

ESTUDIO DE FASES DEL SISTEMA TERNARIO MgGaSn EN LA ZONA RICA EN Mg

M. Fontana y B. Arcondo

Laboratorio de Sólidos Amorfos, Departamento de Física, Facultad de Ingeniería,
Universidad de Buenos Aires, Paseo Colón 850, (1063) Buenos Aires.

Se enfriaron rápidamente por el método de *Splat Cooling* aleaciones eutécticas de $(Mg_{80.87} Ga_{19.13})$, obteniendo la fase metaestable M reportada por otros autores. Tratando de la misma forma la aleación ternaria $(Mg_{80.87} Ga_{19.13})_{95} Sn_5$ se encontró como componente mayoritario $Mg_5 Ga_2$ con Sn en solución.

Por difracción de rayos X, espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente con fuente de SnO_3Ba y microsonda electrónica, se caracterizaron muestras de $(Mg_{71} Ga_{29})_{98} Sn_2$ y $(Mg_{67} Ga_{33})_{98} Sn_2$ con el fin de determinar la solubilidad del Sn en los compuestos $Mg_5 Ga_2$ y $Mg_2 Ga$ a distintas temperaturas y establecer el sitio ocupado por el Sn en la red.

INTRODUCCION

Muestras de MgGa de composiciones próximas a la del punto eutéctico, con concentraciones de Ga entre 17.9% y 19.6 % atómico, amorfizan en forma total enfriándolas desde el líquido con velocidades adecuadas⁽¹⁾. Muestras de composiciones entre 13.8% y 28.57% at. de Ga, enfriadas con la misma técnica amorfizan en forma parcial.

Predele et al.⁽¹⁾ establecen que en el proceso de cristalización de aquellos amorfos tiene lugar la aparición de una fase metaestable M, de estructura compleja, que caracterizan por difracción de rayos X.

Asimismo proponen⁽²⁾ que el orden de corto rango del líquido corresponde al de la fase metaestable. Los autores estiman la temperatura de *glass* en 117 °C.

Otros autores⁽³⁾ indican que el MgGa líquido, a 700 °C, puede ser descrito por un modelo de asociaciones, proponiendo una asociación con el orden de corto rango del $Mg_2 Ga$.

Debido a estas características, el sistema resulta interesante con el objeto de estudiar la influencia en la capacidad de amorfización de las asociaciones presentes en el líquido.

Con dicho objetivo se pensó introducir en el sistema una nueva asociación ajena a la matriz original. Estimamos que el agregado de Sn podría dar lugar a una asociación, $Mg_2 Sn$, que al igual que en otros sistemas^(4,5,6), tuviera un rol importante en la cinética de amorfización.

Los sistemas binarios MgGa, MgSn y GaSn fueron estudiados por varios autores^(7,8,9) sin embargo aun no hay referencias relativas al sistema ternario MgGaSn.

El presente trabajo pretende :

- 1) Dar una primera caracterización estructural de los compuestos de equilibrio en la zona rica en Mg ($Mg_5 Ga_2$ y $Mg_2 Ga$ con Sn en solución, $Mg_2 Sn$ con Ga en solución y Mg).
- 2) Analizar las muestras obtenidas por enfriamiento rápido en la zona de eventual amorfización del diagrama ternario, correspondiente a las cercanías del eutéctico binario $Mg_{80.87} Ga_{19.13}$.

PARTE EXPERIMENTAL.

Las aleaciones fueron preparadas por fusión de sus elementos, con un grado 4N de pureza, en la estequiometría precisa, en atmósfera de Ar y en un horno previamente evacuado.

Las composiciones de las muestras, expresadas en % atómico son las siguientes:

- A $Mg_{80.87} Ga_{19.13}$
- B $(Mg_{80.87} Ga_{19.13})_{95} Sn_5$
- C $Mg_5 Ga_2$
- D $(Mg_{71} Ga_{29})_{98} Sn_2$
- E $(Mg_{67} Ga_{33})_{98} Sn_2$
- F $Mg_{67} Sn_{23} Ga_{10}$

Las muestras D, E y F fueron hechas con el objeto de caracterizar a los compuestos binarios $Mg_5 Ga_2$, $Mg_2 Ga$ y $Mg_2 Sn$ respectivamente, que tienen solubilidad de Sn los dos primeros y de Ga el tercero, en el sistema ternario.

Se enfriaron rápidamente por un método de impacto *piston and anvil* muestras A desde temperaturas iniciales de 500°C, 540°C y 682°C, y muestras B desde 830°C y 920°C, obteniendo láminas con espesores del orden de 50 μm .

La composición de cada fase de las muestras B, D y E fue obtenida por microsonda electrónica.

Se realizó un recocido de la muestra D durante 24 horas a 400°C bajando luego hasta temperatura ambiente a razón de 1°/ min.

Todas las muestras obtenidas se caracterizaron por difracción de rayos X con tubos de Cu y Co, y, aquellas que contenían Sn, por espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente con fuente de SnO₃Ba. En los casos relevantes se calcularon los parámetros de red.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 1 se reportan, para cada una de las muestras estudiadas, las fases presentes identificadas a partir de los difractogramas de rayos X, su composición establecida por microsonda electrónica, y las medidas de corrimiento isomérico IS, desdoblamiento cuadrupolar δ y ancho de línea Γ de los correspondientes espectros Mössbauer.

Los difractogramas de rayos X característicos de los compuestos Mg₂Ga con Sn en solución o Mg₅Ga₂ con Sn en solución, reproducen los patrones de los compuestos binarios. Se observan corrimientos en los picos que se corresponden en ambos casos con aumentos en los parámetros de red., (Tabla 2).

Las medidas de composición realizadas por microsonda en las soluciones sólidas mencionadas, indican que el Sn ingresa a expensas de la concentración de Mg aunque crece la concentración de Ga. En el caso del Mg₅Ga₂ se aparta de la estequiometría de equilibrio (Mg_(1-x)Sn_x)₅Ga₂.

Los espectros Mössbauer de Mg₅Ga₂ con Sn disuelto indican que el Sn se encuentra en un sitio único de alta simetría. Algunos ajustes sugieren la existencia de un pequeño gradiente de campo eléctrico. Recocidos de las muestras Rc(D), fig. 1, denotan relajación estructural a través de un crecimiento del desdoblamiento cuadrupolar.

Los espectros Mössbauer correspondientes a muestras de Mg₂Ga con Sn en solución sólida, muestran al Sn en un sitio de simetría no cúbica bajo un fuerte gradiente de campo eléctrico.

Medidas de composición por microsonda indican que el Mg₂Sn, componente minoritario en varias muestras, disuelve grandes cantidades de Ga. Asimismo se determinó la presencia de Ga y Sn disueltos en Mg.

Las líneas del espectro de difracción de rayos X del compuesto Mg₂Sn con Ga en solución, se

corresponden a una red cúbica similar a la del compuesto Mg₂Sn con un parámetro de red algo menor (Tabla 2).

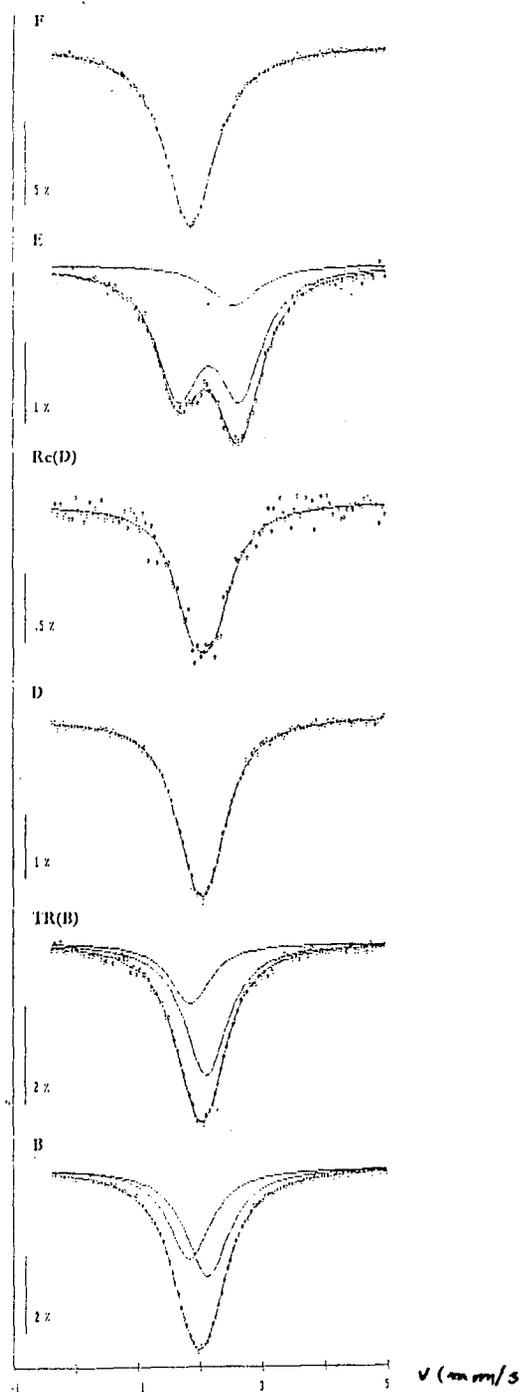


Figura 1: Espectros Mössbauer a T ambiente con fuente de SnO₃ Ba de las muestras B, D, E, y F así como de las obtenidas por recocido de la muestra D a 400 °C por 24 horas, Rc (D), y por templado rápido de la muestra B desde el líquido a 920 °C, TR(B).

MUESTRA	RAYOS x (fases presentes)	MÖSSBAUER	MICROSONDA (composición % at)
A	Mg Mg ₅ Ga ₂		
B	Mg ₂ Sn Mg ₅ Ga ₂ componente más abundante Mg	IS = 1.85 mm/s (52%) Γ = 0.90 mm/s IS = 2.11 mm/s (48%) Γ = 0.89 mm/s	Mg _{64.1} Ga _{7.6} Sn _{28.3} Mg _{68.7} Ga _{30.4} Sn _{0.9} Mg _{95.0} Ga _{3.8} Sn _{0.4}
C	Mg ₅ Ga ₂ (a=13.708, b=7.017, c=6.020)		
D	Mg ₅ Ga ₂ (a=13.805, b=7.061, c=6.054)	IS=2.06 mm/s Γ=0.79 mm/s δ=0.27 mm/s	Mg _{68.7} Ga _{30.4} Sn _{0.9}
D	Mg ₂ Ga (a=7.81, c=6.89)	IS=2.15 mm/s (83%) Γ=0.87 mm/s δ=1.00 mm/s	Mg _{60.5} Ga _{38.4} Sn _{1.1}
	no se detecta Sn	IS=1.85 mm/s (17%) Γ=0.87 mm/s	trazas de Sn
F	Mg ₂ Sn (a=6.741)	IS=1.85 mm/s Γ=0.98 mm/s	
Rc (D)	Mg ₅ Ga ₂ (a=13.770, b=7.042, c=6.040)	IS=2.06 mm/s (83%) Γ=0.76 mm/s δ=0.35 mm/s	
TR (A) (500 °C y 540 °C)	Metaestable M com- ponente más abundante Mg ₅ Ga ₂ trazas		
TR (A) (682 °C)	Mg ₅ Ga ₂		
TR (B) (830 °C y 920 °C)	Mg ₂ Ga ₂	IS=2.12 mm/s (73%) Γ=0.88 mm/s	
	Mg ₂ Sn trazas	IS=1.85 mm/s (27%) Γ=0.79 mm/s	

Tabla 1: Resumen de los resultados obtenidos con diversas técnicas. En la primera columna, la muestra recocida se identifica por Rc y las templadas rápidamente por TR expresando a continuación la temperatura inicial. En la tercera columna, los porcentajes se refieren a área bajo el espectro de cada fase con respecto al área total.

COMPUESTO	BINARIO	TERNARIO
Mg ₅ Ga ₂	a = 13.708 Å b = 7.017 Å c = 6.020 Å	a = 13.805 Å (0.9% de Sn) b = 7.061 Å c = 6.064 Å
Mg ₂ Ga	a = 7.79 Å c = 6.89 Å	a = 7.81 Å (1% Sn) c = 6.89 Å
Mg ₂ Sn	a = 6.763 Å	a = 6.741 Å (<10% de Ga)

Tabla 2: Comparación entre parámetros de red de los compuestos binarios Mg₅Ga₂ (10), Mg₂Ga (11) y Mg₂Sn (12) y los obtenidos para esos mismos compuestos cuando se agrega el tercer elemento del ternario MgGaSn; entre paréntesis se indica el porcentaje atómico de este tercer elemento agregado.

Los espectros Mössbauer característicos de la muestra F presentan valores de corrimiento isomérico coincidentes con los característicos del Mg₂Sn. El ancho de línea no permite detectar variaciones en la segunda esfera de coordinación resultantes de sustituir Sn por Ga.

Al enfriar rápidamente muestras eutécticas binarias, se obtuvo la fase M para bajas temperaturas iniciales. Para temperaturas del líquido superiores, se obtuvieron las fases del equilibrio.

Al enfriar rápidamente muestras ternarias desde altas temperaturas, TR(B), se obtuvieron fases de equilibrio. Se observa por espectroscopía Mössbauer un aumento de la solubilidad de Sn en el Mg₅Ga₂ (fig. 1).

CONCLUSIONES

El Sn se incorpora a los compuestos de Mg y Ga sustituyendo al Mg. En la red de Mg₅Ga₂ el incremento preferencial de a y b indica que probablemente el Sn ocupe sitios de Mg(b).

El Ga se incorpora al Mg₂Sn sustituyendo el Sn, aunque no se descarta que se defina un rango de solubilidad.

La técnica de enfriamiento empleada parecería inadecuada para obtener amorfización del sistema estudiado.

Las temperaturas del líquido desde las cuales se obtienen las muestras de enfriado rápido tiene importancia en definir los resultados. Probablemente ello refleje la existencia de una evolución en la estructura del líquido en función de la temperatura.

El hecho que las muestras con Sn no muestren mas que un aumento de solubilidad al enfriarlas rápidamente, puede deberse a la alta temperatura inicial. Sin embargo no podemos descartar que el Sn facilite la cristalización del Mg₅ Ga₂.

REFERENCIAS

- 1) Predel B., Hülse K., J. of Less-Common Metals 63 (1979), 45-56.
- 2) Predel B., Physica 103 B (1981), 113-122.
- 3) Moser Z., Kawecka E., Sommer F., Predel B., Metall. Trans 13 B (1982), 71.
- 4) Mingolo N., Arcondo B., Nassif E., Sirkin H., Z. Naturforsch. 41 a (1986), 1357-1360.
- 5) Sirkin H., Mingolo N., Nassif E., Arcondo B., J. of Non-Crystalline Solids 93 (1987), 323-330.
- 6) Mingolo N., Nassif E., Arcondo B., Sirkin H., J. of Non-Crystalline Solids 113 (1989), 161-166.
- 7) Nayeb A.A., Clark J.B., Bulletin of Alloy Phase Diagrams 6, 5 (1985), 434-438.
- 8) Nayeb A.A., Clark J.B., Bulletin of Alloy Phase Diagrams 5, 5 (1984), 466-475.
- 9) Hansen M., Anderko K., Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill, New York (1958).
- 10) Schubert K., Gauzzi F., Frank K., Z. Metallkunde 54 (7) (1963), 422-429.
- 11) Frank K., Schubert K., J. of Less-Common Metals 20 (1970) 215-221.
- 12) Swanson et al., NBS Circular 539, 5, 41 (1955).