

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

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA)

DISCUSION DE ALGUNOS ASPECTOS ASOCIADOS A LAS TRANSFORMACIONES DE FASE
EN EL SISTEMA Ag-Zn

D. Arias y J.Kittl

IV Jornadas Metalúrgicas
I Jornadas Latinoamericanas
Sociedad Argentina de Metales

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1974

I N D I C E

INTRODUCCION

1.1 - Diagrama Ag-Zn	1
1.2 - Antecedentes Bibliográficos	2
1.3 - Objeto del presente trabajo	5

ORDEN-DESORDEN

2.1.1 - Definiciones	6
2.1.2 - Efecto de orden en la resistividad eléctrica	8
2.2 - Método y resultados experimentales	9
2.2.1 - Preparación de las muestras	9
2.2.2 - Resultados experimentales	11

ESTABILIDAD DE LA FASE β'

3.1 - Introducción	13
3.2 - Construcción de ΔG vs T en aleaciones fuera de estequiometría	14
3.3 - Conclusiones	17

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

18

DISCUSION DE ALGUNOS ASPECTOS ASOCIADOS A LAS TRANSFORMACIONES
DE FASE EN EL SISTEMA Ag-Zn

por

D. Arias y J.Kittl

R E S U M E N

Utilizando las medidas de la temperatura crítica de orden-desorden en la aleación Ag-Zn, para composiciones en estequiometría y próximas a la misma, se calcularon las curvas de energía libre vs. temperatura a partir de los valores calculados por Abriata para el 50% Zn.

A partir de los resultados obtenidos se discute la estabilidad de las fases presentes a bajas temperaturas.

1. INTRODUCCION

1.1. DIAGRAMA Ag-Zn

El sistema Ag-Zn presenta en el 50% at Zn una zona caracterizada como fase electrónica con $e/a = 1.464$. A altas temperaturas tenemos una fase β (bcc desordenada) que al enfriar rápidamente transforma en β' (bcc ordenada). A temperaturas ambiente retenemos también ζ_0 (trigonal, parcialmente desordenada, con 9 átomos por celda primitiva. En el 50% at Zn ambas β' y ζ_0 no transforman martensíticamente hasta temperaturas de He líquido.

Para concentraciones mayores de Zn encontramos las fases γ (cúbica centrada compleja ordenada) y ϵ y η (hexagonales) en el otro extremo del diagrama tenemos la fase α (fcc. cúbica centrada en las caras). Ver Fig. 1.1.

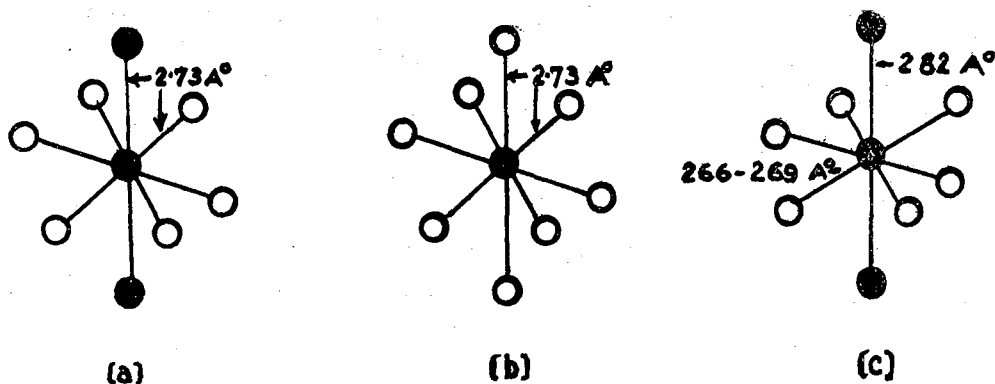


Figura 1.2.

Vecinos más cercanos correspondientes a las fases

a) fase β

b) fase β'

c) fase ζ_0

para la aleación Ag 50% at Zn

● 100% Zn

○ 75% Ag

En la Fig.1.2, vemos las distancias de los vecinos más próximos para las distintas estructuras. En las fases β y β' cada átomo tiene 8 primeros vecinos a una distancia de 2.73 Å (a 20°C), el tipo de átomo vecino dependerá del grado de orden. En ζ_0 cada átomo de Zn tiene 6 vecinos más cercanos a una distancia que varía entre 2.66 a 2.69 Å (a 20°C), que en el 50% at Zn estadísticamente tiene un 75% de átomos de Ag y 2 vecinos no tan cercanos a 2.82 Å (a 20°C) de átomos de Zn.

1.2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Existe desacuerdo en la literatura acerca de la estabilidad relativa de β' y ζ_c en Ag-Zn a temperatura ambiente, presentaremos un breve resumen de los resultados más importantes:

Kitchingan y Buckley(1) en 1960 estudiaron utilizando técnicas resistométricas la transformación $\beta \rightleftharpoons \zeta_0$ en aleaciones de 49.97% at Ag. Mediante el análisis

de las curvas de resistividad vs. temperatura para distintas velocidades de enfriamiento y calentamiento y usando los resultados de Edmunds y Qurashi llegaron a la conclusión de que a medida que se baja la temperatura en el rango de existencia de la fase β comienza a haber cierto orden, cuando los átomos de Zn están en ciertas posiciones preferenciales debido al orden se produce un reajuste de la distancia entre los átomos vecinos, esto lleva a que la interacción entre la superficie de Fermi y el límite de la zona de Brillouin dé como resultado la estabilidad de la fase ζ_0 .

S.Noguchi(2) en 1962 midió la resistividad eléctrica, efecto Hall y efecto Seebeck en las fases β , β' y ζ_0 en aleaciones con 46.3, 48.6 y 50.7% at Zn. Los resultados indicarían que la estructura electrónica de la fase β' sería distinta que las correspondientes a las fases β y ζ_0 . Las medidas correspondientes al efecto Hall señalan que la contribucion de agujeros aumenta considerablemente al formarse la fase ζ_0 a partir de β' .

Siguiendo los trabajos de Jones(3) quien utilizando la teoría electrónica de los metales llega al resultado de que la interacción entre las superficies de Fermi y varias de las caras de las respectivas zonas de Brillouin (al provocar una brusca disminución de la energía electrónica) sería uno de los determinantes de la estabilidad de dichas fases denominadas "fases electrónicas".(*)

Noguchi investiga la estabilidad de ζ_0 , sus conclusiones son de que la hipótesis de estabilidad de ζ_0 por un mecanismo de Jones es correcto y que la fase ζ_0 es la fase estable hasta 0°K debido a la reducción de la energía electrónica

(*) De la observación de que en cierto rango de composición las aleaciones identificadas con la fórmula Cu_3Al y Cu_5Sn presentan igual estructura cristalográfica que la fase β del Cu-Zn, llevó a Hume-Rothery a postular el principio de que la estabilidad de estas fases estaba vinculada con la relación $3/2$ entre el número de electrones de valencia y el número de átomos. En el caso de Cu-Zn, hay tres fases electrónicas conocidas como β , γ y ϵ respectivamente, estas fases poseen un amplio rango de estabilidad y las fórmulas sugeridas son Cu_3Zn , Cu_5Zn_8 y CuZn_3 , de aquí obtenemos los valores $a/e = 3/2 = 1.5$; $27/13 = 1.62$ y $7/4 = 1.75$, que están ampliamente aceptadas como características de fases electrónicas muy estables. La fase β de Ag-Zn, es un ejemplo de fase electrónica, sus doce planos $\{110\}$ limita la zona de Brillouin que interactúa con la superficie de Fermi, tomada como una esfera. Tiene una concentración electrónica $e/a = 1.48$ electrones/átomo. El valor de $e/a = 1.48$ electrones/átomo corresponde a una composición del 48% at Zn.

en la fase ζ_0 comparativamente a la fase β' y que la energía interna de ζ_0 es menor que la de β' en 318 cal/mol, 310 cal/mol y 324 cal/mol para las composiciones 50.7, 48.6 y 46.3% at Zn respectivamente.

Orr y Rovel(4) estudiaron la termodinámica de las modificaciones estructurales de Ag-Zn. Hallaron para las fases ζ_0 y β' a 324°K los valores -1535 ± 29 y -1585 ± 16 cal/mol para los calores de formación promedio respectivamente, que indica que la energía de unión de las dos fases es aproximadamente igual y favorece ligeramente la estabilidad de β' sobre ζ_0 .

Tratando de aclarar la estabilidad relativa de β' y ζ_0 a la temperatura ambiente, King y Massalski(5) en 1961 mostraron que en el 50% at Zn al trabajar en frío la fase se vuelve inestable y transforma parcialmente en una fase ζ hcp (hexagonal compacta), que envejecida a temperatura ambiente transforma nuevamente en β' , que indica que cuando el orden de la fase β' se destruye, la fase hexagonal es más estable (a bajas temperaturas). La fase ζ deformada no transforma en ζ_0 , pero envejeciendo a temperatura ambiente transforma parcialmente en β' . Estos resultados indicarían que β' es la fase estable a temperatura ambiente.

Brown y Stewart(6) en 1968 extendieron este estudio para composiciones entre 39.63 y 50.01% at Zn. Encontraron que trabajando en frío β' entre 39.63 y 43.80% Zn, transforma en una nueva estructura α (fcc) y ζ (hcp) y desde el 48% hasta el 50% se obtiene la estructura ζ (hcp). Envejeciendo las aleaciones entre el 43 y el 50% at ζ transforma en β' y algo de ζ_0 (en proporciones mayor cuando más lejos del 50% estemos). Envejeciendo las aleaciones entre el 39.6 y el 41.6%, ζ transforma en ζ_0 aún a temperatura ambiente. Estos resultados también indican a temperatura ambiente estabilidad de β' respecto de ζ_0 en el rango entre el 48 y el 50% at y estabilidad de ζ_0 respecto de β' por debajo de la temperatura ambiente, hasta el 42% at Zn.

Los resultados más significativos obtenidos por Abriata(7) (1970), el cual investigó acerca de la termodinámica en el 50% at Zn de las fases β , β' y ζ_0 del sistema Ag-Zn son:

- 1) La temperatura crítica de orden de para la transformación $\beta \rightarrow \beta'$ en el 50% at es $T_0 = 503^\circ \pm 7^\circ\text{K}$.
- 2) Las temperaturas de Debye promedio $\theta_{\beta'} = 182^\circ\text{K}$; $\theta_{\zeta_0} = 225^\circ\text{K}$.

- 3) ζ_0 tiene una entropía residual a 0°K, $S_c(0^\circ\text{K}) = 0.65 \text{ R}$. Por encima de 300°K, presenta un calor específico anómalo. De acuerdo al diagrama de fases, 544°K es la temperatura de equilibrio $\beta \rightleftharpoons \zeta_0$ y a esa temperatura dicha anomalía representa una contribución a la entropía de 0.24 R.

Usando estos resultados construyó la diferencia de energía libre entre 0 y 500°K resultando la fase β' estable entre 0 y 270°K, ζ_0 entre 270 y 544°K y β por encima de esta temperatura. El error en 270°K se estimó en $\pm 35^\circ\text{K}$. La reacción de orden desorden contribuye a la estabilización de la fase β' a bajas temperaturas.

La superficie de Fermi en β' es prácticamente esférica y el mecanismo de Jones parece ser importante no sólo en la estabilidad de la fase β sino también en la de las fases β' y ζ_0 .

Ayers y Herring(8) en 1971 observaron que en el rango de composición entre 37.4 y 39.5% at Zn que enfriando a bajas temperaturas probetas con fase β' retenidas a temperatura ambiente transformaban en una estructura martensítica, determinando la temperatura M_s en la cual comienza a observarse la martensita, temperatura que tiende a cero para composiciones entre el 40.5 y 41% at Zn.

1.3. OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO

- 1) A partir de las medidas de la temperatura crítica de orden-desorden " T_0 " para la reacción $\beta \rightarrow \beta'$, en el rango comprendido entre el 45 y el 51% at Zn, se calcularon las curvas de energía libre vs. temperatura, a partir de los valores calculados por Abriata para el 50% at Zn.
- 2) Discusión de la estabilidad de las fases presentes a bajas temperaturas.

2. ORDEN-DESORDEN

2.1. DEFINICIONES

2.1.1. Se puede mostrar experimentalmente que en un número importante de aleaciones, los átomos se distribuyen en la red cristalina de manera tal que cada especie de átomos ocupa un lugar prefijado en dicha red. A esta clase de aleación se la llama ordenada. Cuando los átomos se hallan ubicados al azar, sin ningún tipo de regularidad, se dice que la aleación es desordenada. La temperatura en la cual se pasa de un estado desordenado a uno ordenado se llama temperatura crítica de orden-desorden " T_0 ".

En forma muy general, a esta clase de transiciones se las divide en transiciones de primero y segundo orden. De acuerdo a Ehrenfeld, las transiciones de primer orden tienen un salto en la derivada primera del potencial termodinámico o energía libre de Gibbs ($G(T,P) = E - TS + PV$) respecto de la temperatura (T) y la presión (P), (es decir la entropía $S = -\partial G/\partial T$ y el volumen $V = \partial G/\partial P$). Durante las transiciones de primer orden hay liberación o absorción de calor de transición.

En las transiciones de segundo orden, G , $S = -\partial G/\partial T$ y $V = \partial G/\partial P$ varían en forma continua, mientras que las $\partial^2 G/\partial T^2$ y $\partial^2 G/\partial P^2$ cambian discontinuamente. No hay liberación o absorción de calor. En el caso de transiciones de primer orden la probabilidad de substitución de los sitios de la red por átomos de distinta clase cambia discontinuamente. En las transiciones de segundo orden dicha probabilidad cambia continuamente.

2.1.2. El grado de largo alcance en una aleación binaria substitucional está definido por (9):

$$= \frac{P_A^{(1)} - c_A}{1 - v} = \frac{P_B^{(2)} - c_B}{1 - v} \quad (2.1)$$

en la cual tenemos N_A átomos de la clase A, N_B átomos de la clase B; N = número total de sitios en la red, que pueden dividirse en dos sub-redes, formadas en una estructura cristalina perfecta por $N^{(1)}$ sitios de tipo uno que corresponden a átomos A y $N^{(2)}$ sitios de tipo dos que corresponden a átomos B.

$$v = \frac{N^{(1)}}{N}$$

es la concentración relativa de sitios de tipo uno (en nuestro caso es = 1/2 (ver Fig.2.2)).

$$c_A = \frac{N_A}{N}$$

concentración relativa de átomos A.

(2.2)

$$N_A^{(1)}; N_B^{(1)};$$

$$N_A^{(2)}; N_B^{(2)};$$

número de átomos A y B en sitios de primero y segundo tipo

$$P_A^{(1)} = \frac{N_A^{(1)}}{N^{(1)}};$$

$$P_A^{(2)} = \frac{N_A^{(2)}}{N^{(2)}}$$

probabilidad de ocupación de sitios de primero y segundo tipo por átomos A.

$$P_B^{(1)} = \frac{N_B^{(1)}}{N^{(1)}};$$

$$P_B^{(2)} = \frac{N_B^{(2)}}{N^{(2)}}$$

probabilidad de ocupación de sitios de primero y segundo tipo por átomos B.

(3.3)

De la definición de η se ve que:

$$\begin{aligned} \eta &= 0 && \text{para una aleación desordenada} \\ \eta &= 1 && \text{para una aleación ordenada estequiométrica.} \end{aligned}$$

2.1.3. Efecto del orden en la resistividad eléctrica

Las propiedades eléctricas de los metales y aleaciones pueden ser descritas en forma cualitativa utilizando las propiedades ondulatorias de los electrones de conducción. Un conductor perfecto es aquel en el que las ondas asociadas a los electrones pueden viajar a través de la red cristalina sin dispersarse. Pero si en dicha red existe alguna perturbación en la periodicidad del potencial que los electrones encuentran en su camino, estos se dispersarán y el metal o aleación presentará una resistencia al pasaje de la corriente eléctrica.

En los metales puros donde sólo esté presente el movimiento térmico, la resistencia eléctrica será función de la temperatura e igual a cero en el 0°K . La presencia de vacancias o intersticiales así como los desplazamientos de los centros de vibración hace que la resistencia eléctrica no sea nula en el 0°K , esta resistencia se denomina resistencia eléctrica residual. La resistencia eléctrica residual se mide a bajas temperaturas y se extrapola a 0°K .

En una aleación A-B desordenada de tipo sustitucional, la resistencia eléctrica residual depende en forma marcada de la composición de la aleación. A medida que agregamos átomos B al metal A o viceversa, la regularidad de la red cristalina del metal puro se perturba y la resistencia eléctrica residual aumenta y alcanza su máximo en $C_A \cong 0.5$. En una aleación A-B ordenada, la periodicidad de la red es mayor y por consecuencia su resistencia eléctrica es menor, dicho efecto es mayor cuando mayor es el orden de la aleación y se tiene un mínimo para $C_A \cong 0.5$.

A temperaturas $T \gg \theta$ (θ = temperatura de Debye) la resistencia eléctrica de los metales puros y aleaciones desordenadas aumenta linealmente con T , hasta temperaturas cercanas al punto de fusión, donde aparecen nuevos fenómenos.

En aleaciones ordenadas, a medida que aumentamos la temperatura, el orden de largo alcance disminuye y la resistividad aumenta más rápidamente que en el caso en que el grado de orden (o desorden) permanece constante. En el punto correspondiente a la temperatura crítica T_0 , si la transición es de segundo orden, se observa una inflexión en la curva de $\rho(T)$, (ρ = resistividad).

De la Fig.2.4, se observa que: a) a temperaturas bajas donde $\eta \cong 1$, $\rho(T)$ es prácticamente una línea recta; b) para $T < T_0$ y cerca de T_0 , $\rho(T)$ crece rápidamente a medida que T aumenta, lo que se asocia con una disminución de η ; c) y para $T > T_0$, donde $\eta = 0$, $\rho(T)$ es una función lineal de la temperatura.

La resistividad eléctrica en una aleación metálica puede aproximarse por la regla de Matthiessen:

$$\rho = \rho_0 + \rho_T \quad (2.4)$$

ρ_0 = resistividad residual, que se debe a la falta de periodicidad en la red y que prácticamente es independiente de T.

ρ_T = es la parte de la resistividad que tiene en cuenta la contribución de las vibraciones térmicas que es proporcional a la temperatura.

Para ρ_0 y en el caso de una aleación tipo β -brass, Krivoglaz(9) obtiene la expresión:

$$\rho_0 = Af(c, \eta, \sigma) \quad \text{con } A = \text{cte.} \quad (2.5)$$

donde η y σ varían muy rápidamente cerca de T_0 , teniendo ambas su derivada primera respecto de la temperatura máxima en dicho punto.

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial T} \right|_{T_0 = T_0} \text{ es máxima} \quad (2.6)$$

Usando este criterio hemos determinado T_0 en nuestras experiencias.

2.2. MÉTODOS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

2.2.1. Preparación de las muestras

Para las aleaciones se usó Ag y Zn de 99.999% de pureza, provista por la American Smelting and Refining Company. Los metales se fraccionaron en trozos pequeños, que se limpiaron y fueron introducidos en tubos de cuarzo para su sellado. Antes de sellar los tubos, se "lavó" el conjunto cuatro o cinco veces con argón y se dejó en su interior una presión de argón de 200 mm de Hg.

La fusión se realizó a 1100°C, dejándose el tubo unos 20 minutos en el horno, durante ese tiempo se agitó enérgicamente el tubo con la aleación en estado líquido a fin de obtener un lingote de composición homogénea. Luego la aleación fué templada en forma brusca en un baño de agua, hielo y sal a fin de evitar macrosegregaciones.

Los lingotes así obtenidos fueron nuevamente introducidos en tubos de cuarzo, sellados bajo atmósfera de argón y homogeneizados a 600°C durante 5 días. La pérdida de peso de los lingotes nunca excedió el 0.5%. El peso de los lingotes era de 15 a 20 gramos cada uno.

Una parte de los lingotes fué laminada en caliente, a una temperatura de 400°C. Se obtuvieron chapas de 0.10 a 0.12 mm de espesor.

Para las medidas de resistividad las probetas fueron maquinadas a partir de una matriz especialmente preparada a fin de asegurar siempre la misma geometría. Se prepararon cintas de 500 mm de largo por 1.0 mm de ancho que en sus extremos presentaba un ensanchamiento de 10 x 10 mm (cuya contribución en las medidas de resistividad es muy pequeña) en el cual fueron soldados a punto los terminales que habían sido preparados con la misma aleación.

La temperatura se controló con termocuplas de Cu-Constantan o Cromel-Alumel, provistas por Thermoelectric Company, de aproximadamente 0.2 mm de diámetro. Las termocuplas fueron previamente calibradas y luego soldadas a punto en la zona central de la probeta.

Todo el conjunto de probetas, termocupla y terminales se montó en un dispositivo de cuarzo a fin de poder realizar todos los recocidos a distintas temperaturas y los templados necesarios para las experiencias sin tener que tocar las probetas.

Los hornos utilizados fueron construídos en vidrio pyrex. Se usó aceite de siliconas provisto por la Midlan Silicones Limited K L S-550 para los recocidos a temperaturas mayores de 350°C y para temperaturas menores aceite de siliconas provisto por Dow-Corning. La regulación de la temperatura se realizó con un regulador de corte marca Barber-Colman, Digiset Modelo 377D, que recibía la señal de una termocupla colocada directamente sobre la resistencia a fin de evitar problemas de inercia térmica.

Para verificar la composición de cada lingote se mandó analizar tres peque-

ños trozos de cada uno (los extremos y el medio) y algunos trozos del material laminado. Se utilizaron técnicas de química analítica (vía húmeda) y Microsonda, el acuerdo en los resultados entre ambas fue bueno.

2.2.2. Resultados experimentales

T_0 se determinó a partir de técnicas de resistividad eléctrica. Los enfriamientos se realizaron desde temperaturas que variaban entre 350°C y 450°C. Los tiempos de recocido fueron distintos para cada temperatura, siendo del orden de 20 minutos a 350°C y unos pocos minutos a 450°C. Para medir se utilizó un registrador H.Packard X-Y₁-Y₂ con velocidad de respuesta suficiente para nuestras velocidades de enfriamiento y la posibilidad de seleccionar escalas convenientes para que la medición del T_0 fuera cómoda.

Se utilizó un método de derivación gráfica para hallar $\frac{dp}{dT}$ máx; el error en la determinación varía entre 1°K y 2°K. A este error se le debe sumar $\pm 2^\circ\text{K}$ correspondiente a pequeños gradientes en la temperatura de la probeta, a pequeñas variaciones en las medidas de la termocupla, a errores sistemáticos en los aparatos de medidas. De esta manera para el 45% at de Zn se estimó un error del $\pm 4^\circ\text{K}$ y para las otras composiciones de $\pm 3^\circ\text{K}$.

Se realizaron entre 20 y 25 experiencias para cada composición.

En las Figs.2.5 a 2.9 tenemos algunas de las curvas experimentales utilizadas para determinar " T_0 " a distintas composiciones. Se graficó también enfriamientos y calentamientos realizados a distintas velocidades, desde β , ζ_0 y β' . En la Fig.2.1 por ejemplo podemos comparar el comportamiento de la aleación, ya sea enfriando o calentando a distintas velocidades desde la fase β' , ζ_0 o β ; las curvas (1) y (2) muestran el calentamiento desde la fase β' , que se transforma en ζ_0 dentro de un cierto rango de temperaturas (100 a 150°C aproximadamente) dependiendo de la velocidad de calentamiento, para finalmente transformar a altas temperaturas en β . Si comparamos (1) y (2) con (8) (que es copia de una de las curvas usadas para medir T_0) se vé claramente que a bajas temperaturas el valor de " p " es prácticamente el mismo, es decir la fracción transformada en ζ_0 durante el enfriamiento es muy pequeña. Si comparamos ahora (7) (experiencia en la cual realizamos un enfriamiento lento desde β que transforma en ζ_0) con (8), podemos

ver claramente la diferencia que hay en el valor de " ρ " en las fases β' y ζ_0 .

En la Tabla 2.1 hemos resumido los resultados experimentales y en la Fig.2. 10 se graficó los valores T_0 vs. composición y se dibujaron las curvas teóricas utilizando distintas aproximaciones, en la misma figura se representaron los valores de T_0 vs. composición para Cu-Zn y los valores para Ag-Zn obtenidas a través de medidas realizadas en aleaciones ternarias (10,11), en todos estos casos no se dibujó el error por no estar consignado en los respectivos trabajos.

TABLA 2.1

c (% at Zn)	T_0 ($^{\circ}$ K)
45	493 $\pm$ 4
46.5	494 $\pm$ 3
47	496 $\pm$ 3
48	498 $\pm$ 3
48.5	501 $\pm$ 3
49.5	504 $\pm$ 3
50	506 $\pm$ 3
50.5	504 $\pm$ 3
51	503 $\pm$ 3

3. ESTABILIDAD DE LA FASE β'

3.1. INTRODUCCION

Partiendo de las suposiciones de que las contribuciones configuracionales (G_C) y vibracionales (G_V) a la energía libre de Gibbs (G) pueden ser tratadas in dependientemente, P. Abriata(13) en su trabajo de Tesis construyó la termodinámica de las fases β , β' y ζ_0 en el sistema Ag-Zn en la composición estequiométrica. Computó la energía libre de formación $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta'}$ integrando la relación termodinámica $\frac{\partial \Delta G^{\beta \rightarrow \beta'}}{\partial T} = -\Delta S^{\beta \rightarrow \beta'}$. La componente configuracional de la entropía (S_C) a partir de los valores medidos de calor específico configuracional en Cu-Zn asumiendo que los estados configuracionales son idénticos en ambas aleaciones y que la energía configuracional E_C es de idéntica naturaleza en Cu-Zn y Ag-Zn, y por lo tanto, su expresión formales la misma. Recordemos que η y G caracterizan estados configuracionales idénticos y que $S_C(\eta, G)$ es una función de ellos. Estas suposiciones son necesarias pues no se cuenta con valores de calores específicos correspondientes a la transformación $\beta' \rightarrow \beta$ en Ag-Zn, pues β' y β evolucionan rápidamente a ζ_0 en el intervalo de 120 a 230°C.

La componente vibracional de la entropía se calcula aproximando el calor específico vibracional para temperaturas por debajo de temperatura ambiente por una función de Debye y por encima mediante la regla de Kopp-Neumann ($c_V^{\text{Ag-Zn}} = \frac{1}{2} (c^{\text{Ag}} + c^{\text{Zn}})$).

La contribución de la entropía para la fase ζ_0 se obtiene integrando $\frac{\partial \Delta S}{\partial T} = \frac{\Delta C}{T}$ donde Δc es la desviación del calor específico experimental medido por Abriata para ζ_0 , de la regla de Kopp-Neumann.

A partir de los valores de entropía, representados en la curva (a) de la Fig. 3.1 (que es copia de la calculada por Abriata) y recordando que a una temperatura intermedia a aquellas en que las fases β (274°C) y ζ_0 (268°C) son estables, por ejemplo 272°C, debe ser $\Delta G^{\zeta_0} - \Delta G^{\beta} = \Delta G^{\beta \rightarrow \zeta_0} = 0$ ($\Delta G^{\beta \rightarrow \zeta_0}$ es el cambio de energía libre en la transformación $\beta \rightarrow \zeta_0$), podemos hallar ΔG integrando $\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S$. La curva que se obtiene está representada en la Fig. 3.2(a).

3.2. CONSTRUCCION DE LAS CURVAS DE ENERGIA LIBRE vs. TEMPERATURA EN ALEACIONES FUERA DE ESTEQUIOMETRIA

Para analizar la estabilidad de las fases β' y ζ_0 , fuera de estequiometría se extendió la termodinámica de las fases β , β' y ζ_0 calculada por Abriata para la aleación estequiométrica.

Se partió de los siguientes supuestos: a) el valor de la entropía de configuración, para el 50% at es el que se calcula a partir de los valores medidos en Cu-Zn. b) a dicha curva de $\frac{S_C}{R}$ vs T (50%) se le suma la variación de S_C calculada teóricamente, para las aleaciones fuera de estequiometría(12). c) en el cálculo de $\Delta S^{\beta\beta' \rightarrow \zeta_0}$ vs T para distintas composiciones se supone que la contribución de la parte configuracional es la fundamental. Expresado de otra manera suponemos despreciable la variación de la contribución vibracional (en el rango del 50% al 40% at Zn) frente a la configuracional. Esto implica asumir que Θ_{β} , y Θ_{ζ_0} cambian poco con la composición y que la diferencia de la contribución vibracional de los calores específicos para las fases β' y ζ_0 por encima de la temperatura ambiente es nulo.

En la Tabla 3.1 hemos agrupado para las distintas composiciones los valores de $\frac{T}{T_0}$ determinados a partir de η vs $\frac{T}{T_0}$ usando la aproximación de Cowley(13), donde T_0 es el valor de la temperatura crítica de orden medida en cada composición y $\frac{S_C}{R}$ calculados utilizando las teorías de Bragg-Williams y Kirkwood (tomando términos hasta segundo orden en el desarrollo en serie).

Calculamos $\Delta G^{\beta\beta' \rightarrow \zeta_0}$ vs T, para las distintas composiciones, integrando las curvas de S vs T representadas en la Fig.3.1, a partir del punto donde $\Delta G^{\beta} = \Delta G^{\zeta_0} = 0$. Los resultados los hemos representado en la Fig.3.2. En el rango de temperaturas mayores que 420°K, por problemas de dibujo no se representaron las curvas ya que el ancho del trazo de línea impide su diferenciación y considerando que esa parte de las curvas no se va a discutir no se cambió de escala.

TABLA 3.1

c_A % at Zn	η	T/T ₀ Cowley	S _C /R Bragg- Williams	S _C /R Kirkwood
50	0	1	0.6931	0.6503
	0.2	0.9995	0.6730	0.6335
	0.3	0.997	0.6474	0.6117
	0.4	0.991	0.6109	0.5801
	0.5	0.979	0.5623	0.5372
	0.6	0.955	0.5004	0.4812
	0.7	0.914	0.4227	0.4094
	0.8	0.844	0.3251	0.3173
	0.9	0.719	0.1985	0.1955
	0.94	0.635	0.1347	0.1333
	0.98	0.492	0.0560	0.0557
	0.99	0.426	0.0315	0.0314
48	0	1	0.6924	0.6494
	0.2	0.999	0.6722	0.6326
	0.3	0.997	0.6466	0.6108
	0.4	0.991	0.6099	0.5791
	0.5	0.979	0.5613	0.5361
	0.6	0.954	0.4992	0.4800
	0.7	0.912	0.4211	0.4079
	0.8	0.840	0.3229	0.3153
	0.9	0.706	0.1942	0.1916
	0.94	0.604	0.1273	0.1264
	0.95	0.560	0.1075	0.1070
	0.958	0.491	0.1058	0.1053
45	0	1	0.6881	0.6449
	0.2	0.999	0.6678	0.6280
	0.3	0.997	0.6419	0.6061
	0.4	0.991	0.6049	0.5742
	0.5	0.977	0.5556	0.5308
	0.6	0.954	0.4925	0.4772
	0.7	0.903	0.4127	0.4003
	0.8	0.817	0.3106	0.3042
	0.88	0.664	0.2013	0.1997
	0.899	0.508	0.1652	0.1651
42	0	1	0.6803	0.6364
	0.2	0.999	0.6596	0.6194
	0.3	0.997	0.6333	0.5973
	0.4	0.989	0.5955	0.5649
	0.5	0.972	0.5450	0.5207
	0.6	0.940	0.4799	0.4622

(sigue)

Tabla 3.1 (cont.)

42 (cont.)	0.7	0.881	0.3965	0.3855
	0.8	0.749	0.2847	0.2809
	0.82	0.690	0.2559	0.2538
	0.83	0.639	0.2397	0.2384
40	0	1	0.6730	0.6286
	0.2	0.999	0.6520	0.6114
	0.3	0.996	0.6252	0.5891
	0.4	0.987	0.5867	0.5563
	0.5	0.968	0.5351	0.5112
	0.6	0.930	0.4680	0.4511
	0.7	0.854	0.3804	0.3710
	0.72	0.830	0.3595	0.3197
	0.76	0.759	0.3125	0.3080
	0.78	0.698	0.2850	0.2824

Ayers y Herring(8) midieron en aleaciones entre el 37.4 y el 39.5% at Zn la temperatura M_S en la cual la fase β' (retenida a temperatura ambiente) comienza a transformar en forma reversible en martensita termoelástica, si extrapolamos dichos valores obtenemos que la aleación del 40% at Zn transforma de β' a martensita a 30°K, siendo β' arriba de dichas temperaturas estable respecto a la martensita. Recordemos en este punto que las transformaciones martensíticas en fases ordenadas dan como producto fases también ordenadas.

A partir del 40.5% at Zn aproximadamente la reacción $\beta' \rightarrow$ martensita no tiene lugar pues se produciría a temperaturas menores que 0°K y sería desde esa composición en que la fase β' comenzaría a ser estable en 0°K con respecto de ζ_0 .

Una explicación de este fenómeno puede estar asociado al hecho de que la estabilidad de β' respecto de ζ_0 está determinado por el grado de orden que es mayor en β' que en ζ_0 . Aunque para concentraciones decrecientes de Zn, η decrece en β' en forma importante y se supone que aumenta en ζ_0 esta última afirmación no ha sido verificada experimentalmente, sólo hay suposiciones por parte de algunos autores (ver referencias 4 y 5) de que el orden de ζ_0 sería máximo en la

composición correspondiente de Ag_2Zn .

Para un proceso de nucleación y crecimiento estas temperaturas (entre 0°K y 273°K) son muy bajas para poder verificar la transformación $\beta' \rightleftharpoons \zeta_0$ y por lo tanto sólo pueden sacarse conclusiones indirectas acerca de la estabilidad de una de las fases frente a la otra. Un resultado que viene a avalar la estabilidad de β' frente a ζ_0 hasta el 42%, es el hallado por Brown-Stewart(6) donde indican que hasta el 43% at Zn la estructura martensítica (fcc) obtenida por deformación (limado) del material, transforma parcialmente en β' y ζ_0 a temperatura ambiente, no es difícil imaginar que a temperaturas cercanas al 0°K la estabilidad de β' es total en el 43% y seguramente se extiende hasta el 42%.

3.3. CONCLUSIONES

A partir de estos resultados podemos concluir el posible rango de estabilidad de la fase β' respecto de la ζ_0 a distintas temperaturas.

En la aleación correspondiente al 42% at de Zn la fase β' sería estable por debajo de los 12°K y por encima de dicha temperatura evolucionaría a ζ_0 a una velocidad que surge como compromiso entre la energía libre disponible y la temperatura en la cual se desee producir la transformación.

En la aleación correspondiente al 40% at de Zn, la fase β' a toda temperatura sería metaestable respecto de ζ_0 .

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

Este trabajo fue realizado en los Laboratorios del Departamento de Metalurgia de la CNEA y recibió apoyo del Programa Multinacional de Metalurgia (OEA). Agradecemos a los Ingenieros H.Espejo y T.Palacios por los análisis realizados con la Microsonda y al Dr.J.P.Abriata por las discusiones mantenidas durante la realización del presente trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Kitchingman W.J. y Buckley J.I. - Acta Met. 8, 373 (1960).
2. Noguchi S. - Journal of the Phy.Soc.of Japan 17, 1844 (1962).
3. Jones H. - Proc. Phys. Soc. 49, 250 (1930).
4. Orr R.L. y Rovel J. - Acta Met. 10, 935 (1962).
5. King H.W. y Massalski T.B. - Trans. AIME 221, 1063 (1961).
6. Brown L.C. y Stewart M.J. - Trans. AIME 242, 1353 (1968).
7. Abriata J. - Tesis Universidad Nacional de Cuyo (1970).
8. Ayers J.D. y Herring C.P. - Journal of Mat.Sc. 6, 1325 (1971).
9. Krivoglaz-Smirnov - The Theory of Orden-Desorden in Alloys, American Esevier Publishing (1965).
10. Yono M., Asano H., Nakanishi N. y Kachi S. - Trans. Japan Inst. Metals 8, 277 (1967).
11. Brookes M.E., Smith R.W. - Scripta Met. 3, 667 (1969).
12. Arias, Delia - Tesis Universidad Nacional de La Plata (1974).
13. Cowley J.M. - Phys. Rev. 77, 669 (1950); 120, 1648 (1960); 138A, 1384 (1965).

LEYENDAS DE LAS FIGURAS

Fig.1.1 Diagrama de fases del sistema Ag-Zn según Hansen y Anderco (1958).

Fig.2.1 Celda unidad de una aleación ordenada, con una red bcc "β-brass"

Círculos vacíos átomos A

Círculos llenos átomos B

Fig.2.2 Dependencia de $\eta_{\max}$ con c_A , para $\nu = \frac{1}{2}$ y $\nu = \frac{1}{4}$

Fig.2.3 Dependencia de η con la composición (para $\nu = \frac{1}{2}$) - Teoría de Bragg-Williams.

Fig.2.4 Comparación entre los datos experimentales y teóricos de η y ν^2 en función de la temperatura para Cu-Zn.

Fig.2.5 Curvas de enfriamiento y calentamiento a distintas velocidades desde $\beta \rightarrow \beta'$ o ζ_0 , $\text{Ag}_{55}\text{Zn}_{45}$.

Fig.2.6 Curvas de enfriamiento y calentamiento a distintas velocidades, desde $\beta \rightarrow \beta'$ o ζ_0 , $\text{Ag}_{53.5}\text{Zn}_{46.5}$ y $\text{Ag}_{53}\text{Zn}_{47}$.

Fig.2.7 Curvas de enfriamiento y calentamiento a distintas velocidades desde $\beta \rightarrow \beta'$ o ζ_0 , $\text{Ag}_{51.5}\text{Zn}_{48.5}$.

Fig.2.8 Curvas de enfriamiento y calentamiento a distintas velocidades desde $\beta \rightarrow \beta'$ o ζ_0 , $\text{Ag}_{50}\text{Zn}_{50}$.

Fig.2.9 Curvas de enfriamiento y calentamiento a distintas velocidades desde $\beta \rightarrow \beta'$ o ζ_0 , $\text{Ag}_{49.5}\text{Zn}_{50.5}$.

Fig.2.10 Valores experimentales de T_0 vs composición, para las aleaciones Ag-Zn y Cu-Zn. Curvas teóricas utilizando distintas aproximaciones.

Fig.3.1 Variación de la entropía en función de la temperatura, para distintas composiciones.

Fig.3.2 $\Delta G^{\beta\beta'} \rightarrow \zeta_0 = \Delta G^{\zeta_0} - \Delta G^{\beta\beta'}$, en función de la temperatura, para distintas composiciones.

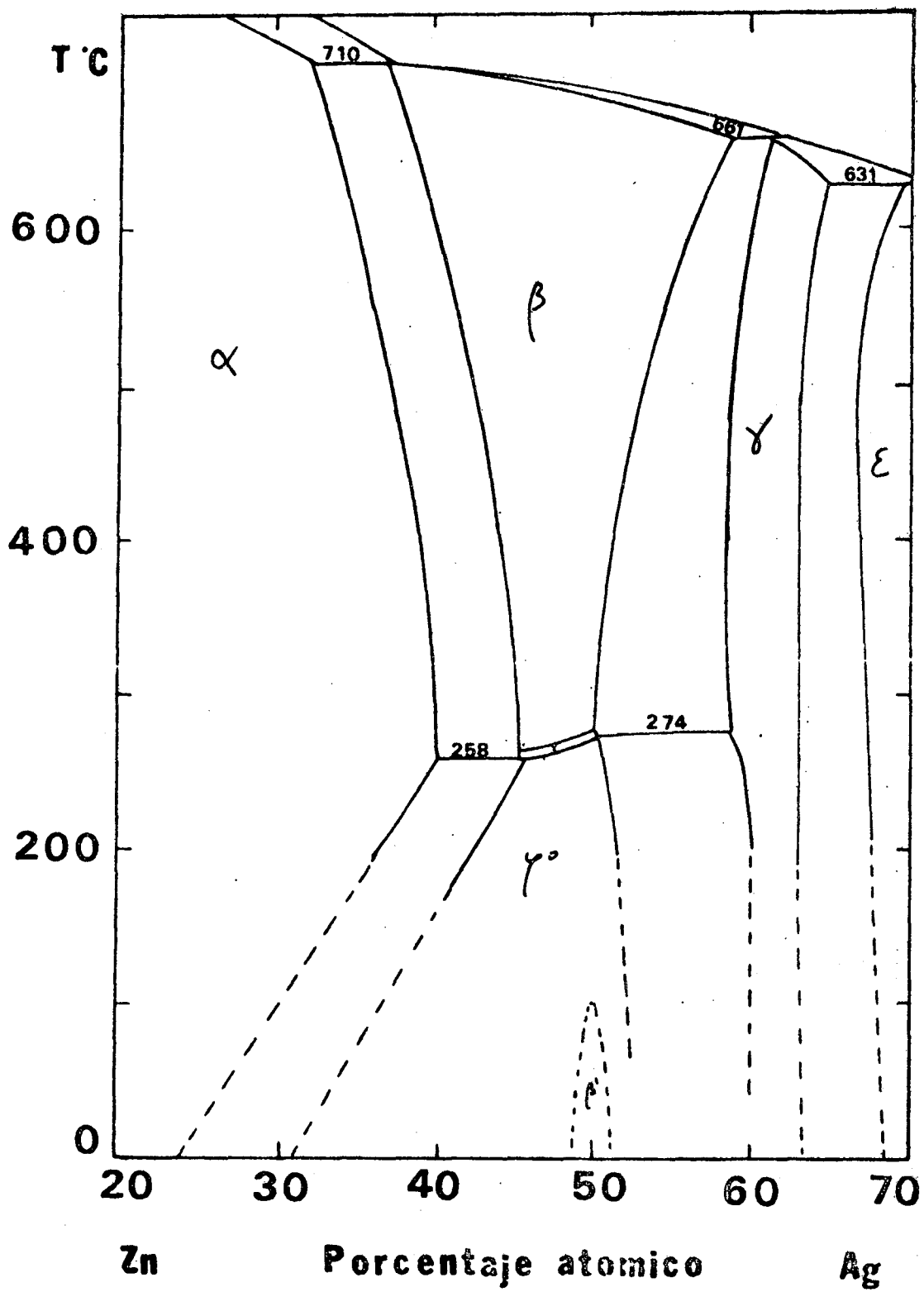


FIG. 1.1

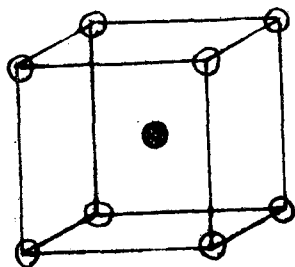


FIG. 2.1

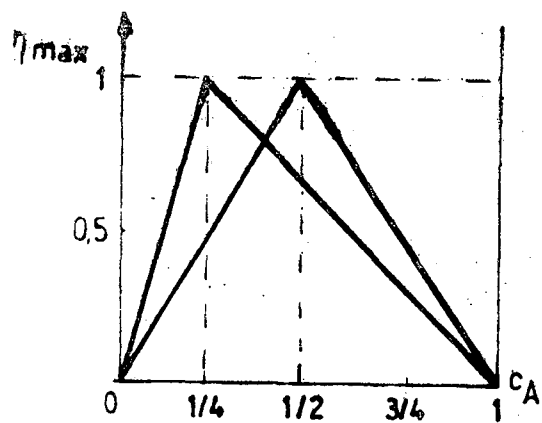


FIG. 2.2

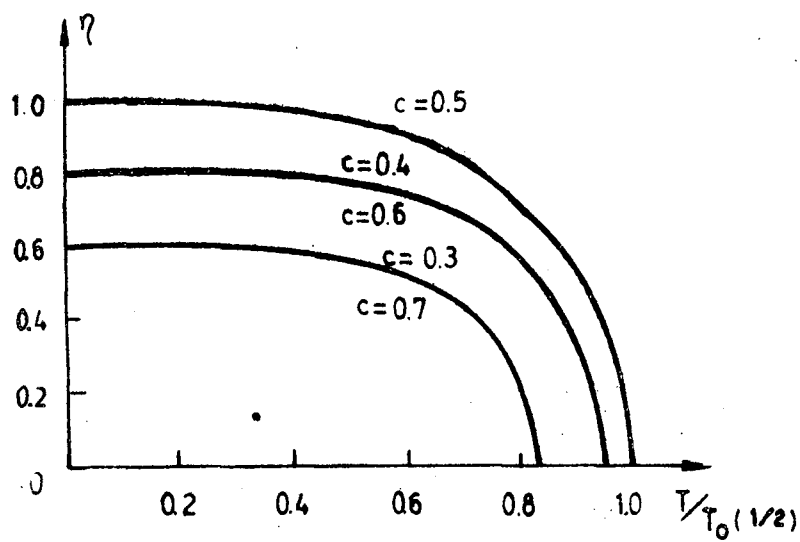
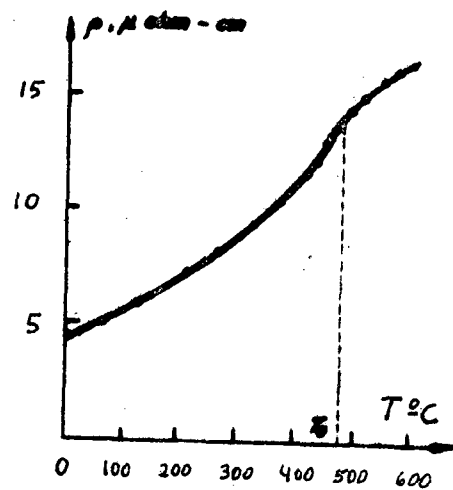


FIG. 2.3



FIG

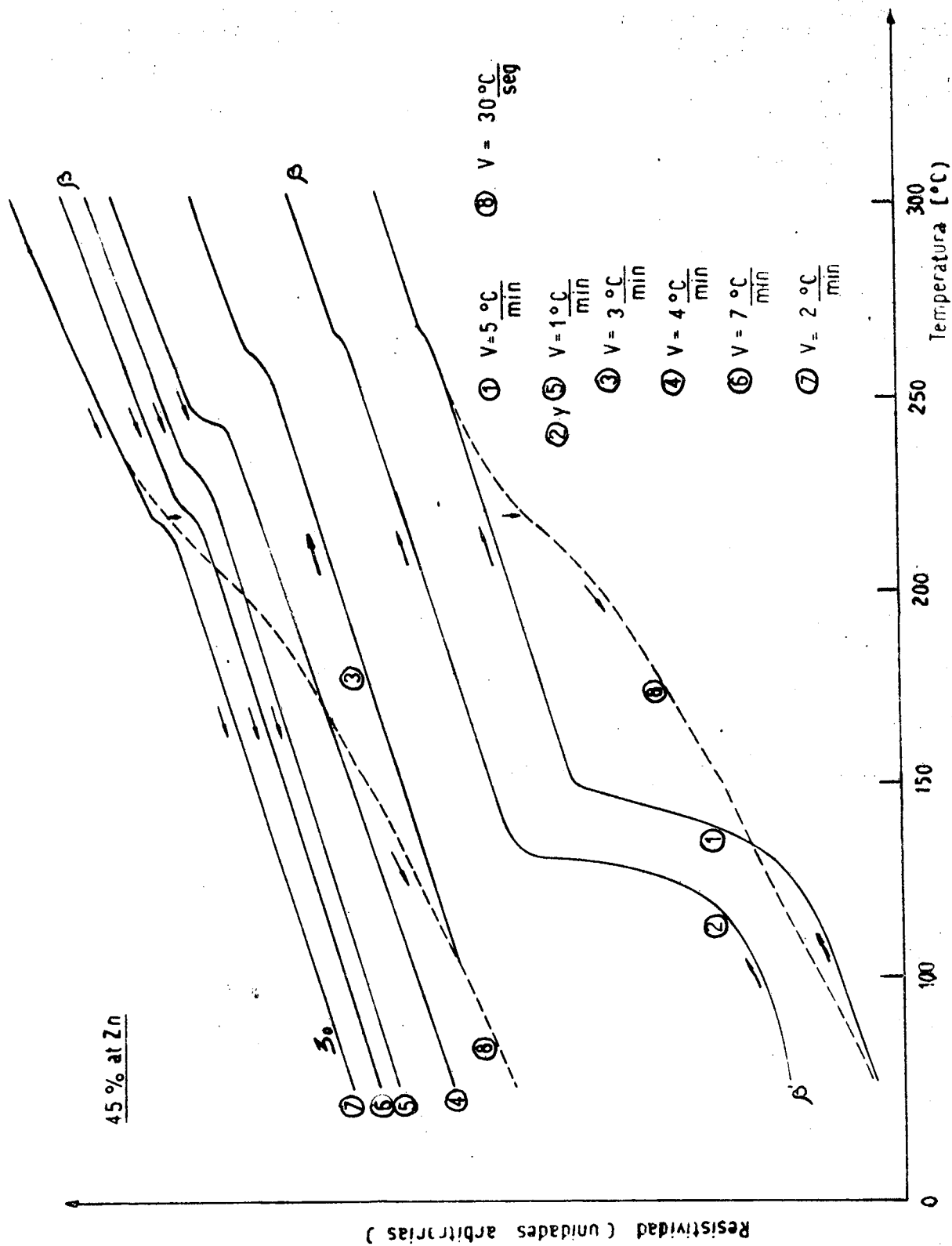


FIG. 2.5

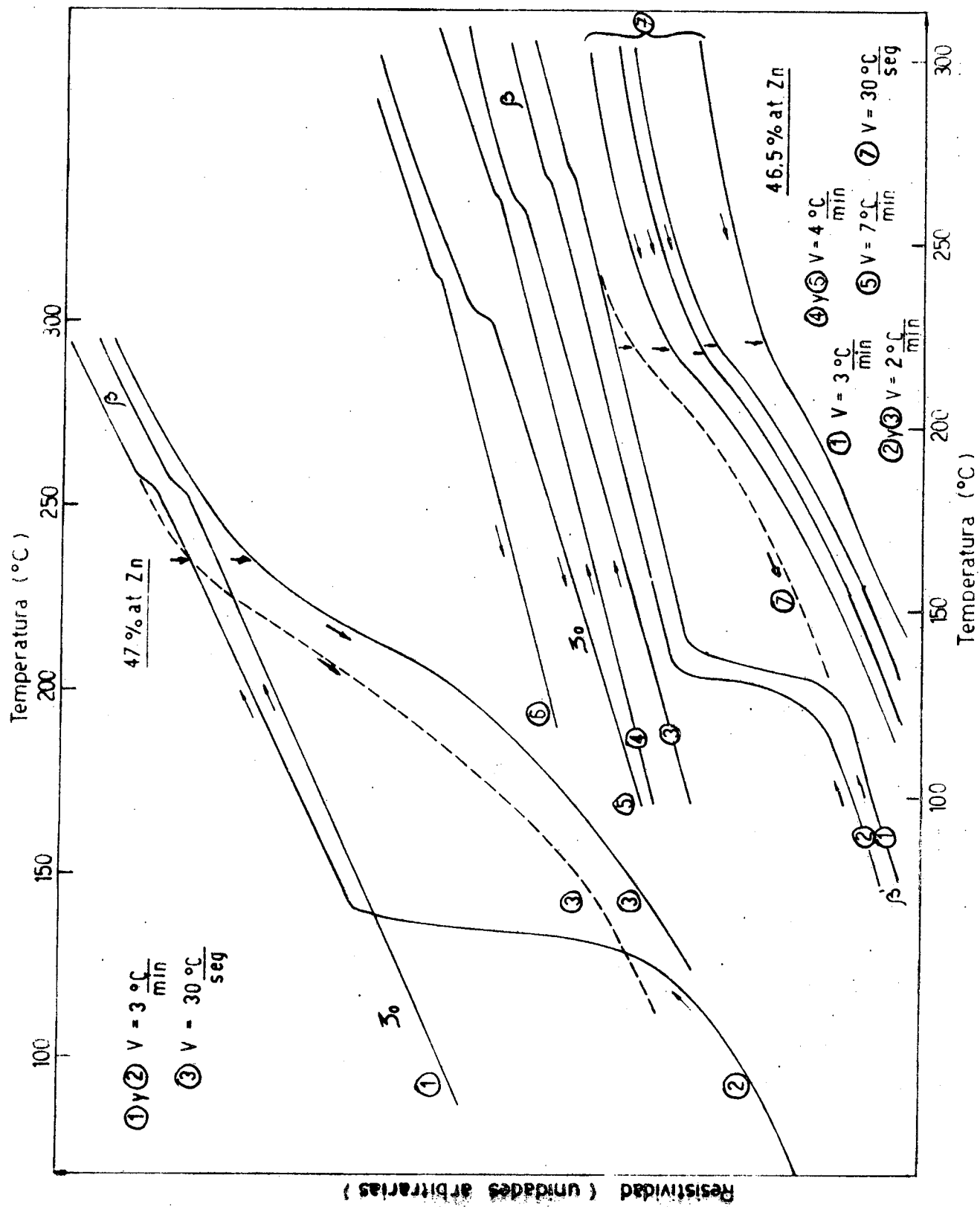


FIG. 2.6

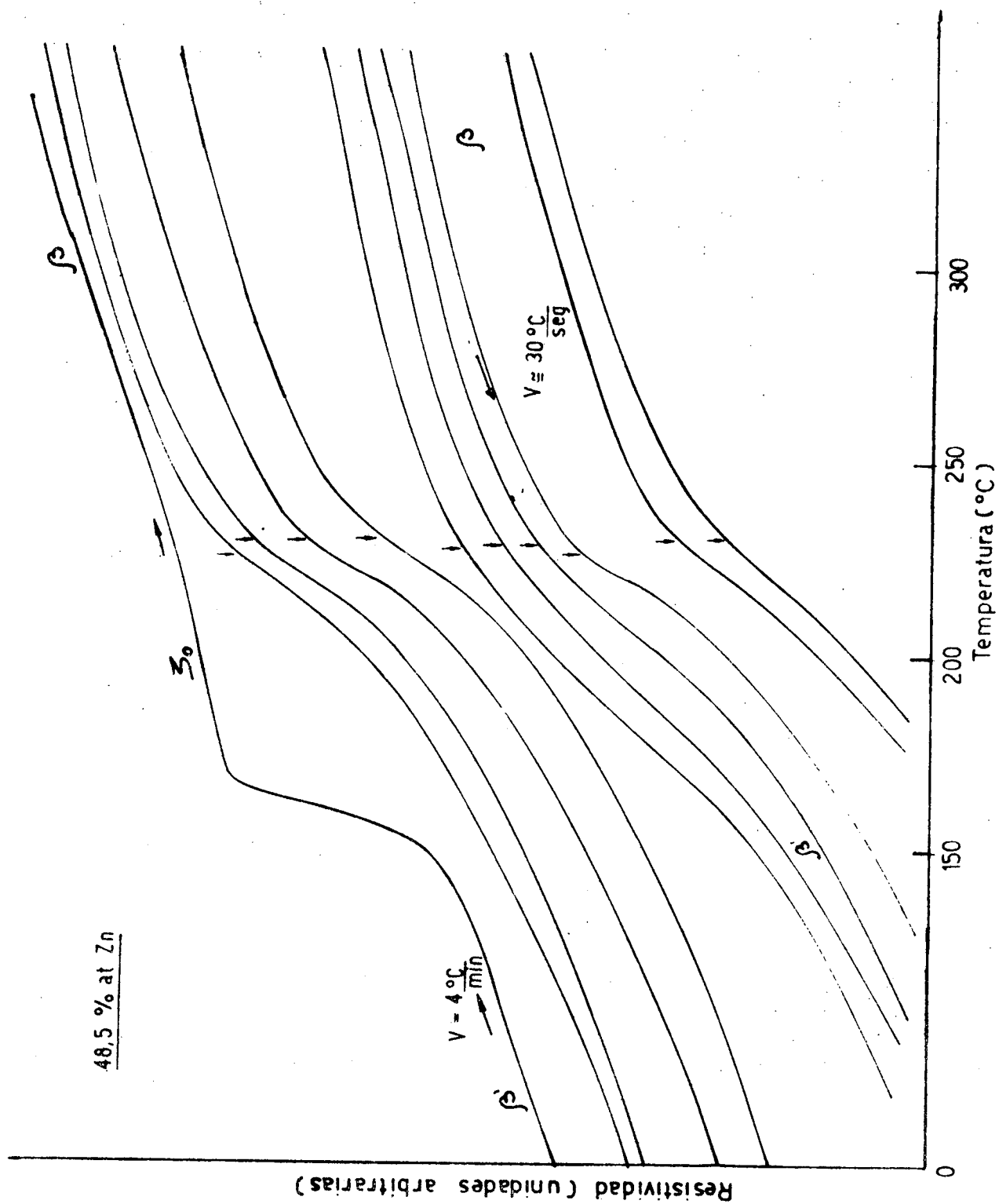


FIG. 2.7

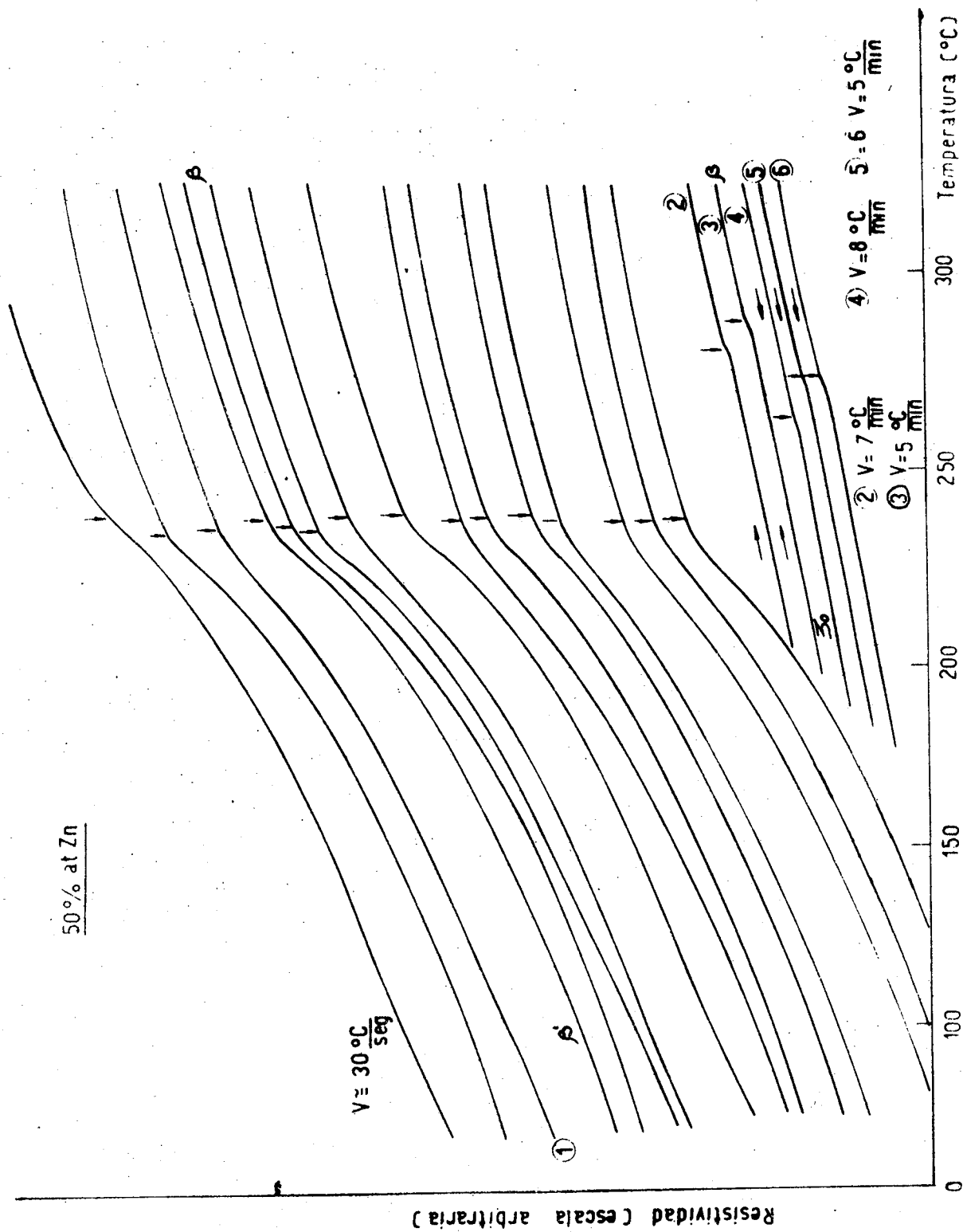


FIG. 2.3

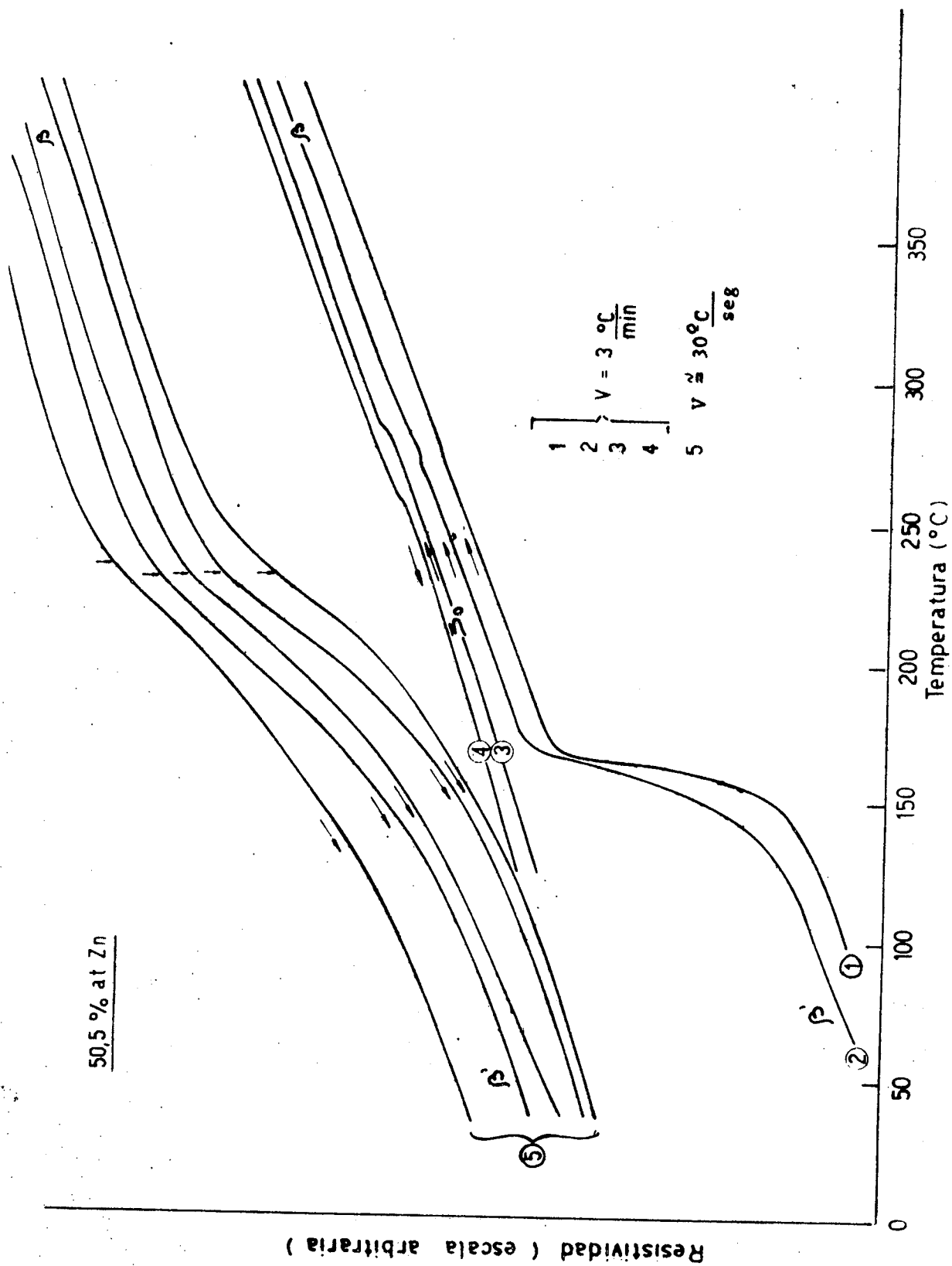


FIG. 2.9

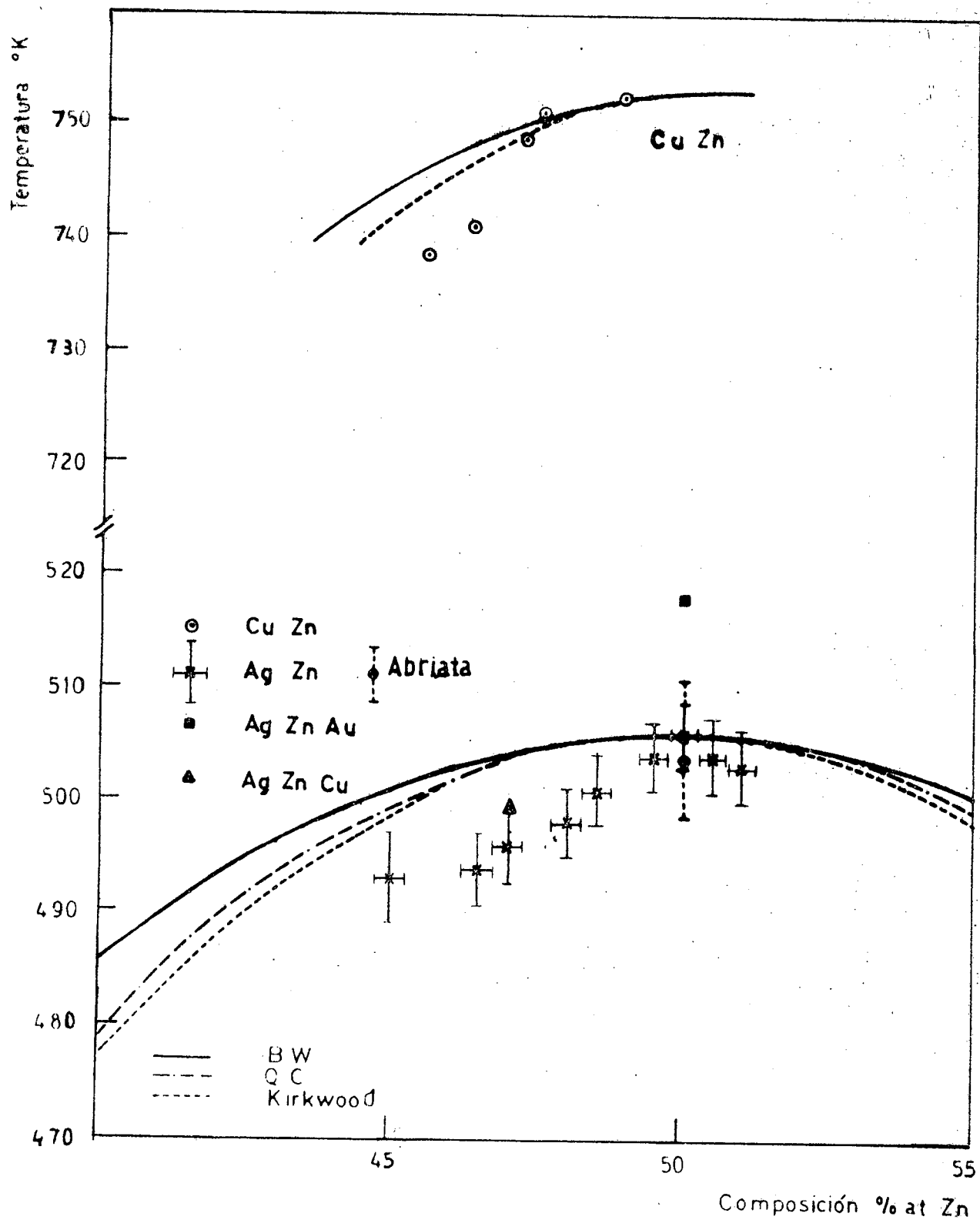


FIG. 2.10

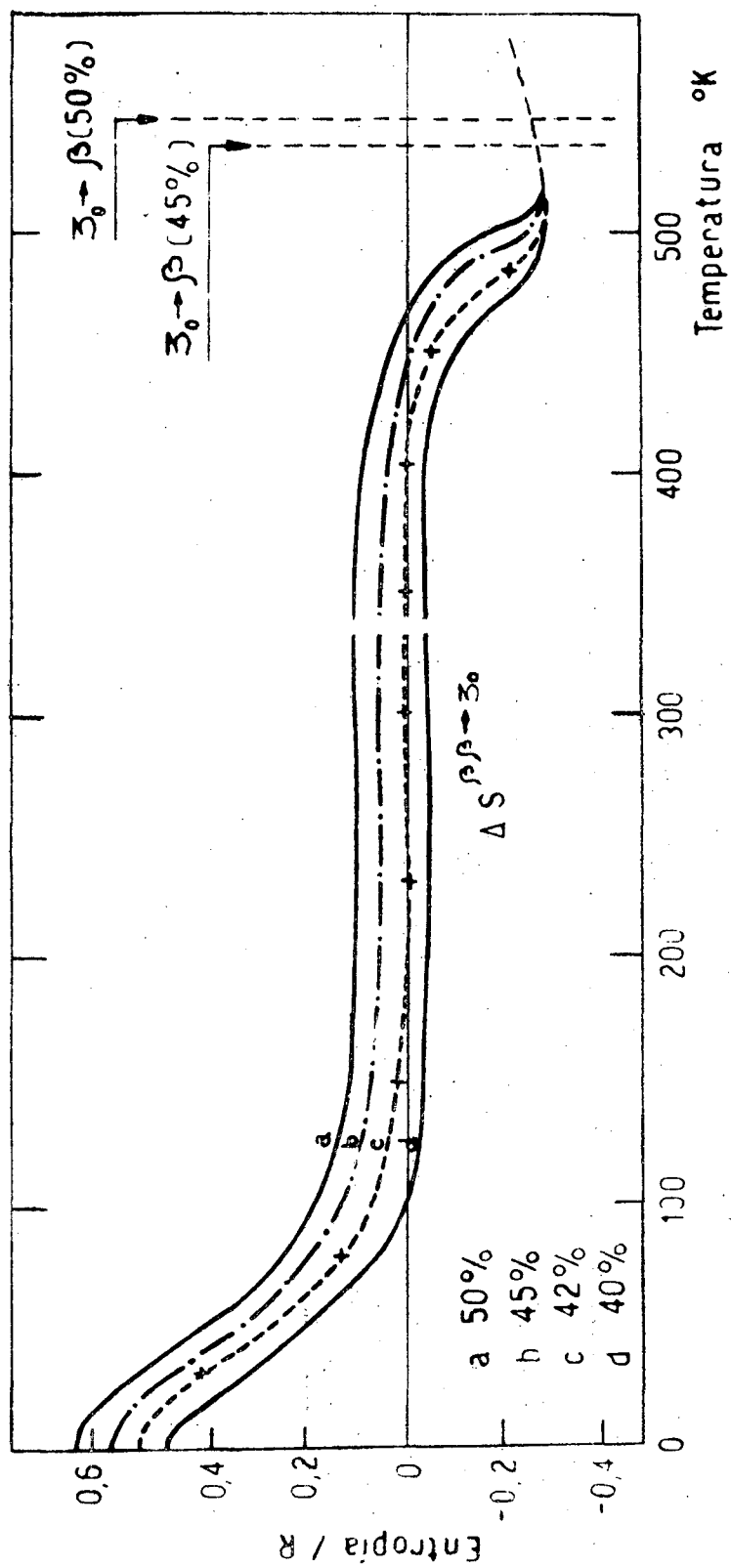


FIG. 3.1

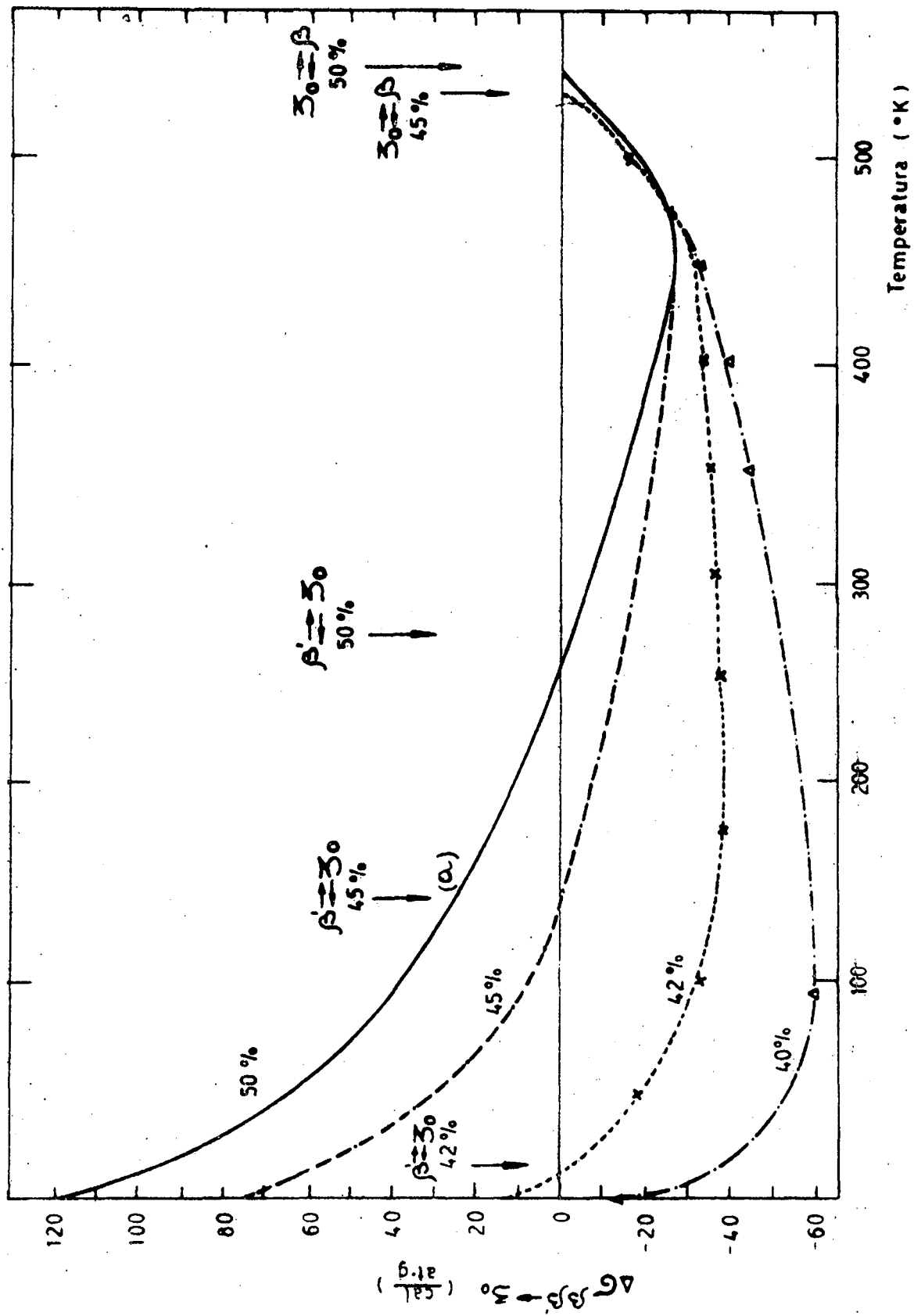


FIG. 3.2