

RANGO DE AMORFIZACIÓN Y PROCESOS DE RECRISTALIZACIÓN EN ALEACIONES DEL SISTEMA MgGaSn

M. Fontana y B. Arcondo

Laboratorio de Sólidos Amorfos, Departamento de Física (FIUBA) Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Paseo Colón 850 (1603) Buenos Aires.

Varias aleaciones de composiciones pertenecientes a la zona rica en Mg del sistema MgGaSn fueron templadas desde el líquido, encontrándose una zona de amorfización en el entorno del eutéctico binario $Mg_{80.87}Ga_{19.13}$ (% at.). Se estudiaron los procesos de recristalización en aleaciones amorfas con y sin Sn de composiciones $Mg_{81.09}Ga_{18.91}$ y $Mg_{80.57}Ga_{17.76}Sn_{1.67}$ (% at.) por medidas isotérmicas de resistividad a distintas temperaturas y por difracción de rayos X. Se observó que una pequeña adición de estaño al eutéctico binario MgGa produce cambios muy importantes en los productos de la recristalización así como en los tiempos típicos de evolución. Se calcularon las energías de activación para los amorfos estudiados. Se indica, en primera aproximación, el rango de amorfización ternario.

MgGaSn alloys with compositions located in the Mg rich corner of the ternary phases diagram were rapidly quenched. An amorfization zone was found around the binary eutectic $Mg_{80.87}Ga_{19.13}$ (% at.). The recrystallization processes of $Mg_{81.09}Ga_{18.91}$ and $Mg_{80.57}Ga_{17.76}Sn_{1.67}$ amorphous alloy were studied by means of X ray diffraction and isothermal measurements of electrical resistivity. A small amount of Sn added to the binary eutectic was found to modify the crystallization products and the evolution time. Crystallization activation energies were estimated. The amorfization zone, as a first approximation, is indicated.

I. INTRODUCCIÓN

El sistema binario MgGa tiene un rango de amorfización total alrededor de la composición del eutéctico Mg-Mg₅Ga₂ (19.13% at. Ga)¹. La temperatura de vidrio fue estimada en 117 °C². Una fase metaestable (M) ha sido obtenida en un primer paso como producto de cristalización a temperatura ambiente, y su orden local fue correlacionado con el orden de corto rango del amorfo de composición $Mg_{80.87}Ga_{19.13}$ ¹. El líquido MgGa a 700 °C puede ser descripto por un modelo de asociaciones fuertes, el orden de corto alcance del amorfo fue correlacionado con el del compuesto Mg₂Ga³.

Algunos trabajos⁴⁻⁵⁻⁶⁻⁷ analizan la influencia que tiene la tendencia a la asociación fuerte, en los líquidos, en la capacidad de formación de amorfos, cuando es empleado un enfriado rápido desde el líquido. Por otro lado, un aumento en la capacidad de formación de amorfos por la adición de Sn en sistemas binarios X-Mg (con X = Cu, Zn) fue reportado⁸⁻⁹⁻¹⁰, donde existe una fuerte tendencia a formar asociaciones tipo Mg₂Sn en el líquido.

La adición de Sn al eutéctico binario Mg-Mg₅Ga₂ ha sido estudiado¹¹ y no se reportaron fases adicionales, el Sn aparece en solución sólida en las mencionadas fases hasta por lo menos 1.7% at. de Sn.

Los objetivos de este trabajo son indicar en una primera aproximación el rango de amorfización ternario y analizar la influencia que tienen una pequeña cantidad de Sn adicionada al eutéctico binario Mg-Mg₅Ga₂ en la estabilidad de la fase amorfa estudiando en detalle los procesos de recristalización de dos aleaciones amorfas especialmente elegidas.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Las aleaciones de composiciones que se indican en la Tabla 1 fueron preparadas con materiales de pureza 99.99%, bajo atmósfera de Ar, en crisoles de grafito. La homogeneidad fue verificada por una inspección metalográfica.

Para todas las aleaciones indicadas en la Tabla 1 fueron obtenidas muestras en forma circular de 50-60 micrones de espesor por enfriamientos rápidos (ER) desde el líquido a 590-600 °C por la técnica "piston and anvil"¹² bajo atmósfera de Ar.

Para las distintas muestras se realizaron difractogramas de rayos X con radiación K α de Cu y a temperatura ambiente (20 °C).

En muestras (ER) de composiciones $Mg_{81.09}Ga_{18.91}$ y $Mg_{80.57}Ga_{17.76}Sn_{1.67}$ (% at.) fue medido el cambio en la resistividad eléctrica por el método

	Mg	Ga	Sn
A	81.09	18.91	0
B	83.84	16.16	0
C	86.81	13.19	0
D	78.83	21.17	0
E	79.77	19.24	0.99
F	80.57	17.76	1.67
G	75.92	18.89	5.19
H	84.86	9.73	5.41
I	74.03	9.19	16.78
J	71.64	26.33	2.03

Tabla 1. Composiciones en % atómico de las aleaciones preparadas.

de las cuatro puntas con un amplificador tipo lock-in en recocidos isotérmicos a cinco diferentes temperaturas (Tabla 2).

Muestras	Temperaturas (°C)				
Mg _{81.09} Ga _{18.91}	30±2	35±2	41±2	48±2	53±3
Mg _{80.57} Ga _{17.76} Sn _{1.67}	35±2	40±2	45±2	52±3	60.5±3

Tabla 2. Temperaturas de recocidos empleadas en los tratamientos térmicos.

III. RESULTADOS

Las muestras (ER) son ubicadas en el diagrama ternario de la Fig. 1. Se indica en la misma figura el rango de amorfización.

En las Figs. 2 y 3 se muestran los espectros característicos de difracción de rayos X para los amorfos de composición Mg_{81.09}Ga_{18.91} y Mg_{80.57}Ga_{17.76}Sn_{1.67} (% at.). Se observa que ambos amorfos evolucionan a temperatura ambiente hacia distintas fases cristalina indicándose para cada espectro de las figuras mencionadas el tiempo de evolución. Los primeros espectros muestran, al cabo de 2 a 3 horas de obtenida la muestra, la presencia de una fase amorfa y de fases cristalinas muy minoritarias, se identifican tres líneas correspondientes a las fases de equilibrio Mg₅Ga₂ y Mg.

El producto de evolución del amorfo binario es la fase M. En el proceso de cristalización del amorfo de composición Mg_{80.57}Ga_{17.76}Sn_{1.67} crecen las fases de equilibrio (Mg₅Ga₂ y Mg) y luego de un

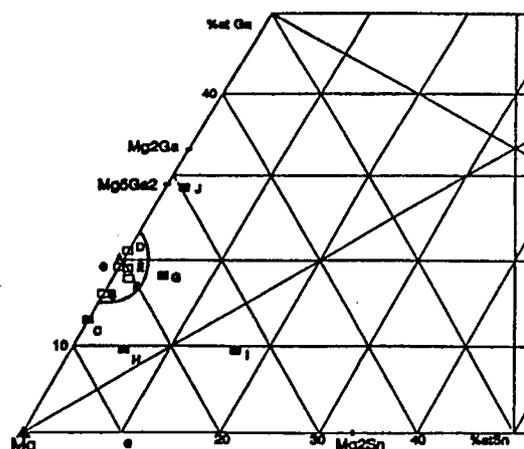


Fig. 1: Zona de amorfización propuesta (—) para sistemas MgGaSn. Ubicación en el diagrama ternario MgGaSn de las muestras enfriadas rápidamente, se indican las muestras cuyo resultado de un enfriado rápido es mayoritariamente amorfo (□) y cuales es mayoritariamente cristalino (■).

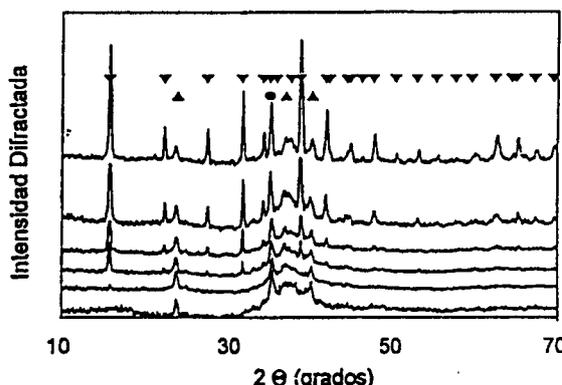


Fig. 2: Difractogramas de rayos X, obtenidos con radiación K α de Cu, de la muestra de composición Mg_{81.09}Ga_{18.91} bajo un recocido isotérmico a temperatura ambiente. El tiempo de evolución es (a) 2-3 hs.; (b) 3-4 hs.; (c) 7-8 hs.; (d) 11.5 hs.; (e) 14.5 hs.; y (f) 480 hs. Se indican las líneas de difracción de las fases cristalinas Mg (●), Mg₅Ga₂ (▲) y metaestable (▼).

tiempo de incubación comienza, como se observa en la Fig. 3, a crecer la fase M.

En ambas figuras se indican las líneas de difracción correspondientes a las fases cristalinas en juego.

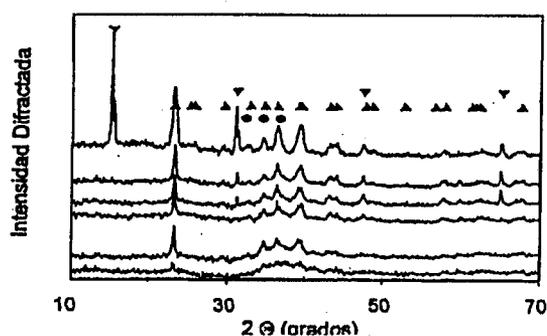


Fig. 3: Difractogramas de rayos X, obtenidos con radiación $K\alpha$ de Cu, de la muestra de composición $Mg_{80.57}Ga_{17.76}Sn_{1.67}$ bajo un recocido isotérmico a temperatura ambiente. El tiempo de evolución es (a) 2-3 hs.; (b) 24 hs.; (c) 120 hs.; (d) 168 hs.; (e) 192 hs.; y (f) 1000 hs. Se indican las líneas de difracción de las fases cristalinas Mg(\circ), Mg_3Ga_2 (\blacktriangle) y metaestable (\blacktriangledown).

IV. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

La cristalización de amorfos es representada por la ecuación Johnson-Mehl-Avrami¹³:

$$X_c(t) = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (1)$$

siendo $X_c(t)$ la fracción cristalina a tiempo t , k es la razón de cristalización y n un exponente que depende del modo de cristalización.

En este trabajo $X_c(t)$ es obtenida a partir de las medidas de resistividad, como primera aproximación, por la relación lineal:

$$X_c(t) = (1 - R/R_0(t)) / (1 - R/R_0 \text{ min.}) \quad (2)$$

donde $R/R_0 \text{ min.}$ es el mínimo valor de la resistividad normalizada al valor inicial R/R_0 .

Linealizando (1), se obtiene un gráfico $\ln((1 - X_c(t))^{-1})$ vs. $\ln(t)$ debe ser una línea recta de pendiente n . Estos gráficos para los distintos recocidos de las muestras de composiciones $Mg_{81.09}Ga_{18.91}$ y $Mg_{80.57}Ga_{17.76}Sn_{1.67}$ son mostrados en las Figs. 4 y 5 respectivamente. Cada gráfico consiste de una línea quebrada, correspondiendo a dos etapas del proceso de cristalización con pendientes $n1$ y $n2$, que se obtienen por cuadrados mínimos.

Los valores promedios de cada etapa son:

$Mg_{81.09}Ga_{18.91}$		$Mg_{80.57}Ga_{17.76}Sn_{1.67}$	
n1	n2	n1	n2
3.1 ± 0.3	1.3 ± 0.5	3.0 ± 0.3	1.1 ± 0.4

Los valores obtenidos de n no registran influencia de la presencia de Sn. Estos valores indican que el proceso de crecimiento es controlado por la interfase¹³. Las dos etapas de crecimiento pueden ser asociadas a la forma plana de las muestras. En un primer paso, la cristalización es tridimensional con una razón de nucleación decreciente. Luego de un tiempo el proceso de crecimiento es bidimensional con saturación del número de núcleos cristalinos.

Si el rango de temperaturas es pequeño, la dependencia de la razón de cristalización con la temperatura obedece a una expresión tipo Arrhenius, esto es, existe una relación lineal entre el logaritmo de la razón de cristalización y el recíproco de la temperatura absoluta T ¹⁴. Esto se aplica también a $t_{1/2}$, el tiempo necesario para que la resistividad cambie su valor en un 50% del cambio total. En estas circunstancias es posible definir una energía de activación empírica Ea por la ecuación

$$t_{1/2} = t_0 e^{(Ea/RT)} \quad (3)$$

donde R es la constante de los gases y t_0 un factor constante.

Linealizando Ec. (3), Ea/R es la pendiente en un gráfico $\ln t_{1/2}$ vs. $1/T$. Los valores de Ea y t_0 estimados por cuadrados mínimos son:

	$Mg_{81.09}Ga_{18.91}$	$Mg_{80.57}Ga_{17.76}Sn_{1.67}$
Ea (kJ/mol)	86 ± 8	116 ± 15
t_0 (hs.)	$5.7 \cdot 10^{-15}$	$1.4 \cdot 10^{-19}$

V. CONCLUSIONES

Se propone, en primera aproximación, un rango de amorfización ternario en el entorno del eutéctico binario MgGa.

El agregado de una pequeña cantidad de esta-

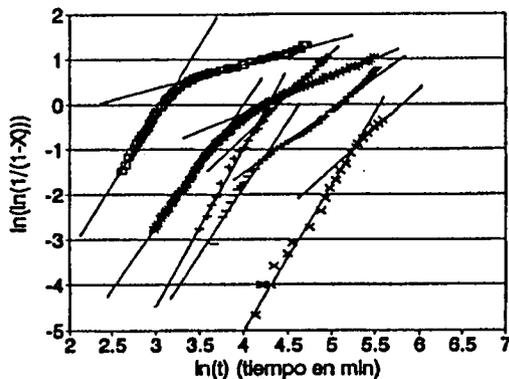


Fig. 4: Gráfico de $\ln(\ln(1/(1-X)))$ vs. $\ln(\text{tiempo})$ a varias temperaturas (x): 30°C, (-): 35°C, (+): 41°C, (*) : 47°C y (□) : 53°C correspondientes a la muestra de composición $Mg_{81.09} Ga_{18.91}$.

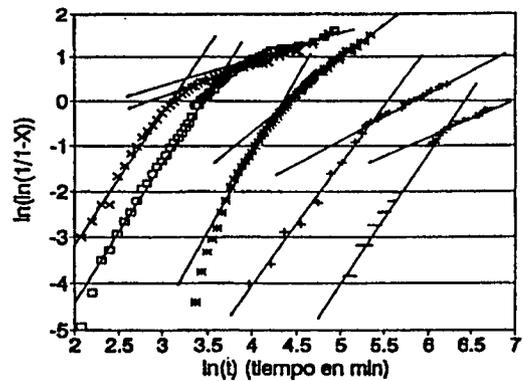


Fig. 5: Gráfico de $\ln(\ln(1/(1-X)))$ vs. $\ln(\text{tiempo})$ a varias temperaturas (-): 35°C, (+): 40°C, (*) : 45°C y (□) : 52°C y (x): 60°C correspondientes a la muestra de composición $Mg_{80.57} Ga_{17.76} Sn_{1.67}$.

ño (1.67% at.) al eutéctico binario produce amorfos más estables: la energía de activación es un 35% mayor y los tiempos típicos de evolución son de hasta 4 veces mayores para las muestras amorfas ternarias.

Los productos de cristalización de cada transformación son diferentes obteniéndose la fase metaestable M para las muestras binarias y mayoritariamente las fases de equilibrio para los amorfos que contienen estaño. El hecho de que después de la cristalización de las fases de equilibrio nuclea la metafase M en las muestras ternarias, sugiere que la difusión de Sn es una condición previa para la cristalización de la fase M.

El incremento en la energía de activación así como en los tiempos de evolución por la adición de Sn, es una consecuencia de los diferentes procesos de cristalización, una cristalización polimórfica en las muestras binarias y difusión más nucleación en la cristalización eutéctica de las muestras ternarias.

REFERENCIAS

1. Predel B., Hülse K. J. of Less-Common Metals 63, 45 (1979).
2. Predel, B. Physica 103B, 113 (1981).
3. Moser Z., Kawecka E., Sommer F., Predel B. Metall. Trans 13B, 71 (1982).
4. Sommer F., Bucher G., Predel B. J. of Physique C8, 563 (1980).
5. Sommer F., Fripan M., Predel B. Proc. 4th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, 209 (Sendai 1981).
6. Soemmer F. Z. Metallkde. 73, 72 (1982).
7. Soemmer F. Z. Metallkde. 73, 77 (1982).
8. Mingolo N., Arcondo B., Nassif E., Sirkin H. Z. Naturfosch. 41a, 1357-1360 (1986).
9. Sirkin H. Mingolo N., Nassif E., Arcondo B. J. of Non-Crystalline Solids 93, 323-330 (1987).
10. Mingolo N., Arcondo B., Nassif E., Sirkin H. J. of Non-Crystalline Solids 113, 161-166 (1989).
11. Fontana M. Arcondo B. Hyperfine Interactions. En prensa.
12. Quintana G., Sirkin H., Rosen M., Kurlat D., Frank E. Rev. Brasil Fis. 9, 1(1979).
13. Christian J. "The theory of transformations in metals and alloys". Pergamon Press, Oxford (1975).
14. Burke J. "Kinetics of Phase Transformation in Metals". Pergamon, Oxford, (1965).