

MODELO CINETICO PARA LA FORMACION DE AMORFOS POR ADICION DE PARTICULAS PERTURBADORAS.

O.E.Martínez*,

*Departamento de Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad Nacional de Buenos Aires,
Ciudad Universitaria, Pabellón I, 1429 Buenos Aires.*

N.Mingolo,

*Grupo Sólidos Amorfos,
Departamento de Física, Facultad de Ingeniería,
Universidad de Buenos Aires, Paseo Colón 850, 1063 Buenos Aires.*

Se analiza teóricamente la cinética de cristalización durante el enfriamiento ultrarápido de aleaciones metálicas, para el caso en que se agregan pequeñas partículas que perturban su cristalización. El efecto de las partículas perturbadoras es agregar un término de superficie a la energía de Gibbs del núcleo cristalino. Dicho término es proporcional a la fracción en volumen de partículas, inversamente proporcional al radio de las partículas y creciente con la energía de superficie entre la fase de las partículas perturbadoras y la fase cristalina de la aleación que se pretende amorfizar. Este cambio en la energía de Gibbs modifica ligeramente la temperatura de fusión, pero afecta sensiblemente la frecuencia de nucleación.

Una pequeña reducción de apenas 1% en la temperatura de fusión puede afectar la velocidad crítica de enfriamiento para formación de vidrio en ordenes de magnitud.

I. INTRODUCCION

En un trabajo anterior¹ se analizó teóricamente el efecto del agregado de nanopartículas en la cinética de cristalización de aleaciones metálicas. Se mostró que hay una disminución de la temperatura efectiva de fusión que afecta en forma sensible a la velocidad de nucleación, debido al cambio de la energía de Gibbs por la interacción entre la superficie de las partículas con la fase que pretende cristalizar. Con este modelo se pueden interpretar resultados experimentales anteriores²⁻⁴ en los que se demostró que el agregado de partículas favorecía la capacidad de amorfización de aleaciones metálicas. Las partículas se introducían por medio del agregado a una aleación binaria de un tercer elemento con una fuerte tendencia a asociarse con uno de los elementos de la aleación. El modelo permitió discernir si el agregado de partículas afectaba la velocidad de nucleación o la de crecimiento de la fase cristalina, las dos maneras de controlar la velocidad de cristalización para la fabricación de materiales amorfos^{5,6}.

En este trabajo se mostrará que el efecto de las partículas perturbadoras (PP) no es sólo el de modificarla temperatura de fusión, sino el de modificar la energía libre de los núcleos sobrenfriados, aumentando su tamaño crítico, y con ello afectando en forma aún más sensible su velocidad de nucleación. El efecto de las partículas quedará ahora caracterizado por dos

parámetros independientes, mientras que la variación de la temperatura de fusión queda definida por un único parámetro, dependiente de la partícula agregada y de la matriz receptora.

II. VARIACION DE LA ENERGIA LIBRE DE LOS NUCLEOS CRITICOS

Mantendremos las hipótesis utilizadas en el trabajo anterior¹, las partículas se supondrán esféricas e idénticas de radio r_0 y sólo interactúan con la matriz a través de las energías de superficie σ_{cp} con el cristal y σ_{lp} con el líquido. Bajo estas hipótesis una fracción en volumen f de partículas introducen una superficie adicional a los núcleos que escala linealmente con el volumen de los mismos. La energía libre agregada aparece entonces como un término de energía de volumen que modifica la temperatura de fusión T_f dando un nuevo valor T_{fn} que es

$$T_{fn} \simeq T_f \left[1 - \frac{b'f}{r_0} \frac{1}{(4/3)\pi \Delta H_f (1-f)} \right] \quad (1)$$

donde ΔH_f es la entalpía de fusión de la matriz y $b' = 4\pi(\sigma_{cp} - \sigma_{lp})$ caracteriza la variación de energía libre entre la interacción de las partículas con el cristal y con el líquido. Conviene definir un parámetro

*Investigador del CONICET

adimensional θ_r que caracterizará el corrimiento en la temperatura de fusión nueva (por el agregado de PP) respecto de la temperatura de fusión standard de la aleación

$$\theta_r = \frac{T_f - T_{fn}}{T_f} \quad (2)$$

De las ecuaciones (1) y (2) y la definición de b se obtiene

$$\theta_r = p \frac{3f}{(1-f)} \frac{R_0}{2r_0} = \alpha \frac{f}{(1-f)} \quad (3)$$

donde

$$R_0 = \frac{2\sigma_{cl}}{\Delta H_f} \quad (4)$$

es un parámetro característico de la aleación y que para metales es del orden del radio atómico medio⁷⁻⁹ y el parámetro p está definido por

$$p = \frac{\sigma_{cp} - \sigma_{lp}}{\sigma_{lc}} \quad (5)$$

Las partículas perturbadoras (PP) no sólo modifican la temperatura de fusión sino que incrementan la variación de la energía libre de Gibbs como¹

$$\Delta G = [a(1-f) + b'f/r_0] r^3 + br^2 \equiv Ar^3 + br^2 \quad (6)$$

donde el parámetro "a" corresponde a la fase en que cristaliza la matriz remanente, el término (1-f) aparece pues dicha fase no ocupa todo el volumen del núcleo. El parámetro "b" da cuenta de la interacción en la superficie líquido-cristal. El nuevo núcleo crítico tendrá un radio $r_{cn} = -2b/3A$ que expresado en términos del radio en ausencia de partículas r_c será

$$r^+ = \frac{r_{cn}}{r_c} = \frac{1}{(1-f) \left[1 - \frac{\alpha f}{(1-f)} \frac{1}{\Delta T_r T_r} \right]} \quad (7)$$

De esta ecuación se puede observar que para $\alpha < 0$ ($\theta_r > 0$) es $r^+ > 1$, por lo que el radio crítico con partículas perturbadoras es mayor que aquél en

ausencia de éstas, lo que disminuirá necesariamente la velocidad de nucleación.

Para calcular la velocidad de nucleación es necesario recalcular la variación de energía libre para la cristalización de un núcleo crítico. Reemplazando (7) en (6) se obtiene

$$\Delta G_{cn} = \Delta G_c (r^+)^2 \quad (8)$$

utilizando la aproximación dada por Davies¹⁰ para ΔG_c y (7) queda

$$\frac{\Delta G_{cn}}{RT} = \frac{1.07}{(T_r)^3 (1-f)^2 [\Delta T_r - \theta_r / T_r]^2} \quad (9)$$

Para el cálculo de la velocidad de crecimiento es necesario evaluar la variación de la energía libre de volumen con la temperatura, que resulta de (2) y (6)

$$\frac{-\Delta G_{vn}}{RT} = \frac{\Delta H_f (1-f)}{RT_r} \left[\Delta T_r - \frac{\theta_r}{T_r} \right] \quad (10)$$

donde se ha utilizado la aproximación de Hoffman¹¹

$$\Delta G_v = \Delta H_f \Delta T_r T_r \quad (11)$$

III. CAMBIOS EN LA VELOCIDAD DE ENFRÍAMIENTO CRÍTICA

Estas nuevas expresiones nos permiten calcular el tiempo necesario para generar una fracción X dada de material¹⁰

$$t \sim \left[\frac{X}{Iu^3} \right]^{1/4} = \frac{K_0 \eta}{T} \left[\frac{\exp \left[\frac{\Delta G_{cn}}{RT} \right]}{\{1 - \exp[-\Delta G_{vn} / (RT)]\}^3} \right]^{1/4} \quad (12)$$

donde η es la viscosidad que se calcula siguiendo la aproximación de Vogel-Fulcher¹ y K_0 es una constante característica del material, la cual no será evaluada por importar resaltar sólo cambios relativos entre curvas.

Utilizando (9) y (10) en (12) resulta:

$$t \sim \left[\frac{X}{Iu^3} \right]^{1/4} = \frac{K_0 \eta}{T} \left[\frac{\exp \left[\frac{1.07}{T_r^3 (1-f)^2 [\Delta T_r - \theta_r / T_r]^2} \right]}{\left[1 - \exp \left[\frac{-\Delta H_f (1-f)}{R T_r} (\Delta T_r - \frac{\theta_r}{T_r}) \right] \right]^3} \right]^{1/4} \quad (13)$$

Las curvas t vs. T (curvas TTT) obtenidas a partir de la ecuación (13) presentan un valor mínimo t_n a una temperatura T_n a partir del cual se calcula la velocidad de enfriamiento crítica $R_c = (T_f - T_n)/t_n$.

Las curvas descritas por la ecuación (13) son controladas por sólo dos parámetros independientes, que son la fracción en volumen f y α definido en la ecuación (3). Son estos dos parámetros los que controlan T_n y r_{cn} (la temperatura de fusión cinética y el radio crítico nuevos, debido al agregado de PP, respectivamente).

El parámetro f depende de la cantidad de partículas agregadas y es controlable experimentalmente en forma continua, mientras que α depende del tamaño y tipo de partícula (ecs. 3, 4 y 5), el tamaño no es controlable con la técnica descrita en las Refs. 2-4 y el tipo sólo puede variarse en forma discreta, no siendo medible experimentalmente. Una estimación^{8,12} de valores típicos para el parámetro α se puede obtener utilizando la relación $\sigma_{ic} / \Delta H_f = 0,45\Omega^{1/3}$, donde Ω es el volumen atómico. Asumiendo un parámetro $p=0,2$ como se discutió en la Ref.1, y si $\Omega = 26 \text{ \AA}^3$ se obtiene $\alpha = 0,06$ para un radio de PP $r_o = 12\text{\AA}$.

A partir de las curvas TTT se puede calcular la velocidad de enfriamiento crítica R_c . Como el tiempo está definido a menos de una constante multiplicativa K_o en (13), se calcula la velocidad de enfriamiento crítica relativa a cuando no se agregan partículas perturbadoras.

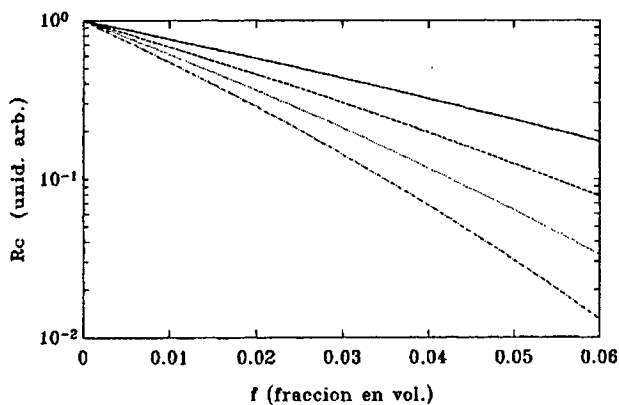


Fig. 1: Velocidad de enfriamiento crítica en función de la fracción en volumen de partículas perturbadoras. La velocidad de enfriamiento crítica se normalizó a la velocidad en ausencia de PP. De arriba hacia abajo las curvas corresponden a valores equiespaciados del parámetro α desde $\alpha = 0$ hasta $\alpha = 0,19$.

En la Fig. 1 se graficó la velocidad de enfriamiento crítica relativa en función de la fracción en volumen de partículas perturbadoras para distintos valores del parámetro α , entre 0 y 0,19. Este último valor corresponde a un corrimiento del 1% en la temperatura de fusión efectiva cuando $f = 0,05$ (valor máximo de partículas predicho por un modelo estadístico⁴). Se puede observar en esta figura que aún con pequeños cambios en la temperatura de fusión efectiva se pueden obtener cambios de órdenes de magnitud en la velocidad de enfriamiento crítica. La mejora es monótona con el aumento de α y de f , pero es necesario tener presente que en realidad existe un valor óptimo de f que fué discutido en la Ref.4. Dicho óptimo no aparece en las curvas TTT ya que para derivarlas no se tiene en cuenta la posibilidad de segregación de la fase correspondiente a las partículas perturbadoras. En efecto, en estas curvas f es la fracción en volumen de PP resultante, no la fracción adicionada a la fundición madre, y por ello hay un máximo realizable con la técnica experimental descrita en las referencias 2 a 4. Por encima de dicho valor la fase es segregada y f no aumenta.

Las curvas anteriores fueron trazadas utilizando los valores de las magnitudes termodinámicas $(\Delta H_f, T_g)$ de la fase Mg_7Zn_3 ¹³.

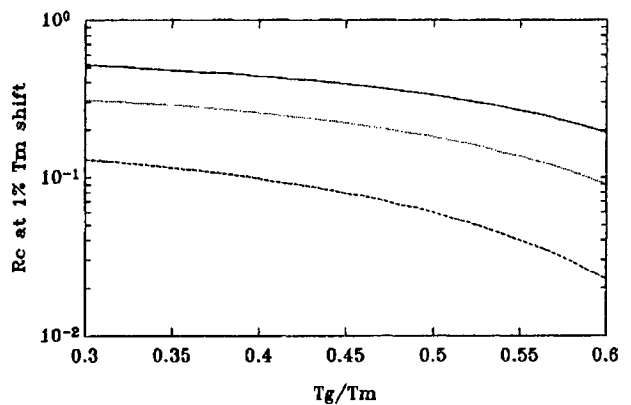


Fig. 2: Cambios en la velocidad de enfriamiento crítica en función del cociente entre la temperatura de la transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_f). Todas las curvas corresponden a $\theta_r = 0,01$. (a) (línea sólida) obtenida con el modelo de la Ref. 1, (b) (línea de puntos) con $f=0,01$ y (c) (línea de trazos) con $f = 0,05$.

En las curvas de la Fig.1 queda evidenciado que los dos parámetros (f y α) son relevantes para determinar el efecto de las PP sobre la capacidad de amortiguación. Para mostrar que el efecto sobre el tamaño crítico de los núcleos es aún mas relevante que el cambio de temperatura efectiva de fusión se

trazaron las curvas que aparecen en la Fig.2. Se graficó en este caso el cambio en la velocidad de enfriamiento crítica por el agregado de partículas en función de la temperatura de transición vítrea normalizada (que es una medida de la capacidad de amorfización en ausencia de PP). El parámetro que se mantuvo constante es ahora la temperatura de fusión efectiva reducida θ_r , y se graficó para dos valores de f (0,01 y 0,05), así como la curva obtenida con el modelo de la Ref.1 que sólo tiene en cuenta el cambio θ_r . Es evidente que el cambio que aparece con el nuevo modelo es sustancialmente mayor, y que son necesarios dos parámetros para su caracterización.

IV. CONCLUSIONES

El efecto de las partículas perturbadoras es agregar un término de superficie a la energía de Gibbs del núcleo cristalino. Dicho término es proporcional a la fracción en volumen de partículas, inversamente proporcional al radio de las partículas y creciente con la energía de superficie entre la fase de las partículas perturbadoras y la fase cristalina de la aleación que se pretende amorfizar. Este cambio en la energía de Gibbs modifica ligeramente la temperatura de fusión, pero afecta sensiblemente la frecuencia de nucleación.

Una pequeña reducción de apenas 1% en la temperatura de fusión puede afectar la velocidad crítica de enfriamiento para formación de vidrio en órdenes de magnitud.

El modelo presentado indica que el efecto de las partículas perturbadoras puede describirse a través de dos parámetros, la fracción en volumen f y el coeficiente α . El efecto del radio de las partículas y

la energía de superficie aparece sólo en el parámetro α que debe ser maximizado. Para que el término de energía de superficie sea favorable es necesario seleccionar las partículas perturbadoras de modo que su estructura cristalina y parámetro de red sean muy distintos a los de la fase cristalina que se quiere obstaculizar.

REFERENCIAS

- 1.N.Mingolo y O.E.Martínez. J. Non-Cryst. Solids. Aceptado.
- 2.N.Mingolo, B.Arcondo, E.Nassif and H.Sirkin, Z.Naturforsch **41a**, 1357(1986).
- 3.H.Sirkin, N.Mingolo, E.Nassif and B.Arcondo, J.Non-Cryst. Solids **93**, 323 (1987).
- 4.N.Mingolo, B.Arcondo, E.Nassif and H.Sirkin, J.Non-Cryst. Solids **113**, 161 (1989).
- 5.H.A.Davies, *Amorphous Metallic Alloys*. Monographs in Materials. Ed. F.E.Luborski (Butterworths, London, 1983) p.9.
- 6.D.R.Uhlmann, J.Non-Cryst. Solids **7**, 337(1972).
- 7.D.Turnbull. Trans. of Met. Soc. of AIME. **221**, 422, (1969).
- 8.D.Turnbull. J.Appl.Phys. **21**, 1022, (1950).
- 9.D.Turnbull. Contemp. Phys. **10**, 473, (1969).
- 10.H.A.Davies, vol 1, p1, Proc. 3rd.. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Ed. B.Cantor, The Metals Society, London (1978).
- 11.J.D.Hoffman, J.Chem.Phys. **29**, 1192, (1958).
- 12.Y.Nishi, A.Igarashi, Y.Kubo, N.Ninomiya y K. Mikagi. Mat Sci. and Eng. **97**, 199,(1980).
- 13.P.Andonov and P.Chieux. J.Non-Cryst. Solids, **93**, 331, (1987).

CEILAP
CITEFA CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA