

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
AREA DE INVESTIGACION, DESARROLLO Y SERVICIOS

" INTERFASE γ/β' DEL SISTEMA Ag-Cd "

A. SARCE Y J.E. KITTL

VI Jornadas Metalúrgicas
I Jornadas Latinoamericanas
Sociedad Argentina de Metales
Buenos Aires, 20-26 de Octubre 1974

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires-Argentina
1974

"INTERFASE γ/β' DEL SISTEMA Ag-Cd"

A. Sarce y J.E. Kittl

RESUMEN

El movimiento de las interfases γ/β' durante la transformación $\gamma \rightarrow \beta'$ en el sistema Ag-Cd alrededor del 50% at., fue estudiado mediante recocidos isotérmicos cortos (10-30 minutos) a bajas temperaturas (70-50°C) seguidos de series fotográficas a alto aumento (1680X).

Las interfases que presentan escalones avanzan por el movimiento lateral de los mismos. La energía experimental de activación para tal movimiento es de (18 ± 2) kcal/mol.

Se discute la morfología observada.

I. INTRODUCCION

La aleación Ag-Cd en el rango de composición estudiado (Fig.1) presenta, por encima de 440°C, una fase estable cúbica de cuerpo centrada desordenada (β) y, por debajo de 240°C, una cúbica de cuerpo centrado ordenada (β'). Entre ambas regiones la fase estable es exagonal compacta desordenada (γ). La estabilidad de estas fases fue estudiada por Massalski y King (1) y por Barret y Massalski (2), en base fundamentalmente a la interacción entre la superficie de Fermi y las varias caras de la zona de Brillouin.

Experimentalmente, las tres fases pueden ser fácilmente identificadas debido a las distintas coloraciones que presentan (dorada la β y γ , rosada la β') y a la actividad óptica que tiene la γ que, cuando se la examina al microscopio usando luz polarizada presenta tonos que varían desde amarillo a azul brillante según la orientación del grano.

La transformación $\gamma \rightarrow \beta'$ fue estudiada anteriormente por dilatometría por Fraenkel and Wolf (3) quienes determinaron un cambio de volumen de 3×10^{-3} asociada a ella.

Masson (4), mediante la observación (por técnicas de rayos X) de la cinética de reversión de la fase γ (inducida por deformación) a la original β' calculó la energía de activación del proceso para la composición estequiométrica que resultó de (22.9 ± 0.2) kcal/mol, aumentando a medida que aumenta o disminuye el tenor de Cd.

J.E. Kittl y H. Serebrinsky (5) y J.E. Kittl, H. Serebrinsky y M.P. Gomez (6) estudiaron la cinética de la misma transformación $\beta \rightarrow \beta'$ por resistividad y platina caliente. Por este último método calcularon una energía de activación de (16 ± 3) kcal/mol a partir de los valores medios de la velocidad de avance de las interfases móviles a cada temperatura, que no es función de la fracción transformada ni de la temperatura en el rango de 80 a 150°C. Por resistividad obtuvieron los mismos resultados. Analizaron la morfología de las interfases y las clasificaron como i) interfases rectas; ii) interfases curvas. Estas últimas parecen moverse continuamente. El desplazamiento de las primeras ocurre, en general, por el movimiento lateral de escalones. El relieve que observaron en la superficie, dejado por segmentos rectos detenidos, lo explicaron usando un modelo que involucra condensación heterogénea de vacancias en la superficie libre. Por las características que presenta la transformación la identificaron como masiva, en la que la reacción toma lugar por un proceso controlado en la interfase.

Ensayos isotérmicos en platina caliente a 100 y 120°C fueron hechos por A. Sarce y J. Kittl (7). A partir de medidas de las velocidades de avance de las distintas interfases, para cada temperatura se calcularon las energías de activación para el movimiento de cada una de ellas. Se obtuvo un amplio rango de valores: desde 5 kcal/mol a 40 kcal/mol.

Esta aparente discrepancia con los valores anteriores de energía de activación experimental se investiga en el presente trabajo en el que se usan medidas de avance individual de interfases observadas a alto aumento.

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las aleaciones fueron preparadas utilizando Ag y Cd provistos por la United Mineral and Chemical Corp., Silver Shot lote 4718- 99,999% y por Asarco Lot 4-16-99,999% respectivamente. Ambos elementos, cortados en pequeños dados, fueron fundidos a 1000°C durante 10 minutos en atmósfera de Argón de alta pureza a una presión de 200 mHg en tubos de cuarzo de aproximadamente 10 mm de diámetro. Todas las aleaciones se homogeneizaron durante 24 horas en atmósfera de Argón a 620°C. Las composiciones fueron aceptadas sin análisis químico, siempre que el cambio de peso ocurrido durante la fundición y atribuido a pérdidas de Cd, representara un cambio de composición menor de 0,1%.

Las probetas para las observaciones metalográficas fueron cilindros de 10 mm de diámetro y aproximadamente 3 mm de altura cortados de los lingotes. Se pulieron mecánicamente hasta papel abrasivo 600 y luego electrofínicamente con CNK al 10% en agua a temperatura ambiente y 25 Volt. Se usó corriente alterna.

Para conseguir la fase inicial β fueron recocidas en un horno de aceite de siliconas a 290°C durante 30 minutos y templadas en tetracloruro de C a 0°C.

En las experiencias de microscopía óptica a alto aumento se realizaban sucesivos recocidos isotérmicos cortos (10 min-30 min) a bajas temperaturas (70-500°C). Para ello se introducía la probeta en un pequeño tubo de metal que se colocaba en el agua de un termostato Gebrüder Haake modelo FT que regula hasta la centésima de grado. Cada recocido era seguido de una serie fotográfica de las distintas interfases a 1680X (resolución $0,4 \mu$). Así se pudieron observar con gran detalle las interfases de transformación y analizar las distintas formas en que se produce el movimiento de las mismas.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

III.1 Características generales

Las figuras 2a,b,c muestran la zona de una probeta parcialmente transformada en platina caliente (49% at. Cd). Las interfases marcadas son, de todas las observadas a alto aumento, las que presentan características más interesantes.

Las figuras 3a,b son detalles (para diferentes estados de polarización) de la zona señalada en 2a después de un recocido de 4 horas a 500°C a partir del estado inicial en el que la interfase estaba en la posición 1. La interfase presenta escalones y sólo cambia de dirección a través de la macla. Sin volver a calentar se pulió la muestra y la figura 3c es la misma interfase después de este pulido. Con línea de puntos está marcada la interfase de la figura 3b. Se observa que el crecimiento en el interior es algo distinto que en la superficie, si bien la morfología de la interfase es similar.

La Figura 4 muestra la misma interfase para estados más avanzados de la transformación. Pueden verse claramente marcas dejadas por el sucesivo crecimiento de los escalones y cómo el crecimiento de la zona indicada por la flecha parece estar dificultada. Este efecto es sólo superficial ya que, al pulir la probeta apareció un crecimiento uniforme.

Muchas de las interfases observadas en estas condiciones tienen escalones. La interfase de la figura 5, por ejemplo, presenta escalones "triangulares", mientras que la de la figura 6 tiene escalones "rectangulares". Los primeros parecen nuclear y crecer independientemente uno del otro, mientras que la aparición de uno nuevo de los "rectangulares" dependería de que el inmediato inferior haya avanzado una cierta distancia.

Una interfase en la que se ve el típico crecimiento por escalones es la presentada en las figuras 7 y 9. La interfase avanza sólo por el avance lateral del escalón. Un detalle de la última foto de la secuencia de la figura 7 muestra nítidamente este hecho (figura 8).

A partir de estas experiencias, y utilizando cuadrados mínimos se ha determinado la energía de activación para el avance lateral de los escalones. Se obtuvo

$$Q_1 = (18 \pm 2) \text{ kcal/mol.}$$

La figura 10a muestra una interfase muy irregular que prácticamente no se ha movido a lo largo de toda la experiencia. Si se observa en detalle puede verse que aparece una zona inmediatamente detrás de la interfase que podría corresponder a un precipitado que inhibiría su movimiento. Este mismo efecto se presenta en la interfase de la figura 10b. La única región que avanza es aquella que no tiene precipitado detrás y crece en forma de punta.

Líneas de deslizamiento aparecieron en la fase exagonal inicial (probablemente por deformación de la probeta durante el manipuleo) frente a algunas interfases. La fase β' que crece "penetra" entre esas líneas tomando las características mostradas en la figura 11. Como el plano de deslizamiento para un cristal exagonal es el (0001) se puede concluir que ni la interfase, ni la dirección de crecimiento son paralelas al plano basal.

III.2 Influencia de la superficie - Energía de activación

Las figuras 2c y 3 muestran que, aparentemente, el crecimiento en la superficie es algo distinto al del interior de la probeta. Para decidir cual es la influencia de la superficie sobre la transformación, se realizaron sucesivos cortes transversales de probetas parcialmente transformadas.

Las figuras 12a,b,c muestran una de las secuencias anteriormente mencionadas. Las características morfológicas que se observan en el interior son similares a las superficiales, lo que indicaría que en esta aleación la superficie no actúa como centro de crecimiento preferencial. Esto permite decir que, si bien las energías de activación para el movimiento de los escalones fueron determinadas en base a observaciones superficiales, los valores hallados corresponden a la energía de activación del proceso que tiene lugar en el volumen. En particular, el $Q_1 = 18 \text{ kcal/mol}$ correspondería a la energía de activación del proceso básico de movimiento de las interfases. Este valor es, dentro del error experimental, igual al determinado por Kittl y Serebrinsky a partir de medidas de velocidad media de avance de las interfases.

III.3 Interfases

Una cosa importante de señalar que surge de las experiencias de corte transversal de las probetas, es que el plano de la interfase no es perpendicular a la superficie libre y que, además, tiene diferentes orientaciones según la posición en que se realice el corte de la interfase. Esto, con los datos experimentales que se tienen, imposibilita la determinación de los planos de avance de la interfase a partir de la medición de los ángulos de las trazas de los mismos sobre la superficie.

Algunas de las interfases observadas presentan segmentos rectos y curvos que se mueven en forma irregular, lo que hace difícil obtener alguna información

sobre la forma de crecimiento.

Otras, en cambio, presentan escalones muy definidos cuya altura varía entre $0,5 \mu$ y 1μ . El avance de estas interfases se produce sólo por el avance lateral de esos macroescalones.

Las marcas que aparecen después del pasaje del escalón (Fig. 4), el ataque preferencial en los límites de los mismos durante los recocidos en aire (Fig. 7, 8, 9) y el avance lateral independiente de cada uno de ellos permitiría decir que los escalones son "capas" de fase bcc ordenada (β') que crece por la incorporación de átomos en el canto (interfase incoherente) y que presentan una pequeña desorientación entre si.

IV. DISCUSION

Los escalones mencionados, macroescalones, han sido observados, tal como se indicó, tanto en la superficie como en el interior de las probetas. Sobre las posibles causas de esta morfología de crecimiento puede indicarse lo siguiente:

a) Si se observa el diagrama de equilibrio se ve que existe la posibilidad de precipitación de α ó γ' en el rango de temperatura y composición estudiados, en el cual aparecen macroescalones en las interfases de transformación. La fase α , en forma de placas, tiene influencia en la morfología de crecimiento de β' , no así la fase γ' . Sin embargo, la observación de probetas deformadas, Fig. 11, muestra que el borde recto de los escalones no es paralelo al plano basal de γ por lo que debe descartarse el rol de precipitados finos de α en γ como barreras que determinen la existencia de escalones.

La observación de los escalones en muestras de variada composición inicial, indica que el efecto de precipitados γ' no parece ser tampoco la causa de la existencia de los mismos.

b) Las observaciones realizadas en microscopía óptica y electrónica (7) no revelan relaciones entre defectos en la fase γ y los lados planos de los escalones por lo que la existencia de una barrera estructural al crecimiento en γ puede descartarse como origen de los mismos.

c) Dado que las experiencias se realizan isotérmicamente y la cantidad de calor liberado por unidad de tiempo es muy pequeña se pueden descartar también efectos térmicos como origen de los mencionados escalones.

d) En experiencias de rayos X se observó una gran variedad de orientaciones de β' a partir de γ por lo que, aparentemente, no hay una relación de orientación definida entre ambas fases.

Dadas estas consideraciones queda solamente el efecto de anisotropía de la interfase γ/β' como causa de formación de escalones, debido a que ciertas orientaciones de esta interfase, correspondientes a orientaciones cristalográficas de γ/β' poseen energías menores que otras orientaciones y forman barreras primarias de crecimiento. Esto ocurre, en general, para todas las interfases y es razonable esperar lo mismo en esta transformación. En el caso de cristalización a partir de líquidos, la formación de interfases planas y con escalones se observa con claridad. La frecuencia de escalones varía con el agregado de solutos que bloquean el crecimiento lateral de los mismos; al producirse esto crece otra capa cristalina y así sucesivamente hasta que el borde rompe esta barrera secundaria y se observa el crecimiento de los macroescalones.

En nuestro caso, se ha observado crecimiento de capas sucesivas, cada una de las cuales puede ser el resultado de un fenómeno similar de barrera al crecimiento secundario. Es decir, existe una barrera primaria resultado del establecimiento de una interfase γ/β' de baja energía que permite la formación de un microescalón que, a partir de ese momento comienza su crecimiento lateral. Este crecimiento lateral se frena al encontrar un obstáculo que puede ser precipitados finos u otra configuración de baja energía γ/β' . Esta barrera secundaria detiene el crecimiento lateral de sucesivos microescalones hasta que el conjunto de los mismos adquiere un tamaño tal en que se produce el avance conjunto del nuevo frente de transformación a través de la barrera secundaria. La relación de energía entre la barrera primaria y secundaria da la frecuencia observable de macroescalones.

La comprobación de este modelo es difícil. Observaciones en microscopio electrónico no pueden ser realizadas en condiciones adecuadas dado que el calentamiento del haz de electrones introduce gradientes de temperatura importantes. Observaciones con rayos X sobre orientación son también difíciles dado el pequeño tamaño de los granos β' que crecen. Queda como posibilidad el crecimiento de granos β' a través de una interfase γ_1/γ_2 para observar si el cambio de orientación de γ altera o no el crecimiento de β' .

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la señorita Susana Bermudez el trabajo metalográfico de los cortes transversales de las probetas.

BIBLIOGRAFIA

1. MASSALSKI, T.B. and KING, H.W., Progress in Materials Science, 10, p.42-56 Pergamon Press (1961).
2. BARRET, C. and MASSALSKI, T.B., Structure of Metals, p.338, McGraw-Hill (1966).
3. FRAENKEL, W. and WOLF, A., Z.anorg.allg.Chem., 189, 145 (1930).
4. MASSON, D., Acta Met., 8, 71 (1960).
5. SEREBRINSKY, H. and KITTL, J., Metalurgia, J1 A.B.M., 22, 961 (1966).
6. KITTL, J., SEREBRINSKY, H. and GOMEZ, M.P., Acta Met., 15, 1703 (1967).
7. SARCE, A. y KITTL, J., A ser publicado.

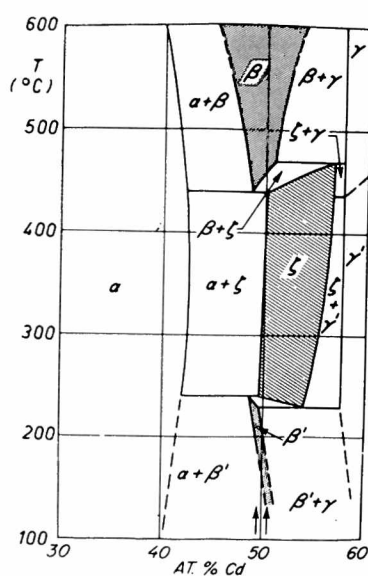


Fig.1- Parte del diagrama de equilibrio Ag-Cd. Las flechas indican las composiciones estudiadas.

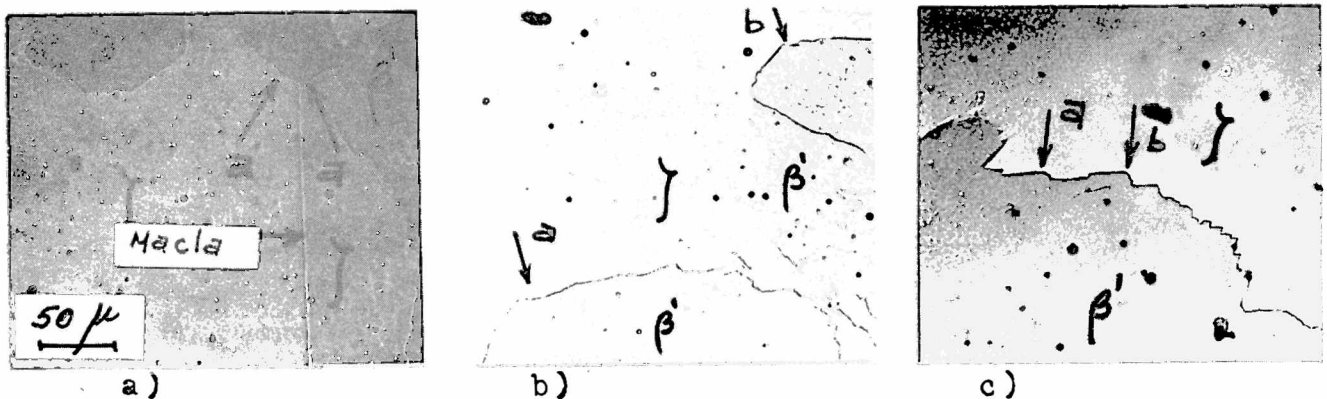


Fig. 2 -Muestra 49%at.Cd parcialmente transformada. Las flechas señalan las interfaces estudiadas a alto aumento.

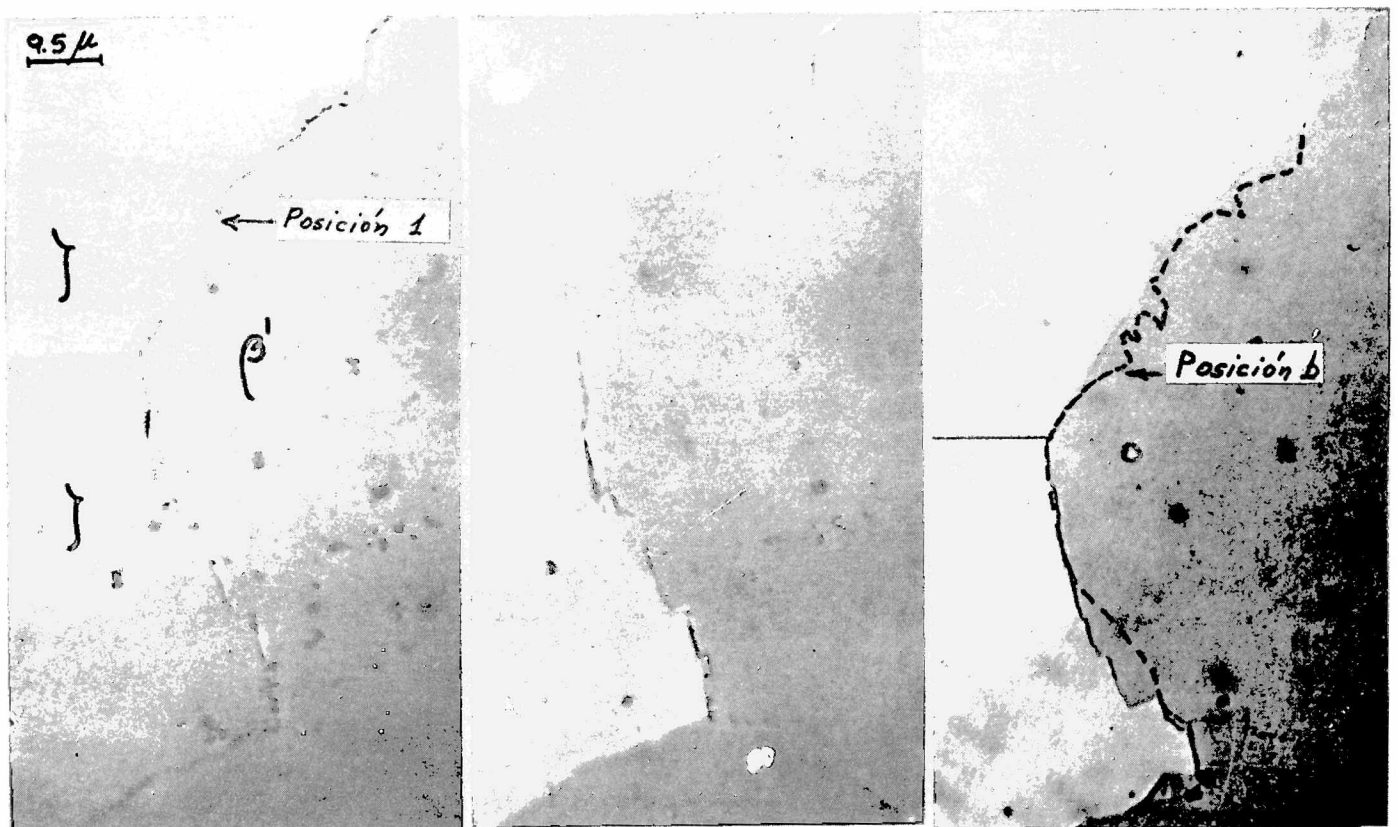
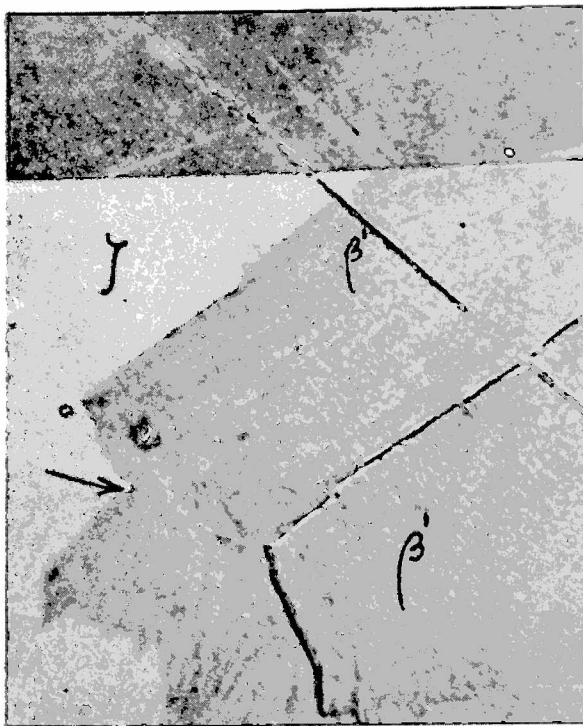


Fig.3- Detalle de la interfase marcada en 2a-a) después de 4 horas de recocido a 50°C-b) idem otro estado de polarización- c) idem después de pulido electrolíticamente. La línea de puntos indica la posición de la interfase antes del pulido(3b).



1800 min.



1830 min.

Fig. 4- La misma interfase 3 para estados más avanzados de la transformación (22 horas a 50°C y 8 horas a 70°C)

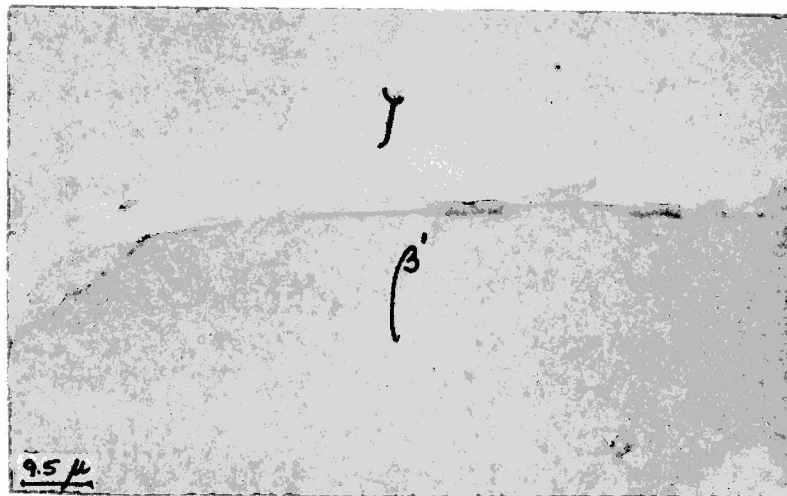


Fig. 5- Escalones "triangulares" en la interfase a de la fig. 2b.

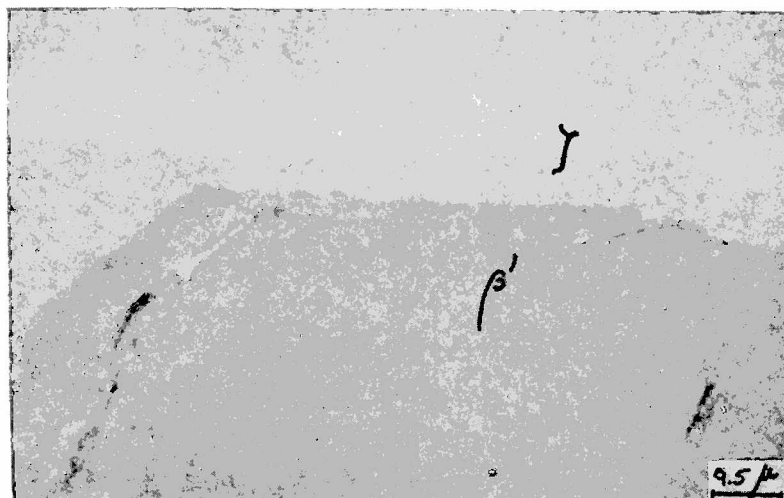


Fig. 6- Escalones "rectangulares" en la interfase b de la fig. 2b.

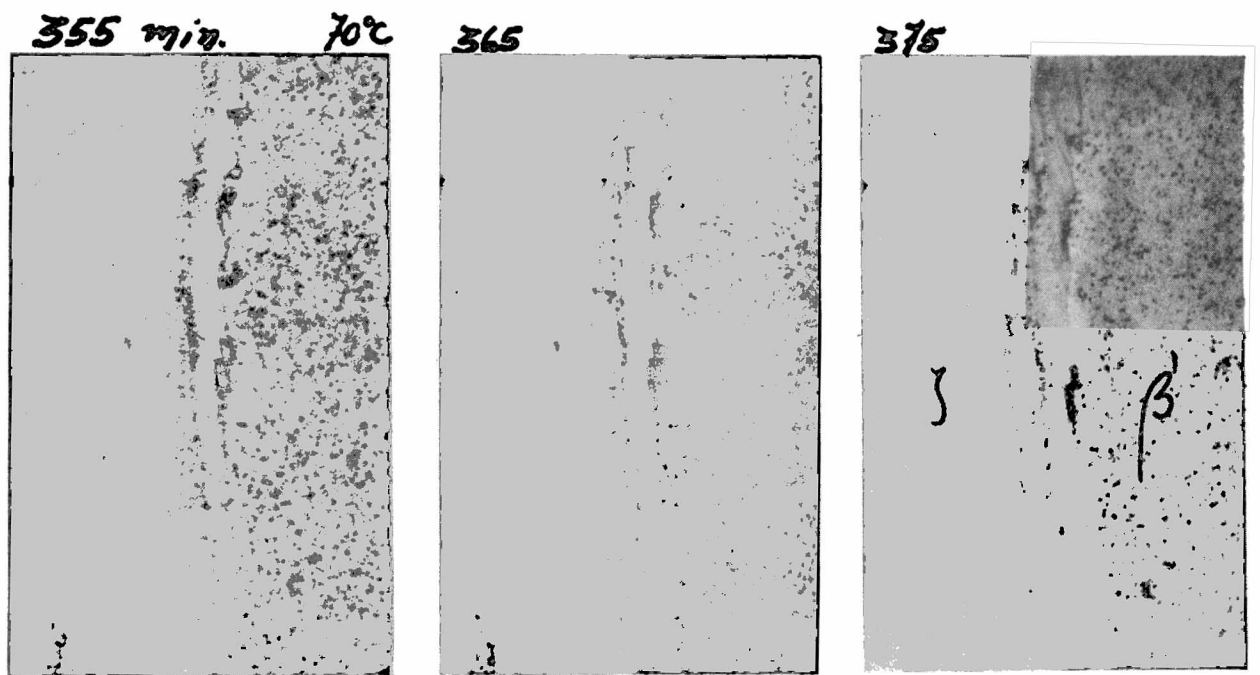


Fig. 7-Típico crecimiento por escalones en la interfase a de la fig. 2c-

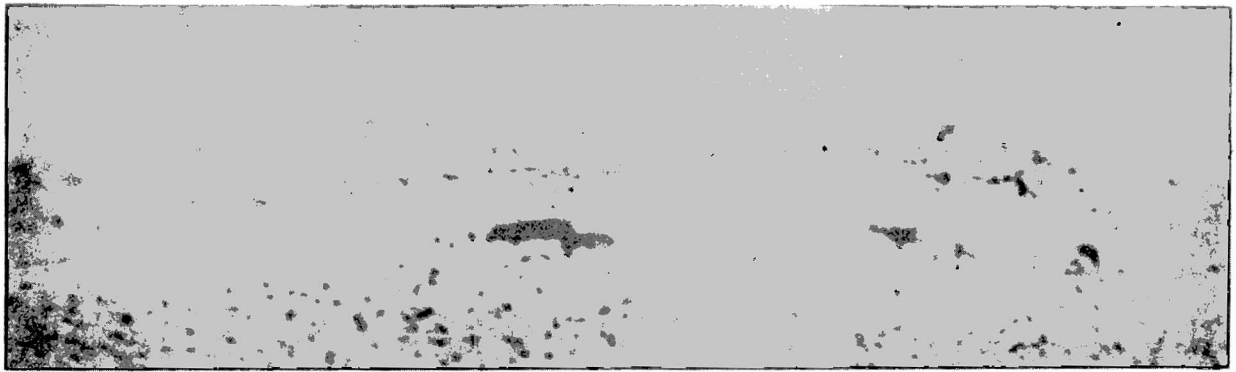


Fig 8- Detalle de la fig. 7.

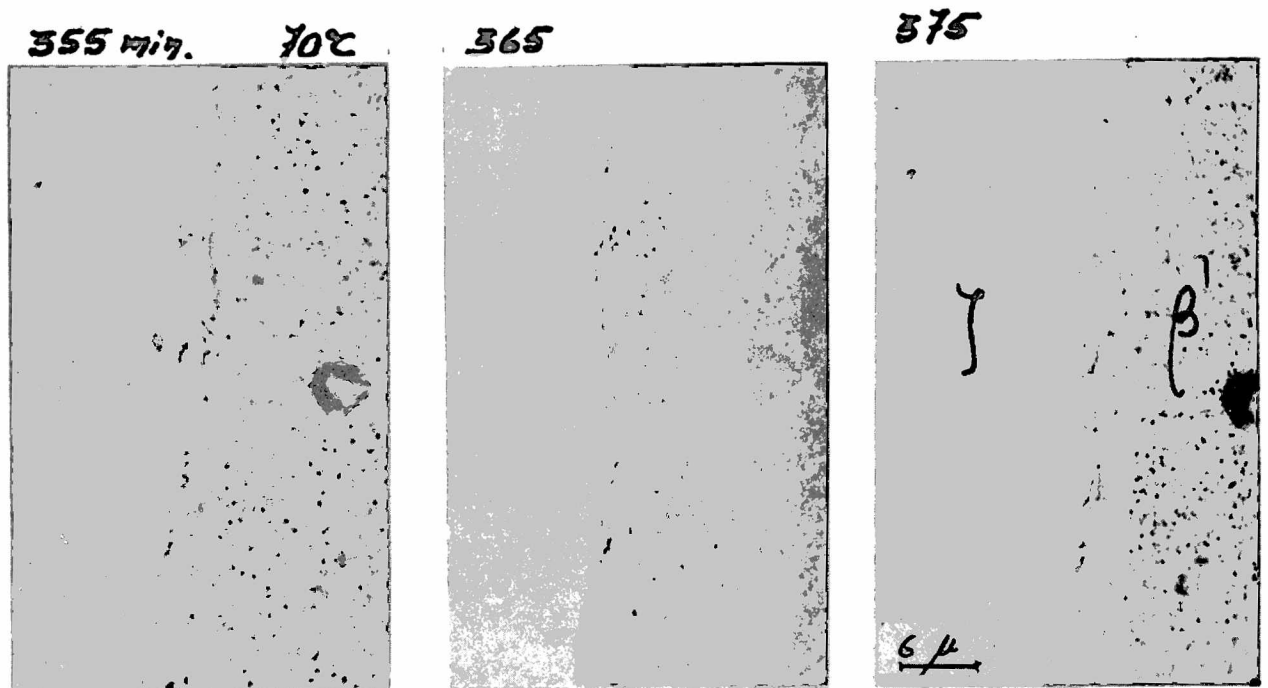


Fig. 9- Crecimiento por escalones en la interfase b de la fig. 2c-

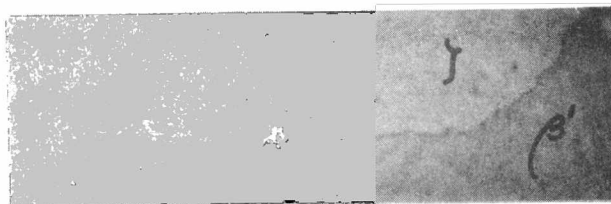


Fig. 10-

a) Detrás de la interfase se observa un precipitado que inhibiría el movimiento de la misma. b) idem a. Sólo avanza una punta detrás de la cual no hay precipitado.

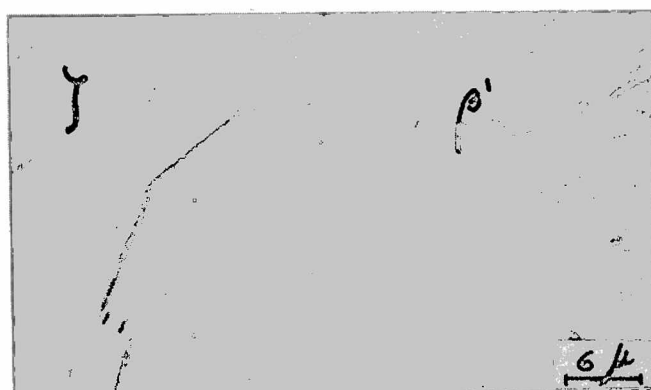


Fig. 11- líneas de deslizamiento en la fase inicial exagonal frente a una interfase.

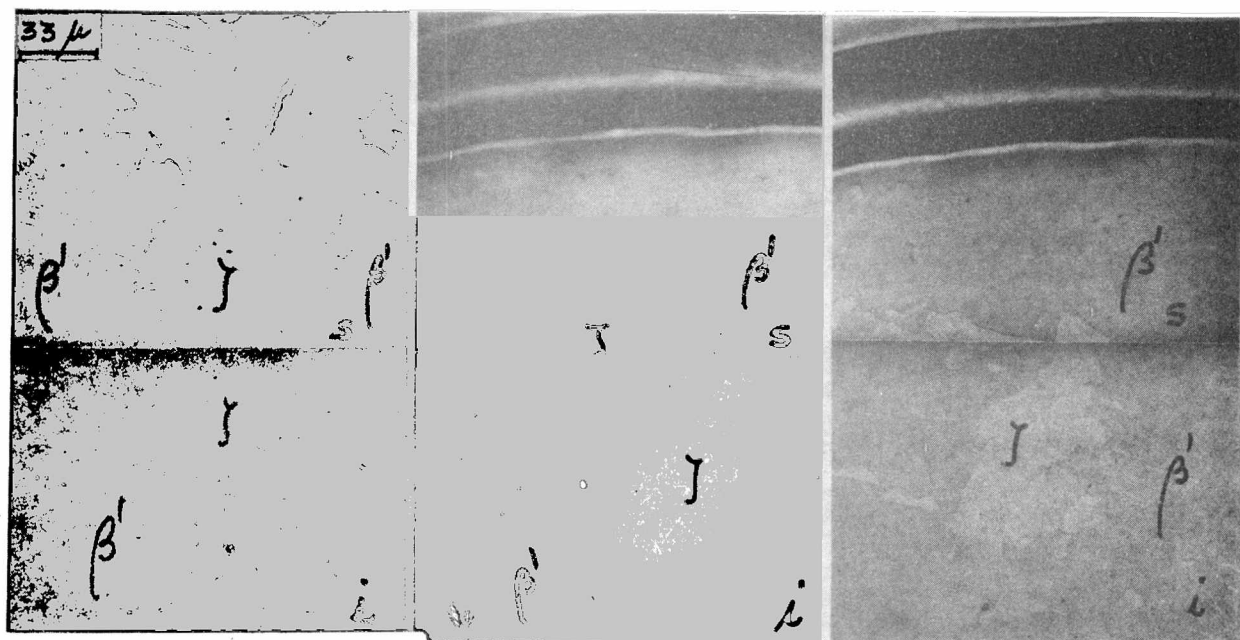


Fig.12- Sucesivos cortes transversales de una zona parcialmente transformada. La morfología en la superficie (fotos s) y en el interior (fotos i) es similar.