

# Cinética de la transformación de fase $\alpha + \eta \rightarrow \beta$ , por microscopía electrónica de transmisión, de una aleación eutéctode Zn-Al solidificada rápidamente

A. Sandoval Jiménez

*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares,  
Carretera México-Toluca S/N La Marquesa, Ocoyoacac, 52750 México,  
Tel. 53297200 ext. 2253, FAX 53297329,  
ESIME U. Culhuacán, Depto. de Ing. Mecánica; IPN.*

J. Negrete Sánchez

*Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de SLP, 78210, Méx.*

G. Torres Villaseñor

*Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, 04510, Méx. D.F.*

Recibido el 31 de mayo de 2006; aceptado el 26 de septiembre de 2006

Usando la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET), se estableció la cinética de la transformación de fase de una aleación eutéctode Zn-Al solidificada rápidamente. Los experimentos de transformación de fase, en calentamiento y en enfriamiento, se realizaron y filmaron *in situ* en un microscopio electrónico de transmisión. La cinética se estableció considerando solamente el modelo matemático de Johnson-Mehl,  $y = 1 - e^{-kt^n}$ , donde  $y$  es la fracción transformada,  $k$  la constante de rapidez de reacción y  $n$  el orden de reacción;  $y$  se determinó midiendo el incremento de área de la fase  $\beta$  de alta temperatura, con respecto al tiempo, en las imágenes obtenidas de los videos de las transformaciones de fase;  $n$  y  $k$  son función de  $y$  y  $t$ .

*Descriptores:* Cinética; microscopía electrónica de transmisión; transformaciones de fase; aleación zinc-aluminio; solidificación rápida.

By using transmission electron microscopy (TEM) technique was established the phase transformations kinetic of a Zn-Al eutectoid alloy solidified rapidly. The phase transformations experiments were realized and filmed *in situ*, at heating and cooling, into a transmission electron microscope. The kinetic was established considering only the Johnson-Mehl mathematical model,  $y = 1 - e^{-kt^n}$ , where  $y$  is the fraction transformed,  $k$  is the rate constant reaction and  $n$  is the reaction order;  $y$  was determined by measuring area increase of the high temperature  $\beta$  phase, with regard to time, at video images of phase transformations;  $n$  and  $k$  are functions of  $y$  and  $t$ .

*Keywords:* Kinetics; transmission electron microscopy; phase transformations; zinc-aluminium alloy; rapid solidification.

PACS: 68.37.Lp; 61.50.Ks; 61.66.Dk

## 1. Introducción

Las técnicas usuales para establecer la cinética de las transformaciones de fase en estado sólido en metalurgia están fundamentadas en la variación de las propiedades físicas y mecánicas, por ejemplo, cambios en las dimensiones o volumen (dilatometría), resistividad eléctrica, propiedades magnéticas y dureza. La ventaja de utilizar los cambios de alguna propiedad física es la rapidez y facilidad de registro. La desventaja es que los valores absolutos de las concentraciones de las fases no son obtenidos y la relación entre la propiedad particular y la constitución del material no está disponible. Se supone que existe una relación lineal entre el valor de la propiedad observada y la fracción transformada o concentración de alguno de los componentes. Sobre las bases de esta suposición, la rapidez de reacción es igual a la rapidez de cambio de la propiedad física. La metalografía cuantitativa y difracción de rayos-X son dos de las técnicas usadas para establecer la cinética de las transformaciones de fase; para un estudio exacto se requiere del análisis de muestras con varios tiempos de reacción, por lo que es lento. Otros métodos requieren que las reacciones sean interrumpidas, lo cual les resta exactitud por alteraciones en las condiciones del experimento debido al enfriamiento y posterior calentamiento del

material, [1]. Otra técnica es la observación directa usando métodos de microscopía óptica y electrónica. La técnica de observación *in situ* de los cambios de la microestructura permite la investigación continua de las transformaciones de fase en una región seleccionada [2].

En éste trabajo se estableció la cinética de la transformación de fase en estado sólido, en calentamiento, de una microestructura granular-globular de una aleación eutéctode Zn-Al obtenida por solidificación rápida; además de la microestructura granular-globular, la solidificación rápida generó una microestructura de perlita fina, la cual se analizará en un trabajo aparte.

La cinética se estableció considerando solamente el modelo de Johnson-Mehl,  $y = 1 - e^{-kt^n}$ , donde  $y$  es la fracción transformada;  $y$  se calculó midiendo el incremento de área de la fase  $\beta$  de alta temperatura, con respecto al tiempo, en imágenes de las transformaciones de fase obtenidas de experimentos realizados *in situ* en un microscopio electrónico de transmisión.

### 1.1. Teoría de la cinética de transformaciones de fase en metales

La cinética a temperatura constante de las transformaciones de fase en metales se describe por una ecuación general del ti-

po  $y = f(t)$ , donde  $y$  es la fracción transformada al tiempo  $t$ . Cuando uno de los productos de una reacción es un catalizador para la misma, se denomina autocatalítica, es decir, la velocidad de reacción es una función de la concentración de los reactantes y de los productos. La descomposición eutectoide de la aleación Zn-Al es una reacción autocatalítica [3-6], el crecimiento de una fase ocurre a expensas de otras. La transformación implica la formación de nuevos dominios de producto referido como *nucleación* y el avance de fronteras de fase denominado *crecimiento* [1].

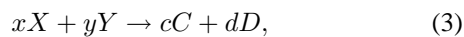
La cinética de las reacciones heterogéneas tiene soluciones empíricas. La ecuación

$$\frac{dy}{dt} = kt^{n-1}(1-y) \quad (1)$$

describe la cinética isotérmica de una amplia variedad de reacciones en metales. Integrando (1) se tiene

$$y = 1 - e^{-kt^n}, \quad (2)$$

donde  $y$  es la fracción transformada,  $k$  la constante de rapidez de reacción con dimensiones tiempo<sup>-1</sup>,  $t$  es el tiempo y  $n$  el orden de reacción. La rapidez de reacción es la rapidez de cambio de la fracción transformada. Considerando la ecuación general



la fracción transformada es

$$y(t) = \frac{c_X(0) - c_X(t)}{c_X(0) - c_X(\infty)} \quad (4)$$

donde  $c_X(0)$ ,  $c_X(t)$  y  $c_X(\infty)$  son las concentraciones de X, inicial, al tiempo  $t$  y al final de la reacción, respectivamente. La Ec. (2) se denomina de Johnson-Mehl. El valor de  $n$  es obtenido de la pendiente y  $k$  de la intersección con el eje  $\log t$  al graficar la Ec. (2) en forma logarítmica  $\log\log[1/(1-y)]$  versus  $\log t$ . Sin embargo, es mejor obtener  $k$  directamente de los datos o de la curva de transformación; de la Ec. (2),  $t=1/k$  cuando  $y=0.6321$  [1].

## 2. Detalles experimentales

Con elementos Al 99.8% y Zn 99.9% puros se preparó una aleación eutectoide en atmósfera de argón. La aleación se homogeneizó a 380°C por 24 horas y se enfrió en horno; la composición química obtenida por fluorescencia de rayos-X fue Zn-40.32Al% atómico. Partes del material homogeneizado se sometieron a solidificación rápida en un equipo de *melt spinning* en atmósfera de argón; la aleación se fundió en un crisol de zirconia con un orificio en el fondo; el fundido se impulsó con argón a presión sobre un disco de cobre de 20 cm de diámetro girando a 3,600 rpm. Se obtuvo una cinta de 1 mm de ancho y espesor variable, máximo de 40  $\mu\text{m}$ , con zonas transparentes a los electrones generados en el MET, por consiguiente no se requirió trabajo adicional de preparación

de muestras. Los experimentos de transformaciones de fase en calentamiento y en enfriamiento se realizaron y filmaron *in situ* en un MET JEOL 1200 trabajando a 120 kV, usando una platina de calentamiento con termopar de Pt-PtRh con control de temperatura de  $\pm 1$  °C y un sistema de video acoplado al equipo. En muestras de la misma cinta se realizaron microanálisis a temperatura ambiente con una microsonda acoplada a un MET JEOL 2100 a 200 kV.

## 3. Resultados y análisis

La solidificación rápida de aleaciones de Al genera fases metaestables y estructuras cuasicristalinas [7], además de microestructuras distintas a las que se obtienen por enfriamiento lento. En la aleación eutectoide Zn-Al el enfriamiento rápido generó dos tipos de microestructuras, una granular-globular y otra de perlita fina. La microestructura característica de las aleaciones Zn-Al es perlítica formada por placas de las fases  $\alpha$  y  $\eta$  de equilibrio [3-5].

### 3.1. Transformación de fase en calentamiento

En este trabajo se establece la cinética de la transformación de fase de la microestructura granular-globular formada por fases claras y oscuras (Fig. 1a).

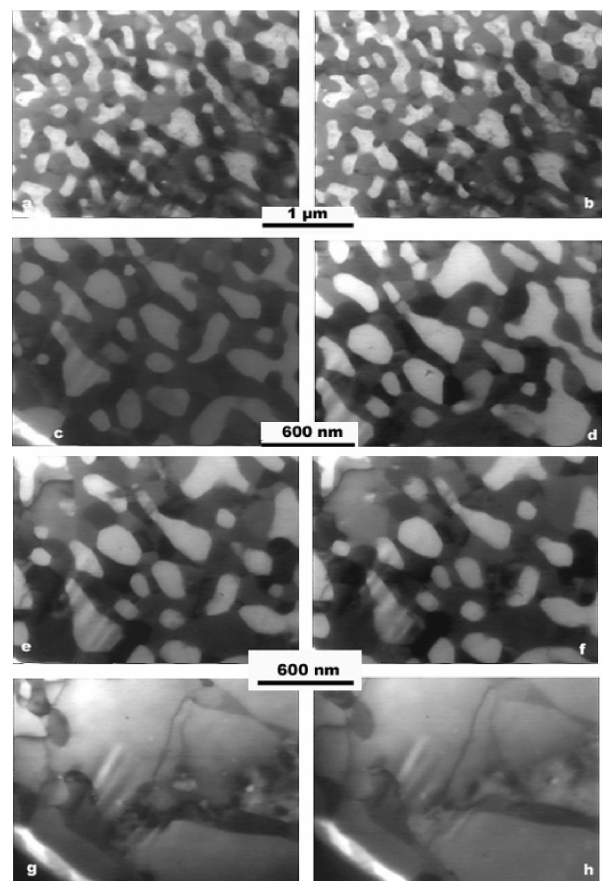


FIGURA 1. Transformación isotérmica de  $\alpha + \eta \rightarrow \beta$  a 283° a) 30 s, b) 49 s, c) 53 s, d) 55 s, e) 60 s, F) 70 s, g) 75 s, h) 90 s.

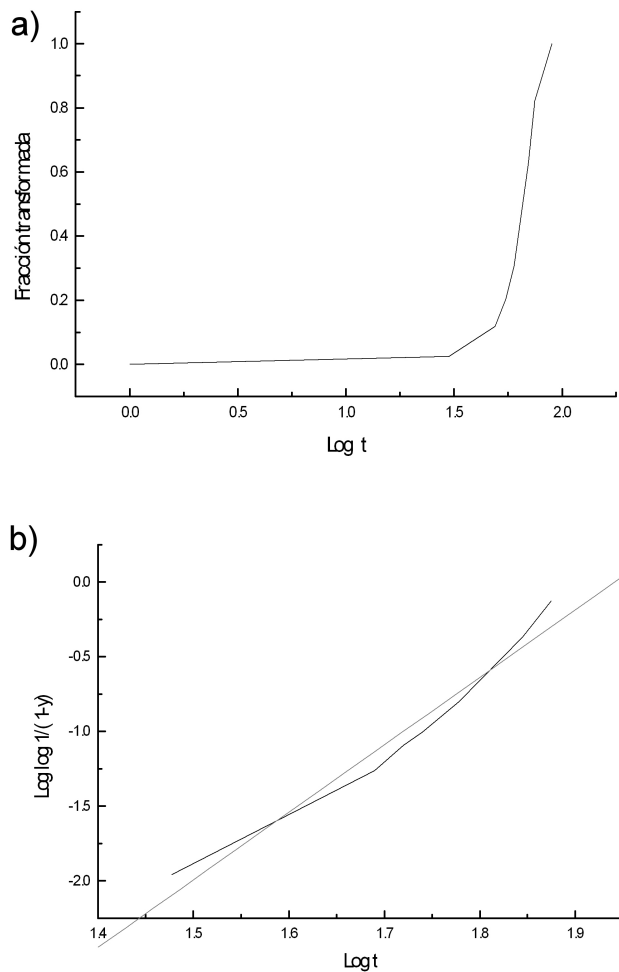


FIGURA 2. a) Gráfica de rapidez de transformación de fase en calentamiento; b) Gráfica logarítmica de la transformación de fase en calentamiento.

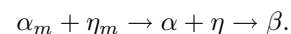
Los experimentos en calentamiento se iniciaron a temperatura ambiente. Las muestras se calentaron con una rapidez promedio de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , permitiendo la estabilización de la microestructura durante 2 minutos entre cada incremento de  $10^{\circ}\text{C}$  hasta alcanzar los  $260^{\circ}\text{C}$ ; a temperaturas superiores a  $260^{\circ}\text{C}$ , la rapidez de calentamiento se disminuyó a  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , con el mismo período de estabilización. El inicio de la transformación de fase se registró a  $283^{\circ}\text{C}$ , estabilizando la temperatura hasta su finalización. Para asegurar la totalidad de la transformación de fase, la temperatura se aumentó hasta  $350^{\circ}\text{C}$  permaneciendo constante durante 2 horas, no observándose cambio alguno. La fase de alta temperatura se denomina  $\beta$  y tiene una microestructura granular equiaxial con estructura cristalina triclínica [8]. En la Fig. 1a-h se muestra la secuencia de la transformación de fase.

La fracción transformada puede calcularse de la disminución de área por la disolución de las fases de baja temperatura o del crecimiento de zonas de la fase de alta temperatura. En calentamiento, la fracción transformada  $y$  se determinó midiendo el incremento de área de zonas de la fase  $\beta$  de alta temperatura, con respecto al tiempo; se analizaron imágenes

impresas obtenidas de los videos de las transformaciones de fase y se aplicó la Ec. (4). Los valores de  $y$  se graficaron versus el logaritmo del tiempo ( $\log t$ ) usando un programa comercial [9] (Fig. 2a); se obtuvo una gráfica *sigmoidal* característica de las reacciones autocatalíticas. La constante de rapidez de reacción se calculó con la relación  $t = 1/k$ , del tiempo cuando la fracción transformada es  $y=0.623$  [1]; para esta transformación de fase  $t = 70$  s, por consiguiente  $k = 0.01 \text{ s}^{-1}$ . El orden de reacción  $n=4.5$  es la pendiente de la curva de la gráfica log-log ( $1/1-y$ ) vs.  $\log t$  Fig. 2b. Sustituyendo la constante de rapidez de reacción y el orden de reacción calculados con los datos experimentales, se obtuvo la ecuación que representa la cinética de la transformación de fase en calentamiento, ésta es:  $y = 1 - e^{-0.01t^{4.5}}$

Los valores de la constante de rapidez de reacción  $k$  y del orden de reacción  $n$  están dentro de los rangos reportados para las reacciones en el sistema Zn-Al, [10].

El enfriamiento rápido de la aleación eutectoide generó microestructuras globular-granular y perlita fina, su composición química indica que están fuera de equilibrio, es decir, son fases metaestables con microestructura diferente a las aleaciones Zn-Al obtenidas por enfriamiento lento, las cuales tienen microestructura perlítica de placas más gruesas. La composición química de la fase clara solidificada rápidamente fue Zn-41.3Al % at., la composición reportada de la fase de equilibrio es Zn-5.0Al % at. [10]. Las fases metaestables se formaron debido a la modificación de los límites de solubilidad, tanto de Zn en Al como de Al en Zn por efecto del enfriamiento rápido, es decir, se generaron las fases  $\alpha_m$  y  $\eta_m$  ricas en soluto. El calentamiento provocó la segregación del exceso de soluto de las fases metaestables, alcanzando el equilibrio; en las imágenes de las transformaciones de fase no se observaron cambios significativos debido a que la microestructura de las fases metaestables y de equilibrio es isomorfa, por consiguiente, mediante esta técnica no es posible establecer la cinética de las transformaciones de las fases metaestables ( $\alpha_m + \eta_m$ ) a las fases estables ( $\alpha + \eta$ ), pero la transformación de fase, hasta alcanzar la fase de alta temperatura, se representa por la siguiente reacción:



La transformación de fase en calentamiento es una reacción de disolución discontinua en estado sólido.

Se realizará un análisis para determinar las estructuras cristalinas de las fases metaestables, ya que debido al exceso de soluto, sus estructuras cristalinas deben ser distintas a las estructuras de equilibrio.

### 3.2. Transformaciones de fase en enfriamiento

Los experimentos en enfriamiento se iniciaron con la muestra a  $350^{\circ}\text{C}$ , disminuyendo  $3^{\circ}\text{C}$  por intervalo, permitiendo la estabilización de las muestras durante 2 minutos hasta llegar a  $284^{\circ}\text{C}$ . A partir de esta temperatura la disminución fue de  $1^{\circ}\text{C}$  con el mismo tiempo de estabilización, hasta registrarse

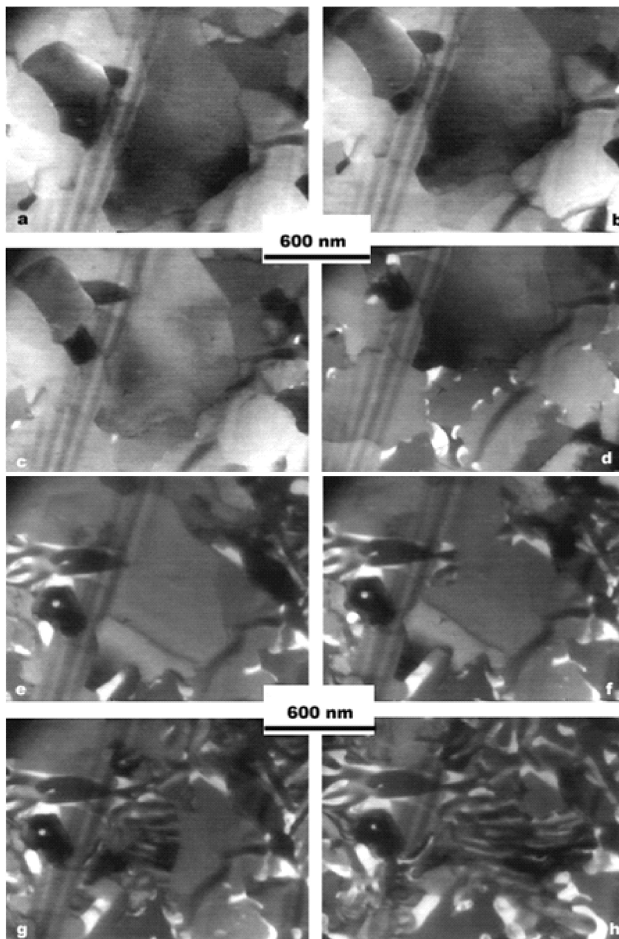


FIGURA 3. Transformación en enfriamiento: a) 270°C, b) 265°C, c) 260°C, d) 250°C, e) 240°C, f) 200°C, g) 100°C, h) 20°C.

el inicio de la transformación de fase a 265°C. En enfriamiento, las fases de equilibrio se formaron en zonas de confluencia de 3 ó más granos y en vértices de las fronteras de grano de la fase  $\beta$ . Primero aparecen precipitados claros (Fig. 3b-c) los cuales al crecer deforman las fronteras de grano semejando una "S" (Fig. 3d). Debido a la morfología de las fronteras ha sido denominado mecanismo de "S" por Fournelle [11]. Al disminuir la temperatura a 240°C, éstos precipitados crecen y se unen entre sí; al continuar el enfriamiento se forman las placas claras de la perlita (Fig. 3e).

En el interior de los granos de la fase  $\beta$  también se observa el desarrollo de precipitados blancos con la disminución de la temperatura. Al término del enfriamiento la microestructura resultante es perlita. En las imágenes de la Fig. 3b-h se observa la formación de fases de equilibrio  $\alpha + \eta$ . La fracción transformada se determinó de las imágenes de la fase  $\alpha$  en formación. La transformación de fase en enfriamiento está representada por una gráfica tiempo-temperatura-transformación (Fig. 4).

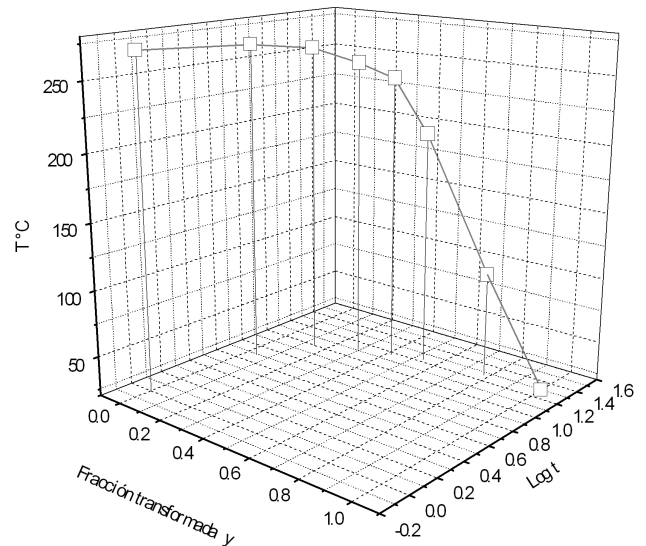
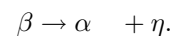


FIGURA 4. Gráfica Tiempo-Temperatura-Transformación de la transformación de fase en enfriamiento.

La fase  $\beta$  de alta temperatura está en equilibrio, por lo que la reacción de la transformación de fase en enfriamiento es la característica de la transformación eutécticoide



La ecuación de la transformación de fase en enfriamiento no se estableció debido a que la reacción no es isotérmica.

#### 4. Conclusiones

La técnica de microscopía electrónica de transmisión permite la observación directa de las transformaciones de fase, por lo que se puede controlar la fracción transformada. Los datos de la transformación de fase en calentamiento describen una curva sigmoideal de acuerdo con el modelo de Johnson-Mehl; esto indica que la transformación de fase de la microestructura generada por solidificación rápida formada por fases metaestables sigue el mecanismo de *nucleación y crecimiento* característico de las reacciones autocatalíticas. Los valores de  $k$  y  $n$  determinados están de acuerdo con los datos citados en la literatura especializada confirmando esta teoría.

La transformación de fase en calentamiento se registró a una temperatura ligeramente superior a la reportada en la literatura (277°C); esto posiblemente se debe a las impurezas de los materiales base.

La transformación de fase en enfriamiento describe una curva sigmoideal, lo cual corrobora la teoría de nucleación y crecimiento para la transformación de la aleación eutécticoide Zn-Al.

1. J. Burke, *The Kinetics of Phase Transformations in Metals* (P. Press, 1965).
2. R.W. Cahn y P. Haasan, *Physical Metallurgy* (North-Holland, 1983).
3. D. Cheetham y N. Ridley, *Journal Institute of Metals* **99** (1971) 371.
4. N.A. Razik y S.A. Maksoud, *Applied Physics* **19** (1979) 331.
5. A.E.W. Smith y G.A. Hare, *Journal of the Institute of Metals* **101** (1973) 320.
6. I. Kaur, Y. Mishin y W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion* (John Wiley, 1995).
7. E.J. Lavernia, J.D. Ayers y T.S. Srivatsan, *International Materials Reviews* **37** (1992) 1.
8. A. Sandoval-Jiménez, J. Negrete y G. Torres-Villaseñor, *Materials Research Bulletin* **34** (1999) 2291.
9. Origin v3.5 Microcal Software.
10. T. Savaskan y S. Murphy, *Materials Science and Technology* **6** (1990) 695.
11. R.A. Fournelle y J.B. Clark, *Metallurgical Transactions* **3** (1972) 2757.