

Relationship between the chemical composition and atomic volume in Ag- x % at Zn ($x \leq 20$) solid solutions

Relación entre la composición química y el volumen atómico en soluciones sólidas Ag- x % at Zn ($x \leq 20$)

Danny Guzmán ^a, Claudio Aguilar ^b, Daniel Serafini ^c, Paula Rojas ^d, Stella Ordoñez ^e & Juan F. Olivares-Pacheco ^f

^a Dr., Universidad de Atacama y CRIDESAT, Chile danny.guzman@uda.cl

^b Dr., Universidad Técnica Federico Santa María, Chile claudio.aguilar@usm.cl

^c Dr., Universidad de Santiago de Chile, daniel.serafini@usach.cl

^d Dra., Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile paula.rojas.s@ucv.cl

^e Dra., Universidad de Santiago de Chile, stella.ordonez@usach.cl

^f Lic., Universidad de Atacama, Chile jolivares@mat.uda.cl

Received: January 21th, 2013. Received in revised form: October 20th, 2013. Accepted: November 20th, 2013

Abstract

In this work the relationship between the chemical composition and atomic volume in the Ag – x % Zn ($x \leq 20$) system was studied. For this purpose, 10 solid solutions were obtained by means of casting and mechanical alloying. The microstructural characterization was carried out by means of X ray diffraction. The lattice parameter was obtained using the Rietveld's method, while the chemical composition was determined by dispersive energy X-ray spectroscopy. Based on the results obtained, it can be concluded that there is an inverse lineal relationship between the atomic volume of the solid solution and its Zn concentration, which shows a negative deviation from Vegard's law (-2.96%). Additionally, it was proposed an equation which relates the Zn concentration with the atomic volume of the solid solution, which showed a prediction error less than 12%.

Keywords: Solid solution, atomic volume, Ag-Zn alloys, X-ray diffraction, chemical composition.

Resumen

Este trabajo tuvo como objetivo estudiar la relación existente entre la composición química y el volumen atómico en el sistema Ag – x % at Zn ($x \leq 20$). Para este fin, se fabricaron 10 soluciones sólidas mediante fundición y aleado mecánico. La caracterización microestructural se llevó a cabo utilizando difracción de rayos-X. El parámetro reticular fue calculado mediante el método de Rietveld, mientras que la composición química se determinó utilizando espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X. En base a los resultados obtenidos se puede concluir que existe una relación lineal inversa entre el volumen atómico de la solución sólida y su contenido Zn, presentando una desviación negativa de la ley de Vegard (-2,96%). Adicionalmente, se propuso una ecuación que vincula el contenido de Zn con el volumen atómico de la solución sólida, la cual presentó un error promedio de predicción menor al 12%.

Palabras Clave: Solución sólida, volumen atómico, aleaciones Ag-Zn, difracción de rayos X, composición química.

1. Introducción

Los materiales más utilizados en aplicaciones de contacto eléctrico son las aleaciones de matriz metálica con dispersión de óxidos [1]. Dentro de esta familia encontramos las aleaciones Ag-CdO, las cuales son fabricadas mediante oxidación interna de una solución sólida Ag-Cd obtenida por fundición [2]. Sin embargo, por la toxicidad del Cd, su utilización está siendo cada vez más restringida.

Debido a que las propiedades fisicoquímicas del Zn son similares a las del Cd, las aleaciones Ag-ZnO han suscitado un creciente interés como un posible sustituto de las aleaciones Ag-CdO [3, 4]. Uno de los pasos iniciales involucrados en el proceso de fabricación de este tipo de

aleaciones, es la formación de una solución sólida. De este modo, se hace imprescindible para un buen control del proceso, contra con una técnica de análisis para determinar la composición química de esta solución sólida inicial.

Se conoce que el parámetro reticular afecta diversas propiedades de las soluciones sólidas metálicas, tales como: composición química, coeficiente elástico, expansión térmica, conductividad eléctrica, entre otras. Vegard [5] observó que cuando dos sales forman una solución sólida continua, el volumen atómico varía linealmente con la concentración de soluto, como un valor ponderado entre el volumen atómico del soluto y del solvente. La ley de Vegard ha sido utilizada con éxito para describir el comportamiento de algunos sistemas minerales [6-8]. En cuanto a los metales, la ley de Vegard sólo

se cumple cuando con la formación de la solución sólida, no se altera el entorno electrónico de ambos átomos [9]. Por esta razón es muy común hablar de desviaciones de la ley de Vegard [10, 11].

Considerando que en muchos sistemas a valores bajos de concentración de soluto, el volumen atómico de la solución sólida varía linealmente con la composición, Massalki y King [9, 12] definieron el concepto de volumen atómico efectivo, como aquel volumen que debería tener el solvente para que la relación entre el volumen atómico de la solución sólida y la composición del solvente siguiese una tendencia lineal en todo el rango de composiciones. De esta forma, la desviación de la ley de Vegard puede ser medida comparando el volumen atómico efectivo del solvente con respecto a su valor verdadero [9, 12].

Considerando lo descrito anteriormente, el presente trabajo tuvo como objetivo estudiar la relación existente entre la composición química y el volumen atómico en el sistema Ag-x % at Zn ($x \leq 20$).

2. Experimental

Diez Aleaciones monofásicas Ag-x % at. Zn ($x \leq 20$) fueron fabricadas mediante fundición y aleado mecánico (molino planetario y SPEX).

El proceso de fundición se realizó en un horno Inductotherm usando granallas de Ag (Sigma Aldrich, 99,9 % de pureza) y Zn (Merck, 99,9 % de pureza) como material de partida. Las composiciones químicas ensayadas fueron Ag-x % at Zn ($x = 5, 10$ y 15). Las dimensiones de los lingotes fueron de $6 \times 2 \times 1$ cm.

El proceso de aleado mecánico se realizó utilizando tanto un molino Planetario Retsch PM100 como SPEX 8000D. Todas las moliendas fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de Ar, utilizando como material de partida granallas de Ag y Zn. En el proceso de aleado mecánico realizado en el molino planetario se empleó una razón bolas:material de 60:1, una velocidad de rotación de 400 rpm y un tiempo de molienda de 35 h. Para evitar la aglomeración de los polvos se utilizó hexano como agente de control. Las composiciones químicas estudiadas fueron Ag x % at Zn ($x = 5, 10$ y 15). Por otro lado, en el proceso

de aleado mecánico realizado en el molino SPEX 8000D, se empleó una razón bolas material de 20:1, ácido estérico como agente de control y un tiempo de molienda de 10 h. En este caso, las composiciones estudiadas fueron Ag x % at Zn ($x = 5, 10, 15$ y 20).

La caracterización microestructural se realizó mediante difracción de rayos X en un equipo Shimadzu DRX-6000 ($K_{\alpha 1}$ Cu). Los barridos fueron realizados entre 30 y $90^\circ 2\theta$, utilizando un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de 3 s por paso. Con el objetivo de obtener el volumen atómico de las soluciones sólidas, los difractogramas fueron refinados mediante el método de Rietveld.

De modo de estudiar la homogeneidad química de las soluciones sólidas, se realizaron observaciones mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo Jeol 5410 a muestras preparadas metalográficamente. La composición química se determinó mediante un promedio de 10 mediciones de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X.

La contaminación por Fe en las muestras obtenidas mediante aleado mecánico, se determinó utilizando espectroscopia de absorción atómica en un equipo Varian Spectra AA-600.

De modo de obtener la mejor curva que ajuste los datos experimentales, se realizó un estudio estadístico que incluyó un análisis de residuos Jackknife [13] y la identificación de puntos influyentes para el modelo mediante la distancia de Cook modificada [14, 15]. Como el objetivo de este trabajo es utilizar el modelo de regresión lineal para efectos predictivos, adicionalmente se realizó un estudio del impacto de cada una de las observaciones sobre la predicción del modelo utilizando las distancias de Welsch-Kuh [16].

3. Resultado y Discusión

La Figura 1 muestra un área ampliada de los difractogramas de rayos X de las muestras producidas mediante fundición y aleado mecánico. Se observa que bajo las condiciones ensayadas sólo se detecta solución sólida α (Ag-Zn) en todas las muestra analizadas. Además es posible apreciar un corrimiento de los picos de difracción hacia ángulos mayores a medida que el contenido de Zn de la aleación aumenta.

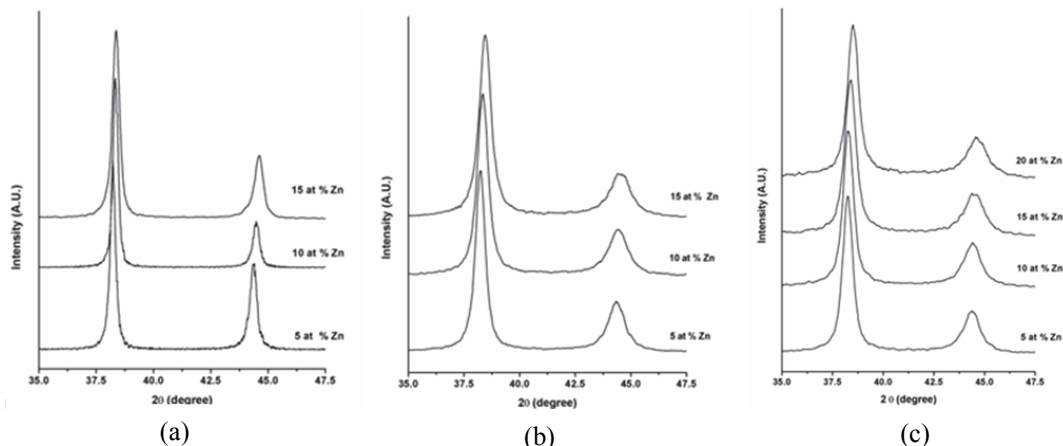


Figura 1. Difractogramas de rayos X de muestras obtenidas mediante (a) fundición (b) molienda planetaria y (c) molienda SPEX.

La Figura 2 muestra micrografías obtenidas mediante electrones retrodifundidos de muestras preparadas metalográficamente. En estas micrografías fue posible

observar que todas las muestras analizadas presentan una alta homogeneidad química. Estas observaciones corroboran los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

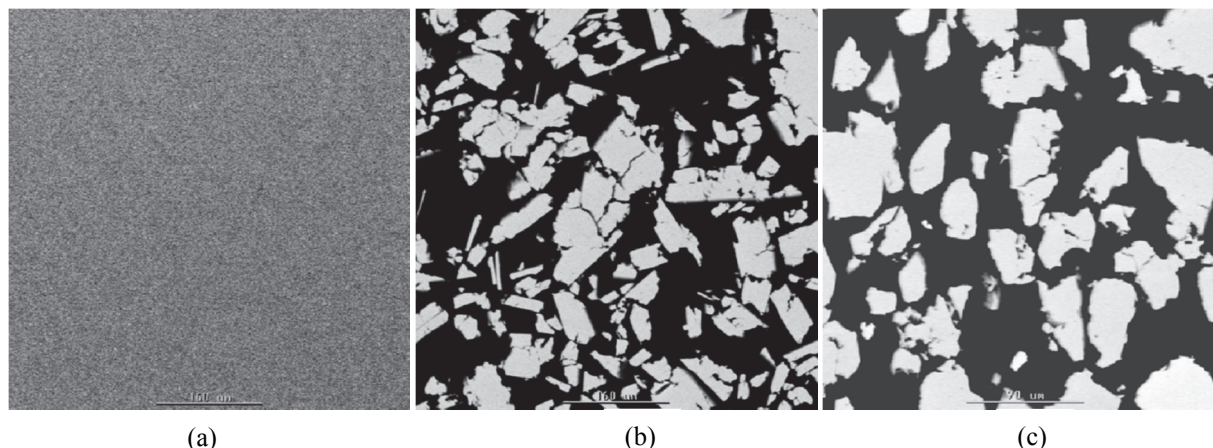


Figura 2. Micrografías obtenidas en el modo electrones retrodifundidos de muestras Ag- 15 % at. Zn producidas mediante (a) fundición (b) molienda planetaria y (c) molienda SPEX.

Con el objetivo de determinar la magnitud de la contaminación por Fe durante el proceso de aleado mecánico, muestras producidas mediante molienda planetaria y SPEX fueron analizadas mediante espectroscopia de absorción atómica. Los resultados obtenidos indicaron que la concentración de Fe es mayor para muestras provenientes del molino planetario (1,39 % en masa) en comparación a muestras provenientes del molino SPEX (0,37 % en masa). Lo anterior se explica considerando la diferencia de tiempos de molienda entre ambos procesos (35 h molienda planetaria, 10 h molienda SPEX).

La Tabla 1 presenta la composición química promedio y el parámetro reticular de las 10 soluciones sólidas bajo estudio. Las composiciones fueron obtenidas utilizando análisis de espectroscopia de energía de rayos-X, mientras que los parámetros reticulares se calcularon a partir de los análisis de difracción de rayos-X utilizando el método de Rietveld. Se observa que en general la composición química medida es menor a la nominal. Esto se puede entender considerando la gran afinidad que presenta el Zn por el O₂ [17], lo cual hace que se oxide fácilmente y abandone la solución sólida.

Con los valores de los parámetros reticulares se procedió a calcular el volumen atómico para cada muestra. La Figura 3 presenta la variación de la concentración de Zn en función del volumen atómico. Como se aprecia, a medida que el volumen atómico aumenta, la composición de la solución sólida disminuye. Lo anterior se entiende considerando la diferencia de volúmenes atómicos entre la Ag ($\Omega_{Ag} = 1,705 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$) y el Zn ($\Omega_{Zn} = 1,521 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$).

Considerando que la relación entre la composición y el volumen atómico, tanto para las muestras producidas por aleado mecánico como fundición siguen la misma tendencia lineal (Figura 3) y que la máxima solubilidad de Fe en Ag es $6.53 \cdot 10^{-3} \%$ at [18], se establece que la contaminación por Fe que presentan las muestras provenientes de aleado mecánico no alteran el volumen atómico de la solución sólida.

Tabla 1. Composición química y parámetro reticular de las muestras estudiadas.

Nº	% at Zn nominal	Método obtención	% at Zn medido	Parámetro reticular (nm)
1	Ag-20Zn	AM SPEX	17,56	0,40584
2	Ag-15Zn	AM SPEX	13,05	0,40652
3	Ag-15Zn	AM Planet	11,87	0,40632
4	Ag-15Zn	Fusión	11,83	0,40619
5	Ag-10Zn	AM SPEX	9,53	0,40732
6	Ag-10Zn	AM Planet	8,77	0,40730
7	Ag-10Zn	Fusión	8,16	0,40760
8	Ag-5Zn	AM Planet	5,09	0,40781
9	Ag-5Zn	Fusión	4,40	0,40827
10	Ag-5Zn	AM SPEX	3,87	0,40837
11	Ag	-	0,00	0,40867

Lo anterior se corrobora observando la Figura 4, la cual muestra una micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido en modo electrones retrodifundidos de una muestra de composición nominal Ag- 10 % at Zn obtenida por molienda planetaria. Analizando los resultados de los análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, se corrobora que el Fe detectado se encuentra principalmente como una segunda fase y no formado parte de la solución sólida.

Con el objetivo de encontrar una relación matemática que vincule la composición de aleaciones monofásicas Ag-x % at Zn ($x \leq 20$) con su volumen atómico, se realizó un análisis de regresión lineal de los datos obtenidos. Los resultados pueden ser observados en la figura 3.

Para determinar la validez del modelo lineal, se realizó un análisis de los residuos Jackknife. De la figura 4 podemos notar que la observación 4 puede presentar una

varianza mayor al resto de los datos, no cumpliendo de esta forma el supuesto de homoscedasticidad.

Además, se determinó la influencia de las distintas observaciones sobre los estimadores de mínimos cuadrados del ajuste. Para este fin se utilizó el método de las distancias de Cook modificado. Los resultados obtenidos se aprecian en la figura 6, de cuyo análisis se desprende que las observaciones 1, 4 y 11 influyen preponderantemente sobre el modelo lineal, generando un cambio significativo en las estimaciones cuando son utilizadas en el proceso de ajuste.

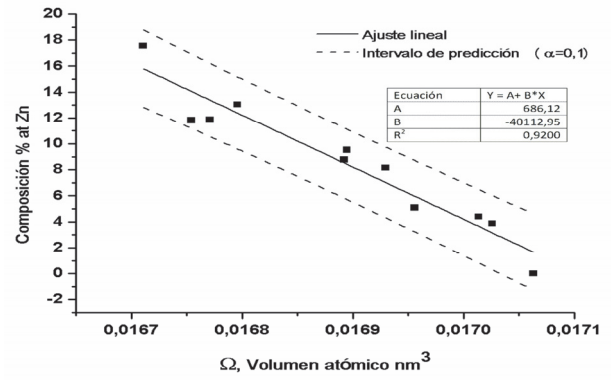


Figura 3. Variación de la composición de Zn de la solución sólida Ag-Zn con respecto al volumen atómico.

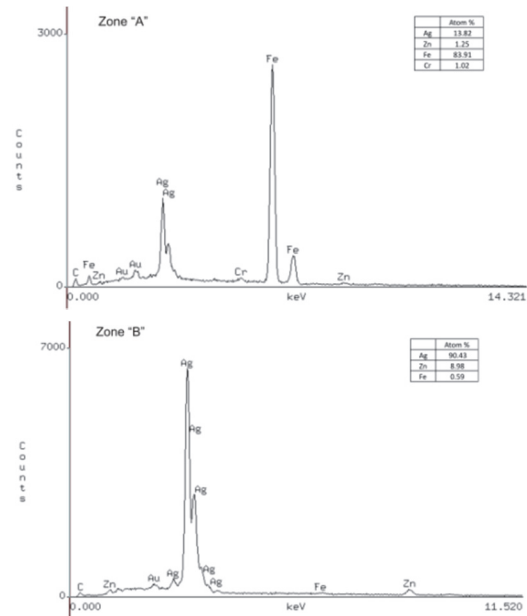
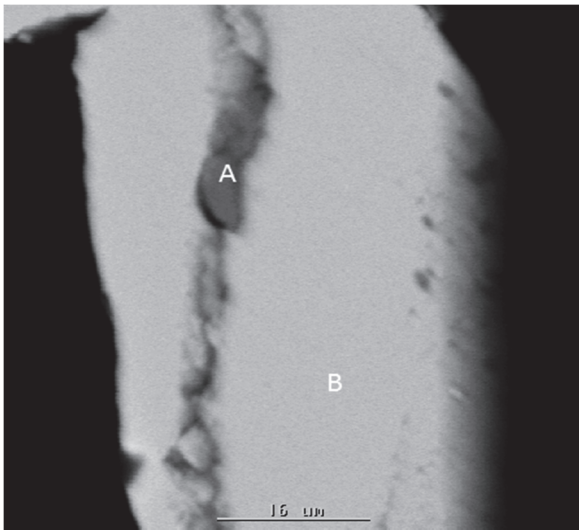


Figura 4. Micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido en el modo electrones retrodifundidos de muestra Ag- 10% at Zn producida mediante molienda planetaria y correspondientes análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X de zonas seleccionadas.

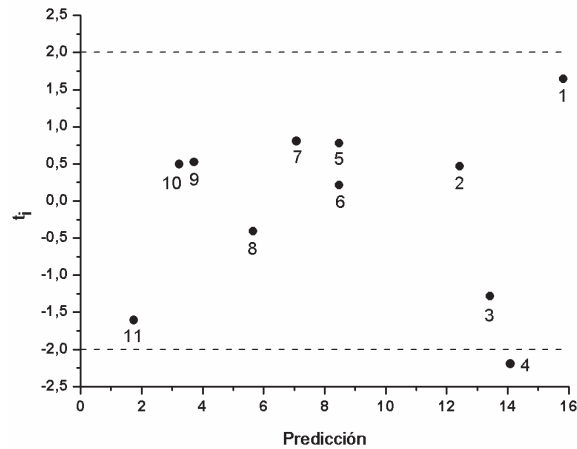


Figura 5. Grafico de residuos Jackknife.

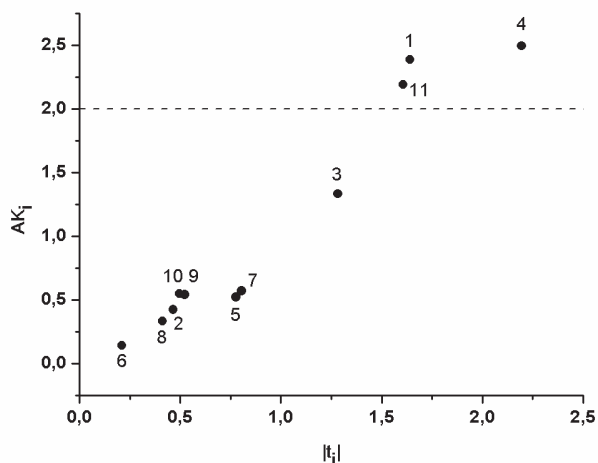


Figura 6. Distancias de Cook modificadas.

Adicionalmente, se realizó un estudio del efecto de las distintas observaciones sobre la predicción del modelo utilizando las distancias de Welsch-Kuh (figura 7). Del análisis de los resultados obtenidos, se concluye que las observaciones 1, 4 y 11, influyen sobre la predicción del modelo.

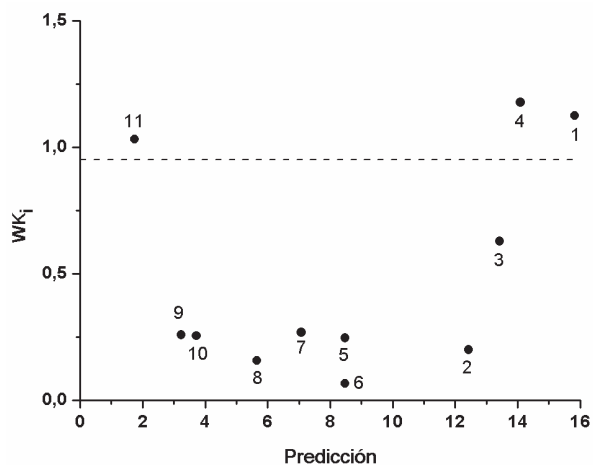


Figura 7. Distancias de Welsch-Kuh.

Considerando los análisis realizados, se definieron dos modelos adicionales de regresión teniendo en cuenta la eliminación de observaciones conflictivas. Los resultados obtenidos se aprecian en la Tabla 2. Basados en el mayor coeficiente de determinación, se concluye que el mejor ajuste para propósitos predictivos, viene dado por el modelo 2, representado por la ecuación (1), donde se incluye el intervalo de predicción para un $\alpha = 0,1$.

$$(\% \text{ at Zn}) = (732,91 \pm 7,47) - (42867,25 \pm 297,94) \Omega \text{ (nm}^3\text{)} \quad (1)$$

Es importante destacar, que el error promedio entre los datos experimentales y los predichos por este modelo se encuentra por debajo del 12 %.

Tabla 2. Modelos evaluados.

Modelo	A	B	R ²
Modelo 1: todos los datos	686,12	-40112,95	0,9200
Modelo 2: Sin dato 4	725,44	-42569,31	0,9451
Modelo 3: sin datos 1, 4 y 11.	613,55	-35805,30	0,9222

La figura 8 presenta la comparación entre el ajuste obtenido a partir de los datos experimentales (ecuación 1) y la ley de Vegard. De modo de cuantificar la desviación existente entre ambas curvas, se calculó el volumen atómico efectivo del Zn, el cual resultó ser $\Omega_{Zn}^* = 1,476 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$. De esta forma, se determinó que la desviación existente entre el ajuste experimental y la ley de Vegard era de $-2,96 \%$. Esta desviación es menor a la reportada por King para el mismo sistema ($-3,27 \%$) [9].

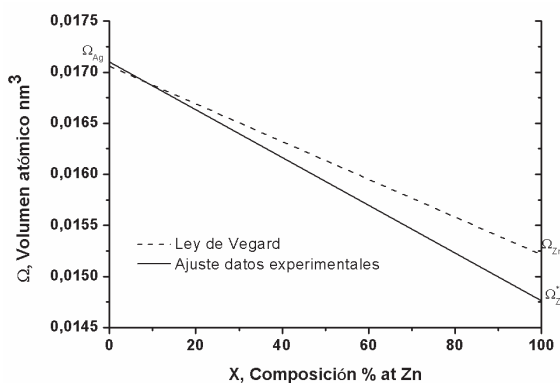


Figura 8. Comparación entre el ajuste obtenido a partir de los datos experimentales y la ley de Vegard.

4. Conclusiones

Basados en los resultados obtenidos se puede concluir que existe una relación inversa entre el volumen atómico de la solución sólida Ag-Zn y su contenido en Zn. En el rango de concentraciones estudiadas, esta relación sigue una tendencia lineal, la cual presenta una desviación con respecto a la ley de Vegard de $-2,96 \%$.

De modo de contar con una herramienta rápida para determinar la composición de soluciones sólidas Ag- x % at Zn ($x \leq 20$) mediante difracción de rayos X, se propuso una ecuación que vincula la composición de estas aleaciones con su volumen atómico, la cual entrega un error promedio de predicción menor al 12 %.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto FONDECYT iniciación N° 11100284, por haber financiado el presente trabajo.

Referencias

- [1] Fernández, P., Martínez, V., Valencia, M., y Cruz, J. Aplicaciones de los materiales compuestos de matriz metálica en el sector eléctrico y electrónico, *Revista DYNA*, 73 (149), pp.131-140, 2006.
- [2] Kabayama, S., y Kamijyo, E. Electric contact material and method of making the same, USA patent 3,607,244, 1967.
- [3] Joshi, P., Rao, V., Rehani, B., and Pratab, A. Silver-Zinc oxide electrical contact materials by mechanochemical synthesis route, *Indian Journal Pure Appl. Phys.*, 45, pp. 9-15, 2007.
- [4] Verma, P., Pandey, O.P., and Verma, A. Influence of metal oxides on the arc erosion behavior of silver metal oxides electrical contact materials, *J. Mater. Sci. Technol.*, 20, pp. 49-52, 2004.
- [5] Vegard, L. Die Konstitution der mischkristallen und die raumfüllung der atome. *Z. für Physik*, 5, pp.17-26, 1921.
- [6] Lambregts, M., and Frank, S. Application of Vegard's law to mixed cation sodalites: a simple method for determining the stoichiometry, *Talanta*, 62, pp. 627-630, 2004.
- [7] Rozov, K., Berner, U., Taviot-Gueho, C., Leroux, F., Renaudin, G., Kulik, D., and Diamond, L. Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite-pyroaurite solid-solution series, *Cement. Concrete Res.*, 40, pp. 1248-1254, 2010.
- [8] Drouet, C., Navrotsky, A. Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H₃O jarosites, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 67, pp. 2063-2076, 2003.
- [9] King H.W. Quantitative Size-factor for metallic solid solution. *J. Mater. Sci.*, 1, pp. 79-80, 1966.
- [10] Humme-Rothery, W., and Smallman, R.E., Haworth, C.W., The structure of metals and alloys, Institute of Metals, London, 1969.
- [11] Manova, D., Lutz, J., Gerlacha, J., Neumann, H., Mändl, S. Relation between lattice expansion and nitrogen content in expanded phase in austenitic stainless steel and CoCr alloys, *Surf. Coat. Technol.*, 205, pp. S290-S293, 2011.
- [12] Massalski, T.B., and King H.W. Alloy Phases of the noble metals, *Prog. Mater. Sci.*, 10, 3-78, 1961.
- [13] Rencher, A.C., and Schaalje, G.B. Linear models in statistics, John Wiley, USA, 2008.
- [14] Cook, R. D. Detection of influential observations in linear regression, *Technometrics* 19, pp.15-18, 1977.
- [15] Atkinson, A.C. Two graphical display for outlying and influential observations in regression, *Biometrika* 68, pp. 13-20, 1981.
- [16] Belsley, D.A., Kuh, E., and Welsch, R.E. Regression diagnostics: Identifying influential data and sources of collinearity, New Jersey, USA, John Wiley, 1980.
- [17] Kubaschewski, O., and Evans, E. Metallurgical Thermochemistry, Pergamon press, 3rd edition, London, UK, 1965.
- [18] ASM handbook. Alloys and phase diagrams, ASM international, Materials Park, Ohio, USA, 1992.