



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES DEL ESTADO SOLIDO EN LA
FASE BETA DEL SISTEMA CU-AL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN FÍSICA DE MATERIALES

PRESENTA:

AVALOS BORJA, MIGUEL

MÉXICO, D. F.

1994



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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

INTRODUCCION

El presente trabajo tiene como finalidad comprender mejor las dificultades que presenta la obtención de aleaciones de cobre y aluminio. Así como también estudiar las transformaciones de estado sólido que se presentan en el sistema Cu-Al, en el intervalo de composiciones del 10 al 15% de aluminio, en peso; ya que tanto su estudio como los métodos de obtención son nuevos en México.

En este sistema se pueden obtener muestras con diversas propiedades y microestructura, dependiendo del tratamiento térmico utilizado, siendo las más importantes las estructuras martensíticas, debido a que sus propiedades mecánicas pueden ser similares a las de algunos aceros, con la particularidad de ser más ligeras.

La primera sección de la tesis es una recopilación de la información que existe sobre las transformaciones de fase que más comúnmente se presentan en estado sólido. La segunda comprende el trabajo experimental realizado, desde el diseño y construcción de hornos, hasta los métodos de observación al microscopio óptico. La tercera sección describe los trabajos realizados en este sistema, (ϕ Cu-Al); y por último la cuarta da la interpretación de las microfotografías obtenidas, utilizando la teoría tratada en la primera sección.

I.- TRANSFORMACIONES DE FASE EN ESTADO SOLIDO

A.- GENERALIDADES

Un conjunto de átomos o moléculas que han obtenido equilibrio bajo condiciones externas específicas consiste de una o más regiones homogéneas, físicamente distintas. Las regiones de cada tipo se pueden distinguir por un conjunto común de parámetros que definen propiedades intrínsecas como densidad, composición, estructura, etc.; y constituyen una fase del conjunto. Dos fases son diferentes si representan diferentes estados de agregación, diferentes arreglos estructurales, o tienen composiciones diferentes.

En muchos casos se encuentra que al alear dos metales

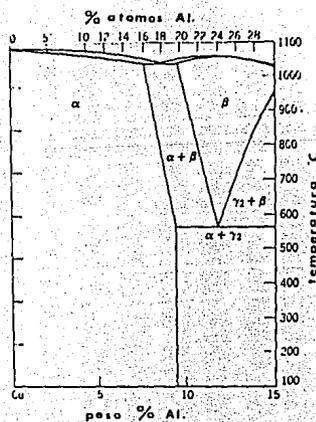


Fig. 1.- Diagrama de fases estables para Cu-Al hasta - 15% Al.

la fase obtenida no corresponde a ninguno de los anteriores y se le denomina fase intermedia o compuesto intermedio.

La Fig. 1 muestra un diagrama de las diversas fases que existen en equilibrio en el sistema Cu-Al, al variar la composición. La fase α corresponde a la fase natural del cobre o sea, estructura cúbica centrada en las caras (cúbico F); la fase β es un compuesto intermedio con estructura cúbica centrada en el interior (cúbico I); y por último la fase δ_2 tiene un arreglo similar al latón δ , i. e.: una celda unitaria formada por 27 celdas intercaladas cúbicos F.

Cuando se hacen templados no siempre se obtienen las mismas estructuras que cuando se enfría muy lentamente, por lo tanto, el diagrama de temperatura vs. composición puede mostrar variaciones. Los principales cambios en el sistema considerado se muestran en la Fig. 2, y son: la obtención de la fase θ con estructura cúbica I ordenada. Martensita (denominada así en honor del Prof. A. Martens) θ' con estructura cúbica F; martensita β' tetragonal ordenado, y δ' martensita ortorrómbica ordenada. La línea O-D en la Fig. 2 indi-

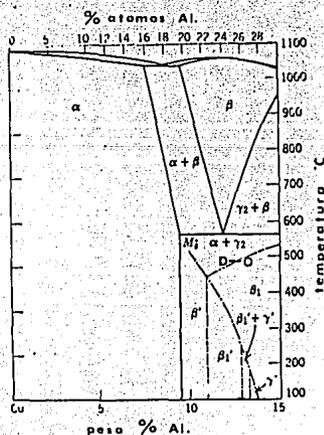


Fig. 2.- Diagrama de fases estables y metaestables para Cu-Al hasta 15% Al.

ca la temperatura de ordenamiento para varias composiciones y M_i muestra el principio de la formación de martensita, al hacer los templados.

A continuación se hace una revisión de las principales características de las transformaciones más conocidas que se llevan a cabo en estado sólido, en las aleaciones metálicas.

B.- TRANSFORMACION MARTENSITICA

1.- Introducción

Muchas transformaciones ~~que~~ principian por procesos de nucleación y dependen, para su posterior crecimiento, de movimientos atómicos activados térmicamente. En las reacciones típicas de esta clase la nueva fase crece a expensas de la antigua por migraciones relativamente lentas de la frontera de interfase. La reacción puede proseguir hasta su totalidad (isotérmicamente), y la región transformada ^{EN GENERAL NO} ~~sufr~~ cambios de forma sustanciales. Estos procesos se conocen generalmente como transformaciones de nucleación y crecimiento y son típicamente distintos de los que involucran transformaciones martensíticas, que solo se encuentran en estado sólido.

Las transformaciones martensíticas dependen de los arreglos de los átomos en el cristal, y de la posibilidad de cambiar de un arreglo a otro por movimientos rápidos y coordinados de muchos átomos a la vez. Sus principales características son, por lo tanto:

a) Invariancia de la Composición Química:

Ya que el proceso de formación de la martensita es formalmente equivalente a la deformación de una red en otra y los desplazamientos atómicos no sobrepasan el parámetro de la red, la composición química tiene que mantenerse esencialmente la misma.

b) Deformaciones Superficiales:

Este tipo de transformaciones se reconoce macroscópicamente por la forma de la martensita, la cual es lenticular y produce levantamientos en una superficie previamente pulida. Esta forma puede atribuirse a las restricciones impuestas por la matriz, dentro de la cual se produce la nueva fase.

c) Orientación Definida:

Los planos y direcciones principales de las dos fases muestran una relación de orientación precisa a ambos lados de la interfase.

d) No Depende del Tiempo:

La reacción principia espontáneamente a una cierta temperatura (M_i) y termina a otra (M_f), ambas dependientes de la historia termomecánica del material, pero no del tiempo, i.e.: si bajamos la temperatura del material a un valor entre M_i y M_f , obtenemos cierta cantidad de transformación, y si mantenemos esa misma temperatura por un tiempo indefinido no obtendremos más martensita, ya que esto solo proseguirá su formación si disminuimos la temperatura.

e) Es Reversible:

Las estructuras cristolinas de la fase original y la martensita pueden ser obtenidas repetidamente al calentar y enfriar lo muestra; además, las placas de martensita sucesivas tienen el mismo tamaño y forma y aparecen en la misma región del cristal.

2.- Aspectos Cristalográficos

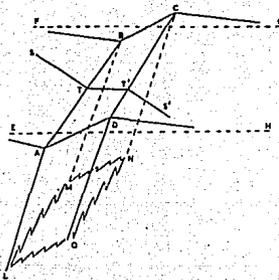


Fig. 3.- Cambios de forma de una placa de martensita.

Las observables macroscópicas de la transformación, se muestran esquemáticamente en la Fig. 3. La región superficial de martensita ABCD, permanece plano pero esta inclinada en AB y CD con respecto al resto de la superficie; Para acomodar la diferencia de altura entre AB y CD deberá haber deformación elástica o plástica en la matriz circundante.

Dentro de la precisión experimental la línea AB no está girada por la transformación, ya que esto se aplica a cualquier superficie, ninguna línea en el plano de interfase deberá estar distorsionada; y considerando que la línea de referencia STT'S' permanece continua, la longitud de las líneas en el plano de interfase deberá ser constante.

Los modelos más simples de deformación, que dejan un plano invariante se muestran en la Fig. 4, y el caso más ge-

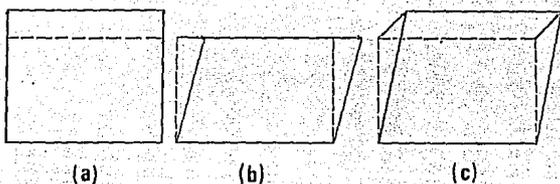


Fig. 4.- Ejemplos de deformaciones que dejan un plano invariante. El original incluye la línea punteada, y la dirección de movimiento se indica por las flechas. La base de la figura representa el plano invariante. a) extensión simple, b) corte simple y c) combinación de a) y b).

neral (Fig. 4 c)) comprende una combinación de extensión y corte simples.

Una condición necesaria y suficiente para que un plano no se distorsione durante una transformación, es que una de las distorsiones principales sea unitaria y las otras --

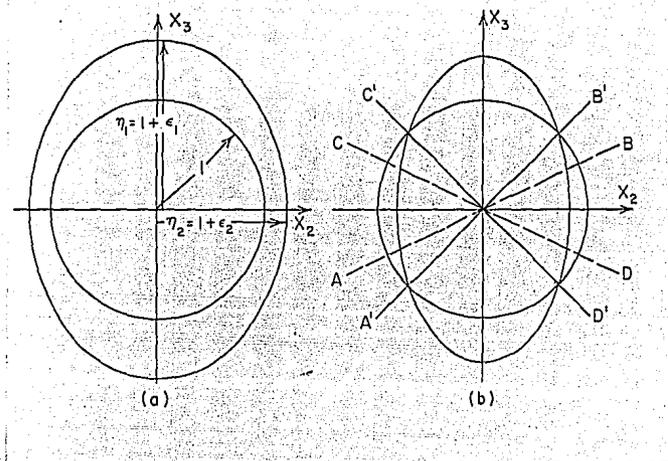


Fig. 5.- a) Sección de una esfera unitaria en el plano $X_2 X_3$, y el elipsoide en el que se transforma debido a las distorsiones η_1 y η_2 . b) Trazas de los planos no distorsionados en sus posiciones iniciales AB , CD , y sus posiciones finales $A'B'$, $C'D'$.

dos mayores y menores que uno, respectivamente; la Fig. 5 muestra un ejemplo de esto. En la Fig. 5 a), aún cuando no haya distorsión perpendicular al plano de la figura, no hay vectores que no hayan sido alterados en longitud, ya que las distorsiones en X_2 y X_3 son ambas mayores que uno. La Fig. 5 b) muestra las trazas de dos planos que aunque rotados, contienen vectores de longitud unitaria, suponiendo que la distorsión en el eje X_1 sea unitaria.

Un medio propuesto para pasar de una estructura cristalina a otra es la llamada distorsión de Bain, la cual efectúa el cambio con la menor deformación posible

Un ejemplo de esto es el cambio de cúbico a ortorrómbico efectuado en $Au-Cd$, Fig. 6; sin embargo se observa que las distorsiones obtenidas η_1 y η_2 son ambas mayores que uno, por lo que dicha transforma--

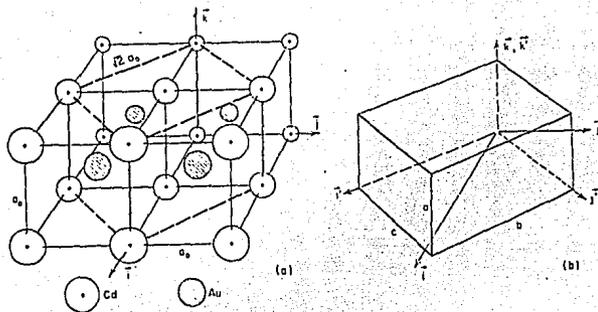


Fig. 6.- a) Estructura cúbica \emptyset en la cual está delimitada una celda cúbica F . b) Celda ortorrómbica obtenida al deformar la cúbica F .

ción no puede dejar un plano invariante de deformación. Además, tampoco produce⁽¹⁾ las relaciones de orientación observadas entre los planos de la interfase.

El modelo de la transformación mejora si se supone⁽²⁾ que la deformación macroscópica consta de dos partes: una - distorsión de Bain que produce el cambio de estructura, y - otra deformación que ajusta el plano y la forma, sin cambiar la estructura. Ejemplos de esto último son el deslizamiento (Fig. 7 c) y el maclado (Fig. 7 e)), en ellos se cambia la forma, pero no la estructura.

Siguiendo con el ejemplo de la Fig. 6, debido a que - la contracción es a lo largo del eje Z , los vectores en el plano $X-Y$ se incrementan en longitud debido a la distorsión de Bain, y sus perpendiculares se acortan. Sin embargo, la estructura ortorrómbica también puede lograrse contrayendo en la dirección de otro eje, por ej. Y , y por lo tanto las dos orientaciones deben ser igualmente probables; y en este segundo caso los vectores en el plano $X-Z$ se alargan y sus perpendiculares se acortan. O sea, los vectores son afecta-

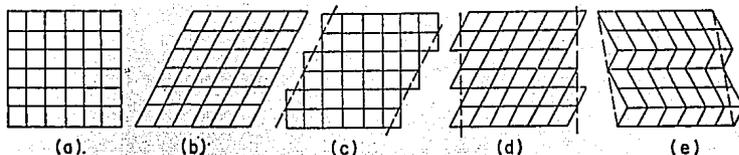


Fig. 7.- Tipos de deformación en transformación martensítica. a) Cristal indeformado, b) Red deformada, c) Deformación invariante de red por deslizamiento, d) Deformación de red y deformación invariante de red por deslizamiento y e) similar a d) pero con maclado en lugar de deslizamiento.

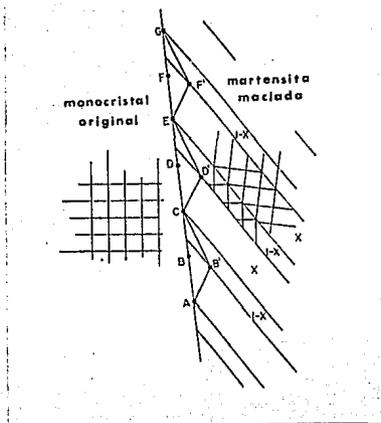


Fig. 8.- El segmento $ABC\dots G$ en la estructura original se transforma en $AB'CD'\dots G$ en la martensita maclada. - Notese que $AB' < AB$ y $B'C > BC$, pero $|ABC\dots G| \approx |AB'CD'\dots G|$

dos de manera opuesta en las dos regiones.

Si fuera posible que la transformación ocurriera alternadamente (i.e.: una fracción volumétrica x con contracción en Z y otra fracción $1-x$ con contracción en Y) entonces, para algún valor de x los vectores en algún plano (o planos) de la estructura original quedarían, en promedio, constantes. En otras palabras, sus cambios de longitud se cancelarían produciendo un plano de deformación invariante y minimizando la energía ^{ELÁSTICA} asociada con el ajuste de las estructuras en el plano de contacto. La Fig. 8 muestra un diagrama del producto maclado y de una línea en el plano de interfase que se conserva, en promedio, sin distorsión.

También es posible ⁽³⁾ formular la teoría con deslizamiento, como deformación que deja la red invariante, en lugar de considerar el maclado (y aún con una combinación de ambos). La Fig. 9 muestra los dos casos; en a) el ángulo de corte α corresponde a x (fracción de maclado en b)) y depende también de los parámetros de red de la aleación y del plano y dirección del corte que deja la red invariante.

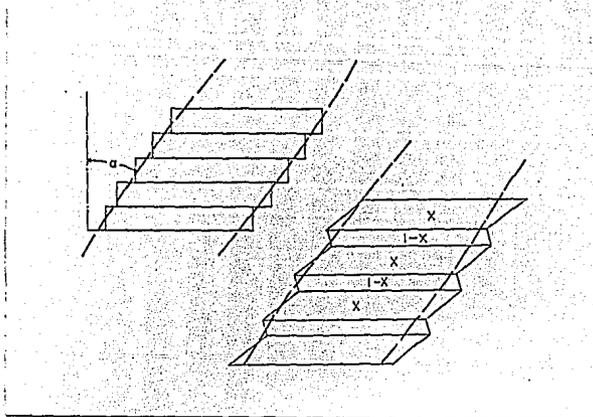


Fig. 9.- Diagrama de la deformación causada por a) -- deslizamiento y b) maclado.

C.- TRANSFORMACIONES DE ORDEN-DESORDEN

El fenómeno de cambios de orden a desorden o viceversa implica la tendencia de los átomos de una clase (en estado sólido) a ocupar sitios preferenciales dentro de la red cristalina y a formar lo que se ha llamado super-red.

En base a la termodinámica⁽⁴⁾ se puede mostrar que un arreglo ordenado de átomos en una aleación puede producir un estado de menor energía interna, comparado a un arreglo desordenado, particularmente si el movimiento de átomos a sitios preferenciales ocurre a temperaturas relativamente bajas, donde la entropía no sea un factor decisivo.

La condición de orden perfecto, como sería que los átomos de una misma clase no fueran nunca primeros vecinos, podría encontrarse solo en monocristales perfectos con una red metálica simple y a composiciones estequiométricas como AB , AB_2 , etc. En la realidad la presencia de imperfecciones y fronteras de grano impiden la realización del orden perfecto.

Se sabe que una solución sólida ordenada consiste de dominios de orden, los cuales están perfectamente ordenados dentro de ellos mismos, pero no uno con otro. Utilizando técnicas de microscopía electrónica (u.g.: iluminación de campo

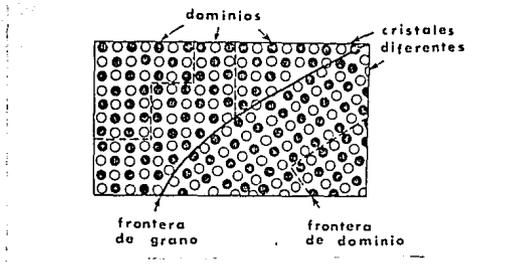


Fig. 10.- Análogo Bidimensional de una estructura ordenada mostrando la frontera de grano (línea continua) y -- fronteras de dominio (línea punteada).

oscuro) se han detectado^(5,6) la existencia de estos dominios ordenados, o dominios de antifase. La figura 10 muestra dos cristales y su frontera dentro de los cuales hay varios dominios separados por las fronteras de antifase.

Respecto a sus propiedades mecánicas, la super-red se manifiesta por una mayor resistencia a la deformación plástica ya que el paso de una dislocación destruiría el orden^(?). Consideremos por ejemplo el caso de una estructura cúbica simple, tipo NaCl (Fig. 11); en ella, el paso de una sola dislocación perturba el orden y crea una frontera de dominio pero como la tendencia del material es estar ordenado, hace necesario el paso de otra dislocación que termine con la frontera de dominio y restablezca el orden. A estas parejas de dislocaciones se les denomina superdislocaciones.

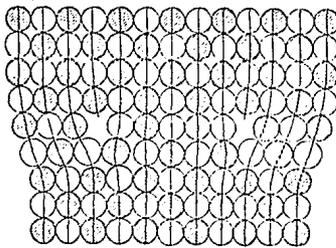


Fig. 11.- Paso de parejas de dislocaciones en una estructura ordenada, de manera de mantener el orden a largo alcance.

D.- TRANSFORMACIONES MASIVAS

Las transformaciones masivas exhiben característicos de nucleación y crecimiento, ya que se forman por procesos difusivos a corto alcance y movimientos rápidos no cooperativos a través de las interfases, no involucrando cambios en composición.

Para obtener este tipo de transformación se debe asegurar que cualquier otra reacción posible no ocurra, por ejemplo, la velocidad de enfriamiento debe ser suficientemente alta para suprimir procesos de difusión a largo alcance como la separación en fases de equilibrio, pero no tan rápida que pudiera retener fases de alta temperatura o provocar formaciones martensíticas.

Estas condiciones pueden entenderse mejor en un diagrama de temperatura vs. tiempo (mejor conocidos como T-T-T). En él se observa (Fig. 12) que la cantidad y naturaleza de los constituyentes de la estructura final dependen de la re-

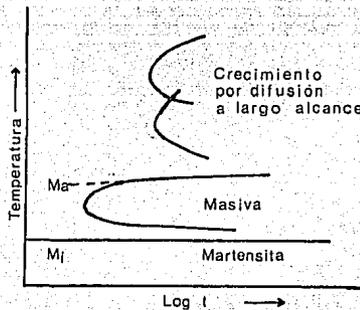


Fig. 12.- Diagrama esquemático mostrando la posible localización de la curva masiva, entre los procesos difusivos y la formación de martensita.

kación entre la temperatura del templado y su eficiencia. Debido a que solo unos pocos movimientos son necesarios para transferir cada átomo de una estructura a otra, no hay necesidad de una difusión a largo alcance y la mayoría de los movimientos se limita a una región cercana a la interfase. Sin embargo, los desplazamientos no son cooperativos como en el caso martensítico y se espera que la fase masiva se forme -- sin cambios de forma, o distorsiones superficiales.

En todos los casos reportados esta estructura (masiva) está invariablemente conectada con la descomposición de la fase ξ (cúbico I, desordenado) transformándolo a una fase estable a baja temperatura (Fig. 13 a)) o formando una extensión metaestable (supersaturada) de la fase de baja temperatura.

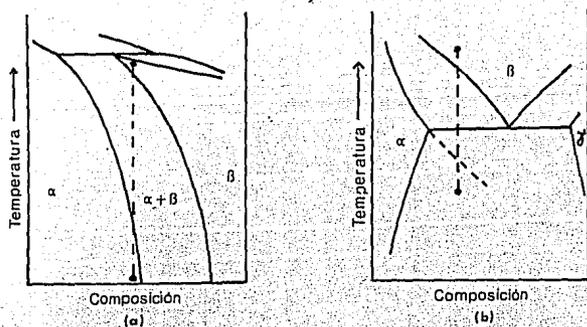


Fig. 13.- Posibilidades de ocurrencia de la transformación masiva. a) Templado de fase ξ (alta temperatura) a fase α (baja temperatura). b) Templado de fase ξ al campo de α metaestable.

E.- DESCOMPOSICION ESPINODAL

Es esta una transformación de una sola fase supersaturada a una mezcla de dos fases y no requiere nucleaciones separadas para su formación.

Esta descomposición se puede entender mejor con referencia a los diagramas de fase y energía libre correspondientes. La Fig. 14 a) muestra un caso especial de aleaciones (v.g.: Cu-Au) que para $T > T_{max}$ tienen una sola fase en todo el intervalo de composiciones, y una energía libre como lo muestra la Fig. 14 b). A $T < T_{max}$ la solución sólida α se separa en una mezcla de P_1 y P_2 , de la misma estructura cristalina, pero de diferente porcentaje de componentes, -- con una energía libre correspondiente a la Fig. 14 c). Los puntos de inflexión S_1 y S_2 en la curva de energía libre de finen (al variar la temperatura) la línea punteada de la Fig. 14 a), llamada línea espinodal.

El proceso de separación puede explicarse como sigue: consideremos una aleación de composición C_S (Fig. 15); -- si hay una fluctuación en composición de manera que quedan

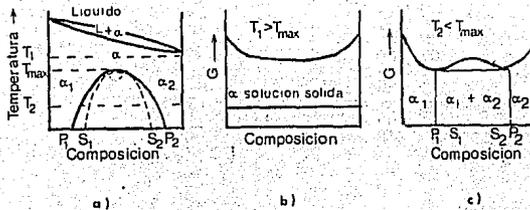


Fig. 14.- a) Diagrama de equilibrio con descomposición espinodal. b) Curva de la energía libre a la temperatura T_1 . c) Energía libre a la temperatura T_2 .

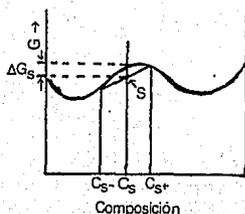


Fig. 15.- Decremento de la energía libre de una aleación que sufre descomposición espinodal.

regiones con C_S^+ , la matriz tendrá una composición C_S^- y la energía libre de la aleación será el punto S en el diagrama lo que significa que la energía libre del sistema ha disminuido por una cantidad ΔG_S , y que el proceso es favorable, por lo tanto la aleación C_S es inestable a pequeñas fluctuaciones en composición, y como no podemos tener una solución perfecta, la solución supersaturada C_S se descompondrá espontáneamente.

Se ha observado⁽⁸⁾ que a las fluctuaciones en composición se les puede asignar una longitud de onda o sea, que a la misma composición se repite sistemáticamente a distancias del orden de $\frac{100 \text{ \AA}}{\lambda}$ (consecuentemente solo detectables al microscopio electrónico) sin mostrar fronteras definidas entre las regiones de composiciones diferentes.

F.- PRECIPITACION WIDMANSTATTEN

Se denomina así al crecimiento en forma de placas o agujas que se origina al precipitarse (bajo ciertas condiciones) una fase α a lo largo de planos o direcciones de la matriz bien definidos. El nombre se da en honor de Aloys -- von Widmanstätten quien en 1808 descubrió esta morfología en un meteorito de Fe-Ni, que cayó en Zagreb, Yugoslavia.

En general se forma por la precipitación de la fase α en las fronteras de grano de la estructura β , pero en materiales con granos grandes puede originarse esta morfología dentro de los mismos.

Se observa⁽⁹⁾ que el crecimiento de partículas α depende de la migración de las fronteras de grano de β y las placas del precipitado casi siempre se proyectan hacia adentro de los granos de β .

En superficies repulidas (en aceros) se observan relieves superficiales que dan indicio de un cambio de forma, o sea de una transformación tipo martensítica. Al mismo tiempo la difusión a largo alcance se efectúa para dar el cambio en composición.

Con enfriamientos muy lentos se obtienen placas de gran tamaño que se definen mejor con tratamientos isotérmicos prolongados, hecho éste, notable, ya que en general los tratamientos largos hacen tender las diversas fases a formas de menor energía superficial, redondeando picos o agujas.

La morfología Widmanstätten también se puede obtener en soluciones sólidas supersaturadas, templadas y revenidas; en las cuales la precipitación ocurre por nucleación en la matriz de precipitados intermedios a lo largo de planos definidos.

La denominación de Widmanstätten se ha ampliado ahora a todas las precipitaciones estables o metaestables que tienen una relación cristalográfica bien definida con la matriz.

G. - EUTECTOIDES:

Se denomina así a la estructura que resulta de la descomposición de una fase de estado sólido en otras dos distintas entre sí, y diferentes a la primera. Su tipo normal de diagrama de fase su muestra en la Fig. 16, y ocurre cuando una aleación de composición C_e se enfría a través de la temperatura T_e ; la reacción se puede expresar como $\beta \rightarrow \alpha + \gamma'$ y las cantidades obtenidas de α y γ' están dadas por la regla de la palanca como $\alpha/\gamma' = EF/DE$. Las aleaciones que tienen composiciones a la izquierda de C_e se llaman hipoeutectoides, y sus contrarias hipereutectoides.

En general su morfología es laminar, esto es, placas alternadas de α y γ' , pero también se encuentra con estructura celular, fibrosa o degenerada; denominándosele también como perlita.

Esta reacción no está confinada a aleaciones de exactamente la composición eutectoide y en estos casos (aleaciones hipo ó hipereutectoides) se precipita primero la componente proeutectoide α ó γ' (dependiendo de si la aleación está a la derecha o izquierda de la composición ideal) de ma-

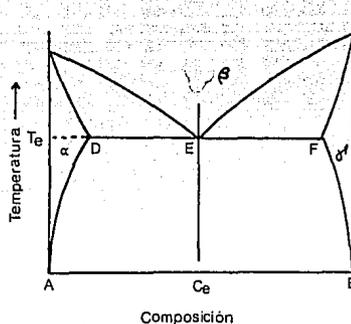


Fig. 16.- Diagrama de fase eutectoide mostrando la temperatura eutectoide T_e y la composición ideal C_e .

nera de aumentar ó disminuir la composición de la matriz - (hacerla tender a C_e) para que se lleve a cabo la formación de perlita.

La morfología de la componente proeutectoide depende de las condiciones iniciales y de la temperatura de transformación (i.e.: puede tener fronteras poligonales o no); - aunque en aleaciones metálicas en general se obtienen semi-esferas o semielipses de proeutectoide rodeadas de perlita.

Para una aleación hipoeutectoide y una temperatura -- por debajo de T_e , la fase α se separa como una red de fronteras de grano y granos dentro de ellas, y la fase β se enriquece en componente B procediendo a la nucleación de perlita en la matriz, completando así la reacción. Fenómeno similar sucede con las aleaciones hipereutectoideas.

II.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A.- PREPARACION DE LAS ALEACIONES

Para la preparación de las muestras se diseñó un horno de atmósfera controlada con el propósito de evitar la oxidación de las componentes ya que tan solo el uno por ciento de impurezas nos podría cambiar la estructura y propiedades de los aleaciones (v.g.: cantidades menores de 1% de carbono en fierro alteran completamente sus propiedades) Dicho horno (mayores detalles en la referencia 10) consta de un sistema calefactor, una recámara sellada y un sistema de vacío, (Fig. 17).

El sistema calefactor fue construido enrollando alambre de Kanthal A-1 sobre un tubo de acero, aislando las diferentes vueltas con cuentas cerámicas; el tubo también se usa con el objeto de uniformizar la temperatura dentro de la recámara.

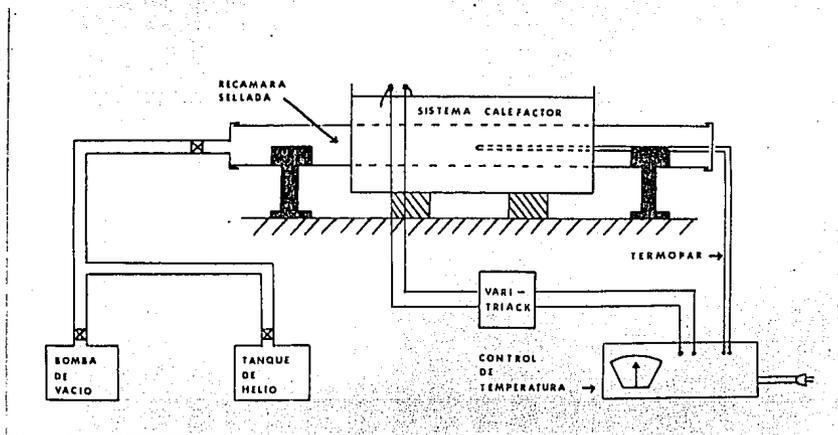


Fig. 17.- Diagrama de las diferentes componentes del horno de atmósfera controlada.

El aislamiento térmico del horno se hizo forrando las espiras de Kanthal con papel de asbesto y luego cubriéndolas con una capa de vermiculita, todo esto dentro de una caja de asbesto rígido. La corriente que circula por la resistencia calefactora se controla con un sistema electrónico, Vari-Triack, que se comporta como un autotransformador variable, capaz de soportar corrientes hasta de 30 amperes a 220 volts. Un pirómetro Osmond acoplado con un termopar de Cromel-Alumel nos sirvió como indicador automático de temperatura.

La recámara sellada consiste de un tubo de Vycor tapado a ambos extremos; uno de los cuales tiene salida para la bomba de vacío y el otro está atravesado por el termopar. El vacío se efectúa con una bomba mecánica solamente, pero si se hacen admisiones alternadas de helio, se puede reducir la presión parcial de oxígeno a un nivel aceptable para evitar la oxidación. Una vista general de todo el sistema se aprecia en la Fig. 18, y la Fig. 19 muestra la variación de la temperatura con la posición dentro del horno.

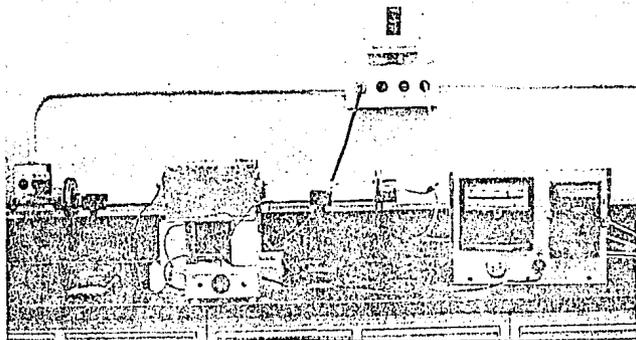
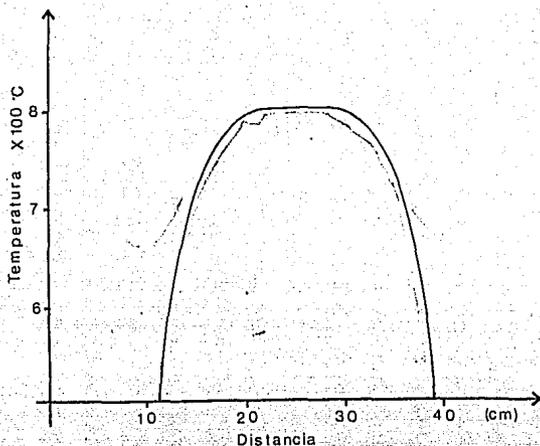


Fig. 18.- Vista general del horno de atm. controlada.



- Fig. 19.- Variación de la temperatura con la posición dentro del horno de atmósfera controlada.

Para los diversos tratamientos térmicos se utilizó un horno de atmósfera libre (mayores detalles en la referencia 10), ya que no se llegó nuevamente al punto de fusión, por lo que la oxidación superficial que resultaba se podía eliminar con pulido mecánico. Otra razón era la necesidad de poder sacar rápidamente la muestra para efectuar los templeados lo mejor posible.

El sistema calefactor y el aislamiento térmico son similares a los del caso anterior, pero de mayores dimensiones y los tapones utilizados fueron de ladrillo refractario puestos directamente en los extremos del tubo de acero (Fig. 20); a través de uno de ellos pasa el termopar de Cromel-Alumel, conectado por el otro lado al sistema de control de temperatura. La Fig. 20 a) muestra la gráfica de temperatura contra posición dentro de este horno.

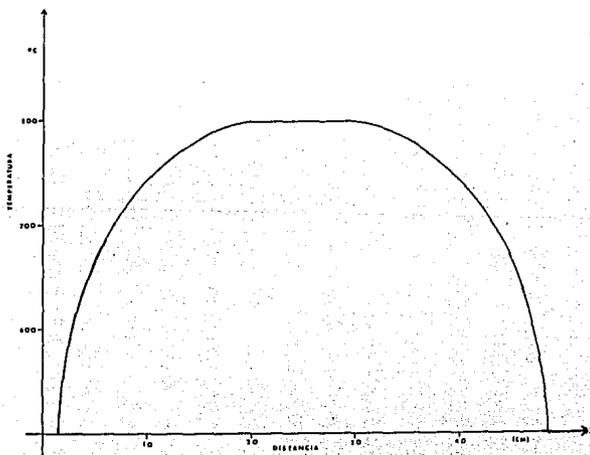
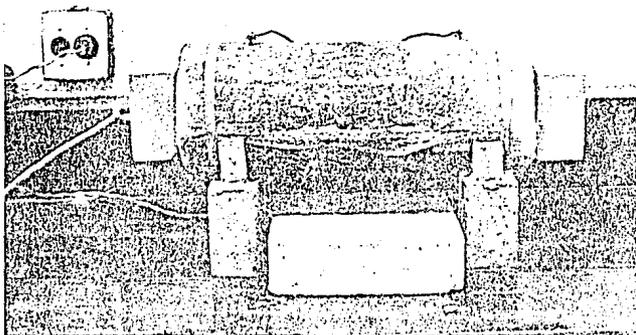


Fig. 20.- a) Vista general del horno de atmósfera libre (sin accesorios). b) Variación de la temperatura con la posición para el mismo horno.

Las cantidades correspondientes de cobre y aluminio de pureza 99.98% se depositaron en un crisol de grafito, cilíndrico y con tapa. Se utilizó este tipo de crisol porque los diagramas de fase ~~αααααααααααααααα~~ respectivos⁽¹⁾ muestran que el grafito es insoluble en cobre y poco soluble en aluminio a temperaturas mayores de 1000°C. La fundición se hizo bajo atmósfera de helio a 1100°C por 15 minutos, dejando enfriar posteriormente; y se homogeneizaron durante 20 horas mínimo a 950°C también en atmósfera de helio.

El lingote obtenido se cortó en tres secciones, dos para estudio con diferentes tratamientos térmicos y una para análisis químico. Las aleaciones resultaron tener contenidos de 10.49, 12.46, 12.86, 13.38 y 15.11 peso % de aluminio. Por comodidad las llamaremos #1, #2, #3, etc.

B.- PREPARACION DE MUESTRAS PARA SU ESTUDIO

Los tratamientos térmicos básicos que decidimos efectuar para todas las muestras fueron, enfriado lento (en el horno) y templado en agua con hielo a partir de 700°C, esto con la finalidad de ver si la presencia de fases α y β_2 impone alguna restricción a la formación de martensitas, ya que en los estudios hechos hasta ahora analizan esta fase cuando la obtienen a partir de pura β o sea, con templados de temperaturas mayores de 900°C.

A la muestra #2 se le hizo un tratamiento especial -- que consistió en mantenerla a 550°C por cuatro horas con la finalidad de detectar mejor lo perlito así obtenida. A la #4 la templamos de 950°C para poder identificar mejor las fases β_1 y β_2 , pues en la que templamos de 700°C la presencia de gran cantidad de β_2 hacía que las martensitas obtenidas fueran de pequeño tamaño y difíciles de discriminar.

Hecha la historia térmica, se montaron las aleaciones en resina poliéster, para facilitar su pulido y observación. Con lijas de carburo de silicio se efectuó el pulido mecánico

co, hasta llegar a la del grado, 600; ae aquí se pasaron a un pulido automático con añúmina de 5, 0.5 y 0.3 μ . En esta etapa se notaba ya la estructura en algunas muestras, pero fueron atacadas químicamente para realzarlas aún más. -- Los reactivos usados eran dos: uno a base de Dicromato de Potasio ($K_2Cr_2O_7$, 1 gr., H_2O 50ml., H_2SO_4 4ml., HCl 2 gotas) y otro con Cloruro Férrico ($FeCl_3$ 5gr., HCl 2ml., CH_3-CH_2-OH 95ml.)

La observación al microscopio óptico se efectuó con las técnicas de luz polarizada (polarizadores cruzados) y contraste interfereencial de Nomarski (ver Apéndice), la primera aprovechando el hecho de que estas muestras son altamente anisotrópicas.

Las tomas fueron hechas en película de alto contraste (H.C. 710) o en Kodachrome II que posteriormente pasamos a blanco y negro, obteniendo mayor contraste que en el primer caso, pues el papel fotográfico normal (emulsión ortocromática) no es sensible a los tonos rojos.

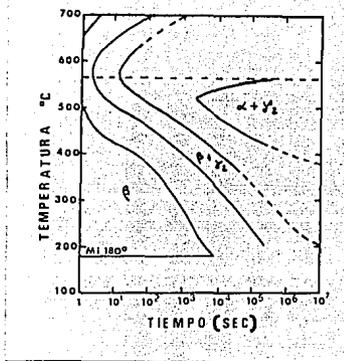
(ANTERIORES)

III.- TRABAJOS REALIZADOS EN EL SISTEMA β Cu-Al

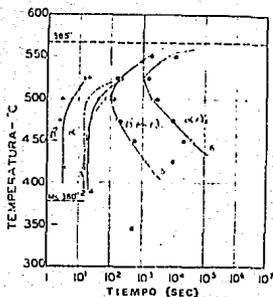
Uno de los primeros trabajos efectuados en este sistema es el publicado por Greninger⁽¹²⁾ en 1939; en él identifica dos tipos de martensita la β' para composiciones $< 12.9\%$ Al, una mezcla de β' y δ' entre 12.9 y 13.1% Al, y la δ' para porcentajes $> 13.1\%$. Encuentra que ambas son altamente anisotrópicas en luz reflejada plano-polarizada y que el examen de estas estructuras con esta iluminación es superior a los métodos metalográficos ordinarios que dependen en gran medida de las técnicas de ataque químico.

Las microestructuras que obtiene son: para β' las placas de martensita están arregladas en conjuntos paralelos -- que contienen dos (y solo dos) orientaciones diferentes y --- muestran frecuentemente pequeñas e irregulares bandas transversales a la placa; difiere de ~~la estructura~~ δ' en que las -- placas de la segunda contienen estriaciones paralelas muy finas que sugieren maclados; también están atravesadas por marcas transversales considerablemente más anchas y más espaciadas que las estriaciones y un estudio con rayos X mostró que las estriaciones en δ' eran debidas a maclas sobre $(10\bar{1}1)$.

En 1949 E.R.Klier y S.M.Grymko⁽¹³⁾ hicieron un estudio similar apoyando las microestructuras propuestas para β' y δ' y añadiendo que las estriaciones de δ' son causadas por ~~la~~ deformación de maclas mientras que las de β' aparentemente no lo son. También presente dos diagramas T-T-T- para 13.5 y 11.9% (Fig. 21) de los cuales se puede predecir las fases que se ∞



a)



b)

Fig. 21.- a) Diagrama T-T-T para una aleación 13.5% Al.
 b) similar a a) para una aleación de 11.9% Al.

obtendrán dependiendo del tratamiento térmico utilizado. La reacción perlítica no se presenta a composiciones menores de 10.5% ni mayores de 13.5%, mostrando solo un eutectoide laminar en 11.9% después de 30 min. a 550°C.

Posteriormente aparece un famoso trabajo de Swann y Warlimont⁽¹⁴⁾ (1963) que estudia estas fases con microscopio electrónico, presentando evidencia de tres tipos de martensita () y una transformación orden-desorden, ambas dependientes de la composición y aparecen indicadas en la Fig. 2 - que está tomada de su trabajo. Las diferentes estructuras encontradas para las diferentes fases estables y metaestables - están dadas en la Fig. 22.

FASE	TIPO DE ESTRUCTURA
α	Cúbico F, A1
β	Cúbico I, A2
β_1 (metaestable)	Cúbico Ordenado, DO ₃
β_1' (metaestable)	Cúbico F. A1
β_2' (metaestable)	Tetragonal Ordenada
δ_2	Rómbica
γ' (metaestable)	Ortorrómbica Ordenada

Fig. 22.- Fases y correspondientes estructuras encontradas en el sistema β (Cu-Al)

Separa la β' de Greninger en dos fases, una β_1' ordenada (11.0 a 12.8% Al.) y una β_2' desordenada (9.4 a 11.0 % Al) y -- dice que β_1' y γ' son indistinguibles al microscopio óptico, -- punto en el que los resultados de este estudio discrepan notablemente; COMO SE VEIA MAS ADELANTE; las estriaciones mencionadas en anteriores trabajos para β_1' y β_2' las da como resultado de alta densidad de fallas de apilamiento, sin encontrar evidencia de maclados en los patrones de difracción. Para el caso de γ' los resultados son -- que encuentra bandas paralelas de 100-500 Å de anchura, con estructura de maclas y pequeños deslizamientos.

Jellison y Klier⁽¹⁵⁾ en un trabajo publicado en 1965 reportan formaciones martensíticas encontradas en 3 aleaciones: 10.5, 11.8, y 13.5% Al. pero sin dar detalles de su microestructura, aunque aparentemente son similares a las de Greninger.

Finalmente un artículo de Livingston⁽¹⁶⁾ (1970) sobre

eutectoides direccionales muestra indirectamente la microestructura martensítica típica, en una aleación de 11.8% de aluminio.

IV.- RESULTADOS

A.- ENFRIADO LENTO

De las cinco composiciones obtenidas analizaremos solo las más representativas, tanto en este tratamiento, como en los templados.

La Fig. 23 muestra la observación de la muestra de composición 10.4% Al. Considerando ~~xxxxxxxxxxxx~~ el diagrama de fases en equilibrio (Fig.1) vemos que esta aleación tiene composición cercana al extremo de la fase α y a 700°C deberá existir una mezcla de α y β . Al ir enfriando va aumentando la cantidad de α por la regla de la palanca, hasta que las cantidades de α y β quedan fijas a la temperatura eutec-



Fig. 23.- Fases α y eutectoide en una muestra de Cu---Al (10.4% Al), enfiada lentamente de 700°C . Atacada con dicromato de potasio. 408X.

toide, al cruzarla lo se transforma en eutectoide y la α queda como tal, ya que tanto esta fase como la δ no sufren transformaciones; por lo tanto, según la teoría vista en la sección de eutectoides, la estructura que es de esperarse es la de granos de pro-eutectoides α precipitados en las -- fronteras de grano (de lo que era fase δ) y también en el interior, con una matriz eutectoide laminar o degenerada, \pm tal como lo muestra la Fig. 23. En ella vemos las fases α como granos alargados (en la izquierda) y poliédricos (o la derecha), lo cual implica que se formaron en dos granos diferentes quedando (después de efectuado el corte), longitudinalmente del lado izquierdo y transversalmente en el otro lado. La matriz es un eutectoide de $\alpha+\delta$ de tipo celular y no perlítica, similar a la publicada por Klier y Grymko. Esta estructura puede verse más detalladamente en la Fig. 24, ya que esta muestra (12.4% Al) fue mantenida por 4 horas a 550°C, dando así tiempo a que toda la componente pro-eutectoide se transformara en eutectoide.

La Fig. 25 muestra la estructura de una composición -- con 13.3% Al. Hay precipitados de α (identificados en base a razonamientos similares a los empleados para reconocer la fase α) en lo que eran fronteras de grano, y también en el interior, con una matriz eutectoide de $\alpha+\delta$.

La distinción entre α y δ , se hizo también como resultado de que el reactivo químico principal (basado en FeCl_3) -

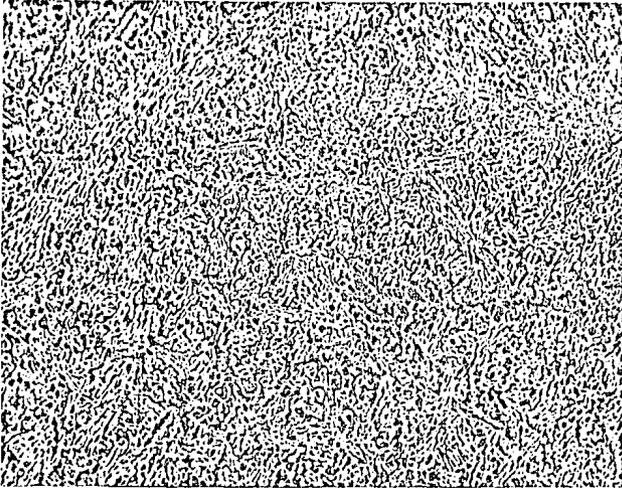


Fig. 24.- Eutectoide formado en una muestra de 12.4% Al después de 4 horas a 550°C. Atacada con FeCl_3 . 800X.



Fig. 25.- Precipitados de α_2 (oscuro) en una matriz eutectoide. 13.3% Al. enfiada lento de 700°C. Atacada con FeCl_3 . 408X

teñía en claro las fases α y en tonos oscuros la δ_2 .

Una aleación del #5 muestra gran cantidad de fase δ_2 (Fig. 26) dentro de la matriz eutectoide (bastante degenerada y de poca proporción de δ_2), o sea, la mayor cantidad de δ_2 se concentra en los granos grandes y poca contribuye a la formación del eutectoide, razón por la cual se ve este último bastante claro. Dicha degeneración está de acuerdo con lo mencionado por Klier y Grymko de que el eutectoide sólo se produce entre 10.5 y 13.5%.

B.- RESULTADOS DE TEMPLADOS

En el caso de las muestras templadas de 700°C es de esperarse que las fases α y δ_2 no sufran ninguna transformación sino solo la fase β . En el caso de la muestra #1 (Fig. 27) se observan los granos de α (manchas blancas) y la matriz contiene bastantes formaciones aciculares correspondientes a la martensita β' que es la que debe corresponder de acuerdo al diagrama de Swann (Fig. 2), y que debido a su pequeño tamaño no pudimos identificar detalladamente.

Las formaciones martensíticas se ven con más detalle en la Fig. 28 (aleación #3) y consisten de largas placas con maclas en el interior, de acuerdo con la teoría mencionada en la sección I, y en la matriz se notan líneas de deslizamiento causadas por los esfuerzos que provoca la formación de la martensita. Esta es una estructura similar a la reportada por Greninger, Jellison, y Klier y Livingston. Según las teorías -

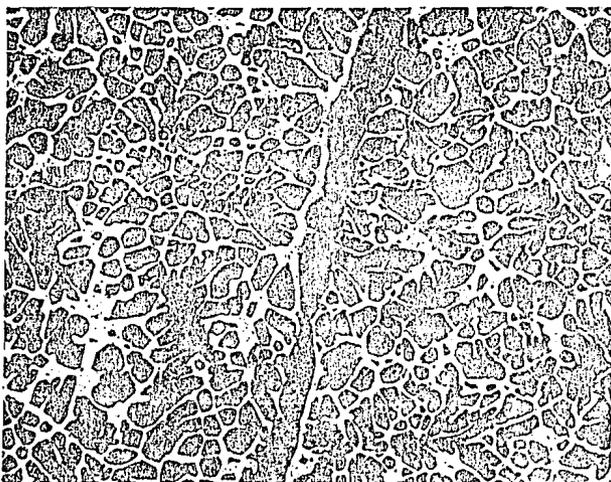


Fig. 26.- Formaciones de β_2 en una aleación de 15.1% Al enfriada lentamente desde 700°C. Ataccac con FeCl_3 . 160X

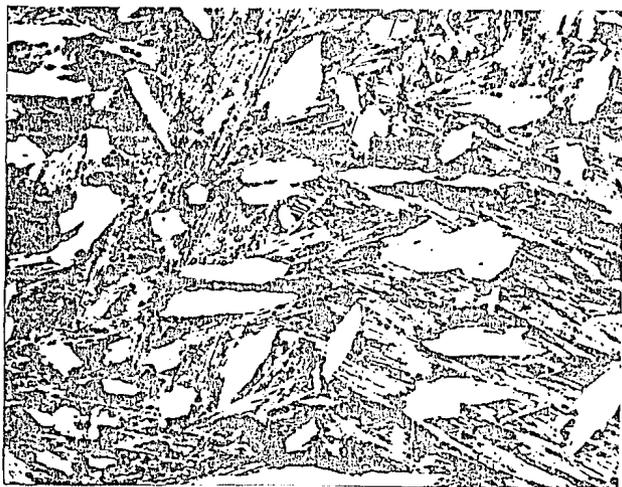


Fig. 27.- Fases α en una matriz martensítica formada al templar a 0°C una muestra de 10.4% Al desde 700°C. 416X

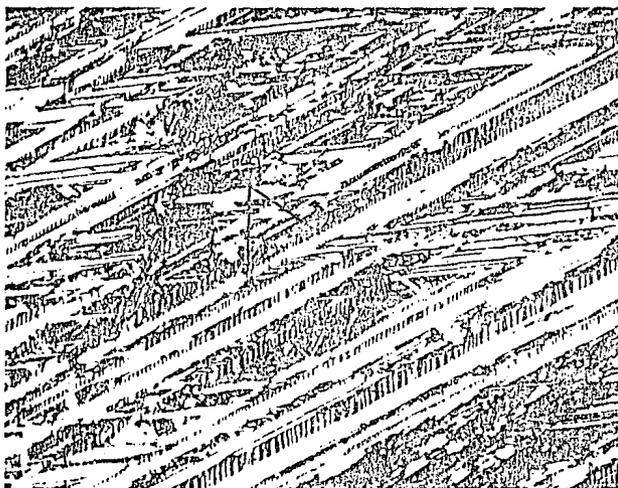


Fig. 28.- a) Formaciones martensíticas en una aleación de 12.8% templada a 0°C desde 700°C. Atacada con FeCl_3 . 608X



Fig. 28.- b) Detalle de las macles en los martensitos de la figura anterior. 2800X

existentes⁽¹⁷⁾; la martensita debería contener (al menos en la interfase) maclas o líneas de deslizamiento, y nosotros observamos (Fig. 28 b), a grandes aumentos, que las maclas se presentan en una orilla de la placa y tienden a disminuir su número hacia el centro de la misma; esto podría explicarse considerando el crecimiento de la placa, i.e.: su formación inicial es la de una franja larga y angosta que posteriormente se ensancha hasta que los esfuerzos generados en la matriz se lo permiten. Por lo tanto, al principio habrá maclas de lado a lado y al crecer la placa se aniquilarán algunas para reducir la energía en el interior. Como habíamos mencionado anteriormente la matriz reduce sus esfuerzos por deslizamiento, tal como muestra la flecha de la Fig. 28 a). Este hecho concuerda con el modelo hecho por Christian⁽¹⁸⁾ para las martensitas observadas en indio-talio; él menciona que el

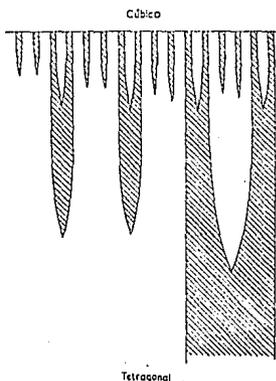


Fig. 29.- Mecanismo propuesto por Christian para el crecimiento de maclas sub-microscópicas y reducción de su número.

maclado fino es necesario para disminuir los grandes energías de deformación en la interfase, pero es energéticamente desfavorable en las regiones más lejanas dentro de la fase tetragonal; la energía de coherencia en la interfase es considerable y puede reducirse por eliminación progresiva de algunas maclas, como se muestra en la Fig. 29. Este mecanismo también hace que las maclas crezcan hasta poder ser observadas al microscopio óptico.

En el caso de la muestra #4 templada de 700°C, las martensitas formadas eran muy pequeños debido a la presencia de los granos de δ_2 , y para poder identificarlos mejor hicimos un templado de 950°C, para eliminar toda la fase δ_2 y obtener martensitas de mayor tamaño.

Según del diagrama de fases (Fig. 2) es de esperarse una mezcla de β y δ' , lo cual observamos y comprobamos. En la Fig. 30 mostramos dos tomas de la misma composición; en la primera identificamos nuevamente las placas de β , con sus maclas en el interior y en la otra, Fig. 30 b) encontramos unas placas con abundantes líneas de deslizamiento o maclado muy fino. Estas maclas fueron reportadas por Greninger como "estriaciones finas paralelas" y han sido reconocidas por nosotros como δ' porque aparecían en la composición esperada, tenían microestructura diferente y porque el reactivo químico (a base de FeCl_3) los coloreaba de morado al observarlas con luz plano-polarizada y polarizadores casi cruzados.

Aquí notamos una discrepancia con el trabajo de ---

Swann, ya que menciona que la β' y la δ' son indistinguibles - al microscopio óptico. Adi el presente trabajo comprueba las observaciones de Greninger acerca de la distinguibilidad de - las martensitas β' y δ' .

Otra discrepancia de nuestras observaciones con las de Swann es la observación de maclas en la martensita β' (Fig. 28 b)), las cuales son negadas por su trabajo.

Se observa también la existencia de martensitas en forma de "V" (Fig. 31 flecha) similares a las encontradas por Clark y Wayman⁽¹⁹⁾ en una aleación de Fe-25%Pt., y por R. Brook⁽²⁰⁾ en un acero de F, 0.5%C., 24%Ni.; y causadas al encontrar se dos placas de martensita formadas en planos cristalograficamente cercanos.

Un aspecto interesante es la aparente continuación de una placa a través de otra (círculos en la Fig. 31), se observa que la placa ~~atravesada~~ que incide se continúa tenuemente dentro de la placa atravesada para continuar su crecimiento normal del otro lado. Fenómeno similar observamos en la muestra #1 (Fig. 32) ya que la placa de martensita continúa su crecimiento del otro lado de los granos de α aunque aparentemente no atraviesa el grano; en otras palabras parece ser que la señal elástica de la formación de martensita puede atravesar tanto las fases α como la misma martensita y continuar su crecimiento normal; sin embargo, el estudio interesante de este detalle solo podría realizarse al microscopio electrónico, donde se podrían notar más claramente las deformaciones y esfuerzos producidos por este fenómeno, y que queda como continuación del presente trabajo.

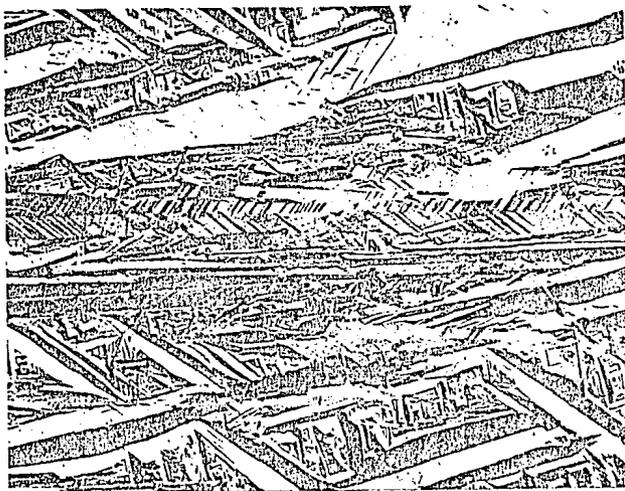


Fig. 30.a) Martensitas formadas en una muestra de 13.3% Al, templada a 0°C de 950°C . Obsérvense las maclas en el interior. Atacada con FeCl_3 . 320X

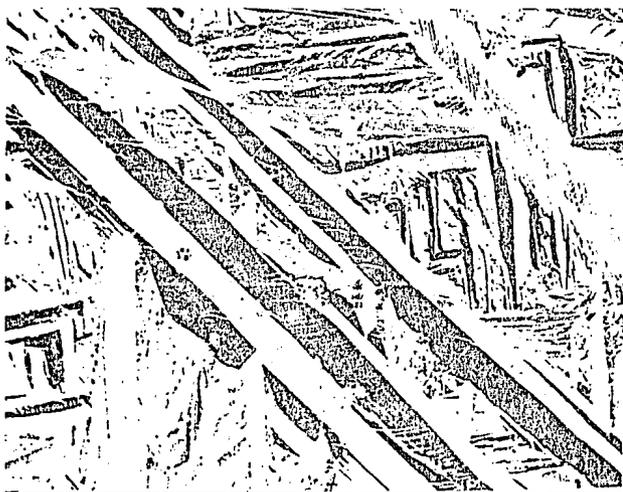


Fig. 30.- b) Otra zona de la muestra de la fig. anterior. Nótese las líneas finas en el interior de las placas, a diferencia de las de la Fig. 30 a). 640X

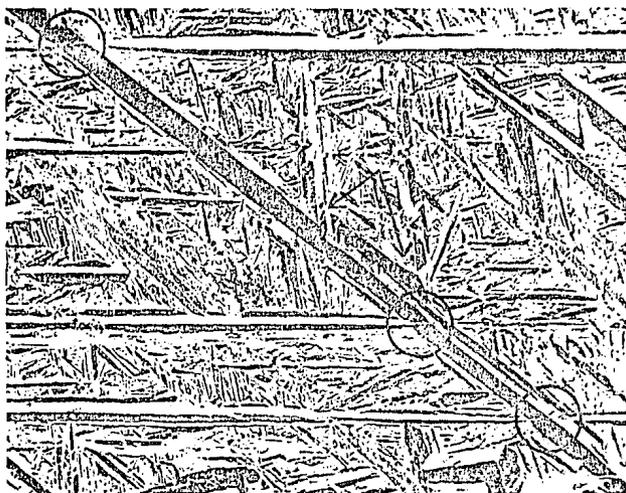


Fig. 31.- Interpenetración de placas de martensita en una muestra de 13.3% Al. Atacada con FeCl_3 . 320X

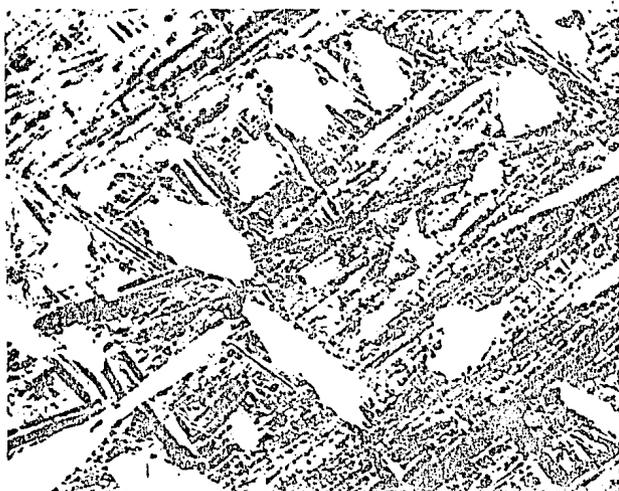
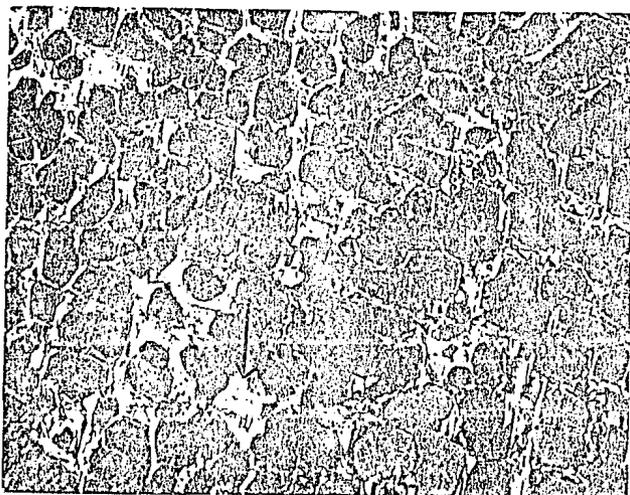


Fig. 32.- Continuación de la martensita después de pasar las fases α . 320X, 10.9% AL. TEMPLADA DE 300°C



— Fig. 33.— Estructura de una aleación de 15.1% Al, templada desde 700°C. Observese la ausencia de martensitas. 400X

Por último, en una muestra de 15.1% Al también templada desde 700°C observamos (Fig. 33) la presencia de gran cantidad de δ_2 y ninguna "aguja" que indicara la presencia de martensita, ya que su temperatura de formación (Fig. 2) queda por debajo de 0°C (temperatura del templado). La estructura clara y semicuadrada que se observa en la matriz (flecha en la Fig. 33) pertenece a β_1 . Esto lo deducimos en base a que dicha estructura aparecía en las aleaciones de composiciones #2, #3, #4 y #5 enfriadas lentamente y en mayor proporción en las templadas. Sin embargo no se detectó en la que fue mantenida por 4 Hr. a 550°C. En otras palabras, el enfriado del horno no fue lo suficientemente lento para permitir la descomposición de β en α y δ_2 , por lo cual su descomposición total solo se logró en la aleación que recibió tratamiento isotérmico.

V.- CONCLUSIONES

1. ^{En} Las muestras enfriadas lentamente identificamos la presencia de fases α , β_1 , eutectoides y β_2 retenida, en base a lo selectivo del ataque químico (α de tonos claros, β_2 de tonos oscuros y β_1 en verdes).

2.- En las muestras templadas se distinguieron dos martensitas a través de la estructura interna de las placas. En la región rica en cobre las martensitas presentan una estructura de maclas; y en la región rica en aluminio la estructura es de líneas de ~~deslizamiento~~ deslizamiento o maclado muy fino.

3.- El maclado de las martensitas beta están en desacuerdo con lo expresado por Swann y Warlimont en el sentido de que la microestructura de estas martensitas no es de maclas.

4.- No es posible distinguir al microscopio óptico entre -- martensitas β' y β'' , discriminados por Swann usando técnicas de microscopía electrónica.

5.- Aparentemente las fases α y β_1 no afectan la formación de martensitas. Se observa que en algunos casos las martensitas ignoran la presencia de α o β_1 y continúan su crecimiento al otro lado de éstas.

APENDICE

MICROSCOPIA CON LUZ POLARIZADA Y CONTRASTE INTERFERENCIAL DE NOMARSKI.

Para el estudio de superficies metálicas es imprescindible el uso de microscopios de iluminación reflejada, sin embargo, el exceso de reflexiones especulares que se producen es desfavorable para la observación de detalles, y también ~~practica~~ reduce el contraste de la imagen.

Una solución a esto es el uso de polarizadores, en general dos, uno en el haz de iluminación y otro (analyzer) colocado antes del ocular (Fig. 34); su funcionamiento es el siguiente: La luz no polarizada que proviene de la fuente emerge plano-polarizada al pasar el primer polarizador y sigue hacia el espejo semiplatado que la proyecta hacia la muestra. Suponiendo que tenemos una muestra isotrópica (v.g. vidrio), podremos observar ó no observar la imagen, dependiendo de la posición del analyzer, en otras palabras, colocando el analyzer en posición cruzado con el polarizador no observaremos nada, ya que el ~~mayor~~ vidrio no rota el plano de polarización.

Si ahora analizamos una muestra anisotrópica, con los polarizadores en posición cruzado, solo observaremos aquellos haces ~~que~~ cuyo plano de polarización haya sido girado por la muestra, de tal manera que no pudieron ser absorbidos por el analyzer.

De esta manera nulificamos la reflexión especular e incrementamos el contraste haciendo uso de las propiedades anisotrópicas de las aleaciones metálicas que estudiamos, ya que en general fases distintas tienen diferente absorción y grado de rotación del plano de polarización.

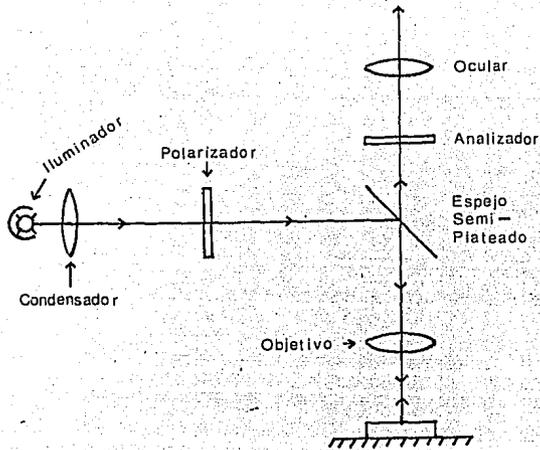


Fig. 34.- Diagrama de un microscopio de reflexión utilizando luz polarizada.

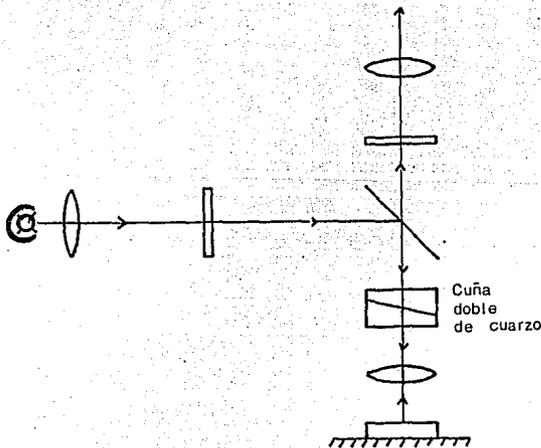


Fig. 35.- Diagrama de un microscopio de reflexión con contraste interferencial de Nomarski.

El método de Nomarski es similar al anterior y sólo \pm incluye en el diseño una cuña doble de cuarzo ó prisma de Wollaston (Fig. 35) colocado entre el espejo semi-plateado y el objetivo. Cuando la luz plano-polarizado incide en el prisma (colocado en posición diagonal con el polarizador), se divide en dos haces con planos de polarización perpendiculares entre si y un corrimiento de fase relativo de $\lambda/4$ ⁽²¹⁾. Si el objeto estudiado es ópticamente activo, alterará de manera diferente las fases de los dos haces, traduciéndose ésto en diferencias de intensidades al producirse la interferencia cuando los rayos regresan y pasan nuevamente por el prisma de cuarzo.

El sistema es comparable al conocido generalmente por contraste de fases, y la diferencia radica en el modo de separar los haces, en uno se hace por anillos y en otro por cuñas de cuarzo.

REFERENCIAS

- 1.- S. Lieberman. "Cristal Geometry and Mechanisms of Phase - Transformations en Crystalline Solids". Publicado en el - libro Phase Transformations. A.S.M. London (1970)
- 2.- M.S. Wechsler, D.S. Lieberman y T.A. Read. Trans. AIME, 197, 1503, (1953)
- 3.- R.W. Cahn. "Physical Metallurgy", North-Holland, 1965, -- Cap. 6
- 4.- R.A. Swalin. "Thermodynamics of Solids". Cap. 9. John Wiley & Sons, Inc. (1967)
- 5.- Glossop y Pashley, Proc. Roy. Soc. A 250, 132, (1959)
- 6.- Sato y Toth, Phys. Rev. 124, 1833, (1961)
- 7.- Bénard, Michél, Philibert y Talbot,

- 8.- G.A. Chadwick, "Metallography of Phase Transformations" - Cap. 6, ; Crane, Russak & Company, Inc. N.Y. (1972)
- 9.- J.M. Christian. "The Theory of Transformations in Metals and Alloys", Cap. XVI. Pergamon Press (1965)
- 10.- G. Torres y colaboradores "Propiedades de los compuestos del cobre". Informe interno del C.I.M. (1973)
- 11.- M. Hansen. "Constitution of Binary Alloys". Mc. Graw-Hill (1958)
- 12.- A.B. Greninger.- Trans. AIME 133, 204, (1939)
- 13.- E.P. Klier y S.M. Grymko. Metals Trans. 185, 611, (1949)
- 14.- P.R. Swann y H. Warlimont. Acta Met. 11, 511, (1963)
- 15.- J. Jellison y E.P. Klier. Trans. of the Met. Soc. of AIME 233, 1694, (1965)
- 16.- J.D. Livingston. J. of Mat. Science. 5, 951, (1970)

- 17.- CM.Wayman. "Tnt. to the Crystallography of Martensitic -- Transformations". The MacMillan Company, N.Y. (1964)
- 18.- S.Basinski y J.M.Christian. Acta Met. 2, 148 (1954)
- 19.- H.M.Clark y CM.Wayman. "Surface Relief Effects" in Solid State Phase Transformations". publicado en el libro ---- Phase Transformations. A.S.M., London (1970)
- 20.- R.Brook. "Physical Properties of Martensite and Bainite". Iron and Steel Institute, London (1965)
- 21.- R.P.Loveland. "Photomicrography" Vol.II. John Wiley & -- Sons, Inc. (1970)