



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

CAVITACION INTERGRANULAR EN COBRE

T E S I S

Que para obtener el título de:

F I S I C O

P r e s e n t a :

JOAQUIN ESTEBAN OSEGUERA PEÑA



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CAVITACION INTERGRANULAR

EN COBRE

METEORITO "TOLUCA"

CAPITULO	I	TECNICAS METALOGRAFICAS EN GENERAL
CAPITULO	II	MAQUINA DE TERMOFLUENCIA
CAPITULO	III	RECRISTALIZACION
CAPITULO	IV	CRECIMIENTO DE CAVIDADES
CAPITULO	V	ENERGIA LIBRE DE SUPERFICIE

FIGURAS

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

En este trabajo se estudia la cavitación intergranular en cobre cuando una muestra de este material se somete a una prueba de termofluencia.

Previamente se reporta la experiencia adquirida en las técnicas metalográficas, y éstas se aplican a un fragmento del meteorito Toluca, posteriormente se hace una descripción general de la máquina de termofluencia utilizada en estas pruebas, se discuten algunos modelos sobre el crecimiento de cavidades en las fronteras de grano sujetas a condiciones de termofluencia.

Finalmente, del análisis de la distribución de tamaño de cavidades implantada en una muestra de cobre se estima un valor para la energía libre de superficie.

METEORITO TOLUCA

Se ha considerado interesante desarrollar el dominio de las técnicas metalográficas, en un trozo del meteorito férrico conocido comunmente como "Toluca".

Este meteorito, llamado así para su identificación, fue localizado en las vecindades de Xiquipilco, Edo. de México, en el año de 1784. Esta región actualmente no tiene las características de un cráter de impacto. Debido a la erosión se estima que la edad terrestre de dicho meteorito es de 60,000 años [1] y que han sido extraídos y reportados 2,100 Kgs., sin embargo se cree que la cantidad obtenida del lugar es de alrededor de 22 toneladas.

Los fragmentos presentan una capa de óxido de aproximadamente 2.5 mm., teniendo también óxidos cristalinos en la frontera de grano.

C A P I T U L O I

TECNICAS METALOGRAFICAS EN GENERAL

A - TECNICA METALOGRAFICA

B - ATAQUE QUIMICO

C - FOTOGRAFIA

D - ANALISIS QUIMICO

E - ANALISIS TERMODINAMICO DE
LA ALEACION

F - TAMANO DE GRANO

A - TECNICA METALOGRAFICA

Se aplicó al meteorito "Toluca" la rutina que generalmente se lleva a cabo con una muestra metalográfica, exponiendo a continuación los pasos de dicha técnica.

- 1.- Selección de la muestra del resto del cuerpo
- 2.- Seccionar la muestra obtenida
- 3.- Montaje
- 4.- Desbastado con lija
- 5.- Pulido mecánico
- 6.- Pulido electrolítico.

1.- Selección de la muestra

Los criterios para seleccionar la muestra del cuerpo del material, generalmente dependen de los fenómenos que en esa región se quieran estudiar, lo que muchas veces determina el tipo y direcciones del corte.

En el caso del meteorito "Toluca", se cortó un trozo de aproximadamente 9 cm^3 como lo muestra la Fig. 1 .

2.- Seccionado de la muestra

Con un disco diamantado se cortó un pedazo de meteorito, de manera tal que la muestra seccionada se introduzca correctamente en el cilindro de la montadora. El resto del trozo del meteorito se seccionó en muestras de alrededor de 2 cm.²

Para hacer el corte, se pega el trozo de meteorito a una placa, la cual se atornilla a una base y dicha base se coloca en la palanca del microtomo (Fig. 2).

Se deja caer un chorro de agua fría sobre el corte para que el calor generado por la fricción del disco y la muestra, no modifique mucho la microestructura del material, además de permitir que el disco gire libremente y sin romperse.

La velocidad de corte depende de la dureza del material, es recomendable usar bajas velocidades para materiales más duros.

El microtomo funciona bajo el principio de "corte avance", esto es; mantiene fijo el disco y la muestra se desliza por medio de una palanca. Fig. 2.

La presión de la muestra sobre el disco debe ser moderada, para que se extraiga material sólo en forma de finas partículas, y no se produzcan rebabas. El disco sujeta a los abrasivos por medio de una goma aglutinante, durante el corte éstas se desgastan, siendo necesario rebajar la capa de aglutinante en el disco.

3.- Montaje

Para manipular, proteger y clasificar las muestras, éstas se montan en baquelita, material que es termoplástico; para moldearlo se utiliza una montadora de compresión como lo muestra la Fig. 3

En un cilindro metálico, hueco, con diámetro interior de 1 pulgada, se introduce otro cilindro del mismo diámetro para tapar uno de los extremos, en este orificio se deposita la muestra que se va a estudiar (Fig. 4), la muestra se cubre con baquelita en polvo, hasta una altura aproximada de 1 pulgada, otro cilindro se introduce por la parte superior del cilindro hueco para presionar la baquelita. En estas condiciones se coloca al sistema en un pequeño horno y se presiona con un gato hidráulico (Fig. 3).

Las variables termodinámicas asociadas con el moldeado de la baquelita son la temperatura y la presión; con la montadora se pueden mantener constantes, las condiciones óptimas son: una temperatura de 150°C y una presión de 300 Kgs/cm.^2 , el tiempo necesario para que la baquelita solidifique utilizando esta temperatura y presión, es de 15 minutos.

4.- Desbastado con lija

Para exhibir la microestructura del material, es necesario lijar la muestra, lo que se lleva a cabo con abrasivos de carburo de silicio adheridos a una hoja de papel. La lija se coloca sobre

una superficie plana que generalmente es un vidrio grueso y se fricciona la muestra contra la lija, haciendo incidir sobre ésta un chorro de agua para retirar las partículas que se desprenden del material y no se fusionen en la superficie de éste. En la mayoría de los casos se empieza con una lija gruesa del número 120 utilizando cada vez lijas más delgadas hasta la del número 600, los cambios de la lija deben ser acompañados de una rotación de 45° a 90° , para eliminar el daño causado por la lija anterior, esta rutina se lleva a cabo cuando no existan rayas del paso que le antecedió, en este procedimiento la limpieza es fundamental ya que repercute en la calidad de la metalografía, siendo necesario entre cada paso de lijado lavar la probeta en ultrasonido.

5.- Pulido Mecánico

En esta parte del pulido se utilizan abrasivos en polvo, suspendidos en una base húmeda con pelusa, puede ser de nylon, lana, rayón etc., el tamaño de la pelusa en el cobertor deberá ser suficiente para alojar a los abrasivos y no dañar la muestra con componentes químicos del cobertor, o un tamaño de pelusa muy grande que impida el contacto de los abrasivos con la muestra.

Los abrasivos así como las condiciones de humedad y el tipo de cobertor, los caracteriza el material a pulir, por lo general se utiliza alúmina de 5μ , como paso inicial suspendida en un cobertor de rayón. Los cobertores se colocan sobre un disco que gira en

tre 500 y 600 rpm. con el abrasivo indicado. Sobre el cobertor se hace incidir un chorro de agua para permitir las condiciones de humedad adecuadas. El movimiento de la muestra se realiza en sentido contrario al del movimiento del disco, llevando la muestra del centro al borde en un movimiento uniforme y continuo. Es la experiencia en este caso quien dicta las condiciones de humedad y presión sobre la muestra, evaluando la calidad del pulido para cada tamaño de abrasivo. Al finalizar esta parte se debe lograr una superficie de "espejo"; en algunas ocasiones es suficiente con pulir la muestra hasta este nivel. La deformación plástica causada en la superficie por el lijado se retira en esta etapa del pulido, para lograr una superficie plana exenta de rayas, en donde se han conservado todas las inclusiones no metálicas sin presentar trazas de un metal deformado. De aquí la importancia en la limpieza del pulido, para no contaminar el material con polvo o partículas abrasivas del paso anterior.

Las muestras del meteorito "Toluca" se pulieron con un paño de rayón, utilizando inicialmente alúmina de 5M.

Existe equipo que permite automatizar el pulido, haciéndolo simultáneamente para varias muestras, no obstante, se disminuye la calidad que se puede alcanzar.

6.- Pulido electrolítico

El electropulido es una alternativa para pulir materiales que son difíciles de pulir mecánicamente, como es el cobre y sus aleaciones etc. También es posible utilizar al electropulido como parte final del proceso de pulido, retirando las rayas producidas durante el lijado o pulido fino, sin embargo este método no es recomendable para todos los metales y sus aleaciones. La técnica consiste en construir un electrolito tomando la muestra como ánodo, como se ve en la Fig. 5 la substancia que contiene el recipiente de la celda electrolítica depende del material a pulir, existen tablas que reportan las sustancias convenientes para cada material [2]

Sumergida la muestra en la substancia conveniente, y controlando la corriente directa que se genera con una fuente externa a través de una resistencia variable, se forma una película viscosa por encima de la superficie producida por la reacción del metal y el electrolito. En los picos de esta superficie la corriente será mayor que en los valles de la misma, esto como efecto de la presencia de la película, ya que la resistencia de la película es función de su anchura, produciendo que los picos se disuelvan en el electrolito más rápido que los valles, obteniendo finalmente una superficie más plana y abrigantada.

Las relaciones entre corriente y voltaje varían para distintos tipos de electrolito, así como para distintos metales. Para ba-

jos voltajes se forma una película que impide el flujo de corriente y ataca a la superficie, por arriba de un voltaje V_0 hay un flujo de corriente y sucede el pulido. Para muchos metales, se ha encontrado al graficar el voltaje en la celda versus la densidad de corriente en el ánodo, una curva cuya forma se muestra en la Fig. 15

Las condiciones óptimas de pulido ocurren en la meseta de la curva, el voltaje por encima del cuál se encuentra la meseta de la curva varía de material a material. Generalmente se hacen una serie de pruebas para buscar la corriente y el voltaje en la meseta de la curva, una vez localizados estos valores, se mantienen constantes y entonces la variable independiente es el tiempo. El tiempo de pulido depende también del material, tipo de electrolito, etc. siendo necesario hacer algunas pruebas para decidir el tiempo óptimo.

Una desventaja de orden práctico en el pulido electrolítico es la reacción que producen las sustancias termoplásticas con el electrolito, contaminando seriamente al sistema y en algunos casos produciendo vapores tóxicos.

B - ATAQUE QUIMICO

En algunas ocasiones es posible observar las fronteras del grano sobre la superficie pulida, utilizando luz polarizada, sin embargo, el ataque químico permite revelar las

fronteras del grano, así como las fases, defectos de la muestra.

El ataque preferencial que realiza el reactivo debido a las diferencias energéticas de las fronteras de grano, a las distintas composiciones químicas, o a las diferencias de orientación de los granos muestra la microestructura del material; para cada metal hay distintos reactivos que revelan su microestructura, existen tablas que reportan reactivos y sus efectos para cada caso [2,3].

Algunas consideraciones prácticas para lograr un buen ataque son las siguientes:

- La muestra debe encontrarse pulida y limpia
- El reactivo debe estar en completo contacto con la superficie del metal.
- Debe explorarse la concentración del reactivo y el tiempo del contacto con éste para obtener un buen contraste sobre la superficie, un tiempo excesivo quemará la superficie mientras que tiempos cortos no revelarán completamente la estructura.
- Si la muestra no fue suficientemente atacada hay que regresar al último paso del pulido.

C - FOTOGRAFIA

Para medir el tamaño del grano, en la mayoría de los casos se necesita una fotografía de la microestructura del material, es reco -

mendable por tanto, tener una buena calidad.

Las lentes, su combinación, tipo de película, manera de iluminar la muestra y el revelado, son algunas de las variables de las cuales depende la calidad de la fotografía.

El tipo de lentes así como la amplificación que se haga con combinaciones de éstos, repercuten en el poder de resolución de la imagen proyectada. Dada una combinación determinada de lentes, el trabajo posterior es seleccionar la mejor película, que reproduzca óptimamente la imagen que el sistema óptico produce. La selección de la película es extremadamente crítica para la reproducción de la imagen final. Las características más importantes son: La velocidad, tamaño de grano, sensibilidad de color y contraste [4,5]

Para el trabajo metalográfico, la velocidad o tiempo necesario para una correcta exposición no es relevante, ya que la muestra permanece fija. El poder de resolución de la película depende del tamaño de grano de éste, para un tamaño de grano pequeño se tiene un poder de resolución alto.

Debido a la capacidad que tienen las películas a responder a las distintas longitudes de onda, a éstas se les clasifica en: sen-sibles al azul, ortocromáticas y pancromáticas. Las primeras sólo son sensibles al azul, las ortocromáticas son sensibles al verde, al azul y al ultravioleta, sin embargo son muy poco sensibles al rojo, las pancromáticas son sensibles al rojo, verde, azul así como al ultravioleta, por lo que el revelado de éstas se realiza en completa

obscuridad.

En la mayoría de los casos se usa una película Panatomic - X de Kodak por su poder de definición. Para trabajos que requieran un contraste elevado se recomienda usar película Orto de Kodak. El tipo de imagen latente que se imprime en la película depende de la luz y de la intensidad de ésta, aunque es posible jugar con estas variables para lograr fotografías sub o sobre expuestas, es conveniente homogenizar resultados, sacando las fotografías bajo condiciones de exposición normales.

El poder de resolución de las impresiones así como el de la película se ve afectado por el tipo de revelador, así como por el tiempo empleado en revelar la película, por lo general existen diferentes tipos de revelador para cada película, esta información viene acompañada de los papeles y negativos.

D - ANALISIS QUIMICO

A un fragmento del meteorito "Toluca", se le hicieron cortes en distintas direcciones y se montaron las muestras en baquelita. En la Fig. 6 se muestra el fragmento del meteorito "Toluca" y en la Fig. 7 se muestran los cortes que se le hicieron a éste, así como la superficie que se muestra al montarlo en baquelita. Con las muestras así montadas, se extrajo polvo raspando con un buril de carburo

ro de tungsteno en tres zonas de interés, que para su identificación fueron llamados: zona de óxidos, la matriz y la frontera de grano. La zona de la frontera de grano es fácilmente identificable por su grosor, debido a los materiales precipitados o segregados a ésta, para extraer polvo de esta zona, se le hizo una punta muy delgada al buril, para que al raspar se extrajera material casi exclusivamente de esta zona.

Con el polvo se hizo un análisis químico, utilizando difracción de rayos X, de éste se obtuvo la siguiente información:

1.- Presencia de los siguientes elementos químicos en las tres muestras:

- a) Fe aprox. 90%
- b) Ni aprox. 10%

2.- Presencia de las siguientes fases cristalinas:

- a) Zona óxidos
 - i) Fe_3O_4 (magnetita)
 - ii) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (goethita)
 - iii) Posible presencia de FeOOH
- b) Frontera
 - i) Fe cristalino
 - ii) Calcita
- c) Matriz
 - i) Fe cristalino

Por otro lado se hizo un análisis químico del meteorito utilizando la microsonda del Depto de Metalurgia de la ESQUIE-IPN, la microsonda permite analizar la composición química a nivel local en una superficie metálica por dispersión de rayos X, la microsonda sin embargo no detecta elementos ligeros como carbono, nitrógeno, etc. En la tabla # 1 se reporta este análisis.

Con la microsonda se pudo detectar la presencia de dos fases que coexisten en la aleación, una de ellas contiene alrededor de 8% de níquel y tiene la red cristalina de hierro, cúbica centrada en las caras. Esta fase es conocida como taenita y un grano de esta fase se muestra en la Fig. 8. La otra fase es la kamacita, la cual contiene alrededor de 32% de níquel, su red cristalina es cúbica centrada en el cuerpo y se muestra también en la Fig. 9

E - ANALISIS TERMODINAMICO DE LA ALEACION

El cambio en la energía interna de un sistema termodinámico, como función de las variables de estado de éste, viene dado por la ecuación $dU = TdS - PdV$. De esta relación que es consecuencia de la segunda Ley de la termodinámica, es posible generar mediante una transformación de Legendre la función de energía libre de Gibbs $G = (U + PV) - TS$ en donde la cantidad entre paréntesis es la función entalpía H . De aquí que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$ para un sólido $\Delta H \approx \Delta U$ por

Lo que para $T = \text{cte.}$ $\Delta G = \Delta U - T\Delta S$ [6]

Desde un punto de vista microscópico, el cambio que sufre un sistema en su energía interna al disolver n_i átomos en éste viene dado por la relación $\Delta U = n_i \Delta U_i$ en donde ΔU_i es el cambio en la energía interna asociada con cada impureza.

Por otro lado el cambio en la entropía depende del número de formas distinguibles en que el sistema puede ser arreglado y está dado por:

$$\Delta S = kT \ln \left(\frac{N!}{n_i! (N - n_i)!} \right)$$

N es el número de lugares diferentes en la red en donde es posible alojar a los átomos que se diluyen, kT es el factor de Boltzmann.

Por lo que la energía libre de Gibbs está dada por

$$G = G_0 + n_i \Delta U_i - kT \ln \left(\frac{N!}{n_i! (N - n_i)!} \right)$$

Es posible expresar la energía libre como función

$$G = G(T, n_i),$$

esto es una superficie en el espacio (G, T, n_i) que para $T = \text{cte.}$, son curvas.

Para cada temperatura las condiciones de equilibrio termodinámico están dadas por el mínimo valor $G(n_i)$ en la curva.

Para una temperatura dada, la curva de energía libre asociada con un estado del sistema (sólido por ejemplo) puede alcanzar un valor mínimo $G(n_i)$ menor que el valor mínimo alcanzado por la curva asociada con otro estado (líquido por ejemplo), en un intervalo dado. De aquí que sea posible predecir el estado más probable del

sistema como el estado para el cual las curvas de energía libre de Gibbs tienen un mínimo absoluto.

Los diagramas de fases sintetizan toda esta información de manera tal que dada la composición del sistema y la temperatura, es posible predecir las fases que se encuentran en equilibrio, la composición de cada fase así como la fracción de cada fase en la composición. [7]

Por otro lado es posible obtener más información a partir de la regla de Gibbs, que da una relación entre el número de fases del sistema P , el número de componentes C y el número de grados de libertad, F de la siguiente forma

$$P + F = C + 2 \quad (8)$$

Para el caso del meteorito "Toluca", se tiene una aleación de Fe - Ni que como reporta el análisis es de 90% Fe y 10% Ni. El meteorito estuvo en algún sitio en el Universo durante un tiempo suficientemente largo, tal que le permitió alcanzar cierta temperatura en la que es posible la aleación Fe-Ni con 10% Ni y 90% Fe. Por alguna razón se inició el viaje de éste, reduciendo la temperatura y congelando con esto las fases y la estructura del material. Suponemos que el cambio brusco de temperatura que sufrió al entrar a la tierra fue lo suficientemente rápido, que no modificó su estructura.

De la regla de fases de Gibbs se tiene que $C=2$ y $F=2$ de donde las fases para el meteorito son 2, apoyado en este resultado y

en el reporte del análisis químico del meteorito, buscamos la temperatura para la cual estas fases son permitidas. En la Fig. 10 se muestra el diagrama de fases de la aleación Fe-Ni en donde se ha localizado la recta para la cual se tiene la aleación 90% Fe 10%Ni.

Según este diagrama a la temperatura de 560°C aproximadamente con esta aleación son posibles dos fases, una de éstas tiene aproximadamente 32% Ni y 68% Fe, la otra tiene más o menos 8% Ni y 92% Fe.

Estos resultados coinciden más o menos con los datos obtenidos en el microscopio electrónico, por lo que suponemos que la temperatura a la que se encontraba el meteorito fue del orden de 560°C .

La fracción de cada fase en el meteorito está dada por la regla de la palanca, por lo que la fracción de la fase del meteorito que es rica en Fe es $11/12$ (8)

F - TAMAÑO DE GRANO

El tamaño y las formas del grano en el material juegan un importante papel en sus propiedades mecánicas, por lo que es necesario conocer y clasificar la estructura del material.

Se le atribuyen distintos significados al tamaño de grano dependiendo de la forma en que éste fue medido, ya sea en tres dimensiones, en dos dimensiones con un plano que corta la muestra, y mi-

diendo la distribución del tamaño sobre la superficie, o en una dimensión con una recta secante que corta distintos granos en su trayectoria, haciendo una distribución de diámetros sobre superficie, de cualquier manera el tamaño de grano así medido tiene que ver con las propiedades físicas del sistema.

Por lo general para muestras homogéneas y de una sola fase, el tamaño de grano que se reporta es el equivalente a una esfera, círculo o radio de volumen, área o longitud equivalente dependiendo del tipo de medición.

Se han modelado las curvas de distribución de tamaños de grano, para este tipo de materiales, encontrando una buena aproximación para el caso de áreas por una función del tipo log-normal [9]. Algunos materiales que se ajustan a estas características son el cobre, bronce, aluminio.

Aunque las curvas de distribución de tamaño de grano varían en su forma dependiendo de la dimensión en la que se realizó la medida, éstas se interceptan en el tamaño promedio de grano. Es posible estimar teóricamente la distribución de tamaños de grano en tres dimensiones.

Debido a la simetría de la esfera ésta es la forma más simple con la que se puede imaginar un grano, sin embargo existen otros modelos que contemplan al grano en formas más complejas, variando en estos casos las formas de las curvas de distribución.

En materiales deformados la mayoría de los granos presentan una orientación preferencial, de aquí que una mejor aproximación a la forma del grano, sugiere figuras como elipsoides. En este caso la dirección en la que se haga la metalografía variará la forma de distribución del tamaño promedio de grano, siendo conveniente realizar la metalografía en 3 direcciones diferentes y ortogonales.

Para el estudio metalográfico de la muestra las simetrías se clasifican en sistemas con simetría radial, sistemas con orientación lineal y sistemas con orientación planar.

Algunas técnicas metalográficas estiman el tamaño promedio de grano a partir de las siguientes ecuaciones:

$$L_A = \bar{N}_L / 2 \quad \text{mm/mm}^2$$

$$L_V = 2\bar{P}_V$$

$$S_V = 2\bar{N}_L$$

En donde:

L_A : es la longitud de la frontera de grano interceptada con el plano metalográfico por unidad de área (mm/mm^2)

\bar{N}_L : promedio del número de intersecciones con la frontera de grano.

L_V : Longitud de la intersección de fronteras de grano por unidad de volumen.

\bar{P}_V : Promedio del número de intersecciones de fronteras de grano con intersección con planos muestra.

S_V : Area de la intersección del grano con un plano prueba por unidad de volumen.

A continuación se exponen algunas técnicas para calcular el tamaño promedio de grano.

Método de las secantes aleatorias.

Esta técnica es adecuada para materiales con simetría radial, consiste en trazar una línea de longitud conocida en distintas direcciones y calcular el número de intersecciones con ésta, el número de intersecciones es proporcional a la longitud de la secante.

Si el valor promedio de N se determina a través de una fotografía, entonces el aumento de la imagen debe tomarse en cuenta, para estos casos se utilizan círculos concéntricos de longitud conocida y se cuenta el número de intersecciones, con esto se garantiza que la estadística se realiza en todas direcciones.

Sobre la imagen producida por la superficie metalográfica se traza un círculo de área conocida, esto se hace sobre la fotografía teniendo en cuenta la amplificación, luego se cuenta el número de granos totalmente contenidos en esta curva cerrada y la mitad de los granos que intersectan la curva.

El área total dividida por el número de granos así contados, dará el área promedio \bar{A} . La raíz cuadrada de este valor es una aproximación del tamaño de grano. La importancia práctica de este método es la rapidéz con que se puede realizar, sin embargo un

valor más preciso del tamaño de grano idealizado se obtiene con el método de las secantes aleatorias.

Para la determinación de tamaños de grano para un sistema de varias fases es necesario medir la fracción de volumen y el tamaño de grano de cada fase.

El meteorito "Toluca" es el caso de un sistema de varias fases, que presenta una estructura de Widmanstätten [1] con pequeños precipitados. En esta estructura los granos presentan un cambio en su orientación como efecto de su crecimiento. Se calculó un tamaño promedio de grano de $.12\text{cm}^2$. La forma de los granos del meteorito "Toluca" dista mucho de parecerse a un círculo, teniendo una mejor aproximación con rectángulos, en tal caso se reportan los siguientes tamaños de grano .64 cms. de largo X .18 cms. ancho.

T A B L A # 1

Análisis químico del meteorito Toluca, utilizando la microsonda

ELEMENTO	PORCENTAJE EN PESO	ZONA
Fe	92.19 %	taenita
Ni	7.81 %	
Fe	92.02 %	taenita
Ni	7.98 %	
Fe	67.33 %	kamacita
Ni	32.67 %	
Fe	68.38 %	kamacita
Ni	31.62 %	
Fe	92.16 %	taenita
Ni	7.84 %	
Fe	92.26 %	taenita
Ni	7.74 %	
Fe	90.70 %	taenita
Ni	9.21 %	

C A P I T U L O I I

EXPERIMENTO DE TERMOFLUENCIA

A - DESCRIPCION DE LA MAQUINA
DE TERMOFLUENCIA

B - SISTEMA MECANICO

C - SISTEMA DE MEDICION

D - MAQUINADO Y TRATAMIENTO TER-
MICO DE MUESTRAS

E - O P E R A C I O N

A- DESCRIPCION DE LA MAQUINA DE TERMOFLUENCIA

Cualquier diseño de una máquina de termofluencia ha de basarse en el control de las siguientes variables experimentales: El esfuerzo, la temperatura y la atmósfera. La variable dependiente es la deformación plástica, la cual se mide en función del tiempo. En el proceso de termofluencia se aplica un esfuerzo y se mide el efecto que éste produce 10

Se hace la descripción general de la máquina de termofluencia utilizando la Fig. 11.

1.- Un marco de acero comercial el cual sostiene las componentes de la máquina. El marco esta sostenido sobre escuadras de acero, las que permiten nivelar la máquina.

2.- Un sistema mecánico que permite a través de flejes

La transmisión de la fuerza variable a la muestra.

Este cambio de la fuerza se consigue haciendo variar el brazo de palanca, condición que conduce a la construcción de la leva de la Fig. 12. (en la sección de sistema mecánico se describen los detalles de la leva)

3.- Un horno cilíndrico plegable que alcanza temperaturas del orden de 1100°C , al cual se le adaptó un tubo de acero que tiene soldados pequeños tubos en dirección perpendicular que permiten la presencia de una atmósfera gaseosa en el experimento. El tubo es sellado con tubos flexibles de plástico que van del tubo de acero a las mordazas. Se instalaron circuitos de agua en los extremos del tubo de acero con el objeto de disminuir la temperatura.

4.- Un sistema de mordazas que pasan por el interior del horno, las cuales sostienen a la muestra. El material de que están construidas las mordazas es altamente resistente a la termofluencia.

5.- Un transductor que mide la deformación plástica del material.

6.- Un reloj que mide el tiempo del experimento el cual se apaga cuando la muestra cede. En este momento

funciona un sistema de interruptores que apagan el horno.

B - SISTEMA MECANICO

a) Ecuaciones

La máquina de termofluencia aplica la fuerza sobre la probeta por medio de la leva que se muestra en la Fig. 13 los flejes son lo suficientemente flexibles para seguir fielmente el perfil de la leva durante la deformación. El esfuerzo que se pretende constante es función de la fuerza P y de la sección de área transversal de la muestra A, mediante la relación

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (1)$$

La termofluencia es un fenómeno de deformación plástica que ocurre a volumen constante, entonces si A_0 y L_0 son el área y volumen inicial de la muestra, entonces

$$A_0 L_0 = A L \quad (2)$$

Para mantenerse el esfuerzo constante, la fuerza P debe de crecer tan rápido como disminuya el área A, estas condiciones deter-

minan la geometría de la leva. Es necesario entonces que uno de los brazos de palanca se haga variable mientras el otro se mantenga constante. Donde el perfil de la leva es circular el brazo de palanca es constante, sea R el radio de esta región.

Por el principio de la palanca.

$$PR = Wr \quad (3)$$

Donde r es el radio del brazo de palanca variable y W es el peso constante.

El proceso de termofluencia es lento por lo que la ecuación anterior supuesta para condiciones de equilibrio es válida. Combinando las tres ecuaciones anteriores se tiene que

$$r_l = \frac{\sqrt{R\Delta\theta_0}}{W} = \text{constante}$$

La cantidad anterior es el valor inicial r_0 de r , entonces $r_l = r_0$ (5)

Una elongación ΔL de la muestra produce un giro $\Delta \theta$ de la leva, entonces $\Delta L = R\Delta \theta$ de donde $L = L_0 + R\Delta \theta$ por la ecuación (5) se tiene que

$$r = \frac{r_0}{L_0 + R\Delta \theta} \quad (6)$$

En la Fig. 14 se muestra una curva que describe el perfil del brazo de palanca.

El punto donde se aplica la carga es tal, que la tangente a la curva es infinito. A medida que va cediendo la muestra, la curva va girando con respecto al origen en el sentido de las manecillas del reloj, este giro mueve la posición de aplicación de la carga, se lo caliza geoméricamente el punto de aplicación de la carga cuando la leva ha girado un ángulo θ y se busca el punto donde la tangente a la curva es infinito.

De la Fig.14 se tiene que:

$$X = r \cos \theta + z \sin \theta \quad (7)$$

$$y = r \sin \theta - z \cos \theta \quad (8)$$

A un giro $\Delta \theta$ le corresponde un cambio en r dado por

$$\Delta r = -z \Delta \theta \quad (9)$$

de (6) y (9) se deduce que

$$z = r \left(\frac{1}{\theta + L_0/R} \right) \quad (10)$$

Al substituir R y Z en las ecuaciones (7) y (8) se obtienen las ecuaciones paramétricas x y y

$$x = \left\{ \frac{V L_0}{\theta + L_0/R} \right\} \left[\cos \theta + \left\{ \frac{1}{\theta + L_0/R} \right\} \sin \theta \right]$$

$$y = \left\{ \frac{V L_0}{\theta + L_0/R} \right\} \left[\sin \theta + \left\{ \frac{1}{\theta + L_0/R} \right\} \cos \theta \right]$$

En donde $V = r_0/R$ es la ventaja mecánica.

Estableciendo V , R , L_0 previamente es posible graficar con las ecuaciones anteriores el perfil de la leva. La máquina utilizada tiene

$$R = 60 \text{ cm.} \quad V = 3 \quad L_0 = 30 \text{ cm.}$$

C - SISTEMA DE MEDICION

Para medir la deformación del material, se utiliza un transductor lineal diferencial de voltaje (L.V.D.T.) este aparato está formado por tres enbobinados concéntricos, en cuyo interior se desliza un núcleo magnético.

El núcleo esta sostenido por uno de los flejes que tensiona a la muestra, de manera tal que el desplazamiento del núcleo con respecto del enbobinado es igual a la deformación de la muestra.

El desplazamiento del núcleo dentro del enbobinado entrega un voltaje de salida que es lineal en el intervalo de -10 hasta 10 volts.

El L.V.D.T. es alimentado con un voltaje de entrada de 15 volts, el voltaje de salida se lleva a una graficadora que registra el voltaje de salida como función del tiempo.

Se hizo la calibración del L.V.D.T. midiendo el desplazamiento y registrando el voltaje de salida. Así se obtuvo la recta de la Fig. 16 y la ecuación $X = mV + b$ cuyo coeficiente de correlación es .9999935

D - MAQUINADO Y TRATAMIENTO TERMICO DE MUESTRAS

Los experimentos que se reportan en los capítulos siguientes se realizaron en cobre electrolítico, con la máquina de termofluencia, para esto se diseñaron las probetas que se muestran en la Fig. 17, estas probetas cilíndricas, de 5 mm. de diámetro y 31 mm. de largo aproximadamente, se maquinaron utilizando un torno de bajas velocidades y centrándolas con dos puntas.

En los extremos de las probetas se les hizo una cuerda normal para sujetarlas y poder tensionarlas, para que las mues -

tras no se pegaran a las mordazas por el incremento de la temperatura del horno, las cuerdas se impregnaron de polvo de magnesia.

Antes de cada experimento, las muestras se recocan a una temperatura de 600°C , utilizando un horno que controla la temperatura con un variac, esto induce una corriente en la resistencia del horno. La temperatura que alcanza el horno depende de la potencia disipada por unidad de área por unidad de tiempo por la resistencia del horno.

Se exploraron tiempos y temperaturas de recocido para lograr un tamaño de grano aproximadamente homogéneo de 8 μm . Las muestras se recocieron durante 30 hs. en una cámara con un vacío mecánico de 10^{-3} torr para que la muestra no se oxidara y perturbara la migración de las fronteras de grano.

E - O P E R A C I O N

Un experimento común de termofluencia se realiza de la siguiente manera:

- 1.) Se instala la muestra en las mordazas, teniendo cuidado de no introducir torsiones. Con ayuda de un soporte se introducen las mordazas y la muestra al horno.

- 2) Se conectan las mordazas a las barras y flejes, así como al tornillo de anclaje
- 3) Se introduce el termopar por uno de los tubos haciendo contacto con la parte central de la probeta y sellando el tubo.
- 4) Se sella el tubo de acero con unos tubos flexibles de plástico que van del tubo de acero a las barras. Se permite el flujo de gas para obtener una atmósfera controlada.
- 5) Se enciende el horno hasta que se estabiliza a la temperatura deseada.
- 6) La masa M que se coloca en el fleje de brazo de palanca se calcula de acuerdo con el esfuerzo del experimento, la sección transversal y la longitud inicial de la muestra.

Por (1), (2) y (3) se tiene que

$$M = \frac{\sqrt{A_0}}{\sqrt{g}} - M_0$$

Donde M_0 es la masa del fleje y el gancho donde se cuelga la muestra.

7) Con el tornillo de anclaje y su tuerca se coloca el brazo de palanca en la posición

8) Se aplica la carga en el brazo de palanca variable.

Al final de un experimento de termofluencia, los resultados son una gráfica de deformación versus tiempo.

La Fig. 18 muestra una curva de termofluencia al deformar una probeta de cobre electrolítico.

CAPITULO III

RECRISTALIZACION

A - RECRISTALIZACION

B - TERMOFLUENCIA

C - EXPERIMENTO DE
TERMOFLUENCIA

A-RECRISTALIZACION

El estudio de las propiedades mecánicas de los metales es fundamental para la construcción de herramienta, maquinaria, componentes estructurales, reactores nucleares etc., las que dependen de la microestructura del material, como son las fases, tamaño de grano, defectos, etc. Este estudio se hace generalmente desde un punto de vista cualitativo y fenomenológico, acumulando, sintetizando y racionalizando la información experimental, elaborando reglas válidas que modelan el comportamiento de estos parámetros, ya que las hipótesis simplificadoras que tendrían que hacerse para modelar el comportamiento de la microestructura del material cuando éste se somete a una temperatura, presión, torsión etc., lo apartarían de ser un sistema con la importancia real.

El tamaño de grano se controla haciendo un recocido del material, esto es, se introduce la muestra trabajada en frío a un horno que tiene la posibilidad de hacer vacío, para que no se difunda el oxígeno a través de las fronteras de grano y deteriore el comportamiento de la microestructura del material.

Durante este proceso, el comportamiento de la estructura interna del material se divide en tres etapas: recuperación, recristalización y crecimiento de grano.

Cualquier cambio espontáneo que sucede en un sólido decrece su energía libre. Esta reducción de la energía libre se realiza por medio de la eliminación de defectos. En la recuperación se observa una disminución en la densidad de defectos, vacancias y dislocaciones en el material, esto se realiza por el reordenamiento de átomos, aunque no hay un cambio de orientación en la red ni en el tamaño de grano. Algunos modelos primarios sobre la aniquilación de defectos en esta etapa, se discuten relacionando la energía necesaria para el movimiento de vacancias con la temperatura. [11]

En esta situación se han aniquilado algunos defectos y reordenado otros en configuraciones más estables. En seguida tiene lugar otro evento que caracteriza el inicio de la siguiente etapa, la recristalización: nuevos granos se nuclean y crecen sobre la matriz deformada.

Conforme estos granos aumentan su tamaño y consumen a la matriz, los defectos que se encuentran en el interior de ésta se aniquilan en la frontera del grano que crece. Cuando el material está formado completamente con granos que se nuclearon y crecieron de esta manera se dice que el material ha recristalizado. En la Fig. 19 se muestra la microestructura del cobre recristalizado a una temperatura de 600°C durante 20 horas.

En el proceso de recristalización ocurren cambios en las propiedades mecánicas de las muestras, los que dependen de ciertos parámetros.

La temperatura de recristalización por lo general se define como aquella temperatura de recocido, para la cual el material ha recristalizado un 90% aproximadamente en en una hora

Esta temperatura depende de la historia termodinámica del material, esto es, del tiempo de recocido, porcentaje de deformación de la muestra y está sujeta a las siguientes reglas: la temperatura de recristalización crece conforme el tiempo de recocido decrece, o sea, se requiere menor tiempo para recristalizar un material a una temperatura elevada que a una baja Fig. 20

La temperatura de recristalización decrece conforme se incrementa el esfuerzo hecho sobre la muestra trabajada en frío Fig. 21

El tamaño de grano depende del porcentaje de deformación, es pequeño cuanto más se deforma el material antes de la recristalización Fig. 22

Una vez que todo el material ha recristalizado, algunos granos empiezan a crecer a expensas de que otros decrezcan, aumentando con ello el tamaño promedio de grano, es en esta etapa que tiene lugar la migración de fronteras de grano, esto es, el movimiento perpendicular de las fronteras de grano al plano tangente. Por lo que el estudio de éste, se basa en el reacomodo de átomos en un grano y

en otro en las vecindades de su frontera de grano, considerando la orientación relativa de los átomos en la red [12, 13]

Para una temperatura determinada se da un crecimiento de grano cuya razón disminuye continuamente hasta estar prácticamente estable Fig. 23

B. - TERMOFLUENCIA

La termofluencia es un proceso de deformación plástica que ocurre a elevadas temperaturas y esfuerzos relativamente bajos, por ser estas características a las que es tan sometidas algunas máquinas, componentes estructurales, turbinas, etc., su estudio es de importancia práctica además de ser de utilidad para el ingeniero y el fabricante. La deformación plástica que tiene lugar bajo estas circunstancias depende de la temperatura, el esfuerzo y el tiempo $\epsilon = f(\sigma, T, t)$ de manera que al mantener constante la temperatura y el esfuerzo se obtiene una curva característica en la que se relaciona la deformación plástica con el tiempo. En la Fig. 18 se muestra una curva típica de termofluencia para cobre electrolítico. En el proceso se distinguen tres regiones, la primera de éstas llamada primaria, parte de una deformación inicial debido a la elasticidad del material que tiene lugar

al inicio de la prueba, el límite elástico se define como aquél punto en donde la deformación deja de ser función lineal del esfuerzo. Este límite está dado por la fuerza de enlace entre los átomos, en la parte elástica la deformación desaparece una vez que las fuerzas externas dejan de actuar. En la etapa primaria, después de la deformación elástica el material se deforma plásticamente a velocidad no constante, ésta crece en un intervalo de tiempo, y luego decrece rápidamente terminando por ser constante, este punto determina su final.

En la segunda etapa la velocidad de deformación plástica es constante, la parte final la define el punto donde la velocidad de deformación no es constante. Durante la tercera etapa se observa que la velocidad de deformación aumenta rápidamente con el tiempo hasta que finalmente se rompe la muestra, típicamente por el crecimiento y la coalescencia de cavidades intergranulares.

A elevadas temperaturas los mecanismos más importantes que ocurren durante la deformación plástica son, el endurecimiento del material por el trabajado, la recuperación y aniquilación de dislocaciones por la temperatura, el movimiento de átomos y la difusión direccional de vacancias.

Al tensionar la muestra a un esfuerzo constante y elevadas temperaturas, dos eventos tienen lugar en el material, un proceso de producción, movimiento y enlazamiento de dislocaciones que finalmente endurece el material y otro de recuperación y aniquila-

ción de dislocaciones.

En la primera etapa de la termofluencia, la producción y el movimiento de dislocaciones provoca que la velocidad de deformación crezca, hasta que el número de dislocaciones impide su movimiento, aquí los mecanismos de recuperación de dislocaciones tienen lugar, provocando que la velocidad de deformación decrezca hasta lograr un equilibrio entre el endurecimiento del material, por la inmovilización y la liberación de dislocaciones y el ablandamiento de éste por la aniquilación de dislocaciones, para tener finalmente una velocidad de deformación constante que caracteriza el segundo período de la termofluencia. De estas condiciones se ha propuesto la siguiente relación para la velocidad de deformación

$$\dot{\epsilon} = A \left(\frac{\sigma}{E} \right) e^{-Q/RT}$$

Donde Q es la energía de activación para la termofluencia, R es la constante de los gases, y A es una constante que depende del material, del módulo elástico y del coeficiente de difusión.

Al graficar $\ln \dot{\epsilon}$ versus $1/T$ se obtienen rectas con pendiente $-Q/R$, observando que al implementar la temperatura aumenta la velocidad de deformación. Al graficar $\ln \dot{\epsilon}$ versus $\ln \sigma$ se obtienen rectas con pendiente n: Para la gran mayoría de los metales n, oscila entre 3 y 8.

El deslizamiento de granos se debe al esfuerzo aplicado, esta deformación es importante a bajos esfuerzos y altas tem

peraturas.

La contribución a la deformación plástica de esta manera se incrementa conforme el tamaño de grano decrece, ya que hay mayor área de las fronteras de grano por unidad de volumen. Cuando los granos se deslizan cambian su forma a través del movimiento de dislocaciones. La difusión direccional de vacancias es importante a temperaturas del orden del noventa por ciento de la temperatura de fusión en escala absoluta.

La deformación plástica asociada con el movimiento de una dislocación está dada por $\delta_p = \frac{x \cdot b}{L}$ en donde L es la longitud de la muestra, b es el vector de Burgers, x la distancia que ha avanzado en presencia del esfuerzo σ . En promedio la deformación generada por N dislocaciones que se mueven en una distancia x producirá una deformación $\delta = \frac{N \bar{x} b}{L} = \rho b \bar{x}$ en donde ρ es la densidad de dislocaciones, de donde se tiene que la velocidad de deformación está dada en términos de la velocidad promedio de dislocaciones por $\dot{\delta} = \rho \bar{v} b$ las variables ρ , \bar{x} , \bar{v} dependen de la temperatura, esfuerzo y la estructura interna de sólido en consideración.

Durante el proceso de deformación plástica, como efecto de la distribución de esfuerzos en las fronteras del grano se da la nucleación y crecimiento de cavidades sobre sus fronteras, provocando que el material aumente su volumen y al coalescer éstas, finalmente se rompe. En las siguientes secciones se discuten los mecanis

mos de nucleación y crecimiento de cavidades.

C.-EXPERIMENTO DE TERMOFLUENCIA

Se hizo una prueba de termofluencia en cobre electrolítico utilizando la máquina que se describe en el capítulo II Sección C, para tal efecto se le dió a la muestra el tratamiento térmico descrito en la sección D de dicho capítulo, las condiciones de la prueba se reportan a continuación.

Cobre electrolítico

ANALISIS QUIMICO

Elemento	Cu	Pb	O	Ni	Sb	As	Te
Porcentaje		0.005	0.005	0.003	0.0009	0.004	0.0001

$$\sigma = 15 \text{ MPa}$$

Carga aplicada = 10.3 Kg.

$l_0 = 37.1 \text{ mm.}$

Diámetro de la muestra 5.1 mm.

Area transversal = 20.42 mm.²

Temperatura de operación 600° C ± 10° C

Observaciones: Se rompió la muestra poco después de alcanzar una deformación de 10.45%

En la figura 18 se muestra la gráfica de deformación plástica versus tiempo, y en la Fig. 24 la muestra en la que se ha llegado a la fractura .

C A P I T U L O I V
C R E C I M I E N T O D E C A V I D A D E S

- A - P O T E N C I A L Q U I M I C O

- B - P O T E N C I A L Q U I M I C O E N U N A
S U P E R F I C I E D E L A C A V I D A D

- C - E L P O T E N C I A L Q U I M I C O E N
U N A F R O N T E R A D E G R A N O

- D - E L M O D E L O D E C R E C I M I E N T O D E
C A V I D A D E S D E C H U A N G E T A L

- E - O T R O S M O D E L O S D E C R E C I M I E N T O

A.- POTENCIAL QUIMICO

La energía libre de Gibbs para una mezcla en equilibrio termodinámico es una función que depende de la temperatura y de la presión, $G(T,P)$ de manera que un incremento diferencial de esta función está dado por

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP.$$

Si el sistema está formado por una mezcla de sustancias y aún en el caso de una sustancia pura si la i -ésima de éstas sufre un cambio dn_i en su número de moles, entonces aumentamos la energía potencial química por una cantidad proporcional a dn_i , esta cantidad se llama potencial químico y se designa por μ . El trabajo necesario para incrementar la energía química por μdn_i cuando la i -ésima sustancia se incrementa en dn_i es $\delta w_i = \mu_i dn_i$ por lo que en estas circunstancias la energía libre de Gibbs es función de la temperatura y de la presión y de cada una de las sustancias componentes n_i . Un incremento diferencial de estas es

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i$$

por lo que el potencial químico se expresa como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n, P, T}$$

manteniendo constantes en la derivada parcial P, T y las n sustancias componentes excepto la n_i .

B.-- EL POTENCIAL QUIMICO EN UNA SUPERFICIE DE LA CAVIDAD

Bajo condiciones de termofluencia se da el fenómeno de cavitación en materiales policristalinos, el flujo de materia que tiene lugar en estas condiciones provoca un cambio en el potencial químico [14]. Ha sido de interés expresar éste en términos de parámetros asociados con la cavidad, es por esto que se considera la cavidad axisimétrica sobre la frontera del grano que se muestra en la fig.25. Cuando la cavidad crece hay un cambio en el área de la superficie de ésta, dicho cambio provoca que la energía libre de Gibbs venga dada en términos de la energía de superficie por

$$\Delta G = \gamma_s \Delta A \quad (1)$$

En términos del radio de curvatura y el ángulo que forman el plano tangente a la superficie de la cavidad y el plano $Z=0$, el cambio en el área está dado por

$$\Delta A = A_f - A_i = (r - dr) d\phi - r d\phi = -dr d\phi \quad (2)$$

Cuando la cavidad crece, hay un cambio en el volumen ΔV que viene dado por el número de partículas de volumen atómico Ω que lo han abandonado y esta dado por

$$\Delta V = \Omega \Delta m \quad (3)$$

Expresando el cambio en el volumen de la cavidad en términos de los parámetros φ y ϕ se tiene $\Delta V = \rho d\varphi d\phi$ sustituyendo en (1) y despejando Δn se tiene $\Delta n = \frac{1}{\rho} \rho d\varphi d\phi$ (4)

El cambio en el potencial químico está dado por

$$\Delta\mu = \frac{\Delta G}{\Delta n} \quad (5)$$

substituyendo (1), (2) y (4) en (5) se tiene

$$\Delta\mu = -\Omega N_s K \quad (6)$$

en donde se ha expresado

$$K = \frac{2}{\rho} \quad (7)$$

C.- EL POTENCIAL QUÍMICO EN UNA FRONTERA DE GRANO

La cantidad de trabajo necesaria para incrementar la energía potencial química por $\mu_i dn_i$ cuando se incrementa el número de átomos en dn_i es

$$dW_i = \mu_i dm_i \quad (8)$$

El trabajo virtual hecho por la masa M que tensiona a la muestra bajo las condiciones de termofluencia, es la responsable del incremento en la energía por mol. Este trabajo está dado por

$$dW = T_m(r) A dx \quad (9)$$

en donde A es el área de la sección transversal de la muestra, y dx es el incremento diferencial Ver Fig. 25

$T_n(r)$ es la tracción normal de la frontera de grano por unidad de área. Expresando el cambio en el volumen en términos de número de átomos se tiene

$$A dx = \Omega dm_i \quad (10)$$

substituyendo(10) en (9) y comparando con (8) se tiene

$$\mu = -T_n(r)\Omega \quad (11)$$

D.--- EL MODELO DE CRECIMIENTO DE CAVIDADES DE CHUANG ET AL

La fractura de maeriales policristalinos sujetos a condiciones de termofluencia puede suceder en muchos casos por el crecimiento y la coalecencia de cavidades. Motivados en este hecho, algunos autores han modelado estos fenómenos suponiendo un flujo de materia, controlado por auto difusión. En esta sección se discute el modelo de crecimiento de cavidades de Chuang, et al [15] Se supone un arreglo de cavidades igualmente espaciadas en forma de quasi-equilibrio sujetas a un esfuerzo normal al arreglo Fig. 26. El flujo de materia se realiza de manera que la ecuación de continuidad se sa tisfaga y de acuerdo a la segunda Ley de Fick es

$$\frac{D_b \delta_b \Omega}{kT} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_m(r)}{\partial r} \right) + \frac{\partial \Delta \mu}{\partial t} = 0$$

(1)

En donde $\frac{\partial \Delta \mu}{\partial t}$ es la razón de acumulación de volumen en los granos vecinos por unidad de área de frontera de grano, Ω es el volumen atómico, δ_b es el grosor efectivo de la frontera de grano y D_b es la difusibilidad en la frontera de grano. Suponiendo que el material se acumula uniformemente en las fronteras de grano se tiene $\frac{\partial \Delta \mu}{\partial t} = \text{constante}$, en tales circunstancias la solución a la ecuación (1) es

$$T_m(r) = d_1 \frac{r^2 - a^2}{b^2} + d_2 \ln(r/a) + d_3 \quad (2)$$

En donde las constantes se determinan de las condiciones a la frontera.

$$\text{Evaluando } T_m(a) = d_3$$

En la sección anterior se obtuvo la relación para el potencial químico en donde $T_m(a) = \gamma_s \kappa$

$$\text{Donde } \kappa \text{ es la curvatura y esta dada por } \kappa = 2/\rho = \frac{2 \sin \theta}{a}$$

El ángulo θ está dado por

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\gamma_b}{2 \gamma_s} \right) \quad (3)$$

(Ver Fig. 26)

γ_b es la energía de la frontera de grano. El crecimiento de la cavidad está limitado hasta un valor b , por condiciones de simetría se tiene

$$\left(\frac{\partial T_m(r)}{\partial r}\right)_{r=b} = 0 \quad (4)$$

Si expresamos $T_m(r)$ como en la ecuación (2) e igualamos a cero la derivada se obtiene

$$\left(\frac{\partial T_m}{\partial r}\right)_{r=b} = \lambda \alpha_1 + \alpha_2 = 0 \quad (5)$$

por lo tanto $\alpha_2 = -\lambda \alpha_1$ entonces la ecuación (2) queda expresada como

$$T_m(r) = d_1 \left\{ \frac{r^2 - a^2}{b^2} - 2 \ln(r/a) \right\} + d_3 \quad (6)$$

La condición de equilibrio mecánica está dada por

$$\int_a^b T_m(r) 2\pi r dr = \sigma \pi (b^2 - a^2) \quad (7)$$

Substituyendo la ecuación (2) nos lleva a la ecuación

$$T_m(r) = \frac{\lambda (\sigma - d_3) (1 - a^2/b^2)}{4 \ln(b/a) - 3 - a^4/b^4 - 9a^2/b^2} \left[2 \ln(r/a) - \frac{r^2 - a^2}{b^2} \right] + d_3 \quad (8)$$

El valor de la constante $d_3 = \gamma_b K$ se determina a partir del potencial químico μ por lo tanto

$$T_m(r) = \frac{\lambda \left[\sigma - \frac{2 \gamma_b \sin \theta}{a} \right] \left[1 - \frac{a^2}{b^2} \right]}{4 \ln(b/a) - 3 - \frac{a^4}{b^4} + \frac{9a^2}{b^2}} \left[2 \ln(r/a) - \frac{r^2 - a^2}{b^2} \right] + \frac{2 \gamma_b \sin \theta}{a} \quad (9)$$

Como

$$J = \frac{D_b}{KT} \left(\frac{\partial T_m(r)}{\partial r} \right) \quad (10)$$

Entonces de la ecuación (9) se tiene que

$$\left(\frac{\partial T_m(r)}{\partial r} \right) = \text{const.} \left\{ \frac{2}{r} - \frac{r}{b^2} \right\} \quad (11)$$

Evaluando en a y substituyendo en la ecuación (10) para el flujo J obtenemos

$$J(a) = \frac{4D_b}{KTa} \left\{ \frac{\left(\frac{15 - 2 \frac{3 \sin \theta}{a}}{4 \ln(b/a) - 3 - a^2/b^2 + 4a^2/b^2} \right) (1 - a^2/b^2)^2}{(1 - a^2/b^2)^2} \right\} \quad (12)$$

El cambio en el volumen con respecto al tiempo en términos del flujo esta dado por

$$\frac{dV}{dt} = 2\pi a \delta J(a) \Omega \quad (13)$$

En donde δ es el grosor efectivo de la frontera de grano

El volumen es:

$$V = \frac{4}{3} \pi a^3 \psi(\theta) \quad (14)$$

Por lo tanto de la ecuación (13) se tiene que

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi a^2 \frac{da}{dt} \psi(\theta) \quad (15)$$

Substituyendo el valor de $J(a)$ en la ecuación (13) e igualando a la ecuación (15) se obtiene

$$\frac{dV}{dt} = 2\pi \int \Omega \left\{ \frac{4D_b}{kT} \frac{\left(\sigma - \frac{2\gamma_s \sin \theta}{a} \right) \left(1 - a^2/b^2 \right)^2}{4 \ln(b/a) - 3 - a^4/b^4 + 4a^2/b^2} \right\} \quad (16)$$

De aquí que

$$\frac{da}{dt} = \frac{2 \int \Omega D_b}{kT \psi(\theta)} \cdot \frac{1}{a^2} \cdot \frac{\left(\sigma - \frac{2\gamma_s \sin \theta}{a} \right) \left(1 - a^2/b^2 \right)^2}{[4 \ln(b/a) - 3 - a^4/b^4 + 4a^2/b^2]} \quad (17)$$

E.-- OTROS MODELOS DE CRECIMIENTO

Generalmente, la fractura de materiales policristalinos a altas temperaturas involucra la nucleación y el crecimiento de cavidades. Algunos modelos que pretenden describir este fenómeno incluyen aspectos como la difusibilidad en la superficie de la cavidad (Chuang y Rice, Pharr y Nix) otros modelos han incluido la plasticidad en el crecimiento de la cavidad. (Chen y Argon, Martínez y Nix) El modelo de Trinkaus [16] para cavidades aisladas des--

taca por su simplicidad, y este propone la siguiente relación para la velocidad de crecimiento

$$V(r) = \frac{\Omega}{2kT} \frac{1}{r^2} \left(\bar{V} - \frac{2\gamma}{r} \right) \quad (1)$$

En donde Ω es el volumen atómico, γ es el espesor efectivo de la frontera de grano, y k la constante de Boltzmann. El comportamiento de la velocidad de crecimiento descrito por la ecuación (1) divide en dos regiones a las cavidades y las caracteriza el valor del radio dado por $r_c = \frac{2\gamma}{\bar{V}}$, ya que para este valor se tiene $V(r_c) = 0$. Para $r > r_c$ se tiene una velocidad de crecimiento positiva y para $r < r_c$ se tiene una velocidad de crecimiento negativa.

C A P I T U L O V

ENERGIA LIBRE DE SUPERFICIE

**A - EVOLUCION DE LA DISTRIBUCION
DE TAMAÑO DE CAVIDADES**

B - EXPERIMENTO

C - ANALISIS

A.- EVOLUCION DE LA DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE CAVIDADES

Durante un experimento de termofluencia, las cavidades se nuclean y crecen a distintas velocidades. De esta manera se observa en las muestras una distribución de tamaño de cavidades. Esta distribución evoluciona durante la termofluencia de acuerdo con la ecuación

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = -v(r) \frac{\partial n(r,t)}{\partial r} - \frac{\partial v(r)}{\partial r} n(r,t) \quad (1)$$

En donde $n(r,t) dr$ es el número de cavidades por unidad de volumen con radios r y $r+dr$ al tiempo t (Martínez y Shneibel). [17]

Es posible adimensionalizar la ecuación (1) de la sección anterior introduciendo los cambios de variable $\zeta = t/t_D$

en donde $t_D = \frac{16KT\delta^3}{\Omega\delta D^4}$ $\rho = r/r_0$

De esta manera se obtiene la ecuación

$$\frac{d\rho}{d\zeta} = \frac{1}{\rho^2} - \frac{1}{\rho^3} \quad (2)$$

Si la velocidad de crecimiento está dada por Trinkaus (2) entonces la evolución de una distribución de tamaño de cavidades modelada numéricamente se muestra en la Fig. 29, las condiciones a la frontera se dan midiendo la distribución de tamaño de cavidades expe

rimentalmente, haciendo esto para distintos esfuerzos. En la siguiente sección se describe la técnica experimental utilizada.

B.- EXPERIMENTO

Se maquinaron una serie de probetas de cobre electrolítico como las que se muestran en la Fig. 17, estas probetas se sometieron al tratamiento térmico descrito en el Capítulo III, con el fin de tener un tamaño de grano grande y homogéneo. Las muestras se recoció durante 30 horas con un vacío mecánico de 10^{-2} Torr. a una temperatura de 600°C . Se calculó el tamaño promedio de grano utilizando el método de las secantes aleatorias, y aquí se obtuvo el valor de 0.8mm . En estas circunstancias se exploraron los valores de esfuerzo temperatura y deformación adecuados para implantar en la muestra una distribución de cavidades en situación de cuasi equilibrio, en donde no se diera la coalescencia de cavidades.

Observando las distribuciones de cavidades generadas por distintos esfuerzos, se seleccionó la prueba de termofluencia con 5% de deformación llevada a cabo a una temperatura de 600°C sometida a un esfuerzo de 15MPa . durante 30 horas. Se hizo la estadística contando el número de cavidades con el microscopio electrónico en una área de alrededor de 1mm^2 . Para esto se obtuvieron una

serie de fotografías y se contaron aproximadamente 500 cavidades en esta región.

Se midió el tamaño de cavidades proyectando el negativo en una superficie, para hacer la distribución experimental de tamaño de cavidades se hizo la corrección a esta distribución utilizando el método de Dehloff [9]. La gráfica de la distribución de tamaño de cavidades así obtenida se muestra en la Fig. 27. Se ajustó una curva del tipo log-normal sobre el histograma obteniendo un promedio de $0.9\mu\text{m}$ y una desviación estandar de 0.36

Se siguió el mismo análisis con otra muestra a la que se deformó con un esfuerzo de 1.5 MPa. durante 26 horas a una temperatura de 600°C , sobre el histograma obtenido en este caso (Ver Fig. 28) se ajustó una vez más una curva de distribución del tipo log-normal obteniendo un promedio de $1.43\mu\text{m}$ y una desviación estandar de 3.45

Observamos que el número de cavidades por unidad de área es del orden del 75% de la muestra anterior además de la Fig. 28 se tiene que para $\sigma = 1.5$ MPa hay pocas cavidades con radios pequeños. Se observa también que existe mayor número de cavidades con radios grandes comparando con la prueba de 15 MPa. Durante el proceso de crecimiento el radio promedio incrementó su valor aproximadamente en 60% en las Figs. 30 y 31 se muestra el tipo de cavidades analizadas para un esfuerzo de 15 MPa. y 1.5 MPa. respectivamente, estas exhiben la forma de cuasi equilibrio.

C.- ANALISIS

Se han reportado algunos valores para la energía libre de superficie a partir de pruebas de termofluencia nula, con estos datos de energía libre de superficie es posible despejar en la ecuación

$r_c = 2\sigma/\sigma$ y con ésto conocer el radio crítico. Substituyendo adecuadamente los parámetros asociados con las ecuaciones de distribución de tamaño de cavidades adimensionadas es posible modelar el comportamiento de la población y comparar los resultados con las curvas obtenidas experimentalmente. Para tal efecto, calculamos el valor promedio del radio homologado dado por $\rho = r/r_c = .93$

La difusibilidad del cobre en la frontera de grano es: [18]

$$D_b \delta_L = 1.5 \times 10^{-9} \exp(-20000/RT)$$

en donde R es la constante de los gases ideales y el volumen atómico es $\Omega = 1.181 \times 10^{-23} \text{ cms.}^3$ [18]

El tiempo difusional definido como $\bar{t} = t/t_D$ en la ecuación (2) de la sección A de este capítulo para un esfuerzo de 1.5 MPa. y una temperatura de 600°C es de 6.17×10^6 seg. de aquí que 26 horas de termofluencia en estas condiciones equivalen a un tiempo homologado

dado por 1.5×10^{-2} .

A partir de esta información y de las ecuaciones (1) y (2) de la sección anterior que modelan la distribución del tamaño de cavidades, se han obtenido las curvas que se muestran en la Fig. 29, de éstas se observa que sólo un porcentaje pequeño del total de las cavidades (del orden del 5%) está en posición de crecer, además según este modelo es de esperarse que la población se reduzca alrededor del 55% de la población inicial. Esta situación contrasta con los resultados obtenidos experimentalmente, en donde se observó que había un mayor número de cavidades en posición de crecer, además de que la población era del orden del 70% de la población inicial.

Por otro lado, se trató de estimar un valor para el radio crítico a partir de la información que se tiene en las curvas de distribución y de esta manera buscar un valor para la energía libre de superficie. El número de cavidades mayores que un radio r_0 está dado por

$$\int_{r_0}^{\infty} n(r,t) dr = I(r_0, t_0)$$

Si el fenómeno de coalescencia y nucleación de cavidades es despreciable entonces el valor del radio crítico es aproximadamente el mismo durante la evolución de la distribución de tamaño de cavidades. Por lo que al graficar $I(r, t_0)$ versus r las curvas se intersectan en un valor común que es el radio crítico. En este caso se buscaron los valores del radio crítico integrando nu-

méricamente las distribuciones de cavidades obtenidas experimentalmente. En la Fig. 32 se muestra la intersección de estas curvas. Los errores asociados con las limitaciones experimentales determinan un intervalo de $(.27 \mu m, .81 \mu m)$, de estos posibles valores para el radio crítico se tienen los valores de energía libre entre 200 erg / cms.^2 y 600 erg/cms.^2 .

Se ha escogido el valor de 600 erg/ cm.^2 para la energía libre de superficie, debido a la necesidad de modelar crecimiento y eliminación de cavidades, situación que se observa experimentalmente.

Con un valor de 600 erg/cm.^2 y un radio crítico de $.8 \mu m$ se tiene un radio promedio adimensionado dado por $\rho = 1.17$ y por lo tanto un tiempo adimensionado $\tau = 0.32$

Con esta información y de las ecuaciones (1) y (2) de la sección A de este Capítulo se obtienen las soluciones que modelan el movimiento y la distribución de tamaño de cavidades. En la Fig. 33 se muestran las curvas obtenidas de esta manera, de éstas se observa que la mayoría de las cavidades está en posición de crecer además de que se han eliminado alrededor de 16% de las cavidades, situación que está dentro del rango observado.

El número de cavidades con radios grandes que se observa experimentalmente puede ser explicado con un modelo que describe el crecimiento de las cavidades en función del radio y que involucre el fenómeno de plasticidad en termofluencia [19]

Es posible refinar la técnica experimental para obtener una mejor aproximación a la energía libre de superficie observando la muestra sin destruirla y haciendo una estadística más amplia, o utilizando las técnicas de dispersión de neutrones a bajo ángulo.

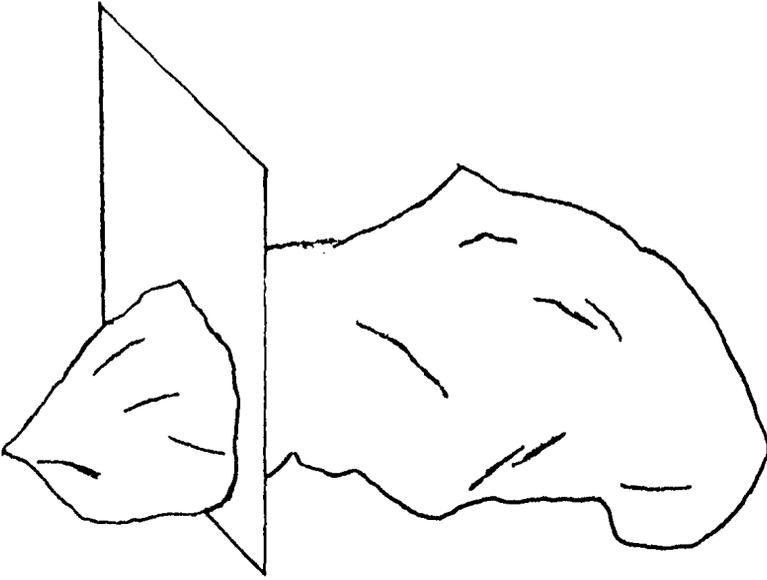


Fig. 1 Dibujo del fragmento del meteorito Toluca. El plano indica el lugar del corte.

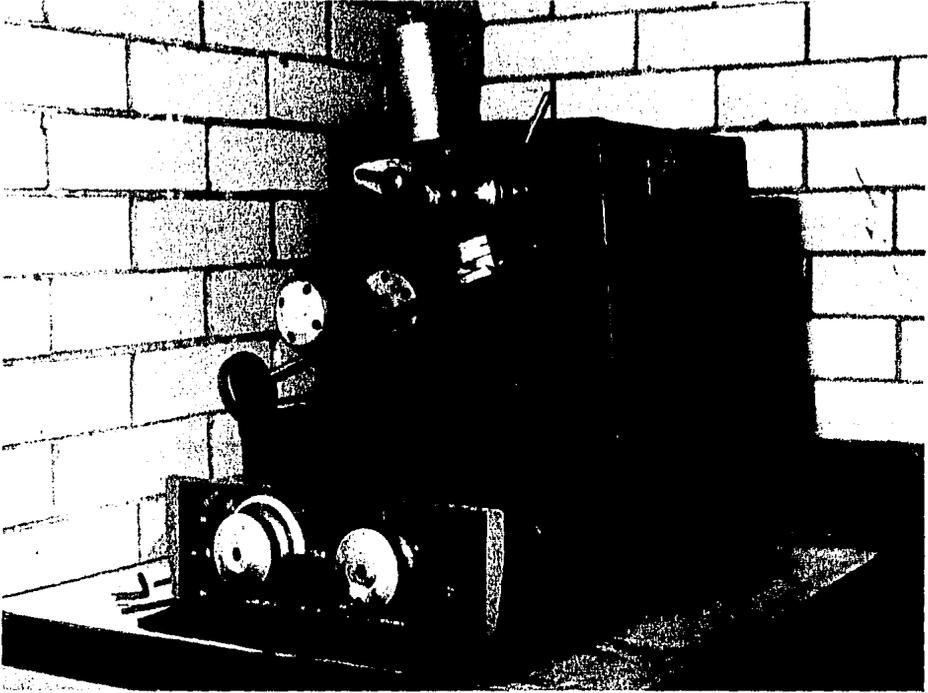


Fig.2 Fotografía del microtomo utilizado para el corte del meteorito, la flecha señala la superficie donde se sujeta el fragmento

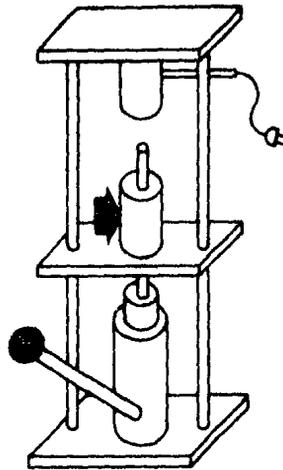


Fig. 3 Prensa de montaje de especímenes, la flecha señala el cilindro donde se deposita la muestra

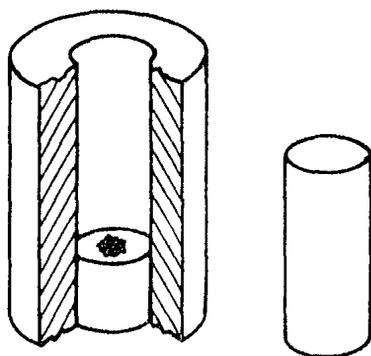


Fig. 4 Cilindros de la prensa de montaje

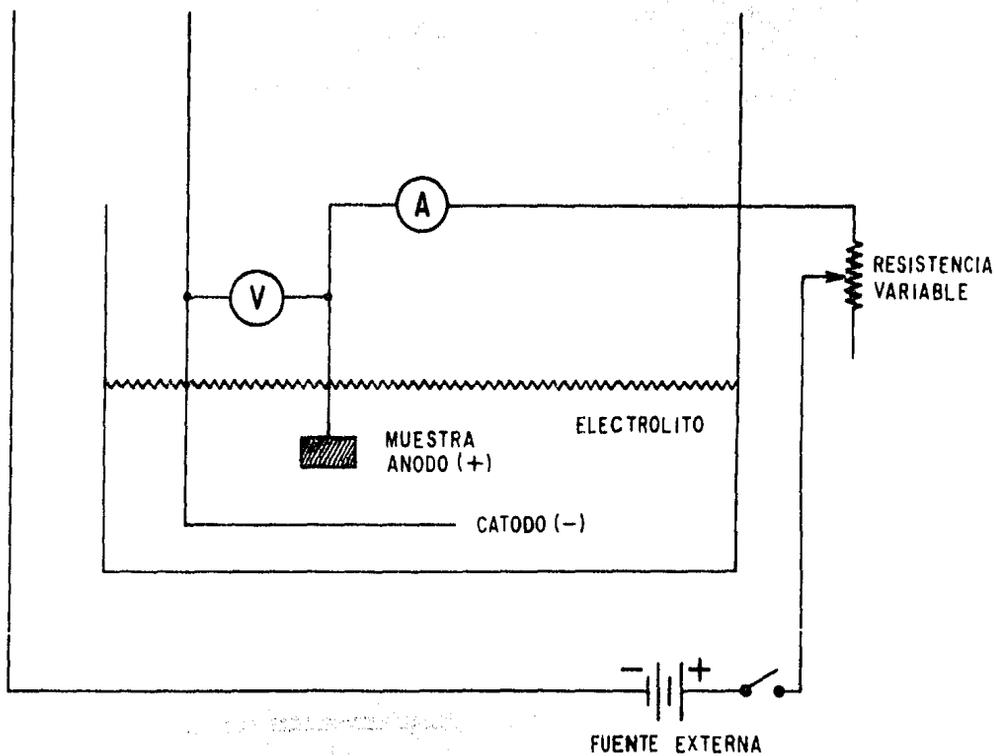


Fig. 5 Diseño del electrolito utilizado



Fig. 6 Fotografía del fragmento
del meteorito Toluca.

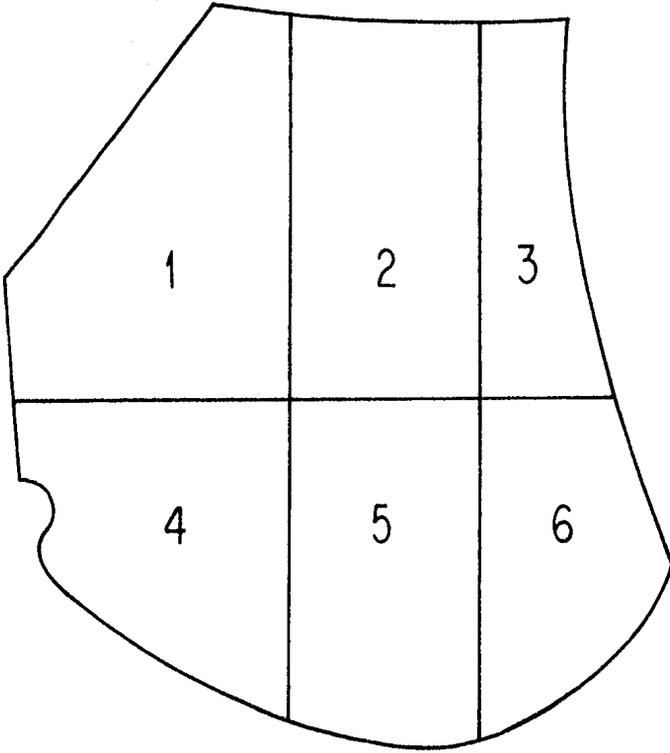


Fig. 7 Cortes que se le hicieron al fragmento del meteorito Toluca



Fig. 8 Fotografía de un grano del meteorito Toluca con una fase rica en níquel (taenita)

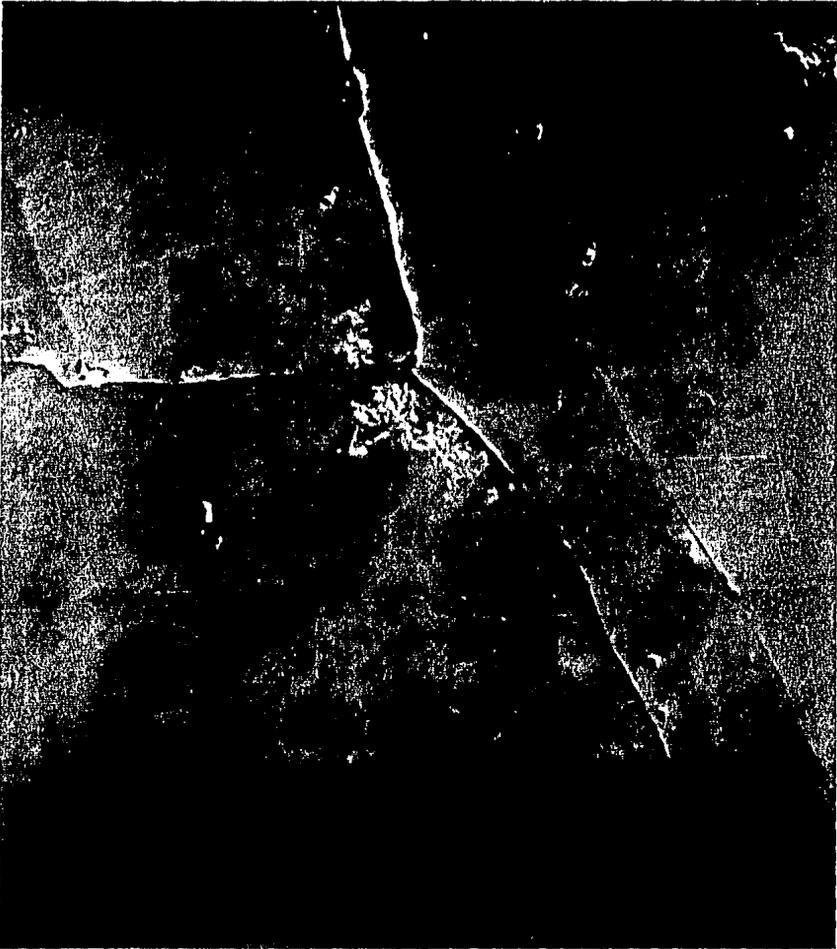


Fig. 9 Fotografía de un grano del meteorito Toluca con una fase rica en fierro.(kamacita)

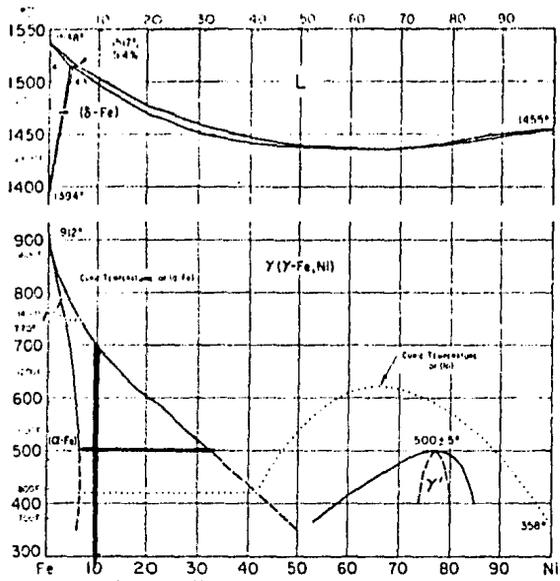


Fig. 10 Diagrama de fases de la aleación Fe-Ni. Se indica la recta correspondiente al 90%Fe 10%Ni y la temperatura para la cual coexisten estas fases.

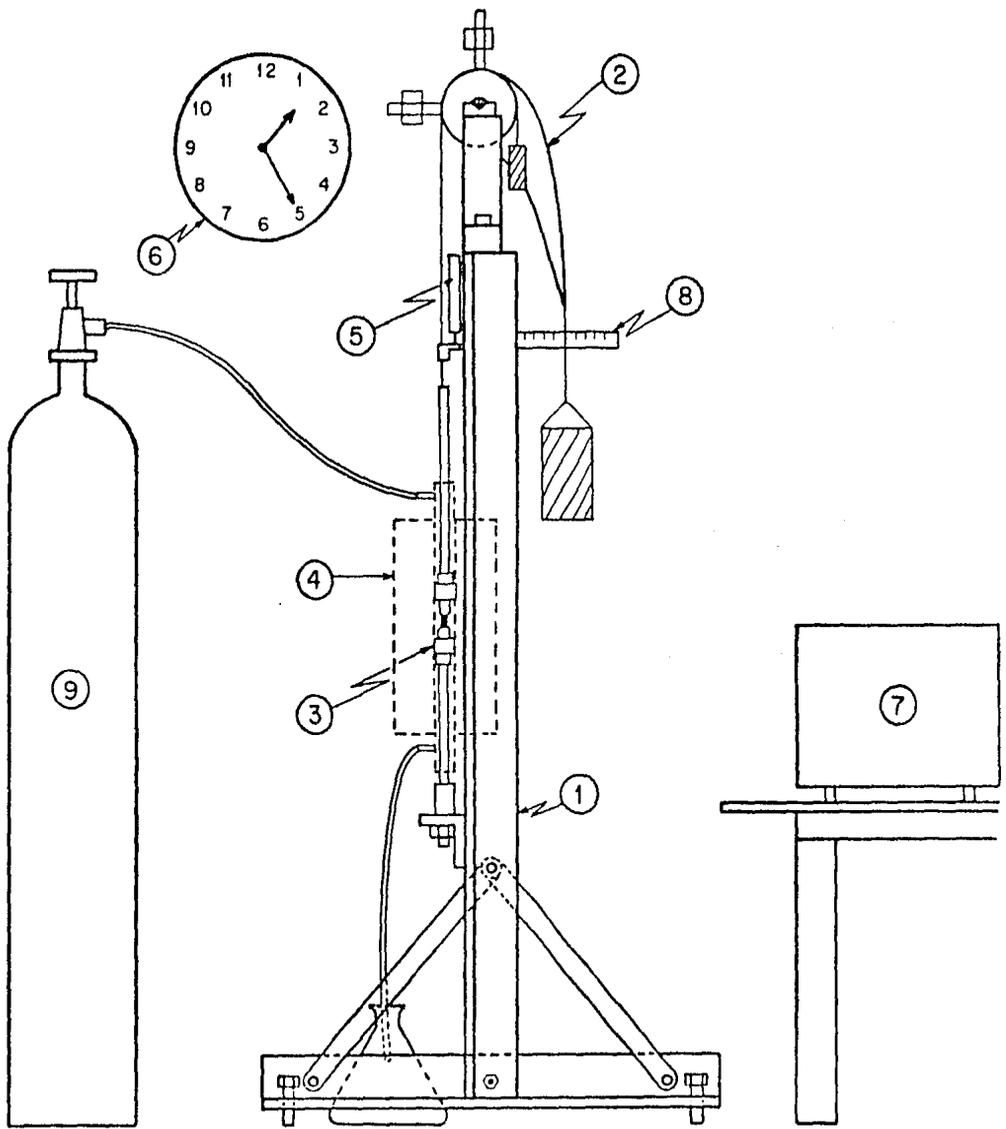


Fig. 11 Máquina de termofluencia

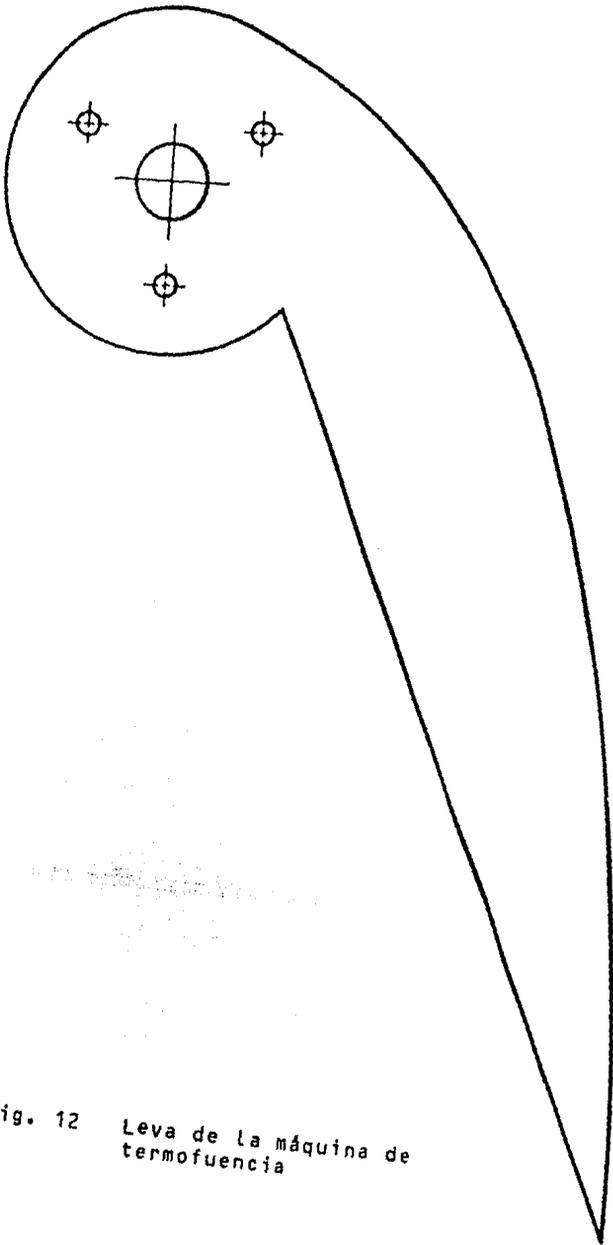


Fig. 12 Leva de la máquina de termofuercia

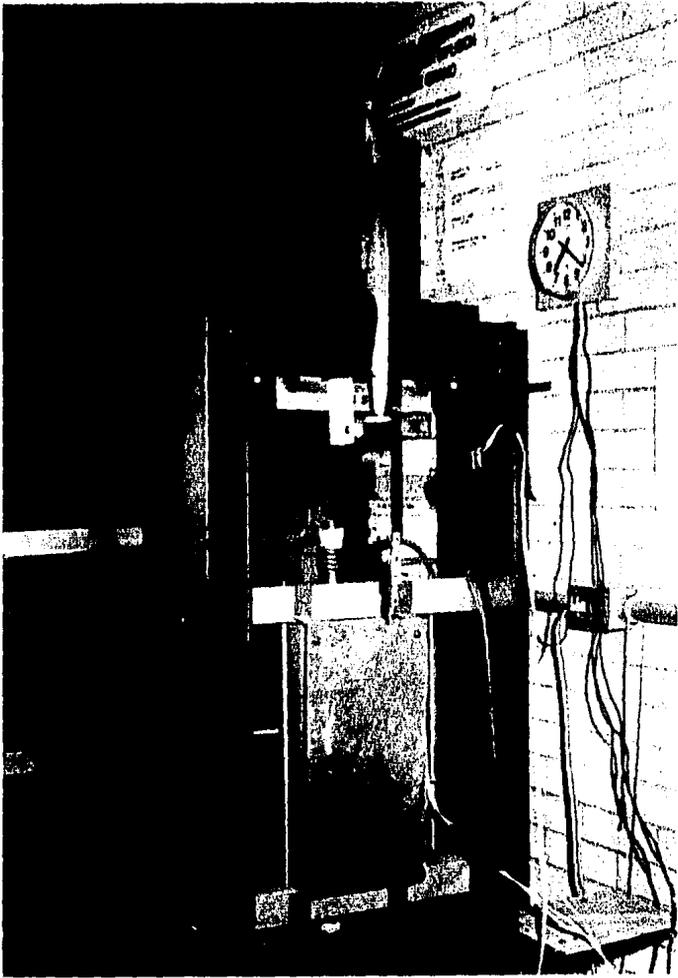


Fig.13 Máquina de termofluencia.
La fecha señala la leva

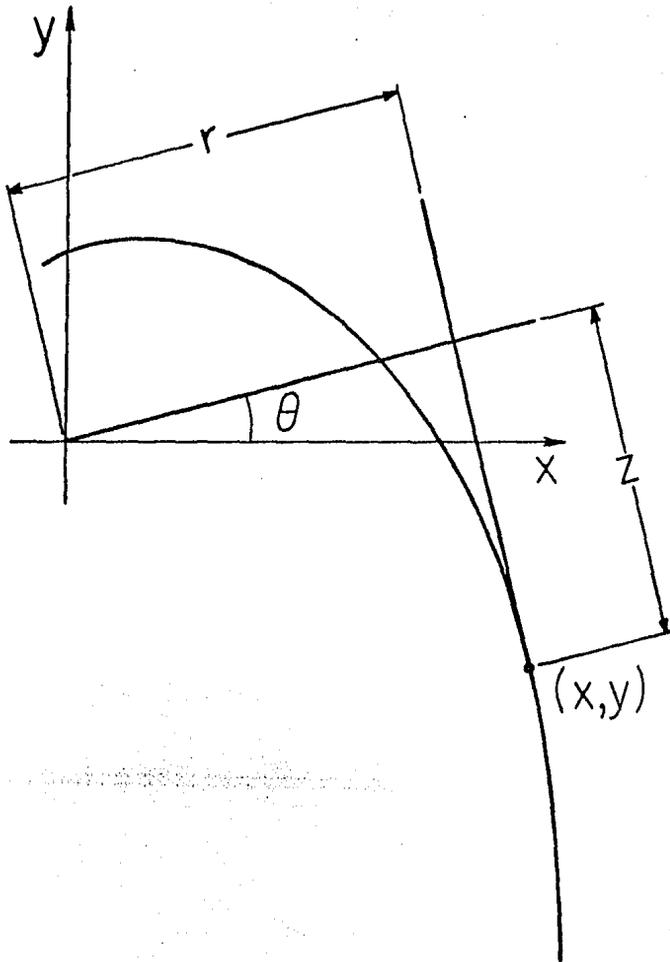


Fig. 14 Curva que describe el perfil del brazo de palanca

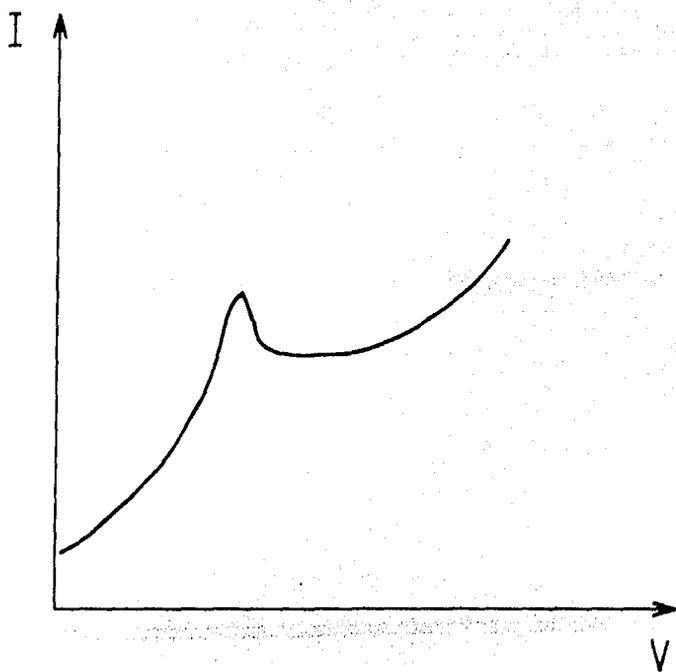


Fig. 15 Gráfica del voltaje versus la densidad de corriente en la superficie de la muestra electropulida.

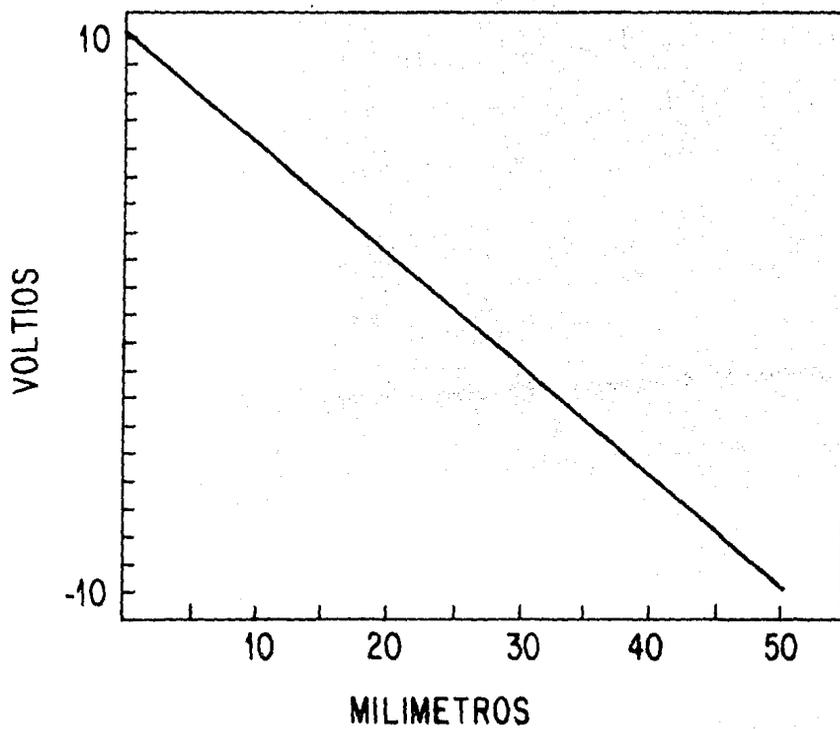


Fig. 16 calibración del L.V.D.T.

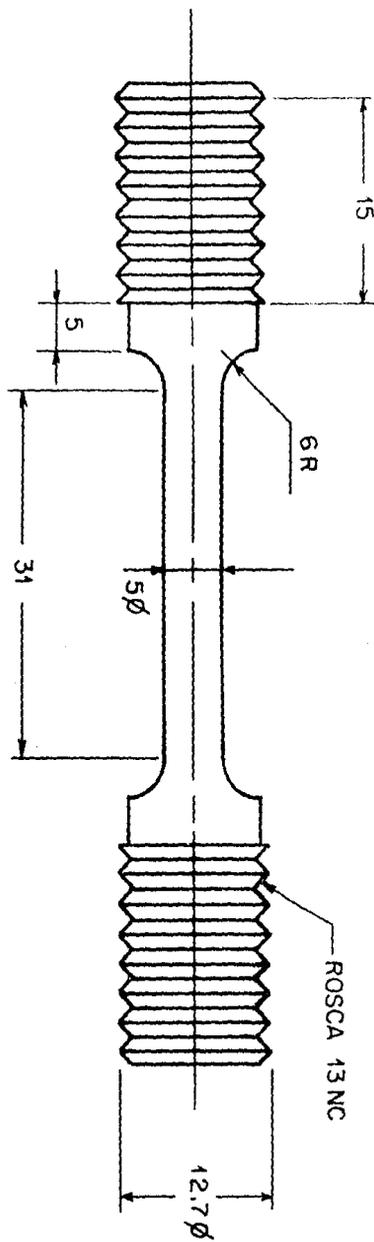


Fig. 17 Dibujo de las probetas utilizadas para la deformación.

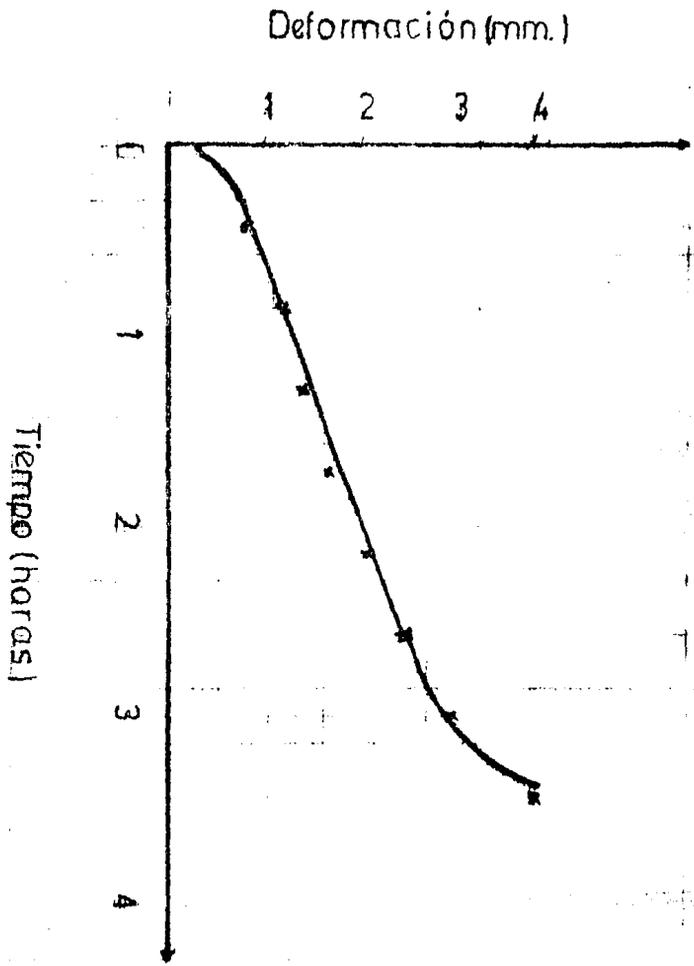


fig. 18 Gráfica de deformación versus tiempo

Tiempo (horas.)

Deformación (mm.)



Fig. 19 Fotografía de la microestructura del cobre recristalizado a una temperatura de 600°C , durante - 20 horas. (300 aumentos)

Se compara con una muestra no recocida (600 aumentos)

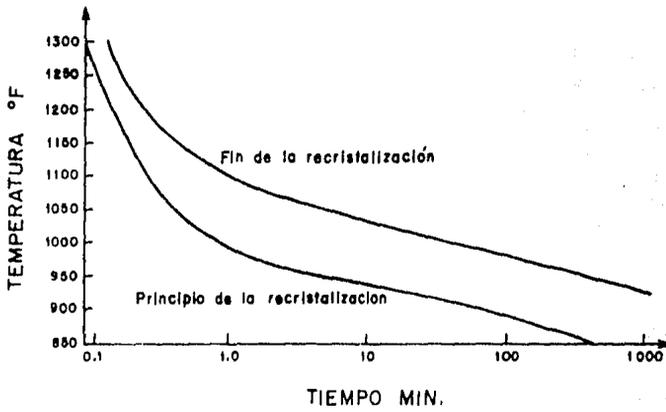


Fig. 20 Dependencia del tiempo de recristalización con la temperatura

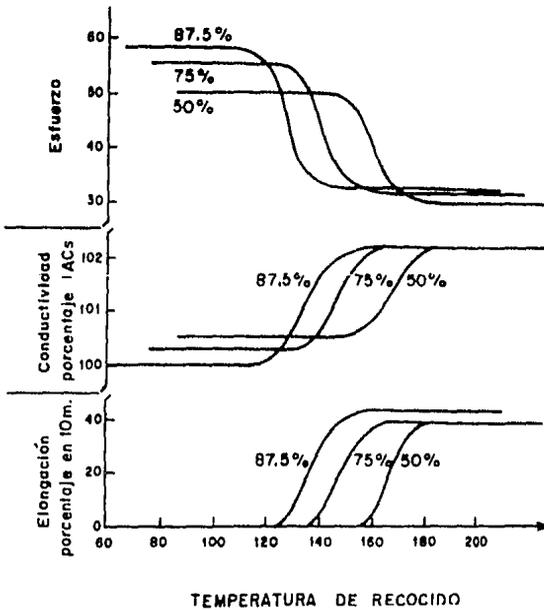


Fig. 21 Dependencia de algunas propiedades físicas con la temperatura

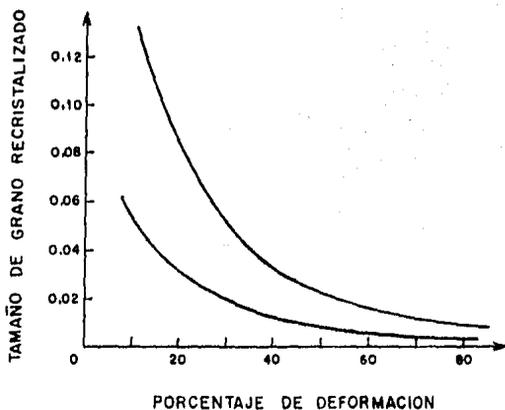


Fig. 22 Dependencia del tamaño de grano con el porcentaje de deformación.

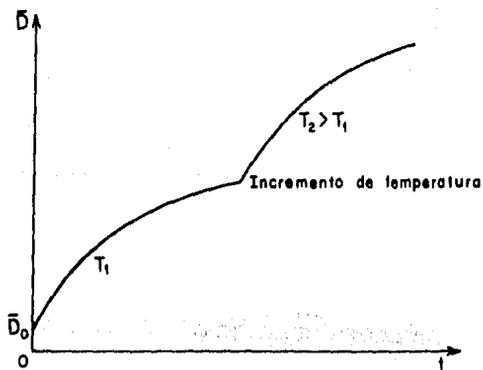


Fig. 23 Dependencia del tamaño promedio de grano con la temperatura.

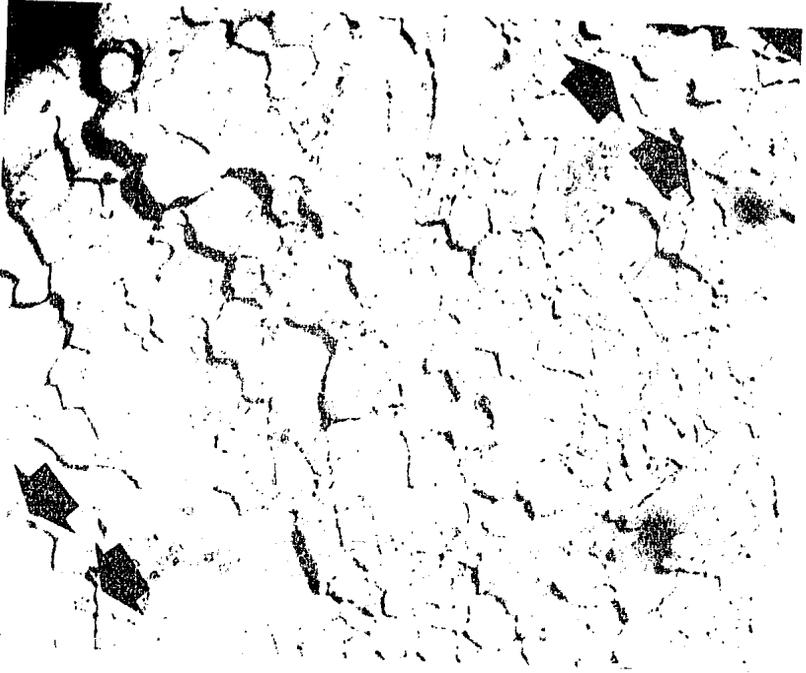


Fig. 24 Microestructura de una muestra de cobre con la que se llegó a la fractura, las flechas indican la dirección del esfuerzo.

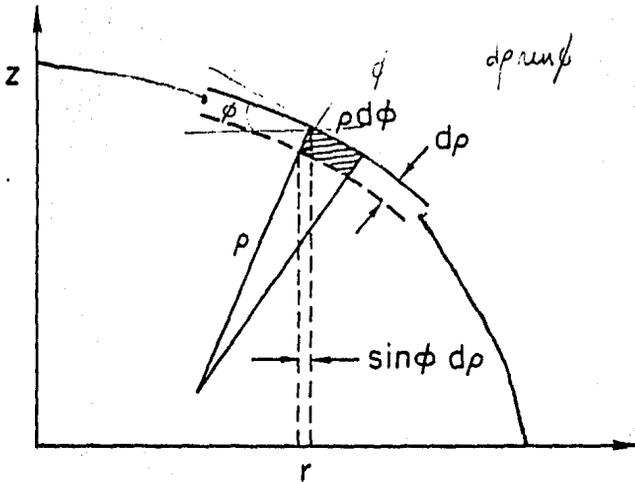


fig. 25 Cavity axisimétrica sobre la frontera de grano

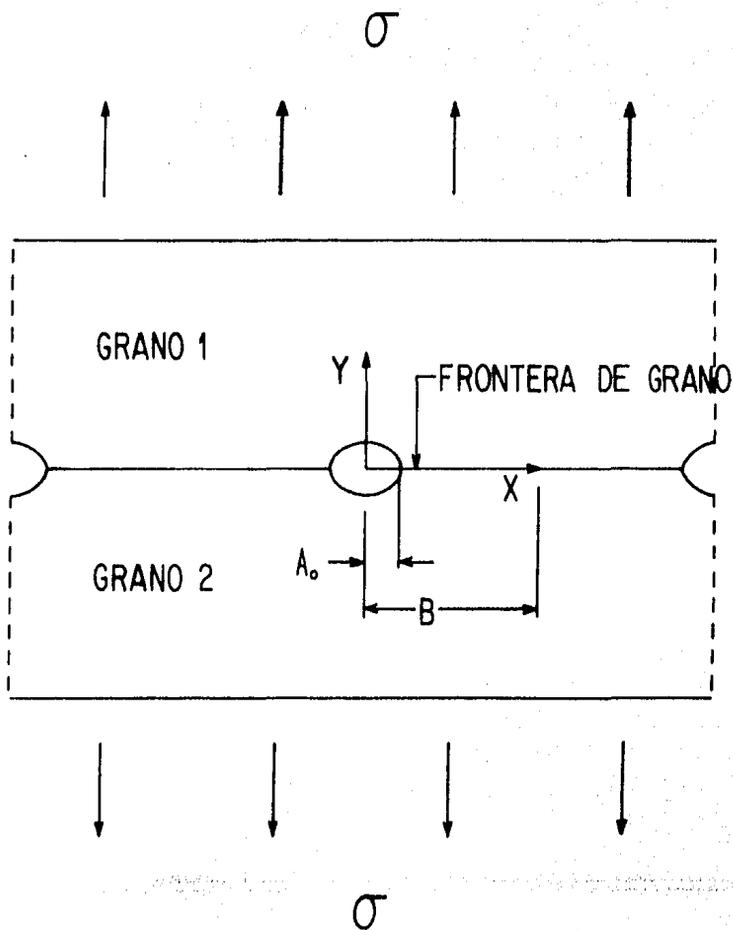


Fig. 26 Arreglo de cavidades igualmente espaciadas sobre las fronteras de grano, ∇ indica la dirección del esfuerzo, B el máximo tamaño de la cavidad, y A_0 su radio.

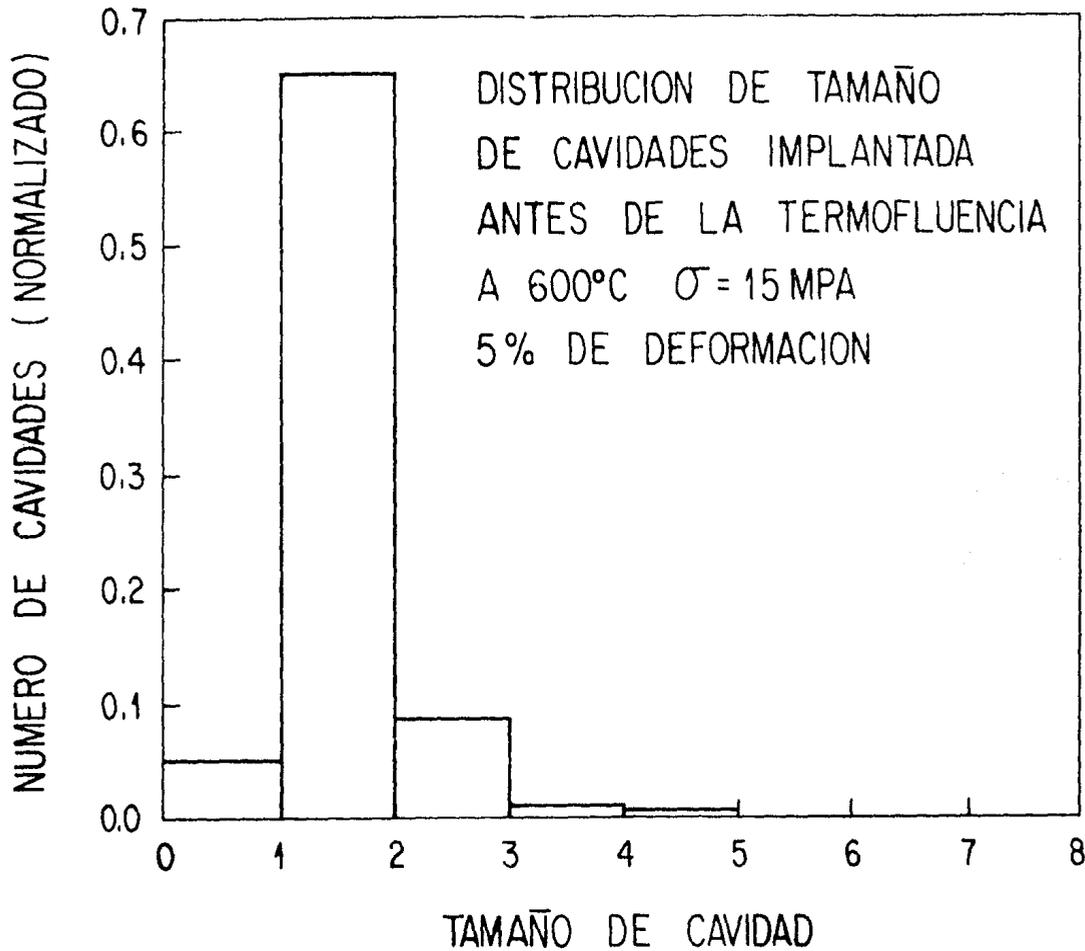


Fig. 27 Distribución de tamaño de cavidades con un esfuerzo de 15MPa y una deformación del 5%

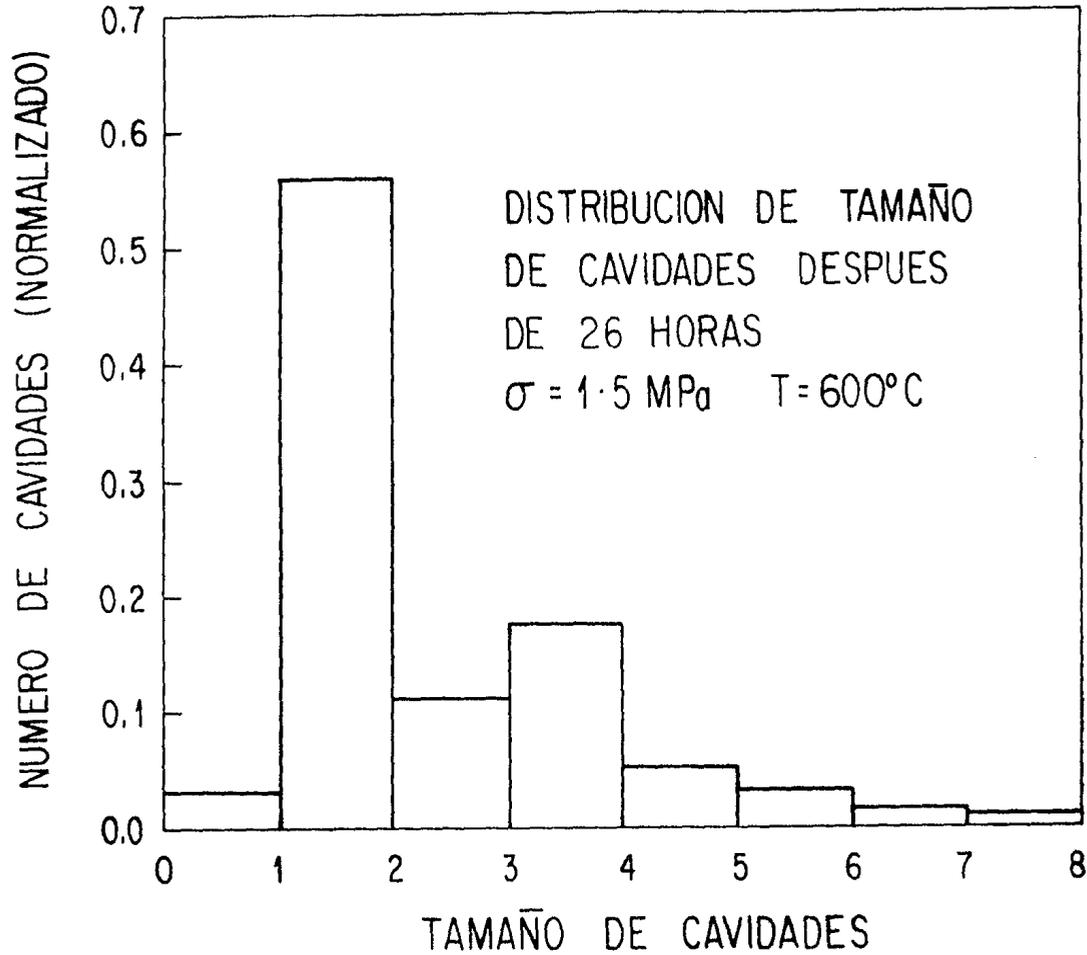


Fig. 28 Distribución de tamaño de cavidades implantado con un esfuerzo de 1.5MPa, una temperatura de 600°C durante 26 hrs.

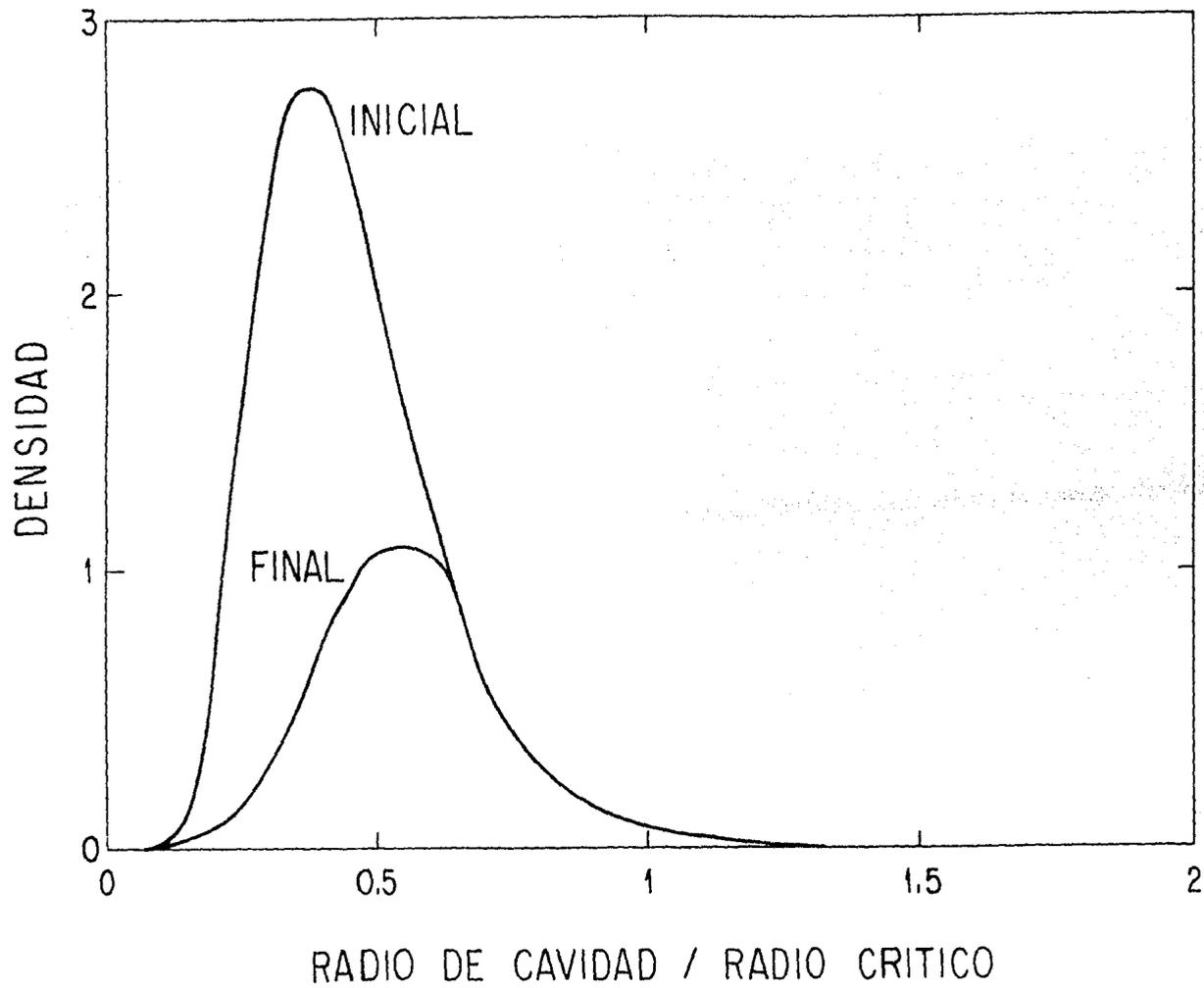


Fig. 29 Ajuste a la distribución de tamaño de cavidades

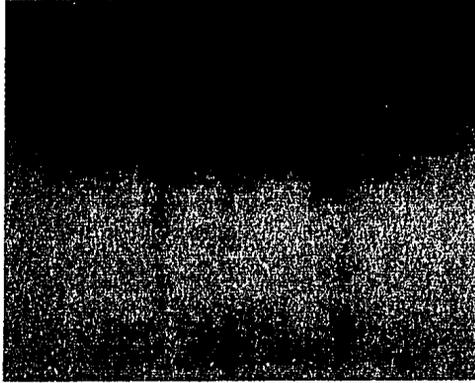


Fig. 30 Distribución típica de cavidades implantada con un esfuerzo de 15MPa, una deformación del 5% y una temperatura de 680 °C.



Fig. 31 Distribución típica de cavidades implantada con un esfuerzo de 1.5MPa y una temperatura de 600 °C durante 20 hrs.

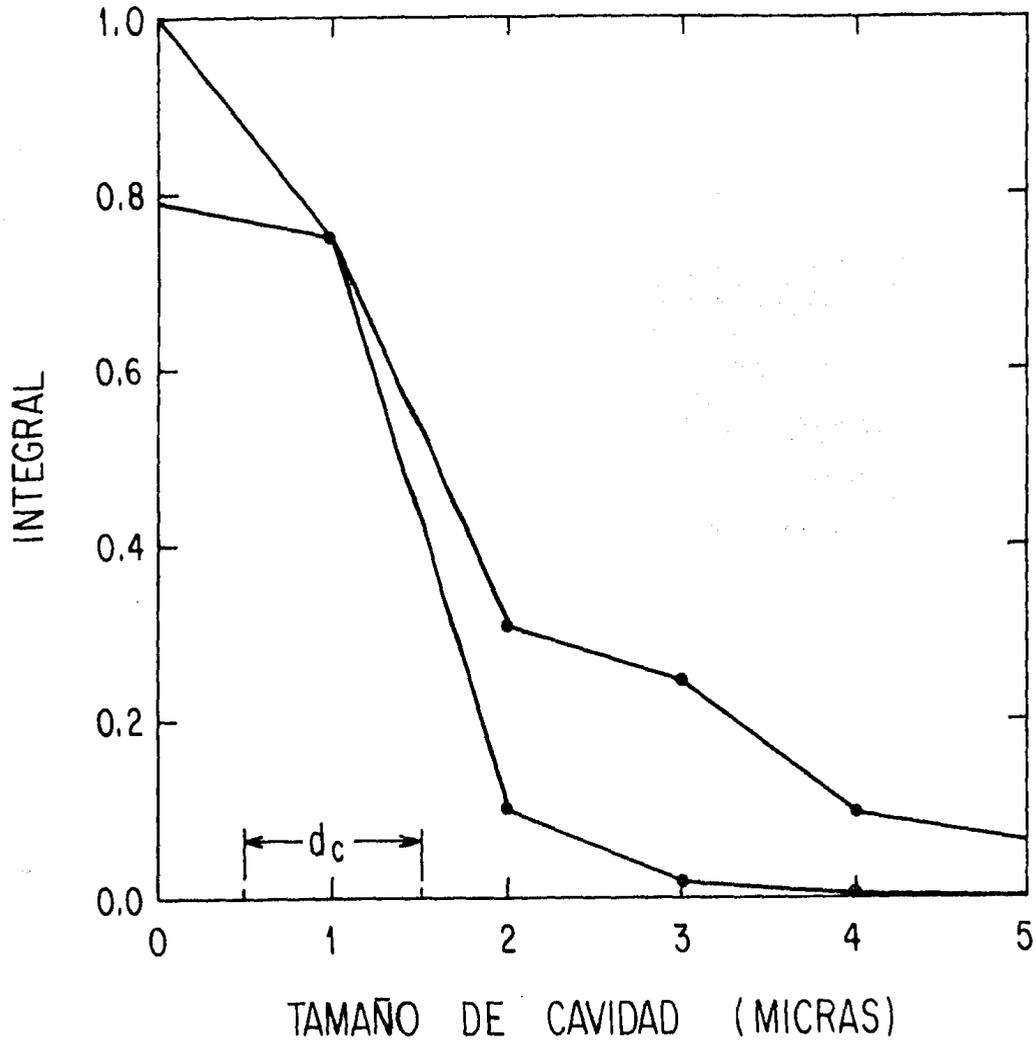


Fig. 32 Gráfica de la integral de la distribución de tamaño de cavidades como función del radio.

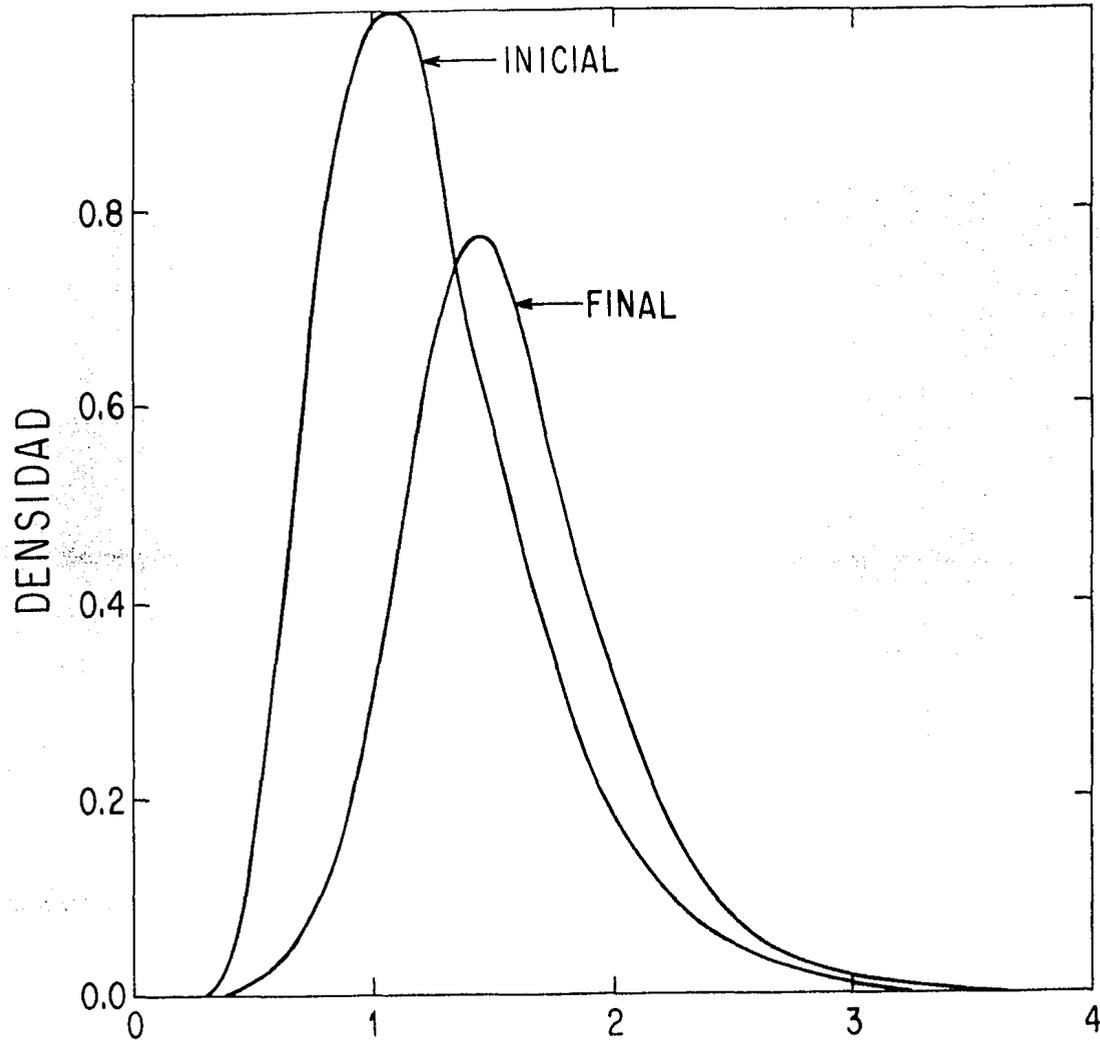


Fig. 33 Curvas de distribución de tamaño de cavidades para un valor 600erg/cm².

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Handbook of Iron Meteorits V. 3
Buchwald p. 1209
- 2.- Metals Handbook V. 8
(Metallography, Structures and Phase Diagrams)
A. S. M. (1961)
- 3.- Metals Handbook V. 5
(Surface Cleaning Finishing and Coating)
A. S. M. (1961)
- 4.- Películas Kodak para Fotografía Profesional en b/n
Publicaciones de Kodak
- 5.- Papeles Kodak para Fotografía Profesional en b/n
Publicaciones de Kodak
- 6.- Thermodynamics of Solids
R.A. Swalin
John Wiley & Sons (1962)
- 7.- The Principles of Engineering Materials
C. R. Barrett W. D. Nix A.S. Tetelman
Prentice - Hall Inc. (1973)
- 8.- Transformations in Metals
P. G. Shewmon
Mc. Graw Hill (1969)

- 9.- Quantitative Microscopy
R.T. Dehoff F.N. Rhines
Mc. Graw Hill (1968)
- 10.- J. Fuentes Maya, J. Ramirez Berman y L. Martínez
Gómez
Instrumentacion y Desarrollo 1 , 17 (1983)
- 11.- Fundamentals of Physical Metalurgy
J.D. Verhoeven
John Wiley & Sons (1975)
- 12.- H. Gleiter
Acta Metallurgica 17, 853 (1968)
- 13.- H. Gleiter
Acta Metallurgica 17, 565 (1969)
- 14.- R. Fuentes Samaniego
Tesis Doctoral 1978
Stanford University
- 15.- T. J. Cuang K.T. Kagawa J. R. Rice and L. B. Sills
Acta Metall 27 , 265 (1979)
- 16.- H. Trinkaus, Scripta Metall 15, 825 (1981)

- 17.- L. Martínez J.H. Schneibel
Philosophical Magazine A, 51, L 29, (1985)
- 18.- T. Chuang
Ph. D. Tesis, Brown University (1975)
- 19.- Pavinich, W. Raj R.
Metall. Trans 8, 1917 (1977)