

*Universidad Nacional Autónoma de México*

FACULTAD DE QUIMICA



**Estudio de las Transformaciones en Aleaciones Cu-Zn  
en las Regiones ALFA/BETA, BETA**

**SAULO ALVAREZ VILLEGAS  
ALEJANDRO RODRIGUEZ CHAVOYA**

**INGENIERO QUIMICO METALURGICO**

**1979**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

MT 17

THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
LIBRARY

1967

1967

A MIS PADRES:

TRINIDAD Y FEDERICO

A MIS TIOS:

ARMANDO Y MIGUEL

A MIS HERMANAS:

CHELA Y MAYO

JURADO ASIGNADO ORIGINAL-  
MENTE SEGUN EL TEMA.

PRESIDENTE : MANUEL GAVINO RIVERA  
VOCAL : ALBERTO OBREGON PEREZ  
SECRETARIO : MARIA EUGENIA NOGUEZ A.  
1er.SUPLENTE : HUMBERTO MALAGON R.  
2o. SUPLENTE : ALEJANDRO ESPRIU M.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA : LABORATORIO DE METALURGIA, FA -  
CULTAD DE QUIMICA.

NOMBRE Y FIRMA DE LOS SUSTENTANTES : SAULO ALVAREZ VILLEGAS  
ALEJANDRO RODRIGUEZ CHAVOYA

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA: MARIA EUGENIA NOGUEZ AMAYA.

A LA M. EN C. MARIA EUGENIA NOGUEZ

POR SU APOYO BRINDADO

# I N D I C E

		Página
CAPITULO I :	Introducción	1
CAPITULO II :	Diagrama Cu-Zn	3
CAPITULO III :	Transformaciones de la Fase Beta	
	3.1 Transformaciones Widmanstätten	
	3.2 Transformaciones Bainíticas	
	3.3 Transformaciones Masivas	
	3.4 Transformaciones Martensíticas	
CAPITULO IV :	Experimentación y Resultados	18
	4.1 Preparación de las aleaciones	
	4.2 Análisis de las aleaciones	
	4.3 Preparación de las aleaciones para su tratamiento térmico.	
	4.4 Preparación de la muestra para su observación.	
	4.5 Resultados del tratamiento térmico	
CAPITULO V :	Discusión	24
	5.1 Discusión de la experimentación	
	5.2 Discusión de los resultados	
CAPITULO VI :	Conclusiones	27
APENDICE		28
BIBLIOGRAFIA		29

CAPITULO I  
INTRODUCCION

El sistema Cu-Zn (Fig.1) ha sido muy bien establecido por numero os investigadores a través de trabajos metalográficos, análisis térmicos y métodos de rayos X.

Las transformaciones de la fase beta en estas aleaciones no han sido estudiadas tan ampliamente, debido principalmente a su falta de aplicación práctica, ya que si no se modifican las propiedades durante las transformaciones no se justifica el interés de éstas. Ahora bien, [las transformaciones de la fase beta presentan una similitud morfológica con respecto a la de los -- aceros y se les ha denominado de igual manera : Widmanstätten, bainítica, martesíntica y masiva.]

[Por la importancia de los aceros, es interesante el estudio de estas transformaciones en aleaciones Cu-Zn,] en las cuales variando la composición dentro del campo beta, es posible precipitar, a partir de la misma red cristalina básica, fases que tengan diferentes redes estructurales, similares en mecanismos de formación a las de los aceros. Es de sumo interés el conocimiento de los mecanismos de precipitación a partir de estas soluciones sólidas sustitucionales (como la fase beta de las aleaciones Cu-Zn), por la facilidad de observación de la secuencia en éstos, al contrario de las soluciones sólidas intersticiales, como las de los aceros, que por la rapidéz de difusión del carbón, hace difícil seguir sus mecanismos de precipitación detalladamente.

El presente trabajo tiene por objeto obtener las distintas-transformaciones a partir de la fase beta, que son competitivas

en un amplio rango de composiciones y temperaturas, como un primer paso para aprender a manejar estas aleaciones para estudios posteriores sobre la similitud de mecanismos con aceros. Para esto se seleccionaron algunas composiciones arbitrariamente y se pretendió determinar el orden de competencia en ellas.

Dado que la transformación beta  $\rightarrow$  alfa masiva es posible obtenerla termodinámicamente hablando, en un rango entre 36.8 y 37.5 % de Zn, como se detallará en el capítulo III, se pretendió obtenerla experimentalmente, ya que no ha sido reportada aún dentro de este rango.

C A P I T U L O    I I  
D I A G R A M A    Cu- Zn

El diagrama Cu-Zn que se presenta en la Fig. 1 puede considerarse como de los más exactos para esta aleación. Es el producto de las recopilaciones, estudios e investigaciones propias de M. Hansen y G.V. Raynor (1).

A pesar de la gran cantidad de trabajos que se han hecho sobre la constitución de estas aleaciones, siguen existiendo pequeñas interrogantes, como por ejemplo : aún no es posible decir si existe una región bifásica entre las formas ordenada y desordenada de la fase beta.

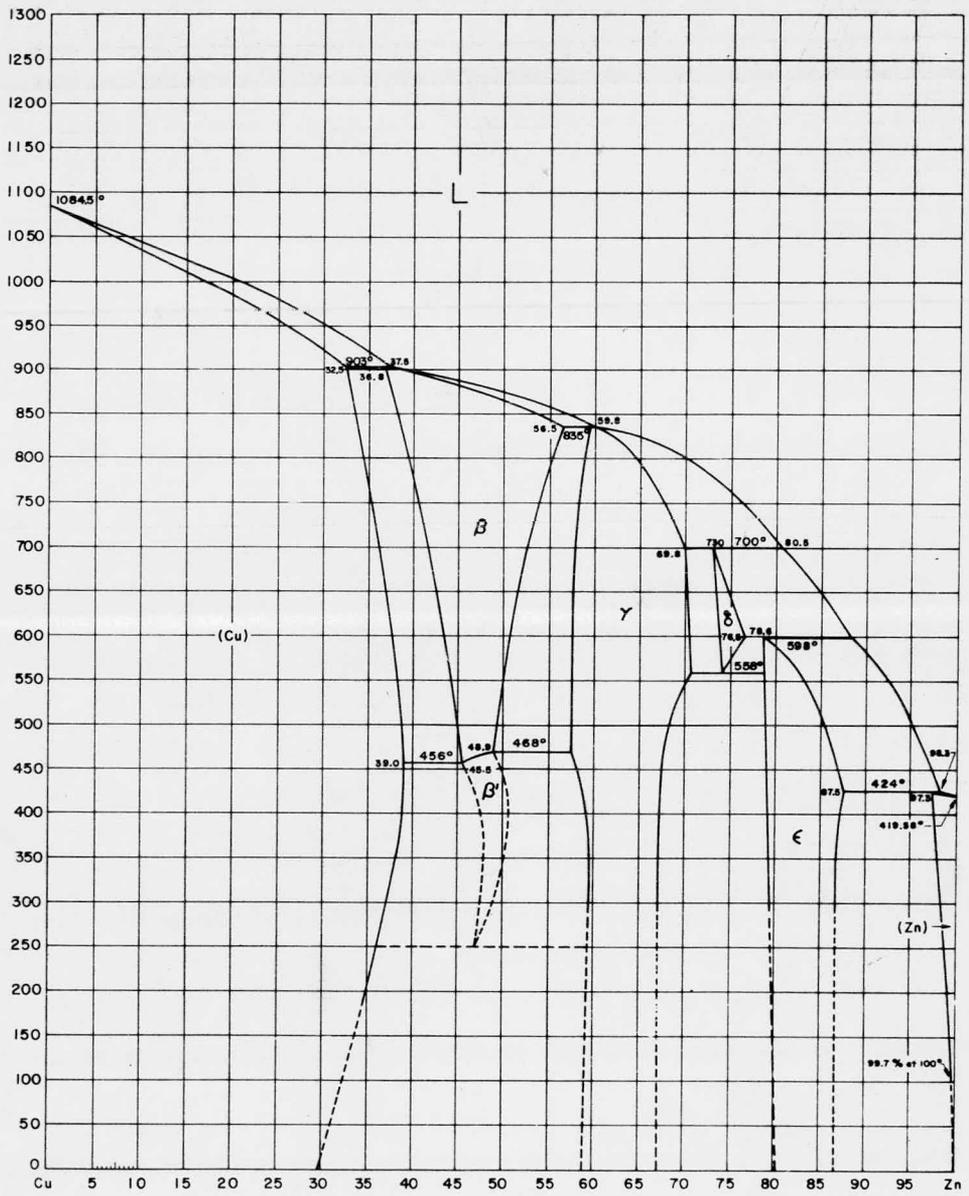
**CURVA LIQUIDUS .-** La curva de líquidus que aparece en la fig. 1, ha sido determinada por numerosos autores que difieren en un rango de 3 °C o menos.

**HORIZONTALES PERITECTICAS .-**  $\alpha + \text{Líquidus} = \beta$ . Para esta reacción se han reportado varias temperaturas, que varían aproximadamente 10°C entre ellas. En la fig. 1 la reacción se efectúa a 902°C. Los puntos B y C están localizados a 35.2 % Zn y 36.8% de Zn respectivamente, mientras que el punto D, está en 37.5 % Zn.

$\beta + \text{Líquido} = \gamma$ .- La temperatura reportada en la literatura para este punto es de 834°C  $\pm$  1°C. Casi todos los investigadores están de acuerdo en que la composición del líquido y  $\gamma$  es idéntica, dentro de los límites del error experimental.

$\gamma + \text{Líquido} = \delta$ .- La temperatura del punto de equilibrio trifásico se encuentra en 700°C. Las composiciones de los puntos L y M fueron determinados usando análisis micrográfico. Estos puntos corresponden a 69.8 % Zn y 75.0 % Zn res

# DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Cu-Zn



PORCENTAJE EN PESO DE Zn

FIG. 1

pectivamente. El punto N se reporta en 80.5% Zn.

$\delta + \text{Líquido} \rightleftharpoons \epsilon$  .- Esta reacción se verifica a 598°C. Los puntos O y P de la fig. 1 están basados en los trabajos micrográficos que se hicieron para determinarlos. Para el punto Q se encontró una variación entre 88 y 88.5% de Zn en la composición reportada por varios autores.

$\epsilon + \text{Líquido} \rightleftharpoons \eta$  .- La temperatura para esta reacción es de 424°C. El punto U tiene una composición de 87.5 % de Zn. El punto V representa la máxima solubilidad del Cu en Zn y se encontró un 97.23% de Zn, mientras la composición del punto W es de 98.3 % de Zn.

#### CURVAS DE SOLIDUS DE FASES FINALES E INTERMEDIAS

Las curvas de solidus de las fases  $\alpha$  y  $\delta$  que se muestran en la fig. 1 son el resultado de trabajo micrográfico, mientras que las curvas de las fases  $\eta$  y  $\epsilon$  están basadas en datos térmicos.

La línea de solidus de la fase  $\beta$  prácticamente coincide con la línea de líquidus hasta cerca de 47 % de Zn. De acuerdo con la evidencia dada por J. Schram (2) y otros investigadores, no hay la menor duda de que existe un rango muy pequeño de solidificación a través de la región  $\beta$ .

Límite  $\alpha/(\alpha+\beta)$  (Solubilidad de Zn en Cu). Este límite fué determinado micrográficamente y por rayos X también, en el rango de temperaturas entre la línea de solidus y aproximadamente --- 400°C.

La curva trazada en la Fig. 1 se puede considerar como la -- más exacta hasta ahora. La curva en el rango de 590-400°C se de

terminó por medio de análisis micrográficos y la que se encuentra por debajo de 700°C se estableció usando metalografía cuantitativa. En suma, los datos reportados concuerdan en que la aleación con 39 % Zn es monofásica entre 400-450°C.

Se demostró sobre las bases de estudios de rayos X que la solubilidad del Zn en el Cu decrece a temperaturas abajo de 450°C, desde 38.75 % Zn a 400°C hasta 33.35 % Zn a 167°C. Esto se verificó usando mediciones de conductividad eléctrica, difracción de rayos X y metalografía cuantitativa.

Límite  $\beta/\alpha+\beta$ . Este límite fué determinado arriba de 400°C por micrografía y rayos X. Las porciones 590-400, 550-440, 700-250 y 450-250°C se determinaron micrográficamente, por rayos X y por métodos de metalografía cuantitativa. La curva mostrada en la Fig. 1 es un arreglo de la totalidad de los resultados reportados. Aquí se debe subrayar que la revisión cuidadosa del límite, no dió pruebas para un cambio claro de pendiente a 454°C (Ver párrafo de la transformación  $\beta=\beta'$ ).

✕ Límite  $\beta/\beta+\gamma$ . Para determinar esta curva o partes de ella, se usaron estudios de metalografía cuantitativa, rayos X y micrografía. En el rango 500-400°C, los límites dados por todos los investigadores caen entre 49 y 50 % Zn. Hay una fuerte evidencia que indica que abajo de 400°C, el límite se mueve o cambia de lugar a un mayor contenido de Zn, resultando un cambio de pendiente cercano a la temperatura de transformación de 468°C.

✓ Límite  $\gamma/\beta+\gamma$ . Este límite se determinó por medio de micrografía, rayos X y estudios de metalografía cuantitativa al igual que por mediciones de Fem. Todos los resultados concuerdan con los datos de la Fig. 1.

Límites  $\delta/\delta + \delta$  y  $\delta/\delta + \epsilon$ . Estos límites fueron determinados por análisis micrográficos. Los resultados concuerdan en su totalidad.

Campo  $\delta$ . Había grandes discrepancias en torno a la fase-delta, los límites de este campo están basados en los datos de O. Baueer y M. Hansen (3) que concuerdan más entre sí.

Campo  $\epsilon$ . El límite  $\epsilon/\epsilon + \delta$  en la Fig. 1 es un resumen de datos que concuerdan dentro de  $\pm 0.5\%$  entre ellos a  $400^\circ\text{C}$ . El límite  $\epsilon/\epsilon + \eta$  está basado estrechamente con los resultados reportados.

Límite  $\eta/\epsilon + \eta$ . (Solubilidad de Cu en Zn). La curva de solubilidad fue establecida por varios investigadores cuyos resultados concuerdan en un rango de  $0.1\%$ .

Transformación  $\beta = \beta'$ . Desde las primeras investigaciones -- quedó establecido concluyentemente que esta transformación es del tipo orden-desorden. También se conoce que este ordenamiento no puede ser destruído por temple desde el campo  $\beta$ .

El panorama de la naturaleza de la transformación ha cambiado a través de los años. La interpretación que se daba de una-descomposición eutectoide resultó estar en un error después que se demostró:

- a) Que la fase  $\beta$  era formada a una temperatura abajo de  $450^\circ\text{C}$  y
- b) Que la transformación ocurría en las aleaciones  $\alpha + \beta$  a una temperatura menor que las aleaciones  $\beta + \delta$ . Las temperaturas reportadas varían dentro de ciertos límites; sin embargo, se pueden aceptar como valores más probables  $454 \pm 1$  y  $468 \pm 1^\circ\text{C}$ , respectivamente. Estos hechos indicaron que la transformación es un cambio polimórfico, no obstante que no se pudo encontrar ninguna diferencia en estructura cristalina de las dos fases ni

por difracción de rayos X a altas temperaturas. Como consecuencia, la existencia de una región  $\beta + \beta'$  y los cambios de solubilidad discontinuos de la fase  $\beta$  a las temperaturas de transformación fueron indicados en el diagrama de fases.

Cuando el estudio de las características de transformación por medio de calor específico vs. temperatura, y trabajos resistométricos y dilatométricos, demostraron que la transformación es un cambio progresivo, los efectos encontrados en enfriamientos marcaron simplemente el inicio de la transformación prefiriendo no presentar la transformación como un cambio de fase, en cambio, las líneas de transformación fueron dibujadas como líneas punteadas y los límites de la fase beta fueron trazados sin puntear a 454 y 468 °C.

La presentación de las transformaciones orden-desorden en los diagramas de equilibrio no está siendo manejada uniformemente. Mientras algunos investigadores observan este tipo de transformaciones como un cambio clásico de fase, otros no. Se llevó a cabo una cuidadosa investigación para probar o refutar la existencia de un cambio en el límite de la fase beta, y consecuentemente una región bifásica  $\beta + \beta'$  demostró que no había dentro de los límites de error experimental ningún desplazamiento discontinuo en composición, de los límites de fase a las temperaturas de transición. A cualquier velocidad el cambio solo puede ser del orden de 0.1 %.

Recientemente se postuló que las transformaciones orden-desorden son cambios clásicos de fase se publicaron curvas resistencia eléctrica vs. temperatura de aleaciones  $\beta$  tomadas a bajas velocidades de calentamiento. Estas fueron hechas para demostrar un punto inferior y superior de transición.

Los puntos inferior y superior de transición con aleaciones de 47.25 y 47.79% Zn pertenecían a 447, 459 y 451, 465°C respectivamente. En caso de que los puntos inferiores fueran reales quizá pueden ser tomados como los límites inferiores del campo  $\beta + \beta'$ , aunque fueron encontrados a 8 y 40°C abajo de la temperatura de transición en el campo  $\alpha + \beta$  a 455°C. Los puntos inferiores de aleaciones con 45.35 y 46.55% de Zn se encontraron, sin embargo, que se presentan a 429 y 431°C, es decir, a temperaturas 20°C abajo de la transición en las aleaciones  $\alpha + \beta$ . Esto parece, entonces, que los datos no pueden ser aceptados como prueba concluyente para la existencia de un cambio clásico de fase en la fase beta.

Transformación supuesta en la fase Alfa.- Sobre la base de los primeros datos e investigaciones resistométricas, se ha concluido que ninguna transformación ocurrió en la fase Alfa. Recientemente, se creyó que una pequeña anomalía del calor específico en aleaciones Alfa a 200-260°C indicaba una superestructura de  $\text{Cu}_3\text{Zn}$ .

Transformación en la fase Gamma.- Estudios resistométricos con aleaciones conteniendo 58.6-64.4 % Zn indicaron una transformación a temperaturas entre 250 y 280°C. Por medio de la determinación del cambio del módulo de elasticidad con la temperatura, se encontró que la transformación se presenta a 320°C. La naturaleza de esta transformación es desconocida, quizá corresponde al cambio de simetría como se reportó recientemente.

En aleaciones con composición entre 38.5 y 41.6 % Zn, tiene lugar una transformación del tipo martensítico reversible de la fase beta metaestable, resultando la formación de la fase alfa-

prima con estructura tetragonal centrada en las caras. De acuerdo con los datos reportados, las temperaturas Ms caen sobre una línea recta extendiéndose desde  $-20^{\circ}\text{C}$  a 38.5 % Zn hasta  $131^{\circ}\text{C}$  a 40.0 % de Zn.

Estructuras Cristalinas.- Los parámetros de red de aleaciones con fase alfa ya han sido reportados. La fase beta es cúbica centrada en el cuerpo. La fase gamma saturada con Cu se reportó con una simetría más baja, probablemente romboedral. La fase delta se encontró que tiene estructura cúbica centrada en el cuerpo (b.c.c.) con  $a=3 \text{ \AA}$  a  $600^{\circ}\text{C}$  para 74.5 % de Zn. La fase epsilon es hexagonal compacta (h.c.).

## TRANSFORMACIONES DE LA FASE BETA

Se ha encontrado que las aleaciones Cu-Zn entre 37 y 42% Zn, sufren unas transformaciones estructurales que han sido intensa mente investigadas como latones alfa-beta, existen como una sola fase homogénea con estructura b.c.c. a temperaturas superiores a 850°C y se transforman mediante un enfriamiento lento al equilibrio en fase alfa f.c.c. y beta ordenada b.c.c.

En estas aleaciones, variando la composición dentro del cam po beta y las condiciones de enfriamiento se provoca una compe tencia entre las posibles transformaciones que origina fases -- con diferente estructura cristalina. Estas transformaciones -- son :

## 3.1 .- Transformaciones Widmanstätten.

Desde hace tiempo se ha afirmado que la estructura originada por la descomposición de una solución sólida está determinada por la estructura de la red de la solución matriz. Pero recientes investigaciones han hecho dudar de esta afirmación, como las hechas por Robert F. Mehl y T. Marzke (4), en las que de muestran que la estructura Widmanstätten precipitada en alfa y gamma desde la fase beta, son cristalográficamente diferentes, e incidentalmente presentan nueva información descriptiva sobre la estructu ra Widmanstätten desde un punto de vista más general.

Las partículas precipitadas, en muchos sistemas crecen como placas o varillas orientadas cristalográficamente con respecto a la matriz. La relación de orientación ayuda a minimizar las energías de superficie de las partículas precipitadas permitiendo un buen apareamiento atómico entre las fases matriz y produc to. Cuando los productos de transformación exhiben estas ca -

racterísticas, la microestructura recibe el nombre de "Estructura Widmanstätten", y el producto puede decirse que se ha formado mediante una transformación widmanstätten.

En aleaciones ferrosas, las estructuras widmanstätten tienen generalmente forma de placas, mientras que en aleaciones de base cobre o plata, frecuentemente tienen forma de varillas; -- también se ha observado que se forman en aleaciones Cu-Sn, Ag-Zn en la fase alfa desde la fase beta cuando se han enfriado -- dentro del campo bifásico alfa + beta.

### 3.2 .- Transformación Bainítica.

En el sistema Cu-Zn se presenta otro tipo de descomposición al sobre-enfriar la fase beta a temperaturas algo menores que las de alfa widmanstätten. Este producto de transformación fue descrito por Garwood (5) como bainita, esta terminología la justificó sobre la base de las siguientes observaciones :

a).- Las placas adoptan los mismos planos de hábito de beta, igual que en la transformación martensítica que se presenta cuando un latón beta es enfriado abajo de la temperatura ambiente.

b).- La formación de las placas está acompañada por un efecto de relieve superficial en el cual el volúmen transformado parece sufrir un esfuerzo homogéneo.

c).- Por medio de los modelos de rayos X de Debye-Scherrer se vió en el precipitado muchas líneas extras semejantes a las mostradas por la martensita al transformarse abajo de 225°C.

Se ha argumentado que aquellas observaciones muestran que la interfase entre la matriz y la precipitada era martensítica y que el lento crecimiento isotérmico de las placas era contro-

lado por la difusión del Zn. Este argumento puede ser erróneo, pero, no obstante las observaciones mencionadas arriba (a, b y c), forman una definición útil de una transformación bainítica en latones tipo beta.

La precipitación de la fase alfa desde beta, se ha estudiado en gran detalle y se ha demostrado que la estructura de la bainita producida, es básicamente la misma que la de la martensita cuya formación se lleva a cabo a bajas temperaturas. Estas placas están constituidas de una estructura deformada f.c.c. y se mostró que no existe una subestructura análoga a la de una bainita superior e inferior como en el caso de los aceros. Consecuentemente las velocidades de crecimiento de estas placas se pueden comparar más directamente con modelos de difusión controlada, en contraste con la bainita de los aceros, donde las velocidades de crecimiento son substancialmente menores que las permitidas por la difusión.

La bainita en latones beta crece a una velocidad de cien a mil veces más rápido que el crecimiento esperado controlado por difusión, el cual está en concordancia con el punto de vista sostenido de que el cambio en composición no acompaña la formación de estas placas.

Se ha desarrollado un modelo que interpreta el lento crecimiento en los latones beta, basado en el concepto de que los átomos de Zn se agregan hacia los defectos mientras avanza la interfase. Esta segregación aumenta la diferencia de energía libre entre alfa y beta, permitiendo así que se presente la reacción a una temperatura por encima de Ms. En este modelo la ve-

locidad requerida para segregar el Zn está controlada por difusión a corto rango. Los resultados calculados concuerdan excelentemente con aquellos observados experimentalmente.

Puesto que la bainita hereda el contenido de Zn de la matriz beta, la difusión de Zn desde beta hasta alfa debe presentarse a través de los bordes de las placas bainíticas. Esta difusión se ha observado experimentalmente y está acompañada por una anulación de defectos generados durante el crecimiento de las placas. Esta difusión es análoga para los aceros en el caso de la difusión del carbón desde la bainita hasta los alrededores de la austenita. Es significativo que los cambios en estructura interna, resultan de la difusión del Zn, cambios similares pueden ocurrir en los aceros. Desafortunadamente el carbón difunde tan rápido que estos cambios no pueden ser evitados. Consecuentemente los detalles estructurales que existieron durante la transformación pueden ser seriamente enmascarados.

### 3.3.- Transformación Masiva ;

La descomposición de la fase beta en la llamada fase alfa masiva, caracterizada por una apariencia dentada, aparece en aleaciones templadas sobre un rango pequeño de composición.

La discusión de los rangos de composición sobre los cuales se presenta la transformación masiva, está generalmente basada sobre curvas esquemáticas de energía libre.

Supóngase que la matriz consiste de fase beta que ha sido templada desde una temperatura ligeramente superior a la cual estaba la fase estable. Si la composición de la matriz, Co, (Fig.2)

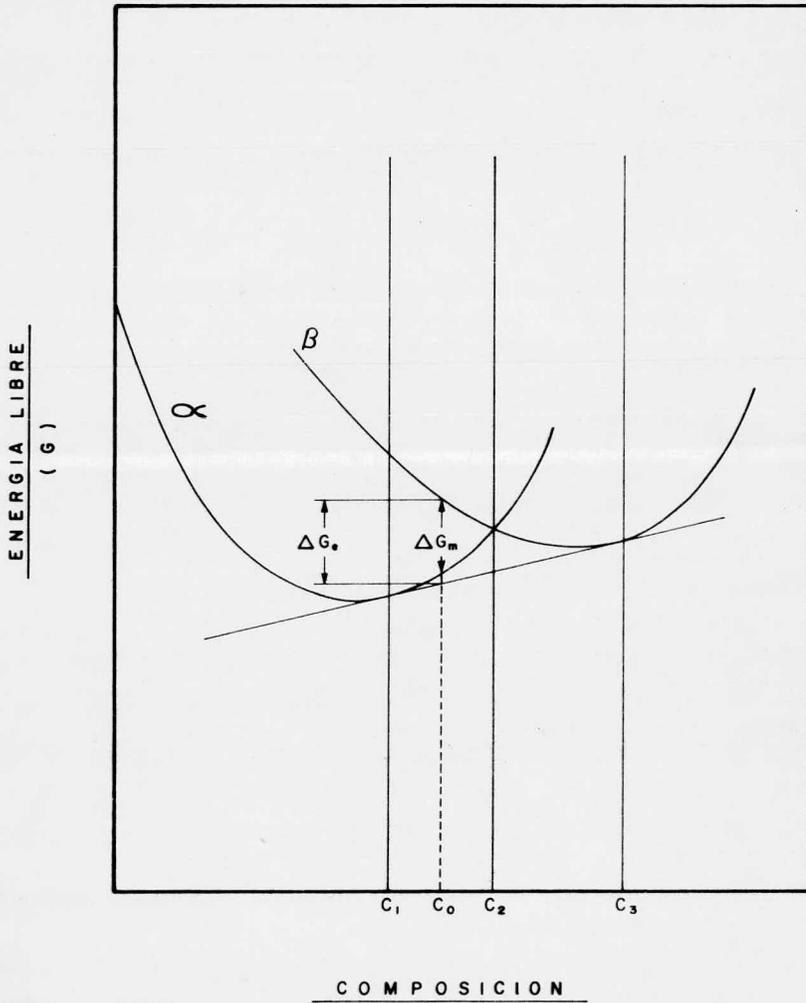
DIAGRAMA DE ENERGIA LIBRE - COMPOSICION

FIG. 2

está dentro de los límites  $C_2$  y  $C_3$ , la fase alfa precipitada debe tener una composición a la izquierda de  $C_2$  y, después de que se completó la etapa de nucleación su composición estará generalmente cercana o igual a  $C_1$ .

En los precipitados de la fase alfa formada bajo estas condiciones en aleaciones Cu-Zn, se ha encontrado que poseen una morfología widmanstätten. La alfa widmanstätten también se puede formar si  $C_0$  cae entre  $C_1$  y  $C_2$  y generalmente se supone también que la nueva fase tiene composiciones cercanas a C. Sin embargo, la energía libre del sistema será más baja aún si la fase alfa se forma con la misma composición de la matriz. La formación de la fase alfa masiva involucra un cambio de energía libre ( $\Delta G_m$ ). Por supuesto  $\Delta G_m$  es más pequeña que  $\Delta G_e$ , (el cambio de energía libre que se tiene al equilibrio para la estructura bifásica). También se intenta asociar  $\Delta G_e$  con la transformación alfa widmanstätten, pero la finura de esta última no puede ser interpretada, estrictamente hablando, como una estructura de equilibrio.

La transformación masiva tiene algunas características de nucleación y crecimiento como lo muestra un estudio detallado emprendido por David A. Karlyn (6). Srinivasan y Anantharaman (7) establecieron la naturaleza supersaturada de la fase alfa masiva con referencia a la fase alfa en una aleación recocida a través de un estudio de sus características de descomposición.

### 3.4.- Transformación Martensítica :

Los latones beta con estructura bcc tienden a volverse inestables a bajas temperaturas ya que sufren una transformación martensítica, pero los detalles de la transformación no han sido --

determinados completamente.

Se ha determinado mediante trabajos metalográficos y de rayos X, el rango de temperaturas de la transformación martensítica durante un enfriamiento continuo. Se encontró que la temperatura de transformación disminuye al aumentar el contenido de Zn, llegando hasta aproximadamente  $-130^{\circ}\text{C}$  para una aleación que contiene 40.04% de Zn.

Se han hecho estudios metalográficos de latones beta a temperaturas abajo de  $-160^{\circ}\text{C}$  e incluso para latones con un contenido de Zn hasta de 38.88 % de Zn, que determinaron los planos de hábito del producto ya transformado.

La transformación martensítica en latones beta también se puede inducir por deformación. La temperatura  $M_d$  (Martensita inducida por deformación) es casi  $300^{\circ}\text{C}$  más alta que la observada sin deformación o sea, que la transformación se puede inducir por deformación en aleaciones que contienen un porcentaje más alto de Zn.

Los investigadores Massalsky y Barret (8) encontraron, que aleaciones con un contenido de 51.8% de Zn, se podían transformar a una estructura hexagonal compacta, presumiblemente martensita, mediante una transformación en frío o a la temperatura del helio líquido. La explicación dada a esto, es que se debe a la presencia de una alta densidad de defectos apilados en la deformación de los planos compactos de la fase alfa.

## 4.1.- Preparación de las Aleaciones :

El objetivo primordial de este trabajo hacía necesario contar con aleaciones de composiciones exactas entre los rangos de 35 a 40 % de Zn.

El primer paso para obtener las composiciones señaladas - consistió en determinar el método más apropiado en la obten -- ción de esas aleaciones. Se elaboró una aleación madre Cu-Zn- a partir de la cual se ajustó la composición deseada. Al ago- tar esta aleación se tomó el latón comercial "40-60" como alea- ción madre.

## a).- Preparación de la aleación madre :

El método consistió en fundir metales puros en crisol de grafito usando un horno de mufla Thermolyne 1500. Inicial- mente se colocó el Cu electrolítico (99.999 % puro) en el cri- sol y se introdujo en la mufla hasta alcanzar la fusión total- (1200°C); posteriormente se añadió el Zn por inmersión en el - baño de Cu fundido. El resultado fue una aleación con 37.3 %- de Zn.

## b).- Ajuste de composiciones en las aleaciones :

Partiendo de la aleación madre elaborada y de la alea- ción comercial, se procedió a ajustar la composición de la si- guiente forma :

Para aumentar el contenido de Zn, se colocaba la aleación- previamente pesada en un crisol de grafito y se introducía en-

la mufla hasta alcanzar una temperatura de 50°C por encima del líquido. Una vez lograda la fusión se agregaba el porcentaje de Zn necesario por inmersión. Para disminuir el porcentaje de Zn, simplemente se dejaba descincificar la muestra.

#### 4.2.- Análisis de las aleaciones :

El análisis se llevó a cabo por vía húmeda (volumétrico), analizando Zn y sacando por diferencia el contenido de Cu. El método o marcha que se usó se encuentra en el apéndice.

#### 4.3.- Preparación de las aleaciones para su tratamiento térmico :

Las transformaciones que se iban a llevar a cabo en las muestras, necesitaban espesores pequeños que permitieran obtener velocidades de enfriamiento adecuadas, además de asegurar la composición homogénea de la muestra durante el tiempo que durara la transformación. Se requirieron tres pasos previos a la transformación a saber :

a).- Laminación : A las aleaciones en forma de barra se les hicieron cortes transversales para obtener piezas más delgadas que posteriormente fueron laminadas en un aparato manual con el que se obtuvieron los siguientes resultados :

<u>Espesor inicial</u>	<u>Espesor final</u>
1.6637 mm.	0.96012 mm.
1.3589 mm.	0.78740 mm.
1.3436 mm.	0.79750 mm.
1.3081 mm.	0.82296 mm.

<u>Espesor inicial</u>	<u>Espesor final</u>
1.5240 mm.	0.90930 mm.
1.7780 mm.	0.85598 mm.

Para el tratamiento se escogieron las muestras que tuvieran espesores de  $0.82 \pm 0.03$  mm.

b).- Cromado : Fue necesario cromar las muestras para evitar al máximo la descincificación que se lleva a cabo tanto al homogeneizarlas como al tratarlas térmicamente, esto es, se cromaron antes de homogeneizarlas y antes de tratarlas térmicamente. Esta operación se llevó a cabo en una casa comercial.

c).- Homogeneización : Esta fase fue necesaria para restaurar la deformación que sufrieron las muestras durante la laminación. Esta operación fue controlada metalográficamente.

d).- Tratamiento Térmico : A las muestras de forma irregular con medidas de 2 cm. por 0.5 cm. aproximadamente, laminadas, homogeneizadas y cromadas nuevamente, se les soldaron los cables del termopar que a su vez estaban conectados al registrador para tener una lectura exacta de la temperatura de las muestras.

Las muestras se metieron al horno a una temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$ . De aquí, se aumentaron  $15^{\circ}\text{C}$  cada 15 minutos (velocidad de calentamiento) hasta llegar a la temperatura deseada ( $50^{\circ}\text{C}$  arriba de la línea de solvus correspondiente) e inmediatamente se empezó a contar el tiempo de permanencia (4 minutos), rápidamente se sacó la muestra y se templó, agitándola en la solución

correspondiente para que el enfriamiento fuera lo más enérgico-  
posible.

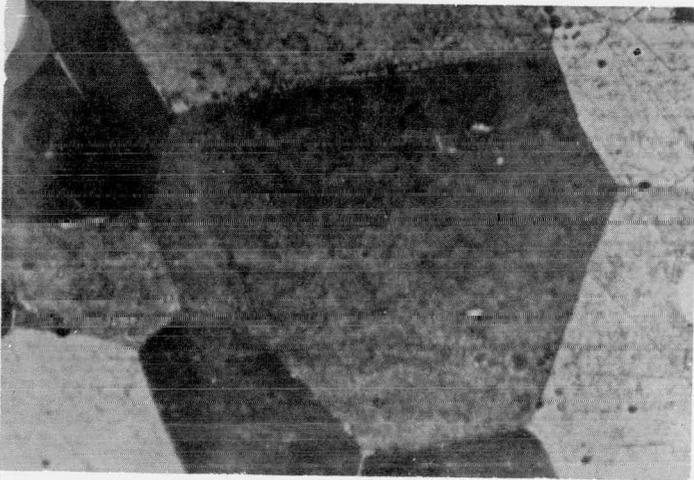
#### 4.- Preparación de la muestra para su observación :

Para poder realizar el análisis metalográfico, las mues-  
tras fueron montadas en baquelita y pulidas en discos girato -  
rios con paño Microcloth, usando como abrasivo alúmina 0.05u y  
0.03u con agua. Posteriormente se atacaron con un reactivo se-  
lectivo que aclara la fase alfa y obscurece la fase beta.

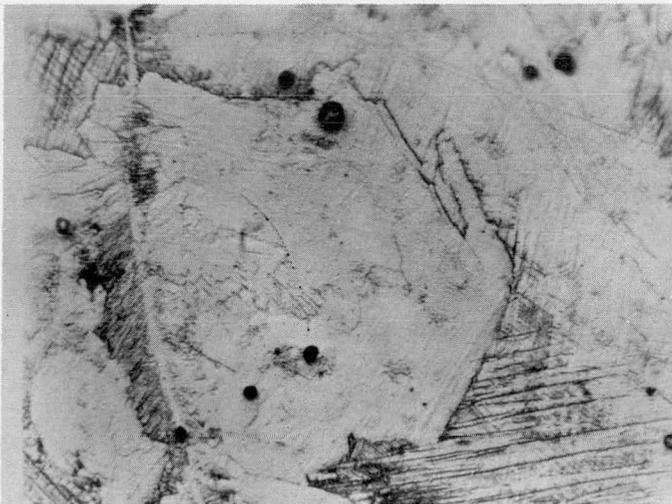
La fórmula del reactivo usado aparece en el apéndice.

#### 4.5.- Resultados del Tratamiento Térmico :

<u>Serie No.</u>	<u>% Zn</u>	<u>T°C Trat.</u>	<u>Medio de Temple</u>	<u>estructura a altas tempe raturas.</u>	<u>estructura después del tratamiento</u>
1	35.0	830	agua y hielo	Casi 100% Alfa.	Alfa
1	35.0	830	sol. NaOH	Casi 100% Alfa.	Alfa
2	37.3	870	agua y hielo	Beta	Alfa + Beta
2	37.3	870	sol. NaOH	Beta	Beta + Alfa Widmanstätten
3	38.0	854	agua y hielo	Beta	Beta + Alfa
3	38.0	854	sol. NaOH	Beta	Alfa masiva y Bainita en Beta
4	40.8	829	agua y hielo	Beta	Beta
4	40.8	829	sol. NaOH	Beta	Bainita en Beta



Metalografía de la serie # 2, alfa Widmanstätten  
en bordes de beta 800 X.



Metalografía de la serie # 3,  
alfa masiva y bainita 800 X.



Metalografía serie # 4, bainita en matriz de beta y alfa en los bordes 800 X.

## DISCUSION

## 5.1.- Discusión de la Experimentación :

Debido a la pureza que se quería obtener en las aleaciones se intentó lograr éstas a partir de metales puros, teniendo muchas dificultades para la fusión del cobre electrolítico-bajo las condiciones del laboratorio, ya que la mufla con la que se contó, aunque nominalmente alcanza los  $1200^{\circ}\text{C}$ , en la realidad alcanzaba menor temperatura, que no fue suficiente para mantener un baño de Cu fundido.

Después de varios intentos en los que solo se llegó a ablandar el cobre, finalmente se logró la fusión de éste.

El problema principal que se tuvo para obtener las composiciones deseadas, fue controlar las pérdidas de Zn al momento de adicionarlo por inmersión al baño de Cu fundido. A causa de la fuerte presión de vapor del Zn tiene lugar una reacción altamente exotérmica provocando pérdidas de Zn en forma de  $\text{ZnO}_2$  no pudiendo controlar éstas bajo las actuales condiciones del laboratorio.

Se retardó la reacción envolviendo las barras de Zn en malla de Cu, y aunque se tuvo un éxito parcial, no fue suficiente para lograr las concentraciones de Zn deseadas.

Por los problemas señalados se decidió utilizar latones-comerciales de composición conocida (60% Cu, 40% Zn), teniendo

do la facilidad con estas aleaciones de tener puntos de fusión menores y evitar pérdidas mayores de Zn.

Aunque originalmente se trató de obtener espesores de 0.6 a 0.7 mm. en las muestras (9), solamente se pudieron alcanzar espesores mínimos de 0.73 mm. con la laminadora manual del laboratorio, por lo que se optó por usar espesores de 0.82 mm. aproximadamente.

Para obtener la temperatura y tiempo de recristalización se metieron varias muestras de la misma composición a la mufla; variando sistemáticamente la temperatura y el tiempo de permanencia hasta lograr una estructura granular poligonal en la que no aparecían deformaciones.

A pesar del cromado previo que se dió a las muestras, hubo descincificación en algunas zonas al momento de tratar térmicamente las aleaciones, consecuentemente las transformaciones que tuvieron lugar, solo se localizaron en ciertas zonas de la muestra. Esto fue causado por la heterogeneidad de la capa de Cromo, la cual estaba totalmente fuera de nuestro control.

De acuerdo con la gráfica obtenida en el registrador, el enfriamiento fue instantáneo, sin embargo, en la manipulación de las muestras hubo retraso que posiblemente influyó en los resultados.

## 5.2.- Discusión de los Resultados :

En la literatura, como se menciona en el capítulo

II, se reportan una serie de probables transformaciones competitivas entre sí a las que la fase beta se ve sometida durante su enfriamiento. Dos de las variables principales que afectan este comportamiento son : la composición de la aleación y la velocidad de enfriamiento.

La aleación número 2 de este trabajo, pertenece al grupo -- teóricamente y dada su composición química (37.3 % Zn), debería experimentar competencia entre las transformaciones de alfa widmanstätten a alfa masiva, viéndose favorecida esta última en caso de tener medios de enfriamiento enérgicos. La explicación está dada por el hecho de que altas velocidades de enfriamiento impiden la dispersión preferencial de gradientes de composición que son necesarios para el crecimiento widmanstätten.

Esta morfología es la que indica la tabla de resultados del capítulo IV, aquella que se encuentra en menor cantidad es la -- menos favorecida y la que se encuentra en competencia.

## CAPITULO VI

## CONCLUSIONES.

Debido a que el medio de enfriamiento más enérgico utilizado en este trabajo solamente pudo alcanzar una temperatura de  $-4^{\circ}\text{C}$ , no se logró obtener la transformación beta----- alfa masiva en la aleación con 37.3 % de Zn, la cual se ha reportado como termodinámicamente posible.

Las transformaciones obtenidas en los rangos escogidos encuentran explicación en los fundamentos reportados en la literatura hasta el presente y son fácilmente identificados por medios metalográficos normales.

Según los resultados anteriores, el orden de aparición de los distintos productos de la transformación, conforme aumenta el contenido de Zn a una misma velocidad de enfriamiento --- ( $-4^{\circ}\text{C}$ ) es :

- a) Transformación widmanstätten
- b) Transformación masiva
- c) Transformación bainítica

La competencia de reacciones encontrada es, conforme aumenta el contenido de Zn, a esa misma velocidad de enfriamiento es:

- a) Widmanstätten ---- Masiva
- b) Masiva ----- Bainita

## A P E N D I C E

I.- La marcha que se utilizó para analizar Zn fue la siguiente :

- a).- Se pesa la muestra en forma de rebaba (0.5 g)
- b).- Se disuelve con ácido nítrico y agua caliente
- c).- Se hierve hasta que desaparezcan los humos del ácido nítrico.
- d).- Se agrega hidróxido de amonio, gota a gota, hasta alcanzar un color azul intenso.
- e).- Se enfría y se agrega cianuro de potasio (KCN) hasta decolorar.
- f).- Se titula con EDTA (usando como indicador eriocromo negro) hasta decolorar nuevamente. Se adiciona un poco de formaldehído y se continúa titulando hasta la pérdida de color.

Se toma la lectura y se hacen los cálculos respectivos.

II.- El reactivo que se usó para atacar las muestras y observarlas al microscopio se preparó de la siguiente forma :

$K_2 Cr_2 O_7$	-----	2 g.
$H_2 SO_4$	-----	8 cc
NaCl Sol. Sat.	-----	4 cc
$H_2O$	-----	100 cc

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

- (1) M. Hansen, "Der Aufbau Zweistofflegierungen", Springer-Verlog OHG, Berlin, 1936. G.V. Raynor, Annotated Equilibrium Diagram Series, No. 3, The Institute of Metals, London 1944.
- (2) J. Schramm, Metallwirtschaft, 14, 1935.
- (3) O. Bauer and M. Hansen, "Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen eine Monographie", Springer-Verlog OHG, Berlin 1927.
- (4) Robert F. Mehl and O. T. Marzke. Studies upon the Widmanstätten structure.
- (5) R.D. Garwood, Physical Properties of Martensite and Bainite, The Iron and Steel Institute.
- (6) David A. Karlyn, John W. Cahn and Morris Cohen. Transactions of the Metallurgical Society of Aime, Volume 245, February 1969.
- (7) Indian J. Technol. Volume 9, January 1971. Página 11.
- (8) T.B. Massalsky and C.S. Berrett. Trans. Amer. Institute Min. (Metall) Engrs, 1957.

ESTE TRABAJO SE IMPRIMO EN LOS TALLERES  
GRAFICOS DE GUADARRAMA IMPRESORES, S. A.  
AV. CUAUHEMOC 1201, COL. VERTIZ NARVARTE  
MEXICO 13, D. F. TEL. 559 22 77 CON TRES LINEAS

