

2 Ej. No 18



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**MECANISMOS DE FRACTURA EN COBRE, BAJO
CONDICIONES DE TERMOFLUENCIA**

(T E S I S)

JUAN RAMIREZ BERMAN

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

MEXICO, D. F

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

I N D I C E

TEMA	PAGINA
Introducción	3
Aspectos generales de la teoría de termofluencia.	6
El cobre de México.	14
Diseño, preparación y tratamiento de las probetas.	22
Diseño de la Máquina de termofluencia y pruebas.	37
Mecanismo de fractura.	68
Conclusiones.	85
Referencias bibliográficas	87

INTRODUCCION

INTRODUCCION

La ciencia de los materiales es un área de fundamental importancia para el desarrollo de la ingeniería de diseño. Sin embargo, en México el estudio de esta ciencia se encuentra en un relativo atraso en comparación con otros países en vías de desarrollo, como en el caso de Brasil, Argentina y la India. Cuando esta comparación se hace con países altamente industrializados, este retraso resulta abismal. Por esta razón es grato confirmar que en nuestro país se ha iniciado de una manera sistemática y rigurosa la investigación en esta ciencia. En el Instituto de Investigación de Materiales y en el Instituto de Física de la U.N.A.M. se han formado importantes grupos, cuya principal actividad es la investigación de propiedades mecánicas. El nivel de los investigadores es adecuado, y probablemente en un futuro inmediato se inicie la formación de recursos humanos de alto nivel en esta área. El país lo requiere.

Uno de los principales problemas en la ciencia de los materiales es la investigación de propiedades mecánicas en metales a altas temperaturas y bajo esfuerzos constantes, y es importante porque una gran variedad de equipos dentro de la industria química, petroquímica y eléctrica trabajan bajo las condiciones antes mencionadas. La falla continua de estos equipos antes del tiempo estipulado por los fabricantes es un importante factor económico que afecta la productividad y ocasiona un gasto excesivo de mantenimiento correctivo.

Para diseñar materiales que resistan condiciones extremas de uso, es necesario saber qué produce la falla, y para tal efecto se procura simular condiciones de trabajo a alta temperatura y esfuerzo bajo en una máquina de pruebas mecánicas diseñada y construida en el

Instituto de Física. Asimismo, se intenta formalizar un modelo que explique el mecanismo de fractura en base a condiciones termodinámicas y que prediga, a la postre, el comportamiento del material bajo las condiciones de prueba de termofluencia.

En este trabajo de tesis, se utiliza un material propio para la experimentación en laboratorio, como es el cobre electrolítico, que aunque no se usa industrialmente bajo las condiciones mencionadas, ayuda a comprender mejor el fenómeno de fractura. El mecanismo de fractura es común en otros materiales y por lo tanto el resultado de este estudio se puede extrapolar a metales de uso más industrial, como es el caso de los aceros inoxidable.

No se pretende que este trabajo resuelva grandes problemas de la ciencia de los materiales, pero si que contribuya, dentro de la modestia de los recursos, a la comprensión del fenómeno de cavitación, tan determinante en la ingeniería actual.

CAPITULO 1.

ASPECTOS GENERALES DE LA TEORIA DE TERMOFLUENCIA

1.0 Aspectos generales de la teoría de termofluencia.

Para comprender mejor el concepto de termofluencia en un metal, es necesario precisar el tipo de deformación que sufre cuando se encuentra en un esfuerzo. Se conocen tres tipos de deformación, a saber, elástica, anelástica y plástica.

La deformación elástica se produce cuando un metal que cambia de forma ante la acción de una carga recupera su condición original, después de la eliminación de ésta.

La anelasticidad se conoce como la deformación elástica en función del tiempo, es decir, la recuperación de la forma gradualmente.

La deformación plástica es el cambio de forma permanente que sufre un metal después de la aplicación de un esfuerzo.

Se considera que un material sufre termofluencia cuando se deforma continuamente, bajo un esfuerzo constante a una temperatura alrededor de la mitad del punto de fusión medido en grados absolutos. La magnitud de esta deformación es dependiente del tiempo {1}

La termofluencia se representa gráficamente en las curvas homónimas que se obtienen de la medición de la deformación de una muestra en función del tiempo, a una temperatura constante. La deformación se calcula mediante la siguiente ecuación

$$\epsilon = \ln \frac{L}{L_0}$$

donde L es la longitud de la muestra a un tiempo t y L_0 es la longitud original de la muestra. Las curvas típicas de termofluencia se presentan en la Figura 1.1 donde se distinguen claramente cuatro zonas: En primer lugar se tiene un alargamiento instantáneo producido por la aplicación de la carga. La zona II es lo que se conoce como termofluencia --

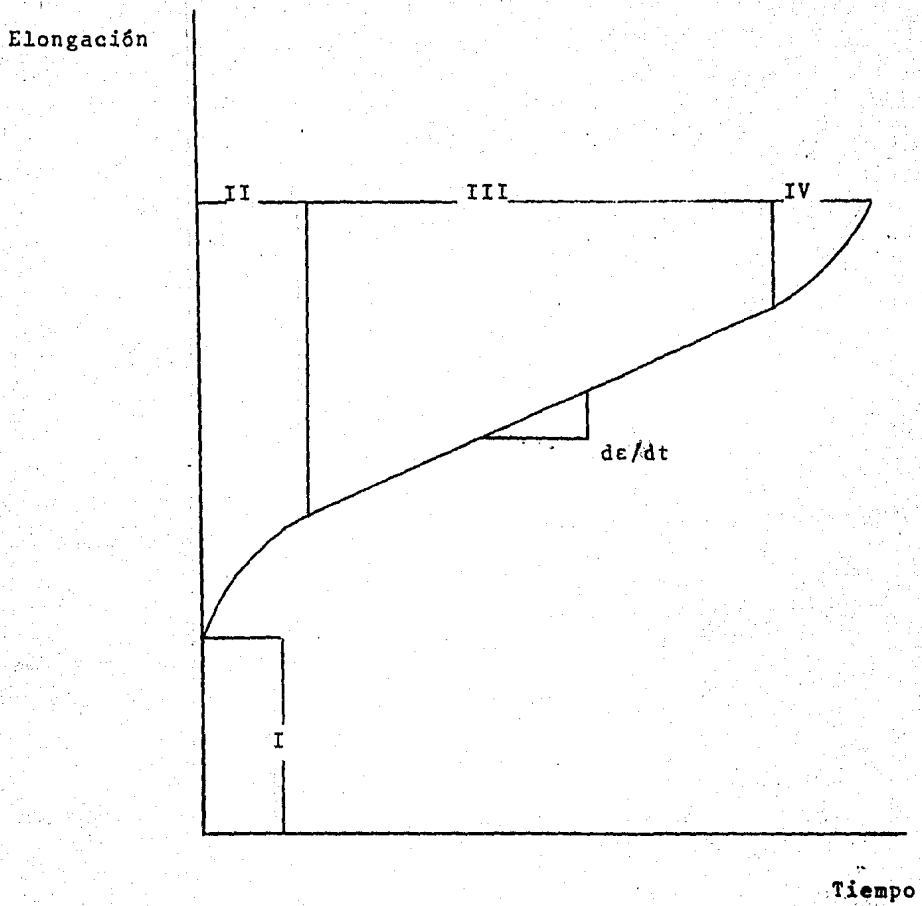


Figura 1.1 Curva típica de termofluencia

primaria, en la cual la velocidad de deformación disminuye rápidamente. La zona III, es la termofluencia secundaria en donde la velocidad de deformación permanece constante, esto es debido a que la velocidad de endurecimiento se ve compensada con la recuperación del material. De hecho, es la zona de estudio más importante, pues el comportamiento que presenta es casi lineal y se considera como estado estacionario. La zona IV es la etapa de termofluencia terciaria, que se significa por la acumulación de vacancias o cavidades en las fronteras de grano y cuyo estudio constituye la parte medular de este trabajo. El fin de la termofluencia terciaria es la fractura producida por la coalescencia de las cavidades (2).

El efecto del esfuerzo en la zona lineal de la termofluencia secundaria puede ser representado por la siguiente ecuación

$$\dot{\epsilon}_s = \sigma^n f(T) \quad (1)$$

donde $\dot{\epsilon}_s$ es la velocidad de deformación y σ el esfuerzo aplicado. La constante n depende del material y varía de 3 a 7 para metales y aleaciones puros (3).

La dependencia de la deformación de la termofluencia con la temperatura se expresa con la energía aparente de activación

$$\dot{\epsilon}_s = f(T) e^{-Q_c/RT} \quad (2)$$

donde Q_c es la energía de activación aparente que puede ser insensible al esfuerzo aplicado. La Q_c esta muy relacionada con la energía de autodifusión. Este proceso es uno de los que contribuyen fuertemente a la termofluencia. Q_c esta medida en Kcal/mol, R es la constante universal de los gases y se mide en Kcal/mol °K y T es la temperatura en grados

absolutos (4).

El estudio de la difusión en termofluencia es relativamente reciente (autodifusión en metales puros y difusión lenta en aleaciones binarias). Las principales aportaciones las han hecho Herring (5), para difusión en termofluencia y Coble (6) para termofluencia controlada por procesos difusivos. El modelo de Herring se basa en el comportamiento viscoso de un sólido policristalino bajo la acción de un esfuerzo. Se aplica a metales policristalinos que sufren termofluencia a altas temperaturas y bajos esfuerzos. Este modelo considera la autodifusión del material a través del cristal, desde las fronteras de grano que se encuentran sometidas a un esfuerzo de compresión hasta aquellas zonas donde el esfuerzo es de tensión, como se muestra en la Figura 1.2

El modelo de Coble para termofluencia considera la posibilidad de que la difusión sea llevada a cabo en la frontera de grano.

Esta teoría se sugirió para explicar el comportamiento del Al_2O_3 . Según Herring la velocidad de deformación se debe a la difusión de la especie más lenta, en este caso el oxígeno. El resultado experimental fue contrario a lo esperado ya que la velocidad de deformación es controlada por la difusión del aluminio. Ante tal situación Coble supuso que la difusión del oxígeno se realiza por la frontera de grano, siendo entonces la difusión del aluminio por la red el proceso más lento. Es claro que la difusión en la frontera de grano determinará la rapidez del proceso y estará presente durante la deformación. Se hace notar que la aplicación del esfuerzo compresor sigue la difusión de materia y crea vacancias, como se muestra en la Figura 1.3. En el modelo se supone que la rapidez de deformación de vacancias es constante, es decir que la rapidez de deformación y aniquilación es uniforme. Esto resuelve el problema de deformación de las esferas, suponiendo que la velocidad de formación como la aniquilación de las vacancias son uniformes

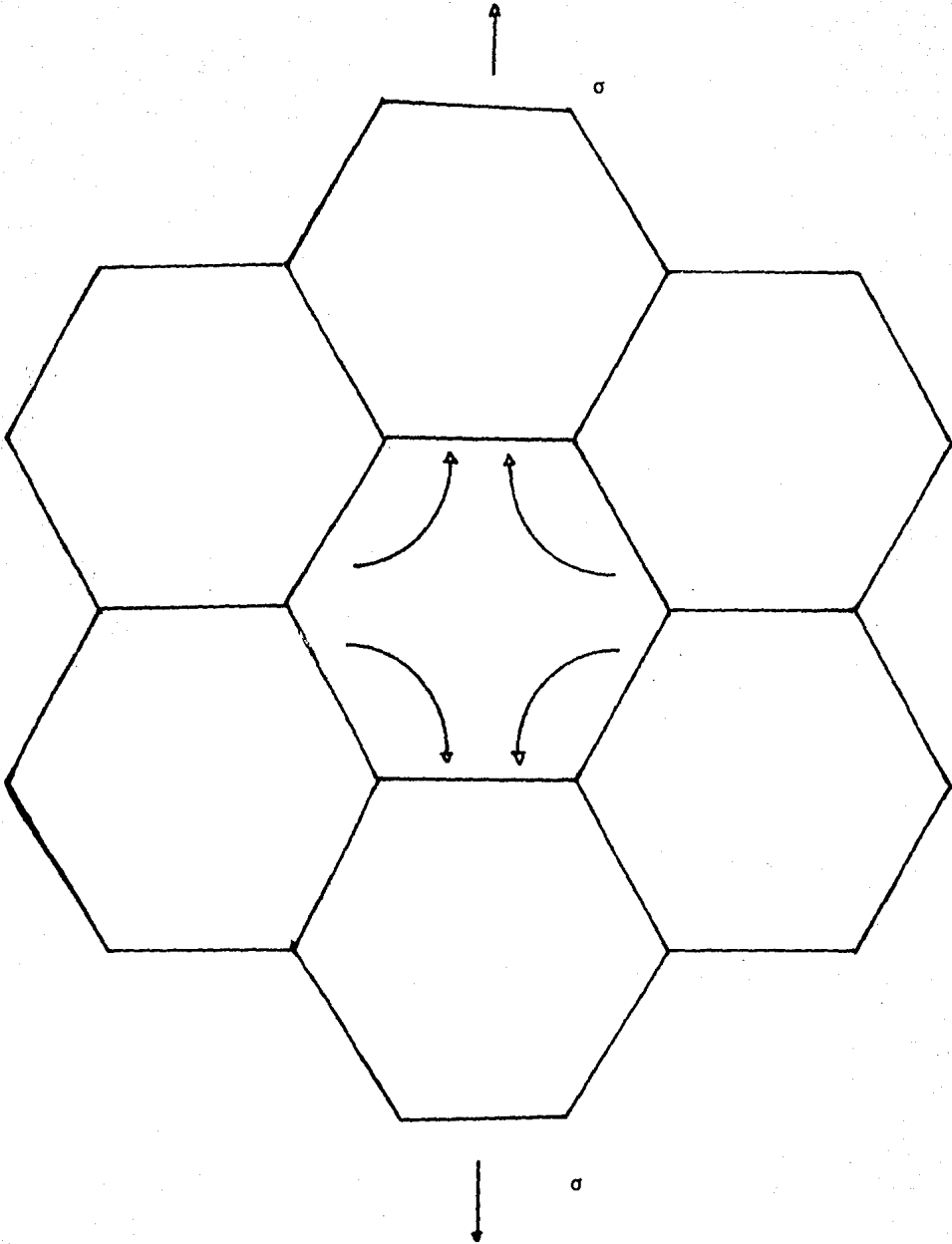


Figura 1.2 Modelo de autodifusión a través de un cristal

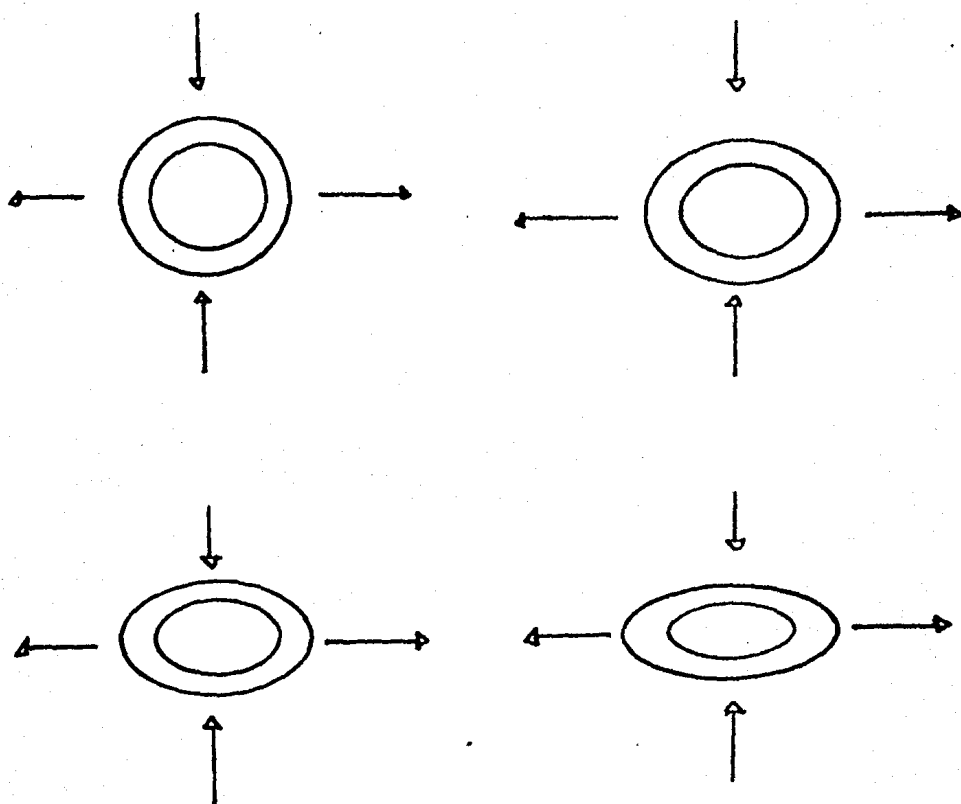


Figura 1.3 Mecanismo de Coble.

El espacio interior representa la frontera de grano, mientras que el exterior es el grano cristalino. Al aplicar el esfuerzo las vacancias seguirán el camino de una concentración de esfuerzo menor a uno mayor.

El proceso se realiza por la frontera de grano. Se distingue desde que se inicia hasta que se encuentra totalmente deformado.

e iguales. Se supone que la mitad superior del área del modelo esférico sirve de fuentes de vacancias y la mitad inferior sirve de sumidero.

El modelo de Dorn y Weertman se basa en el proceso de fluencia a temperaturas elevadas y está limitado por la velocidad de escalamiento de dislocaciones retenidas. La relación de Dorn y Weertman se desarrolla a partir de estos conceptos

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n e^{-Q_c/RT}$$

en donde $n=5$, la velocidad de fluencia $\dot{\epsilon}$ durante la etapa secundaria, está expresada en función del esfuerzo σ y la energía de autodifusión Q_c .

Si se conjuntan estos resultados se concluye que la termofluencia es un proceso netamente difusivo, y que estará regido por las ecuaciones que predicen este comportamiento. Esto da pauta para considerar -- que la formulación matemática de la termofluencia está basado, fundamentalmente, en la comprensión y conocimiento del fenómeno difusivo.

CAPITULO 2.

EL COBRE DE MEXICO

2.1 Disponibilidad y usos del cobre

El cobre constituye, junto con el zinc y el aluminio los metales no ferrosos de mayor uso en la actualidad. Esta situación es debida a la abundancia con que el cobre se encuentra en la naturaleza y de su factibilidad para extraerlo de sus minerales; en México los compuestos de cobre más abundantes son la calcopirita (FeCuS_2) y la calcocita (Cu_2S), cuyos mayores yacimientos se encuentran en Cananea, Sonora, y que representan la casi total reserva de cobre del País.

Esta situación es poco optimista cuando se piensa en la gran cantidad de usos y aplicaciones que tiene el cobre y sus aleaciones, basta recordar que este metal es uno de los pilares para el desarrollo de la industria eléctrica, pues tiene la ventaja de presentar una conductividad eléctrica muy alta en relación con otros metales y sólo es superado por la plata, con la diferencia de ser más económico.

2.2 Propiedades del cobre

Para ubicarnos en la necesidad que tiene la industria en general del cobre y sus aleaciones y la importancia de este estudio, mencionaremos las propiedades más importantes de estos metales. {7}.

Propiedades térmicas

Temperatura de liquidus: 1083°C

Temperatura de solidus: 1065°C

Temperatura de ebullición: 2608°C

Coefficiente de expansión térmica lineal: 17 mm/m de 20 a 100°C

Calor específico: 380 J/Kg °K a 20 °C

Calor latente de fusión: 205 KJ/Kg

Conductividad térmica: 388 W/m²K a 20°C

Propiedades eléctricas

Resistividad eléctrica: 1.7×10^{-6} Ω-Cm a 20°C

Propiedades bajo condición de termofluencia

Tratamiento t ^o térmico	Temperatura de prueba(°C)	Esfuerzo Aplicado (MPa)	Duración de Prueba (hr)
Laminación en caliente y recocido	130	55	2500
		100	260
		140	170
	175	55	2000
		100	350
Laminado en frío	500	2.5	6000
		4.1	6000
		7.2	4600
		13.8	2500

2.3 Efecto de impurezas

Algunos de los elementos que restan como impurezas después del electrorefinado del cobre producen efectos diversos en las propiedades de este metal. Por esta razón, cobra relevancia un análisis químico cuidadoso.

A continuación se mencionan los elementos más comunmente encontrados como impurezas en el cobre y qué propiedades modifican (8).

Plata: Tiene un pequeño efecto sobre las propiedades eléctricas, - produce una tendencia a presentar grano fino y eleva la temperatura de recristalización.

Hierro: En la presentación comercial del cobre, no tiene efecto sobre las propiedades mecánicas, aunque causa un débil ferromagnetismo que puede alterar propiedades eléctricas.

Azufre: Causa rugosidad en la superficie si su concentración alcanza 0.003%. Con esta concentración también produce fragilidad.

Selenio y Telurio: Se considera como impurezas indeseables, aunque la falta total de estos elementos se añaden en pequeñas proporciones para mejorar la maquinabilidad.

Bismuto: Produce fragilidad en cantidades mayores de 0.001%.

Plomo: No se presenta en cantidades mayores de 0.005%. aunque cuando lo hace produce cierta fragilidad.

Cadmio: Rara vez se presenta en cobre y cuando la hace produce una baja drástica en la conductividad eléctrica.

Arsénico: Baja la conductividad del cobre e incrementa la resistencia térmica del metal.

Antimonio: En pequeñas proporciones incrementa la temperatura de recristalización.

Oxígeno: La influencia que tiene el oxígeno en pruebas a alta temperatura es determinante, pues produce un gran aumento en la fragilidad del material cuando su concentración rebasa el 0.005%. De aquí el interés de cuantificar cuidadosamente este elemento. La fragilidad se debe a la segregación de este elemento en las fronteras de grano. Se forma una especie de película que separa los granos entre sí.

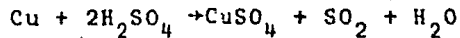
2.4 Análisis químico del cobre

En el punto anterior se mencionó el efecto que tienen ciertas impurezas sobre las propiedades del cobre. La parte complementaria de este punto, es el análisis químico que revelará la composición del material usado para el -

experimento. Se procuro usar los métodos más rápidos y exactos. Se uso el método de absorción atómica para las determinaciones de Cu, As, Sb, Te, Ni, Zn, Fe, Bi y Pb. El oro y la plata se determinaron por el método de la copelación. El oxígeno y azufre por la volatilización y absorción de gases.

A continuación se describe la técnica para absorción atómica y sus resultados:

Se pesan 10 g de cobre electrolítico y se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y caliente para obtener la siguiente solución



en la cual quedan los elementos que se pueden determinar por el método antes mencionado. Esta solución se afora a 100 ml y se toman alícuotas de 1/10, 1/100 y 1/1000. Esta última es para la determinación del cobre ya que este método es para bajas concentraciones.

El aparato usado para el análisis fue un espectómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 5000, que entre otras ventajas tiene integrado una minicomputadora que se programa con las concentraciones iniciales de la muestra patrón. Usando lámparas de cátodo hueco para distintos elementos la determinación se hace en menos de 20 segundos.

A continuación se listan las longitudes de onda y la flama de atomización que es característica para cada elemento {9}.

Elemento	Flama	Longitud de onda
Cobre	Oxi-acetileno	324
Arsenico	Oxi-metilico-acetileno	235
Antimonio	"	252
Telurio	"	238
Niquel	"	352
Zinc	"	213
Bismuto	"	223

Elemento	Flama	Longitud de onda
Fe	Oxi-acetileno	386
Pb	"	405

Los resultados fueron los siguientes:

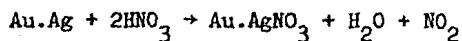
Elemento	%
Cu	99.98
As	0.0004
Sb	0.0009
Te	0.0001
Ni	0.001
Zn	trazas
Fe	trazas
Bi	trazas
Pb	0.005

Determinación de Oro y Plata.

Esta determinación se llevó a cabo por el método de copelación. La copelación es un método antiguo para la determinación de metales preciosos, como el oro, la plata y el platino. Si se usa correctamente los resultados son excelentes. La técnica fue la siguiente: Se pesan 10g de cobre electrolítico y se coloca en un pequeño crisol de barro con los siguientes compuestos; como fundentes - borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y bicarbonato de sodio (NaHCO_3). Como compuesto separador del oro y plata se usa nitrato de potasio (KNO_3). Como precipitador se aña de litargirio (PbO). Se mezclan todos los componentes y se cubren con una pequeña película de borax, con el objeto de evitar proyecciones. Se pone en un horno a 750°C y se deja a esta temperatura. El caldo se vacía en moldes que fa cilitan la precipitación del plomo, que contiene el oro y la plata y se le da una forma cúbica.

Anteriormente las copelas ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$), se ponen en otro horno a 400°C para eliminar el agua presente. Sin sacar las copelas del horno se eleva la temperatura a 850°C , y se pone encima de ellas, los cubos de plomo. Se de ja unos 20 minutos y se retiran las copelas del horno. Queda en la superfi cie la gota o botón de oro y plata (dore). Se pesa y se disuelve en --

ácido nítrico



El nitrato de plata queda en solución y el oro cubierto por una tenue capa de óxido de plata (AgO). Se calienta hasta que la capa desaparezca totalmente y quede el oro puro. Se pasa nuevamente y por diferencia se obtiene la cantidad de plata. Los resultados fueron

Ag	0.5	onza troy/ton
Au	0.005	onza troy/ton

Determinación de Oxígeno y Azufre

La determinación de estos elementos se llevó a cabo por el método de combustión, en un horno de inducción magnética marca Lecco, que cuenta con columnas que contienen las soluciones absorbentes de gases; se usaron los métodos más precisos para la determinación de gases, por la importancia que reviste este resultado {10}.

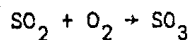
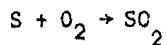
Determinación de Oxígeno.

Se pesa 1 g. de cobre electrolítico y se coloca en un crisol dentro del horno de inducción. Se eleva la temperatura a 1800°C en unos 10 seg. A través del cobre fundido se hace circular una corriente de gas Argón, con el objeto de arrastrar el oxígeno que se encuentre presente. La mezcla de gases se bombea en una solución que es capaz de absorber oxígeno. En este caso específico, se usó una disolución alcalina de antrahidroquinona sulfonato, en la cual se determina el cambio de concentración conocida. El oxígeno es absorbido por la solución y cambia la concentración de dicho ión.

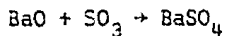
Determinación de azufre.

Se pesa 1.0g de Cu electrolítico y se coloca en el crisol, con una delgada capa de nitrato de potasio (KNO₃) como fundente. Se coloca en la bobina del horno y se calienta a 1800°C en 10 segundos. El azufre es arrastrado y oxidado por una corriente de oxígeno precalentado que circula por el crisol

de manera que el azufre se transforma a:



La corriente de SO_3 se bombea en una solución saturada de óxido de Bario, - que se oxida hasta sulfato de Bario.



La cantidad de azufre se determina con la cantidad de sulfato de Bario presente en la solución. Los resultados de la determinación del oxígeno y azufre fue:

O 0.005%

S 0.003%

Los resultados obtenidos en el análisis químico, revela que el cobre mexicano se encuentra dentro de los límites de composición de la A.S.T.M., aunque la concentración del oxígeno se encuentra un poco alta y probablemente influye en el resultado del experimento.

CAPITULO 3.

DISEÑO, PREPARACION Y TRATAMIENTO DE LAS PROBETAS

3.1 Diseño de las probetas

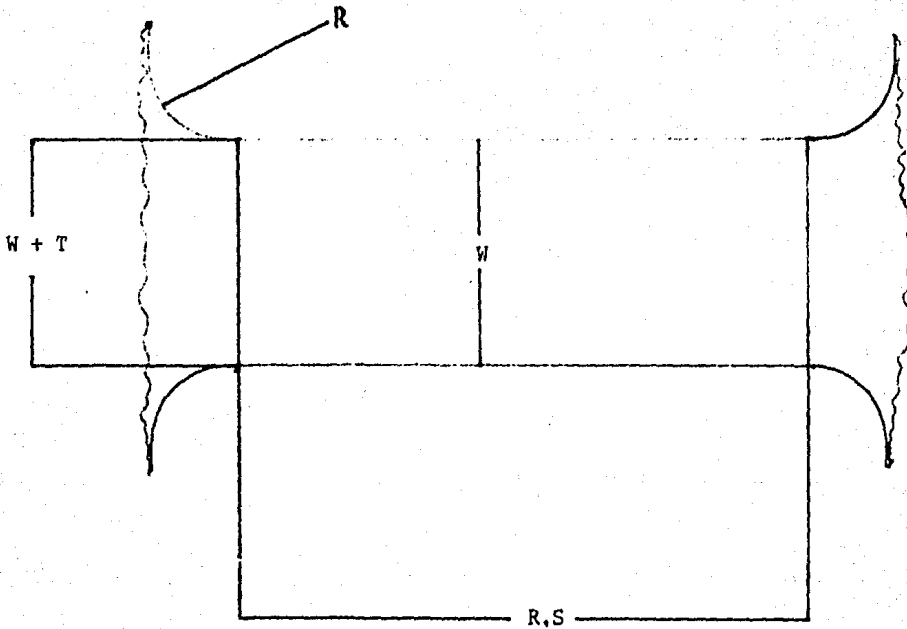
Probetas planas.

La necesidad de conocer y comprender el comportamiento de un material para su correcta aplicación hace indispensable el desarrollo de pruebas mecánicas c de otra índole, que exhiban las propiedades de dicho material. Para que tal fin se lleve a cabo, las pruebas que se diseñen deben ser, fundamentalmente medibles y repetibles en todos sus aspectos. En una prueba mecánica del tipo de termofluencia las variables controlables son la temperatura y el esfuerzo aplicado, quedando como variable dependiente, la velocidad de deformación. Los resultados obtenidos son acordes a las condiciones iniciales del experimento.

Sin embargo, existe una variable que si bien no modifica sustancialmente los resultados hace necesario su control, debido principalmente a las limitaciones del equipo usado en la prueba. La variable referida es la dimensión de la probeta usada en el experimento, que es importante para la repetibilidad de la prueba.

Para iniciar mencionaremos las recomendaciones que hace la A.S.T.M., con respecto a las características que deben cumplir los especímenes para pruebas de tensión en materiales metálicos a alta temperatura. {11}. En su primera parte se recomienda investigar el método de manufactura, el tipo y el tamaño del producto, siguiendo la información referente al tratamiento térmico, la microestructura y la composición química del material. Se hace especial énfasis en los puntos anteriores, por que pueden influir sobre las propiedades de termofluencia. La probeta adecuada y sus dimensiones se muestran en la Figura 3.1

Se recomienda que la sección central de la probeta sea menor que el resto del cuerpo. Esta sección estará bien delimitada por el comienzo de la zona curva. Es importante mencionar que los límites de la sección de prueba deben ser lo suficientemente profundos para cumplir adecuadamente su propósito y facilitar la medición de la longitud deformable de la probeta. Se procura que los límites que definan esta longitud no formen un ángulo recto, para evitar la concentración de esfuerzos y no introducir tensiones por maquinado {12}.



R.S	Reduction Sección	$57.15 \pm$ mm	(Sección Reducida)
R	Fillet radius	$25.4 \pm$ mm	(Radio de Curva)
W	Width at center of gage length	$12.7 \pm$ mm	(Anchura del Centro Longitud Especial).

Figura 3.1

Con esta forma de probeta se logra que la sección central sea la que efectivamente se deforme, pues el resto del cuerpo es de una dimensión mayor y el cambio que sufre es despreciable.

Tomando el modelo recomendado y las condiciones anteriores se tenía un diseño para la probeta plana, siguiendo el tipo de mordaza con que contaba la máquina de termofluencia. El modelo se muestra en la Figura 3.2

Se seleccionó una placa de cobre electrolítico de 3/16 de pulgada de espesor, aunque se pueden usar diversos espesores de placa. La construcción de las probetas de este tipo representó un problema por la dificultad que se encontró al maquinárselas. El meollo de este problema fue que los límites de la sección central resultaban asimétricos después de la operación de maquinado. Para solucionar este problema, se diseñó un mecanismo que sujetaba las probetas por ambos lados, evitando así que las muestras se movieran. Se rebajaba la sección central con un buril que tenía en uno de sus extremos la forma para hacer los cortes adecuadamente.

Con esta operación se eliminó una parte importante del problema, aunque siguió existiendo la asimetría, pues al mover la pieza para rebajar el lado opuesto, se perdía la posición original. Sin embargo, este método aportó un elemento importante en el siguiente paso; el buril con punta redondeada para la construcción de las probetas circulares.

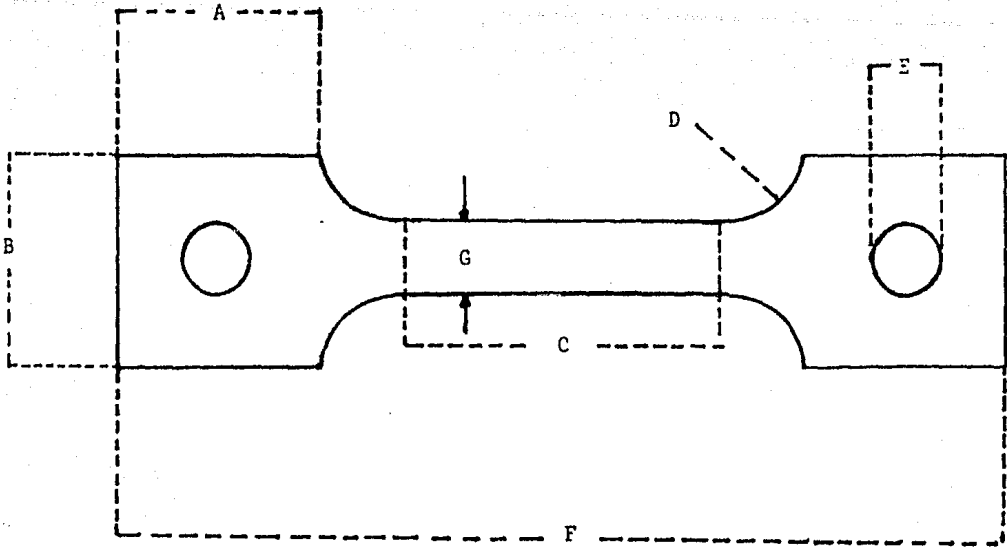


Figura 3.2 Probeta Plana

- A. Largo de sección parcial. 20 mm
- B. Ancho de mordaza. 20 mm
- C. Longitud deformable. 31 mm
- D. Arco limitante, radio 6.35 mm
- E. Diámetro de orificio. 6.35 mm
- F. Longitud total. 76.2 mm
- G. Diámetro deformable. 50 mm

3.1.2 Probetas circulares.

Con la dificultad intrínseca para maquinar las probetas planas, se pensó en un modelo que al maquinarlo no se tuviera la necesidad de cambiarlo de posición. Esto es importante, porque de esta forma se evita la asimetría producida por mover la pieza. Con esto el punto anterior condujo a la construcción de las probetas cilíndricas. Las muestras tienen las mismas dimensiones que las probetas planas, respecto a la sección y longitud deformable. El dibujo de la probeta circular se muestra en la Figura 3.3.

Las probetas circulares demostraron ser más funcionales que las planas, pues son más fáciles de maquinar y de instalar en la máquina de termofluencia.

Otro aspecto a considerar se refiere al diseño de las mordazas para sujetar las probetas. Para las probetas planas las mordazas se componen de dos placas rectangulares de $\frac{1}{2}$ pulgada de grosor, $\frac{3}{4}$ de pulgada de ancho y 3 pulgadas de largo. En un extremo de las placas, se hacía un dentado para evitar que las probetas se deslizaran y se apretaban con dos tornillos localizados en cada extremo de la mordaza. Figura 3.4

Las mordazas para las probetas circulares constan de una barra de una pulgada de diámetro por 3 de largo. En uno de sus extremos tiene una forma especial para que pueda ser sujetada por el fleje de la máquina. En el lado opuesto, en el centro de la barra se hace un orificio de $\frac{1}{2}$ pulgada con cuerda gruesa para atornillar la probeta. Su dibujo se muestra en la Figura 3.5

Esta última mordaza demostró su funcionalidad en la práctica, pues disminuye los riesgos de instalación y las probetas se montaban más rápidamente y con la seguridad de no introducir torsiones al material de prueba.

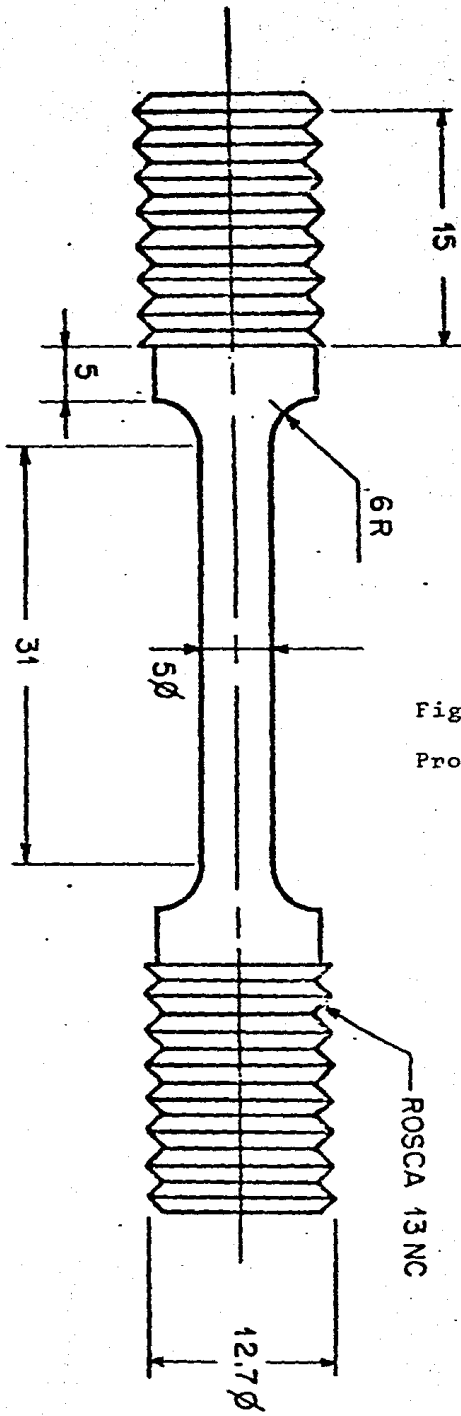


Figura 3.3
Probeta circular

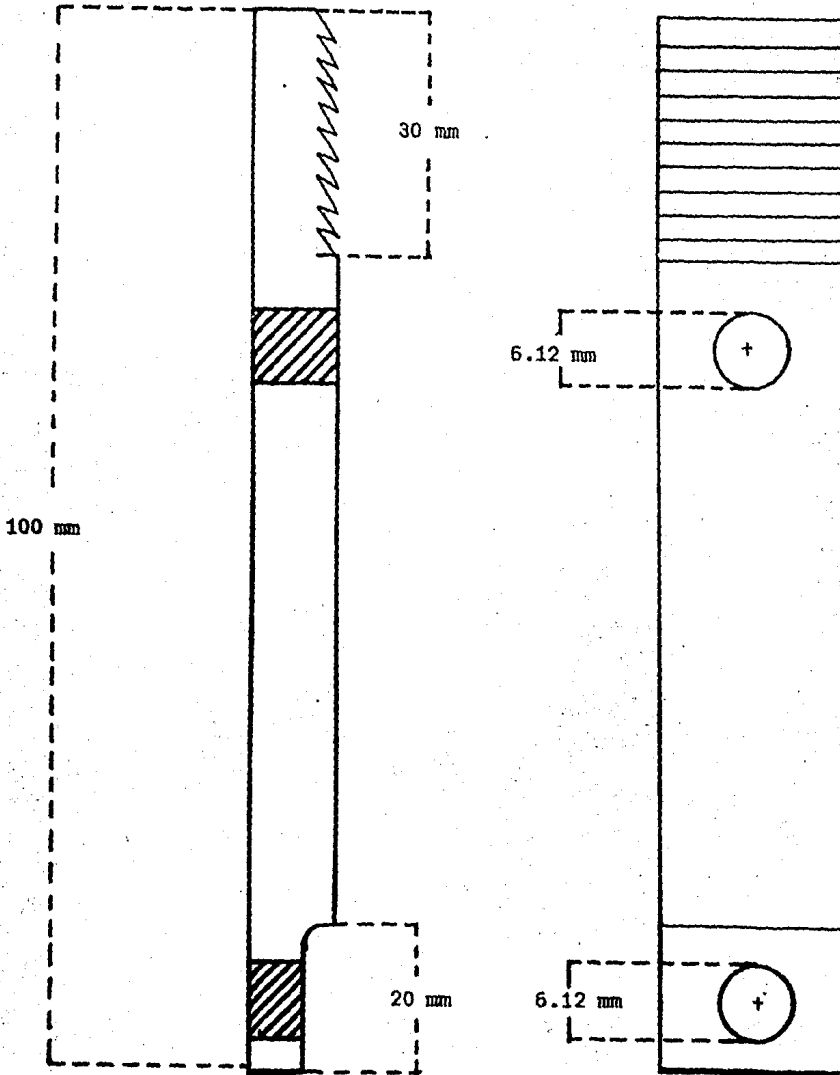


Figura 3.4 Mordaza para probeta plana.

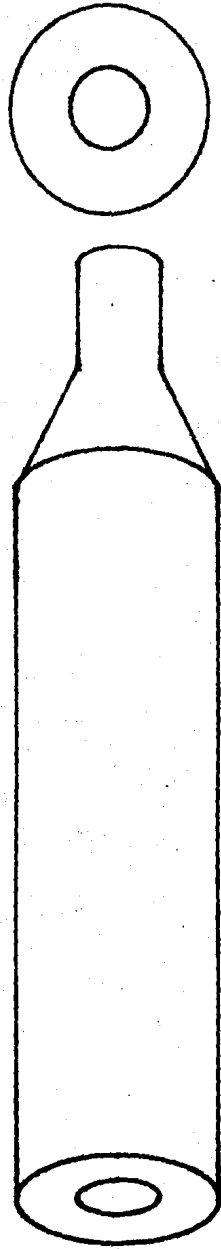


Figura 3.5 Mordaza para probeta cilíndrica.

3.2 Tratamiento térmico de las probetas.

El tamaño de grano original depende de la historia termomecánica del material. Este tratamiento se ve influenciado por la naturaleza del metal y la operación de conformado. Así tenemos que existen diversos procesos de metalurgia adaptativa. Estos procesos son usados de manera específica considerando las propiedades requeridas y el trabajo a que estarán expuestas las piezas tratadas. El más popular y antiguo de los procesos de conformado, sin contar los procesos de fundición, es el de martillar una pieza hasta obtener el contorno deseado. Obviamente el material queda dañado a simple vista y su uso es muy restringido. El tamaño de grano de estos materiales resultaba muy informe, debido a lo improvisado de la operación de conformado. Los procesos han cambiado notablemente, en la actualidad, para conformar barras de metal se usan bancos con cabezales desplazables, lo que redundo en el aumento de calidad de trabajado y no deja la pieza tan dañada. El tamaño de grano de estas piezas resulta uniforme por el tratamiento termomecánico usado. Si deseamos producir barras cilíndricas, podemos recurrir al proceso anterior usando temperaturas de recocido adecuadas y obtener un material de buena calidad.

Para el caso de barras de cobre el manufacturado es por bancos con cabezales y usando temperaturas de recocido de 450 a 600°C [13]. Simultáneamente la baja temperatura y la gran deformación produce un tamaño de grano pequeño. El material que se usó para el experimento presentaba este tratamiento. Su tamaño de grano se muestra en la Figura 3.7. En esta placa se presenta el tamaño de grano original de la muestra.

Dado que en estos experimentos el interés se centra en la formación de una estructura de grano grande para observar el fenómeno de cavitación intergranular, se hizo indispensable usar un tratamiento que tuviera como fin aumentar el tamaño de grano, ésto se logró recociendo el cobre durante un tiempo determinado a una temperatura cercana a la de fusión,

Este recocido tiene además otro objetivo; las pruebas de termofluencia se realizan a una temperatura entre 0.5 y 0.9 de la temperatura de fusión del metal probado, en el caso del cobre esta temperatura es entre 500 y 950°C. Habíéndose recocido el cobre previamente se reducía en mucho la probabilidad de que durante la prueba hubiera fenómenos de recristalización o de movimientos de borde

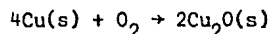


Figura 3.7. Tamaño de grano sin tratamiento (x40)

de grano.

Aunado al aumento del tamaño de grano se trataba de evitar la presencia de oxígeno en el cobre, pues este elemento produce fragilidad en las pruebas con metales a altas temperaturas. Este efecto se aprecia claramente cuando no se controla la atmósfera de prueba; la probeta que se encontraba a 730°C se fracturó 3 ó 4 minutos después de aplicar la carga, mucho antes de lo esperado. Esto es debido, fundamentalmente a la segregación de oxígeno en los bordes de grano, causando la inconsistencia para soportar la carga. Según Bleakney la ductilidad del cobre disminuye conforme aumenta la presión parcial de oxígeno {14}.

Para evitar la situación anterior se recurrió a un recocido al vacío, para eliminar el máximo de oxígeno posible en la superficie del cobre y evitar que a esta temperatura la probeta se oxidara aún más. Si se consulta un diagrama de Ellingham para la oxidación del cobre se comprueba que a 1000°C la reacción de oxidación es



Que tiene una energía libre negativa, lo que indica que el proceso es espontáneo a esta temperatura. El diagrama de Ellingham se muestra en la Figura 3.8

Para regresar la reacción a esta misma temperatura basta con quitar el oxígeno y se obtiene cobre libre de este elemento, por lo menos en la superficie.

El sistema para el recocido al vacío consiste en un horno tubular de laboratorio y un aparato de vacío que puede alcanzar hasta 10^{-4} Torr. Las probetas se acomodan en un tubo de cuarzo que se acopla al aparato de vacío mediante una unión construida especialmente para este fin. Se conecta el vacío y se enciende el horno simultáneamente. El vacío de 10^{-4} Torr se alcanza en unos 5 minutos cuando la instalación es correcta. El tiempo del recocido se cuenta a partir del momento en que la temperatura de 1000°C se estabilizaba. Este tiempo se determinó recociendo varias muestras durante diferentes tiempos y se encontró que el tamaño de grano adecuado se obtiene con un recocido de 2 horas a 1000°C.

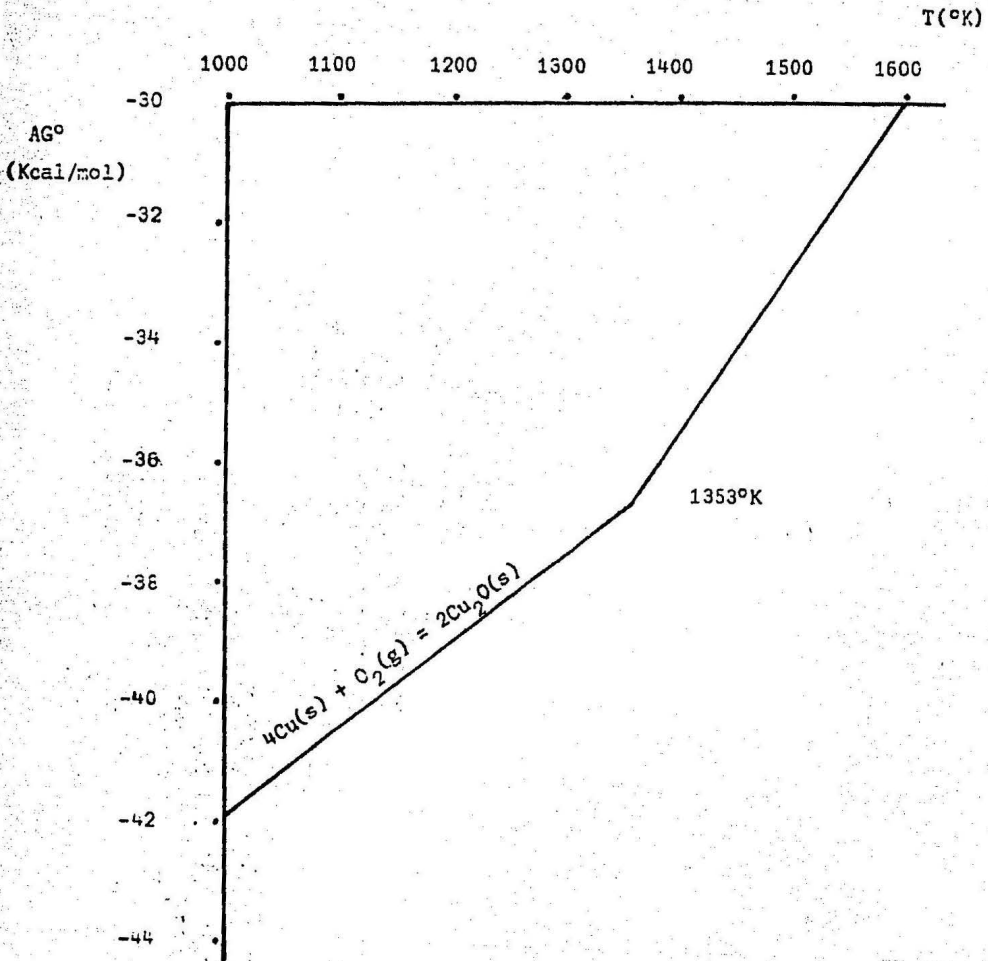


Figura 3.8 Diagrama de Ellingham para la oxidación del cobre.

Transcurrido este tiempo se desconecta el horno, pero se mantiene el vacío por 3 horas más, para evitar la oxidación nuevamente.

Después del tratamiento el grano creció al nivel deseado (de 1 a 2 mm de diámetro) y la superficie de la pieza se desoxidó a tal grado que los granos se veían a simple vista. La microestructura de la probeta después del tratamiento se presenta en la Figura 3.9 que junto con la anterior fueron tomadas al mismo aumento. La diferencia del tamaño de grano original y el tamaño de grano después del tratamiento es notable.



Figura 3.9 Tamaño de grano después del tratamiento térmico (x40)

CAPITULO 4.

DISEÑO DE LA MAQUINA DE TERMOFLUENCIA Y PRUEBAS

Una de las razones principales para la construcción de la máquina de termofluencia es la de contar con la infraestructura necesaria para la investigación de las propiedades mecánicas en materiales metálicos a altas temperaturas. Este tipo de máquina es sustancialmente diferente a otro equipo de pruebas mecánicas, fundamentalmente, por la palanca que hace que el esfuerzo aplicado sea constante. ¿Por qué esfuerzo constante y no carga constante o velocidad de deformación controlada?. En los estudios de termofluencia se procura analizar la respuesta del material a esfuerzos aplicados, relativamente bajos pero a temperatura elevada durante periodos largos de tiempo. Las pruebas mecánicas más comunes de respuesta de materiales a deformaciones controladas no dan la información necesaria porque el esfuerzo varía a lo largo de la prueba. Lo mismo sucede al aplicar cargas constantes.

En un sistema industrial, cuando un material falla por estar bajo condiciones de termofluencia, el esfuerzo presente en la región de falla es determinante. Por ejemplo, en la tubería de un intercambiador de calor la presión del agua o del vapor de agua que circula en el equipo es la misma para toda la tubería, es decir, es constante. Por esta razón la presión puede ser relacionada con el esfuerzo mecánico, donde lo único que cambia es la naturaleza de la fuerza aplicada, pues la presión es la fuerza que ejerce un líquido o vapor por unidad de área, el esfuerzo es la fuerza mecánica por unidad de área que se aplica a un sólido.

Las variables que controla la máquina son el esfuerzo, la temperatura y la atmósfera. La variable dependiente es la deformación plástica, la cual se registra como función del tiempo. Se diseñó con el brazo de palanca variable y otro constante. Se reportan los resultados de la calibración del sistema electrónico de medición de deformación y la precisión de la palanca {15}.

Componentes de la máquina y materiales de construcción.

Una descripción general de la máquina se puede hacer con la ayuda de la Figura 4.1

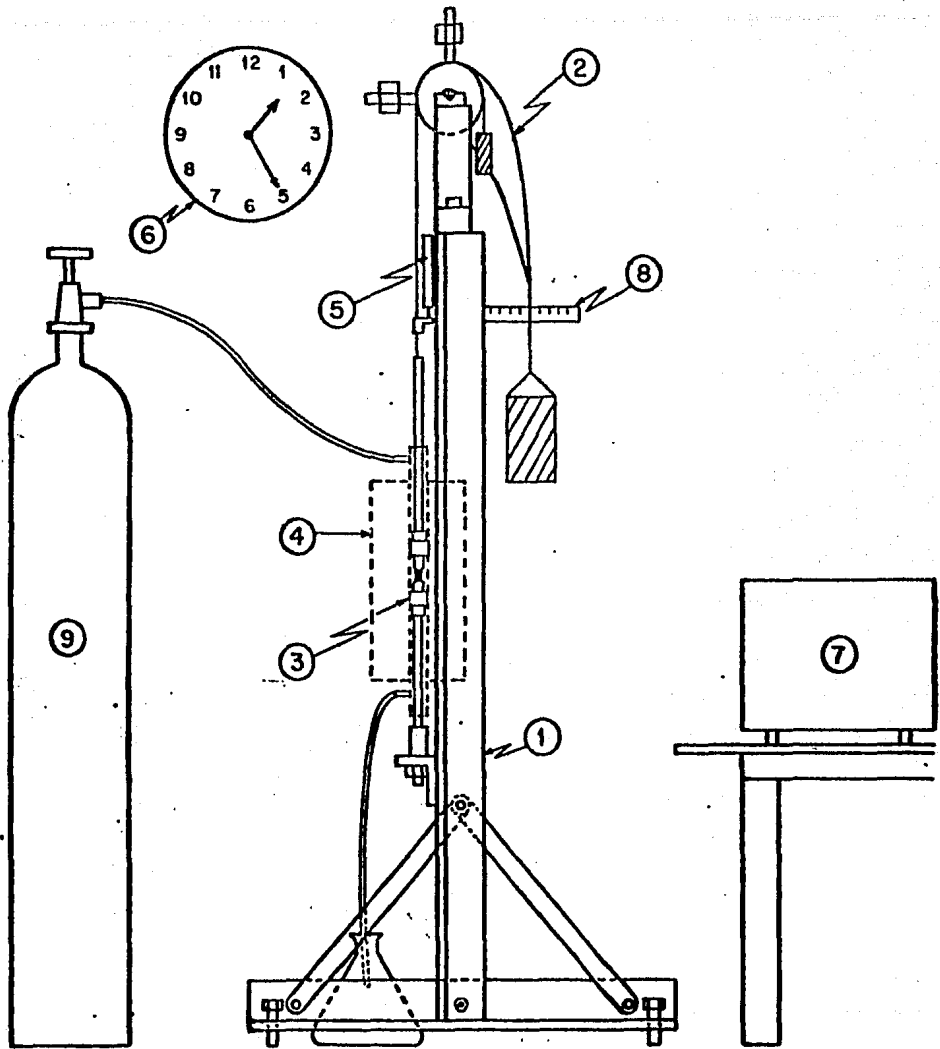


Figura 4.1 Esquema de la máquina de tetrafluoruro.

Una estructura o marco de acero comercial que sostiene a los componentes de la máquina. Los ángulos de acero que sirven como base del marco se apoyan sobre tornillos con los que se nivela la máquina.

Un sistema mecánico mediante el cual, a través de los flejes, se transmite la fuerza de la carga a la muestra. La leva tiene un brazo de palanca constante, en forma circular con centro en su eje de giro, y un brazo de palanca variable. La geometría de este último está especialmente diseñada para que, mediante la reducción de brazo de palanca, la fuerza aplicada a la muestra se reduzca de la misma manera que su sección transversal, asegurando así el sostenimiento de un esfuerzo constante.

Un horno cilíndrico plegable que opera hasta temperaturas de 1100°C. Al cilindro central se le adaptó un tubo de cuarzo de 25 mm de diámetro, que tiene soldados en sus extremos y en dirección perpendicular tubos de cuarzo más delgados que sirven como entrada y salida del gas que controla la atmósfera del experimento. También en los extremos del tubo de cuarzo se instalaron circuitos de agua para mantenerlos a baja temperatura.

Un sistema de barras y mordazas, que pasan por el interior del horno, construidas con material altamente resistente a la termofluencia, en este caso se usó acero inoxidable 316.

Un transformador diferencial de variable lineal (TDVL), para medir la deformación plástica.

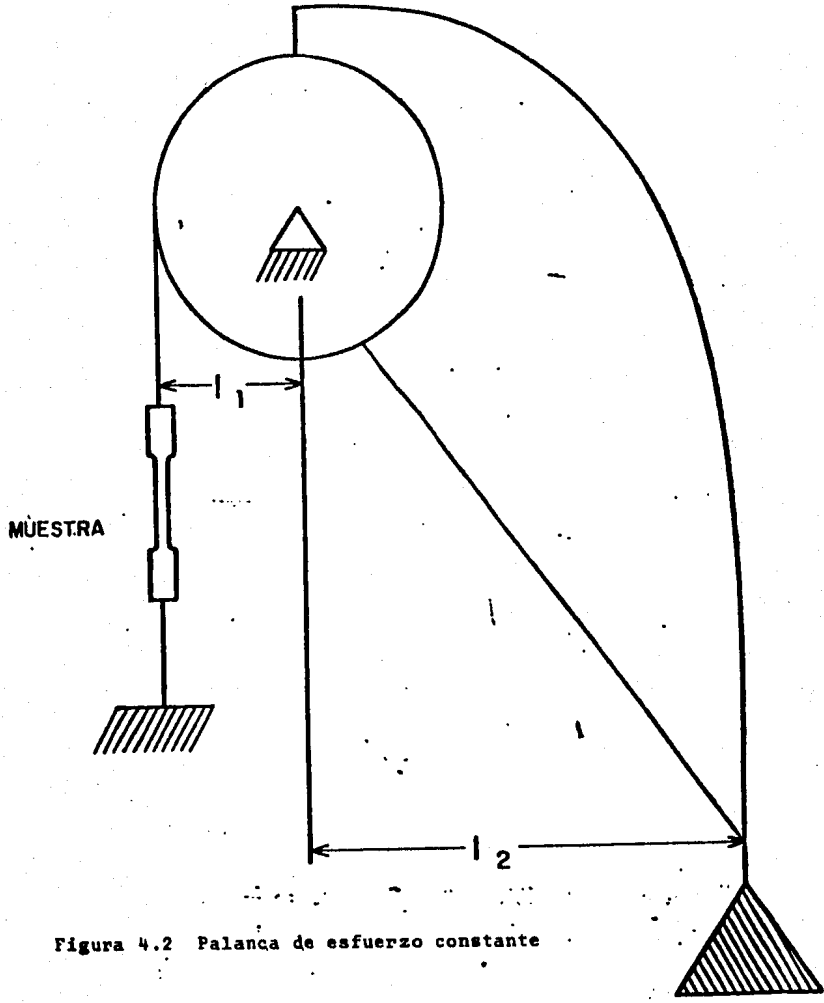
Un reloj que registra el tiempo que dura el experimento y un sistema de interruptores que detiene el funcionamiento del reloj y del horno cuando el experimento termina.

El sistema mecánico

Ecuaciones

La máquina de termofluencia para esfuerzo constante aplica la fuerza sobre la muestra mediante una leva como demuestra la Figura 4.2. Los flejes que transmiten la fuerza son lo suficientemente flexibles para seguir fielmente el perfil de la leva durante la elongación de la muestra en condiciones de

LEVA DE ESFUERZO CONSTANTE



termofluencia. Con la carga W y la geometría de la leva se controla la fuerza transmitida a la muestra. El esfuerzo aplicado, que se pretende constante, es función de la fuerza P y de la sección transversal de la muestra A , mediante la relación

$$\sigma = P/A \quad (1)$$

La termofluencia es un fenómeno de deformación plástica en donde el volumen de cuerpo deformado se mantiene constante. Si la longitud inicial de la muestra es L_0 y su sección transversal es A_0 entonces su longitud y su sección transversal es A obedecen, durante la elongación, a la relación

$$AL = A_0L_0 \quad (2)$$

es decir, la sección transversal es inversamente proporcional a la longitud.

Si se quiere mantener el esfuerzo constante durante la termofluencia la fuerza P debe reducirse conforme la muestra se elongue. Este objetivo se logra si uno de los brazos de la palanca se hace variable mientras que el otro permanece constante. El brazo de palanca se hace constante cuando el perfil de la leva en esa región es circular; sea R el radio de esa región para calcular el brazo de palanca variable, r , se usa el principio de Arquímedes

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

donde el peso W es constante. Durante la termofluencia la deformación plástica es lenta y puede suponerse que la ecuación (3) establecida para condiciones de equilibrio, es válida.

Combinando las ecuaciones (1), (2) y (3) se obtiene que

$$rL = \sigma R A_0 L_0 / W = \text{constante} \quad (4)$$

La cantidad $\sigma R A_0 / W$ es necesariamente el valor inicial, r_0 de r , entonces

$$rL = r_0 L_0 \quad (5)$$

es decir el brazo de palanca variable es inversamente proporcional a la longitud de la muestra. Una elongación ΔL de la muestra produce un giro en la leva

por ángulo θ en el sentido de las manecillas de reloj, donde

$$\Delta L = R\theta \quad (6)$$

entonces la longitud de la muestra es $L = L_0 + R\theta$ y utilizando la ec.(5) resulta que el brazo de palanca variable es

$$r = r_0 + R\theta \quad (7)$$

La Figura 4.3 muestra una curva que describe el perfil del brazo de palanca variable de la leva. El punto donde se aplica la carga es aquél donde la tangente es infinita. En la Figura 4.3 este punto corresponde al extremo inferior de la curva. Conforme va cediendo la muestra, la curva de la figura 4.3 gira, con respecto al origen, en el sentido de las manecillas del reloj. El giro hace que la posición del punto de aplicación de la carga se mueva al extremo inferior hacia arriba. Geométricamente es posible localizar el punto de aplicación de la carga cuando la leva ha girado un ángulo θ si se traza una recta de longitud r que sale del origen con un ángulo θ , medido en contra del sentido de las manecillas del reloj, y se busca el punto donde una perpendicular a la recta trazada es tangente a la curva como se muestra en la Figura 4.3. Directamente la figura puede ser establecida con

$$x = r \cos(\theta) + z \sin(\theta) \quad (8)$$

$$y = r \sin(\theta) - z \cos(\theta) \quad (9)$$

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

$$\Delta r = -z\Delta\theta \quad (10)$$

El signo menos indica que al elongarse la muestra debe reducirse el brazo de palanca variable r . Utilizando las ecuaciones (5) y (6) resulta que

$$z = r \left(\frac{1}{\theta + L_0/R} \right) \quad (11)$$

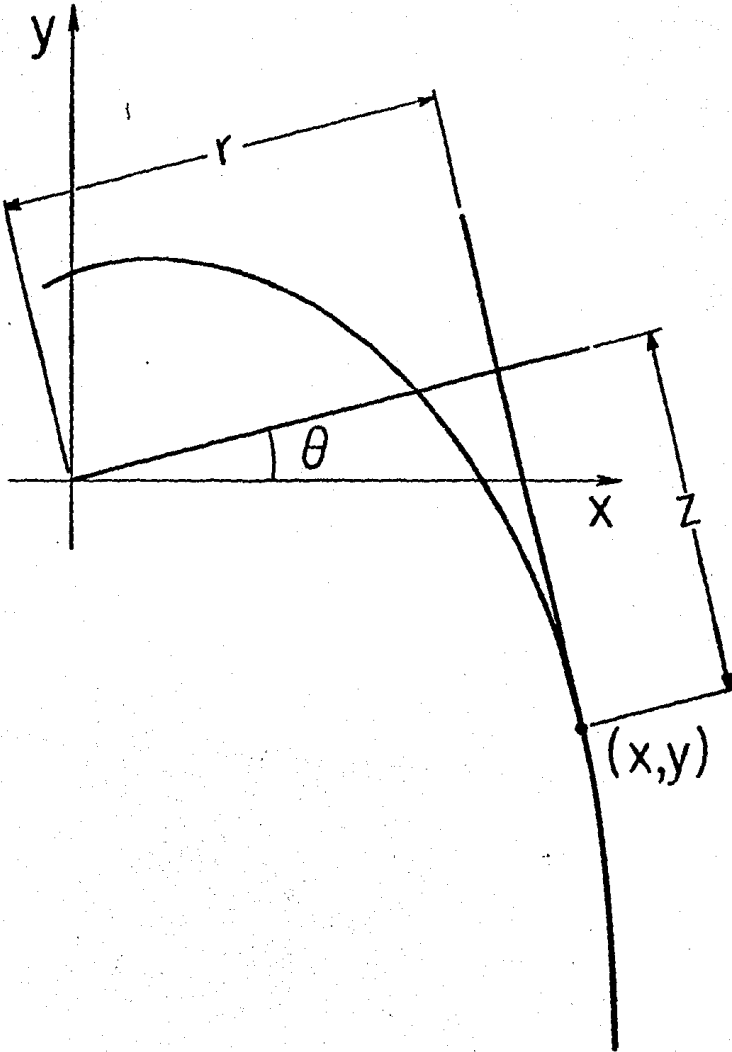


Figura 4.3 Perfil de la leva.

Sustituyendo r y z en (7) y (8) se obtienen las ecuaciones paramétricas de x y y

$$x = \frac{VL_0}{\theta + L_0/R} \left\{ \cos(\theta) + \frac{1}{\theta + L_0/R} \sin(\theta) \right\} \quad (12)$$

$$y = \frac{VL_0}{\theta + L_0/R} \left\{ \sin(\theta) - \frac{1}{\theta + L_0/R} \cos(\theta) \right\} \quad (13)$$

donde $V = r_0/r$ es la multiplicación de la carga, a la cual se denomina ventaja de la máquina. Con las ecuaciones (12) y (13) se puede calcular el perfil del brazo de palanca variable estableciendo previamente el radio de la parte circular de la leva, la ventaja V y la longitud inicial de la muestra L_0 .

En la Figura 4.4 se muestra el perfil de una leva programado en una minicomputadora Hewlett/Packard 9830. La tabla 1 contiene una lista de coordenadas de puntos del brazo de palanca variable calculadas con $R = 60$ mm, $V = 3$ y $L_0 = 30$ mm. Estos datos se utilizaron en el diseño de la máquina de termofluencia que aquí se menciona.

Maquinado, ensamblado y calibración de la leva.

El perfil de la leva fue graficado sobre papel milimétrico para fijar la escala y posteriormente adherido sobre una placa de aluminio de 16 mm de grosor. El corte de la leva se hizo en una sierra de cinta dejando una tolerancia de 2 mm aproximadamente. Luego, con lijas de diferente calibre, se pulió el perfil hasta obtener la mayor aproximación posible a la gráfica. Posteriormente, se hicieron los agujeros para el eje de giro y el ensamblado. De la misma placa de aluminio se cortaron dos piezas de aluminio circulares del mismo radio R con agujeros en posiciones coincidentes. Sobre esta placa se hicieron además agujeros roscados en dirección radial para introducir tornillos prisioneros los cuales sirven para fijar a éstas y a la leva a un eje de giro que sirve como soporte para la leva. El eje tiene en sus dos extremos filos donde se apoya para girar sobre una línea sin friccionar. En la Figura 4.4 se muestra el ensamblado de la leva, las placas circulares y el eje de giro.

En el ensamblado de la leva se incluyeron además 4 contrapesos. Los dos que aparecen arriba y a la izquierda de la leva sirven para fijar el cen-

TABLA 1. LISTA DE COORDENADAS DEL PERFIL DEL BRAZO DE PALANCA VARIABLE. LONGITUD DE LA MUESTRA = 30mm, BRAZO DE PALANCA CONSTANTE = 60mm Y VENTAJA = 3.

x{cm}	y{cm}	x{cm}	x{cm}
0.4	3.8	7.1	1.6
0.1	3.9	7.7	2.6
0.2	4.0	8.5	1.4
0.6	4.1	9.2	0.7
0.9	4.2	10.0	0.2
1.3	4.3	10.8	1.3
1.7	4.3	11.6	2.6
2.1	4.3	12.5	4.2
2.6	4.3	13.4	6.1
3.1	4.3	14.3	8.4
3.5	4.2	15.3	11.4
4.1	4.1	16.2	15.2
4.6	3.9	17.0	20.1
5.2	3.7	17.7	26.7
5.8	3.4	18.0	36.0
6.4	3.0		

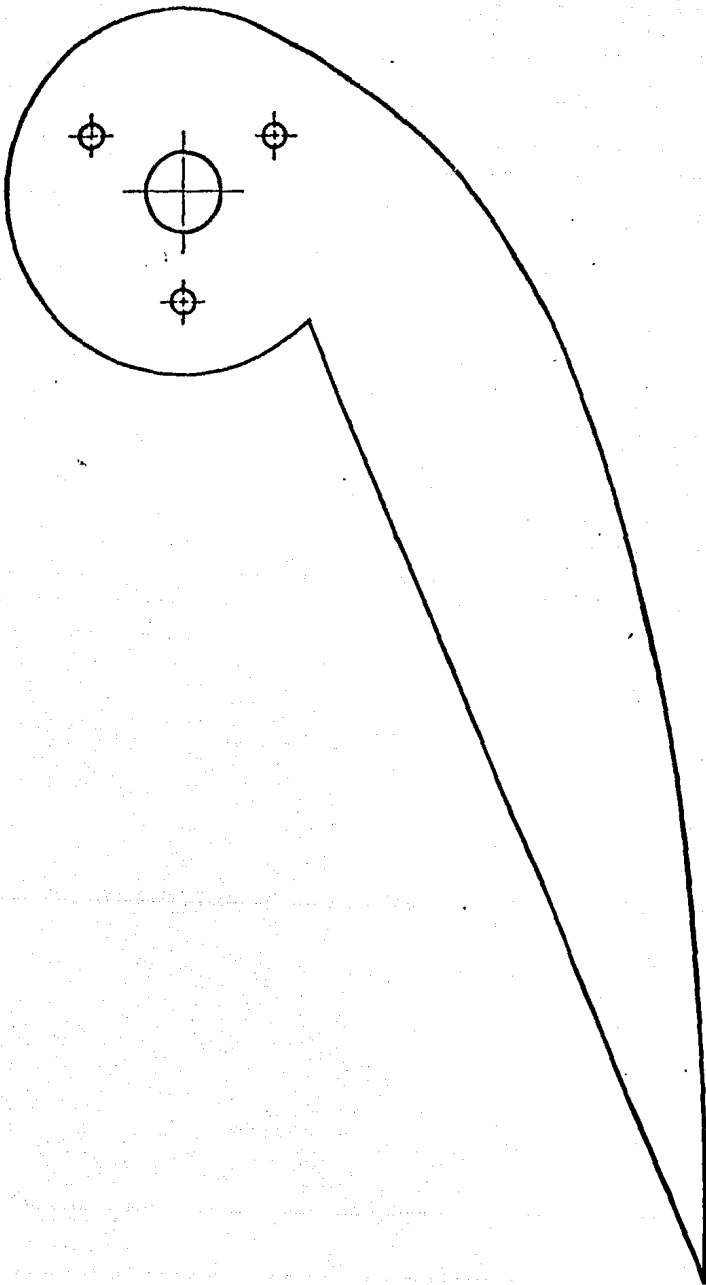


Figura 4.4 Ensamblado de la leva

tro de masa de ésta en la línea de los filos del eje de giro. Estos contrapesos están montados sobre tornillos con el objeto de ajustar manualmente sus posiciones. La configuración deseada se logra cuando los contrapesos se posicionan de manera tal que la leva se mantiene inmóvil después de colocarse en cualquier ángulo con respecto al eje de giro. Para evitar movimientos accidentales se instalaron en ellos tornillos prisioneros los cuales se ajustan inmediatamente después de haber logrado la configuración deseada.

Los otros dos contrapesos penden de flejes colgados a la derecha de cada una de las placas circulares como se muestra en la Figura 4.5. Su función consiste en balancear el peso de las piezas que van desde la mordaza superior hasta el fleje que conecta a la leva. En su conjunto los cuatro contrapesos sirven para asegurar que el centro de masa del sistema de tensión se encuentre en el plano vertical que pasa por la línea de centro del eje de giro. En consecuencia la colocación de un peso en el brazo de palanca variable se traducirá en una fuerza aplicada a la muestra con una magnitud igual al peso multiplicado por la ventaja.

Para calibrar la leva se montó la máquina como se muestra en la Figura 4.1 y se tomó como base la ecuación (5). La posición inicial del brazo de palanca variable se fijó en una distancia de 18 cm del plano vertical del eje de giro, medidos con la ayuda de la regla horizontal. En esta posición se estableció la condición de cero deformación, $\Delta L = 0$.

La cedencia de la muestra se simuló girando la tuerca que sostiene al tornillo de anclaje para permitir la subida de este. El desplazamiento del tornillo se midió con el TDVL cuyo embobinado está sujeto al marco de la máquina. El núcleo magnético se hizo descansar sobre una plataforma montada en el fleje. Las medidas del brazo de palanca variable se tomaron cada milímetro usando la regla horizontal. En la Figura 4.6 aparece la gráfica de ΔL versus $1/r$. Aunque los datos obtenidos se ajustaron a una recta con un coeficiente de correlación de 0.99997, la pendiente de esta recta no coincidió con la correspondiente a la recta del diseño. En la misma figura puede observarse que la longitud inicial del diseño de la muestra se encuentra extrapolando la recta correspondiente hasta el punto donde se cruza al eje ΔL . La distancia, sobre el eje ΔL , desde el origen hasta el punto de intersección define la longitud inicial de la muestra. En consecuencia la extrapolación de la recta de calibración define la longitud inicial, $L_0 = 31$ mm, que debe tener una muestra para que, con esta leva en particular, pueda ser sujeta a --

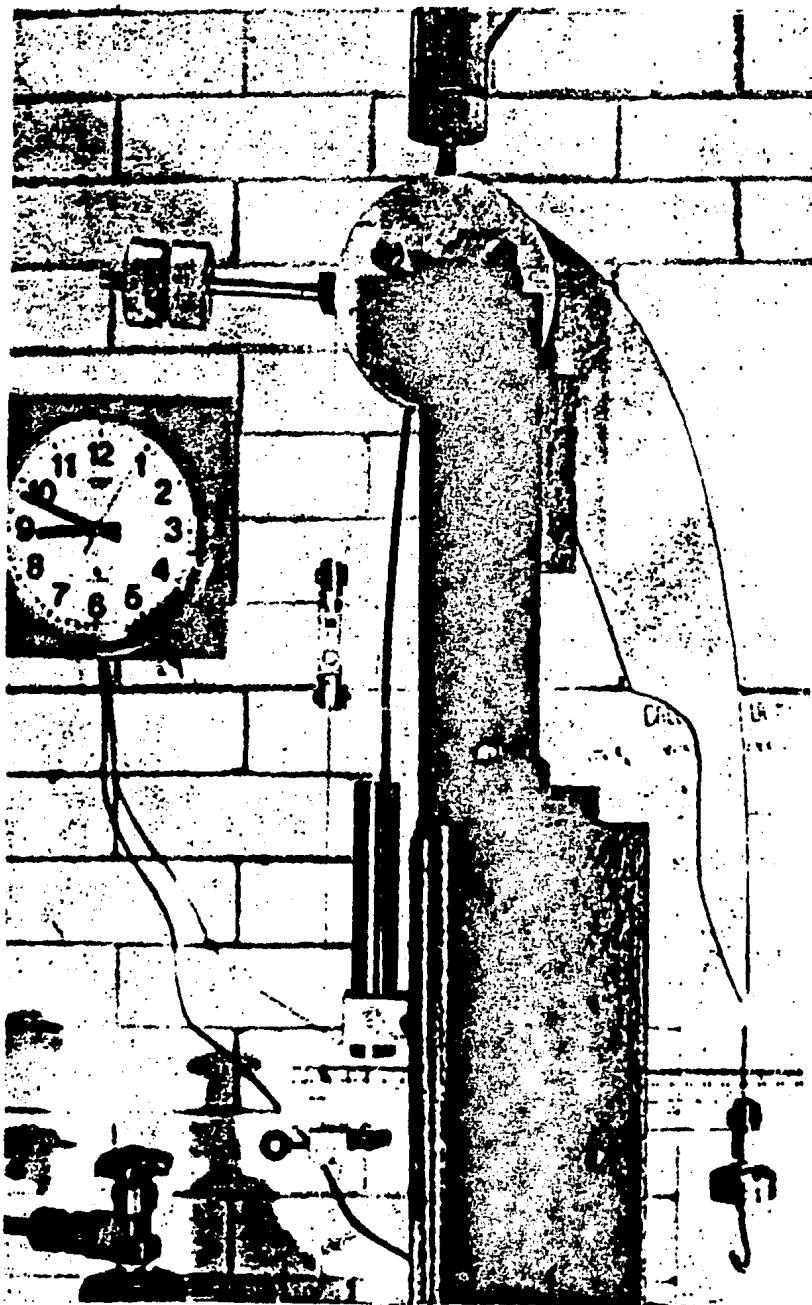
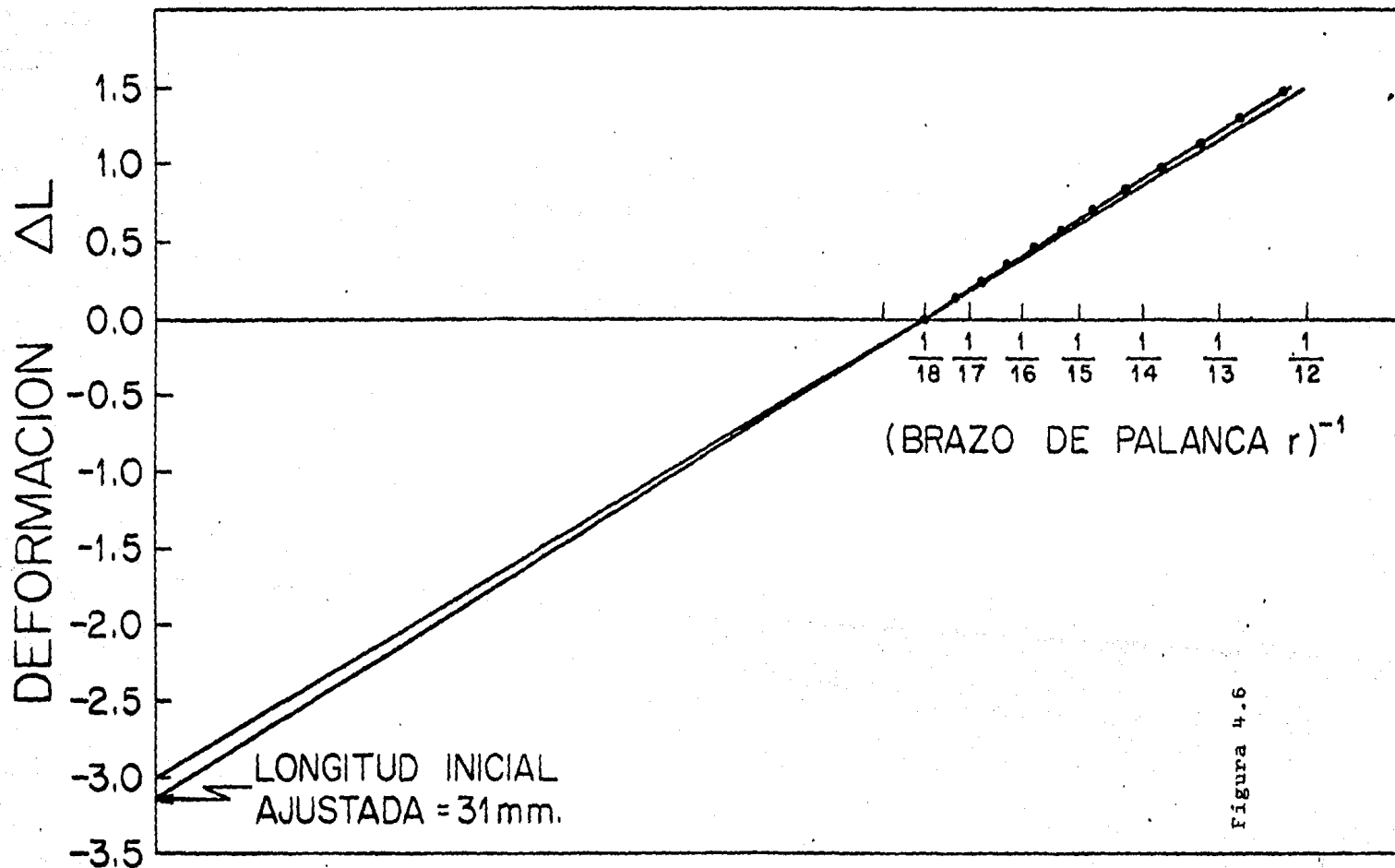


Figura 4.5

CALIBRACION DEL SISTEMA MECANICO



pruebas de esfuerzo constante.

La recta de calibración puede usarse también para determinar las condiciones bajo las cuales pueden realizarse pruebas de esfuerzo constante en muestras de longitud inicial mayor a 31 mm. Para esta longitud inicial L_0 - un poco mayor a 31 mm existe una posición inicial, r_0 , a partir de la cual es posible iniciar una prueba de esfuerzo constante. La tabla 2 indica la posición inicial, r_0 , en la que debe colocarse el brazo de palanca variable para cada longitud inicial de muestra L_0 . Obviamente la deformación máxima aplicable a una muestra se reduce si se colocan muestras mayores a 31 mm.

Ajuste por deformaciones elásticas.

Al aplicar la carga en el brazo de palanca variable se procede una deformación elástica instantánea de todo el sistema de conexiones que transmite la fuerza, aparte de la deformación que sufre la muestra. Toda la deformación ajena a la de la muestra produce una reducción en el brazo de palanca variable que no corresponde a la reducción de la sección transversal. Este efecto puede corregirse si la posición inicial del brazo de palanca variable se incrementa de r_0 hasta $r_0 + \Delta r_0$, donde la compensación Δr_0 es función dependiente del peso aplicado. La posición $r_0 + \Delta r_0$ es aquella en donde debe colocarse el brazo de palanca variable para que cuando se haya aplicado el peso, esa posición se reduzca a r_0 como consecuencia de la deformación ajena a la muestra. La determinación de $r_0 + \Delta r_0$ como función de peso aplicado se obtiene mediante el siguiente procedimiento:

- 1) Se coloca en las mordazas una muestra de alta resistencia a la temperatura. En este caso se usó una muestra de acero inoxidable tipo 316 de 12.7 mm de diámetro sin sección reducida.
- 2) Se enciende el horno y se estabiliza a una temperatura típica de operación. En este caso a 800°C.
- 3) Se carga el fleje del brazo de palanca variable con un peso dentro del intervalo de interés. Inicialmente se colocó 1 kg.
- 4) Con la ayuda de la tuerca y del tornillo de anclaje se coloca el brazo de palanca variable en la posición $r_0 = 18$ cm.

TABLA 2. LISTA DE POSICIONES DEL BRAZO DE PALANCA VARIABLE,
DE LA VENTAJA Y DEL PORCENTAJE MAXIMO DE DEFORMACION PARA CA-
DA LONGITUD INICIAL DE MUESTRA.

LONGITUD INICIAL {mm}	BRAZO DE PALANCA VARIABLE {cm}	VENTAJA	PORCENTAJE MAXIMO DE DEFORMACION
31	18.0	2.98	47.14
32	17.7	2.93	44.76
33	17.3	2.86	41.21
33	16.9	2.79	37.82
34	16.5	2.73	34.60
35	16.1	2.66	31.52
36	15.7	2.60	28.58
37	15.4	2.55	25.77
37	15.1	2.49	23.08
38	14.7	2.44	20.50
39	14.4	2.39	18.03

5) Se quita el peso aplicado y se mide la posición $r_0 + \Delta r_0$ en la que queda el brazo de palanca variable. En seguida se coloca el peso de nuevo para verificar que el brazo de palanca regresa a la posición r_0 .

6) Se repite el procedimiento a partir del paso 3 usando diferentes valores del peso aplicado hasta cubrir el intervalo de esfuerzos de interés.

En la tabla 3 se reportan los valores de Δr_0 obtenidos con la aplicación de pesos entre 1 y 15 kg.

Sistema de medición.

Deformación

Para medir la deformación de la muestra durante la prueba de termofluencia se escogió un transformador lineal de variable diferencial (TLVD o en el idioma inglés LVDT). El TLVD es un sistema que consta de un cilindro metálico hueco que contiene tres bobinas y un núcleo magnético que puede deslizarse en el hueco del cilindro. El TLVD es un transductor electromagnético que transforma los desplazamientos del núcleo magnético, con respecto del cilindro hueco, en señales eléctricas linealmente proporcionadas. El modelo del TLVD disponible es 500 XS- ZT S/N 106 fabricado por Schaevitz Engineering. En sí, el TLVD es un elemento pasivo que tiene que ser alimentado por corriente alterna de alta frecuencia y su salida tiene que ser rectificadora y amplificada. Las funciones de alimentación, rectificación y amplificación se realizan en un acondicionador de señales modelo CAS-025 fabricado por la misma compañía.

El acondicionador de señales, conectado a corriente alterna común (120V 60Hz), produce corriente de alta frecuencia (2-5V, 2500Hz) con la que se activa el TLVD y el transformador de salida de este en una señal de corriente directa cuyo máximo puede regularse entre 0 y 10 V. En el conjunto de TLVD - acondicionador de señales existe una zona alrededor del centro del cilindro del hueco en la cual los cambios en la posición del núcleo magnético produce cambios linealmente proporcionales en la corriente de salida del acondicionador. La calibración del TLVD consiste en localizar esta zona de comportamiento lineal así como la relación fundamental $x = mv + b$, donde x es el desplazamiento, v el voltaje de salida y m y b son constantes.

TABLA 3. LISTA DE AJUSTES, Δr_0 , AL BRAZO DE PALANCA VARIABLE PARA COMPENSAR LAS DEFORMACIONES ELASTICAS PRODUCIDAS POR EL PESO APLICADO, W.

W(kg)	Δr_0 (mm)
1	1
3	2
5	3
7	4
9	5
11	5
13	6
15	6

El centro de la zona lineal se localiza casi en el punto donde el voltaje de salida es igual a cero. La amplitud de esta zona y su relación funcional se obtiene con la ayuda del sistema de calibración diseñado por Mendoza. Este sistema consiste en un sujetador del TLVD, un mecanismo de alineamiento y un tornillo micrométrico modelo 12457 fabricado por Boeckeler Instruments. Inicialmente se colocó el núcleo magnético en la posición de cero del voltaje. A partir de esta posición el núcleo se recorrió, con la ayuda del tornillo micrométrico, la zona entre ± 44 mm en intervalos de 1 mm. Los resultados aparecen graficados en la Figura 4.7. A los datos de la Figura 4.7, se les asignó una numeración apropiada para facilitar la exposición que sigue. Con el total de datos se construyó una sucesión de subconjuntos dados por

$$C_i = \{(X_{-i}, Y_{-i}), \dots, (X_0, Y_0), \dots, (X_i, Y_i)\}$$

donde $i = 1, 2, 3, \dots, N$ y $2N + 1$ es el número total de parejas de datos. En forma ascendente, a cada uno de los subconjuntos se le hizo una prueba de mínimos cuadrados para determinar su coeficiente de correlación ρ . En los primeros cálculos para valores de i pequeños, se encontró un coeficiente de correlación $\rho = 0.99997$. Cuando se encontró que el incremento i a $i + 1$ producía en el subconjunto un valor de ρ menor a 0.99997 se suspendió el proceso y la región comprendida entre X_{-i} y X_i se seleccionó como la zona lineal. En el caso estudiado la zona lineal tiene una extensión de 30 mm. La relación funcional de esta zona está dada por la ecuación

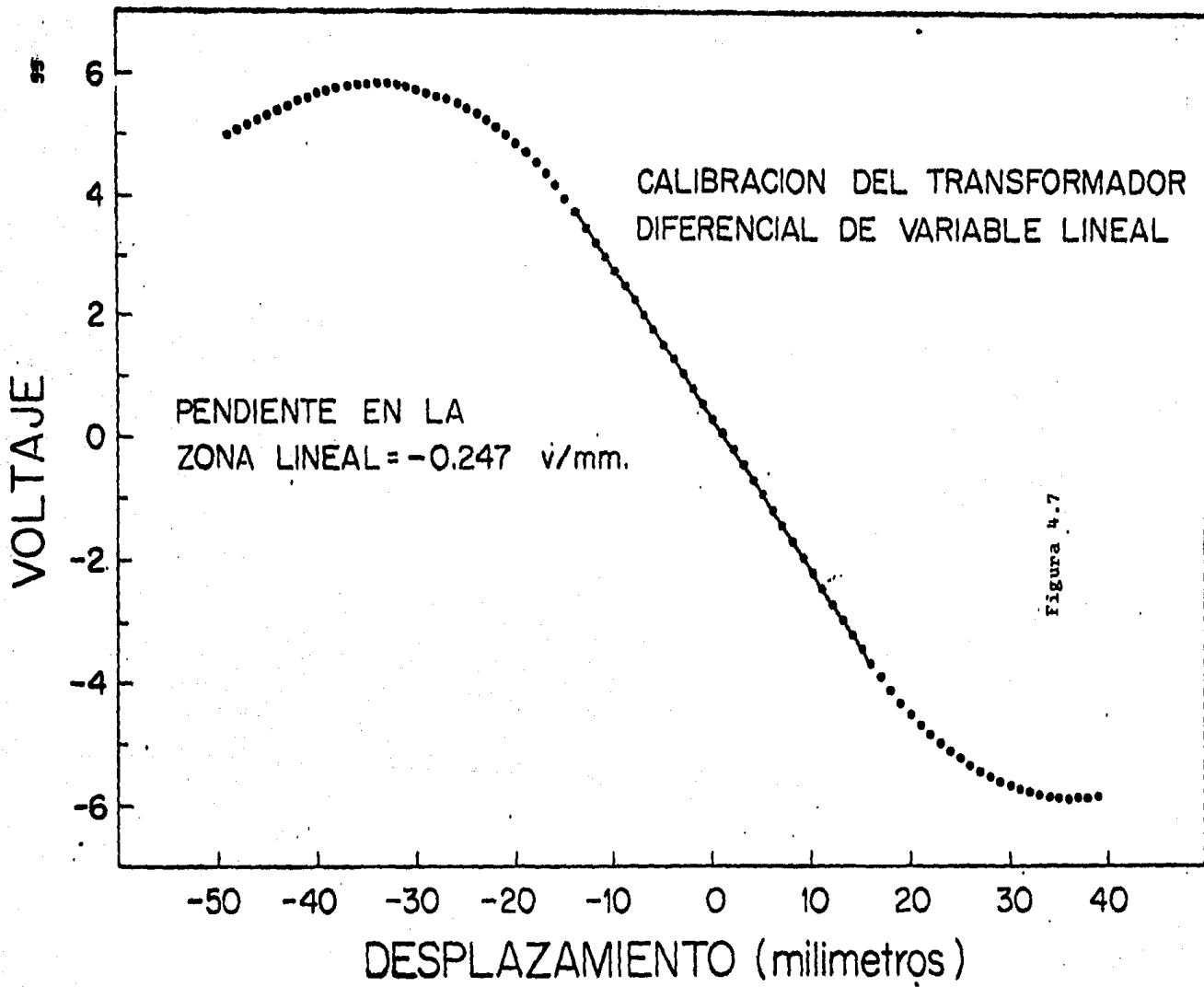
$$x = 4.05v - 1.13$$

donde x se mide en milímetros y v en voltios.

La deformación de la muestra durante la prueba de termofluencia es registrada en una graficadora de voltaje versus tiempo modelo HP7100-BM fabricada por Hewlett/Packard.

Tiempo de fractura y apagado automático.

La máquina de termofluencia tiene un sistema de apagado automático. El



sistema consiste en dos interruptores de contactos fijos al marco de la máquina en el punto donde golpea la leva después de que la muestra se fractura. - Uno de los interruptores apaga el horno y el otro detiene el reloj. La diferencia de hora indica el tiempo de fractura.

Temperatura

La temperatura durante la prueba de termofluencia se mide con un termopar tipo K (Cromel-Alumel) el cual se instala de manera tal que su punta haga contacto con la parte central de la muestra. Las especificaciones de fábrica del termopar establecen que éste funciona con una imprecisión $\pm 2.2^{\circ}\text{C}$ o de $\pm 0.75\%$, la que sea mayor. La punta fría del termopar se pone en contacto con agua a temperatura ambiente y ésta se mide con un termómetro de Hg. A la lectura V del termopar se le suma el voltaje V_0 correspondiente a la temperatura ambiente en las tablas y se busca la temperatura que corresponde a la suma de voltajes, misma que se registra como temperatura del experimento.

4.2 Pruebas de termofluencia.

Se corrieron un total de 25 pruebas para observar el fenómeno de termofluencia. Un experimento común de termofluencia se realiza mediante el procedimiento que sigue:

- 1) Se mide la muestra.
- 2) La muestra se instala en las mordazas asegurándose de no introducir tensiones, es decir, apretando levemente la rosca. La punta del termopar debe ponerse en contacto con el centro de la muestra para controlar su temperatura.
- 3) Se abre el horno y se introduce el conjunto integrado por las muestras, las mordazas, el termopar y las barras, en el tubo de cuarzo. Luego se cierra el horno y se conectan las barras tanto al fleje, en la punta superior, como en el tornillo de anclaje en la parte inferior.
- 4) Los extremos del tubo de cuarzo del horno deben sellarse para evitar la salida del gas que provee la atmósfera deseada para el experimento de termofluencia. Esto se logra uniendo los extremos del tubo de cuarzo a las barras transmisoras de la tracción mediante un tubo delgado de plástico. Luego se permite la entrada del gas al horno.

5) Se enciende el horno y se deja estabilizar la temperatura deseada, la cual se mide con el termopar que hace contacto con la muestra.

6) La masa que debe colocarse en el fleje del brazo de palanca variable se calcula de acuerdo con el esfuerzo del experimento, la sección transversal y la longitud inicial de la muestra. De las ecuaciones (1), (2) y (3) se sigue que

$$M = (\sigma A_0 / Vg) - M_0$$

donde el esfuerzo aplicado σ puede darse en MPa, la sección transversal, A_0 , en mm^2 , la aceleración de la gravedad en m/seg^2 y M_0 , la masa del fleje y del gancho donde se cuelga la masa M , en Kg. La ventaja V se obtiene en la tabla 2 de acuerdo con el valor de la longitud inicial de la muestra, el cual no debe ser inferior a 31 mm ni superior a 39 mm.

7) Con la ayuda del tornillo de anclaje y su tuerca se coloca el brazo de palanca variable en la posición $r_0 + \Delta r_0$ donde r_0 se obtiene en la tabla 2 de acuerdo a la longitud inicial de la muestra y Δr_0 se obtiene en la tabla 3, o en la Figura 6, de acuerdo con el peso que se vaya a aplicar.

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

La deformación de las probetas se mide tomando en cuenta el voltaje inicial registrado antes de poner la carga y un momento antes de la fractura. La medición se llevó a cabo en intervalos de tiempo conocidos, y con esto se tenían las dos variables de la curva de termofluencia (ϵ versus t).

Las probetas se ordenaron por lotes de cuatro unidades cada uno. Cada lote tenía el mismo tratamiento térmico y presentaba el mismo tamaño de grano. A continuación se describe las condiciones de prueba de tres probetas y sus resultados:

Probeta 10/2

Diámetro de sección: 5.3 mm

Longitud deformable: 35.9 mm

Area de sección: 22.06 mm^2

Esfuerzo aplicado: 7 MPa

Temperatura de prueba: 730°C

Resultados:

Tiempo (min)	Voltaje (V)	Elongación (mm)
0	-2.29	0
0	-1.81 (se puso la carga)	1.944
10	-1.59	2.835
20	-1.53	3.084
30	-1.50	3.183
40	-1.48	3.260
50	-1.46	3.361
60	-1.44	3.440
70	-1.42	3.532
80	-1.40	3.600
90	-1.37	3.730
100	-1.35	3.867
110	-1.31	3.969
112	Fractura	

Probeta 10/4

Diámetro de sección: 5.6 mm

Longitud deformable: 31mm

Area de sección: 24.63 mm²

Esfuerzo aplicado: 7 MPa

Temperatura de prueba: 730 °C

Resultados:

Tiempo (min)	Voltaje (V)	Elongación (mm)
0	-2.214	0
0	-1.943 (se puso la carga)	1.097
5	-1.851	1.471
10	-1.820	1.590
15	-1.815	1.615

Tiempo (min)	Voltaje (V)	Elongación (mm)
20	-1.801	1.672
30	-1.798	1.720
40	-1.775	1.770
50	-1.760	1.830
60	-1.720	2.000
70	-1.670	2.200
73	Fractura	

Probeta 11/1

Diámetro de sección: 6.1 mm

Longitud deformable: 32.5 mm

Area de sección: 29.22 mm²

Esfuerzo aplicado: 7 MPa

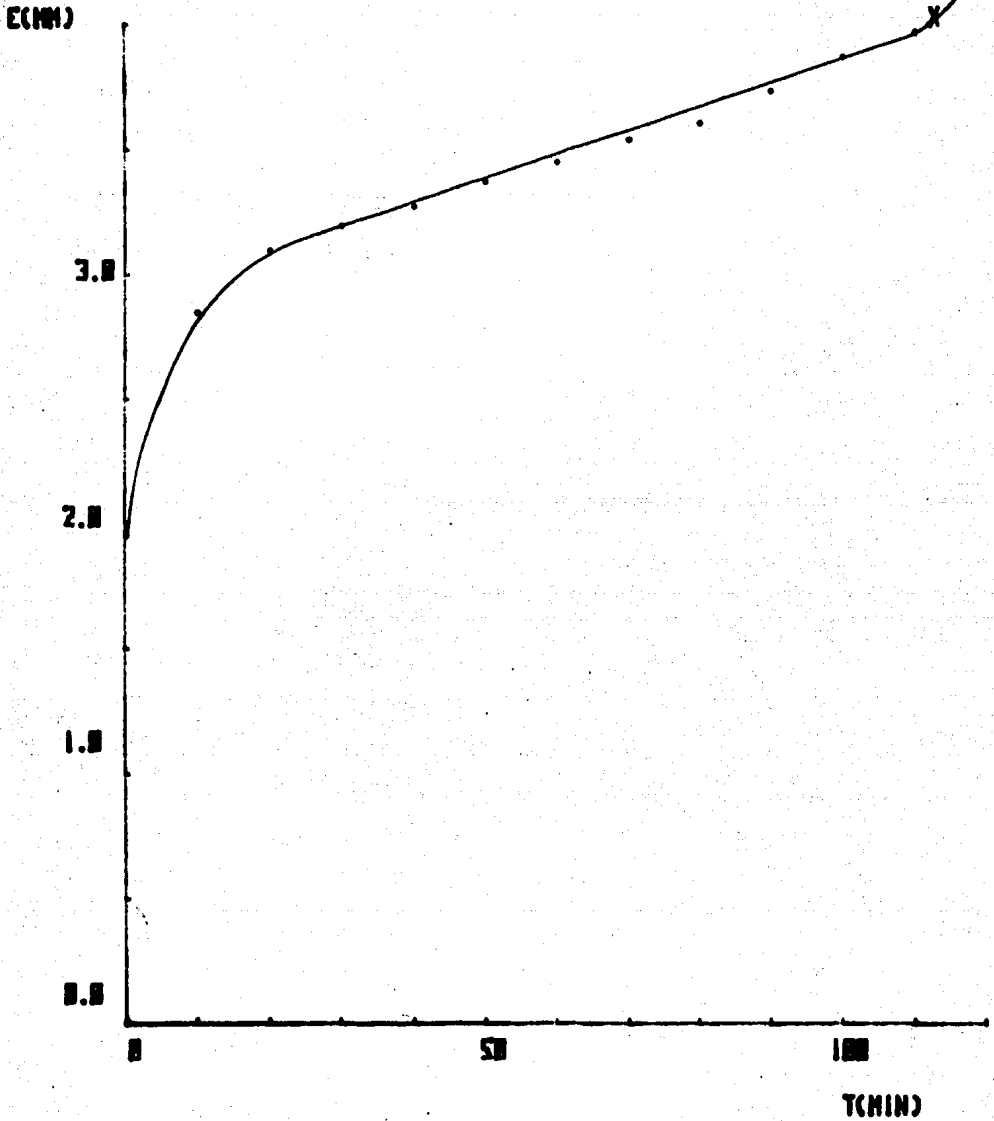
Temperatura de prueba: 730 °C

Resultados:

Tiempo (min)	Voltaje (V)	Elongación (mm)
0	-2.281	0
0	-1.970 (se puso la carga)	1.232
1	-1.921	1.435
5	-1.850	1.718
10	-1.810	1.880
15	-1.790	1.961
20	-1.760	2.083
30	-1.741	2.164
40	-1.710	2.285
50	-1.690	2.366
60	-1.660	2.488
70	-1.660	2.488
80	-1.630	2.609

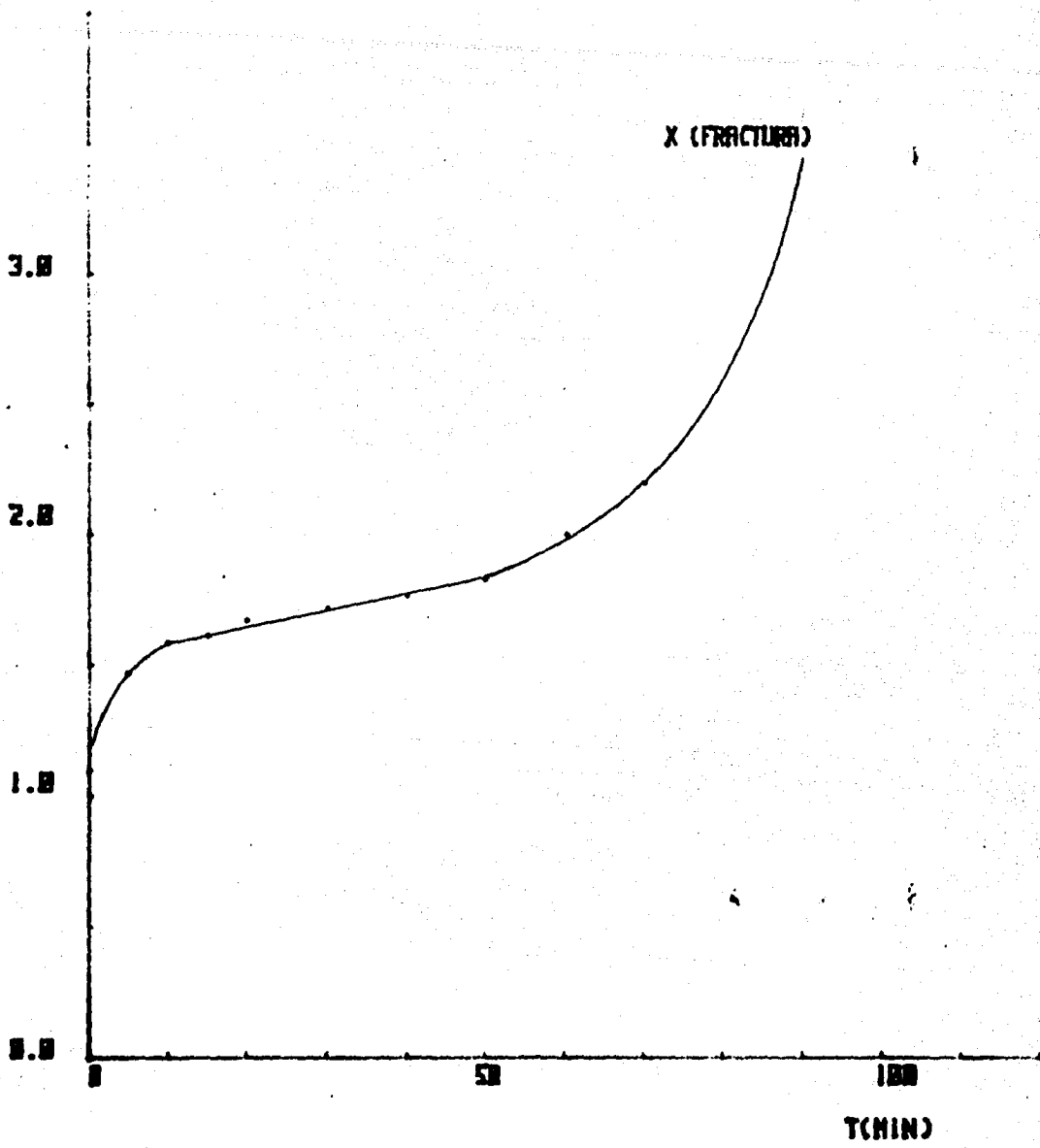
Tiempo (min)	Voltaje (V)	Elongación (mm)
90	-1.610	2.690
100	-1.570	2.852
107	Fractura	

Se anexan las curvas de termofluencia y las zonas lineales de estas.

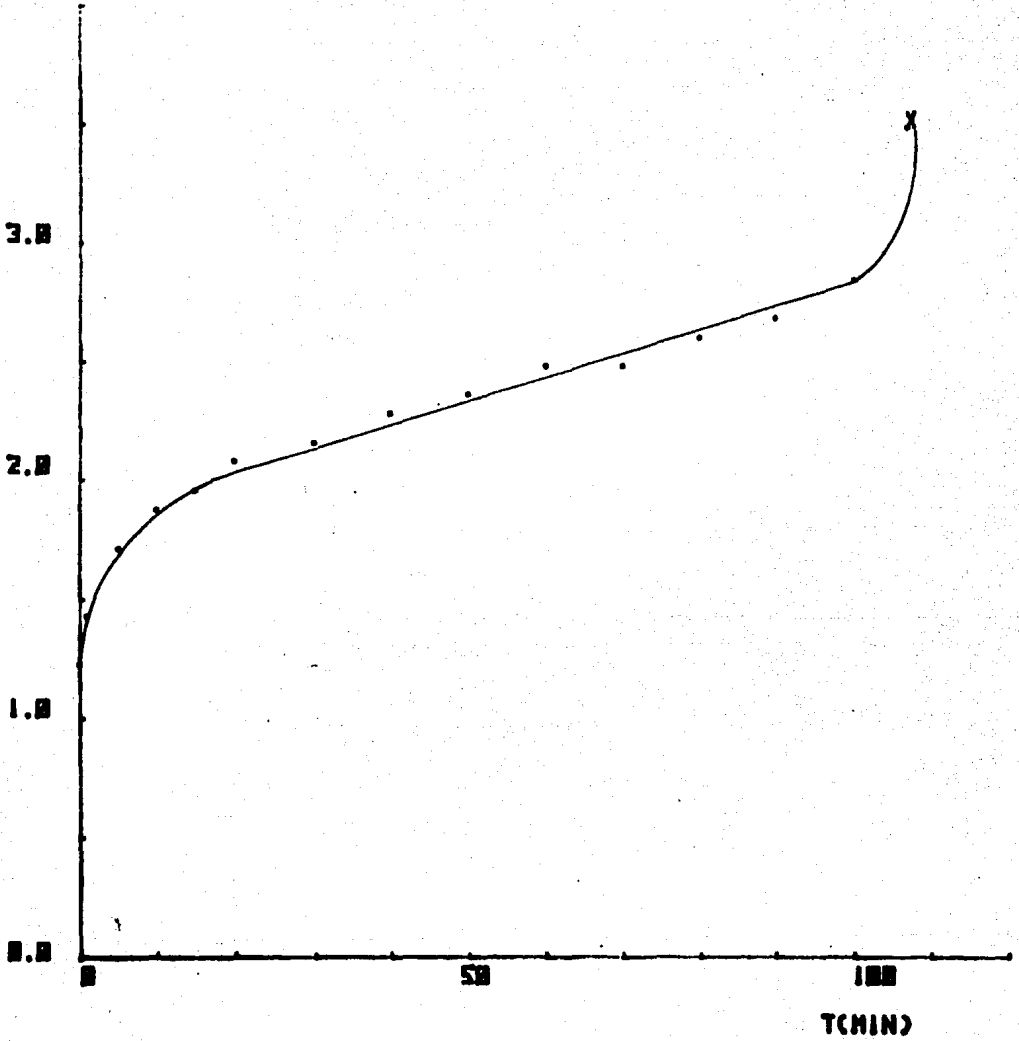


CURVA DE TERMOFLUENCIA
PROBETA 1B/2
DEFORMACION: 3.969 MM
ESFUERZO APLICADO: 7 MPa

E(MM)

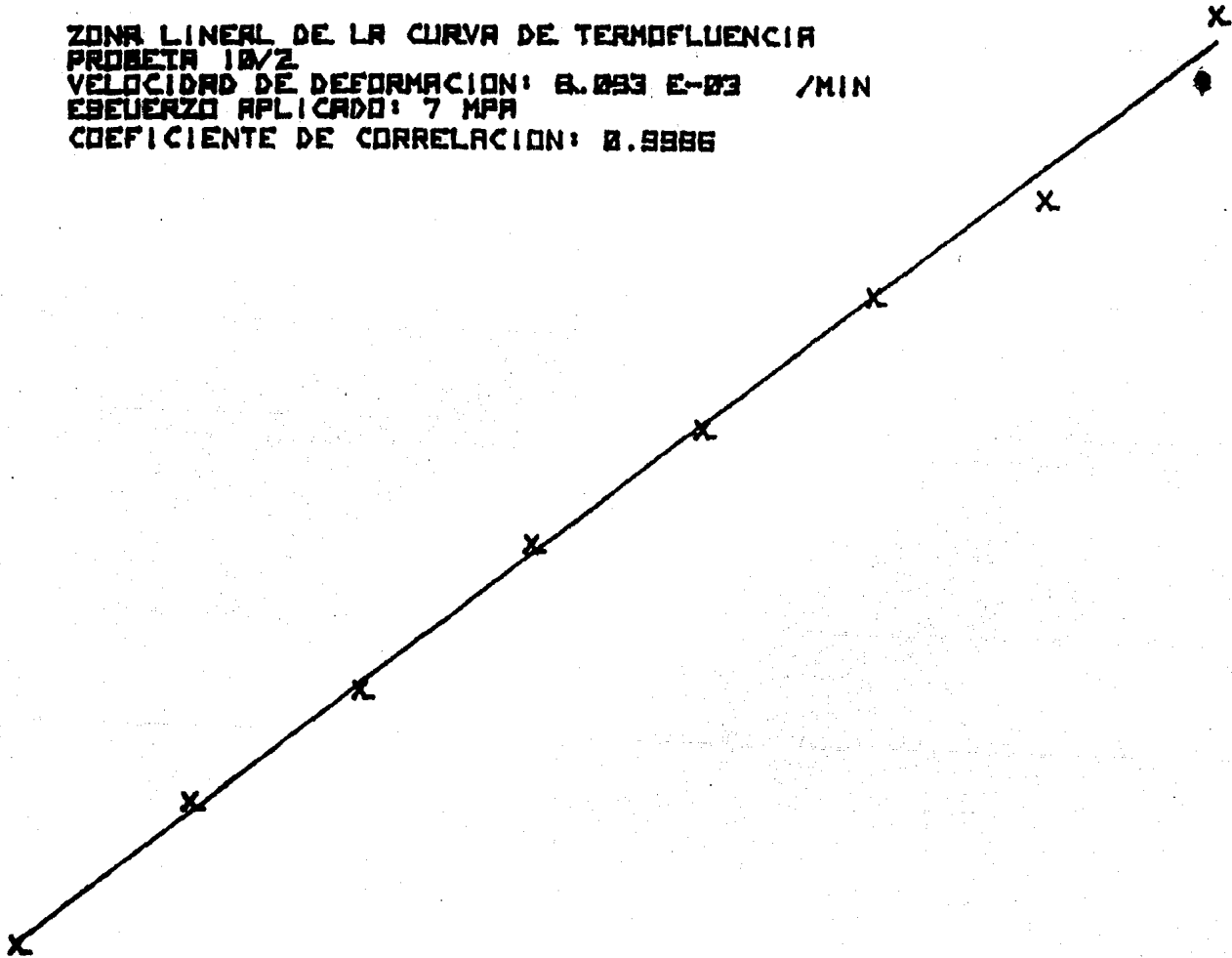


CURVA DE TERMOFLUENCIA
PROBETA 1B/4
DEFORMACION: 2.0 MM
ESFUERZO APLICADO: 7 MPa

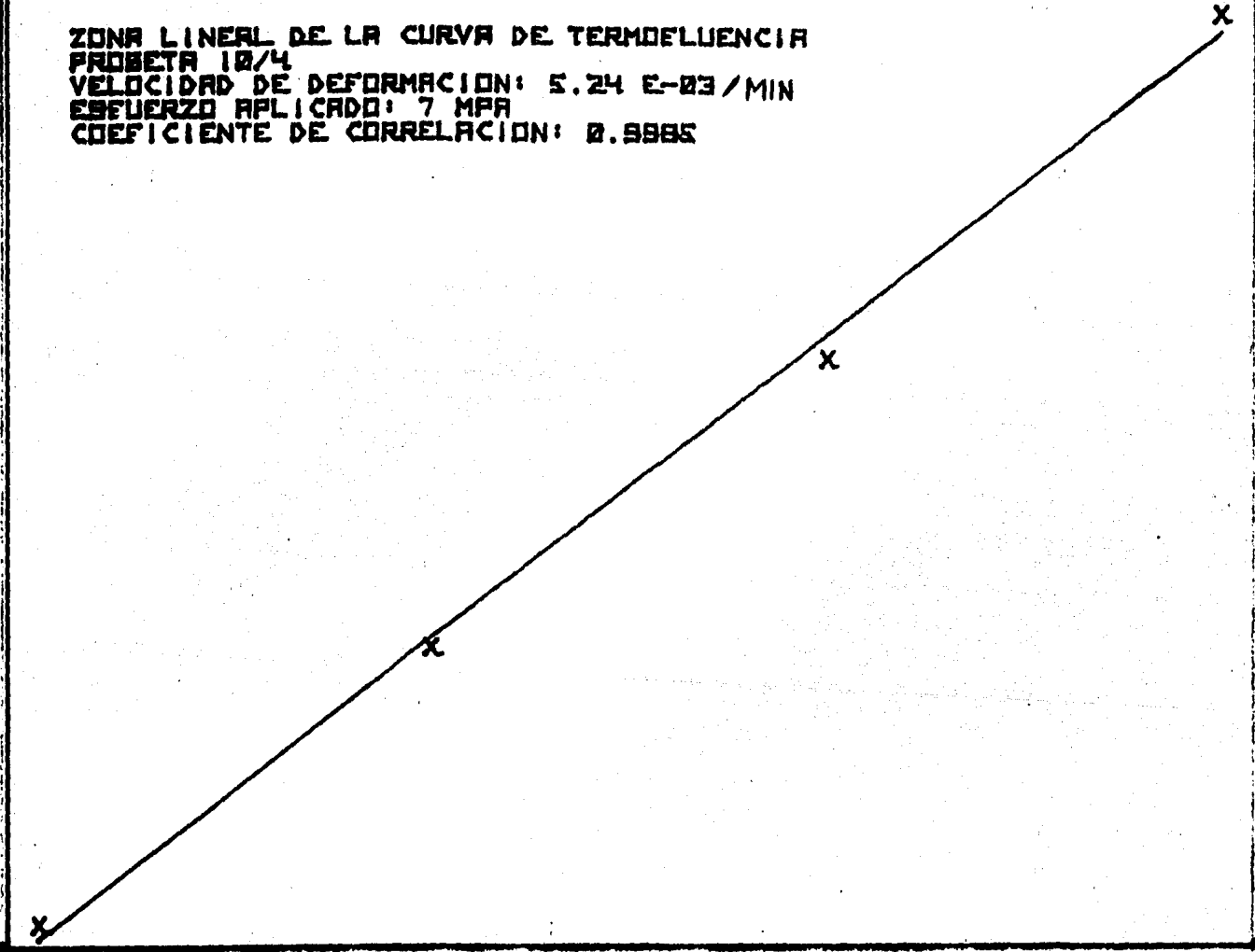


CURVA DE TENDIENCIA
PROBETA 11/1
DEFORMACION: 2.052 MM
TIEMPO DE FRACTURA 107 MIN
ESFUERZO APLICADO: 7 MPa

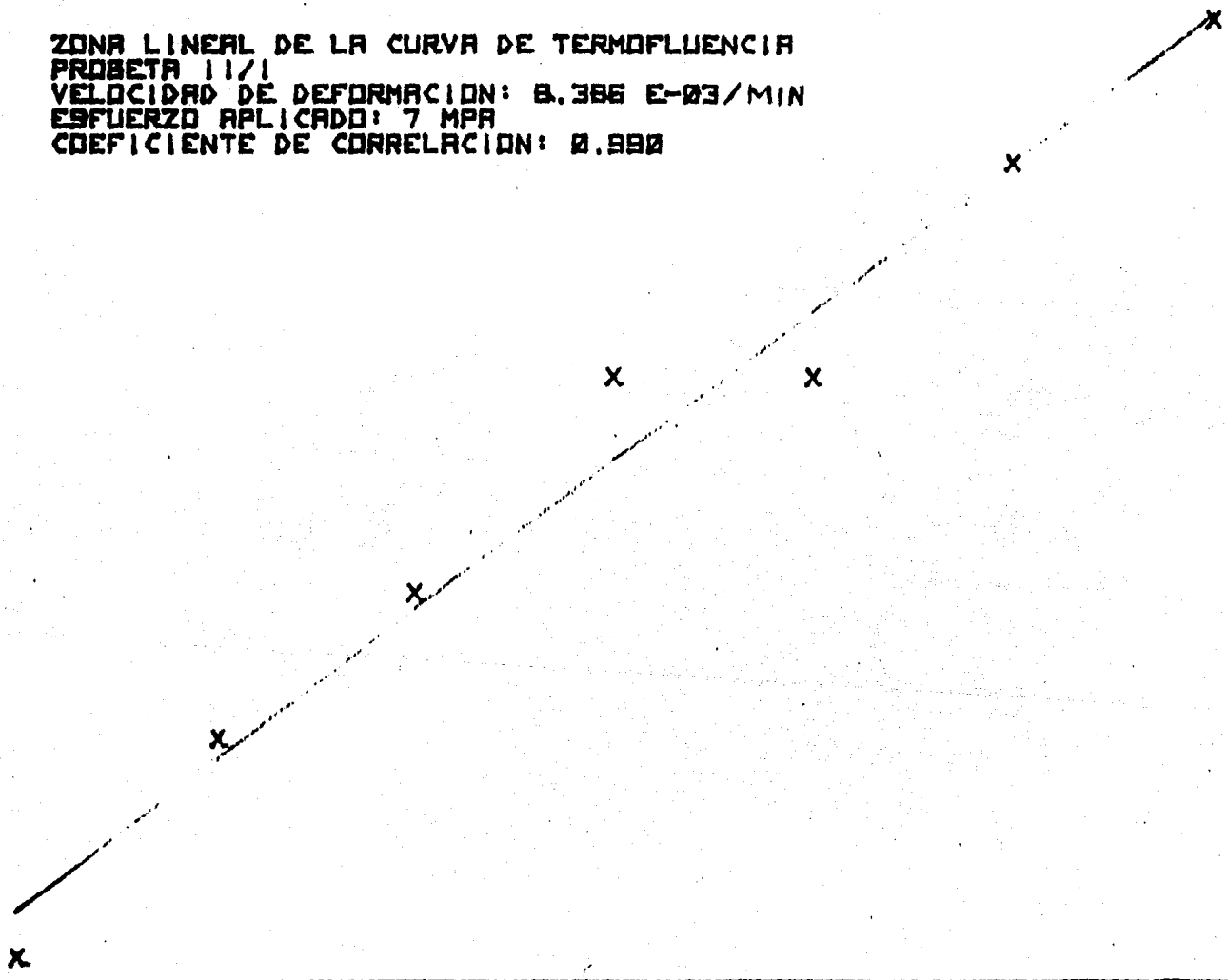
ZONA LINEAL DE LA CURVA DE TERMOFLUENCIA
PROBETA 10/2
VELOCIDAD DE DEFORMACION: $8.093 \text{ E-}03$ /MIN
ESFUERZO APLICADO: 7 MPA
COEFICIENTE DE CORRELACION: 0.9986



ZONA LINEAL DE LA CURVA DE TERMOFLUENCIA
PROBETA 10/4
VELOCIDAD DE DEFORMACION: $5.24 \text{ E-}03 / \text{MIN}$
ESFUERZO APLICADO: 7 MPa
COEFICIENTE DE CORRELACION: 0.9985



ZONA LINEAL DE LA CURVA DE TERMOFLUENCIA
PROBETA 11/1
VELOCIDAD DE DEFORMACION: $8.386 \text{ E-}03/\text{MIN}$
ESFUERZO APLICADO: 7 MPa
COEFICIENTE DE CORRELACION: 0.990



CAPITULO 5.

MECANISMO DE FRACTURA

5.1 Mecanismo de fractura

La fractura en muchos materiales bajo condiciones de termofluencia se debe a la nucleación y crecimiento de cavidades en fronteras de grano, lo que da lugar a una inconsistencia del material para soportar una carga. Por esta razón es importante el estudio de este fenómeno para el desarrollo de las propiedades mecánicas en metales que trabajan a altas temperaturas.

5.2 Teoría de Nucleación

Calcular la barrera termodinámica para la nucleación de una cavidad es el primer punto a tratar en este análisis. Este cálculo se basa en la teoría clásica de nucleación homogénea, aunque introduciendo algunos cambios.

Supóngase que se tiene un sistema del cual pende una masa W , Estado I, y que cambia a un Estado II por la introducción de una cavidad en la frontera de grano, como se muestra en la Figura 5.1. La energía libre de Gibbs para este cambio de estado se encuentra dado por la siguiente ecuación (16).

$$\Delta G = 4\pi r^2 - wg \Delta h \quad (1)$$

donde r es el radio de curvatura, ΔG la energía libre de superficie, g la aceleración de la gravedad y Δh el descenso en la carga W , la relación de la altura desplazada con el volumen de la cavidad se encuentra dado por

$$\Delta h = \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{A} \quad (2)$$

donde A es el área transversal del sistema.

La fuerza aplicada por unidad de área se considera como el esfuerzo:

$$wg = \sigma A \quad (3)$$

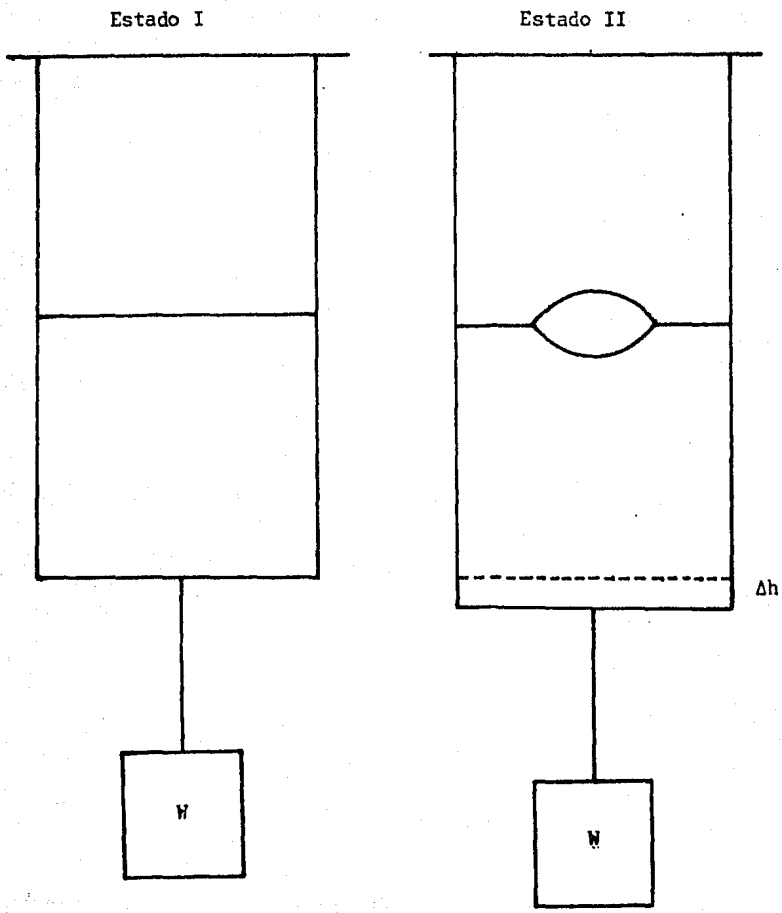


Figura 5.1 Cambio de Estado por la introducción de una cavidad en una frontera de grano.

La energía libre en función de la superficie y el volumen de la cavidad se obtiene sustituyendo las ecuaciones (2) y (3) en (1)

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \quad (4)$$

Para encontrar el máximo de energía para la formación de un núcleo se recurre a la gráfica de energía libre versus radio, como la que se muestra en la Figura 5.2, donde se deriva e iguala a cero

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$$

se encuentra que el radio crítico es

$$r^* = \frac{2\gamma}{\sigma} \quad (5)$$

Esta ecuación indica que a mayor esfuerzo aplicado el radio crítico para la nucleación de una cavidad es menor.

La energía libre crítica se obtiene sustituyendo la ecuación (5) en (4)

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3}{\sigma^2} \quad (6)$$

donde se observa que ΔG disminuye rápidamente con respecto al esfuerzo aplicado, pues este último término se encuentra elevado a una potencia. En la medida que la barrera termodinámica de nucleación es menor el proceso se vuelve más espontáneo.

En el caso de nucleación heterogénea la situación cambia, pues la geometría de la cavidad ya no es completamente esférica, como ocurre en el caso de nucleación homogénea. Se debe tomar en cuenta la interacción de la superficie de la cavidad con la frontera de grano, como se muestra en la Figura 5.3. El ángulo formado por la superficie de la cavidad y el plano de la frontera de grano está dado por

$$\alpha = \cos^{-1} \left(\frac{\gamma_b}{2\gamma_s} \right) \quad (7)$$

desarrollando algebraicamente esta ecuación nos permite concluir que el radio

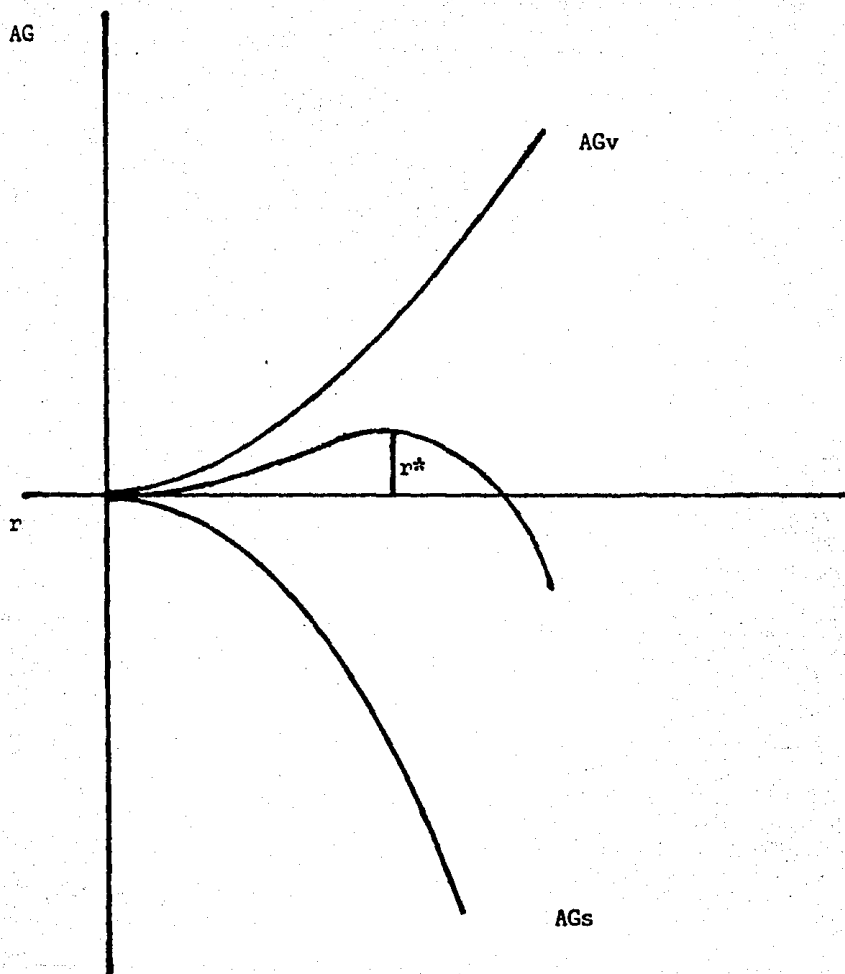
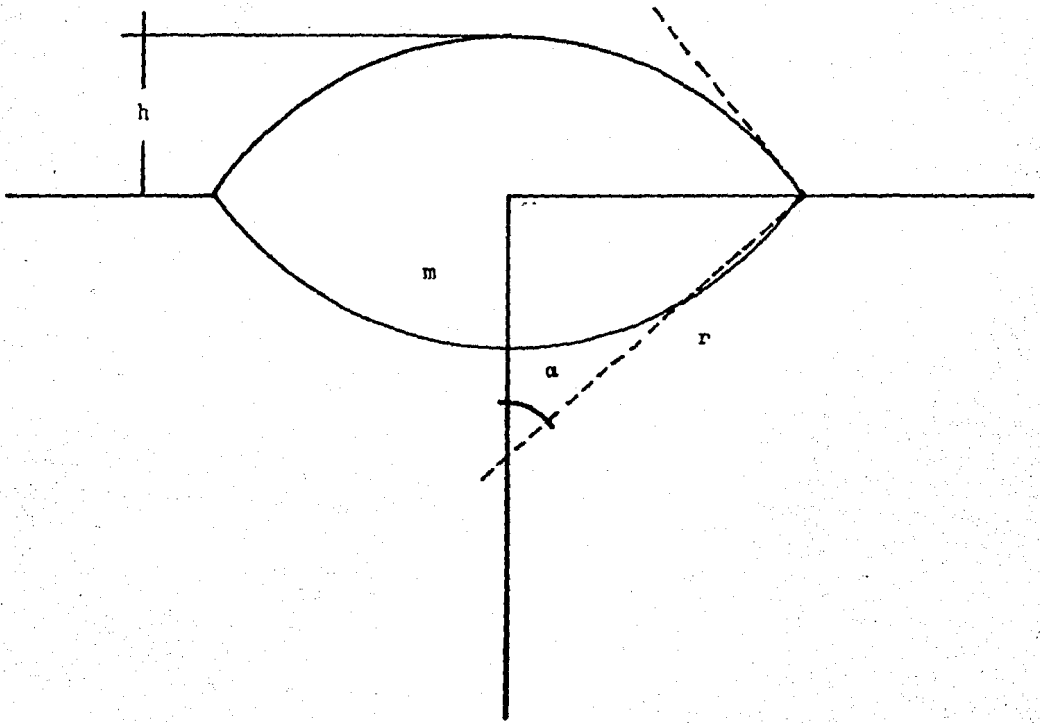


Figura 5.2 Gráfica de energia livre versus radio.



$$h = r - r \cos \alpha$$

$$m = r \cos \alpha$$

Figura 5.3 Geometría de una cavidad.

crítico es el mismo que para la nucleación homogénea. Asimismo se -- concluye que la energía libre crítica para la nucleación heterogénea es

$$\Delta G = \frac{8}{3} \pi \frac{\gamma}{\sigma}^3 (2-3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha) \quad (8)$$

donde se observa que el primer término de la ecuación es el mismo de la nucleación homogénea, añadiendo el factor por la geometría de la cavidad.

5.3 Crecimiento de cavidades

Con la ecuación (8) se tiene un modelo para la nucleación de cavidades, que resuelve la primera parte del problema. Pero falta indagar el mecanismo de crecimiento, los factores que intervienen en el y el por qué al alcanzar cierto tamaño producen la fractura del material.

Supóngase que se tiene un arreglo de cavidades equidistantes y con forma lenticular de equilibrio, como se muestra en la Figura 5.4 En la frontera de grano el potencial químico del sistema es {17}

$$\mu(x) = -\Omega T_n(x) \quad (9)$$

donde Ω es el volumen atómico y T_n la tracción aplicada en cada punto de la frontera de grano. En la superficie de la cavidad el potencial químico esta dado por

$$\mu = -\Omega \gamma k \quad (10)$$

donde k es la curvatura de la cavidad, en este caso

$$k = k(a, \theta) = \frac{\sin \theta}{a} \quad (11)$$

El flujo atómico en la frontera de grano se encuentra con la ecuación de flujo de materia (Primera ley de Fick)

$$J(x) = -\frac{D_b}{\Omega K T} \frac{d\mu}{dx} = -\frac{D_b}{K T} \frac{dT_n}{dx} \quad (12)$$

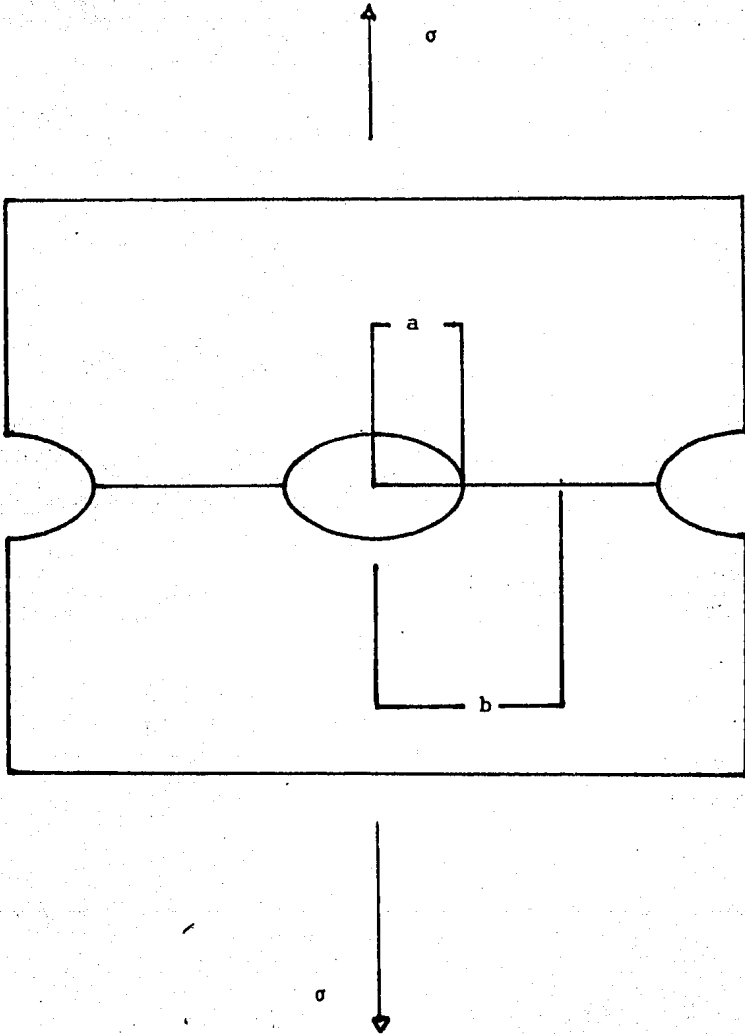


Figura 5.4 Arreglo de cavidades equidistantes.

donde D_b es el coeficiente de autodifusión en la frontera de grano, K es la constante de Boltzman, T la temperatura en grados absolutos y Ω el volumen atómico.

El balance de materia en la frontera de grano se calcula tomando una sección de la frontera de grano, como la que se muestra en la Fig. 5.5

$$\begin{aligned} dv &= \{J(x) - J(x + \Delta x)\} L \Omega \delta dt & (13) \\ dv &= dh L \Delta x \end{aligned}$$

donde δ es el grosor de la frontera de grano. Relacionando algebraicamente las ecuaciones (12) y (13) se encuentra

$$\frac{dh}{dt} = -\Omega \delta \left(\frac{D_b}{KT} \frac{d^2 T_n}{dx^2} \right) \quad (14)$$

para resolver esta ecuación diferencial se supone que $\frac{dh}{dt}$ es constante, la solución es

$$T_n = A \left(\frac{x-a}{b-a} \right)^2 + B \left(\frac{x-a}{b-a} \right) + C \quad (15)$$

las constantes se encuentran mediante condiciones de frontera y de equilibrio mecánico

$$A = -\frac{3}{2} \left(\frac{\sigma b}{b-a} - \frac{\gamma \text{sen} \theta}{a} \right)$$

$$B = -2a$$

$$C = \gamma \text{sen} \theta / a$$

De aquí se obtiene que la velocidad de crecimiento de una cavidad esta dada por la siguiente ecuación

$$2f(a) a \frac{da}{dt} L = \frac{dv}{dt} = 2J(a) L \delta \quad (16)$$

de donde se obtiene la velocidad de avance de la punta de la cavidad

$$\frac{da}{dt} = 3 \frac{\delta D_b}{F(\theta)KT} \frac{1}{b-a} \left(\frac{b}{b-a} - \frac{\delta \text{sen} \theta}{a} \right) \quad (17)$$

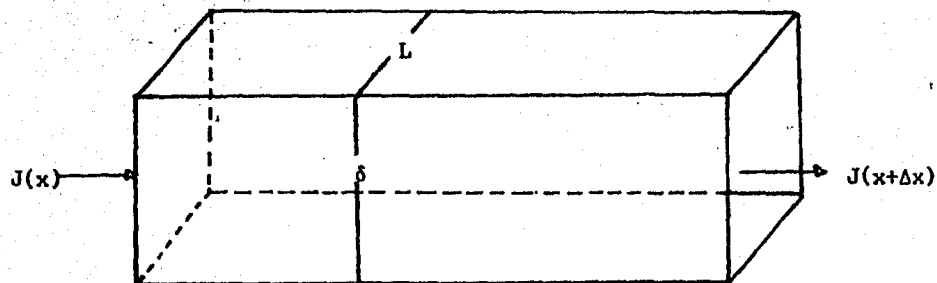


Figura 5.5 Sección de frontera de grano.

donde

$$F(\theta) = (\theta/\text{sen}^2 \theta) - \cot \theta$$

En la ecuación (17) se encuentra la condición de crecimiento o sinterización. La cavidad crece cuando se cumple la siguiente condición (18)

$$\frac{\sigma b}{b-a} > \delta \frac{\text{sen} \theta}{a} \quad (18)$$

La condición anterior indica que cuando el esfuerzo aplicado en la frontera de grano es mayor la cavidad crece, no así cuando sucede la operación inversa, pues se sugiere que la tensión superficial actúa sobre la superficie de la cavidad conduciendo a la sinterización de la misma.

Cuando la cavidad que esta creciendo se encuentra con otra también en proceso de crecimiento se empieza a formar una grieta, lo que a la postre conduce a la fractura. Esto es debido a la condición de simetría en las cavidades que se mencionó en el inicio de esta sección. Este crecimiento de cavidades explica porque la fractura bajo condiciones de termofluencia ocurre a lo largo de la frontera de grano. El tiempo de fractura se puede obtener de la ecuación (17), suponiendo que el coeficiente de difusión superficial tiene un valor tan grande que la cavidad crece en forma circular. La ecuación representativa resulta ser (19)

$$t_r = \frac{2\phi(\theta)}{3fb\Gamma} (b-1) \left\{ -\frac{b^2 a_1}{a_2} - \frac{2ba_1^2}{a_2^3} - \frac{a_1^2}{a_2^4} \right\} + (b^2 - 1) \cdot$$

$$\left\{ \frac{b^2}{2a_2} + \frac{ba_1}{a_2^2} \frac{a_1^2}{2a_2^3} \right\} + (b^3 - 1) \left\{ -\frac{2b}{3a_2} - \frac{a_1}{3a_2^2} \right\} +$$

$$(b^4 - 1) \frac{1}{4a_2} + \ln(a_1 + a_2 b/a_1 + a_2)$$

$$\left(\frac{b^2 a_1}{a_2^3} + \frac{2ba_1^3}{a_2^4} + \frac{a_1^4}{a_2^5} \right)$$

donde

$$\phi(\theta) = \{(\theta/\text{sen}^2 \theta) - \cot \theta\}$$

$$f = \frac{D_b \delta_b}{D_s \delta_s} \quad (\text{razón de difusividad})$$

$$\Sigma = \sigma a_0 / \gamma_s \quad (\text{esfuerzo adimensional})$$

$$\alpha_1 = 1 + \text{sen}\theta / b\Sigma$$

$$\alpha_2 = -\text{sen}\theta / \Sigma$$

$$a = A/A_0$$

$$b = B/A_0$$

A_0 Es la mitad del diámetro inicial de la cavidad

A Es la mitad del diámetro concurrente de la cavidad

B Mitad de la distancia entre cavidades.

5.4 Método de implantación de cavidades intergranulares

Las probetas de cobre recocido al vacío durante 2 horas a 1000°C, se someten a una prueba de esfuerzo constante de 7 MPa a 730 °C hasta el final de la etapa secundaria de la curva de termofluencia. Se supone que el inicio de la cavitación se realiza desde el momento en que se aplica la carga, pero es en la etapa secundaria donde el proceso de cavitación ocurre con mayor intensidad. En este momento se presentan cavidades de tamaños y formas diferentes [20].

Las microestructuras de las probetas que se llevaron hasta el final de la etapa secundaria se muestran en la Figura 5.6 y 5.7 donde se observa claramente el fenómeno antes descrito.

El siguiente paso consiste en lograr cavidades en forma lenticular de equilibrio. Esto es posible gracias a la condición mencionada en la ecuación (18). Para tal efecto el esfuerzo se disminuye a una décima parte de su valor original ($\sigma_0 = 0.1\sigma$) y la temperatura se mantiene constante por espacio de 24 horas. En este punto la relación de radio crítico es fundamental, pues dirá en qué medida las cavidades se eliminan o continúan creciendo, aunque muy lentamente. Si r es el



Figura 5.6 Fotografia de cavidades no sinterizadas (x 40).



Figura 5,7 Fotografia de cavidades no sinterizadas (x 40).

radio de una cavidad y r^* es el radio crítico, entonces

$r < r^*$ Se eliminará

$r > r^*$ Crece lentamente

En este proceso de crecimiento muy lento, las cavidades de forma irregular tienden, por difusión superficial, a uniformizar la curvatura - tomando su forma lenticular de equilibrio con dos casquetes esféricos, como se muestra en las Figuras 5.8, 5.9 y 5.10

Sin embargo la multiplicación de cavidades que se presentó en este método fue muy alta, debido supuestamente a la cantidad de oxígeno que se encontraba en el cobre. Cabe mencionar que este experimento se debe llevar a cabo con cobre libre de oxígeno, pero desgraciadamente no se produce en nuestro País.

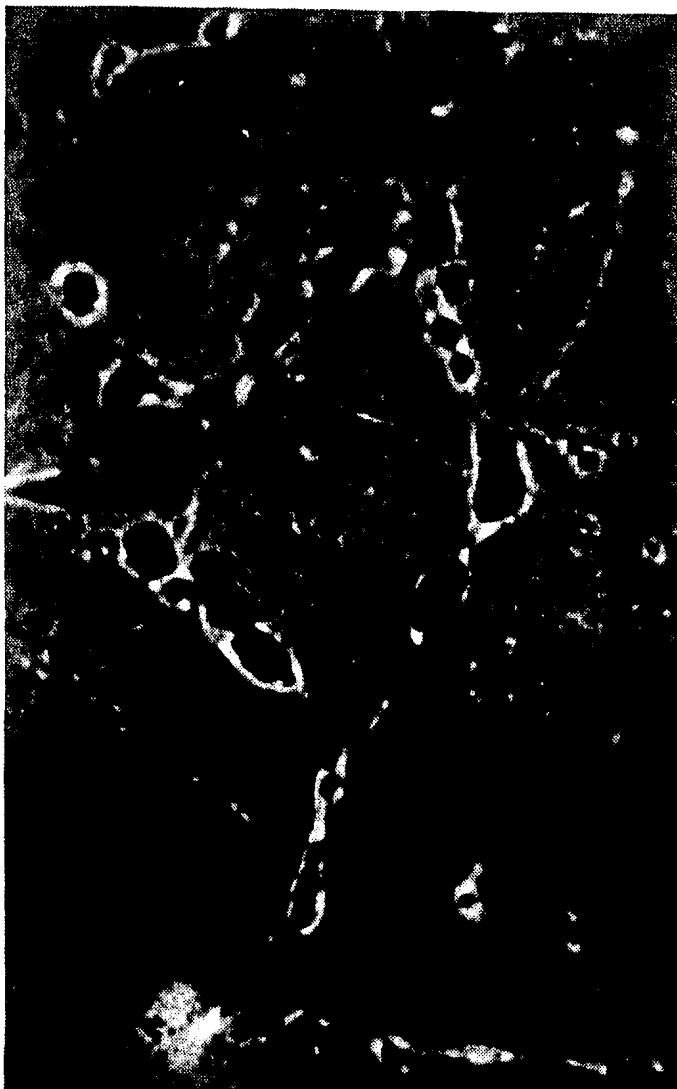


Figura 5.8 Fotografía de cavidades con forma lenticular de equilibrio. Las cavidades tienen un diámetro mayor de 2 mm.

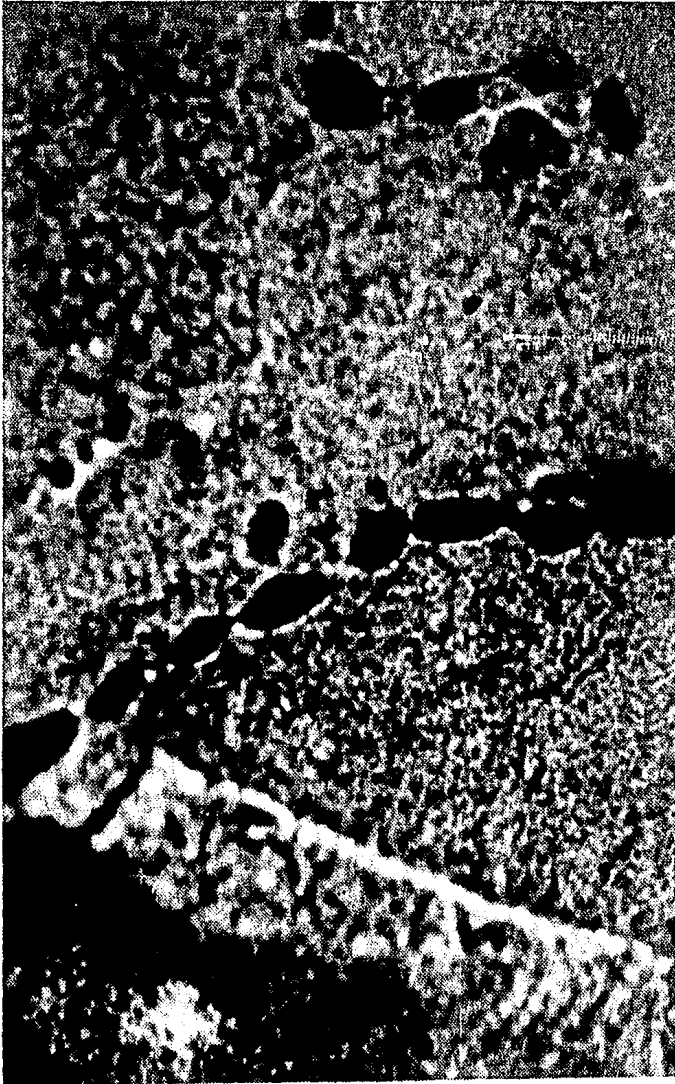


Figura 5.9 *Fotografía de Cavidades Sinterizadas.

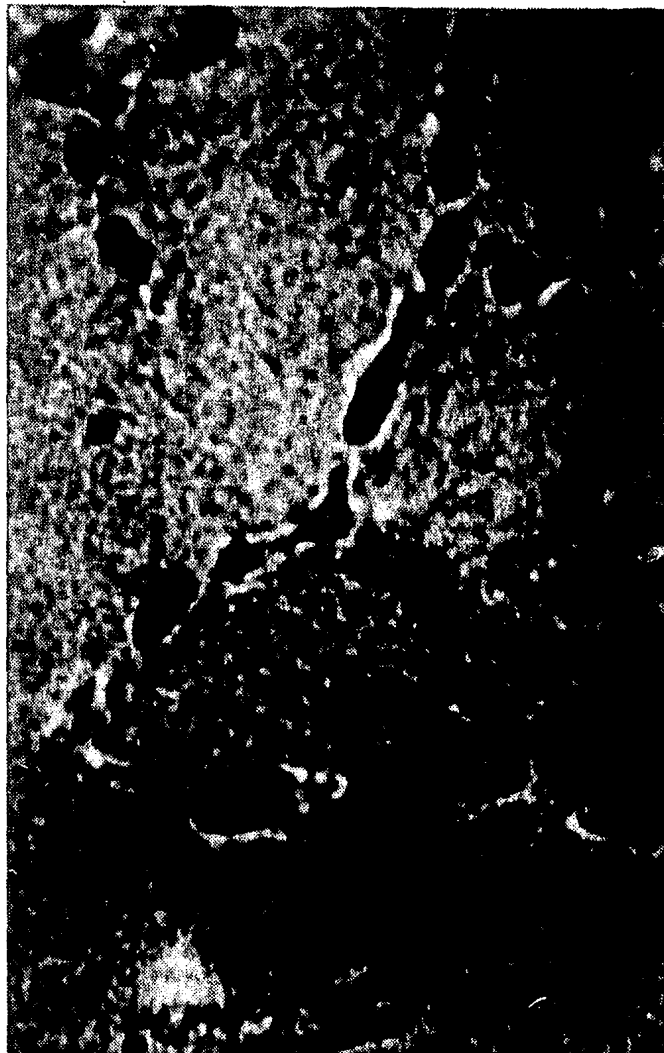


Figura 5,10 Fotografía de cavidades sinterizadas en un punto triple.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

La termofluencia es un proceso en que intervienen, de manera definitiva, los fenómenos difusivos

El análisis químico reveló que la composición del cobre electrolítico mexicano se encuentra dentro de los límites de calidad adecuados, a excepción del oxígeno, que alcanza una concentración superior a la requerida por la A.S.T.M.

Se recomienda que este tipo de experimentos se realicen con cobre libre de oxígeno.

El diseño circular utilizado para las probetas demostró ser el más eficiente, por la facilidad que tiene para maquinarse y por la sencilla operación que resulta montarlas en la máquina de termofluencia.

El tamaño de grano deseado para el experimento se obtuvo en base al tratamiento térmico diseñado.

No se observó fenómenos de recristalización o de movimientos de fronteras de grano después del experimento. El tratamiento térmico para evitar estos fenómenos fue correcto.

Se avanzó en el establecimiento de infraestructura para estudios de termofluencia.

El diseño y construcción de la máquina de termofluencia reportó grandes beneficios con respecto a la experiencia adquirida en el diseño de equipo experimental.

El diseño original de la máquina demostró su funcionalidad en la práctica, aunque se tuvieron que realizar pequeños cambios en el sistema de medición de la temperatura para facilitar el montaje de los ejes.

Las curvas elongación vs. tiempo obtenidas en la máquina son -

muy semejantes a los reportados en la literatura, lo que demuestra su confiabilidad.

El funcionamiento de la máquina para el método de implantación de cavidades reportado por Wang, et. al fue adecuado.

La máquina posee amplias perspectivas para el desarrollo de pruebas en otro tipo de metales, como son las aleaciones industriales. Esto se puede llevar a cabo haciendo pequeños cambios a los componentes del sistema de flejes y realizando los ajustes necesarios.

Por el bajo costo de construcción y mantenimiento, esta máquina puede ayudar a aliviar la gran escasez de este tipo de equipo en el ámbito nacional.

El desarrollo del modelo para el mecanismo de fractura se basa en la autodifusión intergranular.

El modelo propuesto para la nucleación heterogénea de cavidades contempla la forma lenticular de equilibrio. Esta forma la obtienen las cavidades después del tratamiento indicado.

La condición de crecimiento o sinterización sugerida se cumple en la realidad, pues a bajos esfuerzos y altas temperaturas por más de 48 horas, da por resultado la eliminación casi total de las cavidades.

La fractura del material se produce por el crecimiento de cavidades en las fronteras de grano. La fractura bajo condiciones de termofluencia se observa a lo largo de las fronteras de grano, preferencialmente en zonas perpendiculares al esfuerzo aplicado.

El cobre puro presenta grandes ventajas para la experimentación de cavitación. No se tienen elementos de aleación ni impurezas importantes, a excepción de oxígeno.

La importancia de este estudio radica en la habilidad para extrapolar los resultados a materiales de uso industrial.

BIBLIOGRAFIA

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- {1} W. HAYDEN, W. MOFFATT y J. WULFF.
"Introducción a la ciencia de los materiales"
Capítulo I, Vol.III Ed. Limusa, 1978
- {2} G. DIETER
"Mechanical Metallurgy"
Capítulo 13, Mc Graw Hill series, 1976
- {3} A. MUKHERJEE
"High temperature creep"
Treatise on materials science and technology.
Vol. 6 Plastic deformation of materials
Edited by R.J. Arsenault, Academic press, 1975
- {4} Idem.
- {5} C. HERRING
J. Appl. Phys. 21,437, 1950
- {6} R.L.COBLE
J. Appl. Phys. 34, 1679, 1963
- {7} A.S.M. METALS HANDBOOK, TOMO II
Properties of wrought copper
Pag. 282, 1979
- {8} Idem.
- {9} MANUAL DE USO Y MANTENIMIENTO DEL ESPECTOMETRO DE
ABSORCION, modelo PERKIN-ELMER 5000
- {10} GILBERT H. AYRES
"Análisis químico cuantitativo"
Capítulo 11, Harla, S.A de C.V, 1970
- {11} 1978 ANNUAL BOOK OF A.S.T.M. STANDARDS, PART. 10
Designation E 150-64, E 151-64

- {12} Idem.
- {13} J. ROWE
"Conformado de metales"
Pag. 143, Ediciones Urmo, 1972
- {14} T.G. NIEH and W.D. NIX
Metallurgical Transaction A, 12A, May. 1981, 893
- {15} J. FUENTES MAYA, J. RAMIREZ BERMAN y L. MARTINEZ
"Diseño y construcción de una máquina de termofluencia"
Aceptado para su publicación en la Revista Mexicana de Física.
- {16} RISHI RAJ
Acta Metallurgica, Vol.26,995,1978
- {17} L. MARTINEZ and W.D. NIX
Metallurgical Transaction A, 13A, Mar.1982, 427
- {18} J. RAMIREZ BERMAN y L. MARTINEZ
VIII Simposio Latinoamericano de Física del Estado Sólido.
Oaxtepec, Mor. Jul. 1983
- {19} L. MARTINEZ and W.D. NIX
Metallurgical Transaction A, 13A, Mar 1982, 427
- {20} J.S.WANG, L. MARTINEZ and W.D. NIX
Acta Metallurgical, Vol. 31, N°. 6,873, 1983