



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

DESARROLLO DE ALEACIONES DE  
COBRE CON ALTA RESISTENCIA A LA  
TENSION Y ALTA CONDUCTIVIDAD  
ELECTRICA POR SOLIDIFICACION  
RAPIDA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A

ARMANDO BOTELLO ALBARRAN

MEXICO, D. F.

TESIS C. N.  
FALLA DE ORIGEN

1991



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

## INDICE.

### CAPITULO 1

INTRODUCCION.....	1
-------------------	---

### CAPITULO 2

REVISION DE LA LITERATURA.....	3
2.1 PRIMERA GENERACION (LINGOTE-TRABAJADO MECANICO)...	3
2.1.2 ALEACIONES DE SOLUCION SOLIDA.....	4
2.1.3 ALEACIONES ENDURECIBLES POR ENVEJECIMIENTO.....	4
2.1.4 ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACION.....	5
2.1.5 ALEACIONES Cu-Be.....	6
2.1.6 ALEACIONES Cu-Cr.....	7
2.1.7 ALEACIONES CU-Zr.....	7
2.2 ORIGENES Y PRESENTE DE LA SOLIDIFICACION RAPIDA...	8
2.2.1 EFECTOS CONSTITUCIONALES Y MICROESTRUCTURALES DE LA SOLIDIFICACION RAPIDA.....	10
2.2.2 VELOCIDADES DE ENFRIAMIENTO.....	10
2.2.3 TAMANO DE GRANO.....	12
2.3 SEGUNDA GENERACION (SOLIDIFICACION RAPIDA-COMPACTACION).....	12
2.4. DIAGRAMA DE FASES DE LAS ALEACIONES DE COBRE ENDURECIBLES POR ENVEJECIMIENTO.....	15
2.4.1 DIAGRAMA DE FASES BERILIO-COBRE.....	16
2.4.2 DIAGRAMA DE FASES COBRE-CROMO.....	16
2.4.3 DIAGRAMA DE FASES COBRE-ZIRCONIO.....	16
2.5 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DEL COBRE Y SUS ALEACIONES.....	17
2.6 ALGUNAS APLICACIONES INGENIERILES DE LAS ALEACIONES DE COBRE.....	18

### CAPITULO 3.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	33
3.1 FUNDICION DE ALEACIONES.....	33
3.1.1 LOCALIZACION DE LOS HORNOS DE INDUCCION AL VACIO..	33
3.1.2 SELECCION Y PREPARACION DE LAS ALEACIONES .....	33
3.2 ANALISIS QUIMICO.....	35
3.3 SOLIDIFICACION RAPIDA.....	35
3.3.1 DESCRIPCION DEL EQUIPO DE SOLIDIFICACION RAPIDA...	35
3.3.2 PRODUCCION DE LISTONES.....	37
3.4 TRATAMIENTO TERMICO DE LOS LISTONES.....	37
3.5 CARACTERIZACION DE LAS ALEACIONES.....	38
3.5.1 MICROESTRUCTURAL.....	38
3.5.2 MICROSCOPIA OPTICA.....	39
3.5.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.....	39
3.5.4 DIFRACCION DE RAYOS X .....	39
3.6 CARACTERIZACION MECANICA.....	40
3.6.1 MICRODUREZA.....	40
3.6.2 IDENTADOR VICKERS.....	40
3.7 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.....	41

### CAPITULO 4.

RESULTADOS.....	56
4.1 CARACTERIZACION METALOGRAFICA DE LAS ALEACIONES EN SU ESTADO DE COLADA.....	56
4.1.1 POR MICROSCOPIA OPTICA.....	56
4.1.2 POR MICROSCOPIA DE BARRIDO.....	57
4.2 CARACTERIZACION METALOGRAFICA DE LAS ALEACIONES OBTENIDAS POR SOLIDIFICACION RAPIDA.....	57
4.2.1 POR MICROSCOPIA OPTICA.....	57
4.3 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES POR MEDIO DE DIFRACCION DE RAYOS X.....	58
4.4 CARACTERIZACION MECANICA.....	60
4.5 CARACTERIZACION ELECTRICA.....	62

## CAPITULO 5

DISCUSION DE RESULTADOS.....	91
5.1 MICROESTRUCTURAS.....	91
5.1.1 ALEACION Cu-Cr.....	91
5.1.2 ALEACION Cu-Cr-Zr.....	92
5.1.3 ALEACION Cu-Cr-Be.....	93
5.2 CARACTERIZACION DE LAS MICROESTRUCTURAS.....	93
5.3 PARAMETRO DE RED.....	95
5.4 MICRODUREZAS.....	96
5.5 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.....	97

## CAPITULO 6.

CONCLUSIONES.....	99
-------------------	----

BIBLIOGRAFIA.....	100
-------------------	-----

# CAPITULO 1

## INTRODUCCION

## 1.- INTRODUCCION.

Las aleaciones base Cobre producidas por solidificación rápida (SR) y endurecidas por envejecimiento, tienen aplicaciones donde la alta conductividad eléctrica combinada con una buena resistencia a la tensión y dureza son requeridas; avances en este campo han sido desarrollados en las aleaciones de Cu-Cr y Cu-Zr obtenidas por SR., debido a que la solubilidad residual de Cr y Zr después del tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación es baja, tal condición promueve una buena conductividad eléctrica en el material.

Recientemente se han realizado estudios de aleaciones ternarias Cu-Cr-Zr, con objeto de aprovechar al máximo las ventajas que brindan; estos materiales han demostrado tener propiedades superiores (conductividad eléctrica y resistencia a la tensión) a las aleaciones binarias mencionadas anteriormente.

A pesar de que la solidificación rápida guía a una extensión de la solubilidad sólida del material, produciendo por lo tanto una alta resistencia a la Tensión, al ser sometidas a tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación, existen muy pocos estudios sistemáticos que tengan como fin desarrollar estos materiales.

Por esta última razón las aleaciones ternarias de Cobre fueron seleccionadas para la realización de este estudio, sumando a esto los alentadores reportes de la Universidad de Sheffield (Inglaterra), el Centro de Estudios de San Sebastian (España) y finalmente, al interés que presento la empresa mexicana CONDUMEX, en el desarrollo de nuevos materiales que sean capaces de satisfacer las exigencias que plantean los avances tecnológicos en los campos eléctrico y mecánico.

La primera parte de este trabajo fue llevar a cabo una revisión de la literatura de las aleaciones de Cobre, con el

propósito de conocer cuales son las utilizadas en la industria y que cumplen con los requisitos mecánicos y eléctricos mencionados anteriormente; así como conocer los avances en el campo de la solidificación rápida en este tipo de sistemas. La segunda parte del trabajo consistió en la realización de experimentos de solidificación rápida (técnica de la rueda girante) en las aleaciones ternarias Cu-Cr-Zr seleccionadas; para finalmente realizar su caracterización microestructural, y evaluar sus propiedades mecánicas y eléctricas.

## CAPITULO 2

### REVISION DE LA LITERATURA

## 2.- REVISION DE LA LITERATURA.

### 2.1 PRIMERA GENERACION (LINGOTE-TRABAJADO MECANICO).

Las aleaciones base Cobre constituyen una extensa familia de materiales y están asentadas desde hace mucho tiempo en el campo eléctrico y tecnológico en general[1]; y en especial las aleaciones que presentan endurecimiento por precipitación. Sin embargo, los avances en muchos casos plantean mayores exigencias a los materiales, por lo que para hacer frente a tales propuestas es imprescindible introducir innovaciones tanto en la composición de aleaciones como en las técnicas de elaboración.

En especial, el crecimiento en el sector de la electrónica centra su énfasis en los materiales para conectores de alto rendimiento, capaces de cumplir las estrictas exigencias de resistencia mecánica, conformabilidad, relajación de tensiones y conductividad eléctrica.

Sin embargo, la producción comercial de este tipo de material no es sencilla, debido principalmente a problemas que plantea la segregación de la aleación conforme esta se enfría; cuanto más tarda la aleación en enfriarse, tanto mayor es el grado que alcanza esta última. Sumando a esto que los elementos aleantes típicos para obtener aleaciones susceptibles de ser endurecidas por precipitación presentan una muy baja solubilidad sólida en Cobre, tal es el caso del Zirconio y el Cromo, que presentan un equilibrio máximo de solubilidad de tan sólo 0.1 %at y 0.8 %at respectivamente[2]. Así, la producción de una pieza moldeada sana con una microestructura homogénea es difícil de obtener.

A continuación se reportan los diferentes tipos de aleaciones base Cobre de interés industrial (y de interés para este estudio), y que corresponden a la primera generación de aleaciones (i.e lingote-forja). De acuerdo con la literatura las aleaciones de Cobre producidas por el método convencional de fundición se pueden agrupar en seis familias[3]: Cobres,

aleaciones de Cobre diluidas, bronces, latones, Cobre-Niquel y soldadura de Plata. La primera familia, es esencialmente de pureza comercial, muy dúctil y contiene menos de 0.07% en peso de impurezas. Los cobres diluidos contienen pequeñas cantidades de diferentes elementos aleantes que modifican de una u otra forma las propiedades básicas del Cobre puro. Las otras familias contienen uno de los cinco mayores elementos aleantes presentados en la Tabla 2.1.1. Esos cinco elementos tienen una solubilidad sólida de equilibrio a temperatura ambiente de al menos 8% atómico.

### 2.1.2 ALEACIONES DE SOLUCION SOLIDA.

Los elementos de aleación más compatibles con Cobre son los que forman solución sólida. Estos incluyen los presentados en la Tabla 2.1.1 más el Manganeseo. El endurecimiento de estos sistemas es el adecuado para fabricar objetos útiles sin encontrarse con una estructura frágil asociada con las fases secundarias o compuestos intermetálicos. El latón es la aleación típica de este grupo.

### 2.1.3 ALEACIONES ENDURECIBLES POR ENVEJECIMIENTO.

El endurecimiento por precipitación produce valores de resistencia a la tensión muy altos, pero está limitado a muy pocas aleaciones de Cobre en las cuales la solubilidad del elemento aleante disminuye marcadamente con la disminución de la temperatura. Las aleaciones de Cu-Be pueden considerarse como las típicas de este grupo. Otras aleaciones endurecidas por envejecimiento incluyen los sistemas Cu-Zr, Cu-Cr, Cu-Ni-P, y Cu-Ni-Si.

Combinando el trabajado mecánico en frío con el envejecimiento, se puede obtener una alta resistencia a la tensión. La aleación de Cu-Be ilustra los efectos del tratamiento térmico y el trabajado mecánico en frío; en la condición de tratamiento térmico de solución sólida, la resistencia a la tensión es de ~500 MPa; con solución sólida más envejecimiento, la resistencia a la tensión es ~1000 MPa; con solución sólida, trabajado mecánico en frío y envejecimiento, la resistencia a la tracción es de ~1400 MPa.

Algunas aleaciones endurecidas por envejecimiento tienen diferentes propiedades deseables como el caso de la alta resistencia a la tensión y una buena conductividad eléctrica.

#### 2.1.4 ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACION.

Sólo hay dos métodos principales para aumentar la resistencia y la dureza de una aleación dada: trabajo en frío o tratamiento térmico. El proceso de tratamiento térmico más importante para aleaciones no ferrosas es el de endurecido por envejecimiento o por precipitación. Para aplicar este tratamiento térmico, el diagrama de equilibrio debe mostrar solubilidad sólida parcial, y la pendiente de la línea de solvus debe ser tal que al aumentar la temperatura del sistema, la zona de solubilidad sólida se vea incrementada (fig 2.1.1). Generalmente se necesitan dos etapas en un tratamiento térmico para producir endurecido por precipitación: a) tratamiento de solución y b) envejecimiento.

Estudios recientes[4] han permitido comprender el proceso de endurecimiento por precipitación. El fortalecimiento de una aleación que se puede tratar térmicamente se debe a estas razones: a la presencia de un precipitado nanométrico finamente disperso con distribución uniforme y a la distorsión de la red cristalina ocasionada por este, antes de que alcance un tamaño visible.

La teoría más útil para explicar el envejecimiento por precipitación es la coherencia con la matriz. Después del tratamiento de solución y el templado, la aleación está en condiciones de sobresaturación, con los átomos del soluto distribuidos al azar dentro de la estructura cristalina. Durante un periodo de incubación, los átomos de soluto excedentes tienden a emigrar a ciertos planos cristalográficos, formando racimos del precipitado. Durante el proceso de envejecimiento estos racimos forman una estructura intermedia cristalina, manteniendo coherencia con la estructura cristalina de la matriz, provocando una considerable distorsión en la red, esta interfiere con el movimiento de las dislocaciones, causando un rápido incremento en la dureza y en la resistencia a la tensión y un decremento de la conductividad eléctrica durante el tratamiento de envejecimiento.

Una alta resistencia a la tensión en las aleaciones de Cobre es alcanzado por el trabajado mecánico en frío. Pero ciertas aleaciones de Cobre contienen pequeñas cantidades de Be, Cr, Zr o Ni en combinación con Si o P en las cuales no es usual obtener una alta resistencia y alta dureza por precipitación[5,6].

La mayoría de las aleaciones de Cobre endurecidas por precipitación tienen características metalúrgicas similares, estas pueden ser tratadas por medio del templado desde una alta temperatura y posteriormente se envejecen a una temperatura moderada por tres horas.

#### 2.1.5 ALEACIONES Cu-Be.

Las aleaciones Cobre-Berilio forjadas pueden desarrollar rangos muy amplios de propiedades mecánicas, dependiendo del tratamiento térmico de solución sólida y las condiciones del endurecimiento por precipitación o de la cantidad de trabajado mecánico en frío impartido a la aleación o de ambos procesos.

Los ciclos típicos de envejecimiento, las propiedades mecánicas y eléctricas de algunas aleaciones de Cobre-Berilio se presentan en la Tabla 2.1.2.

#### 2.1.6 ALEACIONES DE Cu-Cr.

Las aleaciones de Cobre-Cromo contienen alrededor de 1%Cr en peso y son tratadas térmicamente en el rango de temperaturas de 950°C a 1010°C y templadas rápidamente. El tratamiento térmico de solución sólida generalmente se lleva a cabo en un baño de sales, pero puede llevarse a cabo en un horno con atmósfera controlada para prevenir la formación de cascarillas superficiales y oxidación interna.

Las aleaciones de Cobre-Cromo con tratamiento térmico de solución sólida son dúctiles, por lo tanto pueden ser trabajadas mecánicamente en frío. Las aleaciones de Cobre con tratamiento térmico de solución sólida y envejecidas en el rango de temperaturas de 400°C a 500°C por varias horas produce buenas propiedades mecánicas.

Los efectos típicos de tratamiento térmico en combinación con trabajado mecánico en frío, sobre algunas aleaciones de Cobre-Cromo se presentan en la Tabla 2.1.3

#### 2.1.7 ALEACIONES Cu-Zr.

Entre los más potentes promotores del endurecimiento por precipitación en Cobre, están indudablemente el Cr y el Zr siendo este último el más potente debido a su baja concentración al equilibrio (0.8 % at) en las aleaciones de Cu-Zr[3].

A las aleaciones Cobre-Zirconio se les somete a un tratamiento térmico de solución sólida (entre 900°C y 925°C) y se les temple en agua. El tiempo a que se someten estas aleaciones

durante el tratamiento térmico de solución sólida es muy importante ya que el grano puede crecer y una oxidación interna se puede llevar a cabo por la reacción del Zirconio con la atmósfera del horno.

El tratamiento térmico de envejecimiento se lleva a cabo en un rango de temperaturas de 500°C a 550°C por un espacio de 1 a 4 horas. Si la aleación ha sido trabajada en frío, después del tratamiento térmico de solución sólida, la temperatura de este puede reducirse al rango de 375°C y 475°C.

Las máximas propiedades mecánicas y resistencia a ablandarse son desarrolladas cuando todo el Zirconio presente en la aleación está en solución sólida. Si la aleación contiene 0.15% en peso o más y es tratada térmicamente alrededor de los 975°C, la fase Cu<sub>5</sub>Zr se empezará a fundir[7,8]. Una pequeña cantidad de material fundido no afectará las propiedades mecánicas de la aleación, pero si se hace en exceso, la ductilidad disminuirá. La temperatura del tratamiento térmico de envejecimiento deberá de ser incrementada para mantener una alta conductividad eléctrica. Una serie de tratamientos térmicos de envejecimiento adicionales deberán de llevarse a cabo para obtener una mejor combinación de propiedades mecánicas y eléctricas.

## 2.2 ORIGENES Y PRESENTE DE LA SOLIDIFICACION RAPIDA.

Debido a que la industria en general requiere de nuevos materiales con propiedades mecánicas y eléctricas (entre otras) superiores a los obtenidos en la primera generación de aleaciones, nuevos procesos y aleaciones novedosas están siendo desarrolladas hoy en día a nivel internacional con el propósito de superar los retos que la industria presenta[9].

Casi todo el interés y actividad presentes en la solidificación rápida puede proceder de los notables descubrimientos, reportados en 1960 por Duwez et. al.,[10] de la

continua solubilidad sólida en los sistemas de aleación eutéctica del Cu-Ag y del Ga-Sb-Ge y las nuevas fases fuera del equilibrio de composición eutéctica de sistemas de aleación de Ag-Ge y Au-Si.

Estos descubrimientos dependen tanto de la introducción por Duwez et. al.[10], de las nuevas formas de alcanzar la rapidez necesaria de enfriamiento, como de la buena elección de aleaciones para templado. El principio empleado fue el de expulsar una cantidad pequeña de aleación fundida a un sustrato estacionario o móvil. En la así llamada técnica de la pistola (fig. 2.2.1), una pequeña cantidad de la aleación, es fundida por inducción en el crisol de grafito o de otro material conveniente (rematado por un tubo de choque). Este opera cuando un adecuado diafragma es quemado por el aumento gradual de temperatura y de presión de un gas generalmente inerte. La onda de choque atomiza el metal fundido en pequeñas gotas (aproximadamente de 1  $\mu\text{m}$  en diámetro), y las mueve hacia el sustrato, formado por una banda de Cobre parecida a una rampa de deslizamiento, esta se encuentra colocada oblicuamente para recibir el impacto de las gotas y ayudar a propagarlas para que así resulte un enfriamiento más rápido.

Los productos obtenidos por esta técnica tienen forma de hojuelas, las cuales incluyen áreas super-delgadas (menor a 0.1 $\mu\text{m}$ ) que son transparentes al ser observadas en un microscopio electrónico de transmisión.

Es interesante notar que el templado desde la fusión a velocidades tan altas como  $10^6$   $^{\circ}\text{K}/\text{seg.}$ , han sido reportadas anteriormente y que son un mecanismo efectivo para extender la solubilidad sólida más allá de los límites de equilibrio[11]. La mayoría de los métodos ahora usados para la solidificación rápida, fueron patentados en los primeros años del siglo pero con el propósito de fabricar ciertos productos en particular, tal como polvo, escama, alambre o listón, directamente desde la fusión. La actividad de la solidificación rápida se ha

intensificado particularmente en la últimas décadas, debido a las investigaciones realizadas por la Allied Corporation en los Estados Unidos, para impulsar el esfuerzo hacia la realización del potencial de vidrios metálicos como una nueva clase de material. El ininterrumpido crecimiento de interés y esfuerzo mundial en los últimos 15 años, son ejemplificados en un continuo aumento en el total de las publicaciones producidas y en el establecimiento regular de conferencias internacionales.

Las preocupaciones actuales de la solidificación rápida incluyen:

i) Perfeccionar el desarrollo o nuevas combinaciones de propiedades por medio de la extensión de aleantes y nuevos procesos.

ii) Perfeccionar propiedades más consistentes y un funcionamiento con un uso más efectivo de la adición de aleantes y una gran tolerancia a impurezas.

iii) Perfeccionar el incremento de flexibilidad y control sobre la transformación de la aleación de tal manera que, por ejemplo, las aleaciones coladas lleguen a ser forjables y las no tratables térmicamente lleguen a serlo.

iv) Perfeccionar rutas más directas de producción final eliminando deformaciones excesivas u operaciones de maquinado, alcanzando así, altas velocidades de producción y ahorro de energía.

### 2.2.1 EFECTOS CONSTITUCIONALES Y MICROESTRUCTURALES DE LA SOLIDIFICACION RAPIDA.

### 2.2.2 VELOCIDADES DE ENFRIAMIENTO.

En todos los procesos de solidificación, rápida el espesor de la muestra obtenida es típicamente  $<100 \mu\text{m}$  con la correspondiente velocidad de enfriamiento de  $>10^6 \text{K/seg}$ , de tal manera que los procesos de solidificación rápida se desarrollan en

algunos milisegundos; debido a esto es extremadamente difícil realizar mediciones experimentales de temperatura y de velocidades de enfriamiento[12,13]; una serie de curvas de velocidades de enfriamiento obtenidas para listones producidos por la técnica del bloque frío (melt spinning), por medio de fotografías en blanco y negro o en color, relacionando la densidad de color con temperaturas a lo largo del enfriamiento del listón. La eficiencia de los procesos de enfriamiento se puede ver incrementada, aumentando la velocidad de giro del disco.

La figura 2.2.2. presenta la media de las velocidades de enfriamiento en la vecindad del punto de solidificación para gotas y listones solidificados rápidamente, graficados en función de la velocidad tangencial del disco y de la placa respectivamente. La figura 2.2.3 presenta los mismos datos graficados como una función del espesor de la muestra solidificada rápidamente. Los datos de velocidad de enfriamiento en las figuras 2.2.2 y 2.2.3. cubren una gran variedad de diferentes metales y aleaciones solidificadas rápidamente, bajo condiciones diferentes de: a) sobrecalentamiento, b) material que sirve como sustrato y sumidero de calor, c) control de atmosfera. El rango de mediciones es de  $5 \cdot 10^4$  a  $2 \cdot 10^7$   $^{\circ}\text{K/s}$  para platos y discos con velocidades en el rango de 1 a 30 m/s y con espesor en el rango de 20 a 130  $\mu\text{m}$ ; de tal forma que una manera ordinaria para incrementar la velocidad de enfriamiento es aumentar la velocidad del disco o la placa y disminuir el grosor de la muestra solidificada rápidamente. La condición mas remarcable en los datos de la figura 2.2.2 y 2.2.3. es la excelente concordancia lineal entre la velocidad de enfriamiento con la velocidad del disco en la técnica del bloque frío (melt-spinnig) independiente del tipo de material del que se trate. Esto es observable mas claramente en la figura 2.2.4. y puede ser representado por:

$$T = aV \quad (1)$$

donde T es la media de la velocidad de enfriamiento durante el

proceso del bloque frío en la vecindad del punto de solidificación,  $v$  es la velocidad del disco, y  $a$  es una constante cuyo valor es de  $1.2 \times 10^4$   $^{\circ}\text{K}/\text{m}$ . La relación para esta dependencia es difícil de explicar sin embargo, la figura 2.2.4. y la ecuación 1, son ampliamente utilizadas, ya que pueden predecir un amplio rango de condiciones de solidificación en bloque frío.

### 2.2.3 TAMAÑO DE GRANO.

La microestructura de listones por bloque frío (melt spinning) consisten típicamente de granos columnares que van de un lado a otro del espesor del listón [14,15]. El tamaño de grano es inversamente proporcional a la velocidad de enfriamiento y puede ser expresado por:

$$d = b/T \quad (2)$$

donde  $b$  es una constante de proporcionalidad y tiene un valor característico para cada material,  $d$  es el tamaño de grano y  $T$  es la media de la velocidad de enfriamiento.

### 2.3 SEGUNDA GENERACION (SOLIDIFICACION RAPIDA-COMPACTACION).

La tecnología de la solidificación rápida, es uno de los métodos de producción que puede resolver el problema que plantea la segregación que se produce en métodos convencionales de solidificación; y abarca procesos que dan lugar (entre otros) a la obtención de aleaciones de Cu-Cr, Cu-Zr [2] las cuales al ser desarrolladas presentaron, después de un tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación, una excelente combinación de alta resistencia a la tensión y alta conductividad eléctrica, la cual es difícil de obtener por los métodos tradicionales. Dichas aleaciones Cu-Zr y Cu-Cr superan, con un amplio margen de ventaja y seguridad, a las aleaciones de Cu-Ni-Be y Cu-Be [5] cuyas aplicaciones típicas son: equipos de soldadura, resortes,

componentes eléctricos y electrónicos, válvulas, interruptores, diafragmas, relevadores de corriente, etcétera.

Las aleaciones base Cobre endurecidas, tienen aplicaciones donde la alta conductividad eléctrica, en combinación con una buena resistencia a la tensión y dureza, son requeridas. Las aleaciones de Cu-Cr y Cu-Zr [2] han sido de particular interés debido a que la solubilidad residual del Cromo y Zirconio después de envejecidas es baja, lo cual promueve una buena conductividad eléctrica.

Investigaciones[2] llevadas a cabo en aleaciones de Cu-Cr y Cu-Zr, solidificadas rápidamente por la técnica del bloque frío (melt spinnig) y tratadas térmicamente por envejecimiento por precipitación, con el propósito de caracterizar su microestructura, propiedades mecánicas y eléctricas; dando como resultado propiedades mecánicas y eléctricas similares o superiores a las aleaciones convencionales optimamente envejecidas, así por ejemplo la aleación Cu-2.5%Co-0.6%Be[16] (cantidades % en peso) utilizada para la fabricación de electrodos de soldadura, presenta un valor de conductividad similar ( $G=45\%$  IACS) a la de las aleaciones Cu-Cr y Cu-Zr, pero su valor de dureza es solamente un medio del valor de dureza de estas aleaciones; y comparando la bien establecida aleación de alta resistencia, Cu-2%Be[16], que presenta un valor similar de dureza ( $H_V=350 \text{ Kg/mm}^2$ ) a las aleaciones Cu-Cr y Cu-Zr, se lo asocia a esta un alto riesgo de toxicidad por el Berilio.

Los datos de microdureza Vickers y resistividad eléctrica reportados en la literatura[2] para aleaciones Cu-Zr están de acuerdo con las mediciones del parámetro de red, a concentraciones de Zirconio mayores que 2.05%at en Cobre, la fase que precipita imparte un endurecimiento adicional y una reducción en la resistividad eléctrica. El parámetro de red  $a$  para las aleaciones de Cu-Cr presenta una función lineal del contenido de Cromo de hasta un 3.32at% (figura 2.3.1). A medida

que se incrementa la cantidad de Zirconio en Cobre, la cantidad de este retenida en solución sólida depende fuertemente del espesor del listón y por lo tanto de la velocidad de enfriamiento.

Estudios llevados a cabo en aleaciones de Cu-0.55wt%Cr[17] por microscopía electrónica de transmisión reportan que el precipitado es coherente con la matriz de Cobre.

A pesar de que la solidificación rápida de aleaciones de Cobre da lugar a dos efectos principales, los cuales son: (i) el refinamiento del tamaño de los dispersoides[18] y (ii) una notable extensión de la solubilidad sólida en la fase  $\alpha$  de Cobre[2] de los elementos aleantes adicionados, los cuales son relativamente insolubles al equilibrio (guiando por lo tanto a una alta resistencia a la tensión después del endurecimiento por precipitación), existen muy pocos estudios sistemáticos sobre el efecto de la solidificación rápida desde la fusión en aleaciones de Cobre, las cuales incrementen la solubilidad sólida de los elementos aleantes y las propiedades mecánicas y eléctricas durante el tratamiento térmico de envejecimiento por precipitación.

Y pese al interés que existe en el desarrollo de aleaciones de Cobre, que presenten una excelente combinación de alta resistencia a la tensión y alta conductividad eléctrica, se ha llevado a cabo muy poca investigación en el desarrollo de aleaciones microcristalinas de Cobre por solidificación rápida que cumplan con las propiedades antes mencionadas.

Aunque se han llevado a cabo estudios en aleaciones del tipo Cu-Mn-B, Cu-Si-B[18], Cu-Ni-Be[5], Cu-Ti-Zr[19], Cu-Ni[20], no existe hasta el momento literatura que reporte propiedades mecánicas y eléctricas de aleaciones Cu-Cr-Zr obtenidas por solidificación rápida, sin embargo, existen grupos (Sheffield University-England, San Sebastián, España) que están enfocando

sus esfuerzos al estudio de estas aleaciones ya que ofrecen un potencial en cuanto a la variedad de aplicaciones.

La última publicación presentada a la fecha es el de Correia et al (Seventh International Conference On Rapidly Quenched Materials, paper OC31, Estocolmo, Suecia, Agosto, 1990) en el cual se reporta la microestructura de aleaciones de Cobre-Cromo atomizadas con agua y consolidadas por extrusión.

#### 2.4 DIAGRAMAS DE FASES DE LAS ALEACIONES DE COBRE ENDURECIBLES POR ENVEJECIMIENTO.

El Cobre presenta una densidad de  $8.94 \text{ g/cm}^3$  y funde a  $1083^\circ\text{C}$ , por su parte las aleaciones de Cobre poseen una combinación única de características de buena conductividad térmica y eléctrica, alta resistencia a la corrosión, generalmente alta ductilidad y maquinabilidad debida a su estructura FCC en sus fases simples, y un color de interés para usos arquitectónicos. A pesar de que la dureza y la resistencia a la tensión del Cobre no puede ser comparada con la de los aceros, algunas aleaciones de Cobre resisten esfuerzos de hasta 150,000 psi ( $1.035 \times 10^3 \text{ MPa}$ ).

La estructura atómica del cobre es  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1$ ; es notorio que el electrón  $4s^1$  no tiene una capa de 8 electrones enfrente de él, tal y como sucede en el aluminio y el magnesio, la energía de este electrón está muy cercana a la de los electrones 3d; por tanto el grupo entero de electrones es atraído por las cargas positivas del núcleo. Por esta razón el Cobre no es un metal reactivo como el Aluminio y es considerado como un metal noble; el color rojo del Cobre es debido a la interacción de la absorción de luz blanca con los electrones  $3d[21]$ .

#### 2.4.1 DIAGRAMA DE FASES BERILIO-COBRE.

El Berilio presenta una zona de máxima solubilidad terminal al equilibrio en Cobre a 866°C de 2.7% en peso, mientras que a temperatura ambiente sólo es de 0.3% en peso, la fase que se presenta en solución sólida es  $\epsilon$  simple. El Berilio en cantidades mayores a 0.3% en peso precipita en forma de fase  $\gamma$  (CuBe) que es un precipitado coherente. (figura 2.4.1)., Este diagrama presenta un punto peritético a 4.1 % en peso y 866°C[22]. El diagrama es de Hultreng[26] y los datos de estructura cristalina son de Pearson [23] y son presentados en la tabla 2.4.1.

#### 2.4.2 DIAGRAMA DE FASES COBRE-CROMO.

El diagrama es de Hansen[24] y Elliot[25]. La porción rica en Cromo es cuestionable porque el punto de fusión de este, es 300°C menor al aceptado, indicando una severa contaminación o materiales muy impuros. El Cromo presenta una solubilidad máxima de equilibrio de tan sólo 0.03 %at a 400°C, esta se ve aumentada con la temperatura (0.37 %at en 1000°C) alcanzando un máximo de solubilidad sólida al equilibrio en 0.65 %at a 1076.2°C; este diagrama presenta un punto eutéctico a 1084.5°C y una composición de 1.28% en peso (figura 2.4.2)[22].

#### 2.4.3 DIAGRAMA DE FASES COBRE-ZIRCONIO.

El Zirconio presenta una zona de máxima solubilidad terminal al equilibrio en Cobre de 0.15% en peso a 966°C, siendo de tan sólo 0.02% en peso a 700°C; por otra parte este sistema posee un punto eutéctico localizado a una composición de 6% en peso a 966°C(figura 2.4.3.))[22]. El diagrama esta basado en el trabajo de Lundin, McPherson[27] y Hansen[24]. La porción rica en Cobre es una aportación de Saarivirta[28]. Hilman y Hofmann[29] y Meny

y Champigny[30] establecieron la existencia de las fases  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ . Las estructuras cristalinas de muchas de las fases presentadas en el diagrama son desconocidas (tabla 2.4.2)[22].

## 2.5 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DEL COBRE Y SUS ALEACIONES.

El Cobre y sus aleaciones son buenos conductores del calor y la electricidad[31]; por esta razón, el Cobre es más utilizado que otros metales en este propósito. Sin embargo el hecho de alea al Cobre provoca un decremento en la conductividad eléctrica de este y en menor grado en su conductividad térmica. Por esta razón, el Cobre puro y las aleaciones con bajo contenido de elementos aleantes son preferidas a las que contienen alto grado de estos últimos. La cantidad de reducción en la conductividad depende en primer término del efecto que tiene el elemento aleante en la red cristalina del Cobre, y en segundo término de la cantidad de éste. El método para determinar la conductividad del Cobre y sus aleaciones[32], consiste en determinar la resistividad eléctrica del material; este método provee de una exactitud de  $\pm 0.30\%$  en piezas que tengan una resistencia de 0.00001 omhs o mas.

La resistividad es la resistencia eléctrica de un cuerpo con un largo y una sección transversal unitarios o por unidad de peso; sus unidades están basadas en el patrón internacional del Cobre recocido (International Annealed Copper Standard. IACS) [41], que es  $1/58 \text{ omhs} \cdot \text{mm}^2/\text{m}$  a  $20^\circ\text{C}$  para 100% de conductividad. El valor de  $0.017241 \text{ omhs} \cdot \text{mm}^2/\text{m}$  y el valor de  $0.15328 \text{ omhs} \cdot \text{g}/\text{m}^2$  a  $20^\circ\text{C}$  son los valores de la resistividad en volumen y en peso respectivamente para el Cobre recocido y significan el 100%.

## 2.6 ALGUNAS APLICACIONES INGENIERILES DE LAS ALEACIONES DE COBRE.

El Cobre y sus aleaciones son consumidos principalmente por grandes constructores[31], que requieren de estos materiales en tuberías, cables conductores, en extractores de calor y aire acondicionado, en bombas mecánicas, etcétera; los consumidores secundarios son los productores de partes eléctricas y electrónicas, incluyendo telecomunicaciones y motores eléctricos; después se coloca la industria química, utilizando principalmente estos materiales en intercambiadores de calor y otro tipo de equipos; finalmente se coloca la industria automotriz y los consumidores en general.

# tablas y figuras del capítulo.

FAMILIA	ELEMENTO ALEANTE	SOLUBILIDAD SOLIDA % at. (a)	NUMERO UNS (b)
COBRES CON BAJA ALEACION.	(c)	....	C10000
LATONES	Zn	37	C20000, C30000, C40000, C66400, a C69800.
BRONCES AL FOSFORO	Sn	9	C50000
BRONCES AL ALUMINIO	Al	19	C60000 a C64200
BRONCES AL SILICIO	Si	8	C64700 a C66100
COBRE-NIQUEL Y NIQUEL-PLATA	Ni	100	C70000

TABLA 2.1.1 CLASIFICACION DEL COBRE Y SUS ALEACIONES.

(a) a 20 C. (b) aleaciones forjadas. (c) elementos con

solubilidad sólida menor.

a 8 por ciento atómico a 20°C.

CONDICION INICIAL	TIEMPO HRS.	TRATAMIENTO DE ENVEJECIMIENTO		DESIGNACION FINAL DE TEMPLE	RESISTENCIA A LA TRACCION.	
		OC	OF		MPa	ksi
<b>C17000(97.7Cu-1.7Be-0.4Ni,Co)</b>						
Recocido (b) ...		No		TB00	415-540	60-78
1/4 Endurecido ...		No		TD01	515-605	75-88
1/2 Endurecido ...		No		TD02	585-690	85-100
Endurecido ...		No		TD04	690-825	100-120
Recocido 3		315	600	TF00	1035-1240	150-180
Recocido 3		345	650	TF00(c)	1105-1275	160-165
1/4 Endurecido 2		315	600	TH01	1105-1275	160-185
1/4 Endurecido 3		330	625	TH01(c)	1170-1345	170-195
1/2 Endurecido 2		315	600	TH02	1170-1345	170-195
1/2 Endurecido 2		330	625	TH02(c)	1240-1380	180-200
Endurecido 2		315	600	TH04	1240-1380	180-200
Endurecido 2		330	625	TH04(c)	1275-1415	185-205
<b>C17200(97.7Cu-1.9Be-0.4 Co+Ni)</b>						
Recocido ...		No		TB00	415-540	60-78
1/4 Endurecido ...		No		TD01	515-605	75-88
1/2 Endurecido ...		No		TD02	585-690	85-100
Endurecido ...		No		TD04	690-825	100-120
Recocido 3		315	600	TF00(c)	1140-1310	165-190
Recocido 1/2		370	700	TFO	1105-1310	160-190
1/4 Endurecido 2		315	600	TH01(c)	1205-1380	175-200
1/4 Endurecido 1/4		370	700	TH01	1170-1380	170-200
1/2 Endurecido 2		315	600	TH02(c)	1275-1450	185-210
1/2 Endurecido 1/4		370	700	TH02	1240-1450	180-210
Endurecido 2		315	600	TH04(c)	1310-1480	190-215
Endurecido 1/4		370	700	TH04	1275-1480	185-215
<b>C17500(97Cu-0.5Be-2.5Co)</b>						
Recocido ...		No		TB00	240-380	35-55
Endurecido ...		No		TD04	515-585	75-85
Recocido (b) 3		480	900	TF00	690-760	100-110
Recocido (b) 3		455	850	TF00(c)	725-825	105-120
Endurecido 2		480	800	TH04	760-860	110-125
Endurecido 2		455	850	TH04(c)	792-950	115-138

continua.

(a) de 0.2% (b) El recocido es el tratamiento de solución sólida (c) Tratamiento térmico que provee óptimas propiedades.

TABLA 2.1.2 PROPIEDADES DE TRES ALEACIONES COBRE-BERILIO  
TRATADAS TERMICAMENTE POR ENVEJECIMIENTO

continua.

CONDICION INICIAL	TENSION A LA FLUENCIA		ELONGACION %	DUREZA	CONDUCTIVIDAD ELECTRICA %IACS
	MPa	ksi			
<b>C17000(97.7Cu-1.7Be-0.4Ni, Co)</b>					
Recocido (b)	170-240	25-35	35-60	45-78 HRB	17-19
1/4 Endurecido	310-515	45-75	10-35	68-90 HRB	16-18
1/2 Endurecido	450-620	65-90	5-25	88-96 HRB	15-17
Endurecido	550-760	80-110	2-8	96-102HRB	15-17
Recocido	825-1150	120-160	4-10	33-39 HRB	22-25
Recocido	860-1140	125-165	4-10	34-40 HRB	22-25
1/4 Endurecido	860-1140	125-165	3-6	34-40 HRB	22-25
1/4 Endurecido	895-1170	130-170	3-6	36-41 HRB	22-25
1/2 Endurecido	895-1170	130-170	2-5	38-42 HRB	22-25
1/2 Endurecido	965-1240	140-180	2-5	38-42 HRB	22-25
Endurecido	965-1240	140-180	2-5	38-42 HRB	22-25
Endurecido	1070-1345	155-195	2-5	39-43 HRB	22-25
<b>C17200(97.7Cu-1.9Be-0.4 Co+Ni)</b>					
Recocido	195-250	28-36	35-60	45-78 HRB	17-19
1/4 Endurecido	415-550	60-80	10-35	68-90 HRB	16-18
1/2 Endurecido	515-620	75-90	5-25	88-96 HRB	15-17
Endurecido	620-770	90-112	2-8	96-102HRB	15-17
Recocido	965-1205	140-175	4-10	35-40 HRC	22-25
Recocido	895-1205	130-175	3-10	34-40 HRC	22-25
1/4 Endurecido	1035-1275	150-185	3-6	37-42 HRC	22-25
1/4 Endurecido	965-1275	140-185	2-6	36-42 HRC	22-25
1/2 Endurecido	1105-1345	160-195	2-5	39-44 HRC	22-25
1/2 Endurecido	1035-1345	150-195	2-5	38-44 HRC	22-25
Endurecido	1140-1415	165-205	1-4	40-45 HRC	22-25
Endurecido	1105-1415	160-205	1-4	39-45 HRC	22-25
<b>C17500(97Cu-0.5Be-2.5Co)</b>					
Recocido	140-205	20-30	20-35	20-43 HRB	25-30
Endurecido	380-550	55-80	5-10	78-88 HRB	22-27
Recocido (b)	550-690	80-100	8-12	92-100HRB	48-52
Recocido (b)	550-690	80-105	8-12	93-100HRB	45-52
Endurecido	690-825	100-120	5-8	95-103HRB	48-52
Endurecido	725-860	105-125	5-8	97-104HRB	45-52

(a) de 0.2% (b) El recocido es el tratamiento de solución sólida (c) Tratamiento térmico que provee óptimas propiedades.

TABLA 2.1.2 PROPIEDADES DE TRES ALEACIONES COBRE-BERILIO TRATADAS TERMICAMENTE POR ENVEJECIMIENTO

DESIGNACION POR TEMPLE	RESISTENCIA		TENSION		ELONGACION		DUREZA	CONDUCTIVIDAD ELECTRICA %IACS
	A LA		DE		%			
	MPa	ksi	MPa	ksi	(a)	(b)		
TB00	240	35	105	15	42		50HRF	40
TF00	410	60	345	50	20		60 a 65 HRB*	80 a 85
TD04	435	63	310	45	15		65HRF*	40
TH04	480	70	425	62	18		80 a 85 HRB	80

(a) 0.5 % de extensión bajo carga. (b) En 50 mm o 2 pulgadas.

\* HRF y HRB son durezas Rockwell clase F y B respectivamente.

TABLA 2.1.3 PROPIEDADES CARACTERISTICAS DE LAS ALEACIONES  
COBRE-CROMO

Fase	Fórmula	Simetría	Símbolo	Prototipo
$\gamma, \gamma_1$	$\beta \text{BeCu}_2$	bcc	A2	W
$\gamma$	$\gamma \text{BeCu}$	ord bcc	B2	CsCl
$\delta$	$\text{Be}_2\text{Cu}$	ord fcc	C15	$\text{Cu}_2\text{Mg}$

TABLA 2.4.1 FASES DEL DIAGRAMA COBRE-BERILIO

Fase	Fórmula	Simetría	Símbolo	Prototipo
$\beta$	$\text{Cu}_5\text{Zr}$	desconocida	-----	-----
$\gamma$	$\text{Cu}_4\text{Zr}$	desconocida	-----	-----
$\delta, \delta', \delta''$	-----	desconocida	-----	-----
$\eta$	$\text{CuZr}_2$	tet	C11 <sub>b</sub>	$\text{MoSi}_2$

TABLA 2.4.2 FASES DEL DIAGRAMA COBRE-ZIRCONIO

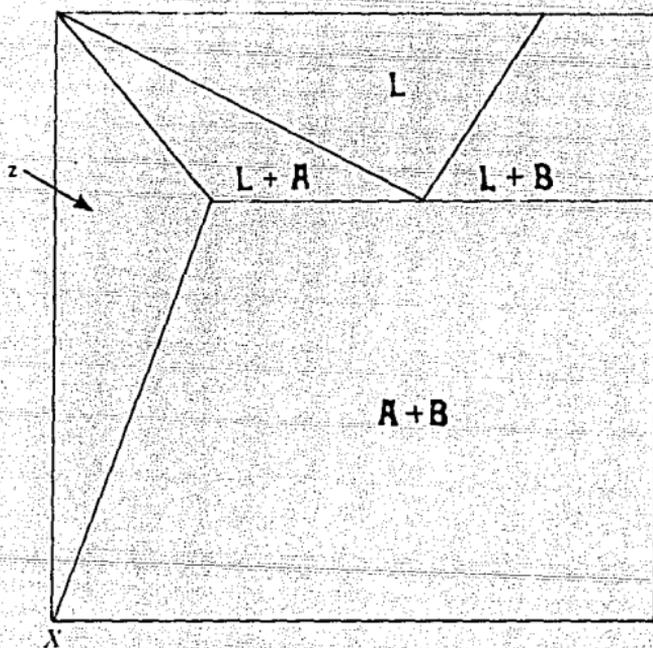
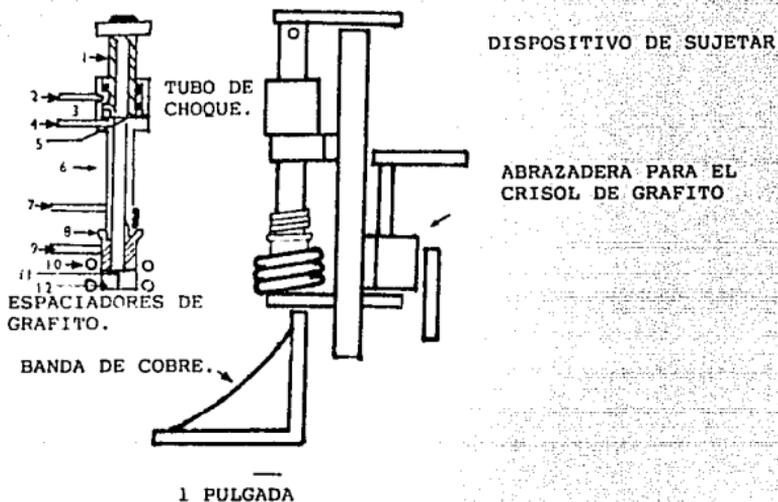


FIGURA 2.1.1 DIAGRAMA DE FASES ESQUEMATICO, CON ZONA DE SOLUBILIDAD SOLIDA PARCIAL (z).



- 1.- CAMARA DE ALTA PRESION
- 2.- HELIO
- 3.- ANILLOS
- 4.- ARGON
- 5.- DIAFRAGMA
- 6.- CAMARA DE PRESION
- 7.- AGUA
- 8.- TANTALIO
- 9.- AGUA FRIA
- 10.- BOBINA DE INDUCCION
- 11.- MUESTRA FUNDIDA
- 12.- CRISOL DE GRAFITO

FIGURA 2.2.1 TECNICA DE LA PISTOLA

(Duwez y Willens, TMS - AIME 1963)

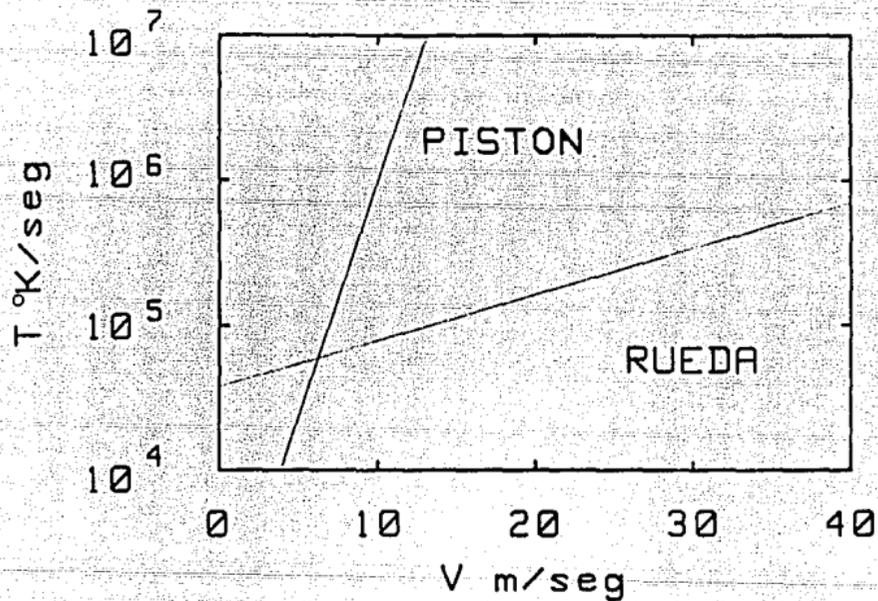


FIGURA 2.2.2 VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO COMO UNA FUNCION  
DE LA VELOCIDAD TANGENCIAL DEL DISCO

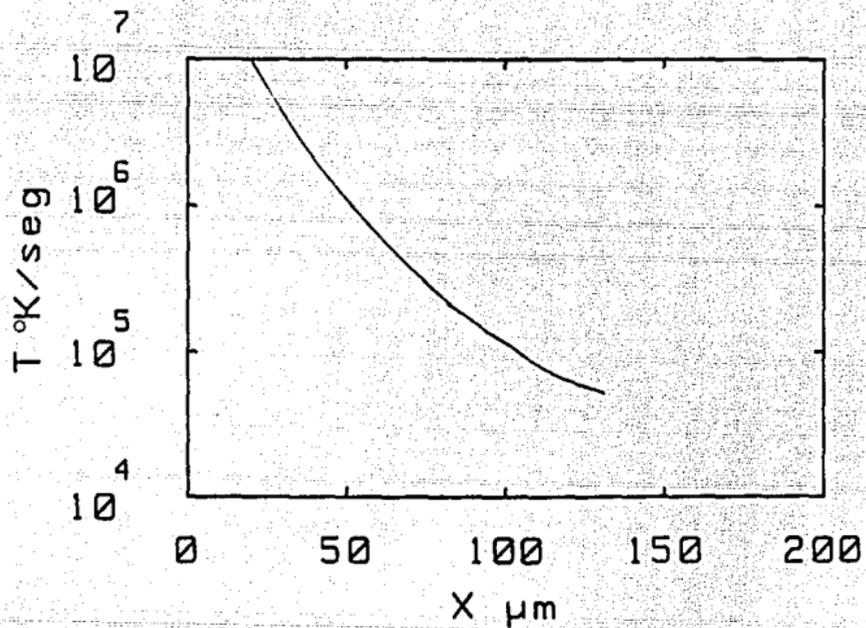


FIG 2.2.3 VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO COMO UNA FUNCION  
DEL ESPESOR DE LA MUESTRA

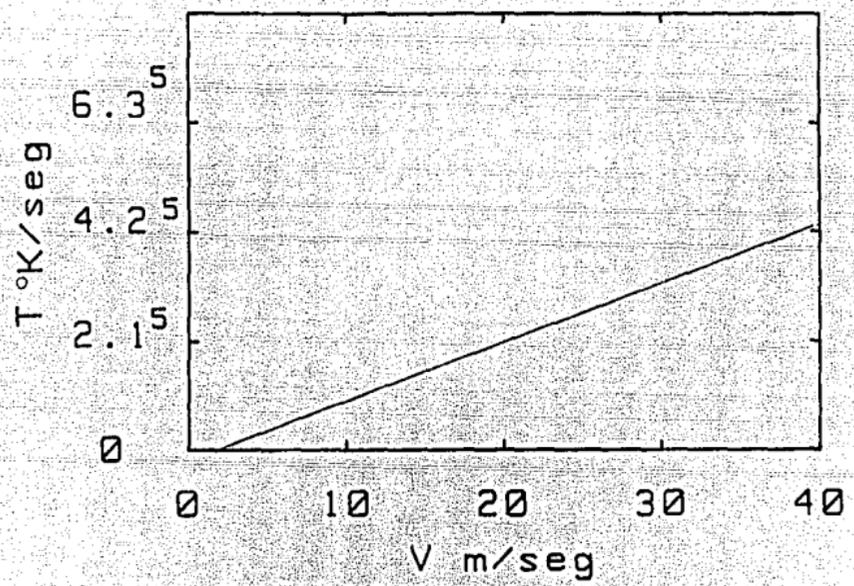


FIG 2.2.4 RELACION LINEAL ENTRE LA VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO Y LA VELOCIDAD TANGENCIAL DEL DISCO EN SOLIDIFICACION RAPIDA

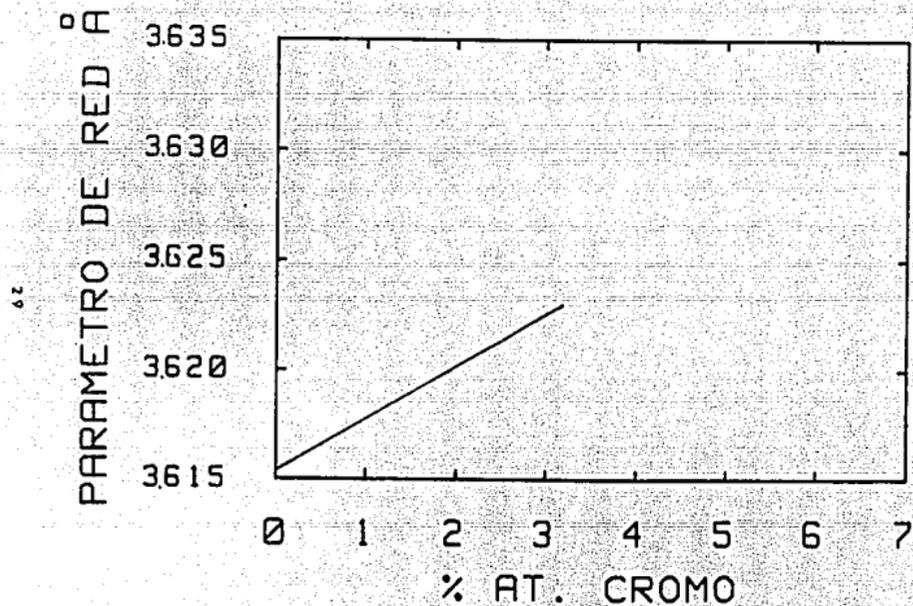


FIG 2.3.1 VARIACION DEL PARAMETRO DE RED RESPECTO AL  
 CONTENIDO DE CROMO PARA LISTONES DE Cu-Cr OBTENIDOS POR  
 SOLIDIFICACION RAPIDA.

# Cobre-Berilio

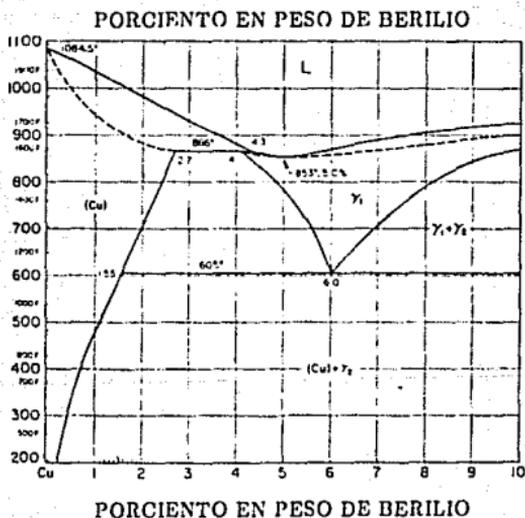
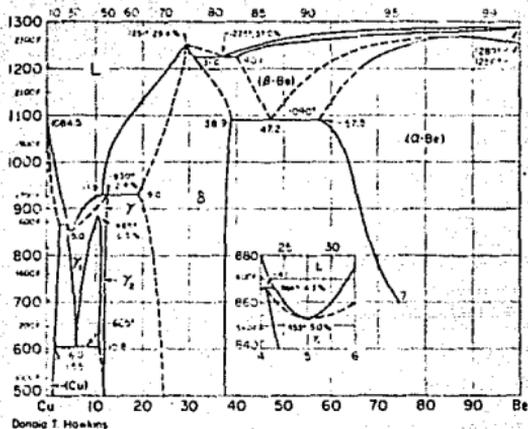
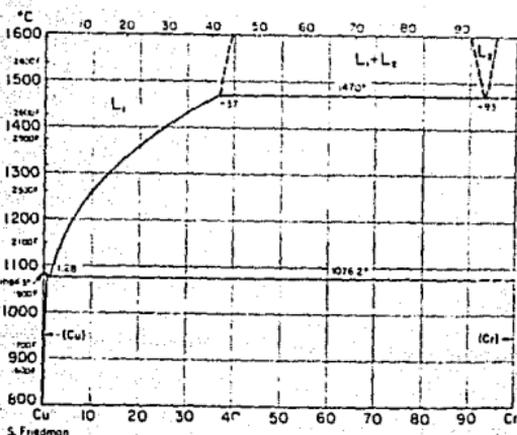


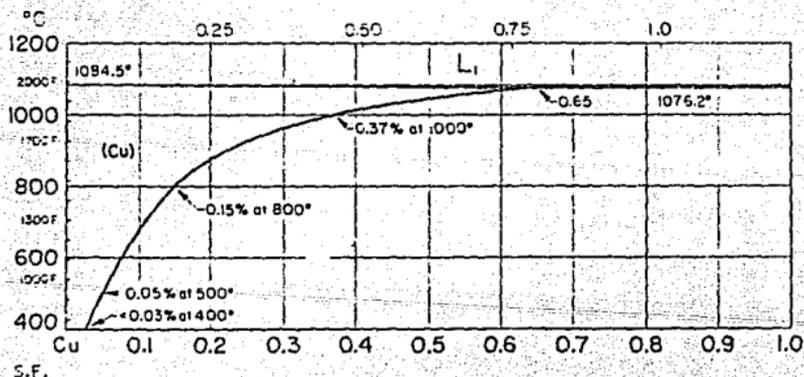
FIGURA 2.4.1 DIAGRAMA DE FASES COBRE-BERILIO

# Cobre-Cromo



PORCIENTO EN PESO DE CROMO

PORCIENTO ATOMICO DE CROMO



PORCIENTO EN PESO DE CROMO

FIGURA 2.4.2 DIAGRAMA DE FASES COBRE-CROMO

# Cobre-Zirconio

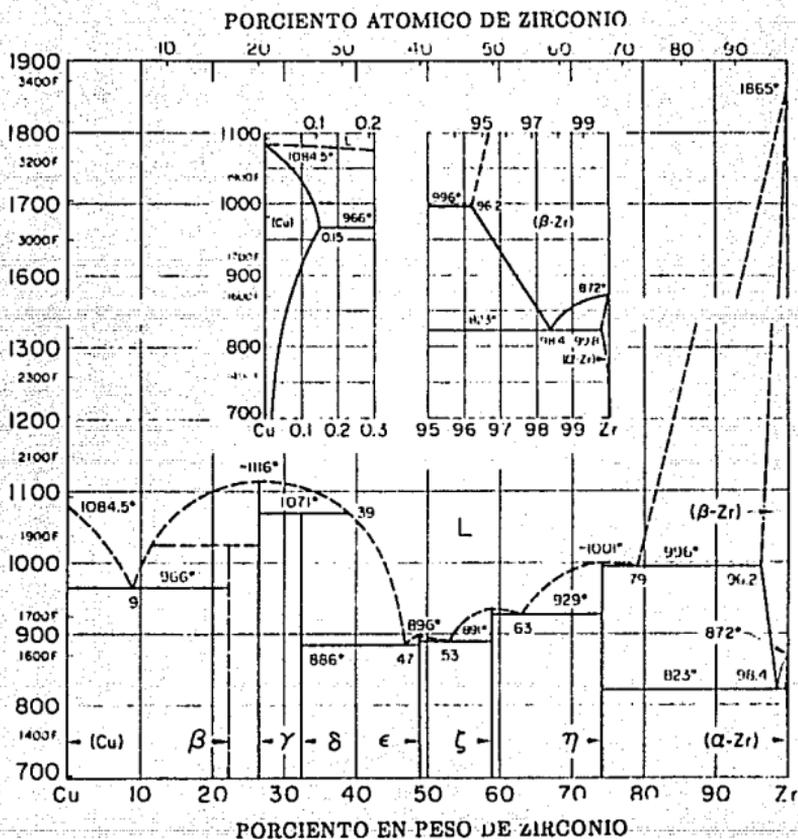


FIGURA 2.4.3 DIAGRAMA DE FASES COBRE-ZIRCONIO

## CAPITULO 3

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 FUNDICION DE LAS ALEACIONES.

##### 3.1.1 LOCALIZACION DE LOS HORNOS DE INDUCCION AL VACIO.

De los hornos de inducción al vacío existentes en el país se cuenta con: a) Facultad de Química-UNAM (Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica); este horno de inducción se encontraba fuera de servicio desde 1985, se procedió a la reparación del mismo y se encontraron fallas en la bomba de difusión y en la fuente de poder, no se logró el acondicionamiento necesario para fundir aleaciones de Cobre, sin embargo dicho horno se acondiciono para la fundición de aleaciones de bajo punto de fusión, i.e Al y Mg. b) Instituto de Física-UNAM, este horno de inducción no cuenta con sistema de vacío. c) Instituto de Materiales-UNAM; d) Instituto Tecnológico de Morelia, estos hornos de inducción se encontraban fuera de servicio. e) El único horno de inducción al vacío en servicio a nivel laboratorio de investigación en el país fue el de Cinvestav, Unidad Saltillo.

##### 3.1.2 SELECCION Y PREPARACION DE LAS ALEACIONES.

La selección en la composición de las aleaciones tuvo como base el rango de solubilidad sólida que los solutos a utilizar presentan en Cobre, y en segundo lugar el incremento en solubilidad sólida que se puede lograr utilizando técnicas de solidificación rápida.

Para la preparación de aleaciones de Cobre, se utilizaron elementos con la siguiente pureza:

ELEMENTO	PUREZA
Cobre	99.99 %
Cromo	99.99 %
Zirconio	99.999%
Berilio	99.999%

Dichos elementos fueron limpiados y desengrasados con amil acetato antes de proceder a la preparación de las aleaciones.

La fundición de las aleaciones se llevó a cabo de la siguiente manera; el horno de inducción posee una capacidad de 10 Kg base Cobre. Se prepararon cargas de 2 Kg.; para tal efecto se cortaron piezas de Cobre de 100 gramos y de 10 gramos de Cromo. El primer paso fue el de preparar una aleación maestra de Cu-Cr y después utilizar esta aleación maestra para la dilución de los otros elementos.

La fundición de la aleación maestra se llevo a cabo de la siguiente manera: se colocó la carga de Cobre en el fondo del crisol de alumina y en la parte superior de ésta, la carga de Cromo. Una vez llevada a cabo esta operación, se cerro el horno de inducción y se procedió a una evacuación preeliminar de 100  $\mu\text{m}$  de Hg., posteriormente se procedió al alto vacio por medio de una bomba de difusión acoplada al horno de inducción. Una vez alcanzado el alto vacio ( $10^{-6}\mu\text{m}$  de Hg, 2 hrs), se procedió al calentamiento y fundición de los elementos. El Cobre fundió a una temperatura de 1090°C (1 hr); debido a que el horno de inducción alcanzó una temperatura máxima de 1450°C, la cual fue insuficiente para fundir al Cromo (temperatura de fusión de 1850°C), se procedio a diluir al Cromo con el Cobre; esto consistió en agitar manualmente el molde con el fin de que el Cobre mojara al Cromo y este se diluyera poco a poco, debido a que la solubilidad del Cromo en el Cobre se incrementa a medida que incrementa la temperatura, la dilusión total del Cromo se llevo a cabo despues de seis horas continuas de calentamiento. Una vez preparada esta aleación maestra, las otras aleaciones se llévaron a cabo siguiendo la misma técnica; estas aleaciones fueron coladas dentro del horno de inducción en un molde metálico de 2.54cm de diámetro por 20cm de largo.

### 3.2 ANALISIS QUIMICO.

Los lingotes fueron parcialmente seccionados mediante perforaciones hechas con taladro en forma selectiva, con objeto de obtener rebabas para su análisis químico, por el método de absorción atómica; el cual fue realizado en la unidad Saltillo del Cinvestav; los resultados son presentados en la tabla 3.2.1.

### 3.3 SOLIDIFICACION RAPIDA.

El equipo utilizado para llevar a cabo el experimento del bloque frío (melt spinning) fue localizado en el Instituto de Investigación de Materiales UNAM [33], las partes principales que constituyen el equipo empleado se aprecia en la figura 3.3.1 y básicamente son:

- 1.- Cámara de vacío o de atmósfera controlada.
- 2.- Crisol y sistema de soporte del mismo.
- 3.- Sistema de vacío y de alimentación de gases.
- 4.- Disco rotatorio de velocidad variable.
- 5.- Generador de radio-frecuencia (GRF).

#### 3.3.1 DESCRIPCION DEL EQUIPO DE SOLIDIFICACION RAPIDA.

El sistema de fundición es de tipo inductivo y emplea el GRF (figura 3.3.2) como fuente de energía, cuya bobina inductora se encuentra al aire por reparación de la cámara de vacío, sin embargo se procedió a realizar el experimento tendiendo una cortina de Argón sobre todo el sistema durante la fusión. Las líneas conectoras entre el GRF y la bobina son de Cobre y el medio de enfriamiento de todo el sistema es agua que circula internamente por todas las líneas.

El crisol empleado es un tubo de cuarzo abierto por uno de sus extremos, con un orificio circular de 1mm de diámetro en el otro, a través del cual se inyecta la aleación fundida; sin embargo el

GRF no fue suficientemente potente para inducir sobre Cobre, por lo que se requirió ajustar una camisa interna de grafito al tubo de cuarzo para provocar así la inducción sobre éste y calentar al Cobre por conducción (figura 3.3.3). El sistema de soporte del crisol permite ajustar tanto la altura como el ángulo de inclinación del tubo de cuarzo con respecto al disco rotatorio, además de servir como sistema de inyección del gas para la expulsión del material. La transparencia del cuarzo permite observar directamente el material cuando éste se encuentra fundido.

A fin de evitar que el material fundido se pegue al crisol y a la camisa de grafito, estos se recubrieron con una película de Nitruro de Boro (CARBURUNDUM) impregnado mediante un tratamiento térmico de 200°C por 1 hr.

El sistema de inyección consta básicamente de un cilindro de gas (Argón en este caso), conectado a otro de baja presión, cuyo volumen es muy grande en comparación con el volumen que ocupa la muestra al fundirla dentro del crisol. Esto es con el propósito de asegurar una presión de inyección constante durante el experimento. Este cilindro de baja presión se comunica al sistema de soporte del crisol mediante una electroválvula.

La energía del GRF empleada para fundir la muestra, se lleva al crisol mediante un inductor que rodea al crisol, con una potencia de 1000 watts y opera a 7000 volts de corriente directa.

El disco giratorio (figura 3.3.4) sobre el cual se inyecta el fluido metálico de Cobre fundido tiene un diámetro externo de alrededor de 20.7 cm. Este disco es impulsado por un motor eléctrico de velocidad variable y puede generar en el disco velocidades tangenciales de hasta 40m/seg.

### 3.3.2 PRODUCCION DE LISTONES.

El procedimiento experimental utilizado fue el siguiente: se prepararon cargas de 20 g cada una, lavadas y desengrasadas con amil acetato. Dichas cargas se colocaron en una camisa de grafito, que a su vez fue colocada en un crisol de cuarzo de 2.54 cm de diámetro por 12 cm de longitud. Una vez colocada la carga, se selló la parte superior del tubo de cuarzo con un sistema de alimentación de Argón, con el propósito de que una vez que se tuviera líquida la aleación se inyectara el gas inerte y este proyectara al metal líquido hacia el substrato frío. El crisol de cuarzo con la carga, se colocó a una altura de 5mm de distancia del disco de Cobre, el cual se hizo girar por medio de un motor a 3000 revoluciones por minuto[34,35]. Cuando la rueda alcanzó el valor deseado de velocidad angular, se procedió al calentamiento de la carga mediante la bobina de inducción que rodea al crisol (1min). Cuando la aleación se fundió, se desconectó la fuente de poder, se inyectó Argón (8 psi) al crisol y la aleación se solidificó en el disco de Cobre en movimiento, produciéndose listones de ~1m de largo por 1-3mm de ancho y ~40µm de espesor (figura 3.3.5).

### 3.4 TRATAMIENTO TERMICO DE LOS LISTONES.

Se obtuvieron listones de Cobre puro y tres diferentes tipos de aleaciones Cu-Cr, Cu-Cr-Be, Cu-Cr-Zr; se colocaron los listones respectivamente en tubos de vidrio (DURAN) de 2 cm de diámetro, .2 cm de espesor y 15 cm de largo, cerrado por uno de sus extremos, se procedió entonces a colocar el otro extremo del tubo a un sistema de vacío, con el objeto de evacuar el oxígeno presente en el tubo, y de esta manera evitar la oxidación durante el tratamiento térmico: este procedimiento tuvo una duración de 10 minutos, para después cerrar el extremo abierto del tubo mediante el calentamiento de este por medio de un soplete, al elevarse la temperatura del vidrio, se colapsaron las paredes del

tubo, dando por resultado una cápsula perfectamente cerrada y con presión negativa; se prepararon seis cápsulas de cada una de las aleaciones (figura 3.3.6).

Cuando se tuvieron listas las cápsulas, se realizaron tratamientos térmicos isocronos de 1 hr., desde 100°C hasta 600°C templando en agua las cápsulas; estas por el choque térmico fracturaron sus paredes permitiendo así que el líquido entrara y enfriara rápidamente los listones de las aleaciones de Cobre.

### 3.5 CARACTERIZACION DE LAS ALEACIONES.

#### 3.5.1 MICROESTRUCTURAL.

Las muestras de las aleaciones de llegada fueron montadas en baquelita (LECO); utilizando un dado con 0.75 pulgadas de diámetro aplicando una presión de 4200 psi. a una temperatura de 200°C. durante 30 minutos. Por otra parte, se cortaron muestras de 2cm. de largo de los listones obtenidos por solidificación rápida con y sin tratamiento térmico y fueron montados en resina epóxica (PM) se utilizaron resortes especiales (spring clips (LECO)) para mantener las muestras exponiendo uno de sus cantos laterales; utilizando secciones de tubo de 1 pulgada de diámetro y 3 centímetros de alto como moldes para contener a la resina, el tiempo de fraguado de la misma fue de 24 horas (figura 3.3.7).

Una vez montadas las muestras, estas fueron desbastadas con lijas (FANDELL) 80, 240, 320, 400, 500, 600. Las muestras ya desbastadas fueron pulidas con pasta de diamante de 1  $\mu$ m y extendedor de pasta de diamante (LECO), a 200 rev/min. Finalmente fueron sumergidas en un baño de acetona y limpiadas por medio de ultrasonido.

Para revelar la microestructura de las aleaciones se preparo una solución que contenia 2g  $K_2Cr_2O_7$ , 8 ml  $H_2SO_4$ , 4ml NaCl

(solución saturada) y 100 ml de H<sub>2</sub>O; utilizando una solución con 5g de FeCl<sub>3</sub>, 50 ml HCl y 100 ml de H<sub>2</sub>O como contrastante[36].

### 3.5.2 MICROSCOPIA OPTICA.

Las muestras solidificadas rápidamente fueron observadas en un microscopio OLIMPUS PMG3 con una resolución máxima de 2000X; al mismo tiempo que se tomaron series de fotografías de las estructuras mas relevantes, con objeto de caracterizarlas y poder obtener resultados en cuanto a la forma de producir las aleaciones.

### 3.5.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

Después de realizar la microscopía óptica, se procedió a observar las muestras mediante un equipo electrónico de barrido marca JOEL JSM-T200, cuyo voltaje de aceleración es de 25KV y su poder de resolución es de 100 000 aumentos; con este fin, las muestras montadas en baquelita fueron acondicionadas mediante un hilo de pintura de Plata (SPI) desde cualquier zona metálica de la muestra hasta la base de la probeta, con objeto de lograr un buen contacto eléctrico entre la muestra y el cañon generador de electrones; se procedió a lograr un vacío adecuado en el equipo y finalmente se observaron las muestras; obteniendo fotografías de las estructuras mas interesantes.

### 3.5.4 DIFRACCION DE RAYOS X.

Con objeto de medir el parámetro de red de cada una de las aleaciones, se realizó difracción de rayos X en todas las muestras, montando secciones de listón de 2cm. de largo en portamuestras de vidrio; se utilizó un equipo de difracción de rayos X SIEMENS D500, operado a 30KV y 20 mAmp, con un paso de

barrido de 2 $\theta$ , con radiación de Cobre, obteniendo datos de intensidad contra 2 $\theta$ , para finalmente hacer uso de la base de datos que proporciona la JCPDS Centro Internacional de Datos de Difracción ( International Centre for Diffraction Data) [37,38,39] para interpretar los resultados obtenidos.

### 3.6 CARACTERIZACION MECANICA.

Para determinar las propiedades mecánicas de las aleaciones obtenidas por SR y poderlas comparar con las muestras de llegada, se midió la dureza de estos materiales y a continuación se presenta los resultados obtenidos.

#### 3.6.1 MICRODUREZA.

La prueba de microdureza esta definida [40] como, la penetración de un indentador de diamante de geometria especifica dentro del material a probar mediante la carga de una fuerza de entre 1 y 1000gf.

En la prueba Vickers, el valor de dureza esta determinado por el tamaño resultante de la huella que provoca la penetracion del indentador, la profundidad de esta nunca es mayor a 19 $\mu$ m; por tanto es necesario la ayuda de un microscopio para lograr observar tales magnitudes.

#### 3.6.2 IDENTADOR VICKERS.

El indentador Vickers, es una pirámide con base cuadrada, con un ángulo entre sus caras opuestas de 136 $^{\circ}$ , hecha de diamante finamente pulido (figura 3.3.8); donde la profundidad de la penetración es de un séptimo de la longitud de la media de las diagonales de la huella.

La prueba Vickers presenta su escala de dureza, como la relación entre la carga aplicada y la superficie de la huella de penetración:

$$HV = \frac{2P \sin(t/2)}{d^2} \quad (4)$$

donde: P = carga aplicada kgf.

D = media de las diagonales del indentador mm.

t = ángulo entre las caras opuestas del diamante 136°.

La escala de dureza Vickers es la única que se extiende más allá del rango de microdureza, usando el mismo indentador. La prueba Vickers es hecha con cargas de hasta 120kgf, que es comparable a la escala de la prueba Rockwell C (150kgf). Debido al rango que permite esta prueba puede ser usada para cualquier material.

Se realizaron 15 mediciones de microdureza, con el probador de microdurezas de alta calidad (high Quality Micro Hardness Tester) marca MATSUZAWA MHT2; con una carga de 10gf y una exposición de 10 seg. Con las 10 mediciones más representativas de longitud de diagonales, se obtuvo la media y la varianza de los valores de microdurezas para cada listón de diferente aleación y con diferente tratamiento térmico, mediante el empleo de la tabla 3.3.1[41].

### 3.7 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.

La conductividad eléctrica fue determinada de la siguiente manera; se seleccionaron los listones con mejor terminado superficial y con una longitud mayor a 15cm., se cortaron a 10 cm. y se midió el ancho y espesor mediante un microscopio óptico con un lente especial para este fin. Una vez calculada el área transversal, se colocaron los listones en el analizador de impedancia (419 2A LF IMPEDANCE ANALYZER HEWLET PACKARD), que funcionó como medidor de la resistencia eléctrica de cada

listón.

Al obtener el dato de resistencia de cada listón se procedió a calcular la resistividad en volumen comunmente expresada en ohms para un conductor teórico de largo y sección transversal unitaria; calculada mediante la ecuación:

$$d_v = (A/L)R \quad (5)$$

donde:  $d_v$  = resistividad en volumen.  
A = sección transversal de la muestra.  
L = longitud de la muestra.  
R = medida de la resistencia.

La conductividad de un material esta dado por la siguiente ecuación:

$$n = 1/d \quad (6)$$

donde:  
n = conductividad de la muestra.  
d = resistividad de la muestra.

Y se convirtieron a %IACS mediante la tabla 3.3.2 [41].

**tablas y figuras  
del  
capítulo.**

### ANALISIS QUIMICO POR ABSORCION ATOMICA.

Aleación.	Cr	Zr	Be
Cu-Cr-Zr	2.72	0.25	—
Cu-Cr	1.02	—	—
Cu-Cr-Be	0.975	—	0.215

Tabla 3.2.1 Análisis Químico por absorción atómica; por ciento en peso.

Diagonal ( $\mu\text{m}$ )	No. Vickers									
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
3	2060	1929	1811	1702	1604	1513	1431	1354	1284	1219
4	1159	1103	1051	1003	958	916	876	839	805	772
5	742	713	686	660	636	613	591	571	551	533
6	515	498	482	467	453	439	426	413	401	389
7	378	368	358	348	339	330	321	313	305	297
8	290	283	276	269	263	257	251	245	239	234
9	229	224	219	214	210	205	201	197	193	189
10	185	182	178	175	171	168	165	162	159	156
11	153	150	148	145	143	140	138	135	133	131
12	129	127	125	123	121	119	117	115	113	111
13	110	108	106	105	103	102	100	98.8	97.4	96.0
14	94.6	93.3	91.9	90.7	89.4	88.2	87.0	85.8	84.6	83.5
15	82.4	81.3	80.2	79.2	78.2	77.2	76.2	75.2	74.3	73.3
16	72.4	71.5	70.6	69.8	68.9	68.1	67.3	66.5	65.7	64.9
17	64.2	63.4	62.7	61.9	61.2	60.5	59.9	59.2	58.5	57.9
18	57.2	56.6	56.0	55.4	54.8	54.2	53.6	53.0	52.5	51.9
19	51.4	50.8	50.3	49.8	49.3	48.8	48.3	47.8	47.3	46.8
20	46.4	45.9	45.4	45.0	44.6	44.1	43.7	43.3	42.9	42.4
21	42.0	41.6	41.3	40.9	40.5	40.1	39.7	39.4	39.0	38.7
22	38.3	38.0	37.6	37.3	36.9	36.6	36.3	36.0	35.7	35.4
23	35.0	34.7	34.4	34.2	33.9	33.6	33.3	33.0	32.7	32.5
24	32.2	31.9	31.7	31.4	31.1	30.9	30.6	30.4	30.1	29.9
25	29.7	29.4	29.2	29.0	28.7	28.5	28.3	28.1	27.9	27.6
26	27.4	27.2	27.0	26.8	26.6	26.4	26.2	26.0	25.8	25.6
27	25.4	25.2	25.1	24.9	24.7	24.5	24.3	24.2	24.0	23.8
28	23.6	23.5	23.3	23.1	23.0	22.8	22.7	22.5	22.4	22.2
29	22.0	21.9	21.7	21.6	21.4	21.3	21.2	21.0	20.9	20.7
30	20.6	20.5	20.3	20.2	20.1	19.9	19.8	19.7	19.5	19.4
31	19.3	19.2	19.0	18.9	18.8	18.7	18.6	18.4	18.3	18.2
32	18.1	18.0	17.9	17.8	17.7	17.6	17.4	17.3	17.2	17.1
33	17.0	16.9	16.8	16.7	16.6	16.5	16.4	16.3	16.2	16.1
34	16.0	15.9	15.9	15.8	15.7	15.6	15.5	15.4	15.3	15.2
35	15.1	15.0	15.0	14.9	14.8	14.7	14.6	14.5	14.5	14.4
36	14.3	14.2	14.1	14.1	14.0	13.9	13.8	13.8	13.7	13.6
37	13.5	13.5	13.4	13.3	13.3	13.2	13.1	13.0	13.0	12.9
38	12.8	12.8	12.7	12.6	12.6	12.5	12.4	12.4	12.3	12.3
39	12.2	12.1	12.1	12.0	11.9	11.9	11.8	11.8	11.7	11.6
40	11.6	11.5	11.5	11.4	11.4	11.3	11.2	11.2	11.1	11.1
41	11.0	11.0	10.9	10.9	10.8	10.8	10.7	10.7	10.6	10.6

TABLA 3.3.1 MICRODUREZAS VICKERS CON CARGA DE 10 g.

TABLA DE CONVERSION

Conductibilidad y Resistividad eléctrica (volumen)

Conductividad		Resistividad			Conductividad		Resistividad		
% IACS (volumen)	m ohm mm <sup>2</sup>	microhm cm <sup>2</sup>	microhm in	ohms [(cm mil) <sup>2</sup> ]	% IACS (volumen)	m ohm mm <sup>2</sup>	microhm cm <sup>2</sup>	microhm in	ohms [(cm mil) <sup>2</sup> ]
500	466.0	0.213 517	0.094 849 2	1.296 43	180	194.4	0.957 854	0.277 196	1.741 74
750	438.0	0.229 833	0.090 509 9	1.362 52	170	205.2	1.014 50	0.297 297	1.850 71
700	406.0	0.248 375	0.096 970 4	1.441 82	160	216.0	1.077 53	0.318 247	1.972 53
650	377.0	0.268 232	0.104 470	1.529 24	150	228.0	1.146 43	0.340 231	2.108 16
600	348.0	0.289 256	0.113 124	1.623 96	140	240.0	1.221 59	0.364 650	2.257 96
550	319.0	0.311 640	0.123 417	1.725 47	130	252.0	1.303 95	0.390 177	2.421 11
500	290.0	0.344 828	0.135 766	1.834 29	120	264.0	1.394 79	0.418 621	2.602 16
450	261.0	0.380 192	0.150 843	1.950 71	110	276.0	1.495 43	0.449 281	2.802 29
400	232.0	0.418 654	0.163 921	2.074 24	100	288.0	1.607 59	0.483 214	2.924 22
350	203.0	0.460 811	0.179 947	2.205 37	90	300.0	1.731 42	0.520 212	3.068 45
300	174.0	0.507 273	0.199 294	2.352 76	80	312.0	1.867 56	0.560 249	3.227 77
250	145.0	0.558 621	0.221 470	2.517 79	70	324.0	2.016 43	0.603 214	3.399 29
200	116.0	0.615 073	0.246 472	2.701 42	60	336.0	2.178 27	0.650 247	3.584 47
150	87.0	0.677 449	0.273 296	2.904 22	50	348.0	2.354 79	0.701 471	3.782 42

TABLA 3.3.2 Conversión de unidades de resistividad a Conductividad eléctrica.

Conductibilidad y Resistividad eléctrica (volumen) (continuación)

Conductibilidad		Resistividad			Conductibilidad		Resistividad		
% IACS (volumen)	m ohm mm	microhm	microhm	ohms	% IACS (volumen)	m ohm mm	microhm	microhm	ohms
		cm <sup>2</sup>	in	(ciclo mil/ft)			cm <sup>2</sup>	in	(ciclo mil/ft)
104.5	87.61	1.149 58	0.049 559	2.024 53	74.5	43.21	2.314 28	0.811 134	12.921 1
104.0	86.72	1.151 82	0.052 895	8.912 78	74.0	42.92	2.322 97	0.812 240	12.875 2
103.5	85.83	1.154 05	0.055 439	10.020 4	73.5	42.63	2.331 71	0.813 300	12.830 3
103.0	84.94	1.157 29	0.058 054	10.069 1	73.0	42.34	2.340 43	0.814 355	12.785 4
102.5	84.05	1.162 09	0.062 736	12.118 5	72.5	42.05	2.349 17	0.815 386	12.740 5
102.0	83.16	1.166 33	0.066 425	10.167 8	72.0	41.75	2.357 84	0.816 372	12.695 6
101.5	82.27	1.170 56	0.070 163	10.217 8	71.5	41.47	2.366 50	0.817 363	12.650 7
101.0	81.38	1.175 29	0.074 074	10.268 2	71.0	41.18	2.375 18	0.818 360	12.605 8
100.5	80.49	1.179 24	0.078 14	10.319 4	70.5	40.89	2.383 88	0.819 370	12.560 9
100.0	79.60	1.174 14	0.082 344	10.371 2	70.0	40.60	2.392 57	0.820 380	12.516 0
99.5	78.71	1.172 82	0.082 225	10.423 2	69.5	40.31	2.401 27	0.821 385	12.471 1
99.0	77.82	1.171 55	0.082 101	12.475 0	69.0	40.02	2.409 97	0.822 360	12.426 2
98.5	76.93	1.170 29	0.081 921	10.526 9	68.5	39.73	2.418 69	0.823 341	12.381 3
98.0	76.04	1.170 27	0.081 844	10.578 8	68.0	39.44	2.427 42	0.824 327	12.336 4
97.5	75.15	1.170 21	0.081 769	10.631 1	67.5	39.15	2.436 17	0.825 328	12.291 5
97.0	74.26	1.170 21	0.081 696	10.683 0	67.0	38.86	2.444 92	0.826 334	12.246 6
96.5	73.37	1.170 27	0.081 624	10.734 8	66.5	38.57	2.453 69	0.827 340	12.201 7
96.0	72.48	1.170 29	0.081 554	10.786 2	66.0	38.28	2.462 47	0.828 346	12.156 8
95.5	71.59	1.170 33	0.081 486	10.837 6	65.5	37.99	2.471 27	0.829 352	12.111 9
95.0	70.70	1.170 38	0.081 420	10.889 1	65.0	37.70	2.480 07	0.830 358	12.067 0
94.5	69.81	1.170 44	0.081 356	10.940 6	64.5	37.41	2.488 87	0.831 364	12.022 1
94.0	68.92	1.170 48	0.081 294	11.000 0	64.0	37.12	2.497 69	0.832 370	11.977 2
93.5	68.03	1.170 53	0.081 234	11.059 2	63.5	36.83	2.506 52	0.833 376	11.932 3
93.0	67.14	1.170 58	0.081 176	11.118 0	63.0	36.54	2.515 37	0.834 382	11.887 4
92.5	66.25	1.170 63	0.081 120	11.176 5	62.5	36.25	2.524 23	0.835 388	11.842 5
92.0	65.36	1.170 68	0.081 066	11.234 7	62.0	35.96	2.533 11	0.836 394	11.797 6
91.5	64.47	1.170 73	0.081 014	11.292 7	61.5	35.67	2.542 01	0.837 400	11.752 7
91.0	63.58	1.170 78	0.080 964	11.350 4	61.0	35.38	2.550 92	0.838 406	11.707 8
90.5	62.69	1.170 83	0.080 916	11.407 8	60.5	35.09	2.559 84	0.839 412	11.662 9
90.0	61.80	1.170 88	0.080 870	11.464 8	60.0	34.80	2.568 77	0.840 418	11.618 0
89.5	60.91	1.170 93	0.080 826	11.521 5	59.5	34.51	2.577 71	0.841 424	11.573 1
89.0	60.02	1.170 98	0.080 784	11.577 8	59.0	34.22	2.586 67	0.842 430	11.528 2
88.5	59.13	1.171 03	0.080 744	11.633 8	58.5	33.93	2.595 64	0.843 436	11.483 3
88.0	58.24	1.171 08	0.080 706	11.689 5	58.0	33.64	2.604 62	0.844 442	11.438 4
87.5	57.35	1.171 13	0.080 670	11.744 8	57.5	33.35	2.613 61	0.845 448	11.393 5
87.0	56.46	1.171 18	0.080 636	11.800 0	57.0	33.06	2.622 61	0.846 454	11.348 6
86.5	55.57	1.171 23	0.080 604	11.854 7	56.5	32.77	2.631 62	0.847 460	11.303 7
86.0	54.68	1.171 28	0.080 574	11.909 0	56.0	32.48	2.640 64	0.848 466	11.258 8
85.5	53.79	1.171 33	0.080 546	11.962 8	55.5	32.19	2.649 67	0.849 472	11.213 9
85.0	52.90	1.171 38	0.080 520	12.016 4	55.0	31.90	2.658 71	0.850 478	11.169 0
84.5	52.01	1.171 43	0.080 496	12.069 6	54.5	31.61	2.667 76	0.851 484	11.124 1
84.0	51.12	1.171 48	0.080 474	12.122 5	54.0	31.32	2.676 81	0.852 490	11.079 2
83.5	50.23	1.171 53	0.080 454	12.175 0	53.5	31.03	2.685 87	0.853 496	11.034 3
83.0	49.34	1.171 58	0.080 436	12.227 1	53.0	30.74	2.694 94	0.854 502	10.989 4
82.5	48.45	1.171 63	0.080 420	12.278 8	52.5	30.45	2.704 01	0.855 508	10.944 5
82.0	47.56	1.171 68	0.080 406	12.330 0	52.0	30.16	2.713 09	0.856 514	10.899 6
81.5	46.67	1.171 73	0.080 394	12.380 8	51.5	29.87	2.722 18	0.857 520	10.854 7
81.0	45.78	1.171 78	0.080 384	12.431 1	51.0	29.58	2.731 28	0.858 526	10.809 8
80.5	44.89	1.171 83	0.080 376	12.481 0	50.5	29.29	2.740 38	0.859 532	10.764 9
80.0	44.00	1.171 88	0.080 370	12.530 5	50.0	29.00	2.749 49	0.860 538	10.720 0
79.5	43.11	1.171 93	0.080 366	12.579 6	49.5	28.71	2.758 60	0.861 544	10.675 1
79.0	42.22	1.171 98	0.080 364	12.628 2	49.0	28.42	2.767 71	0.862 550	10.630 2
78.5	41.33	1.172 03	0.080 364	12.676 5	48.5	28.13	2.776 82	0.863 556	10.585 3
78.0	40.44	1.172 08	0.080 366	12.724 4	48.0	27.84	2.785 94	0.864 562	10.540 4
77.5	39.55	1.172 13	0.080 370	12.771 9	47.5	27.55	2.795 06	0.865 568	10.495 5
77.0	38.66	1.172 18	0.080 376	12.819 0	47.0	27.26	2.804 18	0.866 574	10.450 6
76.5	37.77	1.172 23	0.080 384	12.865 7	46.5	26.97	2.813 31	0.867 580	10.405 7
76.0	36.88	1.172 28	0.080 394	12.912 0	46.0	26.68	2.822 44	0.868 586	10.360 8
75.5	35.99	1.172 33	0.080 406	12.957 8	45.5	26.39	2.831 57	0.869 592	10.315 9
75.0	35.10	1.172 38	0.080 420	13.003 2	45.0	26.10	2.840 71	0.870 598	10.271 0

(\*) 1 milímetro cúbico = 0.061 pulgadas cúbicas

TABLA 3.3.2 Conversión de unidades de resistividad a Conductividad eléctrica.

Conductividad y Resistividad eléctrica (volumen) (continuación)

Conductividad		Resistividad			Conductividad		Resistividad		
% IACS (volumen)	m mm/mm	microhm cm	microhm in	ohms (circ mil-ft)	% IACS (volumen)	m mm/mm	microhm cm	microhm in	ohms (circ mil-ft)
44.5	25.81	2,274.41	1,229.38	23,326.1	18.5	11.21	8,841.73	3,481.00	53,185.7
41.0	25.12	2,318.50	1,242.71	23,730.9	19.0	11.02	8,974.41	3,372.80	54,545.3
43.5	25.23	2,363.84	1,250.43	24,141.9	18.3	10.73	9,219.68	3,668.78	56,070.6
43.0	24.86	2,309.82	1,233.33	24,118.1	18.0	10.44	9,378.54	3,771.48	57,617.9
42.5	24.85	2,268.53	1,267.18	24,427.9	17.5	10.15	9,632.22	3,878.83	59,264.4
42.0	24.38	2,125.29	1,318.18	24,943.4	17.0	9.86	10,142.0	3,982.91	61,027.1
41.5	24.07	2,154.53	1,335.82	24,990.9	16.1	9.57	10,449.3	4,112.81	62,833.8
41.8	24.78	2,205.21	1,331.61	25,276.4	16.0	9.28	10,755.9	4,242.67	64,620.2
42.5	22.43	2,217.13	1,318.54	25,647.8	15.3	8.99	11,123.3	4,378.22	66,511.0
42.6	23.20	2,313.34	1,346.99	25,429.0	15.0	8.70	11,494.3	4,515.40	68,517.4
39.5	22.91	2,364.91	1,378.47	26,256.2	14.5	8.41	11,870.6	4,654.33	71,225.4
38.9	22.61	2,420.87	1,403.73	26,172.9	14.0	8.12	12,251.8	4,804.74	74,061.3
39.5	22.33	2,473.23	1,431.77	26,130.2	13.5	7.83	12,637.1	4,956.11	76,233.8
38.6	22.54	2,521.81	1,460.40	26,102.7	13.0	7.54	13,026.5	5,108.41	78,738.6
37.5	21.75	2,581.70	1,491.12	27,044.6	12.3	7.25	13,713.1	5,330.35	82,868.8
37.0	21.48	2,633.83	1,524.58	27,032.3	12.0	6.96	14,267.8	5,560.28	86,429.6
38.5	21.17	2,727.77	1,559.71	27,074.3	11.5	6.67	14,802.3	5,802.13	90,124.5
38.5	20.65	2,783.97	1,596.54	27,088.9	11.0	6.38	15,326.5	6,044.79	94,278.4
38.5	20.19	2,842.73	1,635.73	27,079.7	10.1	6.09	16,148.4	6,414.72	98,737.4
38.0	20.30	2,904.11	1,678.41	27,032.0	10.0	5.80	17,241.4	6,797.94	103,212
34.5	20.81	2,977.50	1,767.52	30,081.5	9.3	5.51	18,168.8	7,145.29	108,133
34.0	19.79	3,070.99	1,804.12	30,543.6	8.0	5.22	19,177.1	7,562.16	115,238
33.5	19.43	3,168.64	1,842.20	31,048.9	8.5	4.93	20,264	7,953.81	122,073
33.0	19.14	3,264.46	1,881.95	31,457.9	8.0	4.64	21,351.7	8,414.80	129,632
32.5	18.85	3,359.54	1,923.17	31,811.4	7.3	4.35	22,992.5	9,050.58	137,273
32.8	18.56	3,452.83	1,971.23	32,010.0	7.0	4.06	24,330.5	9,662.05	145,163
31.5	18.27	3,543.45	2,021.90	32,074.2	6.5	3.77	25,599.2	10,443.02	153,924
31.0	17.98	3,641.74	2,089.94	33,430.5	6.0	3.48	26,719.4	11,373.2	172,533
30.5	17.69	3,742.91	2,229.56	34,054.0	5.3	3.19	31,348.0	12,341.7	188,567
30.8	17.40	3,747.13	2,292.65	34,270.7	5.0	2.90	34,482.9	13,325.9	207,424
28.5	17.11	3,844.54	2,361.00	35,156.7	4.5	2.61	38,216.2	14,344.8	230,471
29.5	16.82	3,945.30	2,440.87	35,727.8	4.0	2.32	43,103.4	15,408.8	259,279
28.5	16.53	4,049.47	2,501.73	36,393.2	3.5	2.03	49,251.1	16,704.4	296,274
28.0	16.24	4,157.64	2,574.27	37,040.0	3.0	1.74	57,471.2	22,026.9	343,377
27.5	15.95	4,269.73	2,644.34	37,713.5	2.5	1.45	68,995.3	27,311.8	414,617
27.0	15.66	4,385.73	2,724.20	38,411.9	2.0	1.16	84,226.9	33,689.7	518,540
26.5	15.37	4,506.18	2,806.19	39,126.7	1.5	0.87	114,944	43,253.3	691,422
26.0	15.08	4,631.20	2,890.75	39,869.3	1.3	0.58	172,414	67,879.9	1,037,12
25.5	14.79	4,761.33	2,978.94	40,671.4	0.5	0.29	344,826	132,759	2,014,24
25.8	14.50	4,879.53	3,073.78	41,434.8					
24.5	14.21	4,997.30	3,170.33	42,231.5					
24.0	13.92	5,118.91	3,269.31	43,071.4					
23.5	13.63	5,246.78	3,369.43	44,128.8					
23.0	13.34	5,378.29	3,471.78	45,092.2					
22.5	13.05	5,512.84	3,576.46	46,094.2					
22.0	12.76	5,650.96	3,683.41	47,141.9					
21.5*	12.47	5,792.25	3,792.18	48,239.7					
21.0	12.18	5,936.18	3,902.35	49,386.7					
20.5	11.89	6,083.43	4,014.19	50,579.2					
20.0	11.60	6,234.64	4,128.31	51,856.0					

TABLA 3.3.2 Conversión de unidades de resistividad a Conductividad eléctrica.

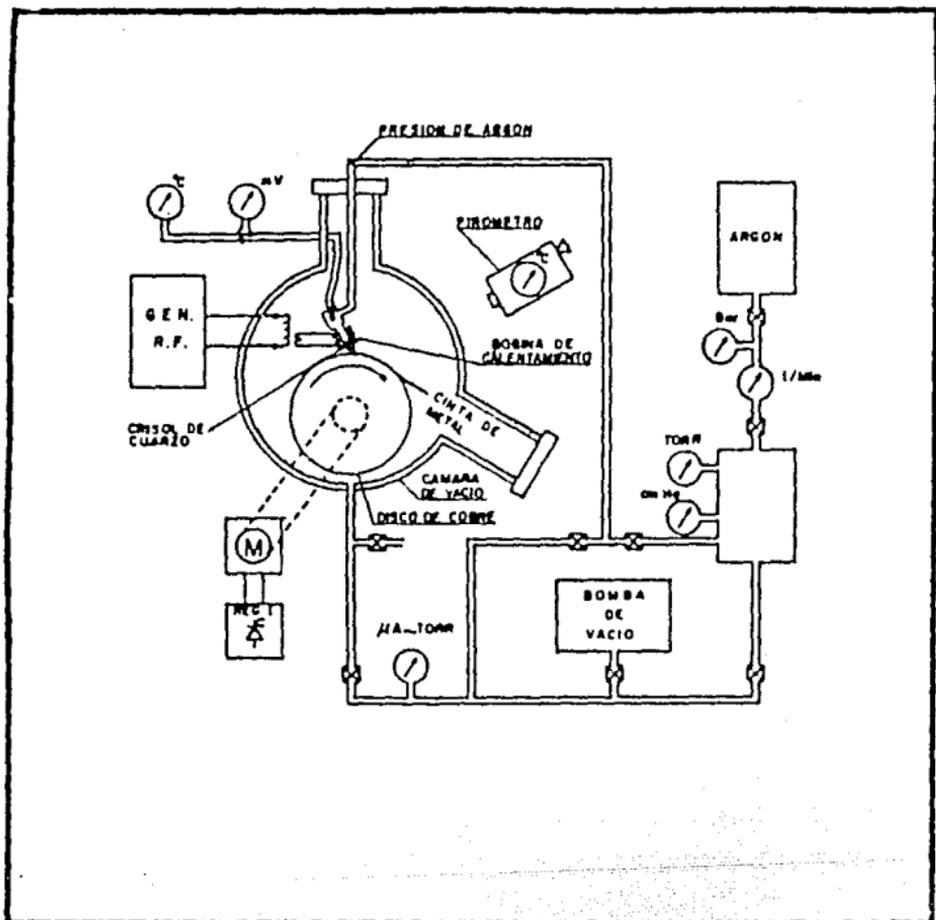
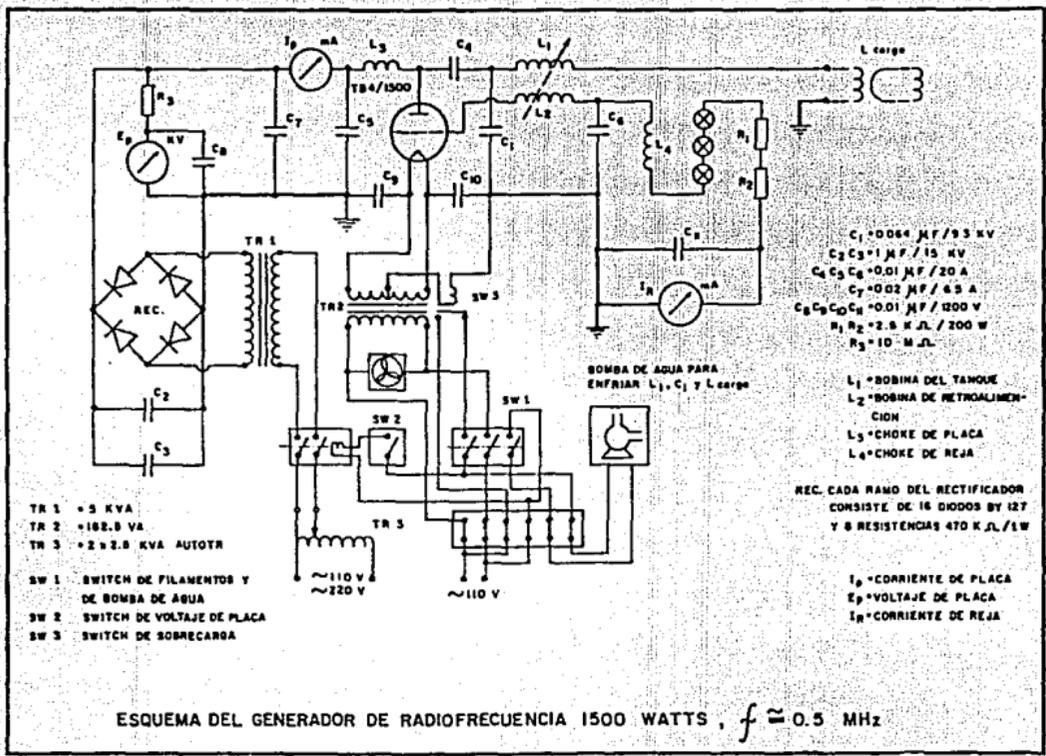


FIGURA 3.3.1 ILUSTRACION ESQUEMATICA DEL EQUIPO UTILIZADO  
EN LA PRODUCCION DE LISTONES METALICOS

FIGURA 3.3.2 GENERADOR DE RADIOFRECUENCIA 1500 WATTS.



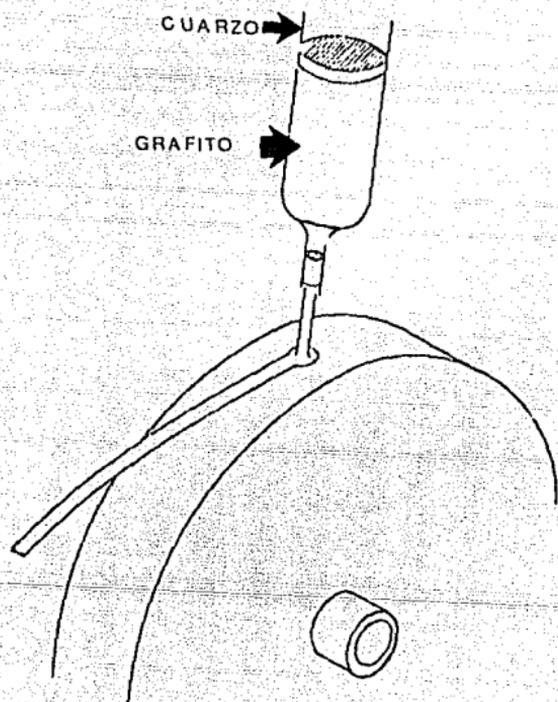
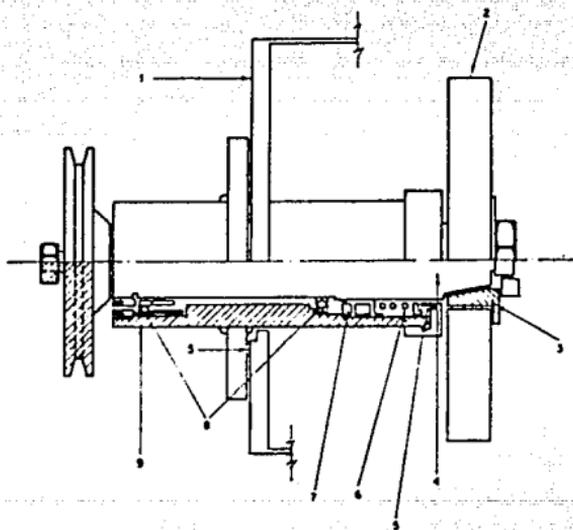


FIGURA 3.3.3 DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL CRISOL DE CUARZO CON CAMISA INTERNA DE GRAFITO.



**FIGURA 3.3.4 DETALLE DEL DISCO DE ROTACION 1) Cámara de vacío, 2) Disco de cobre, 3) Buje de autocentrado, 4) Flecha, 5) Arosello, 6) Sello dinámico, 7) Retén, 8) Rodamientos, 9) Soporte tubular.**

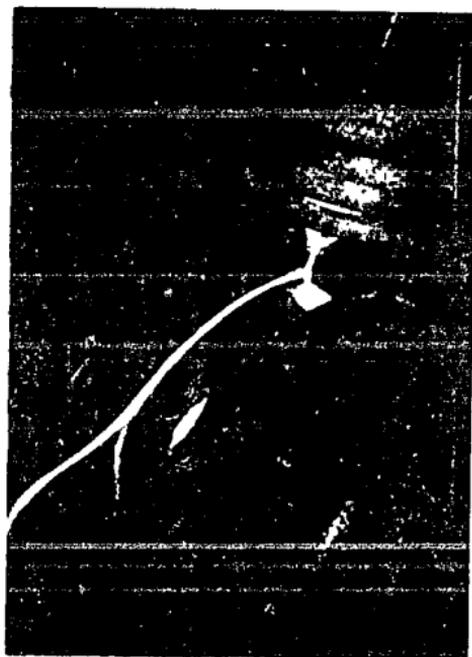
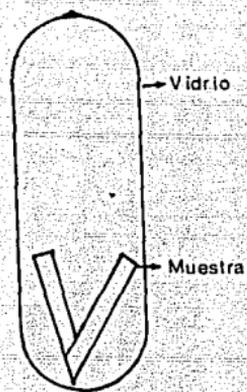


FIGURA 3.3.5 PRODUCCION DE LISTONES POR LA TECNICA DEL BLOQUE RODANTE (SOLIDIFICACION RAPIDA).



**FIGURA 3.3.6 CAPSULA DE VIDRIO PARA EL TRATAMIENTO TERMICO EN ATMOSFERA INERTE.**



FIGURA 3.3.7 MONTAJE DE LISTONES EN PERFILES DE RESINA  
FIGURA

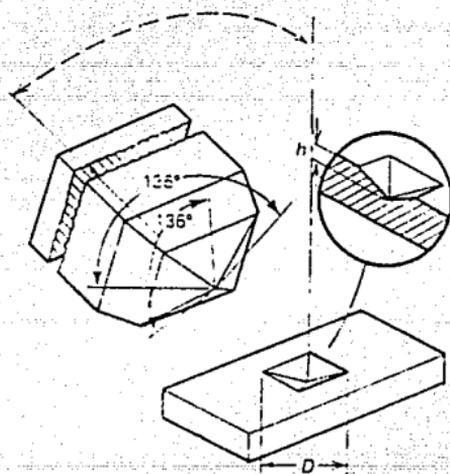


FIGURA 3.3.8 IDENTADOR VICKERS.

## CAPITULO 4

## RESULTADOS

#### 4. - RESULTADOS.

##### 4.1 CARACTERIZACION METALOGRAFICA DE LAS ALEACIONES EN SU ESTADO DE COLADA.

En este apartado se presentan los resultados microestructurales de las aleaciones aquí estudiadas, en su estado de llegada.

###### 4.1.1 POR MICROSCOPIA OPTICA.

La figura 4.1.1 presenta la muestra de colada de la aleación Cu-Cr-Zr a 1500X. Esta figura presenta una microestructura dendrítica, de zona  $\alpha$  de Cobre (a), la zona interdendrítica es presumiblemente precipitados de  $Cu_5Zr$  y fase rica en Cromo (b), finalmente se observan zonas de precipitado de Cromo puro (c).

En la figura 4.1.2 se observa la microestructura de llegada de la aleación Cu-1.02%Cr en peso a 200X, esta presenta una zona dendrítica de fase  $\alpha$  de Cobre y el precipitado eutéctico de Cobre-Cromo en las regiones interdendríticas. La figura 4.1.3 es una ampliación de la figura anterior a 500X, en donde se observa la estructura fibrosa del precipitado eutéctico.

La aleación Cobre-Cromo-Berilio, mostrada a 100X en la figura 4.1.4 presenta una estructura equiaxial de granos de fase  $\alpha$  de Cobre y zonas de precipitados de la fase  $\gamma_1$ .

La figura 4.1.5 presenta la microestructura de llegada de la aleación Cu-9%Cr a 500X; se observan dendritas ternarias y una severa segregación de la fase rica en Cromo.

#### 4.1.2 POR MICROSCOPIA DE BARRIDO.

La figura 4.1.6 presenta la microestructura de la aleación Cu-Cr-Zr a 1000X, en donde se observan las mismas características presentadas en la figura 4.1.1, aumentando a estas que la zona interdendrítica de precipitados Cobre-Cromo y Cobre-Zirconio, presentan una textura rugosa, que no fue revelada por el microscopio óptico.

La estructura de colada de la aleación Cobre-Cromo 9% en peso, es presentada en la figura 4.1.7, en esta se observa una estructura dendrítica, y una zona de fase  $\alpha$  de Cobre.

#### 4.2 CARACTERIZACION METALOGRAFICA DE LAS ALEACIONES OBTENIDAS POR SOLIDIFICACION RAPIDA.

Con objeto de poder comparar estos con los resultados obtenidos en las muestras producidas por el método convencional (lingote), con los obtenidos por solidificación rápida a continuación se presentan los resultados microestructurales de las muestras obtenidas por la técnica del disco girante.

##### 4.2.1 POR MICROSCOPIA OPTICA.

Cobre puro es presentado en la figura 4.2.1, con un espesor de 50 $\mu$ m, en donde se observan granos columnares.

La figura 4.2.2, presenta la serie de estructuras de la aleación Cobre-Cromo-Zirconio, obtenidas por solidificación rápida; a) es el listón sin tratamiento térmico; en este se observa una estructura de grano columnar, que parte de la cara de contacto con la rueda de Cobre y una serie de pequeñas zonas de precipitados. b) Esta parte de la figura presenta al listón tratado térmicamente a una temperatura de 200°C, en donde se

pueden observar zonas de grano equiaxial y de grano columnar. c) En la figura 4.2.2.c, se aprecia la microestructura del listón sometido a tratamiento térmico a una temperatura de 500°C, en esta se puede observar una mayor zona de grano equiaxial, sin desaparecer por completo las zonas de grano columnar.

Las microestructuras de los listones de la aleación Cobre-Cromo-Berilio solidificadas rápidamente con y sin tratamiento térmico, son presentadas por la figura 4.2.3; a) Es la estructura sin tratamiento térmico, en donde se observan granos columnares y existen zonas de precipitados. b) Esta es la estructura de la aleación tratada a 300°C, y se observa la aparición de zonas de grano equiaxial, sin desaparecer las de grano columnar. c) Por último se aprecia la estructura de la aleación tratada a 500°C, la estructura que se observa es de grano equiaxial con zonas de precipitados.

Finalmente la figura 4.2.4 presenta la secuencia de estructuras de la aleación Cobre-Cromo-Zirconio obtenidas por solidificación rápida; a) Aleación sin tratamiento térmico, que presenta grano columnar y poca cantidad de zonas con precipitados. b) Listón sometido a 200°C, se observa mayor cantidad de precipitados que en 4.2.4.a y aparecen zonas pequeñas zonas de grano equiaxial. c) La microestructura de la aleación tratada térmicamente presenta zonas con mayor densidad de precipitados y grano equiaxial, por otra parte las zonas en donde existen menor cantidad de precipitados continua con una estructura columnar.

#### 4.3 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES POR MEDIO DE DIFRACCION DE RAYOS X.

A continuación se presenta los efectos de los elementos aleantes en la estructura del Cobre y las fases que aparecen en las aleaciones, todo esto detectado mediante la técnica de

difracción de Rayos X.

La tabla 4.3.1 y la figura 4.3 presentan los parámetro de red  $a_0$  para las aleaciones Cobre-Cromo, Cobre-Cromo-Zirconio y Cobre-Cromo-Berilio. Para normalizar estos valores fue necesario utilizar un factor de corrección de  $-0.004005 \text{ \AA}$ , dado por el equipo.

Para todas las aleaciones el comportamiento de parámetro de red fue semejante, puesto que presentaron un mínimo en su estado de colada; aumentando drásticamente en el estado de solidificación rápida; el parámetro de red aumento en algunos centésimos de  $\text{\AA}$  para la primer temperatura de tratamiento térmico, para finalmente disminuir a la temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . En la tabla 4.3.2 se enlista la identificación de fases, para las aleaciones estudiadas.

La aleación Cobre-1.02% en peso de Cromo, en su estado de llegada (fig. 4.3.2) presenta los picos de intensidad relativa correspondientes a Cobre (fig. 4.3.1), en los valores de 20 de 43.4, 50.609 y 74.349 se observan picos de intensidad que corresponden al Cromo. En la muestra solidificada rápidamente (fig. 4.3.3) sólo se encuentran los picos de intensidad relativa correspondientes al Cobre. El difractograma de la aleación tratada térmicamente a  $200^\circ\text{C}$  (fig 4.3.4) presenta los picos correspondientes a Cobre y Cromo (los picos localizados en 20 igual a 25.567 y 59.981 no fueron identificables mediante los ficheros JCPDS). Finalmente la aleación tratada térmicamente a  $500^\circ\text{C}$  (fig 4.3.5) presento; los picos de intensidad relativa correspondientes a Cobre y Cromo puros.

La aleación Cobre-Cromo-Zirconio en su estado de llegada (fig. 4.3.6) presenta los picos de intensidad relativa correspondientes a Cobre y Cromo puros, y un pico en 20 igual a 28.3 con una intensidad relativa de 22% y que corresponde a fase de  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ . El difractograma de la aleación solidificada

rápida (fig.4.3.7) presenta los picos característicos para Cobre, mas un pico en 2 $\theta$  igual a 74.079 de intensidad relativa de 8.3% al parecer correspondiente a Cromo puro. La aleación tratada térmicamente a 200°C presenta en su difractograma (fig 4.3.8) dos picos de intensidad relativa que corresponden a Cobre y a Cromo puros. El difractograma de la aleación tratada térmicamente a 500°C (fig 4.3.9) presenta los mismos picos que la aleación anterior, mas un pico en 2 $\theta$  igual 54.538 de una intensidad relativa de 4.1% que presumiblemente pertenecen a fase Cu<sub>5</sub>Zr.

El último estudio de difracción de rayos X fue realizado a la aleación Cobre-Cromo-Berilio. El difractograma de la aleación de estado de llegada (fig. 4.3.10), presenta los picos característicos de Cobre y Cromo puros, mas dos picos, uno a 18.211 y otro a 66.841 de 2 $\theta$  con intensidades relativas de 6.2% y 8.5% respectivamente. La muestra solidificada rápidamente presenta un difractograma (fig. 4.3.11) que presenta los picos típicos de Cobre y Cromo puros, mas un pico en 2 $\theta$  igual a 22.9 con una intensidad de 2.6%. Para la muestra tratada térmicamente a 200°C, el difractograma (fig.4.3.12) presenta los picos de Cobre y Cromo puros. Finalmente la muestra envejecida a 500°C (fig. 4.3.13) muestra estos mismos picos, mas dos en 2 $\theta$  igual a 28.227 y 31.423 con intensidades relativas de 6.3 y 5.2% respectivamente, uno de estos picos se asemeja al primer pico de la aleación en estado de llegada.

#### 4.4 CARACTERIZACION MECANICA (MICRODUREZAS).

Los resultados de las microdurezas Vickers para las aleaciones aqui estudiadas son presentados en la tabla 4.4.1 y graficados en la figura 4.4.1, en estas, se indican los valores de microdureza alcanzados por cada aleación en función de la forma de obtenerla y del tratamiento térmico proporcionado.

La aleación Cobre-1.02%Cr presenta una dureza de 97.63

$\text{Kg/mm}^2$  en su estado de colada, este valor se incrementa a  $127.6 \text{ Kg/mm}^2$  en la aleación solidificada rápidamente, indicando que el Cromo se encuentra en solución sólida y esto produce un aumento en el parámetro de red del Cobre; al ser tratadas térmicamente estas aleaciones en forma isocrona, se registro un incremento en la dureza como una función de la temperatura de envejecido, presentando un máximo de dureza a la temperatura de  $400^\circ\text{C}$  con un valor de  $261.25 \text{ Kg/mm}^2$ , en el tratamiento de  $500^\circ\text{C}$  se observo un decremento en el valor de dureza a tan solo  $205.125 \text{ Kg/mm}^2$ , prosiguiendo con esta tendencia a los  $600^\circ\text{C}$  con un valor de  $162.37 \text{ Kg/mm}^2$ , lo cual indica el crecimiento de la fase rica en Cromo.

Las dureza de las aleación Cobre-Cromo-Zirconio en estado de colada fue de  $89.6 \text{ kg/mm}^2$ , este valor se incremento a  $120.2 \text{ kg/mm}^2$  al obtener esta misma por solidificación rápida, de la misma forma que la aleación Cobre-Cromo, se registro un incremento de la dureza en función de la temperatura de tratamiento térmico, presentandose un máximo a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , con un valor de dureza de  $243.4 \text{ Kg/mm}^2$ , que es el mayor valor alcanzado por las aleaciones estudiadas; a  $600^\circ\text{C}$  se observa una disminución en la dureza que indica una precipitación y crecimiento de la fase rica en Cromo y  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ .

Para la aleación Cobre-Cromo-Berilio, el comportamiento es similar, ya que la muestra de colada presenta una dureza de  $83.2 \text{ Kg/mm}^2$  y la obtenida por la técnica del bloque frío (melt spinning) presenta una dureza de  $100.6 \text{ Kg/mm}^2$ , aumentando en función de la temperatura de tratamiento térmico, hasta obtener un máximo de  $200.5 \text{ Kg/mm}^2$  a  $400^\circ\text{C}$ , finalmente la dureza disminuye a  $129.4 \text{ Kg/mm}^2$ .

#### 4.5 CARACTERIZACION ELECTRICA (CONDUCTIVIDAD ELECTRICA).

Los valores de conductividad eléctrica en %IACS para las aleaciones obtenidas por solidificación rápida en estudio, son presentados por la tabla 4.5.1 y graficados en la figura 4.5.1, estos resultados son función de la temperatura de tratamiento térmico a que fueron sometidos los listones respectivos de cada aleación.

La aleación Cobre-1.02%Cr, presenta un comportamiento lineal desde el listón obtenido por solidificación rápida sin tratamiento térmico, con un valor de 24.3 %IACS, hasta el listón tratado térmicamente a 500°C con un valor de 76.4 %IACS, tal efecto sugiere que el tratamiento térmico de envejecimiento produce un arreglo cristalino al listón obtenido por solidificación rápida, tal que permite que la corriente eléctrica sea conducida con mayor facilidad; este comportamiento cambia en el listón tratado térmicamente a 600°C, presumiblemente porque en ese punto la precipitación de la fase rica en Cromo dificulta el paso de la corriente eléctrica.

La aleación Cobre-Cromo-Zirconio, tiene un comportamiento similar a la anterior, sin embargo, en el tratamiento de 600°C el valor de conductividad eléctrica sigue aumentando, tal comportamiento puede encontrar su causa, en el hecho de que esta aleación precipite a una temperatura mas elevada que la de Cobre-Cromo.

Para la aleación Cobre-Cromo-Berilio, se observa que, a pesar de que sigue un comportamiento lineal desde el estado de solidificación rápida con un valor de 19.3 %IACS hasta 41.2 %IACS a 400°C y aumenta a 63.1 %IACS para el tratamiento a 500°C para mantenerse constante a 600°C; los valores de conductividad eléctrica son los mas bajos obtenidos en este estudio.

**tablas y figuras  
del  
capítulo.**

PARAMETRO DE RED Å.

Aleación	INIC.	SOL.RAP.	TRATAMIENTO TERMICO		
			200°C	400°C	500°C
Cu puro.	3.6150±.0001	3.6150±.0001	—	—	—
Cu-1.02Cr.	3.6028±.0041	3.6186±.0012	3.6188±.0016	3.61458±.0008	—
Cu-Cr-Zr.	3.6002±.0030	3.6208±.0010	3.6174±.0009	—	3.6128±.0003
Cu-Cr-Be.	3.6064±.0015	3.6156±.0053	3.6165±.0009	—	3.6143±.0010

Tabla 4.3.1 Parámetro de red Å.

ALEACION	FASES.					
	SOL. RAP.	TRATAMIENTO TERMICO		DE ENVEJECIMIENTO. (1hr).		
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Cu-1.02%Cr.	α	---	α	-----	-----	α+FRC
Cu-Cr-Zr	α	---	α	-----	α+Cu <sub>5</sub> Zr+FRC	---
Cu-Cr-Be	α	---	α	-----	α+FRC	-----

α FASE ALFA DE COBRE

FRC. FASE RICA EN CROMO, COMPOSICION QUIMICA DESCONOCIDA.

Tabla 4.3.2 Fases de las aleaciones estudiadas.

MICRODUREZAS VICKERS Kg/cm<sup>2</sup>, 0.01Kg, 10 seg.

Aleacion	INIC.	SOL.RAP.	TRATAMIENTO TERMICO.					
			100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Cu-Cr-Zr	97.3±2	127.6±9	149.4±8	157.4±9	168.6±11	261.3±13	205.2±13	162.2±7
Cu-1.02Cr	85.6±6	120.2±4	141.3±4	149.1±6	159.1±7	199.4±13	243.4±12	166.7±8
Cu-Cr-Be.	83.2±5	100.6±9	109.5±7	130.3±7	138.8±8	200.5±14	143.8±14	129.4±9

Tabla 4.4.1 Microdurezas Vickers.

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA-IACS.

Aleación	INIC.	SOL.RAP.	TRATAMIENTO TERMICO					
			100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Cu-1.02Cr.	—	24.2±9	32.8±5	43.1±3	50.8±11	63.5±8	76.4±10	74.3±11
Cu-Cr-Zr.	—	27.4±8	31.2±7	43.3±6	49.3±7	55.3±10	73.1±9	74.0±8
Cu-Cr-Be.	—	19.3±9	22.6±4	29.1±3	35.6±10	41.2±8	63.1±9	64.3±8

Tabla 4.5.1 Conductividad Eléctrica.

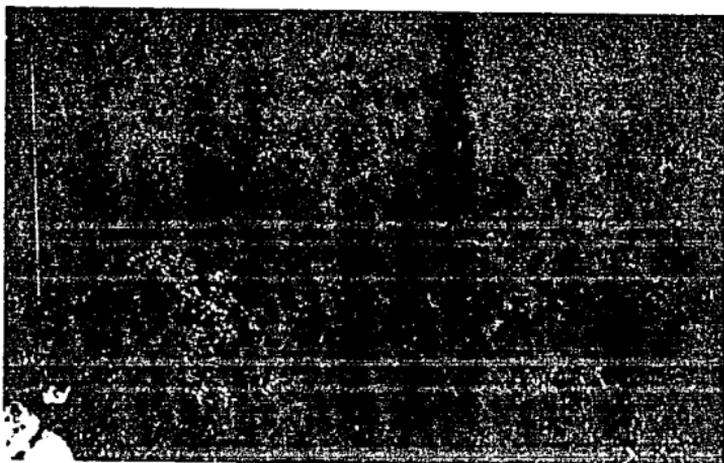


FIGURA 4.1.1 Alsección Cu-Cr-Zn a 500X, microestructura dendrítica de zona  $\alpha$  de Cu y precipitados de  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  y  $\text{Cu}_3\text{Cr}$  (c).



FIGURA 4.1.2 Alsección Cu-Cr a 500X, microestructura dendrítica de zona  $\alpha$  de Cu y precipitado del compuesto  $\text{Cu}_3\text{Cr}$  (c).



FIGURA 4.1.3. Micrografía de la superficie compleja con los precipitados de la Figura 4.1.1.

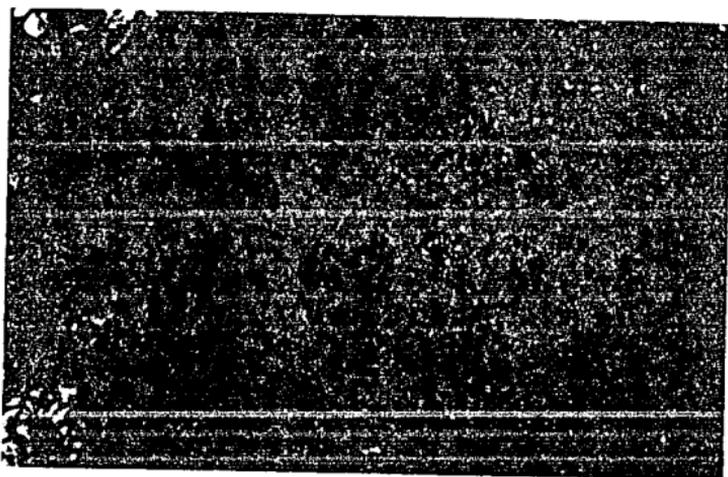


FIGURA 4.1.4. Aluminización de la superficie a 500X, microestructura equiaxial de la superficie de  $Cu$  con precipitados  $Cu-Cr_2$ .

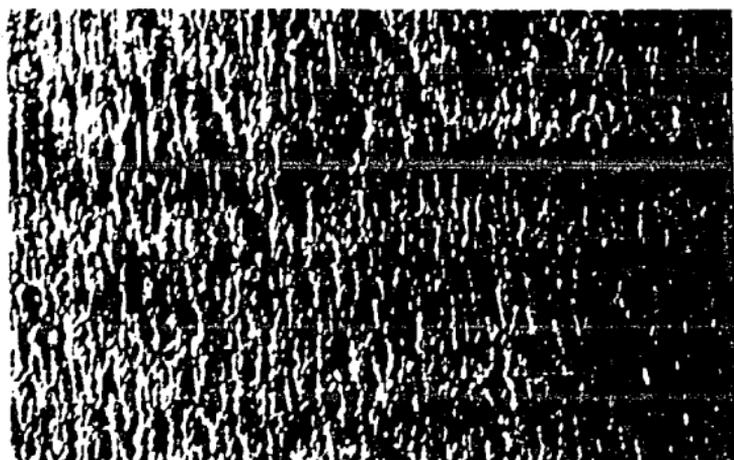


FIGURA 4.3. Microestructura de la aleación Cu-3 Al obtenidas por solidificación rápida a 1000X. a) Sin tratamiento térmico. b) Envejecida a 200 C por una hora. c) Envejecida a 500 C por una hora.



FIGURA 4.1.6 Aleación Cu-Cr-Zr a 1000X, presencia de una textura rugosa no identificada por la macroscopia óptica.



FIGURA 4.1.7 Microestructura dendrítica de la aleación Cu-9%Cr a 350X.

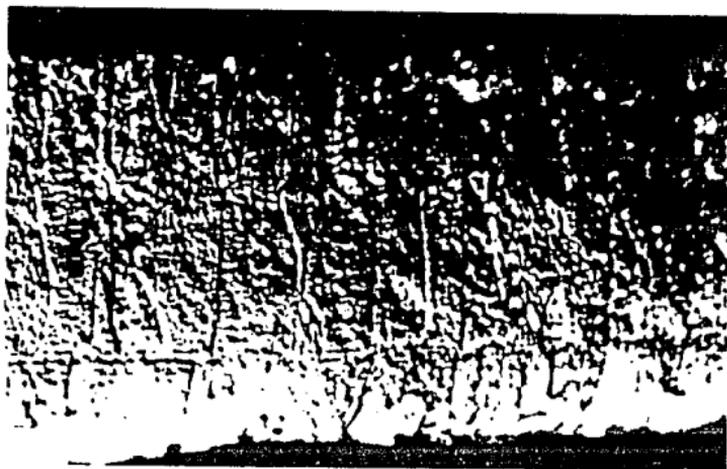


FIGURA 4.2.1 Microestructura de Cu puro solidificado rápidamente por la técnica del bloque frío a 1000X.

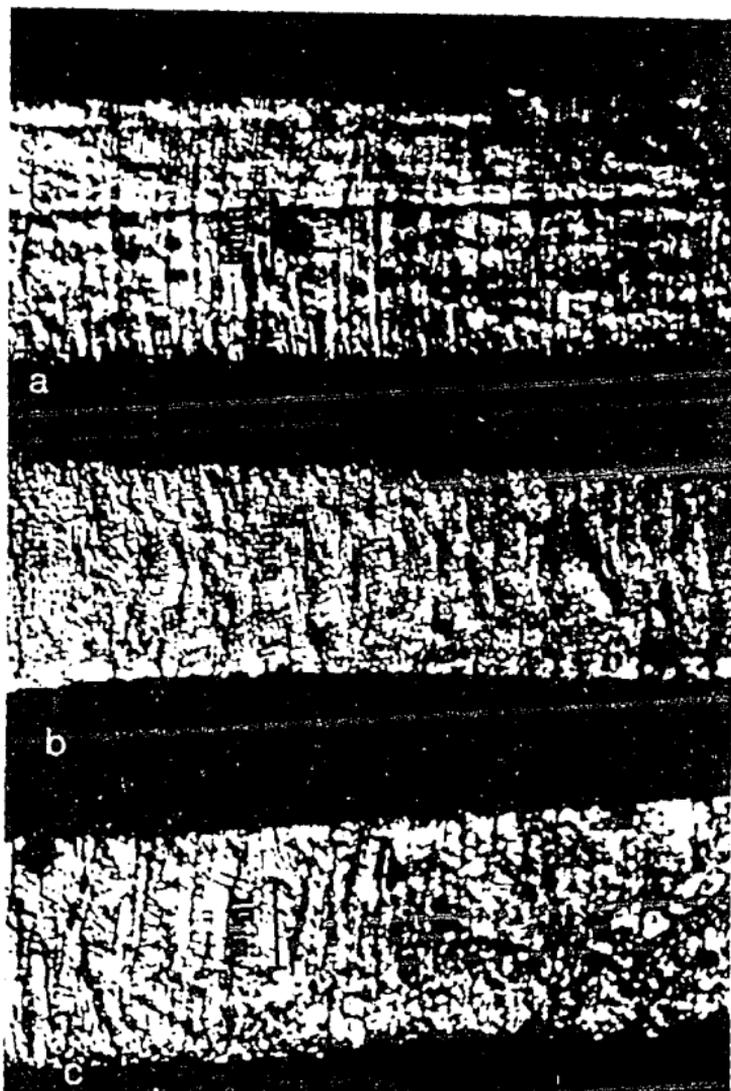


FIGURA 4.2.1' Microestructura de la aleación Cu-Cr-Zr obtenidas por solidificación rápida a 1000V. (a) Sin tratamiento térmico. (b) Envejecida a 200 C por una hora. (c) Envejecida a 500 C por una hora.

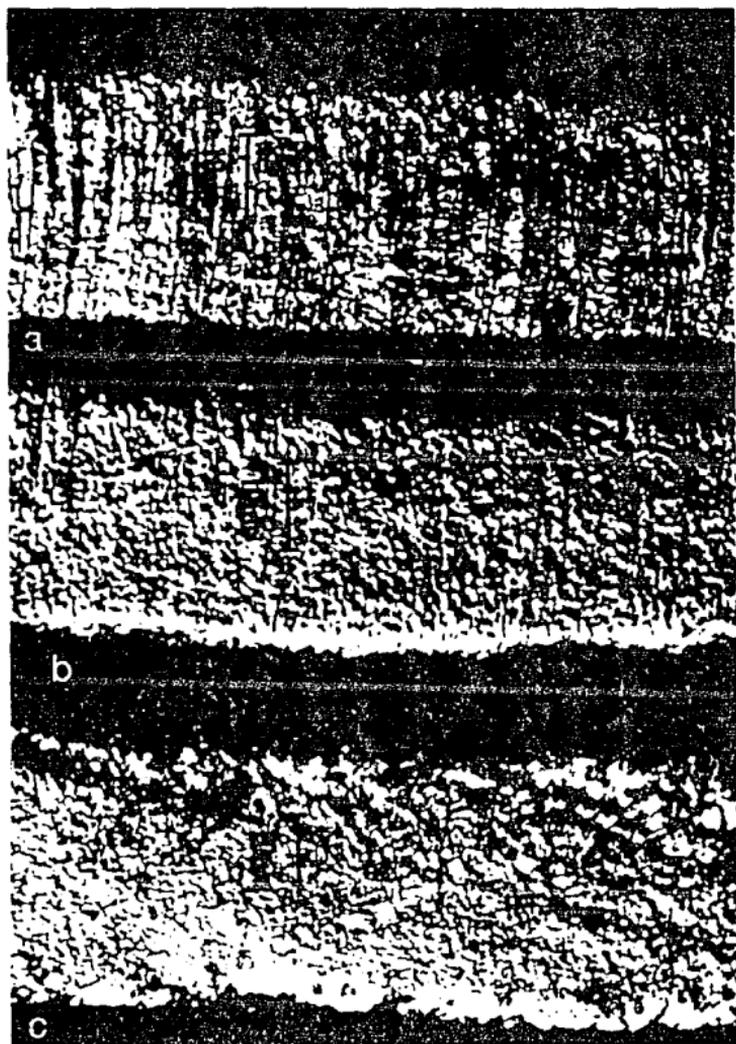


Fig. 1. Aspecto microscópico de la reacción superficial obtenida por solidificación rápida a 1000X. a) Sin tratamiento térmico. b) Envejecida a 400 C por una hora. c) Envejecida a 500 C por una hora.

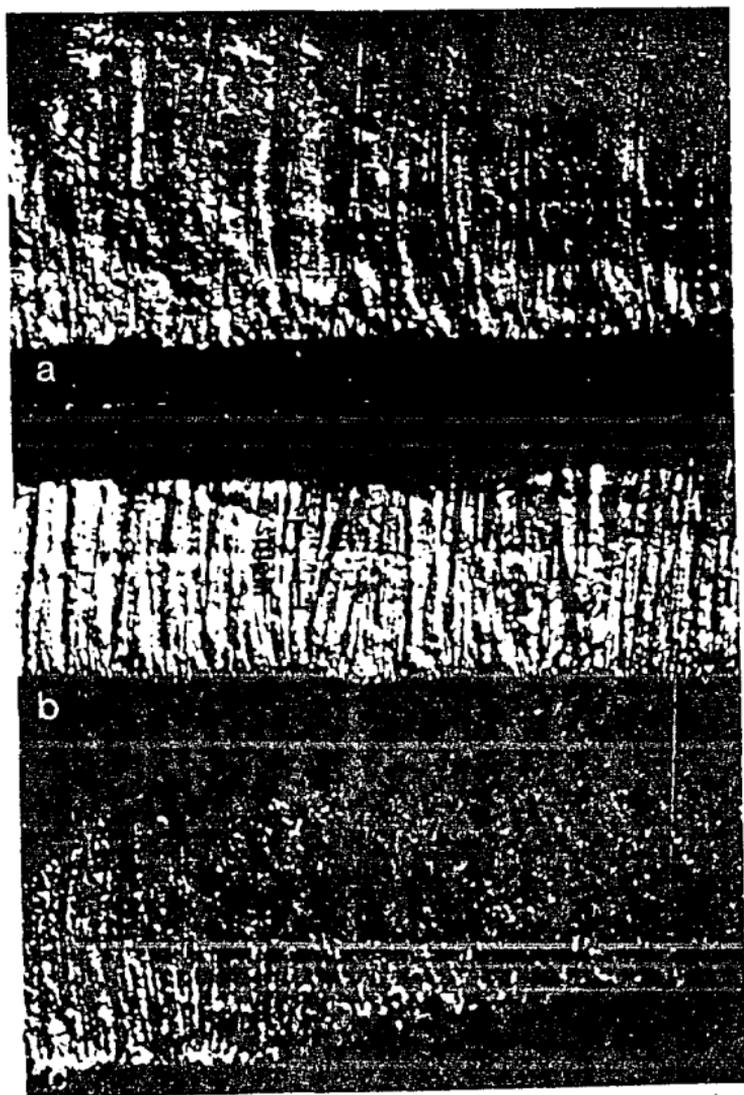


FIGURA 4.7. AMicroestructura de la aleación Cu-Cr obtenidas por solidificación rápida a 1000X. a) Sin Tratamiento térmico. b) Envejecida a 200 C por una hora. c) Envejecida a 500 C por una hora.

## Parámetro de Red.

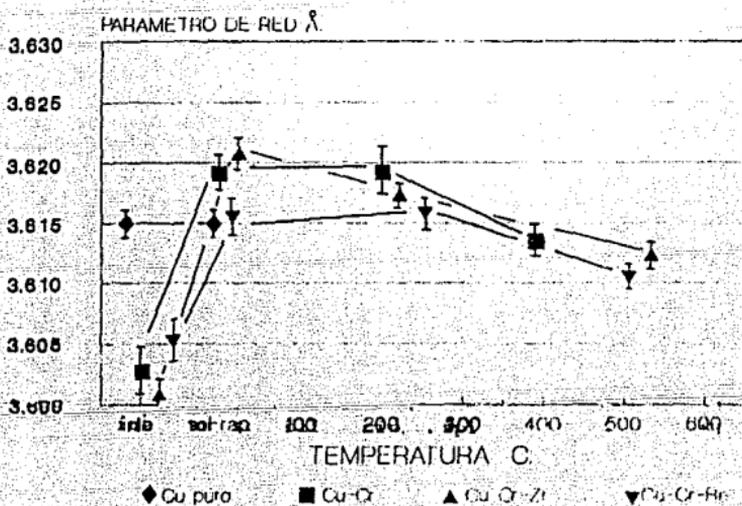


FIGURA 4.3 Parámetro de red para las aleaciones base Cobre.

## Cobre. Solidificación Rápida.

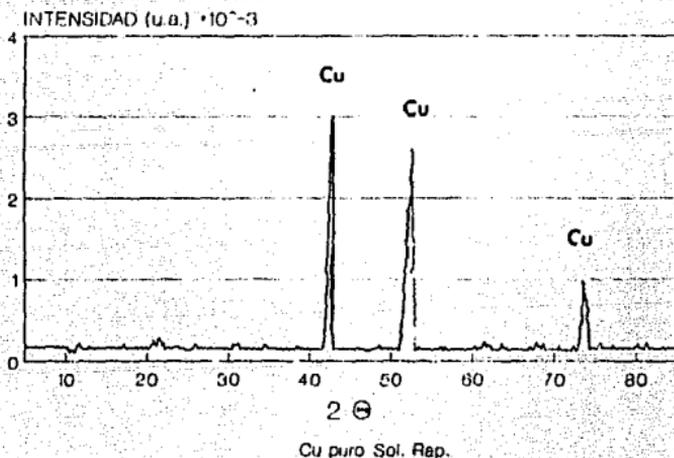


FIGURA 4.3.1 Difractograma para Cu puro solidificado rápidamente, con un barrido  $2\theta$  de 19.999 a 89.999 y con una intensidad máxima de 2534 u.a.

## Cu-1.02%Cr Condición Inicial.

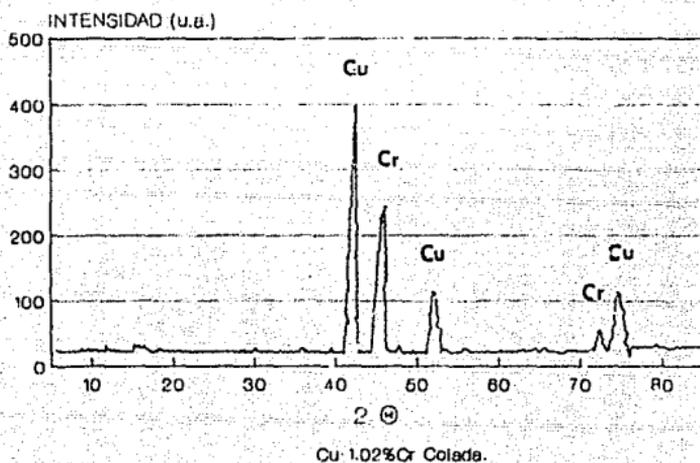


FIGURA 4.3.2 Difractograma de la aleación Cu-Cr en su estado de llegada; con picos de intensidad relativa correspondientes a Cu y Cr.

## Cu-1.02%Cr Solidificación Rápida.

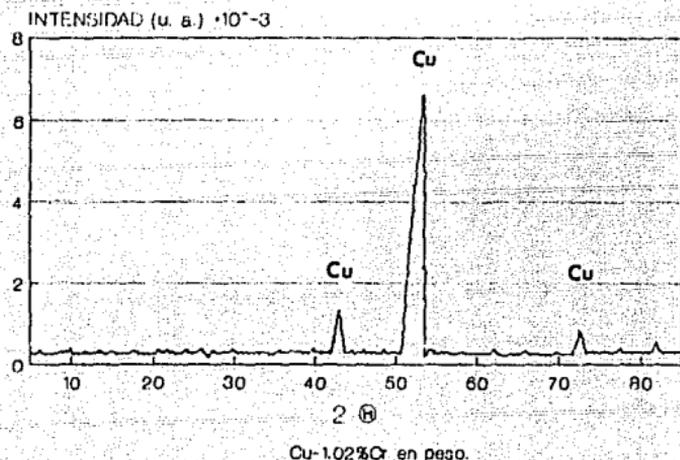


FIGURA 4.3.3 Difractograma de la aleación Cu-Cr obtenida por solidificación rápida, con una intensidad máxima de 5693 u.a.; sólo se observan los picos correspondientes a Cu.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Cu-1.02%Cr  
Sol. Rap. y TT a 200°C

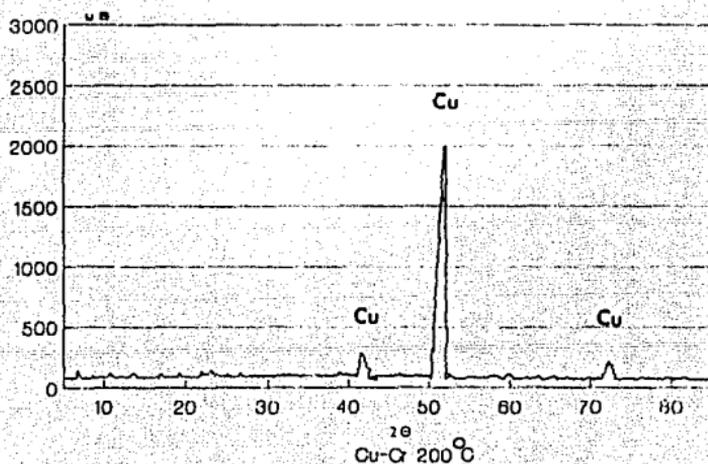


FIGURA 4.3.4 Difractograma de la aleación Cu-Cr obtenida por solidificación rápida y tratada térmicamente a 200°C; con un pico máximo de intensidad de 1578 u.a.

**Cu-1.02%Cr**  
**Sol. Rap. y TT 400 °C**

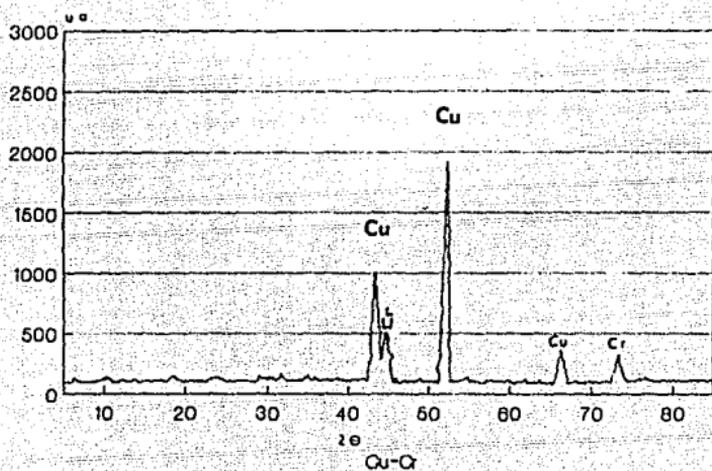
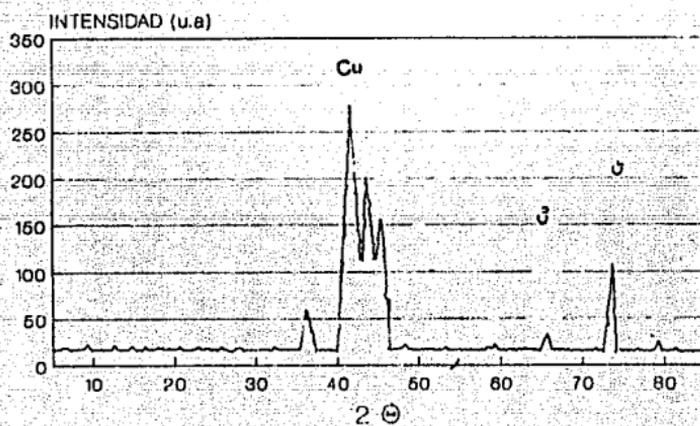


FIGURA 4.3.5 Difractograma de la aleación Cu-Cr obtenida por solidificación rápida y tratada térmicamente a 400°C; con un pico máximo de intensidad de 1468 u.a.

## Cu-Cr-Zr

Condición de Inicial.



Cu-Cr-Zr Llegada.

FIGURA 4.3.6 Difractograma de la aleación Cu-Cr-Zr en estado de llegada, que presenta picos correspondientes a Cu, Cr y Cu<sub>5</sub>Zr.

## Cu-Cr-Zr. Solidificación Rápida.

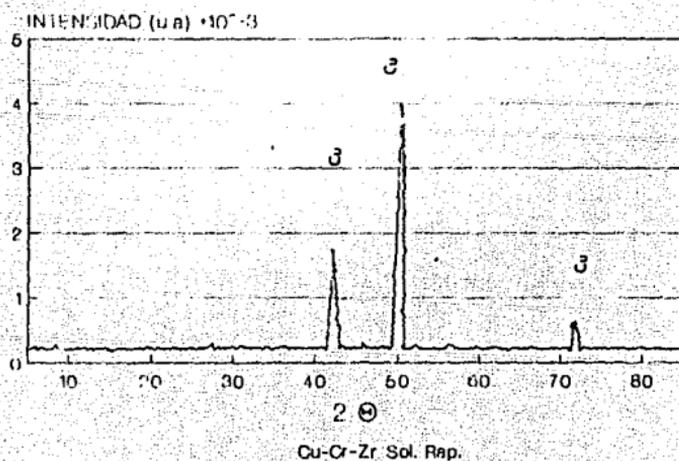


FIGURA 4.3.7 Difractograma de la aleación Cu-Cr-Zr solidificada rápidamente.

# Cu-Cr-Zr. Sol. Rap. y TT 200°C.

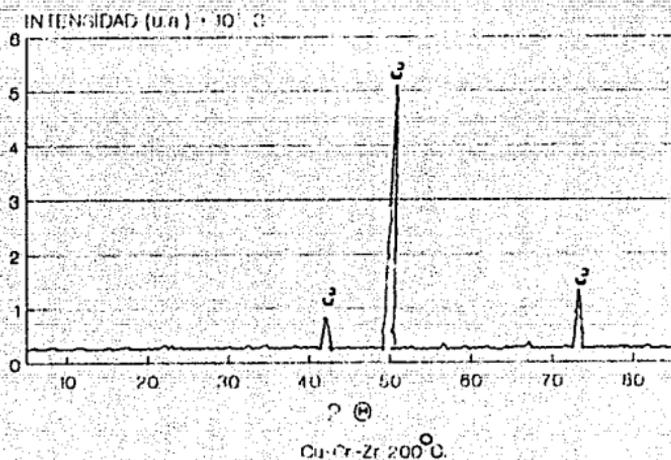


FIGURA 4.3.8 Difractograma de la aleación Cu-Cr-Zr solidificada rápidamente y tratada térmicamente a 200°C durante una hora.

# Cu-Cr-Zr

Sol. Rap y TT 500°C

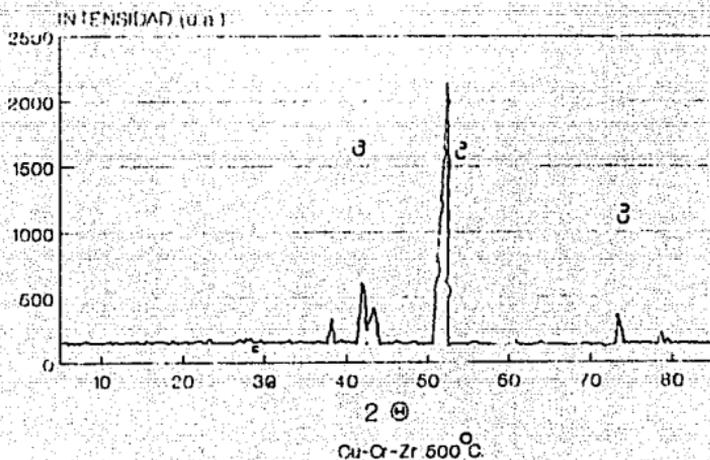


FIGURA 4.3.9 Difractograma de la aleación Cu-Cr-Zr solidificada rápidamente tratada térmicamente a 500°C durante una hora.

## Cu-Be condición inicial.

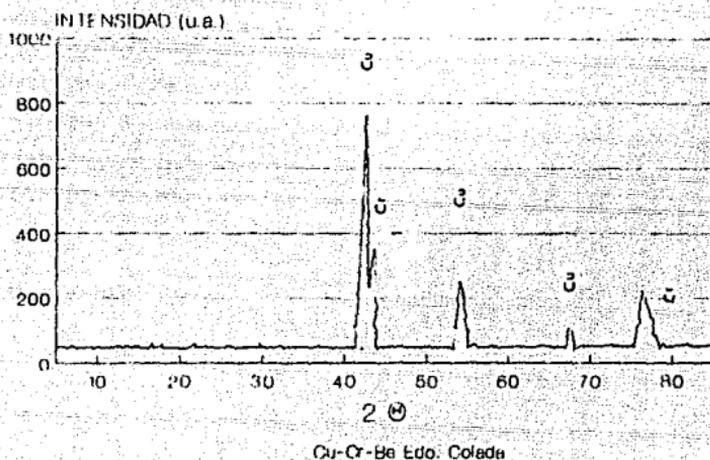


FIGURA 4.3.10 Difractograma de la aleación Cu-Cr-Be en su condición inicial de colada.

## Cu-Be Solidificación Rápida

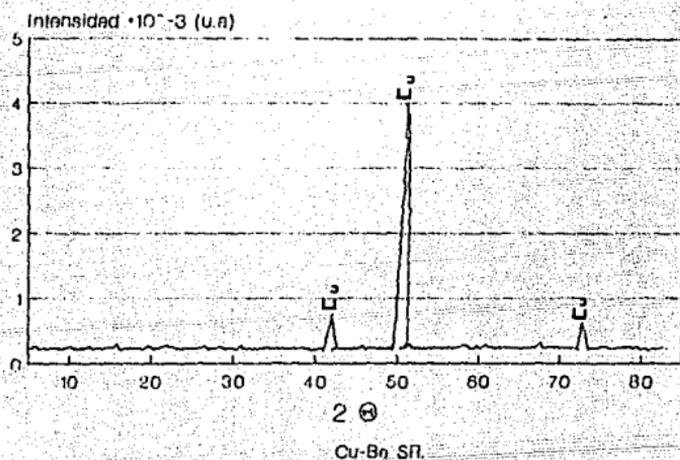


FIGURA 4.3.11 Difractograma de la aleación Cu-Cr-Be solidificada rápidamente por la técnica del bloque frío.

# Cu-Be

Sol. Rap y TT 200 °C

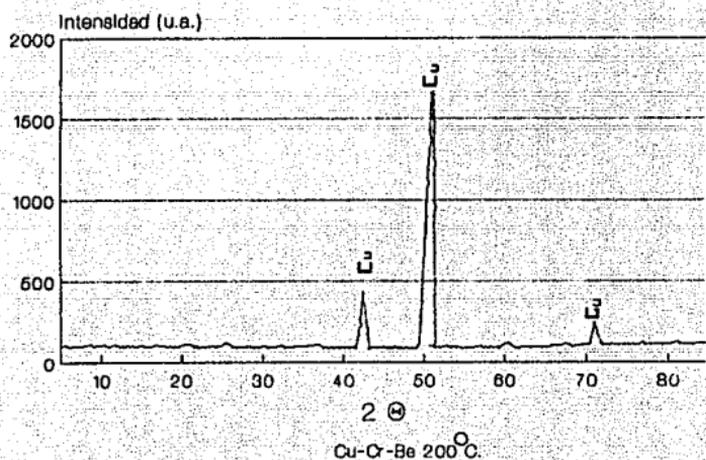


FIGURA 4.3.12 Difractograma de la aleación Cu-Cr-Be solidificada rápidamente por la técnica del bloque frío y tratada térmicamente a 200°C durante una hora.

**Cu-Be**  
Sol. Rap y TT 500°C.

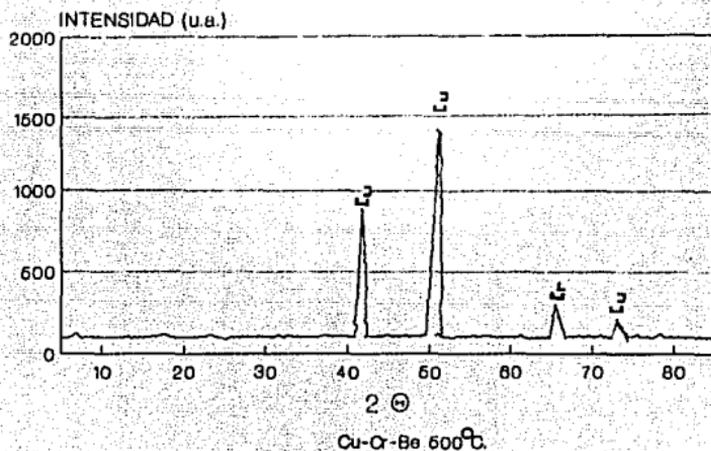


FIGURA 4.3.13 Difractograma de la aleación Cu-Cr-Be solidificada rápidamente por la técnica del bloque frío y tratada térmicamente a 500°C durante una hora.

## MICRODUREZAS VICKERS

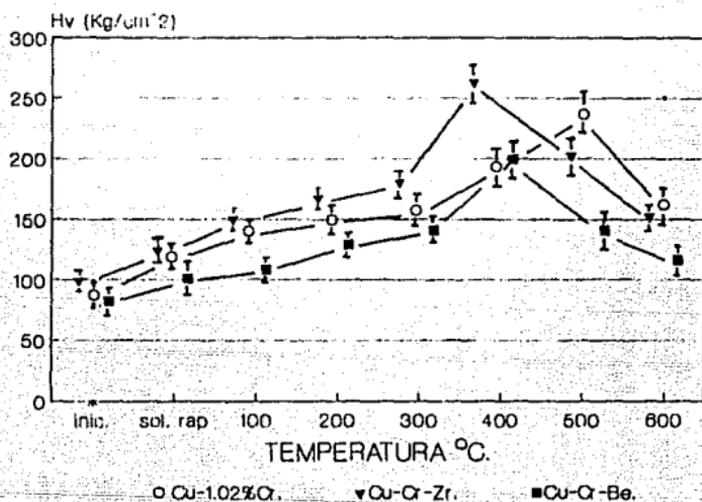


FIGURA 4.4.1 Microdureza Vickers para las aleaciones base Cobre.

# CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

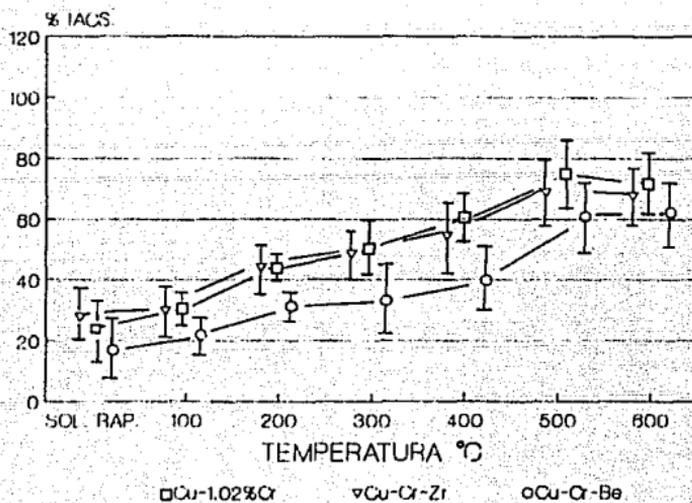


FIGURA 4.5.1 Conductividad eléctrica para las aleaciones base Cobre.

## CAPITULO 5

## DISCUSION DE RESULTADOS

## 5.- DISCUSION DE RESULTADOS.

### 5.1 MICROESTRUCTURAS.

En este apartado del capítulo se discutirá acerca de las microestructuras de las aleaciones aquí estudiadas, tomando como parámetro de comparación, la forma de obtener cada una de las aleaciones.

#### 5.1.1 Aleación Cu-Cr.

##### Estructura de colada.

De acuerdo a la figura 4.1.3, se puede observar que la estructura de colada consiste de granos de fase  $\alpha$  y un precipitado del tipo eutéctico rico en Cromo. Con referencia al diagrama de fases Cu-Cr (2.4.2) se puede observar que existe un punto eutéctico a la temperatura de  $1076.2^{\circ}\text{C}$  y a una concentración de 0.65% en peso de Cr. Sin embargo no se hace referencia a la estructura cristalina, ni al tipo de eutéctico encontrado en este diagrama, por lo que esta fase siempre se refiere como aquella rica en Cromo.

##### Solidificación Rápida.

Con el propósito de poder modificar la morfología y posiblemente la constitución de esta aleación, así como la presencia de fases secundarias, se procedió a solidificarla rápidamente.

La Figura 4.2.4 muestra en detalle la fotomicrografía de la microestructura obtenida en esta aleación después de ser solidificada por el método de la rueda girante (melt spinning). Como se puede observar, el espaciamiento interdendritico estuvo en el rango de  $1.4 \pm 0.2 \mu\text{m}$ , que comparado con el valor del espaciamiento celular de la aleación colada por el método tradicional la cual mostro un espaciamiento celular de  $\sim 30 \mu\text{m}$ , presenta (la aleación solidificada rápidamente) un refinamiento

dendrítico de un orden de magnitud. Así mismo la presencia de fases secundarias o del eutéctico rico en Cromo se ve suprimida casi en su totalidad.

La estructura columnar obtenida por solidificación rápida en esta aleación de Cobre-Cromo es similar a las reportadas para Cobre-Boro[6], Cobre-Zirconio[43] y Cobre-Níquel[44], lo cual demuestra una vez más la ventaja del refinamiento de grano de esta aleación cuando se procesa por solidificación rápida.

### 5.1.2 Aleación Cu-Cr-Zr.

#### Estructura de colada.

La estructura de colada de la aleación Cu-Cr-Zr es presentada en las Figuras 4.1.1 y 4.1.6, en estas se pueden observar que existe una zona de fase  $\alpha$  de Cobre, un precipitado eutéctico ( $\alpha$ +Cr<sub>5</sub>Zr) cuyas características i.e estructura cristalina, son algunas veces confusas, como la reportada en[8], sin embargo, la naturaleza de este eutéctico o fase secundaria (Cu<sub>5</sub>Zr), será discutida con más detalle posteriormente. y finalmente un precipitado rico en Cromo.

#### Solidificación Rápida.

Para la aleación Cu-Cr-Zr obtenida por solidificación rápida (Figura 4.2.2 a) se puede observar un espaciamiento interdendrítico de  $0.9 \pm 0.2 \mu\text{m}$ , mientras que para esta misma aleación es su estado de colada presenta un espaciamiento celular de  $\sim 30 \mu\text{m}$ , reduciendo una vez más en un orden de magnitud la espaciamiento interdendrítico.

Por otra parte se observa una estructura de grano columnar en los listones solidificados rápidamente en la Figura 4.2.2.a, que son semejantes a las reportadas para la aleación Cu-0.67%Zr[41] solidificada rápidamente.

### 5.1.3 Aleación Cu-Cr-Be.

#### Estructura de colada.

La Figura 4.1.4 presenta la fotomicrografía de la aleación Cu-Cr-Be, en esta aleación se pueden observar zonas de granos equiaxiales de  $\sim 3\mu\text{m}$  y un precipitado intercélular.

#### Solidificación Rápida.

En la figura 4.2.3 se observa la fotomicrografía de la aleación Cu-Cr-Be por SR, en esta se observa una estructura de grano columnar, semejante a las observadas anteriormente para las aleaciones Cu-Cr y Cu-Cr-Zr; el espaciamiento interdendrítico para esta aleación es de  $\sim 0.4\mu\text{m}$  alcanzando una vez más un orden de magnitud menor en el refinamiento de grano.

En lo que respecta a la comparación a nivel microestructural de las aleaciones base Cobre solidificadas por el método tradicional de fundición, colada en molde de metal, se puede apreciar que la estructura de estas aleaciones se modifica considerablemente una vez que estas han sido procesadas por la técnica de solidificación rápida del bloque frío, por lo que de ahora en adelante nos concentraremos a discutir los resultados obtenidos en listones de las aleaciones base Cobre solidificadas rápidamente con y sin tratamiento térmico.

## 5.2 CARACTERIZACION DE LA MICROESTRUCTURA

Como se menciono anteriormente, la estructura obtenida en los listones de las aleaciones base Cobre, fue básicamente una estructura columnar que corre desde la base del liston que estuvo en contacto con la rueda de Cobre, hasta la superficie del mismo ( $\sim 50\mu\text{m}$ ). El espaciamiento interdendrítico fue menor (en todos los casos) de  $2\mu\text{m}$  y las fases secundarias del tipo nanométrico. Con el propósito de identificar con mayor precisión el tipo de fases secundarias presentes en los espaciamientos interdendríticos en la condición de solidificación rápida y en el

espaciamiento interdendrítico y/o matriz después del tratamiento térmico así como la variación en parámetro de red de la fase fcc  $\alpha$ -Cu, se utilizó la técnica de difracción de rayos-X.

En la aleación de Cu-1.02%Cr en la condición de solidificación rápida se detectó únicamente en base al espaciamiento interatómico, los valores de  $hkl$  e intensidad relativa reportados en [39], tres picos (43.262, 50.395 y 73.917 de  $2\theta$ ), los precipitados interdendríticos nanométricos no fueron detectados por esta técnica.

El difractograma de la aleación Cu-Cr-Zr por SR presentó los picos correspondientes a la fase fcc  $\alpha$ -Cu (43.183, 50.300, 73.917 de  $2\theta$ ), no detectando ninguna fase secundaria de Cromo o de Zirconio, de tal forma que estos últimos se encontraban en solución sólida y es por esta razón que no son detectables. Para esta misma aleación tratada térmicamente a 200°C se observan únicamente los picos correspondientes a la fase  $\alpha$ -Cu, sin embargo la intensidad de los picos es menor ya que el máximo es de tan sólo 3203 u.a., por 4362 u.a. que alcanza el anterior difractograma este comportamiento sugiere que, debido al tratamiento térmico existe una reorientación atómica. Finalmente para esta misma aleación tratada térmicamente a 500°C y con base en estudios recientes [31] de relación estructura-propiedades para aleaciones Cu-Zr y Cu-Zr-Cr en donde se ha identificado que el precipitado eutéctico entre las aleaciones Cu-Zr es la fase  $Cu_3Zr$  (34% en peso de Zr); sin embargo otros investigadores, usando técnicas de microscopía electrónica han identificado tres posibles composiciones de la fase intermetálica en el diagrama de fases Cu-Zr:  $Cu_4Zr$  (26.4% en peso de Zr) [45],  $Cu_9Zr_2$  (24.2% en peso de Zr) [46] y  $Cu_5Zr$  (22.3% en peso de Zr) [47, 48, 49]; podemos identificar la presencia de las fases  $Cu_3Zr$  y Cr, puesto que los valores de  $2\theta$  correspondientes a los picos de estas fases que son proporcionados por los estudios de Lou y Grant [8] son los mismos encontrados en el difractograma de la aleación Cu-Cr-Zr tratada térmicamente a 500°C.

Con respecto a la aleación Cu-Cr-Be, se puede observar que para la muestra obtenida por SR, no existe la presencia de fases secundarias de Cr o de Be, esto está en función de que estos elementos se encuentran en solución sólida con el Cobre de tal forma que no son detectables; un comportamiento similar es observado en las muestras tratadas térmicamente a 200°C y 500°C en las que no se puede determinar la presencia de precipitados submicroscópicos porque sólo aparecen los picos correspondientes a la fase  $\alpha$ -Cu.

### 5.3 PARAMETRO DE RED.

Con objeto de observar el efecto de los elementos aleantes promotores de precipitación en la red cristalina de Cobre, se determinó el parámetro de red de las aleaciones, en las condiciones al parecer más interesantes.

Para Cobre puro el cálculo de parámetro de red fue igual a  $3.6150 \pm 0.0001$  Å tanto para la condición de llegada, como para la muestra solidificada rápidamente, este valor es el mismo que el encontrado en la literatura[39] y sirvió como base para comparar el efecto en el valor de parámetro de red en las aleaciones aquí estudiadas.

Para la aleación Cu-Cr el parámetro de red de la muestra solidificada rápidamente ( $3.6186 \pm 0.0041$ ), tiene un valor mayor al de Cobre puro solidificado rápidamente ( $3.6150 \pm 0.0001$ ), debido a que el diámetro atómico de Cromo ( $2.57$  Å) es mayor al del Cobre ( $2.551$  Å)[50], de esta manera al sustituir un átomo de Cromo a uno de Cobre provoca que la red se distorsione, incrementando el parámetro de red al valor registrado.

La aleación Cu-Cr-Zr, tiene un comportamiento similar al anterior, siendo esta la que mayor distorsión en la red presenta

(3.6208±.0010) debido al diámetro atómico del Zirconio (3.190Å)[50], teniendo la misma explicación que la aleación anterior.

Por último la aleación Cu-Cr-Be presenta un parámetro de red (3.6156±.0053), que es similar al del Cobre puro, esto se debe a que el diámetro atómico del Berilio es de tan sólo 2.250Å, de tal forma que al sustituir un átomo de Berilio por uno de Cobre en la red atómica esta no presenta cambios significativos.

#### 5.4 MICRODUREZA

Con objeto de observar la estabilidad térmica y la respuesta al tratamiento térmico de envejecimiento de las aleaciones base Cobre en estudio, se determinó su microdureza Kg/cm<sup>2</sup>, con una carga de 0.01Kg y un tiempo de exposición de 10 segundos, los resultados son reportados en la Tabla 4.4.1 y en la Figura 4.4.1; en estas se puede apreciar que las aleaciones obtenidas por el método tradicional (lingote-forja) presentan un valor menor de microdureza que las obtenidas por solidificación rápida, cuyo valor es ~25kg/cm<sup>2</sup> mayor que las anteriores, esto demuestra como las aleaciones de la segunda generación poseen mejores propiedades mecánicas que las de la primera. Comparando los resultados de dureza para las aleaciones obtenidas por SR, se observa como la aleación Cu-1.02%Cr presenta un valor de dureza igual a 127.6±9 Kg/cm<sup>2</sup>, que es mayor a 120.2±4 y 100.6±9 Kg/cm<sup>2</sup> que presentan las aleaciones Cu-Cr-Zr y Cu-Cr-Be respectivamente. En estas aleaciones se observa como la microdureza se incrementa como una función de la temperatura de tratamiento térmico, hasta llegar a un máximo, que para la aleación Cu-Cr-Zr es de 261.3±13 a 400°C cuando para la aleación Cu-Cr es de tan sólo 199.4±13 y 200.5±14 Kg/cm<sup>2</sup> para la aleación Cu-Cr-Be a la misma temperatura de tratamiento, de tal forma que la aleación Cu-Cr-Zr presenta una mejor respuesta al tratamiento térmico que la aleaciones Cu-Cr y Cu-Cr-Be, ya que al comparar sus valores esta es ~30% mayor;

la aleación Cu-Cr continua incrementando su valor cuando es sometida a 500°C alcanzando un máximo de dureza de 243.4<sub>+12</sub> que comparado con la aleación Cu-Cr-Zr es menor en ~10%; finalmente todas las aleaciones presentan un decremento en sus valores de dureza debido a la precipitación de fases secundarias y a la pérdida del efecto de la extensión de la solubilidad sólida de los elementos aleantes.

Los valores de microdureza de las aleaciones Cu-Cr y Cu-Cr-Zr obtenidas por SR fueron comparados con los datos obtenidos por Tenwick y Davies[2] para aleaciones binarias Cu-Cr y Cu-Zr con objeto de investigar cual es el efecto de un tercer elemento aleante (en este caso Zirconio en Cu-Cr); en primer término la referencia reporta una microdureza de ~80 Kg/cm<sup>2</sup> para la aleación Cu-1.02%wtCr (Cu-1.243%atCr), que para la aleación aquí estudiada con esa misma composición fue de 120.2<sub>+4</sub>, tal valor implica un incremento en la dureza de ~50%; por otra parte para la aleación que contiene Cu-Cr3.307at%-Zr0.1732at%, el valor de dureza obtenido para la muestra obtenida por SR es de 127.6<sub>+9</sub>, comparando este valor con el obtenido en la referencia antes mencionada (~100Kg/cm<sup>2</sup>), se observa que la aleación incrementa su dureza en ~27%, presumiblemente como una función de la adición de Zirconio, comprobando así que este elemento es el mejor promotor del endurecimiento por precipitación.

## 5.5 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.

En la conductividad eléctrica de las aleaciones en estudio se observo que todas presentan un comportamiento similar, presentando un valor bajo en el estado de solidificación rápida, para después incrementar bruscamente su valor debido a que los atomos de soluto son removidos de la solución sólida[2] por efecto del tratamiento térmico, hasta llegar a un máximo de conductividad eléctrica en la temperatura de ~500°C, para finalmente presentar una variación pequeña en la temperatura superior ~600°C.

La aleación que presentó mejores propiedades eléctricas como una función de la temperatura de tratamiento térmico fue la aleación Cu-Cr que presentó un máximo de conductividad eléctrica de  $76.4 \pm 10$  %IACS a  $500^{\circ}\text{C}$ , superior en tan sólo 3 unidades a la aleación Cu-Cr-Zr a esa misma temperatura, descartando a la aleación de Cu-Cr-Be que presenta valores menores que las dos primeras; por otra parte la aleación Cu-Cr-Zr aumenta su valor de conductividad aun a  $600^{\circ}\text{C}$  ( $74.3 \pm 11$  %IACS), situación que no ocurre con la aleación Cu-Cr puesto que esta disminuye su valor de conductividad.

Respecto a la literatura se encontró que, la aleación Cu-Cr presenta un valor de  $63.5 \pm 8$  %IACS a  $400^{\circ}\text{C}$ , valor que es muy similar a reportado por Tenwick y Davies[2] ( $\sim 60$  IACS), para la aleación con mayor contenido de Cromo (Cu-Cr-Zr) se encontró un valor de  $55.3 \pm 10$  %IACS, y para una aleación sin Zirconio y con % de Cromo estudiada por los autores antes mencionados el valor fue de  $\sim 40$  %IACS, tal resultado comprueba que, al aumentar el contenido de elementos aleantes promotores del envejecimiento el valor de la conductividad eléctrica del material disminuye, como un efecto de la aparición de precipitados.

## CAPITULO 6

CONCLUSIONES.

## 6.- CONCLUSIONES.

Las fases secundarias detectadas en el estudio de las aleaciones ternarias Cu-Cr-Zr, mediante la técnica de difracción de rayos X fueron: a)  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  y b) fase Cobre rica en Cromo.

Con respecto a las propiedades mecánicas de los materiales aquí estudiados, la aleación Cu-Cr-Zr producida por solidificación rápida SR., presentó la dureza más alta (~300 HV) al ser tratada térmicamente por envejecimiento a una temperatura de 400°C; logrando de esta manera superar el valor de dureza de las aleaciones Cu-Be en más de un 50% y a las aleaciones binarias Cu-Cr y Cu-Zr en ~10%, proporcionando así, una razón para utilizar las aleaciones Cu-Cr-Zr SR en lugar de las tradicionales Cu-Be.

En lo que se refiere a las propiedades eléctricas, la aleación binaria Cu-Cr SR., presentó las mejores características de conductividad (~75% IACS) por encima de la aleación Cu-Cr-Zr SR., por tan sólo ~5%; por lo tanto las aleaciones binarias tienen un mejor comportamiento eléctrico que las ternarias, debido a la presencia de más de un elemento aleante y el efecto que tiene este sobre la matriz; ya que la conductividad eléctrica está en función de la distribución y el tamaño de los dispersoides de los precipitados, así al haber más de un elemento aleante existe mayor cantidad de precipitados y por tanto la conductividad eléctrica disminuye.

Finalmente la aleación Cu-Cr-Zr SR., es la aleación con mayores propiedades en conjunto, confirmando así, la tesis de utilizarla como un viable sustituto de las aleaciones Cu-Be y evitando así la toxicidad de estas últimas.

## BIBLIOGRAFIA.

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- S. Karpel, Desarrollo de aleaciones espinoidales de Cu-Ni-Sn, Industrial World en español, mayo 1990, pp 22.
- 2.- M.J. Tendwick and H.A. Davies, Enhanced Strength in High Conductivity Copper Alloys, J. Mat. Sci., 98 (1988) 543.
- 3.- Metals Handbook Ninth Edition, vol. 2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals, ASM, 1979 pp.232-260.
- 4.- S. H. Avner, Introduction to Physical Metallurgy, 1974 McGraw Hill Book Co. U.S.A., cap 6 pp 1982.
- 5.- A. Rotem, D. Shechtman and A. Rosen, Met. Trans. A, 19A(1988)2279.
- 6.- E. Batawi, M.A. Morris and D.G. Morris, Microstructural Stability of Rapidly solidified Cu-B alloys, J. Mat. Sci. Eng., 98 (1988) 161.
- 7.- Metals Handbook Ninth Edition, vol. 4 Heat Treating, ASM, 1979, pp 736.
- 8.- M.Y-W. Lou and N.J. Grant, Identification of Cu<sub>5</sub>Zr Phase in Cu-Zr Alloys. Metallurgical Transactions A, vol 15A, July 1984, pp1491.
- 9.- M.C. Martinez R. "Solidificación Rápida de Aleaciones de Mg con Alta Resistencia a la Tensión", Tesis, Dpto de Metalurgia, Facultad de Química, UNAM, 1990.
- 10.- P. Duwez et al. J Appl. Physl, 1960, pp 31, 1136, 1137 y 1500.

- 11.- G. Falkenhagen and W. Hofmann, Z. Metallkunde, 1952, 43, 69-81
- 12.- H. Jones in "Rapid Solidification of metals and alloys" , the Institution of Metallurists, 1982 pp.15-20.
- 13.- B. Cantor in "Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys" ed. B H Kear and B C Giesen (North Holland, New York 1982) p 317.
- 14.- A G Gillen and B Cantor to be published
- 15.- C Hayzelden, J J Rayment and B Cantor, Acta Met. 31 (1983) 379.
- 16.- J. Juárez, B. Campillo y J.L. Albarrán., Reporte Técnico Parcial, Clave P126CCO T894561, "Desarrollo de aleaciones de Cobre con alta resistencia a la tensión y alta conductividad eléctrica por solidificación rápida" Consejo Nacional De Ciencia y Tecnología 1990.
- 17.- G. C. Weatherly, P. Humble and D. Borland, Acta Met., 27(1979)1815
- 18.- M. A. Morris, E. Batawi and D. G. Morris, Mat. Sci. and Engineering, 98(1988)478.
- 19.- T. B. Massalski, C. G. Woychik and J. Dutkiewicz, Met. Trans A. 19A(1988)1853
- 20.- C. Caesar and U. Koster, Mat. Sci and Engineering, 98(1988)339
- 21.- CRC Handbook of Chemistry and Physics 61st edition 1980-1981, ppB13.

22.- Metals Handbook 8th edition vol 8., Metallography, Structures and Phase Diagrams, ASM, 1973, pp 271, 290, 302, 348, 355, 359.

23.- W. B. Pearson "Handbook of Lattice Spacings and structures of Metals", Vol. 1, 1958 y Vol. 2 1967.

24.- M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys" 2nd Ed., McGraw-Hill, 1958.

25.- R. P. Elliot, "Constitution of Binary Alloys, First Supplement", McGraw-Hill, 1969.

26.- R. Hultreng, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelley, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys", American Society for Metals, 1973.

27.- C. E. Lundin, D. J. McPherson and M. Hansen, Trans Met Soc AIME, Vol 197, 1953, p 273-278.

28.- M. J. Saarivirta, Trans Met Soc AIME, Vol 218, 1960, p 431-437.

29.- G. Hillman and W. Hofmann, Z Metallk, Vol 56, 1965, p 279-286.

30.- L. Meny and M. Champing, Comm Energie At (France), Rept CEA-R-3517, 1968.

31.- Metals Hand book Ninth Edition, vol. 2 Properties and Selection Nonferrous Alloys and Pure Metals, ASM, 1979 pp. 240, 246.

32.- Annual Book of ASTM Standards. Part 6 Copper and copper alloys, ASTM, 1977, pp. 381.

33.- V. Rivera, P. Anaszkiwicz, J.R. de la Herrán, R. Reséndiz y E. Vargas. Prototipo Para Fabricar Metales Amorfos., Revista de la Sociedad Mexicana de Instrumentación, A.C., Instrumentación y Desarrollo vol. 2 No. 9 1989, pp45-51.

34.- V. Rivera, Cuando el Desorden se Convierte en Calidad, Ciencia y Tecnología, septiembre 1986, pp 35-37.

35.- M.I. Rosales V., "Desarrollo de Imanes Permanentes a base de Nd-Fe-B" Tesis (Grado maestría), Facultad de Química UNAM, 1990, cap. desarrollo experimental.

36.- Metals Handbook 8th. edition, Metallography, Structures and Phases Diagrams, vol 8, ASM (1973), pp131.

37.- B. D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. 2nd. Ed, Addison-Wesley USA. 1978.

38.- Metals Handbook Ninth edition, vol 10, Materials Characterization, ASM 1985, 325-344.

39.- Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA.

40.- Metals Handbook Ninth edition, vol 8, Mechanical Testing, ASM 1985, 90-108.

41.- Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials, E92, Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia 1984, pp253-263.

42.- CIDECA, Hojas de Datos, Martín Cadbury Printing Group, Milán 1969, pp 1-16.

43.- L. E. Collins and J. R. Barry., Reduced Segregation in Rapidly Solidified Cu-Ni-Sn Alloys., J. Mat. Sci. Eng., 98 (1988) 337.

44.- M.J. Tendwick and H.A. Davies., The Mechanism of Ribbon Formation in Melt-Spun Copper and Copper-Zirconium., Rapidly Quenched Metals., S. Steeb and H. Warlimont (eds), Elsevier Science Publishers B.V., Netherlands., 1985 pp 67.

45.- M.J. Donachie., J. Inst. Metals., 1964, vol. 92, p.180.

46.- J. M. Vitek., Z. Metallkde., 1976, vol. 67, H.8, p.559.

47.- G. Hillmann and W. Hoffman., Z. Metallkde., 1965. vol 56, p.279.

48.- L. Meny, M. Champigny, R. Beltrando and P. Salavn., J. Microscopie, 1967, vol. 6, p. 11.

49.- A. J. Perry and W. Hugi., J. Inst. Metals, 1972, vol. 100, p. 279.

50.- American Institute of Physics Handbook., Third Edition., McGraw-Hill Book Company. 1972., section 7-6.