

14
25

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"TRANSFORMACIONES DE FASE EN LA ZONA DE MISCIBILIDAD EN UNA ALEACION Fe-Cr"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A

FRANCISCO JAVIER MERINO CABALLERO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, 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.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: Prof. ENRIQUE MARTINEZ MARTINEZ
VOCAL: Prof. BERNARDO FABIAN CAMPILLO ILLANES
SECRETARIO: Prof. LORENZO MARTINEZ GOMEZ
1er. SUPLENTE: Prof. MARIO ROMERO ROMO
2do. SUPLENTE: Prof. ANTONIO BELTRAN PIÑA

Sitio donde se desarrolló el tema:

Gerencia de Materiales y Pruebas,
del Instituto Nacional de
Investigaciones Nucleares (I.N.I.N.)

ASESOR:

DR. ENRIQUE MARTINEZ MARTINEZ

SUPERVISOR TECNICO:

DRA. GRACIELA PACHECO

SUSTENTANTE:

FRANCISCO JAVIER MERINO CABALLERO

Con especial cariño
a
Margarita Maribel
y a
Cintia Paulina

TRANSFORMACIONES DE FASE EN LA ZONA DE MISCIBILIDAD DE UNA
ALEACION Fe-Cr.

I N D I C E

1. INTRODUCCION.	1
2. REVISION BIBLIOGRAFICA.	3
2.1. ANTECEDENTES.	3
2.2. TRANSFORMACIONES POSIBLES.	7
2.3. EL CONCEPTO DE DESCOMPOSICION ESPINODAL.	13
2.4. TECNICAS.	20
2.4.1. Resistividad.	20
2.4.2. Difracción de Rayos X.	25
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	30
3.1. FABRICACION DEL CRISOL.	30
3.1.2. Manufactura del crisol.	30
3.1.3. Secado del crisol.	30
3.1.4. Sinterizado en mufla.	31
3.1.5. Sinterizado en horno de inducción.	31
3.2. FABRICACION DE LA ALEACION Fe-Cr.	31
3.2.1. Diagrama de fases de la aleación Fe-Cr.	31
3.2.2. Carga metálica.	32
3.2.3. Fusión de la aleación Fe-Cr.	33

3.2.4. Dimensiones de la lingotera.	33
3.3. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.	34
3.4. DESCRIPCION.	35
3.4.1. Equipo.	35
3.4.2. Muestras.	35
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.	38
5. DISCUSION.	44
6. CONCLUSIONES.	54
7. BIBLIOGRAFIA	55

1. INTRODUCCION.

Tanto los metales puros como las combinaciones de estos, llamados aleaciones o ligas metálicas, tienen una estructura propia y definida, que es característica para cada aleación o metal puro; como resultado, esta estructura se compone de una o más fases, impurezas, defectos, etc.

Las fases de cada tipo pueden distinguirse por un grupo de parámetros definidos como la densidad, composición, etc..., y aquellos que forman parte de una fase o fases del arreglo ensamblado. Cuando dos o más fases son distinguibles y si éstas presentan diferentes estados de agregación o diferente arreglo estructural en la aleación o por tener diferentes composiciones.

Las transformaciones de fase en metales comúnmente involucran la formación de una nueva con su composición. En algún momento, sin embargo, esto es solo cambio de composición, toda la transformación toma lugar en un rearreglo de los átomos en sitios parecidos de la red. En esta aleación de Fe-Cr, las transformaciones son reacciones de precipitación con un domo de miscibilidad. Para detectar los cambios que ocurren en la naturaleza de los materiales metálicos se aprovechan las propiedades físicas y eléctricas de los mismos, por lo que en

éste se utilizan las mediciones de resistencia eléctrica para detectar los cambios que se presentan durante los tratamientos térmicos de recocido y temple-revenido, así como la técnica de difracción de rayos X para relacionar las fases existentes derivadas de los tratamientos térmicos antes mencionados para la aleación de Fe-Cr.

El objetivo del presente proyecto es el estudio de la termodinámica involucrada y demostrar que la transformación involucrada se comporta diferente a lo esperado en procesos convencionales de transformaciones de fases.

éste se utilizan las mediciones de resistencia eléctrica para detectar los cambios que se presentan durante los tratamientos térmicos de recocido y temple-revenido, así como la técnica de difracción de rayos X para relacionar las fases existentes derivadas de los tratamientos térmicos antes mencionados para la aleación de Fe-Cr.

El objetivo del presente proyecto es el estudio de la termodinámica involucrada y demostrar que la transformación involucrada se comporta diferente a lo esperado en procesos convencionales de transformaciones de fases.

2. REVISION BIBLIOGRAFICA.

2.1. ANTECEDENTES.

En 1932, Paul Merica¹, trabajó con duraluminio y sus aleaciones, donde la dureza de éste se ve aumentada durante la precipitación de CuAl y sugiere que donde ocurre el endurecimiento los átomos de cobre están "ensamblados en grupos al azar en posiciones de la red del aluminio, y no en la red de CuAl". La formación de estos grupos al azar es en forma de nodos. Estos nodos se confirman de inmediato por el trabajo de rayos X de Guinier² y Preston³. Mejor conocidas como zonas GP.

La justificación teórica para la difusión es también vista por Becker⁴ y Dehlinger. Estos autores notan que el coeficiente de difusión puede ser negativo en ciertas regiones del diagrama de fases, en donde los límites de cada zona, ya se habían definido hace mucho tiempo por el primer concepto termodinámico elaborado por Gibbs⁵ y en 1890 recibe el nombre de descomposición espinodal.

La teoría de la descomposición espinodal, está basada en la ecuación modificada de difusión⁹ para requerimientos termodinámicos, éste fenómeno y cada parámetro de él puede ser medido por experimentos termodinámicos independientes.

Los experimentos con fases metaestables muestran que éstas se presentan en un estado primario, donde las impurezas o inclusiones pueden nuclear con mayor facilidad que en fase estable. La nucleación se evita siempre y cuando en una fase se pueda tener un arreglo distinto al de la fase metaestable, por otro parte, puede que el material sea adecuado para la nucleación, por lo que la fase jamás llegará al estado de la descomposición espinodal, porque esta no es metaestable. La teoría de Gibbs por nucleación homogénea permanece ignorada.

En 1925, Volmer y Weber¹⁰, rescatan la teoría de nucleación acreditando a Gibbs y dan inicio a los experimentos en forma cuantitativa.

G. Borelius¹¹, enfatiza un aspecto diferente de la descomposición espinodal; El dice que la descomposición espinodal está marcada por un incremento en porcentaje de precipitación, así mismo, presentó los resultados de experimentos y cálculos similares para sistemas que no presentan el fenómeno de descomposición espinodal.

El sistema Au-Ni, con dos fases f.c.c. a bajas temperaturas y miscibilidad completa a temperaturas elevadas es el clásico sistema espinodal.

En 1956, A. Guinier¹⁵, presenta los resultados de los experimentos de difracción de rayos x de aleaciones metálicas que revelan formas de racimos (cluster). El es el primero en obtener las microfotografías por microscopía de transmisión. Guinier recalca que lo observado no es un precipitado real heterogéneo en estado de endurecimiento de la solución sólida, sino simplemente **zonas**, sin una característica de red cristalina. Algunos años antes, Daniel y Lipson¹⁶, habían establecido por rayos x una reacción de racimos en una aleación Cu-Ni-Fe, que se interpretó como una estructura regular modulada con regiones alternas, unas ricas y otras pobres en cobre y con un tamaño cercano a los 100 Å. Guinier, basado en la dificultad para justificar la periodicidad observada, propone un ensamble de zonas complejas acotadas por bandas laterales. Ahora se conoce por microscopía de transmisión, que esta estructura modulada es la correcta.

En el mismo año del trabajo de Guinier, Hillert¹⁸ presenta que las estructuras moduladas se derivan de un modelo unidimensional de una solución termodinámica inestable dentro de la descomposición espinodal. La idea de Hillert, se refiere a que la precipitación de la descomposición espinodal es el resultado de la solución de una ecuación modificada para requerimientos termodinámicos, la cual ya se tiene probada.

Spooner y Brundage²⁷, dicen que los diagramas de fase que contienen un domo de miscibilidad y comportamiento de su composición es en forma de fluctuaciones, la descomposición espinodal se basa a temperaturas y composiciones dentro del domo de miscibilidad como lo prescribe el punto de inflexión en la curva de energía libre-composición de una solución sólida metaestable^a.

Khachaturyan²³, considera que en el caso del mecanismo de la formación periódica difiere considerablemente lo propuesto por Cahn¹⁴, y dice que hay tres tipos de distribución periódica metaestables, numerados conforme se incrementa la energía elástica. Y son los siguientes:

- a). Esta es una distribución unidimensional presentada por el sistema, parecido a inclusiones laminares paralelas, espaciadas en forma regular a lo largo de un plano contenido en un cubo (ver figura 1).
- b). Que esta distribución en dos dimensiones puede ser vista desde una macrored cuadrada plana formada por inclusiones. Los dos vectores básicos de traslación varían a lo largo de la reacción ortogonal cúbica

a

Estado de seudoequilibrio que tiene una energía libre mayor que la del estado verdadero de equilibrio, pero que no cambia espontáneamente.

<100> (ver figura 2).

- c). En la distribución tridimensional, representa una macro red cúbica básica, el lugar donde están las inclusiones de equilibrio de fases y particularmente en la matriz presentado en la figura 3.

2.2. TRANSFORMACIONES²⁸ POSIBLES.

Las regiones de cada tipo pueden ser distinguidas por un conjunto de parámetros definidos de manera intrínseca como lo es la densidad, composición, etc., y aquellos que constituyen una fase del ensamble. Dos fases son distinguibles si estas presentan diferentes estados de agregación, diferente arreglo estructural en el sólido o por tener diferentes composiciones.

Algunas transformaciones de fase requieren un rearrreglo de la red en su estructura atómica. Sin embargo, en el estado sólido, los rearrreglos similares pueden suceder durante procesos que no son reacciones de fase, por ejemplo una recristalización de un metal deformado o su subsecuente crecimiento de grano.

La palabra **transformación** será usada en un sentido

general significando un rearrreglo extenso de la estructura atómica.

La fuerza impulsora para algunas transformaciones es la diferencia en energía (usualmente energía libre de Gibbs) de los estados inicial y final, la cual está determinada por parámetros termodinámicos apropiados para regiones grandes de la fase concerniente. El modo de transformación es muy dependiente del efecto de pequeños cambios provenientes de la condición inicial y en particular del ambiente, tales como el aumento o disminución de la energía libre.

En consideración al problema de la estabilidad, Gibbs distingue las diferentes formas de cambios drásticos, que corresponden regularmente a las transformaciones homogéneas, el rearrreglo atómico en pequeños volúmenes localizados y otros correspondientes a pequeños rearrreglos esparcidos sobre grandes volúmenes.

La mayoría de las transformaciones, que nos interesan son las heterogéneas; Por esto encontramos que ha estados intermedios de arreglos pueden ser divididos microscópicamente dentro de distintas regiones, en las cuales algunas tienen transformación y otras no.

La transformación entonces comienza desde centros identificables en la fase original, este proceso es llamado nucleación. La teoría clásica de la formación de un núcleo es formulada en términos del primer tipo de cambio y esto puede mostrar que ningún arreglo es estable para tales cambios de pequeña escala.

La razón por la que la barrera de la energía libre es expresada en la forma de cambio de energía libre negativa que da como resultado la formación de un volumen a una fase más estable, que se opone a un cambio positivo de energía libre debido a la creación de una interfase entre la fase inicial y la nueva. Como el volumen de la región transformada disminuye, el término de superficie positiva debe eventualmente dominar, el término de volumen negativo, por lo tanto es el total de la energía libre que llega a ser positiva.

Para cambios localizados de algún tipo, hay un tamaño crítico de núcleos que los avale, la barrera de energía libre es un máximo y la magnitud de este máximo de incremento de energía libre determina la velocidad de nucleación de acuerdo a la teoría clásica. Si la energía de superficie decrece el tamaño crítico del núcleo y el umbral de la barrera de energía también decrecen, más y más núcleos se formaran en un volumen y tiempo determinado. En el límite la barrera de nucleación

desaparece al mismo tiempo cuando la energía superficial llega a cero o es muy baja y la fase original llega a ser inestable. La transformación será homogénea tomando lugar simultáneamente en todas partes del arreglo. La condición para una transformación homogénea parece ser cero o cerca de cero el valor de la energía de superficie, esto implica que ahí no debe haber un cambio repentino entre dos fases. En algunas transformaciones de orden-desorden es posible que esta condición realmente se alcance, por lo que la transformación homogénea o cerca de la homogénea sea posible.

La superficie entre dos fases de estructura similar pero con parámetros de red y composición diferentes, pueden tener una energía baja efectiva, si la transición de una fase a otra es distribuida sobre una región amplia, sin embargo, una interfase difusa es incompatible con un cambio localizado, por lo que intentar remover la barrera de energía a partir del primer tipo de cambio se convierte esencialmente en el segundo tipo de cambio. El ejemplo más importante de tales transformaciones homogéneas en arreglos no fluidos, son la descomposición de soluciones supersaturadas en ciertos límites de temperatura y composición y algunos otros tipos de cambios orden-desorden.

Es generalmente imposible evitar nucleación en

transiciones de fases sólidas en diferentes estructuras, desde la transición de un arreglo a otro este no es continuo a través de un borde difuso.

Las transformaciones heterogéneas son generalmente divididas en dos grupos, distinguidos uno del otro por una diferencia de la velocidad de reacción y cantidad de transformación en temperatura y tiempo. Esta clasificación experimental siempre corresponde a la diferencia real en el mecanismo físico de la transformación, pero experimentos han demostrado que la característica cinética no puede ser siempre interpretada sin ambigüedad y muchas reacciones de carácter intermedio son ahora reconocidas. Los dos grupos son conocidos generalmente como reacciones de **nucleación y crecimiento** y reacciones **martensíticas** respectivamente. Esta nomenclatura es poco usual, desde la formación de pequeñas regiones estables de producto y el subsecuente crecimiento de este núcleo, debe ser tratado como estados separados en ambas clases de transformación.

En transformaciones típicas de primer grupo, la nueva fase crece a expensas de la anterior por la baja migración de la interfase y el crecimiento resulta de la transferencia de átomo por átomo a través de la frontera. Los átomos se mueven independientemente y a velocidad tal, que varía marcadamente

con la temperatura.

A una temperatura dada, la reacción sucede isotérmicamente y la cantidad de una fase formada se incrementa con el tiempo, sin embargo, el volumen de la región transformada difiere en general de su volumen original, su forma sustancialmente se altera, tales cambios son gobernados por agitación térmica. La unidad de proceso (es decir el movimiento de un átomo individual de la fase madre o a través de la interfase) es similar a una reacción química y una primera aproximación puede ser tratada formalmente por los métodos de la teoría de la estadística de velocidad de reacción.

La transformaciones de nucleación y crecimiento son posibles en todas las fases metaestables y la condición inicial o final debe ser sólida, líquida o gaseosa

La segunda forma de transformación heterogénea, es solo posible en estado sólido y utiliza el movimiento cooperativo de los átomos en lugar del movimiento independiente de átomos individuales, todos los átomos tienen el mismo vecino cercano en las fases y el movimiento neto es muy pequeño, tal que un conjunto de celdas unitarias de la fase original es efectiva y deformada dentro de un conjunto de celdas que

corresponden a la nueva fase. Entonces la región transformada cambia su forma y puede ser reconocida, por ejemplo: la deformación producida en la superficie pulida de una muestra de acero al carbono templado. Regiones discretas de sólido se transforman repentinamente a alta velocidad, la cual es independiente de la temperatura. En la mayoría de los casos, la cantidad de transformación con la temperatura no se incrementa con el tiempo. Reacciones de este tipo son a menudo llamadas **adifusionales** o **transformaciones de corte**, pero en años recientes es común referirse a ellas como transformaciones **martensíticas**. El nombre es una extensión de la nomenclatura original reservada para los procesos de temple en aceros.

En años recientes se ha incrementado evidentemente que muchas transformaciones no entren en la clasificación anterior, como es el caso de la descomposición espinodal.

2.3. EL CONCEPTO DE DESCOMPOSICION ESPINODAL.

Para saber en que momento la descomposición espinodal marca el límite de metaestabilidad, se requiere hacer uso de un diagrama de energía libre molar, F , en función de la composición para un sistema binario, figura 4. Se compara la energía libre de una mol de fluido homogéneo de composición promedio c_0 y se separa en sus dos regiones diferentes de

composición. Para obtener la energía libre de una de ellas, se utiliza un método gráfico desarrollado por Gibbs²⁰, que consiste en unir los puntos de las curvas presentadas de la energía libre a las dos composiciones del sistema no homogéneo por líneas rectas (véase figura 4). El valor de energía libre es precisamente donde ésta línea cruza la composición promedio c_a , que marca la energía libre molar de la mezcla. Si se examina la curva del lado derecho en la figura 4, vemos que una fase homogénea con composición c_a' es una fase inestable. Pequeñas desviaciones del valor c_a , baja la energía libre; Así, cada desviación ocurre espontáneamente, y una vez que sucede, el sistema no podrá ser homogeneizado para que pueda aumentar la energía libre. Si la operación procediera espontáneamente sería indicado por las líneas sucesivas en la figura 4, la energía libre se abatiría para c_a , la cual es una mezcla activada de dos fases por la tangente común. Esta tendencia espontánea, fuera de la homogeneización, debe bajar el flujo difusional contra el gradiente de concentración en dirección opuesta hasta que se considere normal: Un coeficiente de difusión negativo. Este proceso difusional provoca que la energía libre molar en c_a' tenga una curva negativa. El valor de tal curva es limitada por los puntos de inflexión en el diagrama de energía libre, que para un sistema binario se define como descomposición espinodal.

Si examinamos la curva del lado izquierdo en la figura 4, en que c_0 representa la fase metaestable. Pequeñas variaciones en composición aumentan la energía libre, pero sin embargo, para grandes cambios de composición en la dirección del lado derecho puede llevar a decrementos en la misma. En el equilibrio, la baja energía libre para c_a , es obtenida solo por la tangente común. Para alcanzar este estado por un proceso continuo, requiere de la formación de regiones en el fluido suficientemente distantes del valor de c_0 para que pueda ocurrir un decremento de energía libre. Esta diferencia de composición, lleva a un componente en energía libre (no considerado en el diagrama), que es la energía libre interfacial. Un examen de estos términos indica que existe una contribución positiva dominante para regiones pequeñas. Así la fase se considera metaestable cuando todos los cambios son pequeños en composición y de esta forma aumenta la energía libre del sistema. Dado que un incremento de energía libre en el sistema se interpreta como inestabilidad, éste puede proceder espontáneamente para alcanzar energías libres. Esta es la teoría de nucleación.

Para poder definir la descomposición espinodal para un sistema, ésta debe de estar contenida en un domo de miscibilidad, como el que se muestra en la figura 5; Se espera que la energía libre de una solución sólida intercompuesta

varíe desde la cima hasta la base de la curva. Los puntos de tangencia común a la curva, definen la composición de las fases coexistentes. Existen dos puntos de inflexión en la curva en donde $F'' = 0$, y $F'' = \partial G / \partial c$. La espinodal por lo tanto, se define en el punto máximo de la temperatura, donde: $F'' = \partial G / \partial c = 0$. Dentro de la descomposición espinodal, en el segmento dc es negativo y fuera de él es positivo (segmentos ac y bd); Dentro de esta región no existe barrera para la nucleación. La espinodal ha sido considerada como el límite en el que una fase homogénea no es metaestable. La teoría de la descomposición espinodal es en la que todos los parámetros se pueden medir o estimar por métodos independientes y que está basado en una ecuación de difusión modificada para requerimientos termodinámicos.

A partir de que la descomposición espinodal solo proporciona un aumento a las fases cercanamente relacionadas, es importante hacer la distinción entre **fluctuaciones** en composición dentro de una fase simple y aquellas dentro de dos sistemas de **fase finamente dispersos**. En el primer caso, las fluctuaciones pueden ser consideradas como un grupo o racimo. En una escala de tiempo comparada con el lapso de saltos de difusión, dichas fluctuaciones se forman y desaparecen. Existe un tamaño de distribución equilibrada que depende de la composición y de la temperatura pero, esta es independiente del

tiempo; Tal independencia existe aún en la fase metaestable, pero sí ocurren nucleaciones.

En el segundo caso, un sistema de dos fases finamente disperso no tiene tamaño de distribución equilibrado y las partículas aumentan de tamaño sin límite, inicialmente por crecimiento y después por coalición o por una estructura fina y homogénea y por el proceso de madurez. Cuando la transición es continua, el sistema puede permanecer en una fase o llegar a convertirse a dos fases. La dinámica con que se forman los racimos, cuando el sistema se compone de dos especies móviles individuales de individuos, en los que estos de la misma especie tienen un rango pequeño de atracción preferencial hacia otro, como fué descrito por Cahn⁹ a continuación:

- a). Cuando la preferencia de los individuos semejantes es pequeña: En este caso el individuo ejecuta una caminata cerca y casual, pero tiene la tendencia de agrupar racimos favorables y permanecer por un determinado tiempo. El racimo no tiene permanencia, pues se forma y desaparece.
- b). Cuando la preferencia hacia individuos es grande: En este caso, la función de los

individuos en gradiente están en dirección hacia al que son atraídos, es decir, arriba del gradiente de concentración. Este tipo de modelo conlleva una separación espontánea de dos fases, el sistema está dentro de la descomposición espinodal. El individuo en el gradiente se mueve hacia el racimo de su especie y produce un incremento en la concentración, dejando una zona agotada a su alrededor; En el extremo de la zona consumida hay individuos que también tienen un gradiente de concentración. Sin embargo, para el rango corto de interacción perciben sólo la zona consumida y se alejan de ella, construyendo un nuevo racimo. Es de esperarse una rápida formación de racimos en extremo pequeños dispuestos periódicamente en el espacio.

- c). Este es el caso intermedio entre los anteriores, la atracción no es suficientemente fuerte para causar una difusión arriba del gradiente de concentración, pero es suficiente para atraer racimos y sostener a los individuos. El racimo más grande puede estar, en el caso, considerado como super crítico y este caso representa crecimiento y nucleación.

Es entonces aparente que una fase diferente a la descomposición espinodal puede descomponerse por un agrupamiento de racimos difusional distante de la nucleación y el mecanismo de crecimiento previamente establecido por una fase metaestable.

Es importante mencionar que la descomposición espinodal ha sido estudiada sólo para sistemas f.c.c., en donde las constantes elásticas están bien definidas, por lo que es posible encontrar la descomposición en sistemas b.c.c. y b.c.t.; En el último caso las características generales no deberán ser modificadas, por lo tanto, la dirección del crecimiento y la morfología pueden ser afectadas, porque las constantes de elasticidad no son conocidas.

La difracción de rayos x y microscopía electrónica han revelado directamente el proceso de **precipitación** en escala fina y formación de la microestructura periódica que caracteriza la descomposición espinodal. Un parámetro importante que describe estas estructuras periódicas: Es la longitud de onda (λ). Durante los primeros estados, el promedio de la longitud de onda es determinado normalmente por las bandas laterales (observadas en rayos x) o satélites (difracción electrónica). La existencia de bandas laterales fue dada por Bradley (1940) e interpretado por Daniel y Lipson¹⁶ en

términos de una estructura modulada. La aparición de las bandas laterales fue atribuida a una redistribución periódica de un soluto separando de la solución sólida en zonas ricas y regiones pobres de soluto.

2.4. TECNICAS.

2.4.1. Resistividad.

2.4.1.1. Conducción eléctrica²⁹.

Cuando se aplica un campo eléctrico a un sólido, los electrones son acelerados; Estos pierden o disminuyen su energía cinética por colisiones con los átomos de la malla. La corriente resultante es proporcional a la velocidad promedio de los electrones, la que está determinada por la intensidad de campo eléctrico aplicado y por la frecuencia de las colisiones. Solamente los electrones cuya energía está próxima a la superficie de Fermi pueden ser cuadrados ya que los demás ocupan estados que están rodeados o llenos y no pueden ser acelerados (cambios de estado) por el principio de Pauli. Si la banda de valencia está llena y no se superpone con bandas vacías, la falta de estados adyacentes vacíos limita severamente la conducción como en los aisladores y semiconductores. En un cristal, el modelo para el electrón por

mecánica cuántica indica que el efecto del campo aplicado puede determinarse con la relación de E en función de k en ciertos casos el electrón puede actuar como si tuviera una masa negativa. Los electrones pueden moverse sin resistencia a través de un cristal ideal pero en los cristales reales chocan con fonones, dislocaciones, vacancias, átomos de impureza y otras imperfecciones de la malla. La resistividad debida a átomos en solución, impurezas e imperfecciones recibe el nombre de resistividad residual (r) y esta es independiente de la temperatura. La resistividad residual debido a cualquier tipo particular de impureza o imperfección es proporcional a la concentración de ellas, en el caso de concentraciones diluidas. La resistividad total es la suma de las contribuciones residual y térmica. En los sólidos iónicos, es donde los electrones no participan en la conducción eléctrica, el transporte de carga se realiza por difusión iónica.

2.4.1.2. Resistencia y resistividad eléctricas²⁹.

La resistencia eléctrica se expresa dentro de la ley de Ohm, que es la siguiente:

$$V = IR \quad (1)$$

donde V es el potencial o caída del voltaje en una resistencia eléctrica R cuando pasa la corriente total I . Tomando la longitud de una barra como la que se muestra en la figura 6, se

tiene que:

$$R(\Delta x) = \frac{\Delta x}{\sigma A} = \frac{\rho \Delta x}{A}$$

donde A es el área transversal del material en la figura 6; La resistencia eléctrica es una función de la geometría, pero la resistividad ρ es una constante del material. La resistencia se mide en ohmios, la resistividad en ohmios-m y la conductividad σ en mhos cm.

2.4.1.3. La resistividad eléctrica de sólidos multifásicos.

Al examinar ahora la dependencia de la resistividad eléctrica en la composición, cuando puede haber presentes una o más fases, como es el caso de un sistema de aleación binaria con una sola solución sólida.

En la figura 7 se ilustra un ejemplo de cambios de resistividad de una parte a otra de un diagrama de una solución sólida binaria.

En las aleaciones bifásicas la situación es más

complicada. Para simplificar el problema geométrico, tomaremos como ejemplo una mezcla caótica bifásica ($\alpha + \sigma$). Donde sean V_α y V_σ las fracciones volumétricas de α y σ , respectivamente. La resistencia de una barra de la aleación bifásica, de sección transversal A y longitud l , es:

$$R = \frac{\rho l}{A} \cdot \frac{V}{I}$$

donde V e I , son el voltaje aplicado a la barra y la corriente en la barra respectivamente. La barra puede considerarse como dividida en un conjunto de N fibras paralelas de longitud l y de una pequeña sección transversal; N se considera como un número grande y la sección transversal de cada fibra se toma A/N , como se ilustra en la figura 8. Muy pocas de las fibras tienen los límites de fase paralelos al eje de la barra. la fibra puede poseer así un cierto volumen de fase α en serie con un cierto volumen de σ . La longitud de fibra α presente es $V_\alpha l$ y la fibra σ , $V_\sigma l$, por consiguiente la resistencia de las dos en serie está dada por:

$$R = \frac{\rho_a V_a l}{\frac{A}{N}} + \frac{\rho_o V_o l}{\frac{A}{N}}$$

Como la barra completa consta de N pequeñas fibras en paralelo, se tiene:

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_N} = \frac{1}{R_b} = \frac{N}{R_b} = \frac{A}{(\rho_a V_a + \rho_o V_o) l}$$

combinando las ecuaciones 3 y 5 resulta:

$$\rho_e = \rho_a V_a + \rho_o V_o$$

En consecuencia, la resistividad eléctrica de un material bifásico es una función lineal de las fracciones volumétricas de ambas fases. Si las densidades son muy

diferentes, en la ecuación 6 se pueden usar las fracciones de masa en lugar de las volumétricas. La resistividad en función de la composición se calcula entonces de un lado a otro de un sistema de aleación eutéctica ($L \longrightarrow \alpha + \sigma$).

2.4.2. Difracción de Rayos X^{30} .

El efecto fotoeléctrico proporciona una experiencia en la que los fotones luminosos pueden proporcionar o transportar energía a los electrones, cuando la energía cinética de un electrón transforma a este en un fotón emite rayos X.

Los rayos X, tienen la propiedad de propagarse en línea recta aún cuando atraviesen un campo eléctrico o magnético o de pasar a través de materia opaca, o de hacer relucir sustancias fosforescentes y de dejar impresiones en placas fotográficas.

Cuanto más rápido es el electrón más penetrantes son los rayos X, y cuanto mayor es el número de electrones, mayor es la intensidad.

En 1895 Röntgen, observó la brillante fluorescencia de unos cristales de cianuro de bario cuando se

producía una descarga eléctrica de un tubo de Crooks. Este tubo estaba en un cuarto oscuro cubierto con papel negro para evitar fugas de luz visible. Una pantalla distante cubierta con los cristales de cianuro adquirían una brillante fluorescencia cuando se producía la descarga, entonces dedujo, que los rayos provenían de las paredes del tubo y en particular de la región en donde la parte más intensa del haz de rayos catódicos chocaban contra el vidrio.

Actualmente se sabe que los rayos X son radiaciones electromagnéticas de la misma naturaleza que la luz visible, pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de longitud de la longitud de onda es el Angstrom ($\text{Å} = 10^{-8} \text{ cm}$).

Los rayos X utilizados en difracción emplean longitudes de onda del tamaño: de 0.1 a 4.5 Å, mientras que la luz visible cae en el rango de los 6,000 Å; Por lo tanto, los rayos X se encuentran entre los rayos gamma (γ) y la radiación ultravioleta en el espectro magnético. Ver tabla 1.

Cualquier tubo de rayos X se compone de:

a). Una fuente de electrones.

b). Un campo eléctrico para acelerarlos.

c). Un metal como blanco.

Hay dos tipos básicos de tubos de rayos X de acuerdo con la forma en que se producen los electrones: De filamento y tubo de gas.

El tubo de filamento es el que tiene como fuente de electrones un filamento caliente y una ampolla de vidrio al vacío en cuyos extremos se encuentran los electrodos aislandose del exterior. El cátodo está formado por un filamento de tungsteno rodeado de una semicaja metálica y el ánodo por un bloc de cobre que contiene incrustado el blanco deseado. La figura 9, muestra el esquema básico de un aparato de rayos X con tubo de filamento; Este filamento es calentado por una corriente de 3 amperios y al ponerse incandescente emite electrones, los cuales son lanzados rápidamente hacia el blanco por el alto voltaje que existe entre el ánodo y el cátodo.

La semicaja metálica que rodea el filamento se al mismo voltaje (negativo) que éste y por consiguiente recele los electrones y tiende a enfocarlos hacia el blanco. Dado que éste es golpeado intensamente por los electrones, existe un calentamiento del mismo, por tal motivo tiene un sistema de refrigeración por agua o aceite para absorber este calor. El

frenado de los electrones por colisiones con los átomos del blanco, es suficiente para producir rayos X. El poder de penetración de la radiación es función del material del blanco y del potencial aplicado. Así al utilizar un potencial elevado con un blanco de alto número atómico, da por resultado rayos X de gran poder penetrante (duros).

Los rayos X son emitidos del punto de impacto en todas direcciones y escapan del tubo a través de dos o más ventanas; Estas tienen que ser altamente transparentes a los rayos X y en general son hechas de berilio, aluminio o mica.

El voltaje aplicado al tubo se controla mediante el autotransformador, el cual controla el voltaje aplicado al primario del transformador de alto voltaje.

Un voltímetro y un miliamperímetro miden el voltaje y la corriente respectivamente, mientras que con un reostato se controla el voltaje de salida del transformador del filamento, este voltaje determina la corriente del filamento, la temperatura del filamento y el número de electrones emitidos por segundo.

Los principales medios utilizados para detectar haces de rayos X son: Pantallas fluorescentes, películas

fotográficas y dispositivos ionizantes.

Hay dos tipos de espectros: El **continuo** cuando los rayos X que emergen del blanco se analizan y se evalúa su longitud de onda (λ) respecto a la intensidad, se observa que tal distribución depende del voltaje de operación aplicado al tubo de rayos X. El espectro **característico** es cuando se opera el tubo de rayos X suficientemente arriba de cierto potencial crítico, aparecen picos de intensidad máxima sobrepuestos al espectro continuo; La posición de estos picos es característica del blanco utilizado y se les llama líneas características, estas líneas forman familias a las que se les llama espectro K, L, M, etc..

El espectro continuo es causado por la rápida disminución de velocidad de electrones por el blanco, mientras que el origen del espectro característico se encuentra en los átomos del blanco del material mismo.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1. FABRICACION DEL CRISOL.

3.1.1. La materia prima.

Para la elaboración del crisol se empleó material refractario de circón, con nombre comercial de Circón Taylor 717D, el cual tiene las propiedades de resistir la abrasión causada por el baño metálico de la aleación para temperaturas superiores a los 1400 °C. Su composición química es la que se ilustra en la tabla 2

3.1.2. Manufactura del crisol.

Para la fabricación del crisol se empleó un molde de acero cuya forma y dimensiones se observan en la figura 10. El crisol fue obtenido para las dimensiones dadas en la figura 11.

3.1.3. Secado del crisol.

Una vez hecho el crisol, se deja secar al aire durante 24 horas; Luego se somete a un aumento escalonado de temperatura de 50 en 50 °C, por cada hora hasta llegar a 350

°C.

3.1.4. Sinterizado en mufla.

Posteriormente, el crisol se coloca en una mufla a 400 °C, y escalonadamente de 100 en 100 °C se alcanza la temperatura de 1 000 °C. El enfriamiento del crisol se efectúa en el horno.

3.1.5. Sinterizado en horno de inducción.

Con el fin de curar totalmente el crisol y de eliminar humedad residual, este se instala finalmente en el interior de la bobina de un horno de inducción, colocando en el interior del crisol una barra cilíndrica de grafito con el propósito de que la misma sirva como medio de calefacción para el crisol y así poder llegar a la temperatura de 1500 °C durante tres horas. Una vez sinterizado el crisol, este se encuentra listo para ser usado.

3.2. FABRICACION DE LA ALEACION Fe-Cr.

3.2.1. Diagrama de fases de la aleación Fe-Cr.

En la figura 12a y 12b se muestra el diagrama³¹ de

fases de la aleación de Fe-Cr, en el cual, se ven tres tipos de fases principales, que son: La fase gamma (γ), que está comprendida en el rango de composición de 0 a 12% en peso de Cr y entre las temperaturas de 831° a 1400 °C. La fase alfa (α) también llamada ferrita es la que domina el diagrama de fases y se localiza en la mayor parte de él, finalmente, la fase sigma (σ) que se encuentra en el rango de composición de 40 a 46% en peso de cromo y temperaturas desde 475° a 821 °C, y está limitada de tal forma a la que se le conoce con el nombre de domo de miscibilidad.

Es ahí en donde se tiene localizada la composición de la aleación Fe-Cr para el presente estudio y cuya composición es de 41.8% en peso de cromo y el resto de hierro (58.2%). Véase la línea vertical punteada en las figuras 12b.

3.2.2. Carga metálica.

Se tomaron como base dos kilogramos de carga total; De aquí se calcularon las cantidades necesarias para la obtención de una aleación con 48% en peso de cromo. De acuerdo al balance se tiene:

Para el Fe:

$$(2000\text{Kg})(0.52)=1040\text{Kg}$$

Para el Cr:

$$(2000\text{g})-(1040\text{g})=960\text{g}$$

3.2.3. Fusión de la aleación Fe-Cr.

Para fusión de la aleación se utilizó un horno de inducción al vacío, con capacidad de seis kilogramos de carga y con bobina basculante, teniendo facilidad para colocar una lingotera, tal y como se ilustra en la fotografía 1. En la fotografía 2, se muestra el horno al vacío utilizado para fabricar la aleación.

3.2.4. Dimensiones de la lingotera.

Se utiliza una lingotera de acero al carbón, cuya sección transversal es rectangular, siendo el área de la base mayor que la de la boca de alimentación. En la tabla 3, se

muestran las dimensiones.

La capacidad neta es de:

$$V = 349.13 \text{ cm}^3$$

$$V_T = l \left(\frac{W_1 + W_2}{2} \right) e$$

Siendo la masa neta: $m = \rho V$, en donde m es la masa, ρ es la densidad en g cm^{-3} y V es el volumen en cm^3 . Tomando las densidades para Fe y Cr como 7.9 y 7.2 g cm^{-3} respectivamente, se tiene:

$$m = 2.636 \text{ Kg.}$$

3.3. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

A partir del lingote obtenido, este se dividió como se muestra en la figura 13 para después forjar dos de las secciones obtenidas con martinete y prensa a temperatura de 1200 °C; De las placas resultantes se manufacturaron muestras de diferentes tamaños con relación largo (l) y ancho (W), tomando en cuenta desde la relación 1:1, 2:1, 4:1, 8:1 y 10:1 con el objeto de seleccionar las dimensiones óptimas para los

experimentos de medición de resistencia eléctrica. Finalmente, el tamaño seleccionado fué con la relación 10:1 y cuyas dimensiones son 2x4x40 mm.

Posteriormente a cada una de las muestras se les unió en los extremos un alambre de níquel (Ni-200), esta unión se hizo con soldadura eléctrica de punto. Los alambres unidos sirven como terminales eléctricas para las mediciones y soporte de las mismas. Véase figura 14.

3.4. DESCRIPCION.

3.4.1. Equipo.

Una vez preparado el material de trabajo se procedió a montar el equipo necesario el cual, consta de un horno cilíndrico de fabricación casera que alcanza temperaturas de 1200 °C, un termopar tipo K para mediciones de la temperatura dentro del horno, un controlador de temperatura, un puente para medir resistencias eléctricas modelo OHMMETER 1701 B digital y cables para conexiones, el sistema ya armado se representa esquemáticamente en la figura 15.

3.4.2. Muestras.

Primeramente el alambre de Ni-200 se sometió a un tratamiento de calentamiento y enfriamiento (20° - 850° - 20° °C) dentro del horno con el objeto de determinar sus cambios de resistencia eléctrica conforme variara la temperatura, los datos obtenidos se representan en la gráfica 1.

Una vez hecho lo anterior, se continuó en forma similar con las muestras 1 y 2 siguiendo con los mismos rangos de temperatura para calentamiento y enfriamiento, siendo la muestra 1 el material de llegada y la muestra 2 se le aplicó un tratamiento térmico de templado previo al ensayo. Ver gráficas 2 y 3.

Un resumen de los tratamientos térmicos a que se sometieron las muestras 1 a 16, se presentan en la tabla 4, en la que se puede localizar también el número de gráfica correspondiente a cada muestra con su tratamiento térmico.

De la muestra 4, 5, 6, 7, 8 y 9, se les sometió a un tratamiento de recocido a las temperaturas dadas en la tabla 4, mientras que las muestras de 11 a la 16 se les aplicó un tratamiento térmico de templado a 850° °C durante 15 minutos, y posteriormente enfriando en agua a temperatura ambiente (20° °C), para luego someter cada muestra a un revenido con una temperatura dada como se indica en la tabla 4.

En las gráficas 4 y 4b se tiene el comportamiento de los tratamientos térmicos de temple y revenido a diferentes temperaturas en sus respectivas muestras, que son de la 11 a la 16. Mientras que las gráficas 5 y 5b, presentan los resultados de las muestras 4 a 10 con los tratamientos de recocido.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Los resultados obtenidos del calentamiento y enfriamiento tanto del alambre de níquel (soporte y contacto eléctrico para las muestras) y probetas de llegada y templada se presentan en las gráficas 1, 2 y 3 respectivamente, cuyos ejes presentan la resistencia eléctrica (ohms) contra tiempo (minutos).

Mientras que en las gráficas 4 y 4b, muestran con los ejes de resistencia eléctrica (ohms) contra tiempo (horas), los resultados de las isoterms para las muestras templadas y revenidas, que se ensayaron a las temperaturas de 350°, 500°, 600°, 700°, 800°, 900° C durante cuatro horas.

Por otro lado las gráficas 5 y 5b presentan los resultados obtenidos de resistencia eléctrica (ohms) contra tiempo (horas), de los tratamientos de recocidos a las temperaturas de 350°, 400°, 500°, 600°, 700° y 800° C.

La gráfica 6, presenta los datos de logaritmo natural de tiempo al máximo (minutos) contra el inverso de la temperatura en grados kelvin ($^{\circ}\text{K}^{-1}$), cuya ordenada al origen (b) es de 4.7121 min., coeficiente de correlación (CC) de -1.0 y pendiente (m) de -0.8547.

Luego se tiene la gráfica 7, que presenta logaritmo natural de resistencia al máximo (miliohms) contra el inverso de la temperatura en grados kelvin ($^{\circ}\text{K}^{-1}$), teniendo su ordenada al origen de 3.3525 (miliohms), $\text{CC} = 1.0$ y $m = 0.3717$.

A partir de los datos obtenidos de las gráficas 6 y 7, y aplicando la ecuación de Arrhenius que tiene la forma:

$$A = A_0 \exp Q/RT \quad (1)$$

y tomando logaritmos en ambos lados de la ecuación y reareglándola se tiene:

$$\ln A = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A_0 \quad (1)$$

donde $\ln A$ es y , $\ln A_0$ es b (ordenada al origen), $1/T$ es x y Q/R es m (la pendiente de la línea).

Por otro lado, los ensayos de difracción de rayos x en

las muestras 2 (llegada), 3 (templada), 4, 7, 10 (recocidos), 11, 12, 13, 14 y 15 (revenidos) de la tabla 4 se presentan los resultados de los difractogramas obtenidos (gráficas de la 8 a la 17) en las tablas 6 a 15, auxiliándose con las tarjetas de norma ASTM³⁴. El equipo usado fué un PHILLIPS PW -105025 utilizando la K_{α} de cobre y cuyas condiciones del equipo son: 4×10^{-2} , 2, 0, 20 mA, 40 KV. El material para estos ensayos fueron limaduras de cada una de las muestras ensayadas.

En cuanto a las metalografías practicadas a las muestras 1 a la 16 se presentan en las fotografías 3 a 18 mostrando los diferentes aspectos de la estructura de Fe-Cr y sobresaliendo la fase sigma (σ) en el interior de los granos ferríticos.

Por otra parte, en cuanto a los difractogramas obtenidos, del material de llegada (muestra 2, tabla 6 y gráfica 8) las reflexiones características hkl 112, 410, de intensidad 100%, la hkl 330 de intensidad 80% respectiva.

El difractograma de la muestra 3 (templada), tabla 7 y gráfica 9, presenta las reflexiones características del material 2, disminuyendo en intensidad y apariencia la reflexión hkl 532 con 10% de intensidad. Y la reflexión hkl 212 con 80% de intensidad.

En la muestra 11 (revenido 350 °C), con tabla 8 y gráfica 10, aparece la reflexión hkl 202 y 330 con intensidades de 60 y 80% respectivamente, también se tiene el hkl 002 con intensidad baja.

En la tabla 9 y gráfica 11 se presenta para la muestra 12 (revenido 500 °C), las reflexiones hkl 112, 410 con 100% de intensidad, reaparece la hkl 330 con 80% y se repite el hkl 002 con intensidad baja.

Mientras que la muestra 13 (revenido 600 °C, tabla 10 y gráfica 12), se tiene la reflexión hkl 202 con 60% de intensidad y las hkl 322 y 432 de intensidad muy baja.

Para la muestra 14 (revenido 700 °C), se tiene la tabla 11 y la gráfica 13, que presentan las hkl 112, 410 y 202 con intensidades de 100 y 60% respectivamente y la hkl 322 y 432 con intensidad muy baja.

En la tabla 12 y gráfica 14 se presentan los resultados de la muestra 15 (revenido 800 °C), teniendo nuevamente el hkl 202 con intensidad del 60% y nuevamente hkl 322 y 432 con intensidad muy baja.

En el difractograma de la gráfica 15 y tabla 13

correspondientes a la muestra 4 (recocido 350 °C), en los que se tienen hkl 112, 410 y 202 con intensidad de 100 y 60% respectivamente, y hkl 720 con intensidad de 40%.

Para la muestra 7 (recocido 600 C), se tienen en la tabla 14 (gráfica 16) los datos son hkl 330, 202 y 720 con intensidades de 80, 60 y 40%, y otra hkl 622 con intensidad baja.

En la tabla 15 se tienen los datos del difractograma (gráfica 17) para la muestra 10 (recocido a 800 °C con valores de hkl de 112, 410; 202 y 720 con intensidades de 100 60 y 40% respectivamente, y un hkl 622 con intensidad baja.

En las fotografías 3 y 4 se presentan las metalografías del material de llegada a 100X y 500X, respectivamente. En la fotografía 5, se tiene el material templado a 100X y en la 6 la metalografía de llegada con tratamiento posterior de calentamiento enfriamiento (20°-850°-20°C) con 100X. En la foto 7, se tiene la estructura de material templado y con el mismo tratamiento térmico de calentamiento enfriamiento (20°-850°-20°C) y 100X.

En las fotografías 8 a 13 se tienen las microestructuras de los tratamientos térmicos de temple y

revenido con sus diferentes temperaturas de éste último (350°, 500°, 600°, 700°, 800° y 900°C respectivamente), y todas a 100X. De la fotografía 14 a 18 se muestran las estructuras de las muestras con tratamiento térmico de recocido a diferentes temperaturas (350°, 500°, 600°, 700° y 800°C respectivamente) y con 100X de amplificación en todos los casos.

5. DISCUSSION.

De todas las transformaciones del estado existentes o conocidas, una de las menos estudiadas es aquella que ocurre dentro de la zona de miscibilidad completa. Dicha transformación tiene como característica, por la formación a partir de una fase, dos nuevas de las cuales una presenta un fuerte enriquecimiento de soluto y la otra un empobrecimiento casi total.

En la literatura⁹, se dice que cada diagrama de dos fases en equilibrio existe la posibilidad de hacer una fase del otro por cambios continuos de composición espinodal, entre lo que se encuentra que las energías de activación son muy pequeñas o negativas. M. Hillert¹⁸ indica la existencia de una energía de activación y la relaciona con un comportamiento de forma modulada. Spooner y Brundage³², dicen que los diagramas de fase que contienen un domo de miscibilidad tienen comportamiento en su composición en forma de fluctuaciones y que la descomposición espinodal se basa en temperaturas y composiciones dentro del domo de miscibilidad como lo prescribe el punto de inflexión en la curva de energía libre-composición de una solución sólida metaestable.

Daniel y Lipson¹⁶, establecen una reacción en forma de

racimos (en aleación Cu-Ni-Fe) interpretándola como una estructura modulada con regiones alternas, unas ricas y otras pobres en cobre y con tamaño cercano a los 100 Å, por otro lado Guinier¹⁵, propone un ensamble de zonas complejas acotadas por bandas laterales con el fin de justificar la periodicidad observada.

Hillert¹⁸, dice que las estructuras moduladas se derivan de un modelo unidimensional a partir de una solución termodinámicamente inestable dentro de la descomposición espinodal, esta idea se refiere a que la precipitación de la descomposición espinodal es el resultado de la solución de una ecuación modificada para requerimientos termodinámicos.

Paul Merica¹, comenta (en una aleación de duraluminio) sobre grupos al azar en posiciones de la red del aluminio, y no en la red de CuAl, la formación de estos grupos al azar es en forma de nodos. Estos fueron confirmados por el trabajo de rayos X de Guinier² y Preston³, y que se conocen como zonas GP.

Becker⁴ y Dehlinger, hacen notar que el coeficiente de difusión puede ser negativo en ciertas regiones del diagrama de fases, en donde los límites de cada lugar ya se habían definido con anterioridad por el primer concepto termodinámico elaborado por Gibbs⁵, posteriormente llamandole composición espinodal.

La teoría de la descomposición espinodal se basa en la ecuación modificada de difusión para requerimientos termodinámicos, este fenómeno y cada uno de los parámetros se pueden medir por experimentos termodinámicos independientes.

Cornie, Datta y Soffa (1973) y Laughin y Cahn (1975), estudiaron la descomposición espinodal en aleaciones de Cu-Ti; mientras que Hillert, Averbach y Cohen (1961) y Butler y Thomas (1970), en aleaciones de Cu-Fe-Ni. Butler y Thomas se basaron en los estados primarios de la descomposición, caracterizada por ondas de composición.

El crecimiento de la estructura producida obedece la ley t^n .

El trabajo de Hillert, Averbach y Cohen (1961), se funda a la vez en la longitud de onda, la cual se incrementa con el tiempo y temperatura, mostrando valores mínimos en composición que corresponden al centro del domo de miscibilidad en una función del tipo $\lambda = kt^n$, determinando valores de $n = 0.33$.

La cinética establecida por Cornie y colaboradores, al igual que la encontrada por Butler y Thomas, determinó un valor para el exponente de 0.33.

La ley establecida por Butler y Thomas (1970) en base a sus resultados es la siguiente:

$$f = kt^n$$

donde f es la propiedad medida en el experimento (resistividad eléctrica, resistencia eléctrica, longitud de onda, etc...) k es una constante característica del proceso, t es el tiempo. n toma un valor de 0.33 cuando la precipitación es regida por el mecanismo de la descomposición espinodal.

Cornie y colaboradores (1973), encontraron un valor de n igual al obtenido por Butler y Thomas, para la cinética de precipitación en aleaciones Ti-Cu, también E. A. Martínez³⁴, encontró un valor equivalente para n en aleaciones de Fe-Ni-C.

Sólo una discrepancia aparece para la ley de estabilidad cinética por Butler y Thomas. Dutkiewicz (1979), dice que la longitud de onda se incrementa conforme a una relación lineal expresada por $\lambda = kt^n$, cuyo valor de n es de 0.16 y 0.09 para material sin deformación y deformado respectivamente.

En la gráfica 2, se presenta el comportamiento de resistencia eléctrica (ohms) contra temperatura (grados centígrados) para la muestra de llegada (tabla 4), incrementándose la temperatura desde 20° hasta 850°C con velocidad promedio de calentamiento de 16.19 °C/min. y la de enfriamiento de 5.36 °C/min., en la que se observa un comportamiento sin alteraciones en el transcurso del proceso. En cambio, en la gráfica 3 (muestra 3 de la tabla 4) se presenta el comportamiento del efecto de la temperatura en la resistencia eléctrica de la muestra con tratamiento térmico de temple, observándose cambios en la resistencia eléctrica a las temperaturas entre 60° a 100°C y entre 800° a 825°C en el proceso de calentamiento, mientras que en el enfriamiento se tienen los rangos entre 760° a 800°C y entre 280° a 300°C con cambios significativos, estos son debido al cambio de fase correspondiente en el diagrama de fases (figura 12b), donde se aprecia el cambio de fase de α (ferrita) a σ (sigma) y luego nuevamente a fase α para el caso de esta aleación.

A partir de las gráficas 4 y 5 se obtienen los datos necesarios para lograr las gráficas 6 y 7 que presentan los parámetros necesarios para el cálculo de la energía de activación para este proceso; Aplicando la ecuación de Arrhenius presentada en la sección cuatro de esta tesis, se tienen los valores numéricos de la energía de activación

alcanzada para este caso, que es de: $-1,698$ cal/gmol para la gráfica 6 y 0.7386 cal/gmol para la gráfica 7; Que comparándolos con los datos obtenidos de la literatura³³ se observa una diferencia enorme de los datos experimentales de este caso con respecto a los de difusión mostrados en la tabla 5, en esta situación se cumple con energías muy bajas o negativas como lo dispone la descomposición espinodal.

Los resultados obtenidos en este trabajo están de acuerdo con Cahn⁹ y Hillert¹⁸, ya que se encuentra que las energías de activación son pequeñas, por lo que se sugiere de que se trate de una transformación espinodal en los tratamientos de temple-revenido.

Los resultados de los difractogramas de rayos X, se aprecian diferencias entre el material de llegada contra los materiales con tratamiento térmico de temple-revenido y los recocidos, los cuales presentan diferencias de intensidad en los picos y posición de los planos cristalográficos.

Comparando los resultados del material de llegada (gráfica 8) de la tabla 6 contra los datos del material templado (gráfica 9) de la tabla 7 encontramos que el pico principal en el primer material es mayor correspondiendo al plano hkl 112,410 (No. de tarjeta ASTM 5-50708) con respecto al

pico mayor del segundo material que tiene el plano hkl 212 y con intensidad menor. Esto es atribuible al tratamiento térmico de temple que tiene el segundo material, siendo posible un cambio de ordenamiento en su estructura. En las fotografías 3 y 5 se presentan los materiales de llegada y templado respectivamente, en la primera se aprecian granos facetados con segunda fase en concentraciones diferentes entre los granos del material de llegada con respecto al de templado, teniendo en éste último un engrosamiento de la segunda fase. En la fotografía 4 se presenta el mismo material de llegada pero a 500X para distinguir por morfología la fase sigma (σ) en el interior del grano.

En la fotografía 6, se aprecia la estructura del material de llegada con tratamiento de calentamiento-enfriamiento de 20° - 850° - 20° C, donde presenta una posible recristalización, observándose la simulación de fronteras sutiles como si se tratara de un red sobrepuesta, las motes negros son inclusiones provenientes del refractario usado para su fabricación. Las mismas condiciones de calentamiento-enfriamiento pero partiendo del tratamiento térmico de temple se tiene la estructura de la fotografía 7, que muestra similitud con la anterior pero con la fase mejor definida en el interior del grano.

En cuanto al material templado y revenido a 350°C (muestra 11 y gráfica 10), corresponde a la distancia $d = 2.015$ Å y plano hkl 220 (No. de tarjeta ASTM 5-50708) para el pico principal, su fotografía 8 es la correspondiente, mostrando en el interior de sus granos la segunda fase en forma homogénea, pero con un ligero alo de empobrecimiento de esta segunda fase en la vecindad al borde de grano.

Para la muestra 12, el difractograma (gráfica 11) tiene el pico principal agudo, cuyo plano corresponde al hkl 330 e intensidad alta (No. de tarjeta ASTM 5-50708) y en la fotografía 9 presenta su estructura un efecto similar de la segunda fase como en el caso de la muestra 11.

En el difractograma (gráfica 12) de la muestra 13, se tiene que el pico principal se ha disminuido su tamaño, este corresponde al plano hkl 202 (No. de tarjeta ASTM 5-50708) con intensidad de 60%, por otro lado, su estructura (fotografía 10) presenta muy marcada la segunda fase, incluyendo regiones con "manchas" de aglomeración de esa segunda fase y tamaño de grano crecido como la estructura anterior.

La fotografía 11 presenta la estructura de la muestra 14, cuyo difractograma (gráfica 13) tiene nuevamente ese pico agudo como el caso de la muestra 12, el plano hkl 202 y $d =$

2.015 Å con intensidad del 60% (No. de tarjeta ASTM 5-50708), su estructura tiene homogenizada la segunda fase en el grano, pero con empobrecimiento de esta en la vecindad del borde de grano.

En la gráfica 14 se presenta el difractograma de la muestra 15, presentando el pico principal con plano hkl 202, distancia de 2.015 Å e intensidad del 60% (No. de tarjeta ASTM 5-50708), presenta una estructura con mejor definición de la segunda fase y empobrecimiento de esa fase en la vecindad del borde de grano.

En la fotografía 12 se pierde definición de la segunda fase y sigue observándose el empobrecimiento en el borde de grano, el difractograma presenta el pico principal con plano hkl 202, $d = 2.015 \text{ \AA}$ con intensidad del 60%.

Para el material recocido a 350°C (muestra 4) se tiene la estructura en la fotografía 13, en la que se muestran granos alternados con ligera y poca segunda fase, el borde de grano presenta un alo muy ligero. En la muestra 6 se tiene una estructura con la segunda fase fina y escasa como si se tratara de disolver en el seno mismo del grano y nuevamente el borde empobrecido de esa segunda fase.

En el difractograma (gráfica 16) para la muestra 7, se tiene que el pico principal corresponde al plano hkl 202 y distancia de 2.015 Å y cuya fotografía 16 corresponde a su estructura casi sin poder distinguir la segunda fase pero, continúa con ese alo al borde de grano.

Para la muestra 10, se tiene la estructura de la fotografía 18, presentando con claridad el resurgimiento de la segunda fase pero, conservando ese claro en la vecindad en el borde de grano, en la gráfica 17 se presenta el difractograma correspondiente, mostrando el pico mayor con plano hkl de 202 y distancia de 2.015 Å.

6. CONCLUSIONES.

La aleación Fe-Cr estudiada, en estado de recocido presenta cambios de resistencia eléctrica que pueden considerarse como normales, implicando la ocurrencia de transformaciones de equilibrio.

En condiciones de templado y revenido se observa un incremento de resistencia eléctrica, el cual puede considerarse como anormal, implicando a su vez la posibilidad de tener transformaciones de no equilibrio.

La energía de activación³³ del proceso en el presente estudio, es muy pequeña (aproximadamente 2000 cal/mol) en comparación con la energía de activación por autodifusión (entre 57,500 y 79,300 cal/mol), lo que sugiere la existencia de una transformación espinodal.

La descomposición espinodal se confirma con el valor del exponente n de la ecuación de Butler-Thomas y podría explicar el incremento de resistencia eléctrica, encontrado en este estudio.

7. BIBLIOGRAFIA

1. P. D. MERICA: TRANS. AIME, 1932, VOL. 99, P. 13.
2. A. GUINIER: NATURE, 1938, VOL. 142, P. 569.
3. G. D. PRESTON: PROC. ROY. SOC. (LONDON), SER. A, 1938, VOL. 167, P. 526.
4. R. BECKER: Z. METALLK, 1937, VOL. 29, P. 245.
5. J. W. GIBBS, THE SCIENTIFIC PAPERS P. 105, DOVER, 1961.
6. E. P. BUTLER AND THOMAS: ACTA MET. 18, 347, (1970).
7. J. D. VAN DER WAALS: Z. PHYS. CHEM. 1890, VOL. 5, P. 133.
8. J. D. VAN DER WAALS AND P. KOHNSTAMM: LEHRBUCH DER THERMODYNAMIK. P.133. 1ST ED. MASS AND VAN SUCHTELEN, AMSTERDAN 1908.
9. J. W. CAHN: TRANS. METALL. SOC. AIME. 242, 166, (1968).
10. M. VOLMER AND A. WEBER, PHYSK. CHEM. 1925, VOL. 119, P. 277.
11. G. BORELIUS: TRANS. AIME. 1951, VOL. 191, P. 477.
12. D. THURBULL AND H. N. TREAFTIS: ACTA MET. 1955, VOL. 3, P. 43.
13. E. F. UNDERWOOD: SC. D. THESIS, MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 1954.
14. J. W. CAHN: ACTA MET., 1961, VOL. 9, P. 795.

15. A. GUINIER: TRANS. AIME, 1956, VOL. 206, P. 673.
16. V. DANIEL AND H. LIPSON: PROC. ROY. SOC. (LONDON), SER. A, 1943, VOL. 181, P. 368, 1944, VOL. 182, P. 238.
17. R. B. NICHOLSON AND P. J. TUFTON: Z. ANGEW., PHYS., 1966, VOL. 21, No. 2, P. 59.
18. M. HILLIERT: SC. D. THESIS, MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 1956.
20. THE SCIENTIFIC PAPERS OF J. WILLARD GIBBS, P. 43, DOVER, 1961.
22. J. W. CAHN AND J. E. HILLIARD: J. CHEM. PHYS. 28, 258, 1958.
23. A. G. KHACHATURYAN. PHYS. STAT. SOL., 35, 119, (1969), P. 119-132.
24. R. M. ROSE, L. A. SHEPARD AND JHON WULF: PROPIEDADES DE LOS MATERIALES. CIENCIA DE LOS MATERIALES, PROPIEDADES ELECTRONICAS, EDIT. LIMUSA WILEY, 1968.
25. B. M. YAVORSKI, A. A. DETLAF: MANUAL DE FISICA, EDITORIAL MIR, MOSCU, 1972.
26. S. H. AVNER: INTRODUCCION A LA METALURGIA FISICA, SEGUNDA EDICION. EDITORIAL McGRAW-HILL, 1974.
27. S. SPOONER AND W. BRUNDAGE; ISOTROPY OF SPINODAL DECOMPOSITION IN Fe-30% C.; SCRIPTA METALL. VOL. 17, PAG. 573-584 (1983).

28. J. W. CHRISTIAN, THE THEORY OF TRANSFORMATIONS IN METALS AND ALLOYS, SECOND EDITION, PART I, PERGAMON PRESS, 1975.
29. R. M. ROSE, L. A. SHEPARD Y J. WULF, PROPIEDADES DE LOS MATERIALES. CIENCIA DE LOS MATERIALES, PROPIEDADES ELECTRONICAS, CAP. 4. EDITORIAL LIMUSA, 1968.
30. C. NAQUID, PROCEDIMIENTO PARA ANALIZAR MATERIALES CRISTALINOS POR DIFRACCION DE RAYOS X POR LA TECNICA DEL DIFRACTOMETRO. NUM. OFICIO: 284 4835, ININ.
31. AMERICAN SOCIETY METALS, METALS HANDBOOK, VOL. 8, 8TH EDITION, ASM. PROCEDIMIENTO.
32. S. SPOONER AND W. BRUNDAGE, ISOTROPY OF SPINODAL DECOMPOSITION IN Fe 30% C. SCRIPTA METALLURGICA, VOL. 17, PAG. 573 - 584 (1983).
33. T. WEAST CRC PRESS, HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 55TH EDITION, 1974 - 1975.
34. E. A. MARTINEZ, LOW TEMPERATURE TEMPERING OF Fe-Ni-C MARTENSITE, THESIS, UNIVERSITY OF SHIEFFIELD, SHEFFIELD UNIVERSITY LIBRARY, pág. 41-42, junio 1979.

FIGURAS

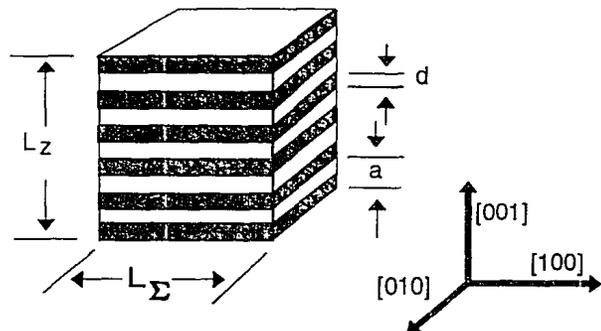


Figura 1. Representación esquemática del complejo con una estructura fina unidimensional.

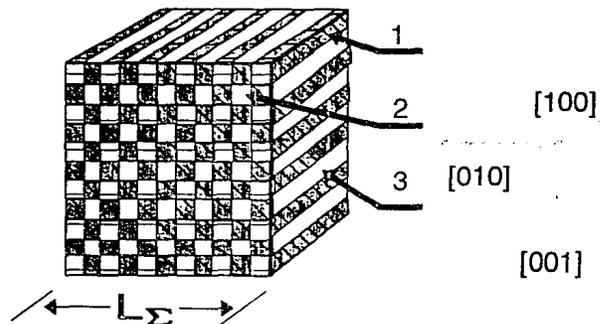


Figura 2. Representación esquemática compleja de una estructura fina de dos dimensiones.

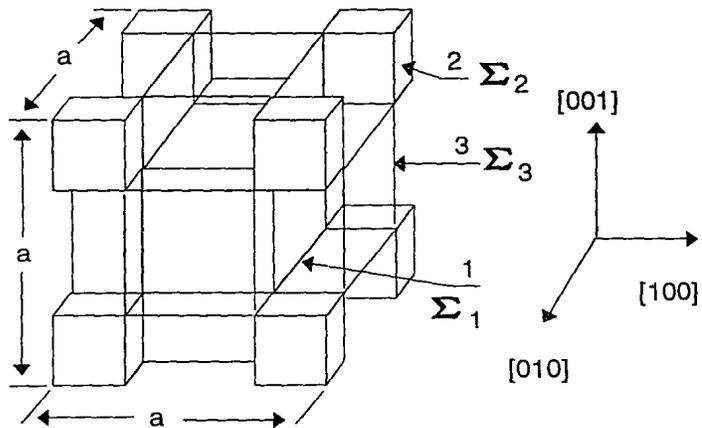


Figura 3. Representación esquemática de la celda unitaria de la estructura periódica tridimensional.

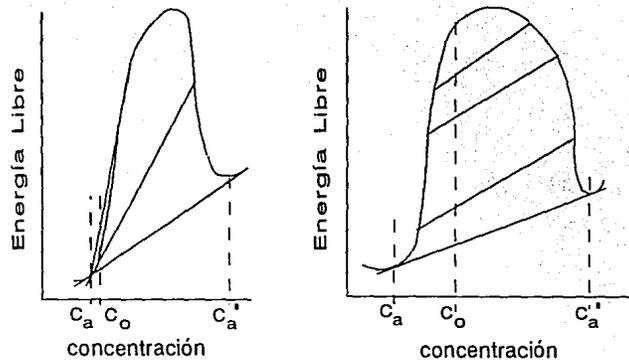


Figura 4. Representación ilustrativa de los cambios de energía libre durante la descomposición de una fase metaestable (izquierda) y una fase estable (derecha) de composición c_0 .

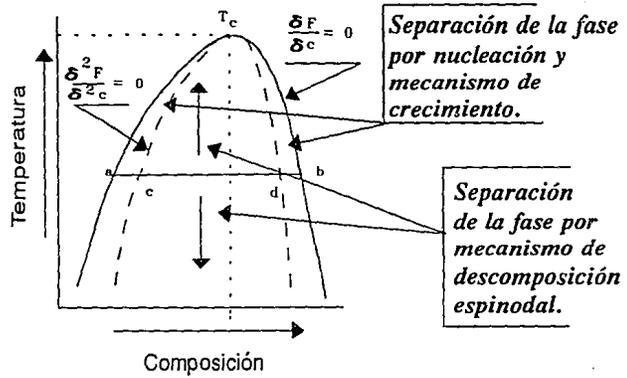


Figura 5. Diagrama de fases del domo de miscibilidad representando sus zonas.

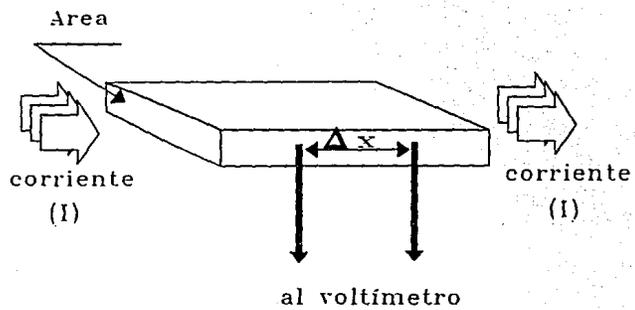


Figura 6. Medición de la conductividad eléctrica de una sección transversal A.

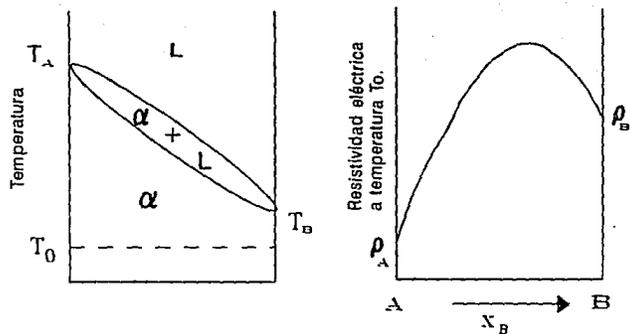


Figura 7. Resistividad eléctrica en función de la composición en un sistema de aleación de solución binaria.

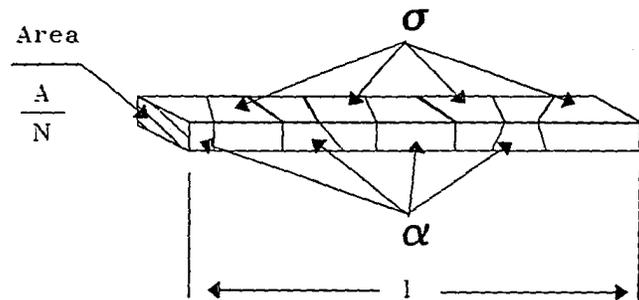
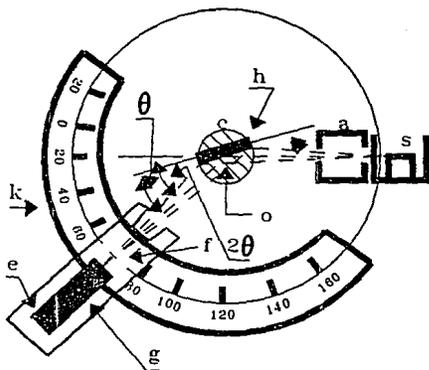


Figura 8. Fibra de sección transversal infinitesimal, seccionada de una muestra resistividad bifásica.



c: muestra, h: placa rectangular metálica, o: centro de giro de la muestra, s: fuente de rayos x, a: rejilla de divergencia, f: rejilla de recepción, g: contador (detector)

Figura 9. Arreglo esquemático del difractómetro de rayos x.

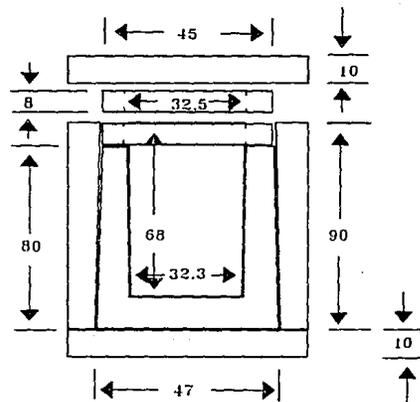


Figura 10. Forma y dimensiones del molde para fabricación del crisol. (cota en mm)

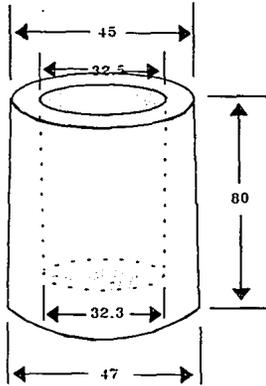


Figura 11. Forma y dimensiones del crisol fabricado.

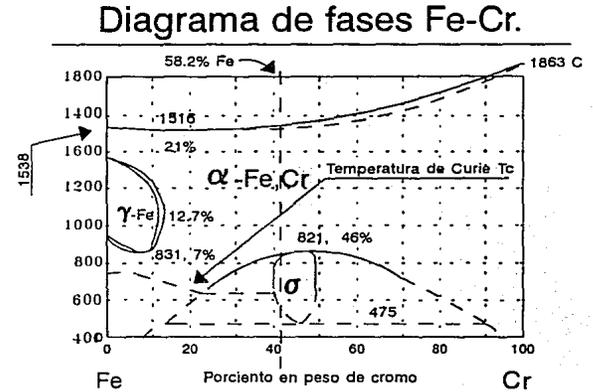


Figura 12a. Diagrama de fases Fe-Cr

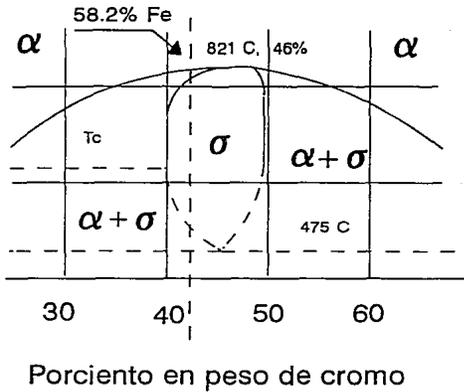


Figura 12b - Fragmento del diagrama de fases de Fe-Cr.

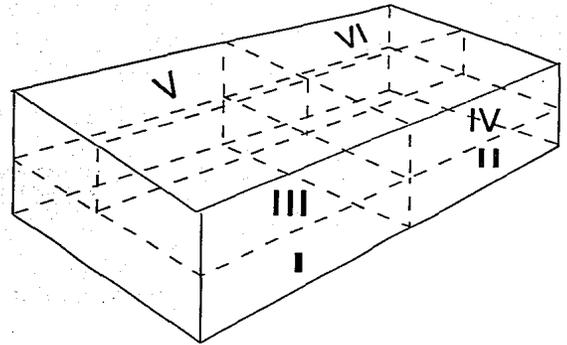


Figura 13. Seccionado del lingote obtenido.

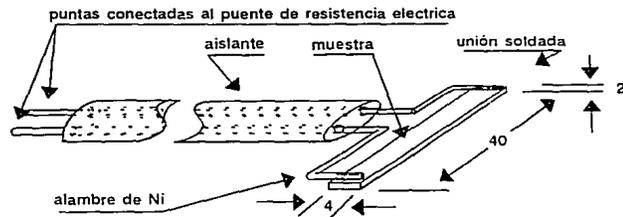


Figura 14. Esquema de la muestra de Fe-Cr soldada con el alambre de Ni-200.

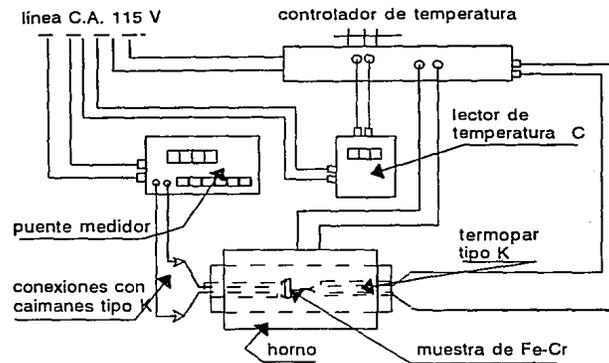
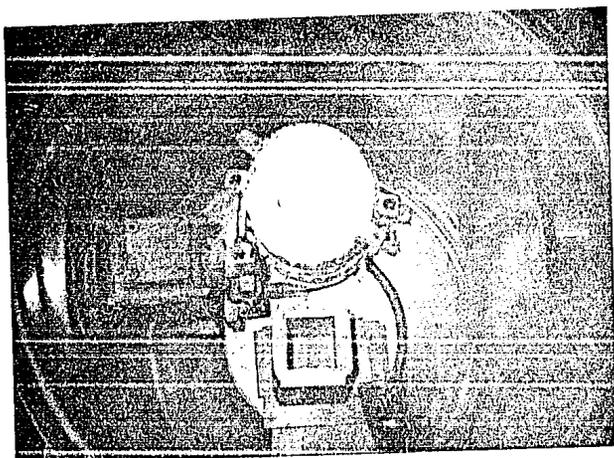
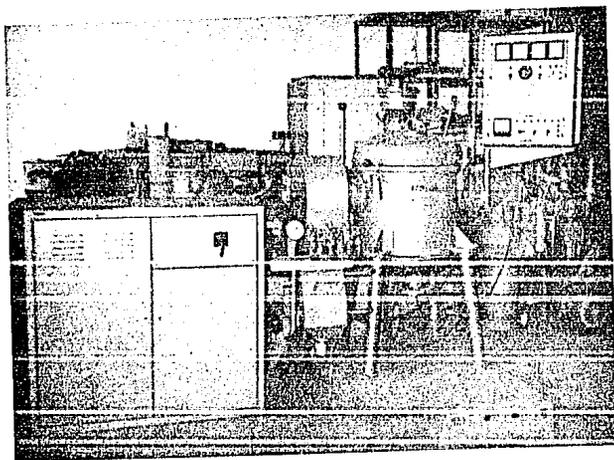


Figura 15. Esquema del sistema de medición de resistencia eléctrica para las muestras de Fe-Cr.

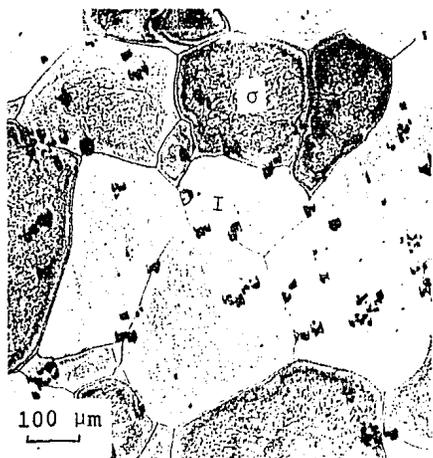
FOTOGRAFIAS



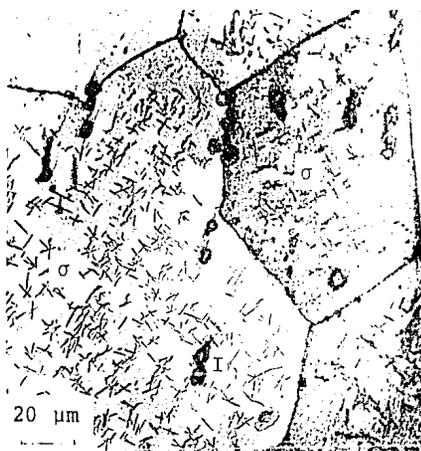
Fotografía 1. Vista del interior del horno al vacío donde se aprecia el crisol y la lingotera instalados.



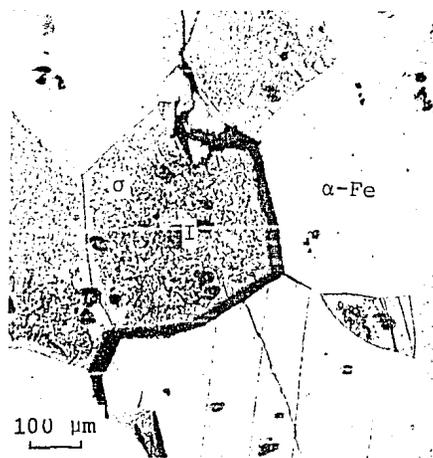
Fotografía 2. Horno al vacío utilizado para la fabricación de la aleación.



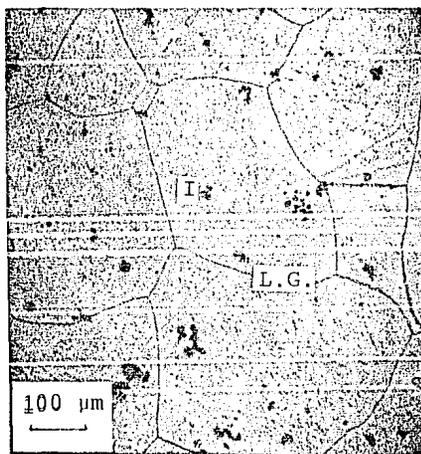
Fotografía 3. Material de llegada, muestra 2.



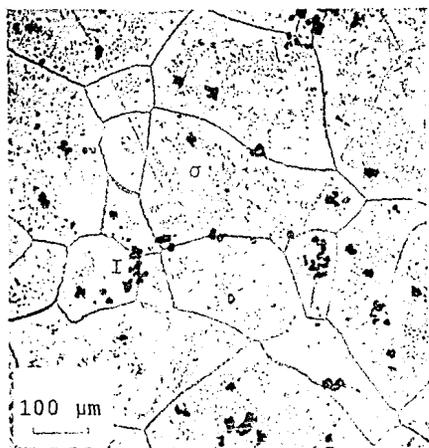
Fotografía 4. El mismo material anterior, muestra 2.



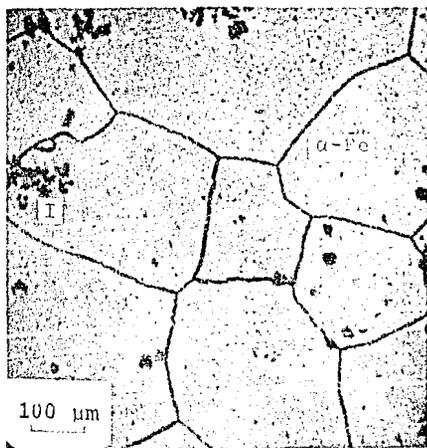
Fotografía 5. Material con T.T. de temple a 850°C, muestra 3.



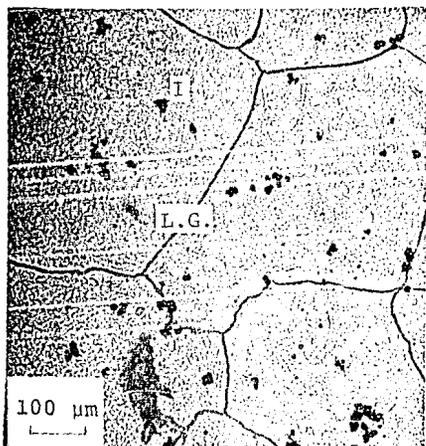
Fotografía 6. Muestra con T.T. en horno a temperaturas de 20-850-20 °C, muestra 2.



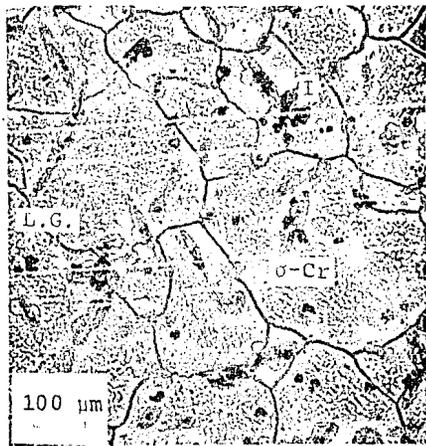
Fotografía 7. Muestra con el mismo T.T. anterior, pero a partir del templado, muestra 3.



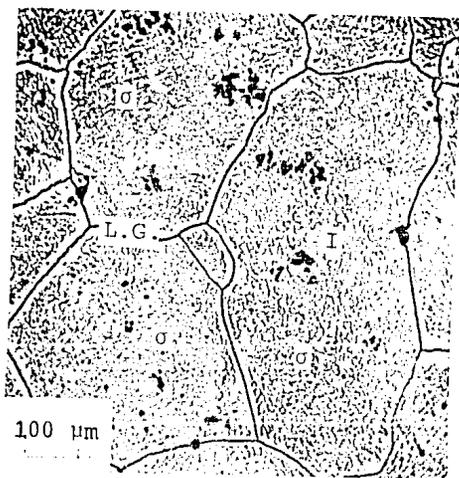
Fotografía 8. Muestra con T.T. de temple y revenido a 350 °C, T.G. 1, muestra 11.



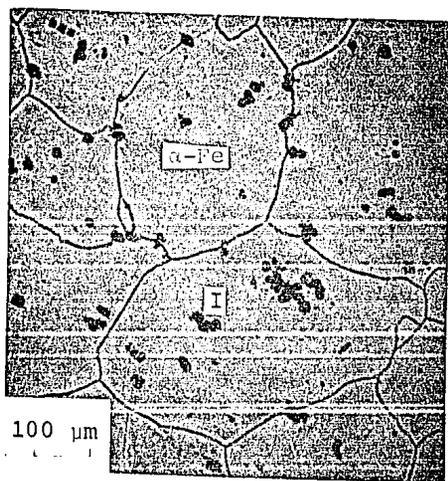
Fotografía 9. T.T. de temple y revenido a 500 °C, T.G. (1, muestra 12.



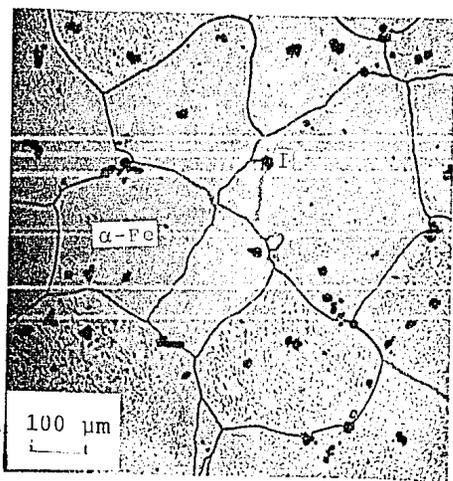
Fotografía 10. T.T. de temple y revenido a 600 °C, T.G. 1-2, muestra 13.



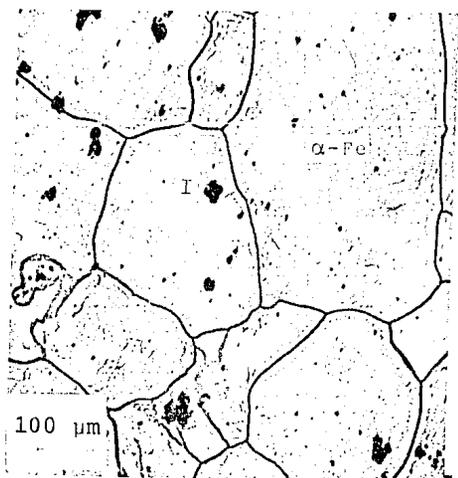
Fotografía 11. T.T. de temple y revenido a 700 °C, T.G. <1, muestra 14.



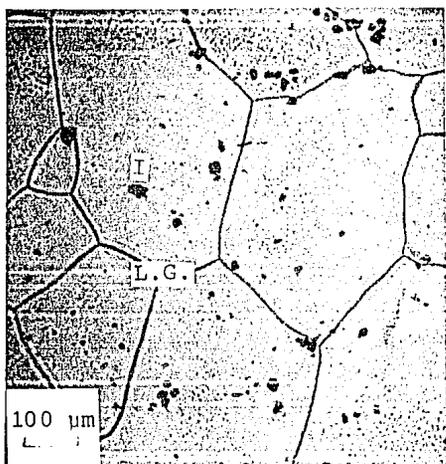
Fotografía 12. T.T. de temple y revenido a 800 °C, T.G. <1, muestra 15.



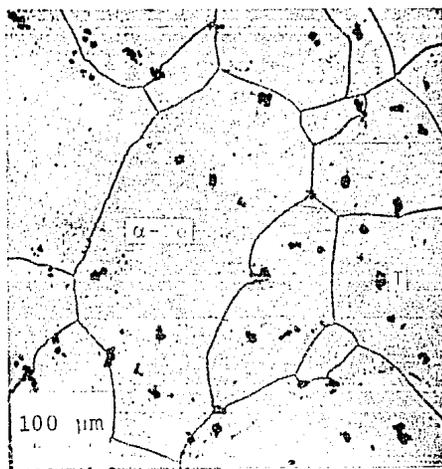
Fotografía 13. T.T. de temple y revenido a 900 °C, T.G. 1, muestra 16.



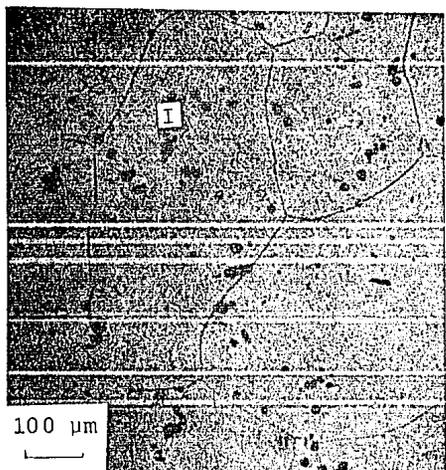
Fotografía 14. T.T. de recocido a 350 °C, T.G. 1, muestra 4.



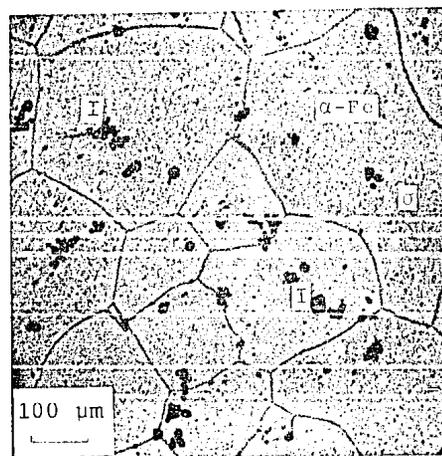
Fotografía 15. T.T. de recocido a 500 °C, T.G. <1, muestra 6.



Fotografía 16. T.T. de recocido a 600 °C, T.G. <1, muestra 7.

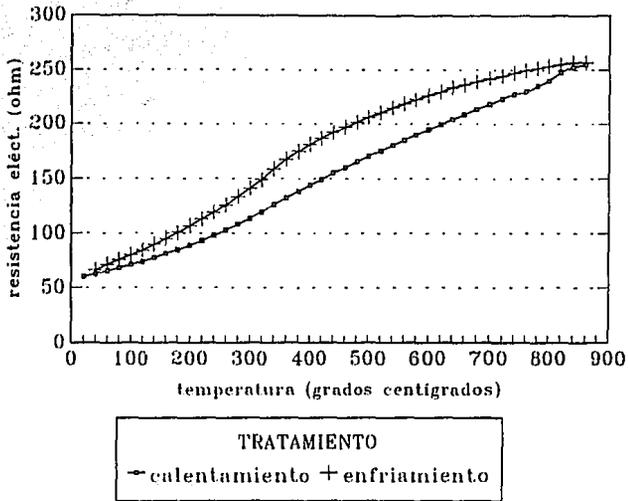


Fotografía 17. T.T. de recocido a 700 °C, T.G. <1, muestra 8.

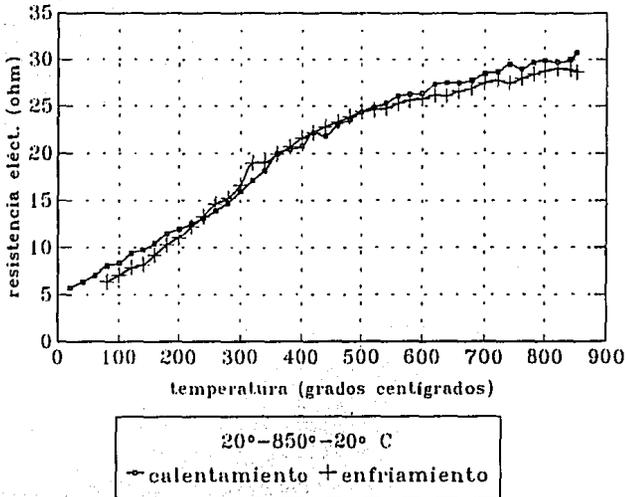


Fotografía 18. T.T. de recocido a 800 °C, T.G. 1, muestra 10.

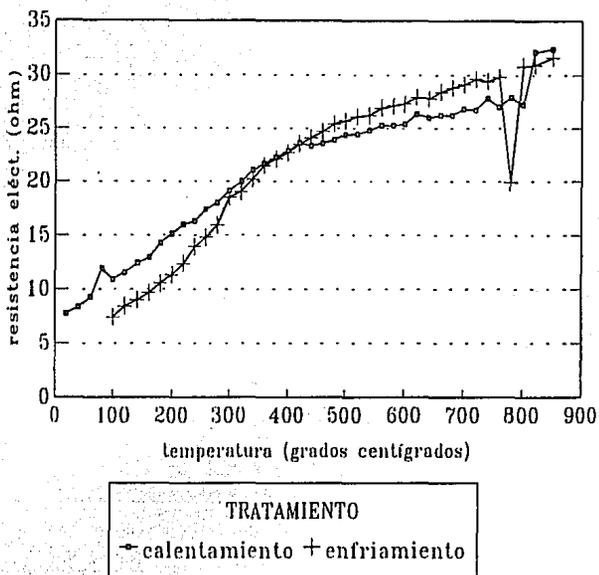
GRAFICAS



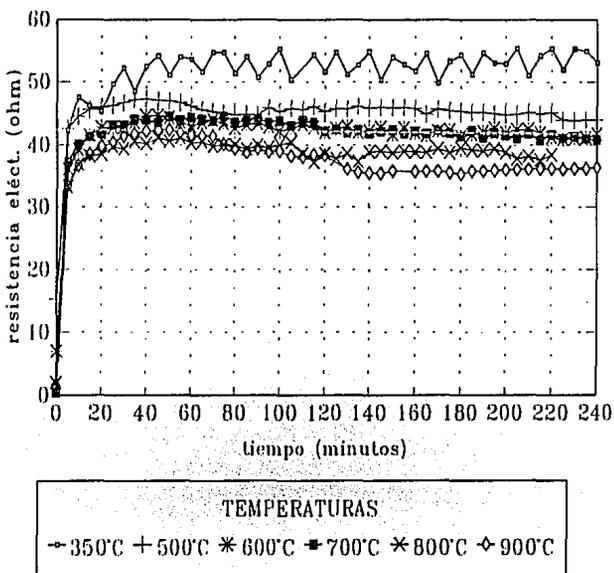
Gráfica 1. Tratamiento térmico de calentamiento-enfriamiento del alambre de Ni-200, 20°-850°-20°C.



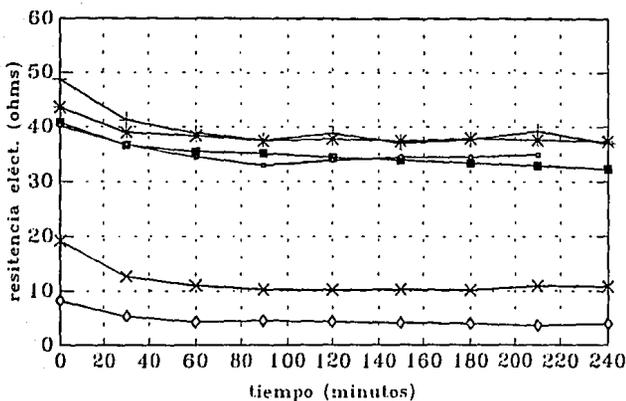
Gráfica 2. Tratamiento térmico de calentamiento-enfriamiento para la muestra de llegada de la aleación de Fe-Cr.



Gráfica 3. Tratamiento térmico de calentamiento-enfriamiento de la muestra de Fe-Cr templada.

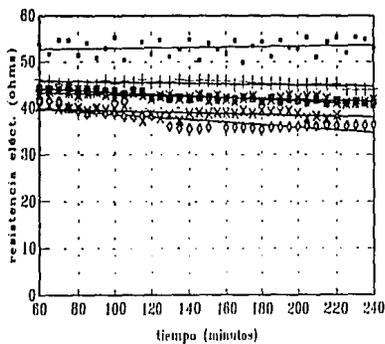


Gráfica 4. Isotermas a diferentes temperaturas para las muestras templadas de Fe-Cr.



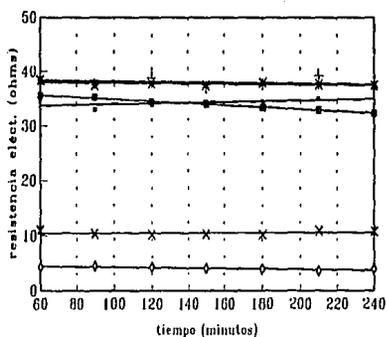
TEMPERATURAS
 → 350°C + 400°C * 500°C ■ 600°C * 700°C ◇ 800°C

Gráfica 5. Isotermas de revenidos para las muestras de la aleación Fe-Cr después del tratamiento térmico de templado.



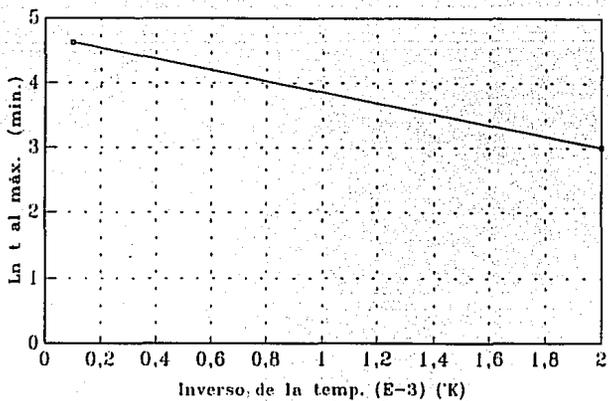
TEMPERATURAS
 → 350°C + 500°C * 600°C ■ 700°C * 800°C ◇ 900°C

Gráfica 4B. Isotermas a diferentes temperaturas para las muestras de la aleación Fe-Cr.

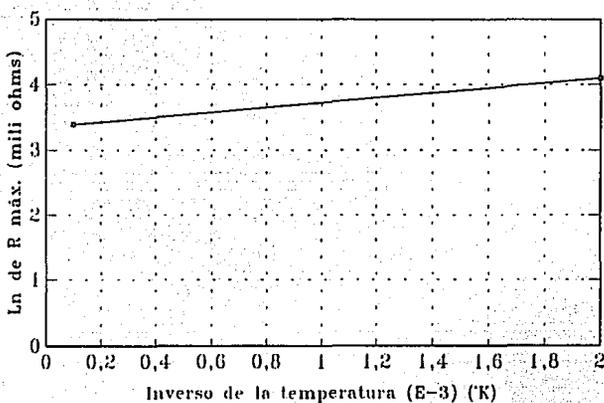


TEMPERATURAS
 → 350°C + 400°C * 500°C ■ 600°C * 700°C ◇ 800°C

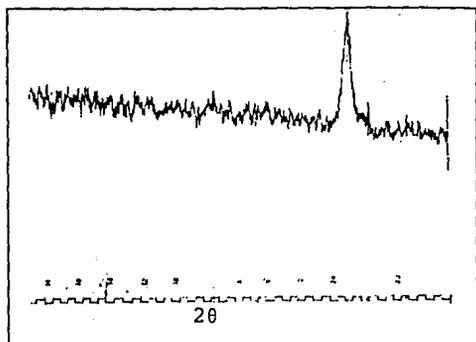
Gráfica 5B. Isotermas a diferentes temperaturas para las muestras de los revenidos de la aleación Fe-Cr.



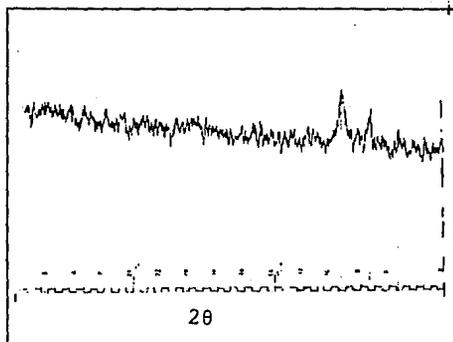
Gráfica 6. Representación de $\ln t$ al máximo vs inverso de la temperatura absoluta.



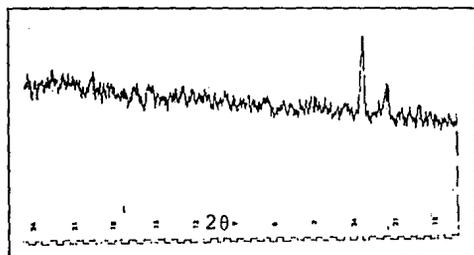
Gráfica 7. Representación de \ln de resistencia eléctrica al máximo vs el inverso de la temperatura absoluta.



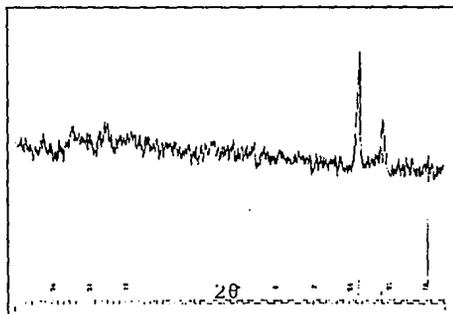
Gráfica 8. Diffractograma de la muestra 2, fotografía 3.



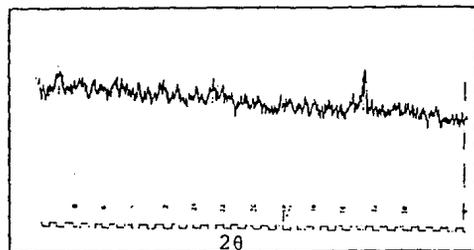
Gráfica 9. Diffractograma de la muestra 3, fotografía 5.



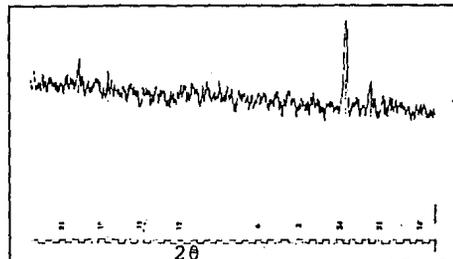
Gráfica 10. Diffractograma de la muestra 11, fotografía 8.



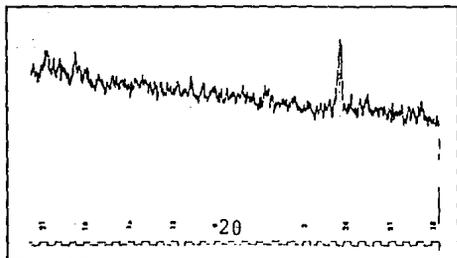
Gráfica 11. Diffractograma de la muestra 12, fotografía 9.



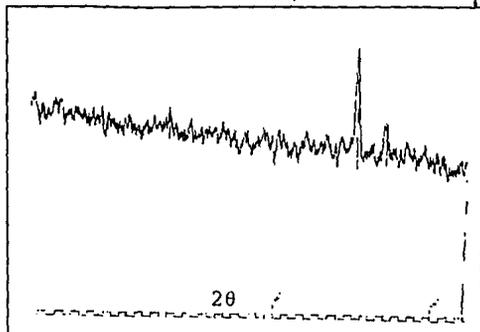
Gráfica 12. Diffractograma para la muestra 13, fotografía 10.



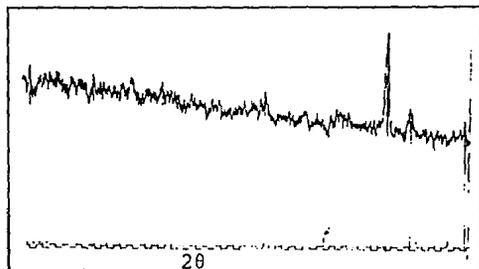
Gráfica 13. Diffractograma de la muestra 14, fotografía 11.



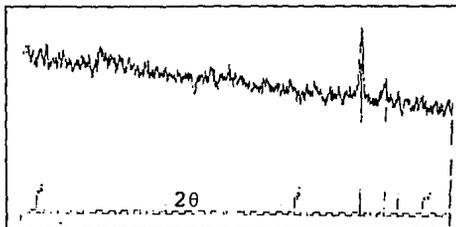
Gráfica 14. Diffractograma de la muestra 15, fotografía 12.



Gráfica 15. Diffractograma de la muestra 4, fotografía 14.



Gráfica 16. Diffractograma para la muestra 7, fotografía 16.



Gráfica 17. Diffractograma de la muestra 10, fotografía 18.

TABLAS

Tabla 1. Diferentes longitudes de onda (λ)

NOMBRE	milímetros	Amstrong
Rayos gamma	10E-12 a 10E-11	0.0056 a 0.1
Rayos X	10E-10 a 10E-09	0.1 a 4.5
Rayos ultravioleta	10E-08 a 10E-07	4.5 a 3500
Luz visible	10E-06 a 10E-05	3500 a 7000
Rayos infrarojos	10E-05 a 10E-04	7000 a 2E06
Microondas	10E-03 a 10E-01	1 cm a 10 cm

Tabla 2. Composición química del material refractario para el crisol

Circonia Taylor 717 D

COMPONENETE	PORCIENTO EN PESO
Al_2O_3	1.0
CaO	0.1
$K_2O.Na_2O$	0.4
Fe_2O_3	0.1
SiO_2	33.5
ZrO_2	64.5
humedad	3.5

Tabla 3. Dimensiones de la lingotera de acero al carbono.

NOMBRE	milímetros	símbolo
Largo	150	(l)
ancho de la base	70	(w_2)
ancho de la boca	63	(w_1)
Espesor	35	(e)

Tabla 5. Valores de energías de difusión.

Energías de activación

Elemento o fase	Cal/mol
Fe en Cr	79,300
Cr en Cr	73,700
Fe en α	60,300
Fe en γ	67,860
Cr en α	57,500
Cr en γ	69,700

Tabla 4. Resumen de los tratamientos térmicos aplicados.

Muestras de la 1 a la 16

Muestra No.	calent.- enfriamiento 20° - 850° - 20° C	T. T. recocido	T. T. temple	T. T. revenido	Gráfica No.
1	si				1
2	si				2
3	si		850		3
4		350			5 y 5b
5		400			5 y 5b
6		500			5 y 5b
7		600			5 y 5b
8		700			5 y 5b
10		800			5 y 5b
11			850	350	4 y 4b
12			850	500	4 y 4b
13			850	600	4 y 4b
14			850	700	4 y 4b
15			850	800	4 y 4b
16			850	900	4 y 4b

Tabla 6. Datos del difractograma para la muestra 2.

d valor en difract.	valor de tarjeta hkl	valor de tarjeta d	valor de tarjeta I/I_1
2.191	002	2.261	10
2.0758	330	2.063	80
2.0208	112 410	2.128	100
1.7187	312	1.755	10
1.1692	720	1.169	40

Tabla 7. Datos del difractograma para la muestra 3.

d valor en difract.	valor de tarjeta hkl	valor de tarjeta d	valor de tarjeta I/I_1
2.1834	112 410	2.128	100
2.0849	330	2.063	80
2.0018	212	1.984	80
1.2736	532	1.258	10

Tabla 8. Datos del difractograma para la muestra 11.

d valor en difract.	valor de tarjeta hkl	valor de tarjeta d	valor de tarjeta I/I_1
2.2168	002	2.261	10
2.0941	330	2.063	80
2.0187	202	2.015	60

Tabla 9. Datos del difractograma para la muestra 12.

d valor en difract.	valor de tarjeta hkl	valor de tarjeta d	valor de tarjeta I/I_1
2.2924	002	2.261	10
2.1034	112 410	2.128	100
2.2300	330	2.063	80

Tabla 10. Datos del difractograma de la muestra 13.

d valor en difract.	valor de tarjeta hkl	valor de tarjeta d	valor de tarjeta I/I_1
2.0230	202	2.016	60
1.6695	322	1.664	1
1.4308	432	1.390	1

Tabla 11. Datos del difractograma para la muestra 14.

d valor en difract.	valor de tarjeta hkl	valor de tarjeta d	valor de tarjeta I/I_1
2.1080	112 410	2.128	100
2.0208	202	2.015	60
2.6865	322	1.664	1
1.4347	432	1.390	1

Tabla 12. Datos del difractograma para la muestra 15.

d valor en difract.	valor de tarjeta hkl	valor de tarjeta d	valor de tarjeta I/I_1
2.0187	202	2.015	60
1.6639	322	1.664	1
1.4722	432	1.390	1

Tabla 13. Datos del difractograma de la muestra 4.

d valor en difract.	valor de tarjeta hkl	valor de tarjeta d	valor de tarjeta I/I_1
2.1034	112 410	2.1218	100
2.0230	202	2.015	60
1.1721	720	1.169	40

Tabla 16. Resumen de las difracciones repetitivas.

Todos los tratamientos térmicos.

Muestra No.	hkl (100) 112, 410	hkl (80) 330	hkl (10) 002	hkl (80) 202	hkl (80) 212	Tratamiento Térmico
2	x	x	x			sin T.T.
3	x	x			x	temple
4	x			x		recocido 350 °C
7		x		x		recocido 600 °C
10	x			x		recocido 850 °C
11	x	x	x	x		revenido 350 °C
12		x	x			revenido 500 °C
13	x			x		revenido 600 °C
14				x		revenido 700 °C
15				x		revenido 800 °C

Fuente: Datos obtenidos de las tablas 6 a 15.