

J. H. SEREBRINSKY ⁽²⁾

J. E. KITTL ⁽³⁾

RESUMO

Investigou-se a transformação $\zeta \rightarrow \beta'$ em ligas de composição próximas a 50 at% de Ag no sistema Ag-Cd. A cinética de transformação foi determinada por meio das variações de resistividade. A observação direta em platina aquecida permitiu estudar a mesma cinética revelando outros detalhes da transformação.

Comprovou-se a previsão de J. W. Cahn sobre o parâmetro k da equação de Avrami no caso de reações nucleares nos contornos de grão e que o valor da energia de ativação é constante para temperaturas menores que 150°C. Analisaram-se os resultados, que foram confrontados com os dados prévios de D. B. Masson.

1. INTRODUÇÃO

As transformações que dependem de nucleação e crescimento de fases em sistemas metálicos são geralmente de difícil estudo. No presente trabalho investiga-se alguns aspectos destas transformações avaliando cinética e energias de ativação.

No sistema AgCd, na transformação $\zeta \rightleftharpoons \beta'$ a superposição de uma mudança de ordem com mudança de fase, produz uma variação notável de resistividade¹; além disso, a baixa temperatura de transformação e uma das fases apresentando atividade óptica (ζ), simplifica a observação em platina aquecida². Isto faz com que o sistema seja conveniente para ser investigado. A figura 1 mostra o diagrama de equilíbrio na zona correspondente àquela transformação. A fase cúbica do corpo centrado é estável acima de 440°C (β) e abaixo de 240°C (β' ordenada); ambas as regiões estão separadas por uma fase hexagonal compacta (ζ).

A origem da estabilidade destas fases intermetálicas foi recentemente discutida por Masalski e King³ e Massalski⁴; por esse motivo somente faremos breve referência ao tema. Em alta temperatura, em fase β a entropia de vibração tem papel tão importante quanto a ordem para a fase β' . Em ambos os casos também é importante o fator eletrônico, fator que por outro lado pode ser o único determinante da estabilidade da fase ζ .

A transformação $\zeta \rightleftharpoons \beta'$ foi anteriormente estudada por Fraenkel e Wolf¹. Estes autores mediram por dilatométrica alguns dados de cinética achando-a fortemente dependente da composição. Mais recentemente, Masson⁵ analisou a cinética da reversão $\zeta^d \rightarrow \beta'$ (por ζ^d se entende ζ obtida por deformação mecânica de β'). Masson utilizou raios X e mediu a variação de intensidade dos picos correspondentes a reflexões das fases presentes, avaliando a energia de ativação e as constantes da cinética da reação.

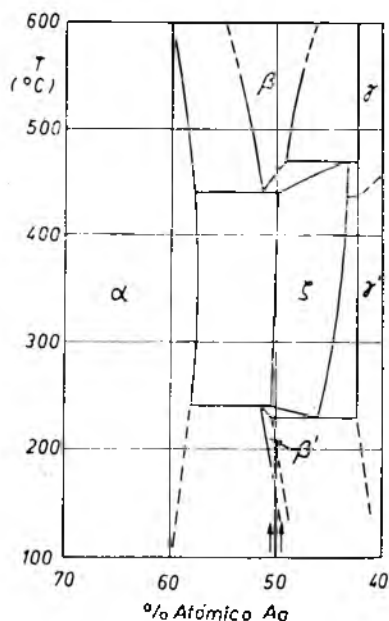


Fig. 1 — Seção do diagrama de equilíbrio AgCd segundo Hansen². As flechas indicam a composição das ligas.

(1) Contribuição Técnica nº 656. Apresentada no XXI Congresso da ABM; Volta Redonda, julho de 1966.

(2) Do Laboratório de Semicondutores da Faculdade de Engenharia, Universidade Nacional de Buenos Aires, Argentina.

(3) Departamento de Metalurgia, Gerência de Tecnologia, Comissão Nacional de Energia Atômica, Argentina.

(4) Tradução do Engº Henrique P. Rizzo.

No presente trabalho investigou-se, por medida de resistência e observação microscópica em platina aquecida, esta mesma cinética ($\zeta \rightarrow \beta'$) a partir da fase ζ em amostras não deformadas.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. *Preparo das ligas* — As ligas utilizadas foram preparadas com metais de pureza (99,999+%), cedidas pela United Mineral & Chemical Corp. (Ag) e pela American Smelting (Cd). Pesaram-se cuidadosamente as quantidades adequadas de cada metal, procurando obter lingotes de aproximadamente 50 g, que foram introduzidos em tubos de quartzo (lavados previamente com mistura sulfocrômica); nêles fazia-se alternadamente vácuo (aproximadamente 10^{-4}) e introduzia-se argônio. Finalmente após 6 lavagens com argônio, fecharam-se os tubos, deixando uma pressão residual de 200 mm dêsse gás, de modo a reduzir a evaporação do cádmio. Foram rapidamente aquecidos a 980°C e agitados violentamente, para conseguir a mistura íntima dos metais e finalmente temperados em água (18°C) para reduzir a segregação⁵. A seguir procurou-se homogeneizar as ligas, mantendo-as a 620°C durante 36 horas; pesou-se novamente e atribuiu-se a perda ao Cd; o erro da composição assim calculada foi sempre inferior a 0,1%.

Desta forma preparam-se ligas de 49,50 e 50,50 at% de Cd, que foram depois deformadas (por forjamento rotativo ou em prensas) para destruir a estrutura bruta de fusão e possibilitar a laminação das mesmas. Essa deformação foi conseguida gradualmente, evitando superar em cada etapa 15%, com recozimentos intermediários a 600°C durante 1 hora. A liga com maior porcentagem de cádmio (e por êsse motivo mais frágil) foi deformada a quente a 600°C; para ela empregou-se um banho de sais adequado para tal temperatura. A seguir laminou-se a quente (600°C) desde aproximadamente 9 mm até 0,7 mm em 6 passes; a frio (eliminando as pontas e polindo a superfície com esmeril de SiC n.º 120); laminou-se a seguir uma parte de cada amostra até 0,4 mm e até 0,2 mm o resto (para observação metalográfica e medida de resistência respectivamente). Todas as amostras foram finalmente recozidas em banho de azeite de siliconas durante 4 horas a 220°C; mostravam então uma acentuada coloração rosada, característica da fase β' .

A composição final das amostras foi controlada com auxílio do parâmetro do reticulado em fase ζ .

A medida precisa do parâmetro do reticulado foi conseguida aplicando-se o método de Debye-Scherrer. Para tanto, aparas muito finas da liga em questão foram introduzidas em um tubo pyrex de paredes finas ($\varnothing \sim 2$ mm) e cobertas com algumas gotas de azeite de siliconas; em seguida o tubo com as aparas foi introduzido no banho a 290°C durante 10'. Rápida-mente se retiraram as aparas e a ponta do tubo que as continha foi quebrada sobre um vaso conten-

do xilol a -15°C, conseguindo-se uma têmpera perfeita em fase ζ . Lavagens sucessivas com xilol permitiram eliminar o azeite, mantendo-se as aparas a -32°C até o momento de serem utilizadas.

As aparas foram colocadas em capilares e irradiadas com tubo de cátodo de Cu. Os parâmetros do reticulado foram calculados pelo método proposto por Massalski e King⁷. Comparando-se êsses resultados com os obtidos por King e Massalski⁸ para a fase ζ dêsse sistema, não se verificaram mudanças significativas de composição.

2. *Medidas de resistência* — Para a medida de resistência foram cortadas cintas de 0,8 mm por 10 cm das lâminas mais delgadas (0,2 mm). Com um equipamento de solda a ponto, fixaram-se dois fios de prata de $\varnothing = 0,4$ mm em cada extremo das cintas, na forma usual de medida potenciométrica. A resistência das amostras (à temperatura ambiente) era de 0,1 ohm. As amostras foram montadas em suporte de mica de forma adequada; o mesmo suporte incluía um termopar ferro-constantan justaposto à liga.

Como as ligas Ag-Cd oxidam-se rapidamente ao ar em temperaturas superiores a 60°C, utilizaram-se dois banhos de azeite de siliconas (Waker AK 100) para o estudo isotérmico da transformação de fase. A uniformidade de temperatura alcançada com agitadores mecânicos era de $\pm 0,5^\circ\text{C}$; a variação de temperatura era de $\pm 1\%$ no sistema de alta temperatura (300°C, controlador "Scharf") e de $\pm 0,5\%$ no de baixa (80-200°C, controlador Termosistor). Termopares de cromel-alumel colocados nos banhos, permitiam o registro e a medida da temperatura. Para esta última dispunha-se de um registrador de seis canais (Renca, 0-10 mV) e um potenciômetro (Thermospannung kompensator AEG 0,01-111,11 mV). Os termopares foram confrontados com termômetros de mercúrio.

Um potenciômetro K3 L&N possibilitou a medida precisa da resistência da amostra (comparando-a com uma resistência-padrão L & N de $0,1 \text{ ohm} \pm 0,05\%$); registrada por sua vez com um equipamento Moseley 136 A, de dois canais, o que permitiu o registro simultâneo da temperatura da mesma (a indicação da temperatura foi controlada com o potenciômetro AEG, já mencionado). Uma bateria e duas caixas de resistências-padrão (Ruhstrat) constituíam a fonte de corrente constante.

3. *Observações metalográficas* — As amostras para a observação metalográfica foram polidas com alumina na forma habitual e depois eletroliticamente. Usou-se para o polimento eletrolítico um método especial⁹, que consiste em empregar uma solução de KCN a 10% com cor-

rente alternada, densidade de corrente de ≈ 20 A/cm² e tempo de polimento de 10 a 30 segundos.

A fase ζ se observa usando luz polarizada em tons que variam do amarelo ao azul brilhante, conforme a orientação. A fase β' fornece uma coloração uniforme cinza-azulada.

Para a observação metalográfica isotérmica da transformação foi construída uma simples platina aquecida.

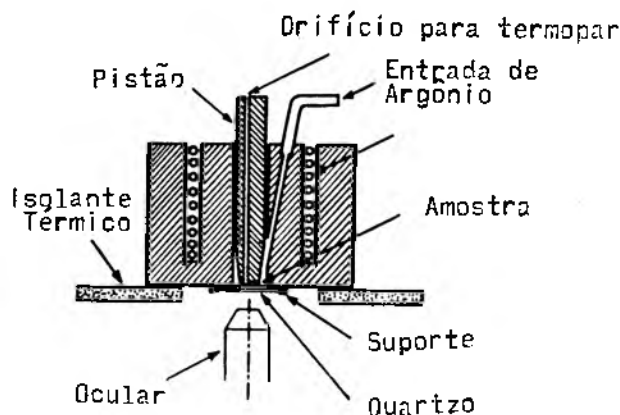


Fig. 2 — Corte da platina aquecida.

A temperatura da platina era controlada com um equipamento Scharf ($\pm 1\%$). No momento de proceder a observação retirava-se o pistão e introduzia-se a amostra com uma pinça, depositando-a sobre o vidro de fundo; ato contínuo se introduzia novamente o pistão prendendo a amostra. A operação requeria menos de meio minuto e a amostra alcançava 95% da temperatura inicial da platina em 20 segundos após ter sido colocada. Para proceder a rápida observação do processo, pré-focalizava-se o microscópio metalográfico (mef. Reichert), escolhendo as zonas em que aparecessem grãos de ζ de cor amarelada para aumentar o contraste entre ζ e β' . A análise dos resultados se fez sobre as ampliações das fotografias originais tomadas com câmara de 35 mm.

3. RESULTADOS

1. *Medida de resistência* — Todas as medidas de resistência foram realizadas com a liga 49,50 at% Ag e como hipótese admitiu-se que as variações de resistividade são diretamente proporcionais às porcentagens da fase que se transforma.

Na figura 3 observa-se a variação de resistência da amostra com a temperatura: este gráfico foi obtido com velocidade de aquecimento de $\approx 0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ e uma velocidade de esfriamento de $\approx 7^\circ\text{C}/\text{min}$. A linha pontilhada corresponde a extrapolação à temperatura ambiente

da resistência da fase ζ . Os coeficientes de temperatura de resistência são, a 18°C :

$$\alpha_\beta = 3,274 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_\zeta = 1,295 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

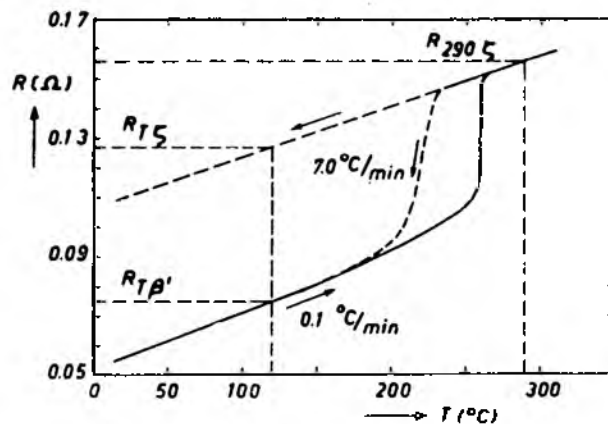


Fig. 3 — Curva de resistividade em função da temperatura. Aquecimento e resfriamento.

A variação linear em fase β é perfeita até aproximadamente 130°C ; em temperaturas superiores aparece uma curvatura semelhante às transformações de segunda ordem.

A figura 4 mostra de que forma a curva $R = f(T)$ depende da velocidade de aquecimento ou resfriamento; em condições experimentais semelhantes, a reprodutibilidade dos resultados é perfeita; os valores de R_{15} e R_{290} , medidos com o potenciômetro K3, conservam seus valores em ciclos diferentes com um erro inferior a 10^{-1} .

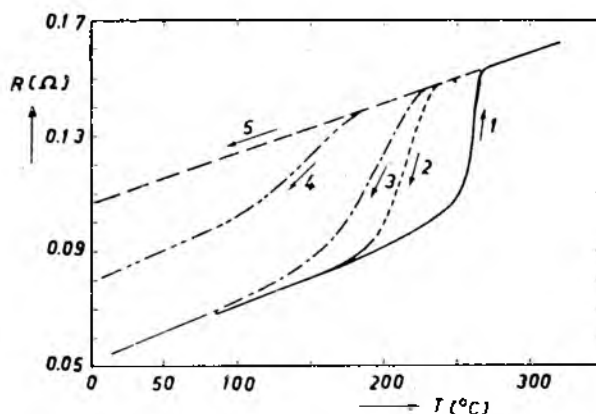


Fig. 4 — Curvas de resistividade em função da temperatura em diferentes velocidades de resfriamento. O aquecimento foi o mesmo para todas as curvas, mantendo-se $\frac{1}{2}$ hora a 290°C .

aquecimento: 1 — $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$

resfriamento: 2 — $15^\circ\text{C}/\text{min}$

3 — $50^\circ\text{C}/\text{min}$

4 — Temperado ao ar

5 — Temperado em tetracloreto de carbono a -15°C

O valor da resistência à temperatura ambiente de uma amostra temperada em tetracloreto de carbono (a -10°C) é idêntico ao obtido por extrapolação a partir da fase ζ (figs. 3 e 4).

A cinética de transformação foi analisada por têmpera desde 290°C até temperaturas compreendidas entre 80 e 180°C usando banhos de azeite. Os limites de trabalho foram fixados: o inferior por ser muito lenta a transformação a $T < 80^\circ\text{C}$ e o superior devido à variação do comportamento cinético a $T > 150^\circ\text{C}$. A invariância de R_F , bem como as observações metalográficas permitem afirmar que não existem fenômenos de precipitação associada à transformação.

Na figura 5 observam-se os registros típicos da cinética de transformação. O tempo de passagem de um banho a outro é de aproximadamente 3 seg; a amostra alcança 95% de sua temperatura final em 20-30 seg.

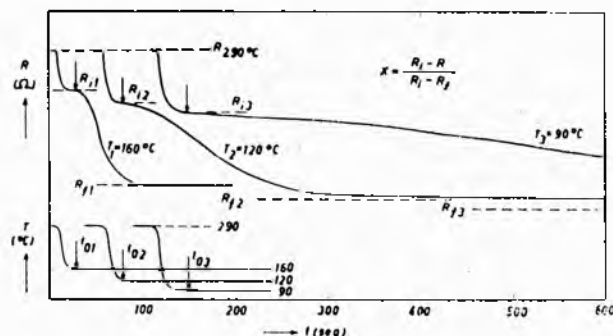


Fig. 5 — Isotermas de transformação.

Estabeleceu-se como instante inicial de transformação ($t = 0$; $X = 0$) aquele em que a resistência assume o valor $R_{T\zeta}$ determinado na figura 3. De forma análoga procedeu-se para determinar o ponto correspondente a 100% de transformação ($R_{T\beta'}$) nas transformações muito lentas (80 e 90°C). Por outro lado, verificou-se que, nas transformações rápidas, os valores de R_{final} obtidos nos gráficos do tipo da figura 5 concordam com os avaliados a partir da figura 3, dentro do erro experimental. Do mesmo modo, no caso de transformações com um tempo de incubação prolongado (e portanto com um "plateau" bem definido), a resistência correspondente ao "plateau" é idêntica a $R_{T\zeta}$ da figura 3. A cinética dos processos de mudança de fase nos quais o crescimento das partículas está controlado por difusão podem, em geral, ser representados por uma equação do tipo¹⁰

$$X = 1 - \exp. [- (t/\tau)^k] \quad (1)$$

onde X é a fração transformada, t o tempo, τ e k constantes; k depende do mecanismo de transformação e talvez da geometria do sistema.

Para determinar a constante k da equação (1), colocou-se num gráfico a função $\log \ln 1/(1-X) = k \log t - k \log \tau$, medindo-se o coeficiente angular (fig. 6).

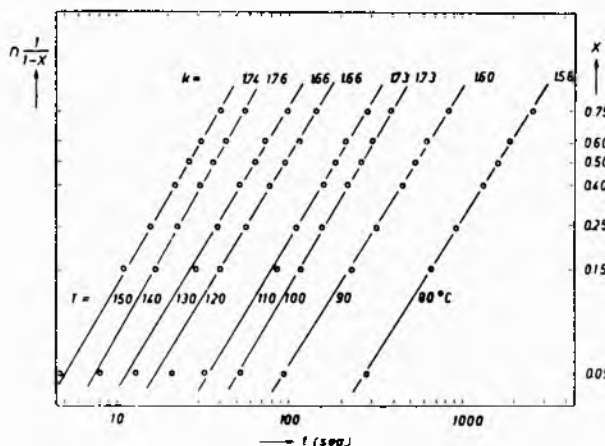


Fig. 6 — Gráfico de $\ln \ln \frac{1}{1-X}$ em função de $\ln t$
Cinética de transformação isotérmica.

Uma dispersão dos resultados de cinética não compatíveis com erros experimentais, sugeriu estudar a influência dos tempos de recozimento sobre o valor de k . Os resultados aparecem na tabela I.

TABELA I

Tempo em ζ	k
5'	1,49
30'	1,70
300'	1,91

Nota-se que os valores de k aumentam com o tempo de recozimento em ζ . Adotou-se um tempo de recozimento standard de 30' em todas as determinações posteriores de resistividade. Nestas condições resultou $k \cong 1,6$ a 1,8. Esta variação de k não foi estudada detalhadamente. É possível que esteja associada a mudanças de tamanho de grão durante o recozimento e à distribuição de centros de nucleação.

A mesma cinética anterior (fig. 6) foi utilizada para avaliar a energia de ativação.

Recordemos que quando um processo é termicamente ativado, a velocidade de transformação é proporcional ao superesfriamento quando este é pequeno e obedece à lei de Arrhenius quando este é grande¹¹.

Os resultados obtidos indicam que se trabalhou na zona de superesfriamento grande, e portanto

$$v = dX/dt = A \cdot \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

onde

Q = energia de ativação por mol

A = constante.

Para determinar Q basta conhecer a velocidade de transformação em temperaturas diferentes para uma dada porcentagem de transformação e depois avaliar o coeficiente angular da reta que resulta ao representarmos

$$\ln v = \ln (dX/dt) = \ln A - Q/RT \quad (3)$$

no sistema de coordenadas $\ln v = f(1/T)$.

A condição necessária para a validade dessa análise é que estados estruturais e processos de transformação sejam equivalentes quando se atinge, a diferentes temperaturas, a porcentagem de transformação na qual se medem as velocidades. Por outro lado, o cálculo de Q a partir de valores de v que correspondem a distintas frações transformadas, permite determinar se há ou não dependência de Q com a fração transformada. Utilizando (3) resultou: $Q = 16 \pm 0,5$ kcal/mol para 25 e 40% de transformação e, portanto, neste intervalo, Q independe de X (fig. 7). A determinação da velocidade para valores maiores de X não foi feita, devido aos erros experimentais que aumentam notavelmente.

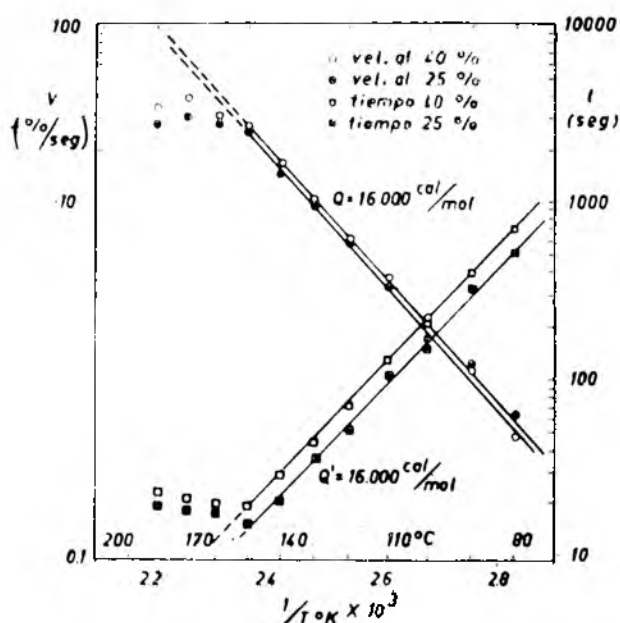


Fig. 7 — Logaritmos das velocidades e tempos de transformação em função do inverso da temperatura absoluta.

Os pontos para $T > 150^\circ\text{C}$ não foram tomados em consideração para determinar Q , já que o desvio sistemático observado indica que a equação (2) deixa de ser válida e entramos no campo em que influi também o grau de superesfriamento.

A independência da energia de ativação com a fração transformada foi confirmada pela determinação de Q medindo-se os tempos necessários para atingir uma dada porcentagem de transformação a diferentes temperaturas:

$$1/t = A \exp(-Q'/RT) \quad (4)$$

M. Hillert¹² indicou que se $Q = Q'$ as energias de ativação, muito provavelmente, são independentes da fração transformada. Ao calcularmos Q , usando tempos totais de $t = 0$ até o tempo correspondente a uma dada porcentagem de transformação, se toma na verdade um valor médio desde o começo da reação até aquela porcentagem; assim, ao compararmos Q' com Q , comparamos um valor médio com um valor instantâneo para um determinado X .

Resultou $Q = Q'$ (fig. 7), o que parece indicar que Q independe de X .

Finalmente utilizou-se um terceiro método para determinar Q , com a vantagem de determiná-lo para valores de X fixos em um intervalo de temperatura pequeno e assim se evita comparar estados estruturais obtidos a temperaturas muito diferentes¹³.

Medindo sucessivamente as velocidades de transformação em duas temperaturas próximas, a equação (3) fornece:

$$\ln \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_{X_1, T_1}}{\left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_{X_2, T_2}} = \frac{-Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5)$$

O método consiste em recozer a amostra transferindo-a alternadamente entre dois banhos isotérmicos a T_1 e T_2 . Registrando-se a variação de resistividade em função do tempo, e as tangentes à curva extrapoladas no tempo em que se deu a variação de temperatura, nos dão o segundo membro de (5).

Note-se que o erro da determinação de Q por este método é função do ângulo entre as tangentes e é inversamente proporcional a ele (estima-se em 1° o erro de extrapolação e leitura do ângulo). Os erros admitidos foram de 15% nas duas primeiras determinações e de 50% nas últimas (fig. 8).

Dentro do erro indicado, o valor de Q foi próximo aos calculados pelos métodos anteriores e não variou ao longo da reação (fig. 8).

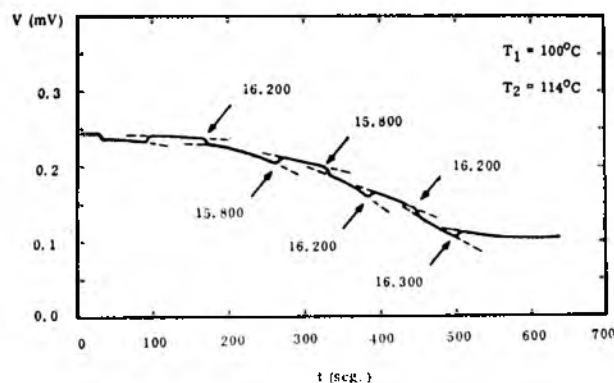


Fig. 8 — Gráfico da tensão (em mV) proporcional à resistência, em função do tempo. A amostra foi tratada $\frac{1}{2}$ hora a 290°C e temperada em tetracloreto de carbono a -18°C. O gráfico corresponde a uma transformação realizada alternadamente em duas temperaturas.

Uma experiência análoga à já mencionada (tabela I), efetuada em três temperaturas, mostrou que os valores de Q não são afetados pelos tempos de revenido em ζ ao contrário do que ocorre com k .

dente à liga 49,50 at% Cd transformada a 100°C. A série de micrografias foi tomada nos tempos indicados. Na micrografia correspondente a 4 minutos, nota-se a estrutura resultante de um recozimento prolongado a 290°C; α aparece como grãos pequenos (indicados pela letra E). Utilizando a microsonda* comprovou-se que as composições de α e da matriz ζ correspondem às de equilíbrio segundo o diagrama (fig. 1). Com F indica-se alguns contornos de grão nos quais posteriormente deu-se nucleação e crescimento de β' .

Nos quadros de 4 min a 24 min assinala-se uma partícula de α que permaneceu inalterada durante o transcurso da reação: α não toma parte na mesma. A nucleação de β' também não está associada à presença de α .

O crescimento se dá com velocidade variável conforme as zonas. As velocidades estão afetadas pela indeterminação do ângulo entre a frente de transformação e a superfície livre. Adotou-se como critério de comparação, medir as velocidades em zonas de morfologia semelhante e computar as velocidades médias.

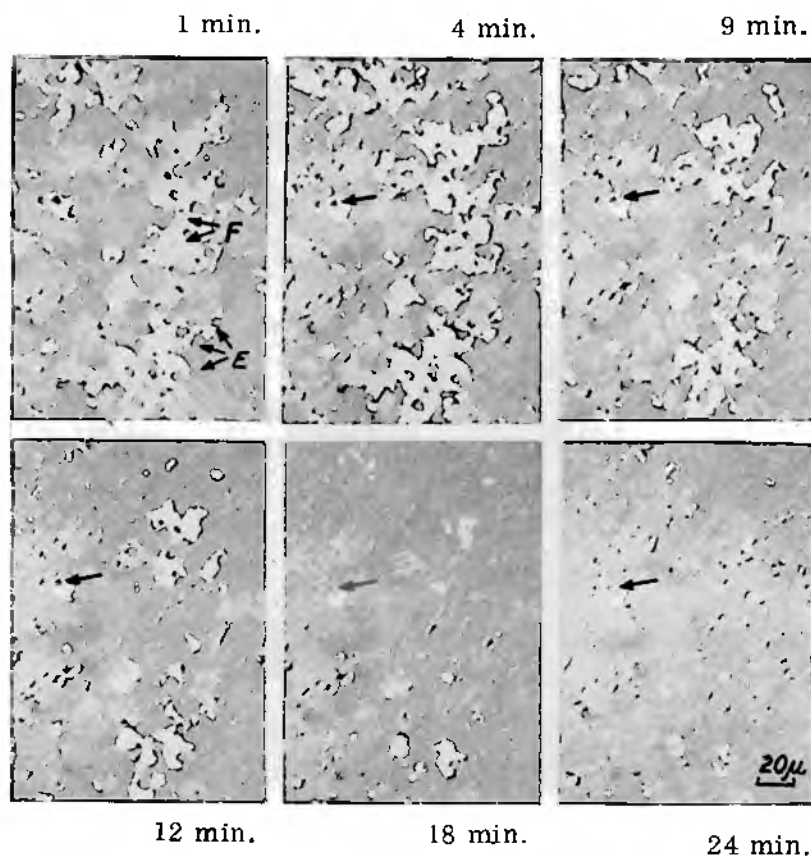


Fig. 9 — Sequência típica de transformação em platina aquecida. Liga 49,50% at Cd usada nas determinações da cinética por resistividade. Tratada $\frac{1}{2}$ hora a 290°C e temperada em tetracloreto de carbono a -18°C. Transformada a $T = 100^\circ\text{C}$.

2. Observações em platina aquecida — A figura 9 mostra uma sequência típica correspon-

* Estas determinações devem-se ao Dr. C. Libanati. Para realizá-las, foi utilizada a microsonda Cameca da CNEA.

No caso da figura 9 a velocidade foi estimada em $10^{-2} \mu/\text{seg.}$

As figuras 10 e 11 correspondem à liga 50,50 at% Cd. O tamanho de grão é maior e não se observa a fase α . Comparando as duas ligas, não foi notada diferença na velocidade de crescimento de β' em temperaturas semelhantes.

Na figura 10, no começo da reação observava-se novamente que as primeiras zonas transformadas são vizinhas aos contornos de grão e pontos triplos. Nem todos os contornos se comportam igualmente durante a nucleação: as zonas indicadas por C tiveram um crescimento inicial considerável, crescimento que é menor em zonas B e A. Estes crescimentos relativos, correspondem a tempos de nucleação distintos e a tipos de faces que limitam as zonas que crescem.

Zonas limitadas por faces planas crescem mais lentamente que as limitadas por faces curvas.

Em certos casos, notam-se zonas com um crescimento anormalmente rápido. Se compararmos a figura 10 no estado de 10 min com o 13 min, isto é evidente em G. Estes crescimentos provêm claramente de grãos nucleados no interior do espécime e podem ser acompanhados de relêvo superficial.

A espessura das amostras era de 100 a 200 μ e, dado o tamanho de grão observado, existem grãos que não atingem a superfície livre e em cujos contornos estas zonas podem nuclear-se.

O relêvo resulta provavelmente da pequena contração que acompanha a mudança de fase*.

A figura 11 é continuação da figura 10, porém com maior aumento. No quadro de 28 min,

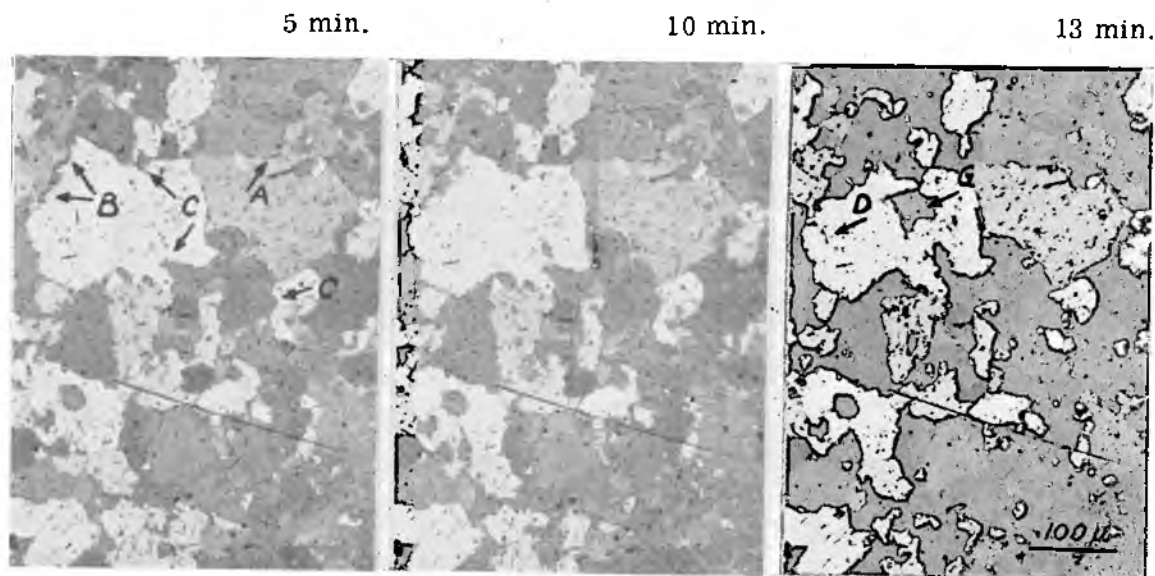


Fig. 10 — Liga 50,50% at Cd. Transformada a $T = 120^\circ\text{C.}$

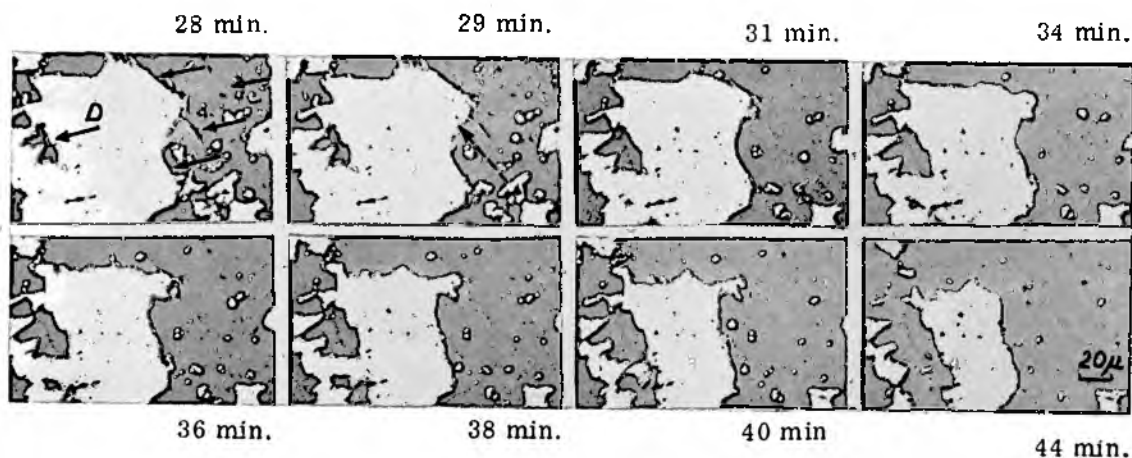


Fig. 11 — Liga 50,50% at Cd. Transformada a $T = 120^\circ\text{C.}$

* Dos trabalhos de Traenkel e Wolf* resulta: $\Delta V/V = -3 \times 10^{-3}$.

marca-se a mesma zona D e marcas de relêvo que correspondem à zona de crescimento (G). Os quadros seguintes mostram como o crescimento é diminuído nas zonas limitadas por relêvo. Tais efeitos, que se produzem durante o crescimento, foram observados e discutidos recentemente por Kittl e Massalski na transformação $\beta \rightleftharpoons \zeta$ do sistema CuGa¹⁴.

A flecha tracejada em 29 min, assinala a direção de crescimento de um contorno curvo com velocidade estimada de $2 \text{ a } 3 \cdot 10^{-2} \mu/\text{seg}$.

Mais detalhes das morfologias serão dados em outro trabalho¹⁵.

Realizou-se uma série de experiências em platinas análogas às da medida de resistência, com o fito de comparar os valores de Q provenientes de ambos os métodos. Nelas foram empregados pedaços de liga recortados diretamente das amostras utilizadas na medida de resistências, devido a diferenças notáveis nos tempos de reação que foram observados usando amostras com grande tamanho de grão.

A variação dos tempos de reação com o tamanho de grão foi preconizada por J. W. Christian¹⁶, que deu para o caso presente $t \propto D$ (diâmetro do grão) que aproximadamente se comprova.

Foram medidas as velocidades de movimento de interfaces e os resultados foram representados de maneira análoga aos da resistividade (fig. 12). A reta tracejada de coeficiente an-

gular $Q = 16 \text{ kcal/mol}$ corresponde ao valor determinado pela resistividade. Pode-se adotar como concordantes os dois resultados apesar da incerteza nas medidas em platina aquecida.

4. DISCUSSÃO

1. *Valores de k e a nucleação* — Os resultados mostram que para a cinética estudada é válida a equação de Avrami¹⁰; os valores obtidos para k foram de 1,6 a 1,8. O tratamento formal desenvolvido por J. W. Cahn¹⁷ fornece para a cinética dependente de nucleação em volume, nas faces e arestas dos grãos os seguintes valores de k ¹⁸:

Nucleação infinita	$k = 4$
Nucleação nula (ou saturação de sítios de nucleação). Núcleos já existentes estão distribuídos em	volume $k = 3$
	arestas $k = 2$
	faces $k = 1$

Nossos valores correspondem portanto a um caso intermediário entre nucleação em faces e em arestas dos grãos. Por outro lado, observa-se em platina (figs. 9 e 10) que os contornos de grão atuam efetivamente como únicas zonas de nucleação de β' , confirmando a validade do tratamento de J. W. Cahn para o caso.

No trabalho de Masson⁵, os valores de k são de 1,4 a 4, variando sensivelmente com a composição. Além disso,

$$\ln \ln \frac{1}{1 - X}$$

pôsto em função de $\ln t$, tem pontos de inflexão que correspondem a transições nos valores de k ; o que, de acordo com Cahn¹⁶, deveria corresponder a uma evolução de nucleação infinita a nucleação nula na última parte da transformação.

Masson utilizou em suas experiências limalhas de 80μ obtidas por limagem, e como foi observado que marcas na superfície induzem nucleação¹⁹, a deformação nestas limalhas pode dar origem a uma diferença na quantidade e distribuição dos núcleos.

Este efeito é análogo à nucleação em contornos de grão⁹. Na figura 13 assinala-se com H um risco de polimento, onde se nota que os tempos de nucleação, proporcionais aos tamanhos dos grãos de β' , são menores nos riscos que em boa parte dos contornos de grão.

Do exposto acima, resulta que haveria nas limalhas uma grande quantidade de núcleos induzidos por deformação durante a limagem e não eliminados durante a passagem $\beta' \rightarrow \zeta$, enquanto nas amostras do presente trabalho somente os contornos de grão são potencialmente sítios de nucleação.

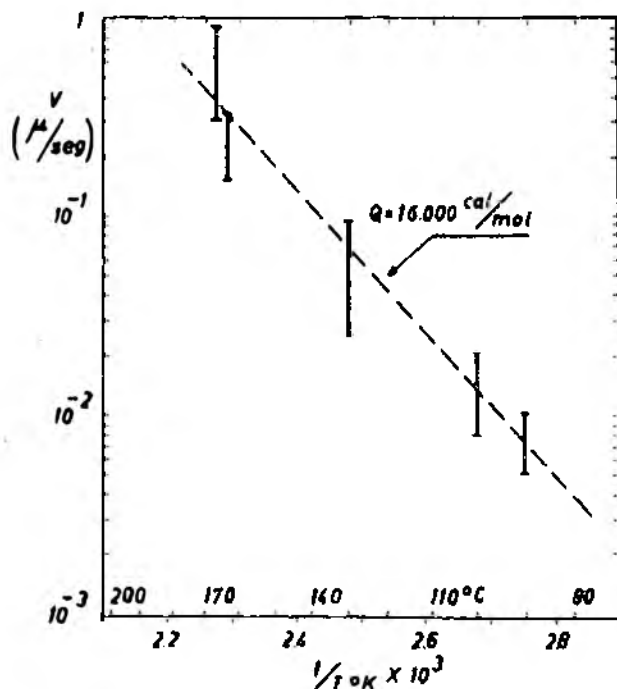


Fig. 12 — Logaritmo dos valores da velocidade média de movimento de interfaces representado em função do inverso da temperatura absoluta.

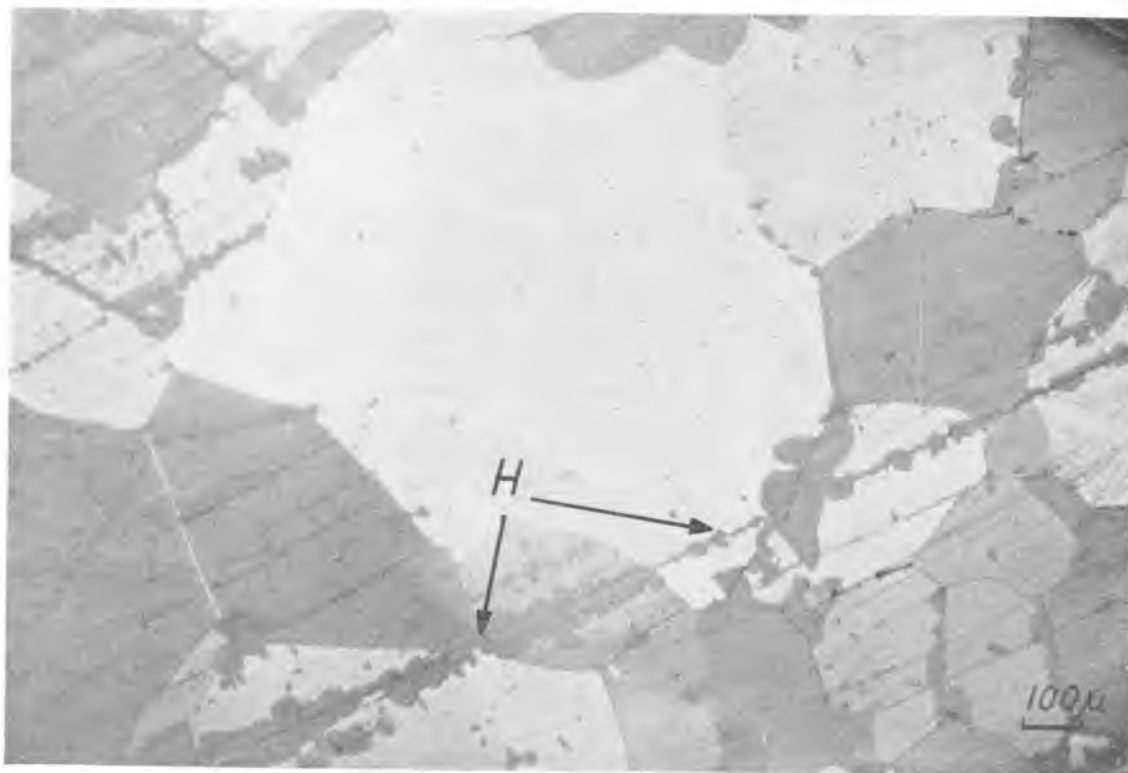


Fig. 13 — Liga de 50% at Ag durante o aquecimento contendo nucleação de β' em riscos de polimento e contorno de grão.

Além disso, recorde-se que durante a etapa de nucleação as diferenças de energia livre entre as fases são um fator essencial e provavelmente existe uma diferença de energia livre entre o caso de Masson: ζ^d (deformada) $\rightarrow \beta'$ e o presente trabalho: $\zeta \rightarrow \beta'$.

Estas diferenças explicam os valores de k obtidos num e noutro caso, valores que de acordo com o exposto, resultam de uma diferente distribuição e números de núcleos.

2. A energia de ativação e o crescimento

Em outro item já se fez notar os resultados concordes entre os valores da energia de ativação obtidos a partir da medida de resistividade e os medidos a partir de observação em platina aquecida. A constância do valor de Q obtido por métodos distintos, indica que um só tipo de processo comanda a reação e resulta das observações em platina aquecida, que este processo é o de movimento dos contornos de interfase. Processos de crescimento de mesmas características ao estudado correspondem a um mecanismo controlado por difusão em pequenas distâncias durante a qual não há variação de composição das fases associadas à transformação.

Em geral, busca-se comparar com dados de difusão os dados referentes à cinética, para identificar qual o mecanismo de transferência que controla a transformação. Em nosso caso, uma

comparação entre energia livre e coeficientes de difusão não é possível, já que não existem ainda dados de difusão apropriados.

Pode-se, no entanto, comparar com alguns dados que se dispõem²⁰:

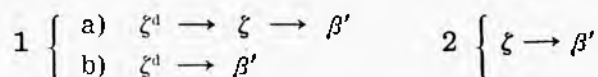
		Volume Q (kcal/mol)	Limite de grão Q (kcal/mol)
Ag		46	20
Cu		47	—
CuZn Volume	α	42	—
	β	22	—
	β'	31	—

Não há, como se nota, valores de Q de difusão no sistema AgCd, porém o baixo valor de Q indica que poderia tratar-se de uma transferência de átomos controlada por difusão em contorno de grão. Isto também pode justificar-se pela pronunciada dependência entre a mobilidade com a orientação das interfases.

De uma comparação de nossos dados com os de Masson, resulta que os deste autor são mais altos; assim, por exemplo, para a liga 50 at% Ag, Masson¹⁵ dá um $Q = 22,9 \pm 0,2$ kcal/mol comparado com $Q = 16 \pm 0,5$ kcal/mol deste trabalho.

Isto pode indicar que o mecanismo de transferência de átomos de uma fase a outra, talvez não se efetue por processos semelhantes. Faremos uma hipótese sobre a interpretação dos dois casos, procurando explicar tais divergências.

Esquemáticamente teremos:



Já foi mencionado, secção 2-H, que provavelmente diferem entre si as energias livres das fases consideradas para ambos os casos. Sem dúvida essas diferenças de energia livre entre as fases não influem durante o crescimento, somente são importantes as energias de ativação.

As diferenças de Q são reais, porém deveriam ser realizadas experiências adicionais para esclarecer o assunto; de outro lado, durante toda esta análise admitimos a hipótese de que os métodos de medida usados por nós e Masson sejam comparáveis. É uma hipótese razoável, porém a rigor deveria ser provada. Uma experiência com raios X semelhante a de Masson, mas com pós recozidos em fase ζ antes da transformação **, ou estudo da cinética por resistividade e platina aquecida em amostras deformadas, poderiam contribuir no sentido de esclarecer as diferenças de Q mencionadas.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram comprovar que a transformação do sistema AgCd possui as seguintes características:

- A nucleação é heterogênea e tem lugar (em amostras não deformadas) nos contornos de grão da fase original.
- A equação de Avrami descreve a cinética de reação de maneira correta e o valor de expoente k desta equação foi interpretado segundo o modelo de J. W. Cahn¹⁶.
- O crescimento é termicamente ativado e sua energia de ativação é constante durante toda a transformação e menor que no caso da reversão a β' em ζ^d obtida por deformação de β' .

Dada a carência de dados de difusão, não se pode neste momento apresentar um modelo do processo de transferência de átomos que têm lugar na transformação, mas se discutem algumas tentativas de esquemas.

Demonstrou-se que técnicas relativamente simples podem ser aplicadas ao estudo de transformações desde que se procurem os casos apropriados.

Os resultados obtidos podem ser eventualmente aplicados na compreensão de transformações de importância tecnológica, mas de difícil estudo.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Deutsche Forschungsgemeinschaft e ao Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas (República Argentina) o apoio material que tornou possível este trabalho e à Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires a permissão dada a um dos autores (J. H. Serebrinsky).

Agradecemos ao Prof. Jorge Sabato o estímulo recebido durante todo o trabalho, aos Drs. T. B. Massalsky e G. Schoeck pelas discussões mantidas durante suas estadias no CNEA e aos Drs. H. Biloni e J. Mazza pela leitura e discussão científica do manuscrito.

Agradecemos igualmente ao Dr. M. Gómez sua colaboração por freqüentes discussões mantidas durante grande parte do trabalho e ao Sr. Rizzo sua colaboração no preparo das ligas.

BIBLIOGRAFIA

- W. FRAENKEL e A. WOLF — Ztsch. anorg. Allgem. Chem. (1930), vol. 189, 145.
- J. E. KITTL, W. OBROWSKI e O. LOEBICH — Report Interno. Cia. Degussa, Frankfurt, Alemanha (1956).
- T. B. MASSALSKI e H. W. KING — Progress in Materials Science, Pergamon Press, New York (1961), vol. 10, 42 e 56.
- T. B. MASSALSKI — Physical Metallurgy. Editado por R. W. Cahn. North Holland Publishing Co., Amsterdam (1965), 178.
- D. B. MASSON — Acta Met., (1960), vol. 8, 71.
- T. B. MASSALSKI e G. V. RAYNOR — J. Inst. of Metals, (1953-54), vol. 82, 539.
- T. B. MASSALSKI e H. W. KING — J. Inst. of Metals, (1960), vol. 89, 169.
- H. W. KING e T. B. MASSALSKI — Phil. Mag., (1961), vol. 6, 669.
- J. KITTL — Trabalho não publicado.
- M. AVRAMI — J. Chem. Physics, (1941), vol. 9, 177.
- M. E. FINE — Phase Transformations in Condensed Systems. Macmillan. New York, (1964), 47.
- M. HILLERT — Acta Met., (1959), vol. 7, 653.
- N. NAKANISHI, K. M. THEIN e C. M. WAYMAN — J. Applied Physics, (1963), vol. 34, 2847.
- J. E. KITTL e T. B. MASSALSKI — Em publicação.
- J. E. KITTL, J. H. SEREBRINSKY e M. P. GOMEZ — The $\zeta - \beta'$ transformation in the AgCd System. A ser publicado.
- J. W. CHRISTIAN — Em id. id. ref. (4), 482.
- J. W. CAHN — Acta Met., (1956), vol. 4, 449.
- Id. id., ref. (16), 486.
- T. B. MASSALSKI — J. Inst. of Metals, (1959-60), vol. 88, 232.
- C. LEYMONIE — Les Traceurs Radioactifs. Metallurgie Physique, Dunod, 1960 (81-82).
- M. HANSEN e K. ANDERKO — The Constitution of Binary Alloys. Mc Graw Hill, New York (1958), 14.

** Agradecemos esta sugestão ao Dr. Bragg.