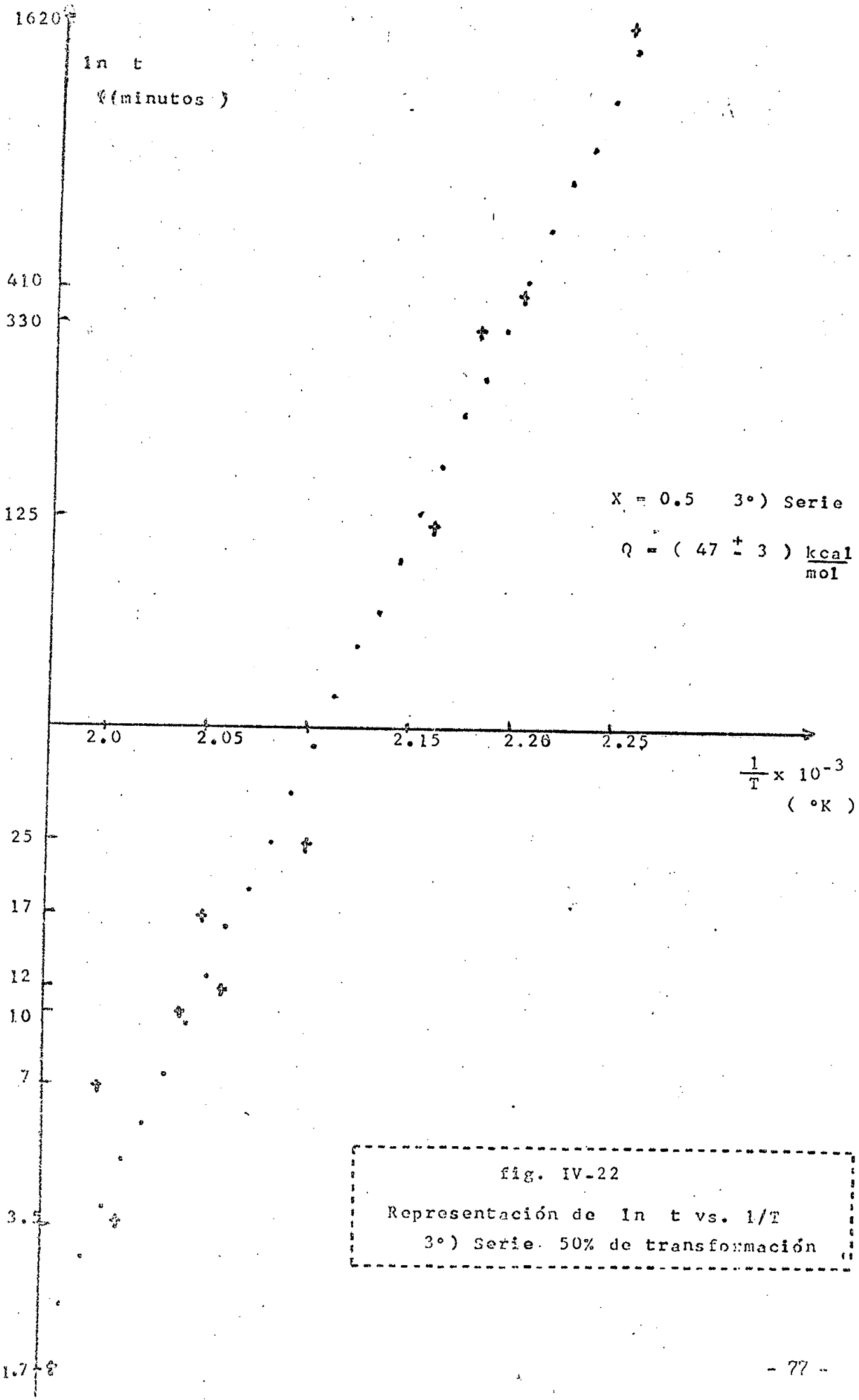


fig. IV-22

Representación de ln t vs. 1/T

3°) Serie. 50% de transformación

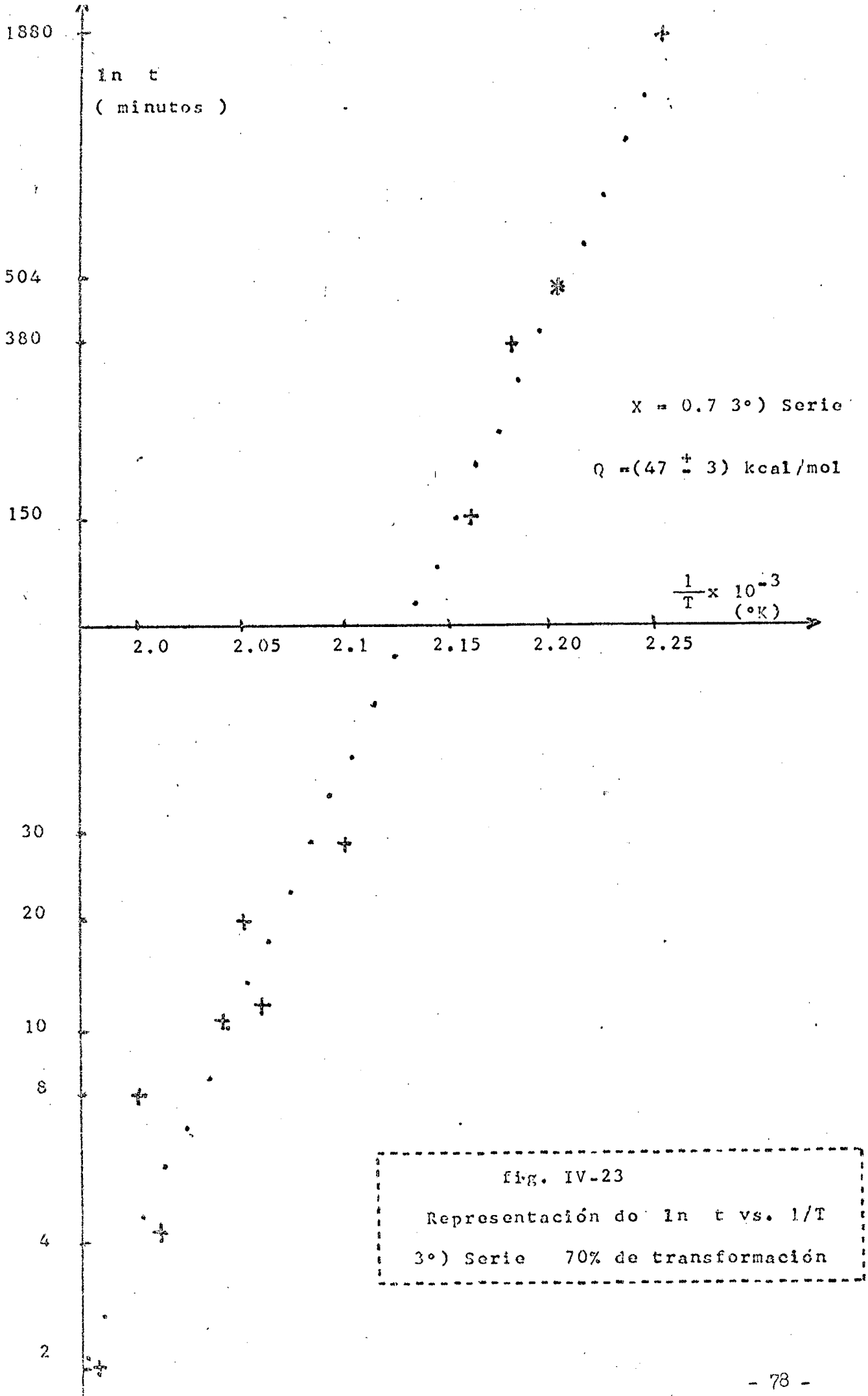


fig. IV-23

Representación do ln t vs. 1/T

3°) Serie 70% de transformación

Figura IV - 24 :

En la foto 1 se muestra la superficie externa de una probeta en fase ζ_o obtenida por un tratamiento isotérmico a 190 °C , desde la fase β' (tiempo de recocido 307 minutos) . En la misma se pueden observar los bordes de grano de la antigua fase β' .

La foto 2 corresponde a una probeta transformada desde β' a la fase ζ_o , mediante un tratamiento isotérmico a 232 °C, durante setenta minutos.-

Figura IV - 25:

En la foto 1 se observa la superficie externa de una probeta en ζ_o obtenida por enfriamiento desde la fase β , con una velocidad de 5_o °C/min, notándose en la misma una subestructura semejante a la observada por Resta Levi en el trabajo ya anteriormente citado (20)

La foto 2 corresponde a la misma probeta, pero en este caso se trata de una vista del corte tomada con distinto aumento al empleado en la foto 1 .-

Figura IV - 26:

La foto 1 corresponde a un tratamiento a 225 °C durante 90 minutos, notándose algunos bordes de grano de la antigua fase β'

La foto 2 se refiere a un tratamiento similar a 188 °C (1405 minutos), en ella se nota nitidamente un borde de grano de la vieja fase .

En la foto 3 se ve la superficie externa de una probeta en ζ_o después de un tratamiento a 224 °C durante 340 minutos .

Figura IV - 27 :

En la foto 1 se observa el corte de una probeta en ζ_o obtenida a partir de la fase β por medio de un enfriamiento a 0.5 °C/min, en la misma se nota la subestructura ya mencionada.-

La foto 2 corresponde a la misma probeta, tratándose en este caso de una vista de la superficie externa, para un aumento mayor, observándose con mas detalle la subestructura.-

Figura IV - 28 :

La foto 1 se refiere a la misma probeta de la figura IV-26 foto 2 , en este caso se trata de un corte de la misma obtenida con mayor aumento.

La foto 2 corresponde a un tratamiento isotérmico desde β' a 226 °C, durante 170 minutos, viéndose el corte de la misma.-

La foto 3 muestra el corte de una probeta parcialmente transformada en ζ_o , luego de tratamiento a 200 °C por 50 minutos, en la misma se han marcado los granos no transformados de la fase β' y tambien se nota la subestructura ya mencionada.-

Figura IV - 29 :

La foto 1 corresponde a la misma probeta de la figura IV-24 foto 1, tratándose en este caso de una vista de la superficie externa para un aumento mayor notándose nitidamente en la misma la subestructura.-

En el caso de la foto 2 se trata de la misma probeta de la foto 1 de la figura IV-26, viéndose la superficie externa, para un mayor aumento, notándose en la misma un borde de grano de la vieja fase β' .-

IV - 4 - Discusión de los resultados:

IV - 4-1 - Transformaciones $\zeta_o \longrightarrow \beta$ y $\beta' \longrightarrow \zeta_o$

Para la transformación $\zeta_o \longrightarrow \beta$, puede estimarse dentro del rango de velocidades de calentamiento empleadas, que no existiría dependencia de la temperatura de transformación con la velocidad, pués aunque aparentemente ocurre una una elevación de la misma al aumentar la velocidad de calentamiento las diferencias entre los distintos valores no son significativas dado el error presente en las mediciones.-

El valor hallado para la temperatura de transformación $\beta' \longrightarrow \zeta_o$, es aproximadamente igual al encontrado por Brockes y Smith (16) para velocidades de calentamiento similares.-

IV - 4-2 Temperatura crítica de orden-desorden:

El valor obtenido de T_o se corresponde con los hallados por Arias (15) para Ag Zn (composición estequiométrica) ; Menendez (19), para $Ag_{49}\ Zn_{50}\ Cu_1$ y Resta Levi (20) para $Ag_{48}\ Zn_{50}\ Cu_2$ y $Ag_{48}\ Zn_{50}\ Au_1$ contécnicas idénticas a las del presente trabajo. En principio se confirmaría la tendencia a aumentar el valor de T_o con el agregado de pequeñas porcentajes de un tercer elemento a la aleación básica Ag Zn, siendo ésto mas marcado en el caso del Au que en el del Cu .- En la tabla IV-6

FIGURA IV-24

TRANSFORMACION ISOTERMICA $\beta' \longrightarrow \zeta_o$

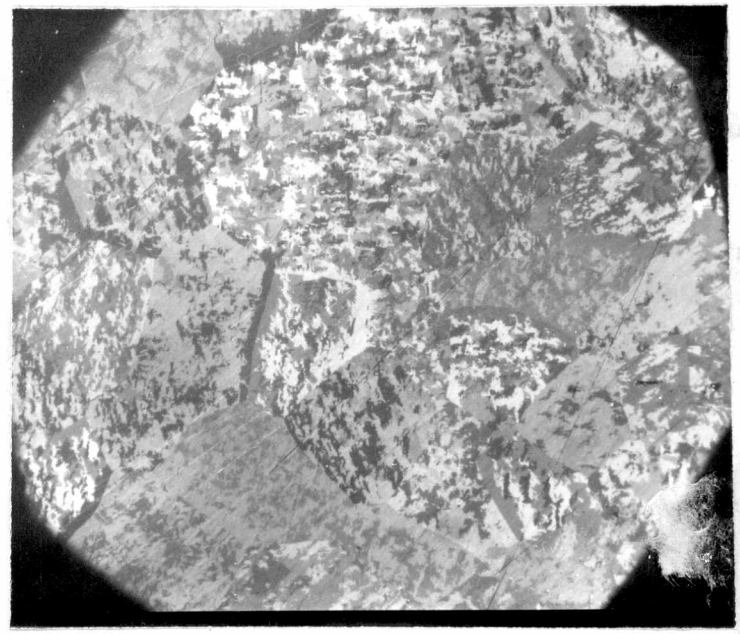
aumento 60 x

FOTO 1

T = 190 °C

Tiempo 307 minutos

Vista de la superficie externa



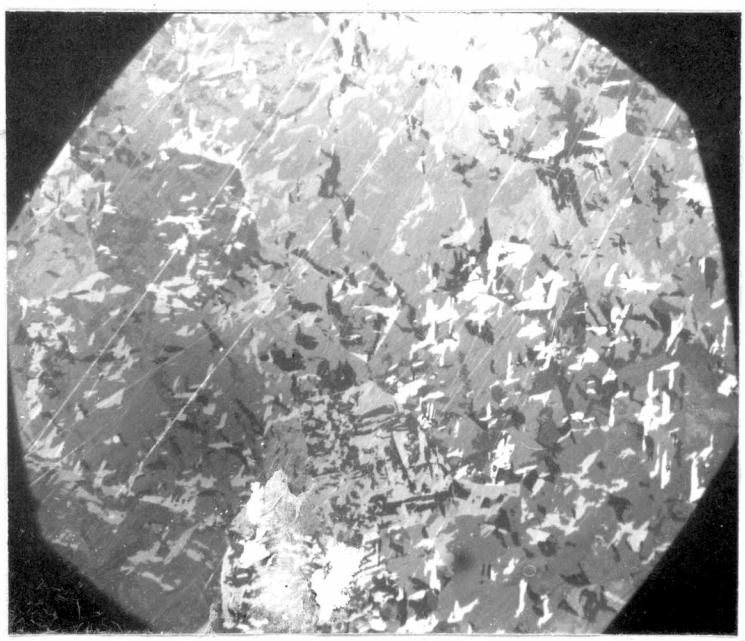


FOTO 2

T = 232 °C

Tiempo 70 minutos

Vista de la superficie externa

FIGURA IV - 25

TRANSFORMACION $\beta \longrightarrow \zeta_o$

$V_e = 5\ ^oC/min.$

FOTO 1

Aumento 120x

Vista de la superficie externa

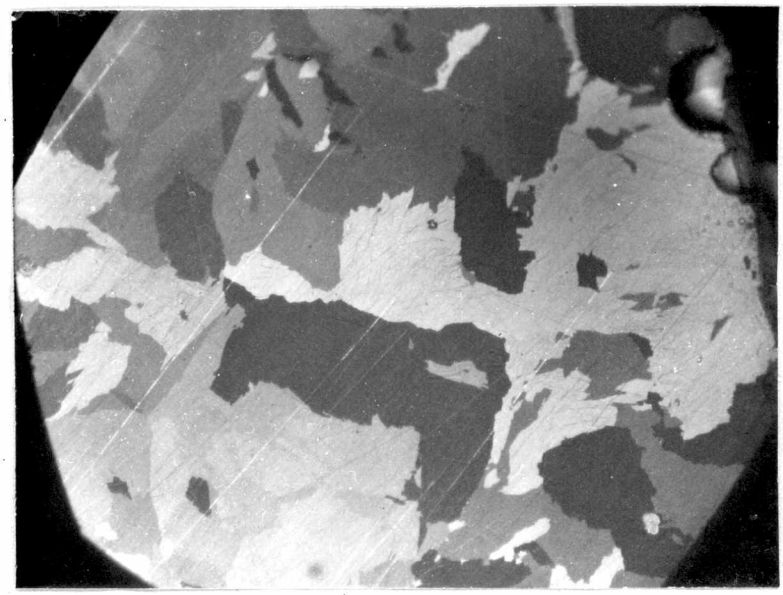


FOTO 2

Aumento 240x

Vista en corte

FIGURA IV - 26

TRANSFORMACION ISOTERMICA $\beta' \longrightarrow \zeta_o$

Aumento 120x

FOTO 1

T = 225 °C

90 minutos

Vista de la superficie externa

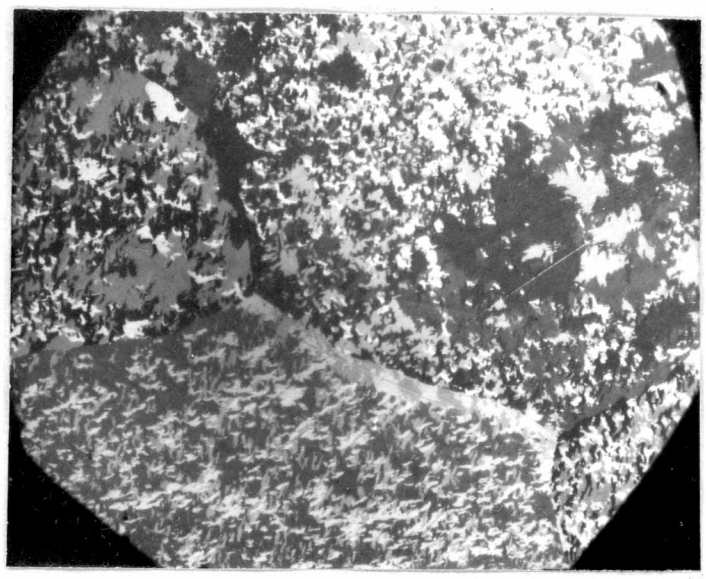


FOTO 2

T = 188 °C

1405 minutos

Vista de la superficie externa

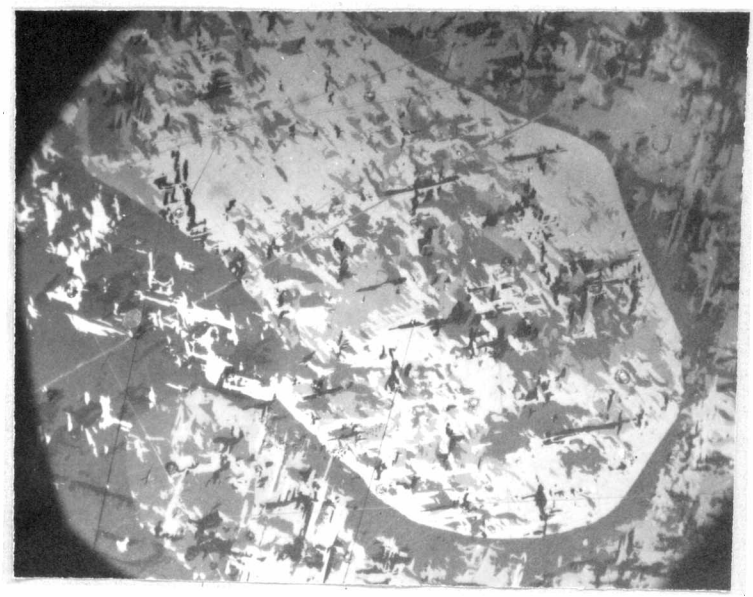


FOTO 3

T = 224 °C

340 minutos

Vista de la superficie externa

FIGURA IV - 27

TRANSFORMACION $\beta \longrightarrow \zeta_o$

V_e = 0.5 °C/min

FOTO 1

Aumento 240x

Vista en corte

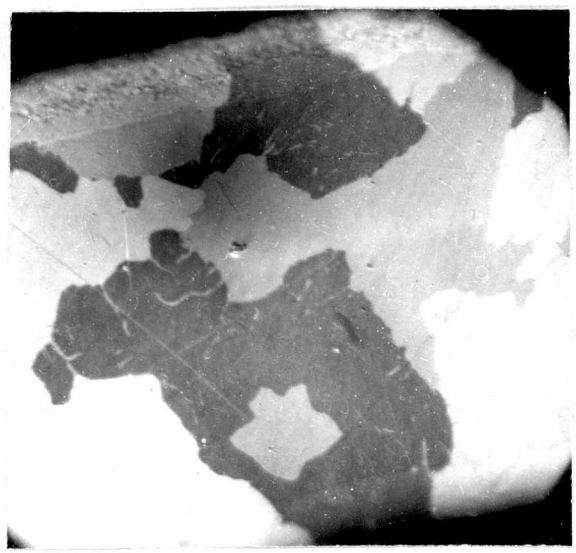


FOTO 2

Aumento 487x

Vista de la superficie externa

FIGURA IV - 28

TRANSFORMACION ISOTERMICA $\beta' \longrightarrow \zeta_o$

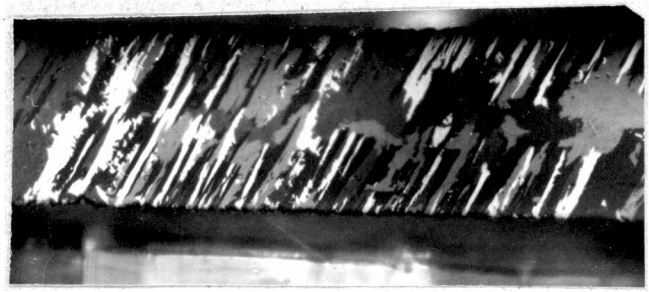
Aumento 240x

FOTO 1

T = 188 °C

1405 minutos

Vista en corte



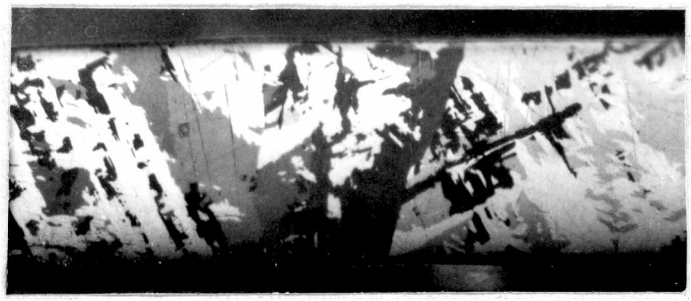


FOTO 2

T = 226 °C

170 minutos

Vista en corte

FOTO 3

T = 200 °C

50 minutos

Vista en corte

FIGURA IV - 29

TRANSFORMACION ISOTERMICA $\beta' \longrightarrow \zeta_o$

Aumento 487x

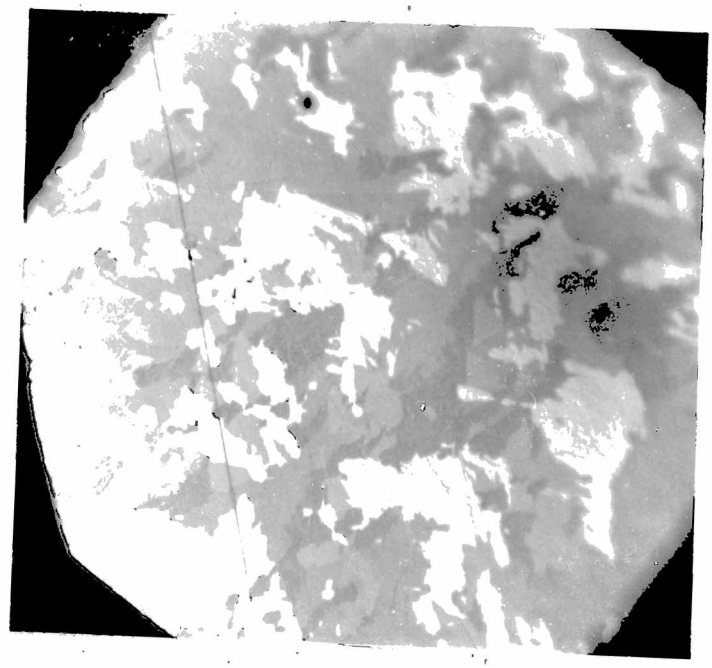


FOTO 1

T = 190 °C

307 minutos

Vista de la superficie externa

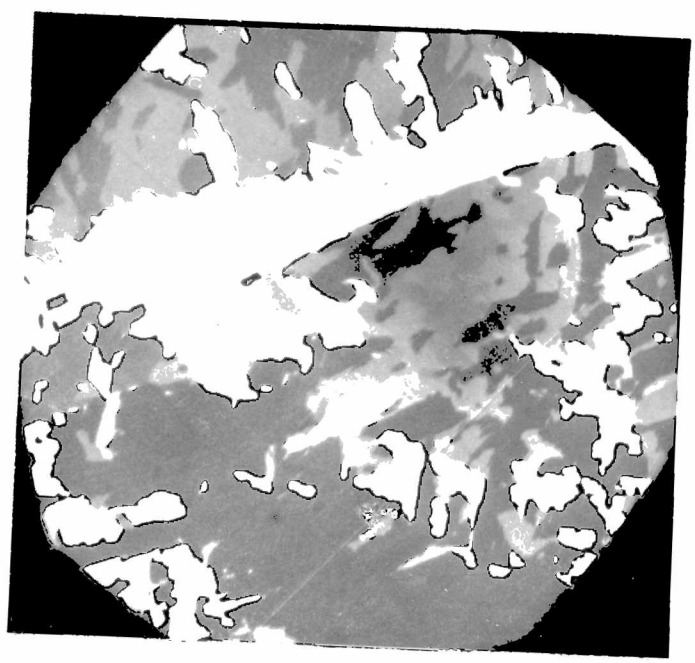


FOTO 2

T = 225 °C

90 minutos

Vista de la superficie externa

se resumen los valores de T_o de los trabajos recién mencionados

TABLA IV-6

Aleación	T_o (°K)	Trabajo
$Ag_{50}\ Zn_{50}$	506 ± 3	Arias
$Ag_{49}\ Zn_{50}\ Cu_1$	521 ± 5	Menendez
$Ag_{48}\ Zn_{50}\ Cu_2$	529 ± 5	Resta Levi
$Ag_{49}\ Zn_{50}\ Au_1$	531 ± 4	Este trabajo
$Ag_{48}\ Zn_{50}\ Au_2$	569 ± 5	Resta Levi

Valor de la temperatura de orden-desorden para Ag Zn y aleaciones ternarias con la misma base

El valor de T_o hallado para este trabajo, difiere notablemente del encontrado mediante distinta técnica por Muldawer (16) y lo mismo ocurre con el obtenido por Brookes y Smith (17) , aunque en estos casos los valores de T_o han sido objetados por otros autores.-

La temperatura crítica de orden-desorden para esta aleación coincide practicamente con el valor de la temperatura de transformación $\zeta_o \longrightarrow \beta$ (dentro del error experimental)

IV- 4-3 Exponente "n" de la ecuación de Johnson-Mehl y Avrami

Para la primera serie de mediciones, el exponente "n" toma valores entre 2 y 3.5 , notándose una muy leve incremento del mismo con la temperatura. De acuerdo con la interpretación dado por Cahn a dicho exponente, se podría suponer que se está ante un proceso competitivo entre los distintos lugares de nucleación.

En la segunda serie, el valor de "n" se encuentra entre 1.6 y 2, con una tendencia a aumentar el valor para temperaturas mayores. Esto indicaría que a temperaturas relativamente bajas predominaría la saturación en borde de grano.-

En la tercera serie, la mayor parte de los valores de "n" son superiores a 3 y no se observa ninguna tendencia con respecto a la temperatura.- Esto podría indicar que la velocidad de nucleación no es nula y todos los sitios de nucleación serían activos.-

IV - 4.4 - Energia de Activación:

El valor de la energía de activación "Q" es similar en las dos primeras series (realizadas con la misma probeta), aunque en la primera el error es relativamente alto.- Si bien el valor de 20 kcal/mol está dentro de lo estimado para este tipo de aleación, es notablemente inferior al encontrado para Ag Zn y para $Ag_{49}\ Zn_{50}\ Cu_1$ por Arias (15) y Menendez (19) respectivamente y se aproxima al obtenido por Resta Levi (29), donde se detectó un proceso competitivo de nucleación y crecimiento con precipitación por difusión.-

El valor de "Q" hallado en la tercera serie (47 kcal/mol) para una probeta distinta a la anterior, si bien se encuentra tambien dentro del rango de valores posibles en estos casos, es marcadamente superior a los anteriores valores ya mencionados.-

IV - 4-5 - Metalografía:

Comparando las fotografías de igual aumento para distintas probetas, se observa que el aspecto metalográfico y el tamaño de grano ζ_0 obtenido a par-

tir de β o β', es radicalmente distinto, lo cual ya fué observado en Ag Zn y alcaciones de la misma familia.-

Para los tratamientos isotérmicos, se nota, a diferencia de lo hallado para Ag Zn o similares, una dependencia del tamaño de grano con la temperatura de recocido, aumentando el tamaño con la elevación de la temperatura.-

En algunos cortes de probetas se nota un crecimiento columnar desde la superficie aunque tambien están presentes granos de forma "masiva"

En la mayor parte de las muestras tanto en las obtenidas por enfriamientos lentos como las tratadas isotérmicamente, se observa una estructura aparentemente similar a la detectada por Resta Levi (20), atribuída a la formación de precipitados de Cu . Para este trabajo en las muestras analizadas por microsonda no se ha encontrado la formación de precipitados de Au.

IV - 4-6 Análisis de las posibles causas de las anormalidades encontradas en el trabajo.

Tanto en las cinéticas, como en los correspondientes valores del exponente "n" y la energia de activación "Q" existen profundas divergencias entre las tres series de mediciones realizadas.-

Las cinéticas de la segunda serie resultan notablemente mas rápidas que las de la primera serie, aunque no se pueden comparar en casi ningún caso las temperaturas de las dos series. Con la tercera serie ocurre algo similar, encontrándose que esta última es ligeramente mas lenta que la primera para las temperaturas inferiores a 190 °C y mucho mas rápida para temperaturas superiores y respecto a la

segunda serie resulta ser bastante mas lenta.-

En principio se supuso que a los efectos del templado fueros distintos en cada serie, de tal modo que en algunos casos en lugar de tener la probeta totalmente en β', coexistian las fases β' y γ_0, de esta manera al realizar los tratamientos isotérmicos, se estaría ante procesos con nucleación y crecimiento en algunos casos y procesos con el crecimiento ya iniciado en otros.-

Dado que la diferencia de potencial sobre la probeta es proporcional a la resistividad de la misma, el cociente de las diferencias de potencial inicial y final da directamente al cociente entre las resistividades inicial y final, suponiendo que en el estado final todas las probetas se encontraban en γ_0, comparando el valor de estos cocientes para tratamientos a igual temperatura se tendría una idea si las probetas estaban inicialmente en las mismas condiciones.- En la tabla IV-7 están volcados algunos de los valores de dichos corientes, de estos valores se puede extraer la conclusión que las diferencias no son significativas por lo cual en la mayoría de los casos las probetas se hallarían en las mismas condiciones.-

Las últimas experiencias de la primera y tercera serie resultaron mas lentas que las primeras de cada serie, esto quizás se deba a posibles pérdidas de Zn, la cual estabilizaría la fase β', este proceso se ha observado en otras aleaciones pero a temperaturas mayores que las empleadas en este trabajo.-

A pesar de no haberse detectado con la microsonda precipitados de Au no debe descartarse esta posibilidad por el hecho de ser el valor de la energia de activación "Q" obtenido en la 3°) serie similar a los hallados para difusión en volumen en otras aleaciones, o al menos podría existir un fenómeno de micro difusión, de tal modo que en zonas de dimensiones menores al micrón, existiría marcada diferencia en el porcentaje de Au

TABLA IV-7

T (°C)	Serie	ρ_f/ρ_i
170	2°)	1.29
171	2°)	1.24
170	3°)	1.39
183	3°)	1.40
184	1°)	1.38
188	3°)	1.39
190	1°)	1.24
199	2°)	1.16
200	1°)	1.24
202	3°)	1.33
210	1°)	1.20
210	3°)	1.27
218	1°)	1.18
216	3°)	1.24
225	1°)	1.15
224	3°)	1.20
226	3°)	1.19
226	3°)	1.18
232	1°)	1.10
232	1°)	1.10
230	3°)	1.19

Valores del cociente entre las resistividades inicial y final para tratamientos a temperaturas similares

Todas estas consideraciones, determinarían que se está ante mecanismos de transformación no identificados previamente y de acuerdo con ésto, futuras experiencias deberían realizarse con un mayor grado de control de todos los procesos involucrados en la obtención de las fases β y β' .-

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Rustum Roy . A Syncretical Classification of Phase Transitions. Proceedings of the Conference on Phase Transitions and Their Applications in Materials Science. University Park , Pennsylvania May 1973. Pergamon Press.

2. Christian , J. W. The Theory of Transformations in Metals and Alloys . Pergamon Press. London (1965)

3. Johnson y Mehl . Trans AIME 135 ,416 (1939)

4. Avrami, J. Chem. Phys 7 , 1103 (1939) ; 8, 217 (1940) ; 9 , 177 (1941)

5. Cahn , J. Acta Met 4 , 450 (1956)

6. Eyring, H ; Glasstone, S. y Laidler, K. The Theory of Rate Processes. Mc Graw Hill (1939)

7. Wert, C. A. y Zener, C. Phys. Rev 76 , 119 (1949)

8. Hillert, M. Acta Met 7 , 653 (1959)

9. Krivoglaz y Smirnov . The Theory of Orden-Desorden in Alloys . American Esevier Publishing (1965)

10. Krivoglaz . Soviet Physics Jetp 1, 103 (1955)

11. Hansen y Anderco . Constitution of Binary Alloys . Mc Graw Hill (1958)

12. Clark H. McI, Merriman E. A. y Wayman C. M. Acta Met 17 , 719 (1969)

13. Cabo , A. Tesis Universidad Nacional de Cuyo (1969)

14. Abriata , J. Tesis Universidad Nacional de Cuyo (1970)

15. Arias , D. E. Tesis Universidad Nacional de La Plata (1974)

16. Muldawer , L. Journal of Appl. Physics 22 , 663 (1951)

17. Brookes , M. E. y Smith , R. W. Trans Mettal Society AIME Volume 242 , January 1968 , 31-34.

18 . Brookes , M.E. y Smith , R. W. Scripta Met 3 , 667 (1969)

19. Menendez , L. Trabajo de Seminario . Facultad de Ciencias Exactas y Naturales , Universidad Nacional de Buenos Aires (1975)

20. Resta Levi , M. Trabajo de Seminario . Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Buenos Aires (1976)

21. Santos , E. ; Marengo , E y Dyment F. Método de Regresión Lineal aplicado a problemas de Difusión ,, CNEA , (1973)